

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI YAĞLI TOHUM KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN
ANTIOKSİDANCA ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ MİKROKRİSTAL SELÜLOZUN
KARAKTERİZASYONU VE MAYONEZDE KULLANIM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Naciye ÜNVER

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2022**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Mikrokristal Selüloz	5
2.2. Lipid Oksidasyonu ve Antioksidanlar	7
2.2. Mayonez	12
2.3. Yağlı Tohum Kabukları	14
2.3.1. Badem odunsu dış kabuğu	14
2.3.2. Badem yumuşak dış kabuğu	14
2.3.3. Fındık odunsu dış kabuğu	16
2.3.4. Fıstık yumuşak dış kabuğu	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM	19
3.1. Materyal	19
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Yağlı tohum kabuklarının hazırlanması	19
3.2.2. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarının bileşimi	19
3.2.3. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından selüloz izolasyonu	20
3.2.4. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından mikrokristal selüloz üretimi	20
3.2.5. Mikrokristal selülozun karakterizasyonu	22
3.2.5.1. Morfolojik karakterizasyon	22
3.2.5.2. Kristal yapı analizi	22
3.2.5.3. Kimyasal yapı analizi	22
3.2.5.4. Termal analizler	22
3.2.5.5. Akış özellikleri	22
3.2.5.6. Su ve yağ tutma kapasitesi	22
3.2.5.7. Su aktivitesi	22
3.2.5.8. Renk değerleri	22
3.2.6. Fenolik maddelerin ekstraksiyonu	25
3.2.7. Antioksidan kapasite tayin yöntemleri	25
3.2.7.1. DPPH radikali indirgeme metodu	25
3.2.7.2. ABTS ⁺ radikali indirgeme metodu	25
3.2.7.3. Cu ²⁺ iyonu indirgeme metodu	25
3.2.7.4. Fe ³⁺ iyonu indirgeme metodu	25
3.2.8. Metal şelatlama aktivitesi	27
3.2.9. Toplam fenolik madde miktarı analizi	28
3.2.10. Fenolik bileşiklerin dağılımı	28
3.2.11. Ekstraksiyon verimi	28
3.2.12. Antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz üretimi	29
3.2.13. Antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selülozun karakterizasyonu	29
3.2.14. Mayonez üretimi	29
3.2.15. Mayonezde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizler	30
3.2.15.1. Peroksit değeri	30
3.2.15.2. Tiyobarbitürik asit	30
3.2.15.3. İndüksiyon süresi	31
3.2.16. Mayonez örneklerinin bazı fizikokimyasal, tekstürel ve duyuşal özelliklerinin belirlenmesi	31
3.2.16.1. pH değeri	31

3.2.16.2. Renk değerleri	31
3.2.16.3. Viskozite.....	31
3.2.16.4. Tekstürel özellikler.....	31
3.2.16.5. Yağ asidi bileşimi	31
3.2.16.6. Duyusal değerlendirme.....	31
3.2.17. Mayonez örneklerinin emülsiyon özelliklerinin belirlenmesi	33
3.2.17.1. Emülsiyon mikroyapısının incelenmesi.....	33
3.2.17.2. Emülsiyon stabilitesinin belirlenmesi.....	33
3.2.18. İstatistiksel analizler	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
4.1. Badem ve Fındık Odunu Dış Kabuklarının Bileşimi	34
4.2. MKS ve AZMKS'nin Karakterizasyonu	35
4.2.1. Örneklerin morfolojik görüntüleri	35
4.2.2. Kristal yapı analizi	39
4.2.3. Kimyasal yapı analizi.....	42
4.2.4. Termal özellikler.....	45
4.2.5. Fizikokimyasal özellikler.....	50
4.3. Fenolik Ekstrakt ve Antioksidan Zenginleştirilmiş Mikrokristal Selülozun Bazı Özellikleri	54
4.3.1. Antioksidan kapasite.....	54
4.3.2. Toplam fenolik madde miktarı.....	56
4.3.4. Metal şelatlama aktivitesi	57
4.3.5. Fenolik bileşiklerin dağılımı	58
4.4. Mayonez Örneklerinde Depolama Stabilitesi	61
4.4.1. Peroksit değeri	63
4.4.2. Tiyoarbitürik asit değeri.....	67
4.4.3. İndüksiyon süresi	70
4.5. Mayonez Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal, Tekstürel ve Duyusal Özellikleri	73
4.5.1. pH analizi.....	78
4.5.2. Renk analizi	80
4.5.3. Viskozite	84
4.5.6. Tekstür analizi	87
4.5.7. Yağ asidi bileşimi	93
4.5.8. Duyusal değerlendirme	99
4.6. Mayonez Örneklerinin Emülsiyon Özellikleri.....	107
4.6.1. Emülsiyon mikroyapısı	107
4.6.2. Emülsiyon stabilitesi	111
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR	121
EKLER.....	135

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YAĞLI TOHUM KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN ANTIOKSİDANCA ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ MİKROKRİSTAL SELÜLOZUN KARAKTERİZASYONU VE MAYONEZDE KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Naciye ÜNVER

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK
Yıl:2022, Sayfa: 145

Bu çalışmada bazı yağlı tohum kabuklarından elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selülozun (AZMKS) karakterizasyonu ve mayonez üretiminde kullanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikle badem ve fındık odunsu dış kabuklarından asit hidrolizi yöntemiyle üretilen mikrokristal selüloz (MKS) örneklerinin termal özellikleri, morfolojik, kristal ve kimyasal yapısı elde edildikleri hammadde ve selüloz ile kıyaslanarak incelenmiştir. Bu karşılaştırma ile MKS üretiminde hammaddeye uygulanan işlemlerin etkinliğinin ve son ürünün karakterizasyonunun adım adım tespiti amaçlanmıştır. Buna ek olarak badem yumuşak dış kabuğu fenolik ekstraktının (BY-FE) badem odunsu dış kabuğundan üretilen MKS (B-MKS) üzerine bağlanması ile elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selülozun (BB-AZMKS) ve fıstık yumuşak dış kabuğu fenolik ekstraktının (FS-FE) fındık odunsu dış kabuğundan üretilen MKS (FN-MKS) üzerine bağlanması ile elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selülozun (FF-AZMKS) termal özellikleri, morfolojik, kristal ve kimyasal yapısı da aynı bölümde incelenmiştir. Sonraki aşamada BB-AZMKS ve FF-AZMKS örneklerinin akış özellikleri, su ve yağ tutma kapasitesi, su aktivitesi ve renk değerleri sırasıyla B-MKS ve FN-MKS örnekleri ile karşılaştırılmıştır. BB-AZMKS ve FF-AZMKS örneklerinin antioksidan kapasitesi, toplam fenolik madde miktarı ve metal şelatlama kapasitesi, sırasıyla BY-FE ve FS-FE örneklerinin sonuçlarıyla karşılaştırılarak, fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasının bu özellikler açısından farklılık oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir. Çalışmanın son aşaması, BB-AZMKS ve FF-AZMKS'nin farklı oranlarda mayonez üretiminde kullanım olanaklarının incelendiği birbirinden bağımsız iki bölüm şeklinde sürdürülmüştür. Her iki bölümde de üretilen mayonez örnekleri 56 gün süre ile 25°C'de depolanmış ve AZMKS örneklerinin mayonezin depolama stabilitesi, bazı fiziksel, kimyasal, duyuşal ve emülsiyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak BB-AZMKS'nin mayonezde birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu önlemede sentetik bir antioksidan olan BHT'den ve doğal bir antioksidan olan α -tokoferol'den daha etkili olduğu, öte yandan FF-AZMKS'nin antioksidan özelliğinin yanı sıra metal şelatlayıcı özelliği de bulunan EDTA'dan daha az etkili olduğu tespit edilmiştir. Buna ilaveten, AZMKS örneklerinin mayonezin bazı fizikokimyasal, tekstürel, emülsiyon ve duyuşal özellikleri üzerinde de etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Mikrokristal selüloz, fenolik ekstrakt, mayonez, depolama stabilitesi, akış özellikleri

ABSTRACT

PhD Thesis

CHARACTERIZATION OF ANTIOXIDANT-ENRICHED MICROCRYSTALLINE CELLULOSE OBTAINED FROM SHELL AND HULL OF SOME OIL SEEDS AND INVESTIGATION OF USAGE IN MAYONNAISE

Naciye ÜNVER

**Harran University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Food Engineering**

Supervisor: Prof.Dr. Şerafettin ÇELİK

Year: 2022, Page: 145

In this study, the characterization of antioxidant-enriched microcrystalline cellulose (AE-MCC) obtained from the shell and hull of some oilseeds, and its usage in mayonnaise production was investigated. First of all, thermal properties, morphological, crystal and chemical structure of the microcrystalline cellulose (MCC) samples, produced from the outer shells of almond and hazelnut with acid hydrolysis, were compared with the raw materials (shell) and cellulose. It is aimed to determine step by step the efficiency of the processes applied to the raw material in MCC production and the characterization of the end product with this comparison. In addition, the thermal properties, morphological, crystalline and chemical structure of antioxidant-enriched microcrystalline cellulose (AE-MCC-AS) obtained by binding almond outer hull phenolic extract (PE-AH) on MCC produced from almond outer shell (MCC-AS) and AE-MCC-HS obtained by binding peanut outer hull phenolic extract (PE-PH) on MCC produced from hazelnut outer shell (MCC-HS) were examined in the same section. In the next step, flow property, water and oil holding capacity, water activity and colour value of AE-MCC-AS and AE-MCC-HS were compared with MCC-AS and MCC-HS samples, respectively. Antioxidant capacity, total phenolic content and metal chelating capacity of AE-MCC-AS and AE-MCC-HS samples were compared with the results of PE-AH and PE-PH, and it was investigated whether the binding of phenolic extract on MCC caused any difference in these properties. The last stage of the study was carried out in two independent stages, in which the possibilities of using AE-MCC-AS and AE-MCC-HS in mayonnaise production at different ratios were examined. The mayonnaise samples produced in both stages were stored at 25°C for 56 days and the effects of AE-MCC-AS and AE-MCC-HS on the storage stability, some physical, chemical, sensory and emulsion properties of mayonnaise were investigated. As a result, AE-MCC-AS was found to be more effective than BHT, a synthetic antioxidant, and α -tocopherol, a natural antioxidant, in preventing the occurrence of primary and secondary oxidation products; on the other hand, AE-MCC-HS was found to be less effective than EDTA, which has metal chelating properties as well as antioxidant properties. In addition, it was determined that AE-MCC samples were effective on some physicochemical, textural, emulsion and sensory properties of mayonnaise.

KEY WORDS: Microcrystalline cellulose, phenolic extract, mayonnaise, storage stability, flow properties

TEŞEKKÜR

Bu çalışma konusunun belirlenmesinde, yürütülmesinde ve değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tez izleme komitesi üyelerinden Sayın Prof. Dr. İbrahim HAYOĞLU ve Doç. Dr. Mesut IŞIK'a tez süresince sağlamış oldukları yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Tez savunma jüri üyesi olarak katılımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT ve Dr. Öğr. Üyesi Yasin YAKAR'a çok teşekkür ederim.

Tez süresince manevi anlamda desteğini esirgemeyen ve çalışmamda hammadde teminini sağlayan değerli arkadaşım Yüksek Gıda Mühendisi Özlem KIYMETLİ ve ailesine, Tarım Kredi Birliği Üretim Şefi Mahmut GÜNAY'a, Gıda Mühendisi Yasemin ÇİÇEK'e ve bölümümüz öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar imkânlarının paylaşımı konusunda destek sağlayan, bilgi ve tecrübelerini paylaşan Harran Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof.Dr. Mutlu Buket AKIN, Prof.Dr. Serdar AKIN, Dr. Öğr. Üyesi Hakkı GÜLŞEN, Dr. Öğr. Üyesi Göksal SEZEN, Arş. Gör. Betül GÖNCÜ ve Öğr. Gör. Ayşe Resa MUTLU'ya çok teşekkür ederim. Yağ asidi dağılımı analizinde bilgi ve tecrübelerini paylaşan Dr. Öğr. Üyesi Yasin YAKAR'a, kristalinite özelliklerinin belirlenmesinde bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan Prof. Dr. Şerife YALÇIN ve Doç. Dr. Eyyüp KARAOĞUL'a, antioksidan kapasite tayininde bilgilerini paylaşan Arş. Gör. Bülent BAŞYİĞİT'e, tez süresince manevi anlamda desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üy. Büşra PALABIÇAK'a ve son olarak bu zorlu süreçte manevi anlamda benden desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından selüloz ve MKS üretimi akış şeması	21
Şekil 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu (BK), b: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (B-S), c: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (B-MKS), d: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (BB-AZMKS).....	37
Şekil 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu (FN), b: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (FN-S), c: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (FN-MKS), d: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (AZMKS-FF).....	38
Şekil 4.3. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait XRD diyagramları	41
Şekil 4.4. FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait XRD diyagramları.....	41
Şekil 4.5. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait FTIR spektrumları	44
Şekil 4.6. FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait FTIR spektrumları.....	44
Şekil 4.7. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait TGA(a), DTG (b) ve DSC (c) grafikleri	48
Şekil 4.8. FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait TGA(a), DTG (b) ve DSC (c) grafikleri	49
Şekil 4.9. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	65
Şekil 4.10. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi.....	67
Şekil 4.11. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait TBA değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	69
Şekil 4.12. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait TBA değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi.....	70
Şekil 4.13. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi	71
Şekil 4.14. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi	72
Şekil 4.15. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	87
Şekil 4.16. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	87
Şekil 4.17. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi a: Katılık, b: Kıvam, c: İç yapışkanlık	90
Şekil 4.18. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi a: Katılık, b: Kıvam, c: İç yapışkanlık	92
Şekil 4.19. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait duyu analizi sonuçları a: 1.gün, b: 56. gün.....	102
Şekil 4.20. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait duyu analizi sonuçları a: 1.gün, b: 56. gün	106
Şekil 4.21. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri a: Kontrol, b: BHT-M, c: α - tokoferol-M, d: %0.2 BB-AZMKS-M, e: %0.4 BB-AZMKS-M, f: %0.6 BB-AZMKS-M	108
Şekil 4.22. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri a: Kontrol, b: EDTA-M, c: %0.2 FF-AZMKS-M, d: %0.4 FF-AZMKS-M, e: %0.6 FF-AZMKS-M.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. MKS üretiminde kullanılan tarımsal sanayi atıkları ve hidroliz aşamasında kullanılan asitler.....	6
Çizelge 3.1. Mayonez üretiminin deneysel tasarımı.....	30
Çizelge 4.1. Badem ve fındık odunsu dış kabuklarının bileşimi	35
Çizelge 4.2. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait TGA, DTG ve DSC analiz sonuçları.....	45
Çizelge 4.3. FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait TGA, DTG ve DSC analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.4. B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait bazı fizikokimyasal analiz sonuçları	52
Çizelge 4.5. FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait bazı fizikokimyasal analiz sonuçları	53
Çizelge 4.6. BY-FE ve BB-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite, toplam fenolik madde miktarı, metal şelatlama aktivite sonuçları	55
Çizelge 4.7. FS-FE ve FF-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite, toplam fenolik madde miktarı, metal şelatlama aktivite sonuçları.....	56
Çizelge 4.8. BY-FE örneğinin fenolik madde bileşimine ait veriler	60
Çizelge 4.9. FS-FE örneğinin fenolik madde bileşimine ait veriler	61
Çizelge 4.10. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları	62
Çizelge 4.11. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları	63
Çizelge 4.12. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları.....	73
Çizelge 4.13. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları	74
Çizelge 4.14. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları.....	74
Çizelge 4.15. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları.....	75
Çizelge 4.16. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuusal parametrelere ait varyans analiz sonuçları.....	75
Çizelge 4.17. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları	76
Çizelge 4.18. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları	76
Çizelge 4.19. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları.....	77
Çizelge 4.20. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları.....	77
Çizelge 4.21. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuusal parametrelere ait varyans analiz sonuçları.....	78
Çizelge 4.22. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	79
Çizelge 4.23. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi	80
Çizelge 4.24. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi.....	83
Çizelge 4.25. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi.....	84

Çizelge 4.26. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı DYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi	94
Çizelge 4.27. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı TDMYA ve ÇDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi	96
Çizelge 4.28. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı DYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi	97
Çizelge 4.29. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı TDMYA ve ÇDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi	99



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	Varyans Analizi
ABTS	2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)
BHA	Bütillenmiş Hidroksianizol
BHT	Bütillenmiş Hidroksitoluen
CUPRAC	Bakır İndirgeme Antioksidan Kapasitesi
DAD	Diode Array Detection
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
FAO	Food and Agricultural Organization
FRAP	Demir İndigeyici Antioksidan Kapasitesi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAE	Gallik Asit Eşdeğer
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KHz	Kilohertz
L	Litre
μmol	Mikromol
μ	Mikro
PG	Propil Gallat
ppm	Milyonda Bir (mg.L ⁻¹)
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEAC	Troloks Eşdeğer Antioksidan Kapasitesi
TBHQ	Tersiyer Bütillhidroksikinon
TFM	Toplam Fenolik Madde
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
W	Watt
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını kırınım teknolojisi

1. GİRİŞ

Ülkemizin tarım potansiyelinin yüksek olması, ürünlerin işlenmesiyle oluşan atıkların depolama, taşıma ve işçilik maliyetlerini beraberinde getirmektedir. Bu açıdan ülkemizde tarımsal ürün atıklarının uygun nitelikte olan bir kısmı hayvan yemi veya yakacak olarak değerlendirilirken büyük bir kısmı ise değerlendirilmeden terkedilmektedir. Hâlbuki atıkların geri dönüşümü ile hem ek gelir sağlanmakta hem de çevreye olan zararları en aza indirgenmektedir. Bu bağlamda kök, sap, saman ve kabuk gibi tarımsal atıklar lignoselüloz içeriği bakımından zengin ve ucuz bir kaynaktır. Lignoselülozik yapı başlıca selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmakta, bu bileşiklerin lignoselülozik yapı içinde dağılım oranı, bitki çeşidine ve bulunduğu yere (sap, gövde, yaprak vb.) göre farklılık göstermektedir (Sundarraaj ve Ranganathan,2018).

Yıllık olarak yaklaşık 75 milyar ton biyokütleyle sahip olan selüloz, dünyada en bol bulunan doğal bir polimerdir (Habibi ve ark, 2010). Bu polimerin en önemli kaynağı bitkilerin dışında, bazı bakteri (*Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* ve *Sarcina*) ve mantarlar (*Ceriporiopsis subvermispora*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phelibia tremollasa*, *Pleurotus ostreatus*, *Phellinus pini*) ve bazı deniz canlıları (yeşil, kırmızı ve sarı algler) da selüloz üretebilmektedir (Şahin, 1997; Blanchette ve ark., 1988; Jonas ve Farah, 1998; Scott ve ark., 1998; Mishra ve ark., 2018). Selüloz ilk defa 1838 yılında Anselme Payen tarafından odunun nitrik asitle muamelesi sonucu izole edilmiştir (Habibi ve ark, 2010; Malladi ve ark., 2018). Selüloz başta kâğıt endüstrisi olmak üzere tekstil, gıda, kimya, eczacılık, kozmetik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte selülozun enerji ve biyoyakıt üretiminde kullanımı araştırılmaktadır (Zhu ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2013; Okoli ve Adams, 2014).

Selüloz ($C_6H_{10n}+2O_{5n+1}$), çok sayıda D-glukopiranoz molekülünün β -(1,4) glikozidik bağı ile birbirine bağlanması sonucu oluşan ve bitkisel hücre duvarının temel bileşeni olan lineer yapıda bir homopolimerdir (Khalil ve ark., 2012). Selüloz molekülleri bitkisel dokularda, elementel fibril olarak bilinen demetler biçiminde bir

arada bulunurlar. Lignin, hemiselüloz ve pektin; elementel fibrillerin bir araya gelerek oluşturduğu mikrofibrillerin bir arada tutunmasını sağlayan matriksi oluştururlar (Adıgüzel, 2013). Selüloz yapısında amorf ve kristal bölgeler bulunmaktadır. Teknolojik olarak boyut ve şekil açısından birbirinden farklı formda olan mikrokristal selüloz (MKS), nanokristalin selüloz (NKS), nanofibrillenmiş selüloz (NFS) ve bakteriyel nanoselüloz (BS) üretilmektedir (Lavanya ve ark., 2011; Khan ve ark., 2018). Düşük üretim verimi ve yüksek enerji gereksinimleri nedeniyle ticari olarak MKS haricinde diğer selüloz formları üretilmemektedir (Jia et al., 2014). Selüloza oranla daha kısa ve daha kristal bir yapı gösteren MKS, selülozun amorf bölgelerinin seçici bir asit hidrolizine uğratılması sonucu üretilmektedir. MKS ilk olarak 1962 yılında ticari bir firma (Avicel®) tarafından odun hamurundan elde edilerek dünyaya sunulmuştur (Miao & Hamad, 2013; Trache et al., 2016).

Dünyada yaklaşık 1 milyon ton fıstık (Pistachio), 1 milyon ton fındık ve 4 milyon ton badem üretilmektedir. Ülkemizde ise aynı dönemde yaklaşık 85 bin ton fıstık (FAO, 2018a), 150 bin ton badem (FAO, 2018b) ve 776 bin ton fındık (FAO, 2018c) üretildiği bildirilmektedir. Fıstık meyvesinde kabuk oranının %45 (Açıkalın, 2012), badem meyvesinde kabuk oranının %35-75 (Ebringerová et al., 2008; Prgomet et al., 2017; Prgomet et al., 2019) ve fındık meyvesinde kabuk oranının %33-40 (Güney, 2013) olduğu bildirilmektedir. Bu oranlar ve üretim istatistikleri göz önünde bulundurulduğunda ülkemizde yaklaşık 38 bin ton fıstık kabuğu, 52-112 bin ton badem kabuğu ve 256-310 bin ton fındık kabuğu atığı ortaya çıkmaktadır.

Yağlı tohum kabuklarının lignoselülozik madde ve fenolik bileşikler açısından zengin olduğu bilinmektedir. Yağlı tohum odunsu dış kabuklarının yaklaşık %27-38 oranında selüloz içeriğine sahip olduğu bildirilmektedir (Raju, 2012; Kasiri ve Fathi, 2018; Álvarez ve ark., 2018). Bu durum araştırmacıları, bu tür kaynaklardan elde edilen selülozu tek başına ya da çeşitli şekillerde modifiye ederek farklı alanlarda kullanmaya teşvik etmiştir. Ancak bu kabuklardan elde edilen selülozun mikro boyutta değerlendirilmesi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Öte yandan yağlı tohumların yumuşak dış kabuklarının fenolik bileşikler açısından değerli bir kaynak olması, bu kabuklardan elde edilen ekstraktın çeşitli gıda sistemlerinde lipid

oksidasyonunu inhibe edici veya geciktirici olarak kullanımı konusunda literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur (Sang ve ark., 2002; Takeoka ve Dao, 2003; Goli ve ark., 2005; Wijeratne ve ark., 2006; Shahidi ve ark., 2007; Contini ve ark., 2008; Grace ve ark., 2016; Barreca ve ark., 2016; Tabaraki ve Ghadiri, 2016; Erşan ve ark., 2016).

Mayonez genellikle yağ, yumurta sarısı, tuz, sirke ve aroma maddeleri kullanılarak üretilen bir su içinde yağ (O/W) emülsiyonudur. Emülsiyon yapısında yağ damlacıklarının geniş yüzey alanı oluşturması ve yüksek yağ içeriği nedeniyle mayonezde otoksidasyona bağlı bozulma kaçınılmazdır. Yağ ve su fazından oluşan gıda emülsiyonlarında oksidasyon çoğunlukla yağ-su ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu ara yüzeyde sürekli fazdaki pro-oksidanlar damlacık yüzeyinde bulunan hidroperoksitlerle yakın temas kurabilmekte ve bunun sonucu olarak da otoksidasyon başlamaktadır (McClements ve Decker, 2000). Oksidasyon ile gıda emülsiyonlarında istenmeyen tat-koku oluşumunun yanı sıra toksik bileşiklerin de oluşabildiği bildirilmektedir (Gorji ve ark., 2016). Bu problemin çözümü için gıda endüstrisinde çeşitli teknolojik işlemlerin yanı sıra, yapay ve doğal kaynaklı antioksidanlar kullanılmaktadır. Son yıllarda nispeten ucuz ve yüksek stabilite gösteren yapay antioksidanlar ile ilgili yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin sağlık açısından potansiyel risk taşıdıkları bildirilmektedir (Sarafian ve ark., 2002; Faine ve ark., 2006; Yang ve ark., 2018). Bu sebeple yapay antioksidanlara alternatif olarak doğal antioksidanların üretilmesi ve geliştirilerek çeşitli gıda sistemlerinde kullanımı önem kazanmıştır.

Doğal olarak gıdaların yapısında bulunan tokoferoller, fenolik bileşikler, askorbik asit ve karotenoidler önemli antioksidan bileşiklerdir. Bu grupta bulunan fenolik bileşiklerin; serbest radikalleri bağlama, metaller ile şelat oluşturma ve lipoksigenaz enzimini inhibe etme özelliği ile yüksek antioksidatif kapasiteye sahip oldukları; ancak, sıcaklık, ışık ve oksijene karşı duyarlı olmaları nedeniyle depolama aşamasında antioksidatif aktivitelerinde azalma meydana geldiği bildirilmektedir (Alzate-Arbeláez ve ark., 2019). Bu olumsuz etkiyi azaltmak için fenolik bileşiklerin genellikle enkapsülasyonu önerilmektedir. Ancak bu işlemin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle fenolik bileşiklerin biyoaktivitelerinde düşüşler meydana

gelebilmektedir (Munin & Edwards-Lévy, 2011). Ayrıca bu tekniğin yüksek maliyete sahip ekipman giderleri göz önünde bulundurulduğunda, fenolik maddelerin stabilizasyonu için hassas ve düşük maliyetli tekniklerin geliştirmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaca yönelik olarak bu çalışmada, yağlı tohum yumuşak kabuklarından elde edilen fenolik ekstraktın, destek materyali olarak yağlı tohum odunsu dış kabuklarından elde edilen MKS üzerine basit ve ucuz bir yöntemle bağlanması ve bu şekilde üretilen kompleks bileşiğin mayonez üretiminde kullanım olanağının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın başlangıcında ülkemizde üretim potansiyeli yüksek olduğu bilinen badem, fındık ve fıstık olmak üzere üç farklı yağlı tohum odunsu dış kabuğundan MKS üretimi planlanmıştır. Ancak ön deneme çalışma sonuçları, çalışmanın maliyeti, üretim planlaması ve verimi göz önünde bulundurularak MKS üretiminde badem ve fındık odunsu dış kabuklarının kullanılmasına karar verilmiştir. Fenolik ekstrakt elde edilmesinde ise çalışmanın başlangıcında adı geçen yağlı tohum yumuşak dış kabuklarından antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik madde miktarı en yüksek olduğu tespit edilen badem ve fıstık yumuşak dış kabuklarının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu çalışmada ana hedefe ulaşmak için çalışmanın ilk aşamasında, badem ve fındık odunsu dış kabuklarından MKS elde edilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise badem ve fıstık yumuşak dış kabuk ekstraktlarının fenolik madde içeriği, antioksidan kapasitesi ve fenolik madde içeriği spektrofotometrik ve kromatografik analizler ile belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında elde edilen fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanması ile antioksidanca zenginleştirilmiş MKS (AZMKS) üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise AZMKS'nin mayonez üretiminde lipid oksidasyonunu önleyici ve/veya geciktirici olarak kullanımı araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Mikrokristal Selüloz

ABD Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration, FDA) tarafından Genellikle Güvenilir Olarak Kabul Edilen Listesinde (Generally Recognized as Safe List, GRAS) yer alan MKS, beyaz, kokusuz, yenilenebilir ve doğal olarak parçalanabilen bir selüloz türevidir. MKS ilk kez 1955 yılında Battista ve Smith tarafından keşfedilmiş ve ilk kez 1962 yılında ticari olarak satışa sunulmuştur (Battista ve Smith, 1955; Miao ve Hamad, 2013; Trache ve ark., 2016). Gıda, eczacılık, kozmetik, inşaat ve plastik endüstrisi gibi pek çok alanda kullanımı araştırılan MKS'nin, süt ve et ürünleri gibi çeşitli gıda ürünlerinde hacim arttırıcı (Schuh ve ark., 2013), stabilizör (Galal et al., 2010) ve yağ ikame edici (Galal et al., 2010; Gibis ve ark., 2015) olarak kullanımı ve fırıncılık ürünlerinde lif bakımından zenginleştirme (Gómez ve ark., 2020), reolojik ve duysal özelliklerini iyileştirme (Correa ve ark., 2010) gibi çeşitli amaçlarla kullanımı araştırılmıştır.

MKS üretiminde asit hidrolizi, enzimatik hidroliz ve mekanik yöntemler gibi çeşitli yöntemlerden yararlanılmaktadır (Trache ve ark., 2016). Ancak MKS'nin ticari üretiminde daha az maliyet gerektirmesi ve daha kısa sürede tamamlanması nedeniyle asit hidrolizi daha çok tercih edilmektedir (Nsor-Atindana ve ark., 2017). Bu yöntem temel olarak selüloz molekülündeki amorf kısımların asit tarafından seçici bir şekilde hidrolize edilmesine dayanmakta olup bu şekilde elde edilen MKS selüloza oranla kısa zincirli ve ileri düzeyde kristal yapı göstermektedir. Selüloz polimerinde kristal bölgelerde bulunan Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları bu bölgelerin asit hidrolizine karşı direnç göstermesini sağlamakta (Collazo-Bigliardi ve ark., 2018), böylece amorf bölgelere oranla kristal bölgeler asit hidrolizinden daha az etkilenebilir. Asit hidrolizinde sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, fosforik asit gibi çeşitli mineral asitler kullanılmaktadır.

Üretimde kullanılan hammadde kaynağının kimyasal bileşimine, asit hidrolizinde kullanılan asitin çeşidine ve konsantrasyonuna, hidroliz süresi ve sıcaklığı gibi çeşitli reaksiyon parametrelerine bağlı olarak MKS'nin yapısı ve özellikleri değişebilmektedir (Adel ve ark., 2010; Adel ve ark., 2011; Vanhatalo ve Dahl, 2014). MKS'nin ticari üretiminde genellikle odun ve pamuk kullanılmaktadır. Ancak bu hammaddelerin farklı endüstrilerde de kullanılması, ticari olarak MKS üretimini pahalı ve sınırlı hale getirmektedir. Bu durum MKS üretiminde yeni kaynak arayışını doğurmuştur. Bu bağlamda, araştırmacılar MKS üretiminde zengin selüloz içeriği ile ön plana çıkan, ucuz ve kolay temin edilebilen tarımsal sanayi atıklarına yönelmişlerdir. MKS üretiminde kullanılan çeşitli tarımsal sanayi atıkları ve MKS üretiminin hidroliz aşamasında kullanılan asitler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. MKS üretiminde kullanılan tarımsal sanayi atıkları ve hidroliz aşamasında kullanılan asitler

Hammadde	Asit çeşidi	Kaynak
Yağ palmyesi lifi	Hidroklorik asit (HCl) Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Haafiz ve ark., 2013 Xiang ve ark., 2016
Pirinç kabuğu Fasülye kabuğu	Hidroklorik asit (HCl) Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Adel ve ark., 2011
Mısır koçanı	Hidroklorik asit (HCl)	Azubuike ve Okhamafe, 2012
Çay atığı	Hidroklorik asit (HCl)	Zhao ve ark., 2018
Greyfurt kabuğu	Hidroklorik asit (HCl)	Liu ve ark., 2018
Gül lifi	Hidroklorik asit (HCl)	Kian ve ark., 2017
Kahve kabuğu pirinç kabuğu	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Collazo-Bigliardi ve ark., 2018
Mısır koçanı ve kabuğu	Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Azubuike ve Esiaba, 2012
Zeytin sapı lifi	Hidroklorik asit (HCl)	Kian ve ark., 2020
Biber işleme atığı	Hidroklorik asit (HCl)	Holilah ve ark. 2021

MKS polimerinin kristalinite derecesi, partikül boyutu ve yapısı, termal stabilitesi, kimyasal yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri çeşitli analiz metotları ile belirlenebilmektedir. Bu polimer, kimyasal yapı itibarıyla selüloza oranla daha kısa zincirli doğrusal bir yapı göstermekte ve selüloza benzer şekilde glikoz birimlerinin β -(1,4) glikozidik bağı ile birbirine bağlanması sonucu oluşmaktadır. Polimer zincirinde bulunan glikoz moleküllerinin C₂, C₃ ve C₆ atomlarında serbest hidroksil gruplarının yer alması, MKS'ye kimyasal reaktivlik sağlamaktadır (Nsor-Atindana ve ark., 2017). XRD (X-ışını kırınım teknolojisi) cihazı ile belirlenebilen kristal yapı ve kristalinite

derecesinin, MKS polimerinin stabilizasyon kapasitesi, su tutma kapasitesi, akış özellikleri, termal özellikleri ve çözünürlüğü üzerinde etkili olduğu bildirilmektedir (Chukwuemeka ve Okhamafe, 2012; Yousefi ve ark., 2011; Nsor-Atindana ve ark., 2017). Çeşitli hammaddelerden elde edilen MKS polimerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve TEM (Transmisyon Elektron Mikroskobu) cihazları kullanılarak morfolojik yapılarının incelendiği çalışmalarda, MKS partiküllerinin genellikle farklı parçaçık boyutuna sahip çubuk ve/veya iğne benzeri bir yapı sergilediği bildirilmektedir (Zhao ve ark., 2018; Liu ve ark., 2018; Kian ve ark., 2020; Xiang ve ark., 2016). TGA-DTG (Termo Gravimetrik Analiz- Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) gibi çeşitli termal analiz cihazları kullanılarak yapılan çalışmalarda, MKS'nin hammadde kaynağına ve ham selüloza göre daha yüksek termal kararlılık gösterdiği ve daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu bildirilmektedir (Liu ve ark., 2018; Owolabi ve ark., 2017; Hussin ve ark., 2016).

2.2. Lipid Oksidasyonu ve Antioksidanlar

Lipid oksidasyonu, yağ içeren gıda ürünlerinde önemli bir bozulma reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda gıdalarda istenmeyen acı (ransit) tat ve koku oluştuğu, ayrıca reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin sağlık açısından zararlı olduğu belirtilmektedir. Lipid oksidasyonu başlangıç, gelişme ve sonlanma olmak üzere bir dizi reaksiyon zincirinden oluşan karmaşık bir mekanizmaya sahiptir (Eşitlik 2.1-2.13). Başlangıç aşamasında doymamış yağ asitleri (RH), metal iyonları, sıcaklık, UV ışık, iyonize radyasyon, protein radikalleri ve bazı enzimler gibi indükleyicilerin varlığında bir hidrojen kaybederek alkil (R^*), alkoksil (RO^*) ve peroksil (ROO^*) radikallerini oluşturmaktadır (Laguerre ve ark., 2007). Gelişme aşamasında alkil radikaller oksijenle tepkimeye girerek nispeten daha reaktif olan peroksil radikalinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu reaktivlik peroksil radikalinin başka bir doymamış yağ asidinden hidrojen ayrılmasına ve sonuçta hidroperoksit ($ROOH$) ve yeni alkil radikallerin oluşmasına sebep olur (Chaiyasit ve ark., 2007). Bu durum reaksiyonun bundan sonraki aşamalarında otokatalitik olarak ilerlemesine sebep olmaktadır. Gelişme aşamasında hidroperoksitler stabil bir yapıda olmadıkları için parçalanarak

alkoksil ve peroksil radikaller gibi yeni reaktif ürünlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu şekilde oluşan serbest radikaller, sonlanma aşamasında kendi aralarında tepkimeye girerek radikal olmayan bileşikler oluşturumaktadırlar (Chaiyasit ve ark., 2007).

Başlangıç



Gelişme



Sonlanma



Yukarıda anlatıldığı üzere gerçekleşen lipid oksidasyonunda birincil oksidasyon ürünü olan hidroperoksitler, tatsız-kokusuz bileşiklerdir ve yağların veya yağ içeren gıdaların doğrudan tat-kokusunda değişikliğe sebep olmazlar. Ancak, hidroperoksitler oldukça reaktif bileşikler oldukları için oksidasyonun ilerleyen aşamalarında parçalanmaları sonucu oluşan düşük molekül ağırlığına sahip ve uçucu özellikteki aldehit, keton, asit, alkol, furan ve hidrokarbon gibi ikincil oksidasyon ürünleri ransit

tat ve kokunun oluşmasına sebep olmaktadır (Let ve ark., 2007; Kayahan, 2008). Lipid oksidasyonunda oluşan alkoksil radikalının, alkil ve peroksil radikallerine göre daha reaktif olduğu belirtilmektedir. Bu sebeple bir alkoksil radikali başka bir doymamış yağ asidine, aynı yağ asidi içindeki bir pentadien grubuna veya alkoksil radikaline bitişik kovalent bağlarla reaksiyona girebilir. β -kesme (β -scission) olarak bilinen bu son reaksiyon, yağ asitlerinin düşük molekül ağırlıklı ve acılaşmaya neden olan uçucu bileşiklere dönüşmesi açısından önemli bulunmuştur (Chaiyasit ve ark., 2007).

Yağ asitlerinin dağılımı ve oranları, oksijen konsantrasyonu, yağın oksijenle temas ettiği yüzeyin genişliği, prooksidan ve antioksidan varlığı ve düzeyi, sıcaklık ve ışık gibi iç ve dış faktörler lipid oksidasyonunda tepkime hızını etkileyen faktörler olarak sıralanabilir. Lipid oksidasyonu doymamış yağ asitlerinin varlığında gerçekleştiği için doymamış yağ asidi oranı arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır. Ayrıca yağ asitlerinde doymamış bağ sayısı arttıkça tepkime hızı artmaktadır. Çünkü doymamış bağ (allil grubu) sayısı arttıkça bu grubun yer aldığı yağ asidinden hidrojen atomu ayrılması için gereken enerji azalmaktadır (Kayahan, 2008). Lipid oksidasyonu oksijen varlığında gerçekleşen bir reaksiyon olduğu için ortamda çözünmüş oksijen konsantrasyonu arttıkça lipid oksidasyon hızı da artmaktadır. Ayrıca oksijenin yağ fazındaki çözünürlüğünün sudaki çözünürlüğünden 3 kat daha fazla olduğu belirtilmektedir (Coupland ve McClements, 1996). Yağın oksijenle temas ettiği yüzey genişliği arttıkça oksijen yağa daha kolay difüze olacağı için lipid oksidasyon hızı da artmaktadır. Demir, bakır gibi geçiş metalleri, renk pigmentleri ve serbest yağ asitleri lipid oksidasyonunda prooksidan etki gösteren maddeler grubunda yer almaktadır. Ayrıca gıdalarda mikrobiyel bozulmayı önlemek için kullanılan tuzun bazı şartlarda prooksidan etki gösterdiği belirtilmiştir (Osborn-Barnes ve Akoh, 2003). Bu prooksidanlar hem doğal olarak gıdaların yapısında bulunabilir hem de ambalaj materyali gibi dış etkenlerle gıda bileşenlerin etkileşimi sonucu ortaya çıkabilmektedir. Bunların dışında antioksidanların da bazı şartlar altında prooksidan etki gösterebilecekleri belirtilmektedir. Antioksidanların prooksidan etkilerinin genellikle metal iyonlarının varlığına, antioksidan konsantrasyonuna ve redoks potansiyeline bağlı olduğu bildirilmektedir (Sotler ve ark., 2019). Lipid

oksidasyonunun başlamasını ve ilerlemesini teşvik ettiği belirtilen sıcaklık ve ışık ise dış faktörler grubunda tanımlanabilir.

Gıdalarda lipid oksidasyonunu önlemek için işleme, ambalajlama ve depolamada oksijenle ve ışıkla temasın azaltılması, nem ve sıcaklık derecesinin iyi ayarlanması ve antioksidan madde kullanımı önerilmektedir. Oksijenle temasın azaltılması için yağ içeren gıda ürünlerinde vakum ambalajlama, inert gazların kullanıldığı modifiye atmosfer ambalajlama (MAP) ve/veya glikozoksidaz enzimi ile ambalaj içindeki oksijenin giderilmesi; ışıkla temasın azaltılması için ise UV ışığı geçirmeyen ambalaj malzemelerinin kullanılması önerilmektedir. Nem ve sıcaklığın oksidasyonu indükleyici faktörler olduğu düşünülürse yağ içeren gıdaların fiziksel, tekstürel ve reolojik özelliklerine zarar vermeyecek düzeyde düşük sıcaklıkta ve uygun nem derecesinde depolanması önerilmektedir. Ancak yukarıda açıklanan bu önleyici yöntemler her gıda ürünü için uygulanabilir olmadığı için lipid oksidasyonunu önlemede antioksidan kullanımı daha etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Antioksidanlar, serbest radikalleri yakalama, peroksitleri ve diğer reaktif oksijen türlerini inaktif hale dönüştürme, prooksidan özeliğe sahip metal iyonlarını şelatlama, ikincil oksidasyon ürünlerini etkisiz hale getirme, prooksidatif enzimleri inhibe etme, serbest oksijeni deaktive etme mekanizmaları ile lipid oksidasyonunu önleyebilmekte veya geciktirebilmektedirler (Shahidi and Zhong, 2011). Etki mekanizmalarına göre antioksidanları 2 grupta toplamak mümkündür: Birincil antioksidanlar ve ikincil antioksidanlar. Birincil antioksidanlar, serbest radikalleri yakalayarak otooksidasyonu önleyen veya yayılmasını geciktiren antioksidanlardır (McClements ve Decker, 2000). Birincil antioksidanlar, lipid oksidasyonunda ikincil oksidasyon ürünlerine hidrojen atomu vererek etkisiz hale getirmekte ve bu etki mekanizması sayesinde lipid oksidasyonunda zincir reaksiyonlarını durdurdukları belirtilmektedir (Eşitlik 2.14 ve 2.15). Ortamda reaksiyona girebilecekleri reaktifler tükendiğinde ise kendi aralarında reaksiyona girerek antioksidan molekülünü yeniden oluşturmakta (Eşitlik 2.16) veya lipid oksidasyonunun gelişme aşamasında oluşan serbest radikallerle reaksiyona girerek tepkimeyi sonlandırmaktadırlar (Eşitlik 2.17). İkincil antioksidanlar ise metal şelatlama, oksijen süpürme ve reaktif türlerin deaktivasyonu dâhil olmak üzere çeşitli

mekanizmalar yoluyla lipid oksidasyonunu geciktiren antioksidanlardır (McClements ve Decker, 2000).



Antioksidanlar elde edildiği kaynağa göre doğal ve yapay (sentetik) antioksidanlar olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadırlar. Yapay antioksidanlar; endüstriyel olarak üretilen, güvenilirliği bakımından çeşitli testlerden geçerek gıdalarda kullanım sınırı olan antioksidanlardır. Bütillenmiş hidroksi anizol (BHA), bütillenmiş hidroksi tolüen (BHT), propil gallat (PG), tersiyer bütillenmiş hidroksikinon (TBHQ) ve etilendiamintetraasetat (EDTA) gıda ensüstrisinde en yaygın kullanılan sentetik antioksidanlardır. BHA ($C_{11}H_{16}O_2$), 3-terciyer-butıl-4-hidroksianisol (%85) ile 2-terciyer-butıl-4-hidroksianisol (%15) izomerlerinin karışımı sentetik bir antioksidandır. BHT ($C_{15}H_{24}O$) ise, kimyasal yapısı itibariyle 2,6-ditersiye butıl-4-metil fenol olarak adlandırılan sentetik bir antioksidandır. Her iki sentetik antioksidanın da yağda çözünebilir, ancak suda çözünmeyen bir yapıda olduğu bilinmektedir. 3,4,5-trihidroksibenzoat olarak adlandırılan PG ise gıda endüstrisinde ve kozmetik ürünlerinde bozulmaları önlemek için kullanılan sentetik bir antioksidandır (Hamishehkar ve ark., 2014). Diğer taraftan EDTA antioksidan etkisini metal şelatlama mekanizması ile gösteren oldukça etkili, düşük maliyetli ve tatsız bir ikincil antioksidandır (Decker ve ark., 2017). Metaller ile şelat oluşturma özelliği sayesinde, çok değerlikli metal iyonların katalizlediği lipid oksidasyonunu önlemektedir. Her ne kadar yapay antioksidanlar stabilitesi yüksek ve nispeten ucuz bileşikler olsalar da, yapay antioksidanlarla ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda bunların sağlık açısından potansiyel risk taşıdıkları bildirilmektedir (Gorji ve ark., 2016; Martinez-Tome ve ark., 2001). Bu sebeple yapay antioksidanlara alternatif olarak doğal antioksidanların üretilmesi ve geliştirilerek çeşitli gıda sistemlerinde kullanımı önem kazanmıştır. Doğal antioksidanlar, çoğunlukla bitkiler tarafından sentezlenen bileşiklerdir. Diyetimizde yer alan tahıllar, meyveler, sebzeler, yağlı

tohumlar gibi pek çok bitkisel kaynaklı gıdanın antioksidan maddeler açısından zengin olduğu bilinmektedir. Bunlardan gallik asit, kafeik asit, askorbik asit, tokoferoller, karetenoidler en çok bilinen doğal antioksidanlardır (Gülçin, 2012). Bu antioksidanlar, çeşitli ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak kaynağından izole edilebilmekte ve saflaştırılarak kullanılabilirler.

2.2. Mayonez

Mayonez dünyada yaygın olarak tüketilen kıvamlı bir sostur. İlk olarak 1756 yılında Fransa'nın Port Mahon kentinde üretildiği (Mirzanajafi-Zanjani ve ark., 2019) ve 1900'lü yılların başında ticari olarak üretilmeye başlandığı bildirilmektedir (Harrison ve Cunningham, 1985; Mirzanajafi-Zanjani ve ark., 2019). Ticari olarak üretilen mayonez, Amerika, Avrupa ve Uzak doğu ülkeleri başta olmak üzere diğer ülkelerde de giderek yaygınlaşmıştır.

Genel olarak üretiminde yumurta sarısı, yağ, sirke/limon suyu, su, tuz ve çeşni maddeleri kullanılan mayonez, su içinde yağ (y/s) emülsiyonu olarak tanımlanmaktadır. Üretiminde yumurta sarısı, tuz ve diğer bileşenleri içeren su fazına yağın yavaş yavaş karıştırılmasıyla yağ fazı, su fazı içinde küçük damlacıklar halinde dağılarak emülsiyon yapısını oluşturmaktadır. Bu dağılımı karıştırma işleminin verdiği enerji sağlarken oluşan emülsiyonun stabilitesini ise üretiminde kullanılan yumurta sarısı içindeki proteinler sağlamaktadır. Genel olarak dispersiyon aşamasında karıştırma işlemi ile sağlanan enerji ve ilave edilen emülgatör miktarı arttıkça damlacık boyutu küçülmekte ve emülsiyon stabilitesi artmaktadır.

Emülsiyon yapısı ve yüksek oranda yağ içeriği nedeniyle mayonezin depolanmasında lipid oksidasyonu kaçınılmaz bir olaydır. Mayonezin yağ içeriği %65-80 arasında değişmekte ve üretiminde çoğunlukla ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve/veya soya yağı kullanılmaktadır (El-Kholany, 2016). Mayonez üretiminde kullanılan bu bitkisel yağların çoklu doymamış yağ asidi oranının yüksek olması da lipid oksidasyonunu tetikleyen bir başka faktördür (Gorji *et al.*, 2019). Genellikle yağ-su ara yüzeyinde otooksidasyon şeklinde başlayan lipid oksidasyonu zamanla yağ

fazına doğru ilerlemektedir (Hermund ve ark., 2015; Shinn ve ark., 2016; Azhagu Saravana Babu ve ark., 2016). Bu şekilde ilerleyen lipid oksidasyonu, mayonezin tat-aroma, renk ve besin değerlerinin olumsuz yönde etkilenmesine ve ayrıca toksik bileşiklerin oluşmasına sebep olabileceği belirtilmektedir (Gorji ve ark., 2016). Mayonezde lipid oksidasyonunu tetikleyen bir başka faktör de üretiminde kullanılan ingredientlerin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Mayonez üretiminde kullanılan yumurta sarısı yüksek oranda demir (40 µg/g) ve bakır (17 µM) içeriğine sahiptir. Ayrıca üretimde kullanılan sirke, limon suyu gibi ingredientlerin de nispeten düşük oranda demir (<14.3Mm) ve bakır (<0.8 µM) içerdiği bildirilmektedir (Jacobsen ve ark., 1999). Mayonezin üretiminde kullanılan bu ingredientlerin oluşturduğu asidik ortam, metal iyonlarının serbest hale geçmesine sebep olmaktadır. Serbest hale geçen bu çok değerlikli metal iyonları özellikle de demir iyonları, doymamış yağ asitleri ve hidroperoksitlerle reaksiyona girerek lipid oksidasyonunu tetiklemekte ve hızlandırmaktadırlar (Haahr ve Jacobsen, 2008; Jacobsen ve ark, 2001). Tüm bu nedenlerden dolayı ortaya çıkan lipid oksidasyonunu önlemek ve/veya yavaşlatmak amacıyla BHT, BHA, TBHQ, propil gallatlar gibi sentetik antioksidanların yanında EDTA gibi metal şelatlayıcı maddelerden de yararlanılmaktadır. Ancak daha önce de belirtildiği üzere, sentetik antioksidanların sağlık açısından potansiyel risk taşımaları, araştırmacıları mayonezde lipid oksidasyonunu önlemek için doğal kaynaklardan faydalanmaya yönlendirmiştir.

Literatürde bitkisel ekstraktlar başta olmak üzere pek çok doğal kaynağın antioksidatif özellikleri göz önünde bulundurularak mayoneze ilave edilmesiyle ilgili çalışmalar yer almaktadır. Martillanes ve ark. (2020) pirinç kepeğinden elde ettikleri fenolik ekstraktın, Kim ve Lee (2017) hidrolize kolza tohumu küspesinden elde ettikleri etanolik ekstraktın, Rasmy ve ark. (2012) adaçayından elde ettikleri etanolik ekstraktın, Chatterjee ve Bhattacharjee (2015) karanfilden elde ettikleri öjenol bakımından zengin özütün koruyucu özelliğini antioksidan içermeyen kontrol örneği ve BHT, BHA, kateşin gibi çeşitli doğal ve sentetik antioksidanlarla kıyaslayarak araştırmışlardır. Raikos ve ark. (2016) çeşitli teknikler kullanılarak işlenmiş pancar tozunu direkt mayonez formülasyonuna ilave ederek mayonezin fiziksel, kimyasal, tekstürel ve duyuşal özellikleri üzerindeki etkisini antioksidan içermeyen kontrol

örneği ve ticari mayonez örneği ile kıyaslayarak araştırmışlardır. Shabbir ve ark. (2015) susam filizi tozunu farklı oranlarda direkt mayonez formülasyonuna ilave ederek mayonezin oksidatif stabilitesi başta olmak üzere çeşitli fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerine etkisini antioksidan içermeyen kontrol örneği ve EDTA ile BHT içeren iki farklı pozitif kontrol örneğiyle karşılaştırarak araştırmışlardır.

2.3. Yağlı Tohum Kabukları

2.3.1. Badem odunsu dış kabuğu

Toplam meyvenin %35-75'ini oluşturduğu belirtilen (Ebringerová ve ark., 2008; Prgomet ve ark., 2017; Prgomet ve ark., 2019) badem odunsu dış kabuğu, lignoselülozik bileşikler açısından zengin bir kaynaktır. Hasat sonrası bademin odunsu ve yumuşak dış kabuğu, işleme aşamasında meyveden ayrılmaktadır. Bu şekilde açığa çıkan odunsu kabuk ülkemizde çoğunlukla fırıncılık ürünlerinin üretiminde enerji kaynağı olarak yakılmakta veya tarımsal-endüstriyel atık olarak değerlendirilmeden çevreye bırakılmaktadır. Bu durum atmosferdeki karbondioksit ve zararlı gazların oranını arttırmakta ve çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Bu nedenle badem kabuklarının verimli ve çevreye dost yaklaşımlarla çeşitli alanlarda hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi ve böylece zarar potansiyelinin azaltılması ve ek gelir potansiyeli oluşturması açısından önemli bir adımdır. Bu amaçla araştırmacılar badem odunsu dış kabuğunu, biyoenerji kaynağı (González ve ark., 2006; Tong ve ark., 2007), aktif karbon kaynağı (Mohan ve ark., 2011; Rodríguez-Reinoso ve ark., 1984; Toles ve ark., 2000), absorbant (Senturk ve ark., 2010), kültür ortamı (Lao ve Jiménez, 2004a; Lao ve Jimenez, 2004b; Martinez ve ark., 2004; Urrestarazu ve ark., 2005) ve biyokomposit kaynağı (Lashgari ve ark., 2013) olarak kullanmışlardır.

2.3.2. Badem yumuşak dış kabuğu

Toplam meyvenin %40-60'nı oluşturan (Ebringerová ve ark., 2008; Prgomet ve ark., 2017; Prgomet ve ark., 2019) badem yumuşak dış kabuğu, yüksek oranda karbonhidrat, fenolik bileşikler ve lif barındırmaktadır. Meyve mezokarpı olarak da

nitelendirilen badem yumuşak dış kabuğu, ülkemizde genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilmekte veya tarımsal-endüstriyel atık olarak değerlendirilmeden çevreye bırakılmaktadır. Badem yumuşak dış kabuğunda bulunan fenolik bileşikler çeşitli ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak tanımlanmış, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite belirlenmiştir. Sang ve ark. (2002) %95'lik etil alkol kullanarak elde ettikleri badem yumuşak dış kabuğu ekstraktından kateşin, protokateşik asit, ursolik asit ve prenile edilmiş benzoik asit türevini izole etmişlerdir. Takeoka ve Dao (2003) badem metanol ekstraktında 3 farklı hidroksibenzoik asidi (klorojenik asit, kriptoklorojenik asit ve neoklorojenik asit) ters faz HPLC-DAD sistemini kullanarak tanımlamıştır. Wijeratne ve ark. (2006) %80'lik etil alkol kullanarak elde ettikleri badem yumuşak dış kabuğu ekstraktında HPLC sistemini kullanarak 8 farklı fenolik bileşik (protokateşik asit, kuersetin, Kaempferol-3-O-rutinosit, Kaempferol-3-O-glukozit, isorhamnetin, İzorhamnetin-3-O-glukozit, Morin) tanımlamışlardır. Rubilar ve ark. (2007) badem yumuşak dış kabuğu etanol ekstraktının ve fraksiyonlarının (organik/su fraksiyonu) antioksidan kapasitesini belirlemiş ve fenolik madde profillerini HPLC-MS ile tespit etmişlerdir. Araştırmacılar badem yumuşak dış kabuğu ekstraktlarında benzoik ve sinnamik asit türevleri ile az miktarda flavan-3-ol varlığı, organik/su fraksiyonlarında ise bunlara ilave olarak epikateşin ve glikozillenmiş flavonol varlığı tespit etmişlerdir. Sfahlan ve ark. (2009) İran'da yetişen farklı genotiplerden elde edilen badem kabuğu metanolik ekstraktlarının antioksidan ve antiradikal aktivitesini araştırmışlardır. Araştırmacılar genotipin toplam fenolik madde miktarı ve radikal temizleme kapasitesi üzerinde etkili bir faktör olduğunu, badem odunsu dış kabuğunun fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitesinin badem yumuşak dış kabuğuna kıyasla çok daha düşük düzeyde olduğunu bildirmişlerdir. Barreira ve ark. (2010) Portekiz'de yetiştirilen farklı badem çeşitlerine ait su ekstraktının toplam fenolik madde miktarı, flavanoid miktarı ve antioksidan kapasitesini araştırmışlardır. Araştırmacılar badem yumuşak dış kabuğunun oldukça yüksek düzeyde antioksidan kapasiteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Isfahlan ve ark. (2010) 4 farklı yabani badem çeşidinden elde ettikleri metanol ekstraktının toplam fenolik madde miktarı, indirgeme ve antioksidan kapasitesini araştırmışlardır. Araştırmacılar badem odunsu dış kabuğunun fenolik madde miktarı, indirgeme ve

antioksidan kapasitesinin badem yumuşak dış kabuğuna kıyasla çok daha düşük düzeyde olduğunu bildirmişlerdir.

2.3.3. Fındık odunsu dış kabuğu

Toplam meyvenin %50-65'ini oluşturan (Salasinska ve Ryszkowska, 2012) fındık odunsu dış kabuğu, sürdürülebilir ve ucuz bir lignoselülozik bileşik kaynağı olarak nitelendirilebilir. Hasat işleminden sonra işleme aşamasında yağlı tohumdan ayrılan fındık odunsu dış kabuğu, ticari değeri olmayan ve genellikle yakacak amaçlı kullanılan bir tarımsal-endüstriyel atıktır. Son yıllarda fındık odunsu dış kabuğunun biyoetanol (Arslan ve Eken-Saracoglu, 2010), prebiyotik oligomer (Sürek, 2017), doğal elyaf kompoziti (Salasinska ve Ryszkowska, 2012), kompozit malzeme (Yıldırım, 2007), aktif karbon (Sayın ve ark., 2016) ve adsorbant (Abak, 2008) üretiminde kullanım imkanları araştırılmıştır. Bu bağlamda, Contini ve ark. (2008) farklı çözücüler (%80 etanol, %80 metanol, %80 aseton) kullanarak fındık odunsu dış kabuğu ve fındık zarından oda sıcaklığında maserasyon yöntemiyle elde ettikleri ekstraktları antioksidan kapasite, toplam fenolik madde miktarı, toplam tanin miktarı ve antiperoksil radikal etkinliği açısından değerlendirmişlerdir. Araştırmacılar, fındık zarı ekstraktlarının fındık kabuğu ekstraktlarına oranla daha yüksek antioksidan kapasite ile toplam fenolik madde ve tanin miktarına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde Shahidi ve ark. (2007) fındık ve fındık yan ürünlerine ait (odunsu dış kabuk, yumuşak dış kabuk, zar ve yaprak) etanol ekstraktlarının antioksidan etkinliklerini, toplam antioksidan aktivite ve serbest radikal süpürücü aktivite testleri ile tespit ettikleri çalışmada genel olarak fındık yan ürünlerinin fındığa göre daha yüksek aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca toplam fenolik asit konsantrasyonu açısından fındık odunsu dış kabuğunun en yüksek konsantrasyona sahip olduğunu ve bunu sırasıyla yumuşak dış kabuk, yaprak, zar ve çekirdek ekstraktlarının izlediğini bildirmişlerdir. Ancak toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite açısından en yüksek değerlerin fındık zarında elde edildiğini belirtmişlerdir.

2.3.4. Fıstık yumuşak dış kabuğu

Toplam meyvenin yaklaşık olarak %60'nı oluşturan (Moghaddam ve ark., 2009) fıstık yumuşak dış kabuğu, fenolik bileşikler açısından zengin olmakla birlikte bünyesinde çeşitli uçucu yağlar, yağ asitleri, diyet lif ve pektin ihtiva etmektedir (Arjeh ve ark., 2020). Ülkemizde genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilen fıstık yumuşak dış kabuğunun yapısında yüksek oranda fenolik bileşikler içerdiği ve bu bileşiklerin besi hayvan yemlerinin bileşiminde bulunan karbonhidrat, protein ve mineraller ile etkileşime girdiği, dolayısıyla besi hayvanlarında beslenme sorunlarına neden olabileceği belirtilmektedir (Mokhtarpour ve ark., 2014). Fıstık üretimi sonrasında yüksek miktarda ortaya çıkan fıstık yumuşak dış kabuğunda bulunan biyoaktif bileşiklerin tanımlanması ve aktivitelerinin belirlenmesi pek çok çalışmaya konu olmuştur (Goli ve ark., 2005; Grace ve ark., 2016; Barreca ve ark., 2016; Tabaraki ve Ghadiri, 2016; Erşan ve ark., 2016; Erşan ve ark., 2017; Erşan ve ark., 2018; Abolhasani ve ark., 2018; Seifzadeh ve ark., 2019). Bu bağlamda Goli ve ark. (2005) üç farklı çözücü (etanol, metanol ve etil asetat) iki farklı ekstraksiyon yöntemi (çözücü ve ultrason-destekli ekstraksiyon) kullanarak elde ettikleri fıstık yumuşak dış kabuğu ekstraktlarında toplam fenolik madde miktarını, süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle karşılaştırarak incelemişlerdir. Ayrıca araştırmacılar elde ettikleri fenolik ekstraktları, soya yağına üç farklı oranda ilave ederek lipid oksidasyonuna etkisini sentetik antioksidanlarla (BHT ve BHA) karşılaştırmışlardır. Grace ve ark. (2016) %0.05 trifloroasetik asit ile asitlendirilmiş %80'lik metanol ve diklorometan yardımıyla polar ve non-polar fıstık yumuşak dış kabuğu ekstraktları elde etmişlerdir. Araştırmacılar, non-polar fıstık yumuşak dış kabuğu ekstraktlarında yağ asidi dağılımı, fitosterol, karetenoid, tokoferol, klorofil miktarı ve fenolik madde dağılımını, polar ekstraktlarda ise toplam flavonoid içeriği ve fenolik madde dağılımını incelemişlerdir. Barreca ve ark. (2016) fıstık yumuşak dış kabuğundan 2 farklı çözücü (metanol ve etanol) kullanarak elde ettikleri ekstraktı, toplam fenolik madde miktarı, fenolik madde dağılımı, lipid peroksidasyonu ve sitoprotektif aktivitesi açısından incelemişlerdir. Tabaraki ve Ghadiri (2016) yanıt yüzeyi yöntemi ile fıstık kabuklarından antioksidanların ekstraksiyonu için mikrodalga gücü, zaman ve numune miktarı gibi mikrodalga destekli ekstraksiyon değişkenlerinin optimizasyonunu araştırmışlar ve elde edilen sonuçları ultrason-destekli ekstraksiyon ve konsensiyonel ekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırmışlardır. Erşan ve ark. (2016) ultrasonik prob

sisteminde 0.1% HCl ile asitlendirilen %80'lik metanol kullanarak elde ettikleri fıstık kırmızı ve yeşil kabuk ekstraktlarında bulunan fenolik bileşikleri HPLC-DAD-ESI-(HR)-MS sistemlerinde tanımlamışlardır. Araştırmacılar yaptıkları başka bir çalışmada ultrasonik prob sistemi ve konvansiyonel karıştırma esaslı sistemde farklı çözücüler (hekzan, dietil eter, diklorometan, etil asetat, aseton, metanol, etanol ve bunların sulu formları) kullanarak elde ettikleri fıstık kırmızı ve yeşil kabuk ekstraktlarında bulunan fenolik bileşikleri HPLC-DAD-ESI/MSⁿ ve UHPLC-DAD-ELSD sistemlerinde tanımlamışlardır (Erşan ve ark., 2017). Aynı araştırma ekibi başka bir çalışmada nispeten çevre dostu bir ekstraksiyon yöntemi olarak ön plana çıkan süperkritik su ekstraksiyonunu kullanarak elde ettikleri fıstık kırmızı ve yeşil kabuk ekstraktlarında bulunan fenolik bileşikleri HPLC-DAD-ESI/MSⁿ sisteminde tanımlamışlar ve bunların antioksidan kapasitelerini çeşitli in-vitro yöntemleri kullanarak belirlemişlerdir (Erşan ve ark., 2018). Abolhasani ve ark. (2018) ısıtılmamış ve ısıtılmış fıstık yeşil kabuğu ekstraktlarının antioksidan aktivitesi ve tirozinaz inhibisyon kapasitesini araştırmışlardır. Seifzadeh ve ark. (2019) fıstık yeşil kabuğunun su bazlı ekstraktlarını 2 aşamalı membran konsantrasyonu kullanarak fraksiyone etmiş, spesifik filtreleme malzemesi ve kesme boyutu ile farklı membranlar aracılığıyla polifenol profilindeki değişiklikleri incelemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan Antep fıstığı ve badem kabukları Şanlıurfa bölgesindeki üreticilerden, fındık kabuğu ise Sakarya bölgesindeki üreticilerden temin edilmiştir. Mayonez üretimi için gerekli olan yumurta sarısı tozu (Alfasol, Kimbiotek Kimyevi Maddeler San. Tic. A.Ş., İstanbul) haricinde ayçiçeği yağı, tuz, şeker ve sirke yerel marketlerden temin edilmiştir. Ayrıca mayonez üretiminde kullanılan BHT, α - tokoferol ve EDTA kalsiyum disodyum tuzu ile analizlerde kullanılan diğer tüm kimyasallar Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Yağlı tohum kabuklarının hazırlanması

Çalışmada kullanılan yağlı tohum kabukları yabancı maddelerden ayrılarak sınıflandırıldıktan sonra taş, kum, kir vb. safsızlıklardan arındırmak için musluk suyu ile yıkanmıştır. Odunsu dış kabuklar etüvde 40°C'de, yumuşak kabuklar ise oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından kabuklar laboratuvar tipi bir öğütücü yardımıyla yaklaşık 300 μ m ortalama parçacık boyutuna ulaşmaya kadar öğütülmüş ve elenmiştir. Kurutulan örnekler polietilen poşetlere doldurulup üretim ve analizlere kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.2. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarının bileşimi

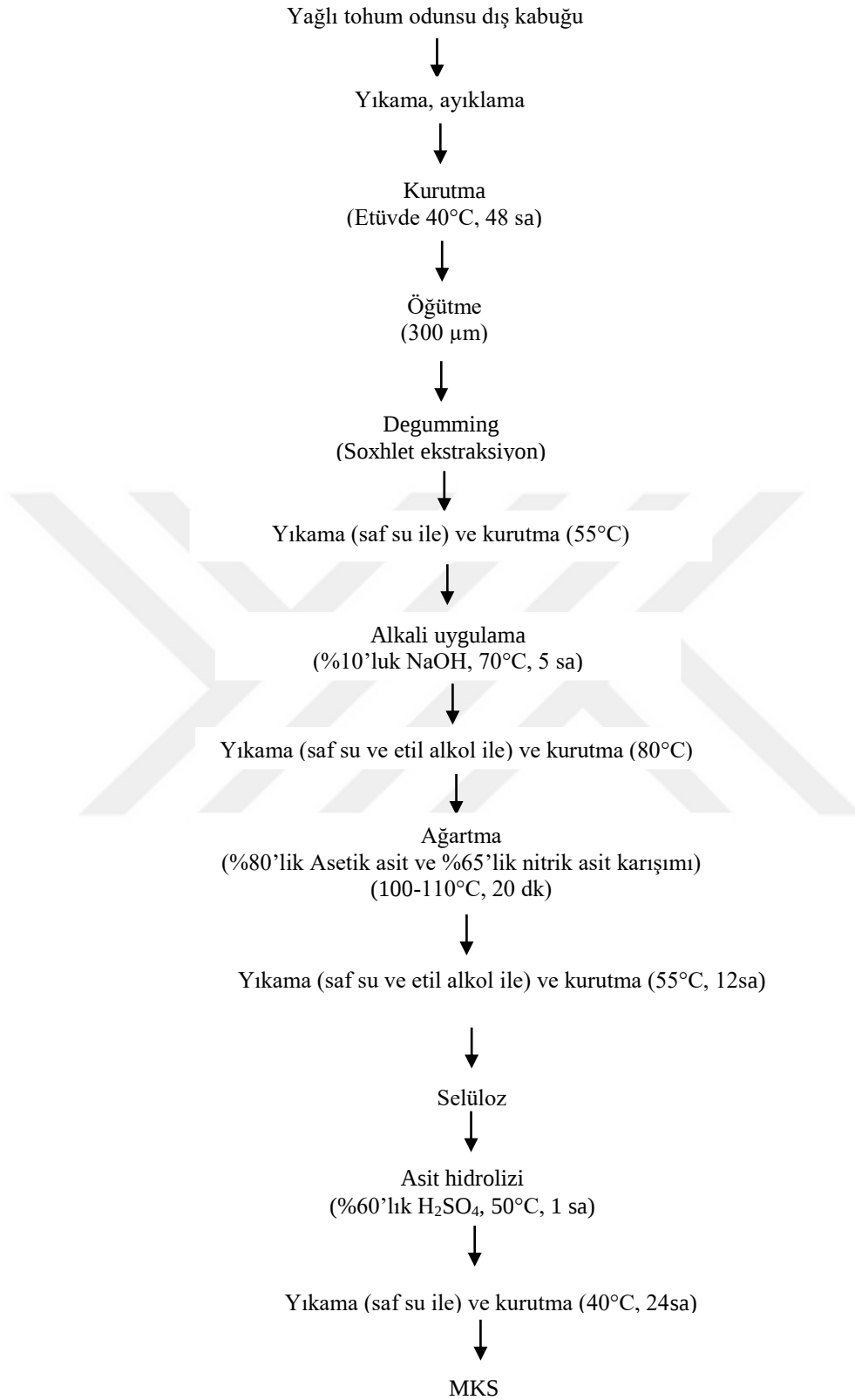
Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarının bileşimini oluşturan lignin, holoselüloz (selüloz ve hemiselüloz) ve α -selüloz oranı, Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisi Teknik Birliği (TAPPI) ile Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM) tarafından oluşturulan metotlara (T222 om-02, T203 cm-99 ve ASTM 1104-56) göre belirlenmiştir (TAPPI, 1999; ASTM, 1978; TAPPI, 2006).

3.2.3. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından selüloz izolasyonu

Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından selüloz izolasyonu için Liu ve ark. (2018) tarafından belirtilen metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Mumsu- yapışkan maddelerin uzaklaştırılması, alkali uygulama ve ağartma işlemi olmak üzere selüloz izolasyonu üç ana adımdan oluşmaktadır. Öncelikle yağlı tohum odunsu dış kabuğu mumsu-yapışkan maddelerin uzaklaştırılması için 6 saat boyunca Soxhlet cihazında hekzan:metanol karışımı (1:1; v/v) kullanılarak ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde mumsu-yapışkan maddeleri giderilen kabuk sıcak saf su ile yıkanmış ve sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde 55°C'de kurutulmuştur. Ardından hemiselüloz ve benzeri bileşikler uzaklaştırmak için katı madde:sıvı oranı 1:7 (g/ml) olacak şekilde %10'luk NaOH çözeltisi kullanılarak 70°C'de 5 saat alkali işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen kalıntı, alkaliden arınmaya kadar etanol ve sıcak saf su ile yıkanmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, lignini uzaklaştırmak için, katı madde:sıvı oranı 1:25 (g/mL) olacak şekilde %80'lik asetik asit ve %65'lik nitrik asit karışımı (10:1; v/v) kullanılmış, daha sonra 100-110 °C'de yaklaşık 20 dk süre ile lif materyaline ağartma işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde elde edilen selüloz, etanol ve saf su ile süzüntü suyu nötr hale gelene kadar saf su ile yıkanmış ve 55 °C'de 12 saat süre ile kurutulmuştur.

3.2.4. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından mikrokristal selüloz üretimi

Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından MKS üretimi Xiang ve ark. (2016) tarafından belirtilen asit hidrolizi metodu modifiye edilerek kullanılmıştır. Bir önceki aşamada elde edilen selüloz, katı madde:sıvı oranı 1:15 (g/mL) olacak şekilde %60'lık sülfürik asit çözeltisi içeren reaksiyon balonuna ilave edilmiş ve ani sıcaklık değişikliklerinden kaçınmak için bu reaksiyon balonu su içeren bir behere daldırılmış şekilde manyetik karıştırıcı üzerinde sabit karıştırma hızında 1 saat boyunca 50°C'de asit hidrolizine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen MKS, süzüntü suyu nötr hale gelene kadar saf su ile yıkanmış ve 40°C'de 24 saat kurutulmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından selüloz ve MKS üretimi akış şeması

3.2.5. Mikrokrystal selülozun karakterizasyonu

3.2.5.1. Morfolojik karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM, ZEIS EVO 50, Carl Zeiss, Almanya) incelenmek üzere SEM staplarına yerleştirilen örneklerin üzerini iletkenliğin sağlanması için 50-100 nm kalınlığında ince bir iletken platin tabakası ile kaplanmıştır. Çok küçük bir alana odaklanmış yüksek enerjili elektronlar ile yüzeyin 15-20 kV hızlandırılmış voltajda taranması sonucu elde edilen görüntüler bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

3.2.5.2. Kristal yapı analizi

Örneklerin kristal yapısı, 40 kV çalışma voltajında, 30 mA akımda $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) çalışma şartlarında bir X-ışını difraktometresi (XRD, Ultima IV, Rigaku, Japonya) kullanılarak elde edilmiştir. Tarama açısı (2θ) $5-45^\circ$ aralığında ve artış miktarı $0.02^\circ/\text{dk}$ olarak seçilmiştir. Örneklerin kristalinite indeksi, Segal ve ark. (1959) tarafından belirlenen eşitlik (Eşitlik 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kristalinite indeksi} = \frac{I_{200} - I_m}{I_{200}} \times 100 \quad (3.1)$$

I_{200} : Ana pik olarak nitelendirilen kristal pikin maksimum yoğunluk değeri

I_m : Amorf pik olarak nitelendirilen pike ait yoğunluk değeri

3.2.5.3. Kimyasal yapı analizi

Örneklerin kimyasal yapısı ve değişimleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR spektroskopisi) (Shimadzu IR Tracer 100) kullanılarak $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve toplam 32 tarama ile oda sıcaklığında belirlenmiştir. Cihaz yazılımından elde edilen veriler OriginPro 8.5 programına aktararak örneklerin FTIR spektrumları çizilmiştir.

3.2.5.4. Termal analizler

Örneklerin termal stabilitesi, termogravimetrik analiz cihazı (TGA, DTG-60H, Shimadzu Corporation, Japonya) kullanılarak azot gazı altında (gaz akışı: 100 mL/dk) 10°C/dk sıcaklık artış hızıyla 25°C'den 600°C'ye ısıtılarak belirlenmiştir. Cihaz yazılımından elde edilen veriler OriginPro 8.5 programına aktararak örneklerin TGA ve DTG eğrileri çizilmiştir.

Örneklerin piroliz davranışını incelemek için DSC termogramları diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC 60, Shimadzu Corporation, Japonya) kullanılarak azot atmosferi altında (gaz akışı: 20 mL/dk) 10°C/dk sıcaklık artış hızıyla yaklaşık 25°C'den 600°C'ye ısıtılarak belirlenmiştir. Cihaz yazılımından elde edilen veriler OriginPro 8.5 programına aktararak örneklerin DSC eğrileri çizilmiştir.

3.2.5.5. Akış özellikleri

Örneklerin akış özellikleri Hausner oranı, Carr indeksi ve duruş açısı (angle of repose) değerleri hesaplanarak belirlenmiştir. Hausner oranı ve Carr indeksinin belirlenmesi için öncelikle örneğin yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri belirlenmiştir (Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3). Bu amaçla 5 g örnek (m_1) belirli bir yükseklikten 25 mL'lik dereceli bir silindire dökülmüş ve daha sonra okunan hacim (V_1) yığın yoğunluğunu (D_b) hesaplamak için not edilmiştir (Eşitlik 3.4). Ardından dereceli silindir düz bir zemine 1 dakikada 200 defa elle vurulmuş ve okunan hacim (V_2) sıkıştırılmış yoğunluğun (D_t) hesaplanması için not edilmiştir (Eşitlik 3.5).

$$D_b = \frac{m_1}{V_1} \quad (3.2)$$

$$D_t = \frac{m_1}{V_2} \quad (3.3)$$

$$\text{Hausner oranı} = \frac{D_t}{D_b} \quad (3.4)$$

$$\text{Carr indeksi} = \frac{D_t - D_b}{D_t} * 100 \quad (3.5)$$

Yığın açısını belirlemek için bir kağıt üzerine belirli bir yükseklikte (h) bir huni yerleştirilmiştir. Örnek, huninin alt bitiş noktasına ulaşınca kadar huni içerisinden belirli bir hızda dökülmüştür. Ardından kağıt üzerinde elde edilen örnek yığınının

etrafına bir daire çizilmiş ve bu yığının yarıçapı (r) bir metre ile ölçülerek belirlenmiştir. Elde edilen yığın yarıçapı (r) ve bilinen yükseklik (h) aşağıdaki eşitlikte yerine konularak yığın açısı hesaplanmıştır.

$$Yığın\ açısı\ (Angle\ of\ repose) = \tan^{-1} \frac{h}{r} \quad (3.6)$$

3.2.5.6. Su ve yağ tutma kapasitesi

Su ve yağ tutma kapasitesi Vioque ve ark. (2000) tarafından bildirilen yönteme göre belirlenmiştir. Bu amaçla su tutma kapasitesi için yaklaşık 1 g örnek (m_1) üzerine 10 mL saf su, yağ tutma kapasitesi için ise 10 mL ayçiçek yağı ilave edilerek 30 dk boyunca 5 dk aralıklar ile 30 sn boyunca vorteks yardımı ile karıştırılmıştır. Ardından elde edilen karışım oda sıcaklığında 30 dk boyunca bekletildikten sonra, 4000 rpm’de 30 dk süreyle santrifüj edilmiştir. Sıvı kısım ayrıldıktan sonra su veya yağ absorblayan örnek miktarı (m_2) belirlenmiştir. Sonuçlar g absorplanan su veya yağ/g örnek olarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$Su\ veya\ Yağ\ tutma\ kapasitesi\ (g/g) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (3.7)$$

3.2.5.7. Su aktivitesi

Su aktivitesi değeri elektronik su aktivite ölçüm cihazı (model 4TE, Aqualab, Decagon Devices Inc., Pullman, WA, ABD) kullanılarak 25°C’de belirlenmiştir.

3.2.5.8. Renk değerleri

Renk değerleri laboratuvar tipi masaüstü bir renk tayin cihazı (Color Quest, Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA 22,090, ABD) kullanılarak CIE Lab renk uzayı koordinatlarına göre belirlenmiştir. Bu koordinat sisteminde L, a^* ve b^* değerleri sırasıyla parlaklık (0-100), yeşillik(-)/kırmızılık(+) ve sarılık(+)/mavilik(-) ölçeklerini temsil etmektedir.

3.2.6. Fenolik maddelerin ekstraksiyonu

Badem yeşil dış kabuklarından fenolik maddelerin ekstraksiyon işleminde, Pinelo ve ark. (2004) ile Prgomet ve ark. (2019) tarafından önerilen metot, fıstık yeşil dış kabuklarından fenolik maddelerin ekstraksiyon işleminde ise Goli ve ark. (2005) tarafından önerilen metot, modifiye edilerek kullanılmıştır. Ekstraksiyon parametreleri ön deneme sonuçlarına göre modifiye edilmiştir. Bu amaçla örnek üzerine katı madde:çözücü oranı 1:50 (g/mL) olacak şekilde %90'lık etanol çözeltisi eklenerek 60 dk boyunca 65°C'de ultrasonik banyo (ISOLAB, 40 kHz, %100 tam güç) içinde ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrason destekli ekstraksiyon işlem normunun belirlenmesinde ön denemeler sonunda en iyi verimin elde edildiği parametreler esas alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra fenolik ekstrakt, 4000 rpm'de 5 dk santrifüj edilerek kalıntıdan ayrılmıştır. Ekstraksiyon prosedürü, aynı koşul altında kalıntı kullanılarak tekrarlanmış ve süpernatantlar birleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen fenolik ekstraktlar analizlere kadar -18 °C'de karanlıkta muhafaza edilmiştir.

3.2.7. Antioksidan kapasite tayin yöntemleri

3.2.7.1. DPPH radikali indirgeme metodu

DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikali indirgeme analizinde Alruwaih ve Yaylayan (2017) tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, 0.1 mL fenolik ekstrakt üzerine 3.9 mL DPPH (0.1 mM) çözeltisi eklenmiş ve karanlıkta 40 dk bekletilmiştir. Bekleme süresinin ardından örneklerin absorbansı 515 nm'de ölçülmüştür. Kontrol için örnek yerine 0.1 mL ekstraksiyon çözücüsü kullanılmış ve örnek için gerçekleştirilen diğer analiz adımları uygulanmıştır. Sonuçlar kurutulmuş örneğin gramı (µmol TE/g) başına µmol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAC) olarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(Abs_k - Abs_0)/Abs_k] * 100 \quad (3.10)$$

3.2.7.2. ABTS⁺ radikali indirgeme metodu

ABTS⁺ (2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)) radikali indirgeme analizinde van den Berg ark. (1999) tarafından geliştirilen yöntem esas alınmıştır. Bu amaçla, uygun konsantrasyonda etanolle seyreltilerek hazırlanan örnek ekstraktından 0.15 mL alınarak üzerine 2.25 mL 7 mM ABTS⁺ radikal solüsyonu eklenmiş ve 6 dk karanlıkta bekletme sonrasında UVvis spektrofotometrede 734 nm'de absorbans değeri okunmuştur. Kontrol için örnek yerine 0.15 mL ekstraksiyon çözücüsü kullanılmış ve örnek için gerçekleştirilen diğer analiz adımları uygulanmıştır. ABTS⁺ radikal giderme aktivitesinin yüzdesi aşağıda yer alan denklem (Eşitlik 3.11) kullanılarak hesaplanmıştır. ABTS⁺ inhibisyonuna (%) karşı Trolox konsantrasyonlarının standart eğrisi çizilmiş ve sonuçlar bu standart eğri kullanılarak kurutulmuş numunenin gramı (μmol TE/g) başına μmol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAK) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Inhibisyon (\%)} = [(Abs_k - Abs_0)/Abs_k] * 100 \quad (3.11)$$

3.2.7.3. Cu²⁺ iyonu indirgeme metodu

Apak ve ark. (2006) tarafından geliştirilen Cu²⁺ iyonu indirgeme metodu (CUPRAC yöntemi) modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, 1 mL 0.01 M bakır (II) klorür, 1 mL 7.5 mM etanolik neokuproin solüsyonu ve 1 mL 1 M amonyum asetat solüsyonu (pH:7) boş bir analiz tüpüne ilave edildikten sonra üzerine uygun konsantrasyonda etanolle seyreltilmiş örnek ekstraktından 0.2 mL ilave edilerek vorteks yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra son hacim ultra saf su ile 4.1 mL'ye ayarlanmıştır. Bu karışım 30 dk oda sıcaklığında karanlıkta inkübe edildikten sonra örneklerin absorbansı 450 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Kontrol için örnek yerine 0.2 mL ekstraksiyon çözücüsü kullanılmış ve örnek için gerçekleştirilen diğer analiz adımları uygulanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAK) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Antioksidan kapasite } (\mu\text{mol TE/g}) = \frac{Abs}{\varepsilon} * \frac{Vt}{Vf} * SF * \frac{Ve}{m} \quad (3.12)$$

Abs: 450 nm'de okunan absorbands

ϵ : Troloks molar sönme katsayısı (16.700 L/mol.cm)

V_t : Toplam hacim (mL)

V_f : Analizde kullanılan fenolik ekstraktın hacmi (0.2 mL)

SF: Seyreltme faktörü

V_e : Ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (mL)

m: Ekstraksiyonda kullanılan örnek miktarı (g)

3.2.7.4. Fe^{+3} iyonu indirgeme metodu

Fe^{+3} iyonu indirgeme metodu (FRAP analizi) için Benzie ve Strain (1996) tarafından geliştirilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, öncelikle 30 mM asetat çözeltisi, 10 mM 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin ve 20 mM demir(III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 10:1:1 (mL:mL:mL) çözeltileri FRAP çalışma solüsyonu elde etmek için karıştırılmıştır. Ardından 0.15 mL uygun konsantrasyonda etanolle seyreltilerek hazırlanan örnek ekstraktı üzerine 2.85 mL FRAP çalışma çözeltisi ilave edilerek 37°C'de 30 dk karanlıkta bekletilmiştir. Kontrol olarak örnek yerine 0.15 mL ekstraksiyon çözücüsü kullanılmıştır. Süre sonunda absorbands 593 nm'de ölçülmüş ve sonuçlar kurutulmuş numunenin gramı (μ mol TE/g) başına μ mol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAK) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(Abs_0 - Abs_k) / Abs_0] * 100 \quad (3.13)$$

3.2.8. Metal şelatlama aktivitesi

Metal şelatlama aktivitesi, Kaska ve ark. (2018) tarafından önerilen yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 1 mL fenolik ekstrakt (1 mg/mL), 3.2 mL ultra saf su ve 0.1 mL 2 mM $FeCl_2$ çözeltisi boş bir analiz tüpüne ilave edilerek vorteks yardımıyla karıştırılmıştır. Ardından bu karışımın üzerine 0.2 mL 5 mM ferrozin çözeltisi eklendikten sonra oda sıcaklığında 10 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda absorbands 562 nm'de ölçülmüş, sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Metal şelatlama aktivitesi (\%)} = [(Abs_k - Abs_0) / Abs_k] * 100 \quad (3.14)$$

3.2.9. Toplam fenolik madde miktarı

Toplam fenolik madde miktarı analizinde Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen Folin-Ciocalteu yöntemi esas alınmıştır. Bu amaçla uygun oranda seyreltilmiş 0.3 mL fenolik ekstrakt üzerine sırasıyla 1.5 mL 10 kat seyreltilen Folin-Ciocalteu çözeltisi ve 1.2 mL %7.5'lik Na_2CO_3 çözeltisi eklenmiş ve bu karışım 2 saat karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda absorbans 765 nm'de ölçülmüş ve sonuçlar kurutulmuş numunenin gramı başına mg Gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak ifade edilmiştir.

3.2.10. Fenolik bileşiklerin dağılımı

Fenolik madde kompozisyonu, LC-MS/MS (Nexera UHPLC modeli, Shimadzu, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz iki adet pompa (LC-20AD), degaser (DGU-20A3R), kolon fırını (CTO-10ASVP) ve autosampler (SIL-20AC) ekipmanlardan oluşmaktadır. Analizde C-18 Intersil ODS-4 (2.1mm x 50mm, partikül boyutu: 2µm) analitik kolon kullanılmıştır. Analiz için enjeksiyon hacmi 2 µL, akış hızı 0.3 mL/dk ve kolon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. Mobil faz A (Su, %0.1 Formik asit) ve B (Metanol, %0.1 Formik asit) olmak üzere iki fazlı gradient elüsyon formu 0.3 ml/dk akış hızında kullanılmıştır. Program koşulları; 0-4 dk %95 A ve %5 B, 4-7 dk %5 A ve %95 B, 7-7.01 dk %5 A ve %95 B ve 7.01-12 dk %95 A ve %5 B olacak şekilde belirlenmiştir. Elektrosprey iyonizasyon (ESI) arayüzü ile MS tespiti için Shimadzu LCMS-8030 model üçlü tandem dört kutuplu kütle spektrometresi kullanılmıştır. ESI hem pozitif hem de negatif modda çalıştırılmıştır. Yüksek saflıkta azot, sırasıyla 3 L/dk ve 15 L/dk'lık akış hızında nebulize edici ve kurutucu gaz olarak kullanılmıştır.

3.2.11. Ekstraksiyon verimi

Ekstraksiyon verimi, Zhang ve ark. (2007) tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Analiz, fenolik ekstraktın rotary evaporatör (Hei-VAP Advantage, Heidolph, Almanya) yardımı ile vakum altında 60°C'de kuruyana kadar

çözücüsünün buharlaştırılması ve daha sonra 105°C'de etüvde (WiseVen, Wisd Laboratory Instruments, Kore) sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutulması esasına dayanmaktadır. Ekstraksiyon verimi, 100 g hammaddeden elde edilen ham ekstraktların ağırlığı (g) olarak ifade edilmiştir.

3.2.12. Antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristalin selüloz üretimi

Yağlı tohumların yeşil dış kabuklarından elde edilen fenolik ekstrakt (FE), yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından elde edilen MKS üzerine rotary evaporatör balonu içerisinde 40°C'de vakum altında bağlanmış ve ardından 40°C'de etüvde (WiseVen, Wisd Laboratory Instruments, Kore) sabit ağırlığa ulaşınca kadar kurutulmuştur. Üretim fenolik ekstrakt:MKS oranı 1:1 (g/g) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.13. Antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristalin selülozun karakterizasyonu

Yukarıda belirtilen yöntemle üretilen AZMKS örneklerinin karakterizasyonunda, bölüm 3.2.5, 3.2.7, 3.2.8 ve 3.2.9'da belirtilen yöntemler kullanılmıştır.

3.2.14. Mayonez üretimi

Mayonez örnekleri kütlece %65 ayçiçek yağı, %4 yumurta sarısı tozu, %17 su, %8 sirke, %5 şeker ve %1 tuz içerecek şekilde mutfak tipi bir el mikseri (Tefal Mastermix, İstanbul, Türkiye) kullanılarak üretilmiştir. Mayonez üretiminin deneysel tasarımı Çizelge 3.1'de verilmiştir. Üretilen mayonez örnekleri 80 mL'lik cam kavanozlarda doldurularak 25°C'de karanlık ortamda 56 gün süre ile depolanmıştır. Üretimler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Mayonez üretiminin deneysel tasarımı

Antioksidan	Konsantrasyon (%)	Ürün adı
-	-	Kontrol
BHT	0.02	BHT-M (Pozitif kontrol I)
α -tokoferol	0.02	α -tokoferol-M (Pozitif kontrol II)
EDTA	0.075	EDTA-M (Pozitif kontrol III)
	0.2	%0.2 BB-AZMKS-M
BB-AZMKS	0.4	%0.4 BB-AZMKS-M
	0.6	%0.6 BB-AZMKS-M
FF-AZMKS	0.2	%0.2 FF-AZMKS-M
	0.4	%0.4 FF-AZMKS-M
	0.6	%0.6 FF-AZMKS-M

3.2.15. Mayonezde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizler

Mayonez örneklerinden yağ ekstraksiyonunda Raikos ve ark. (2016) tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. İlk olarak örnekler 50 mL'lik boş santrifüj tüplerine aktarıldıktan sonra -24 °C'de 24 saat dondurulmuş ve 25°C'de 2 saat çözünmesi için bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığında 10.000 rpm'de 10 dk santrifüj edilerek emülsiyonun kırılması sağlanmıştır. Bu işlem tekrarlanarak mayonez örneklerinden yağ fazının ayrılması sağlanmıştır. Bu şekilde ayrılan yağ fazı, lipid oksidasyonunun tespiti için analizlere kadar -24°C'de saklanmıştır.

Mayonez örneklerinde depolama süresinin 1., 14., 28., 42. ve 56. günlerinde lipid oksidasyonunun tespiti için peroksit değeri, tiyobarbitürik asit değeri ve indüksiyon süresi ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.15.1. Peroksit değeri

Peroksit değeri analizinde Uluslararası Sütçülük Federasyonunu (International Dairy Federation, IDF) tarafından önerilen metot (IDF, 1991) ve AOAC tarafından önerilen metot (AOAC, 2000) kullanılmıştır.

3.2.15.2. Tiyobarbitürik asit

Tiyobarbitürik asit (TBA) değeri AOAC (1990) metoduna göre belirlenmiştir.

3.2.15.3. İndüksiyon süresi

İndüksiyon süresi Ransimat cihazı (Rancimat 743, Metrohm, Herisau, İsviçre) kullanılarak belirlenmiştir. Yaklaşık 3.2 g yağ numunesi cihazın örnek tüpüne tartıldıktan sonra 120°C'de 20 L/saat hava akış hızında cihazın değerlendirme programı (Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) yardımıyla ölçülmüştür. İndüksiyon süresinin değerlendirilmesinde duyarlılık için varsayılan değer 1 µS/cm'dir.

3.2.16. Mayonez örneklerinin bazı fizikokimyasal, tekstürel ve duyuşal özelliklerinin belirlenmesi

Mayonez örneklerinde depolama periyodunun 1., 28. ve 56. günlerinde aşağıda belirtilen analizler yapılmıştır.

3.2.16.1. pH değeri

Örneklerin pH değeri, 20±0.5°C sıcaklıkta pH metre (Model HQ40d, Hach Company) kullanılarak ölçülmüştür (Khalil ve Mansour, 1998).

3.2.16.2. Renk değerleri

Mayonez numunelerinin renk değerleri, Hunterlab renk cihazı (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA 22090, ABD) kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.16.3. Viskozite

Mayonez örneklerinin viskozitesi, 50 rpm'de 5 numaralı ölçüm probu (No. 5) kullanılarak viskozimetre cihazı (Brookfield DV-II +, ABD) kullanılarak 25°C'de ölçülmüştür. Okumalar ölçümün 10. saniyesinde kaydedilmiştir.

3.2.16.4. Tekstürel özellikler

Mayonez numunelerinin tekstürel özellikleri geri ekstrüzyon (back extrusion) yöntemine dayalı olarak $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de tekstür cihazı (TA-XT2 Stable Micro System Ltd., UK) kullanılarak belirlenmiştir. Analizde disk prop (çap: 30 mm, TA-30A), 1 mm/s test hızıyla numunenin 30 mm derinliğine batacak şekilde ayarlanmıştır. Diğer çalışma koşulları; tetikleme kuvveti 10 g, ön test hızı ve son test hızı 10 mm/s olarak ayarlanmıştır. Testler standart bir cam kavanozda (50 mm çap) gerçekleştirilmiştir.

3.2.16.5. Yağ asidi bileşimi

Mayonez numunelerinin yağ asidi bileşimi, ISO 12966–2:2011 prosedürüne göre mayonezin yağ fazında belirlenmiştir. Analizden önce numuneler, esterleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Yağ asidi bileşimi, kapiler kolonda (HP-88, Hewlett Packard, 60 m, 0.25 mm iç çap, 0.20 μm film kalınlığı), alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi (GC Thermo Quest Trace GC 2000 Series; Oshawa, Kanada) kullanılarak analiz edilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250°C ve 280°C olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak sabit bir akışta (1.6 mL/dk) helyum kullanılmıştır. Gaz kromatografisi için çalışma koşulları; Enjeksiyon modu/hacim: Bölünmüş (1/50)/1 μL , sıcaklık 250°C , H_2 :Hava: N_2 =33:370:30 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Başlangıçta fırın sıcaklığı 1 dk boyunca 100°C olarak ayarlanmış, ardından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ artışla 180°C 'ye yükseltilmiş, ardından $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ artışla 220°C 'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dk tutulmuştur.

3.2.16.6. Duyusal değerlendirme

Mayonez örneklerinde tat, kıvam, ağızda bıraktığı his, koku, görünüm ve toplam kabul edilebilirlik parametrelerini değerlendirmek için duyusal değerlendirme formu hazırlanmıştır (EK 6). Örnekler ağız kapaklı cam kavonozlarda servis edilmiştir. Sekiz eğitimli panelist, mayonez örneklerini 9 noktalı hedonik skalaya göre değerlendirmiştir (1: 'Hiç beğenmedim', 5: 'Ne beğendim ne de beğenmedim' ve 9: 'Aşırı derecede beğendim'). Örnekler arası geçişlerde duyusal kalıntıyı azaltmak için su ve sade galeta ile servis edilmiştir. Çalışmada yer alan duyusal değerlendirme Üniversitenin Sosyal ve Beşeri Bilimler Araştırma Etik Kurulu tarafından 2021/27

protokolü uyarınca onaylanmıştır.

3.2.17. Mayonez örneklerinin emülsiyon özelliklerinin belirlenmesi

3.2.17.1. Emülsiyon mikroyapısının incelenmesi

Mayonez örnekleri 40x'lık objektif yardımıyla ışık mikroskopunda (Leica Microsystems, Wetzlar, Almanya) incelenmiştir. Bu işlem için lam üzerine bir damla mayonez numunesi eklendikten sonra lamel ile kapatılmıştır. Düzgün kalınlık elde edildikten sonra mikroskopta net görüntü elde edilmiş ve LAS-EZ yazılımı (Leica Microsystems, Wetzlar, Almanya) yardımıyla görüntüler elde edilmiştir.

3.2.17.2. Emülsiyon stabilitesinin belirlenmesi

Mayonez örneklerinde emülsiyon stabilitesinin (ES) tespiti amacıyla Phuah ve ark. (2016) tarafından önerilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla yaklaşık 5.0 ± 0.5 g örnek 15 mL'lik bir santrifüj tüpüne doldurulmuş ve 50°C'de su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Süre sonunda 4000 rpm'de 20 dk santrifüj edilerek ayrılan yağ fazı tartılmış ve aşağıdaki eşitliğe göre ES hesaplanmıştır.

$$\text{Emülsiyon stabilitesi (\%)} = \frac{\text{Kalan emülsiyon ağırlığı}}{\text{Emülsiyonun başlangıç ağırlığı}} \times 100 \quad (3.15)$$

3.2.18. İstatistiksel analizler

Çalışmadan elde edilen veriler tek/çift yönlü ANOVA kullanılarak analiz edilmiş ve önemli çıkan ortalamalar arasındaki farklılık Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılarak test edilmiştir. İstatistiksel analizlerde MINITAB 17.0 paket programı (Minitab, State College, Pa) kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Badem ve Fındık Odunsu Dış Kabuklarının Bileşimi

Çalışmada kullanılan yağlı tohumların odunsu dış kabuklarına ait kimyasal bileşim sonuçları Çizelge 4.1’de yer almaktadır. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarının kimyasal bileşimi genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere 3 ana polimerden oluşmaktadır. Bu bileşiklerin hammaddedeki dağılımı, elde edilecek MKS'nin ekstraksiyon verimi, geometrik boyutları ve mekanik özellikleri açısından önemlidir. Badem odunsu dış kabuklarının bileşimine benzer sonuçlara, Pirayesh ve Khazaeian (2012), Li ve ark. (2018) ve Nabais ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmalarda rastlanmıştır. Pirayesh ve Khazaeian (2012) badem odunsu dış kabuğunun ahşap esaslı kompozit malzemesinde biyo-atık kaynağı olarak kullanılmasını araştırdıkları çalışmada badem kabuğunun %32.7 lignin, %29.1 α -selüloz ve %64.3 holoselülozdan oluştuğunu, Li ve ark. (2018) badem odunsu dış kabuğunun bileşimini araştırdıkları çalışmada kabuğun %29.54 lignin, %38.47 selüloz ve %28.82 hemiselülozdan oluştuğunu, Nabais ve ark. (2011) ise badem odunsu dış kabuğundan aktif karbon üretimini araştırdıkları çalışmada kabuğun %24.8 lignin, %32.5 selüloz ve %25.5 hemiselülozdan oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan fındık odunsu dış kabuklarının bileşimine benzer sonuçlara, Haykiri-Acma ve Yaman (2009) tarafından yapılan çalışmada rastlanmıştır. Bu çalışmada araştırmacılar, fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen pirolitik kömürün morfolojisi üzerinde ısıtma hızının etkisini araştırmış ve fındık odunsu dış kabuğunun bileşimini %51.5 lignin, %38.6 holoselüloz ve %22.9 α -selüloz olarak bildirmişlerdir. Demirbas (2008) fındık odunsu dış kabuğundan biyodizel üretimini araştırdıkları çalışmada kabuğun %42.7 lignin, %30.1 hemiselüloz ve %26.9 selüloz içerdiğini bildirmiştir. Kocaman ve Ahmetli (2020) lignoselülozik fındık kabuğu atıklarından yeni sentezlenmiş biyo-bazlı epoksi kompozit üretimini araştırdıkları çalışmada kabuğun bileşimini %46.7 lignin, %21.65 hemiselüloz ve %26.86 selüloz olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1. Badem ve fındık odunsu dış kabuklarının bileşimi

Örnek adı	Lignin (%)	α -selüloz (%)	Hemiselüloz (%)
Badem odunsu dış kabuğu	28.45±0.40	30.62±0.51	24.46±0.64
Fındık odunsu dış kabuğu	41.39±0.01	38.51±0.98	23.60±4.55

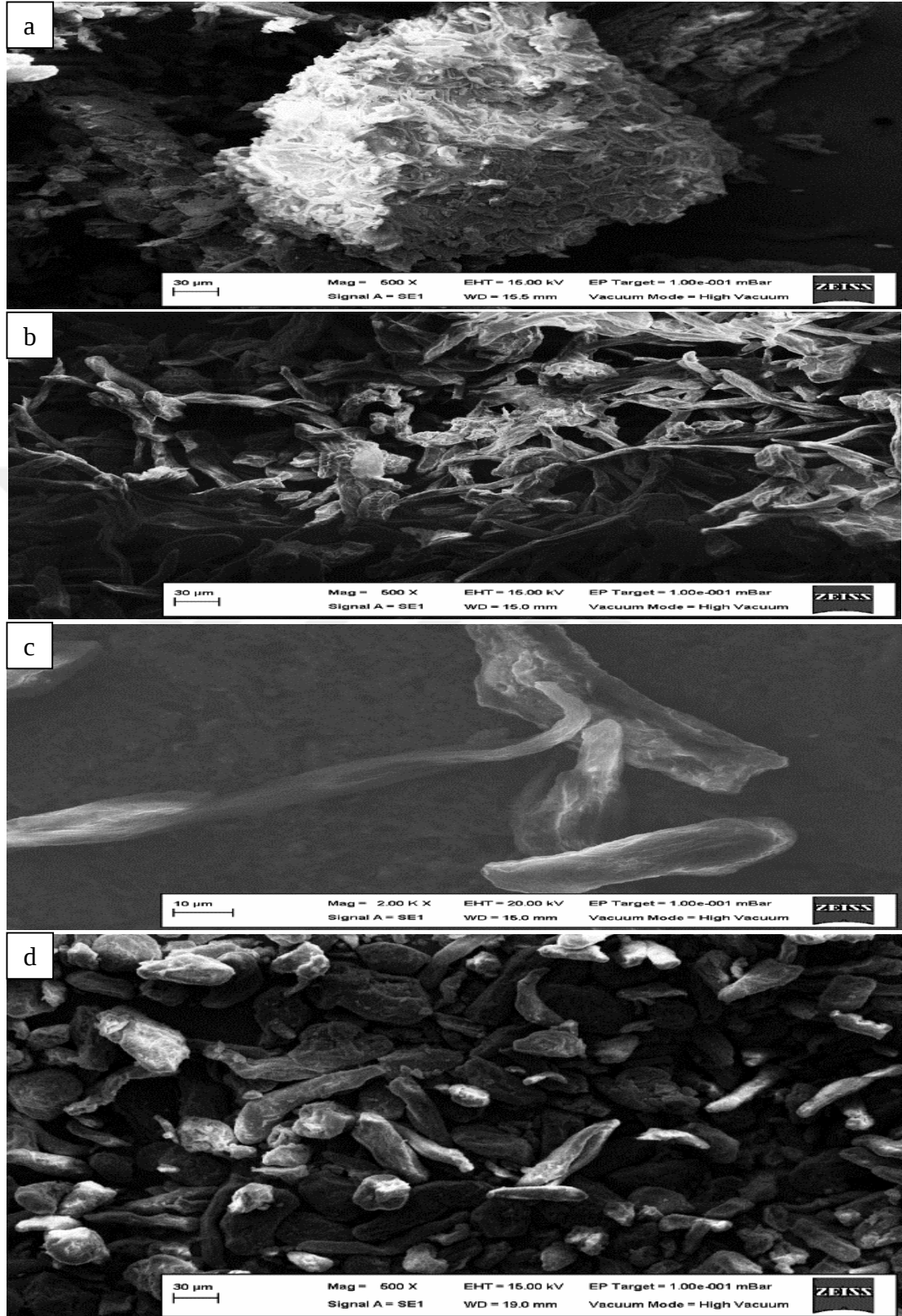
4.2. MKS ve AZMKS'nin Karakterizasyonu

Ön deneme çalışmalarında yağlı tohumların yumuşak kabukları kullanılarak elde edilen fenolik ekstraktların antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik madde miktarı araştırılmış ve bu özellikler açısından en yüksek değerlere sırasıyla fıstık, badem ve fındık yumuşak dış kabuk ekstraktlarında ulaşılmıştır. Bu nedenle çalışmada fenolik ekstrakt kaynağı olarak fıstık ve badem yumuşak dış kabuklarının kullanılmasına karar verilmiştir. Yağlı tohumların odunsu dış kabuklarından MKS elde edilmesinde ise üretim kolaylığı ve verimi göz önünde bulundurularak badem ve fındık odunsu dış kabuklarının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu değerlendirmeler neticesinde çalışmanın maliyeti ve kapsamı göz önünde bulundurularak çalışmanın ilk aşamasında badem yumuşak dış kabuklarından elde edilen fenolik ekstrakt (BY-FE), badem odunsu dış kabuklarından elde edilen MKS (B-MKS) üzerine bağlanarak antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (BB-AZMKS) elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise fıstık yumuşak dış kabuklarından elde edilen fenolik ekstrakt (FS-FE), fındık odunsu dış kabuklarından elde edilen MKS (FN-MKS) üzerine bağlanarak diğer antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (FF-AZMKS) elde edilmiştir.

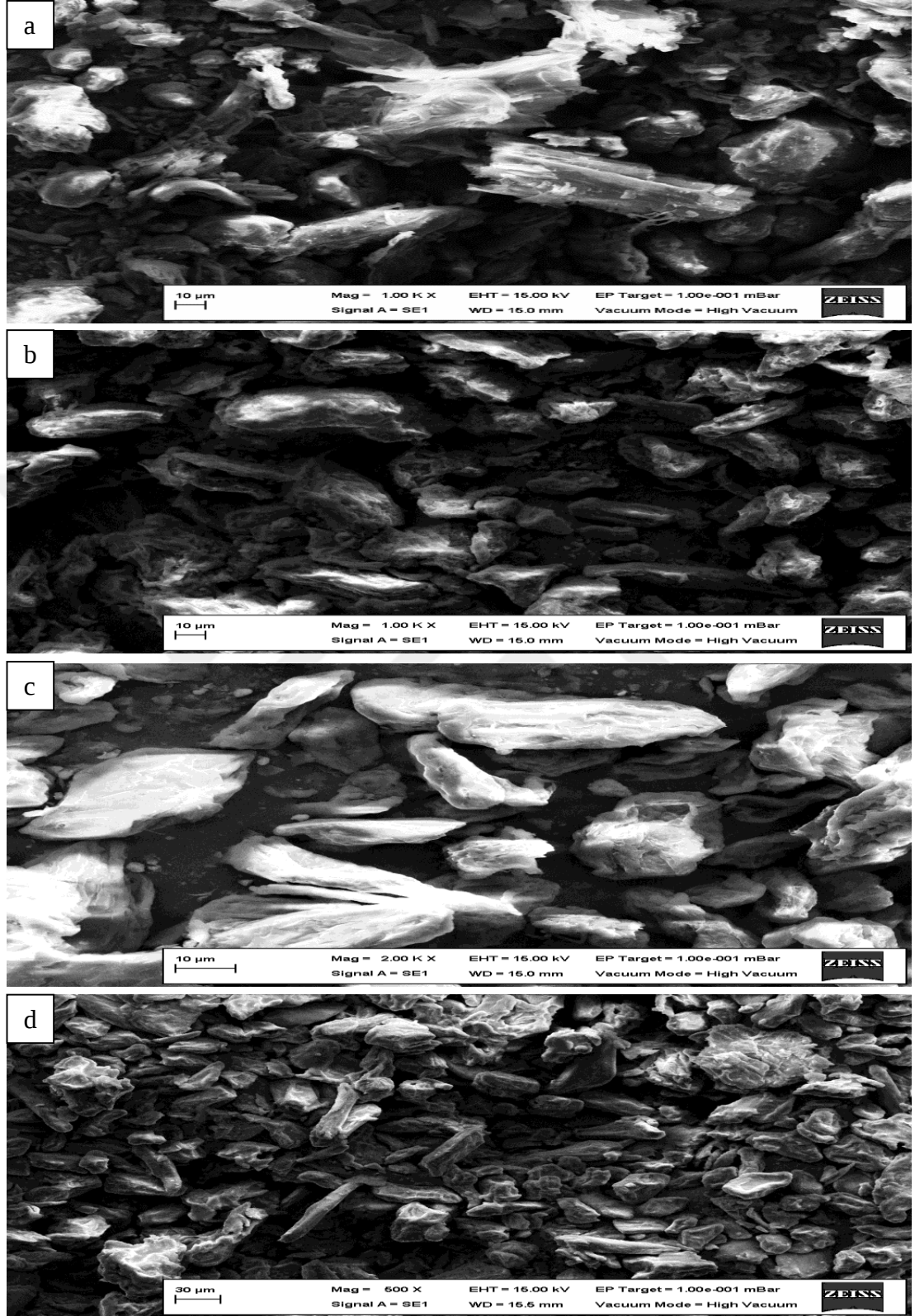
4.2.1. Morfolojik karakterizasyon

Morfolojik karakterizasyon, üretim tekniğinin boyut ve yapı üzerindeki etkinliğini gözlemlemek açısından önemlidir. Bu amaçla badem ve fındık ham kabuk materyalleri ve uygulanan adımlardan sonra elde edilen toz materyaller taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Badem odunsu dış kabuğunun işlem görmemiş hali (BK), badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (B-S), badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (B-MKS) ve badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloza (BB-

AZMKS) ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.1’de sunulmuştur. Fındık odunsu dış kabuğunun işlem görmemiş hali (FN), fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (FN-S), fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (FN-MKS), fındık ile fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloza (FF-AZMKS) ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ise Şekil 4.2’de sunulmuştur. Hemiselüloz, lignin, pektin ve fenolik bileşikler gibi diğer ekstrakte edilebilir bileşiklerin varlığından dolayı işlenmemiş badem ve fındık odunsu dış kabuklarının yapılarında bazı granüller ve lifli yapılar gözlemlenmiş ve bu durum bu ürünlere ait görüntülerde düzensiz ve karmaşık bir yapının görülmesine neden olmuştur (Şekil 4.1a ve Şekil 4.2a). Mumsu-yapışkan maddelerin uzaklaştırılması, alkali ve ağartma işlemlerinin uygulanması ile odunsu dış kabuklardan elde edilen ham selüloz görüntülerinde nispeten homojen bir yapının gözlemlenmesi uygulanan işlemlerin selüloz izolasyonunda etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1b ve Şekil 4.2b). Asit hidrolizinden sonra elde edilen mikrokristal selüloz örneklerinde lif demeti yapısının bozulduğu ve lif boyutunun mikro ölçekli çubuk benzeri kristal yapıya ulaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1c ve Şekil 4.2c). Asit hidrolizi sırasında kullanılan asit, selülozun kristal bölgelerine kıyasla amorf bölgelerine daha çok etki ederek kristallığın artmasını sağlamaktadır. Bu durum, selülozun kristal bölgelerindeki Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarının asit etkileşimine karşı yüksek direnç göstermesinden kaynaklanmaktadır (Collazo-Bigliardi ve ark., 2018). Fenolik ekstraktın mikrokristal selüloza bağlanmasından sonra ise granül benzeri yapılar dışında çoğunlukla düzensiz çubuk benzeri yapılar gözlemlenmiştir (Şekil 4.1d ve Şekil 4.2d). Bu oluşumlar, fenolik ekstraktın MKS’ye bağlanması esnasında hidrojen bağının güçlü kohezyon etkisiyle MKS'nin agregrasyonuna yol açtığı ve dolayısıyla da kristal yapıların daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu (BK), b: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (B-S), c: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (B-MKS), d: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (BB-AZMKS)



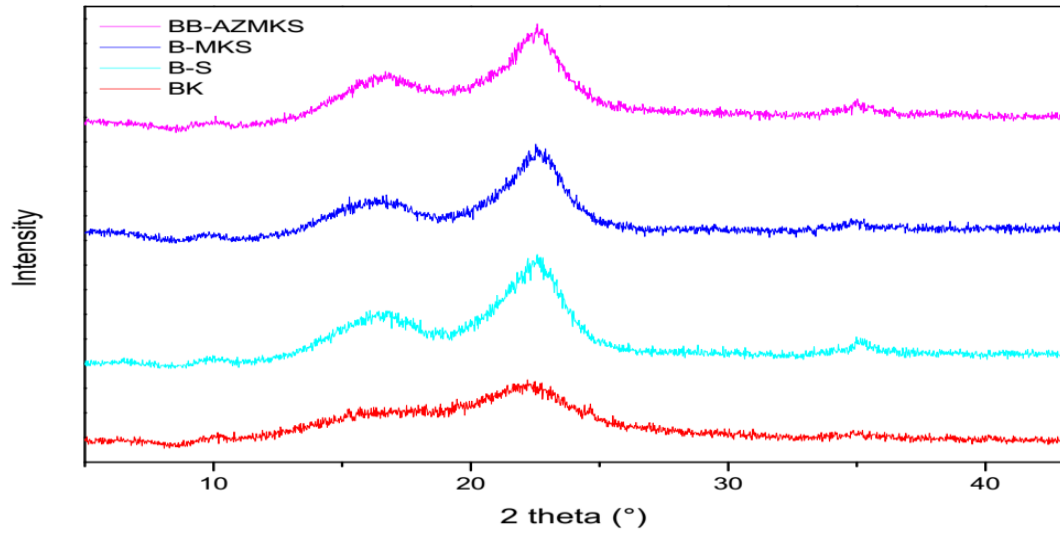
Şekil 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu (FN), b: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz (FN-S), c: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz (FN-MKS), d: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz (AZMKS-FF)

4.2.2. Kristal yapı analizi

X-ışını difraktometresi (XRD) analizi, malzemelerin kristallliğini belirlemede uzun süredir yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir (Sisson, 1933; Ahvenainen ve ark., 2016). Bu metot, analiz edilecek numunenin üzerine çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-ışınlarının gönderilmesi sonucu numunenin kendine özgü atomik dizilimine bağlı olarak yapılarında bulunan kristal fazın bu ışınları kırması ve yansıtması esasına dayanmaktadır. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS ait XRD diyagramları Şekil 4.3'te, FN, FN-S, FN-MKS, FF-AZMKS ait XRD diyagramları ise Şekil 4.4'te verilmiştir.

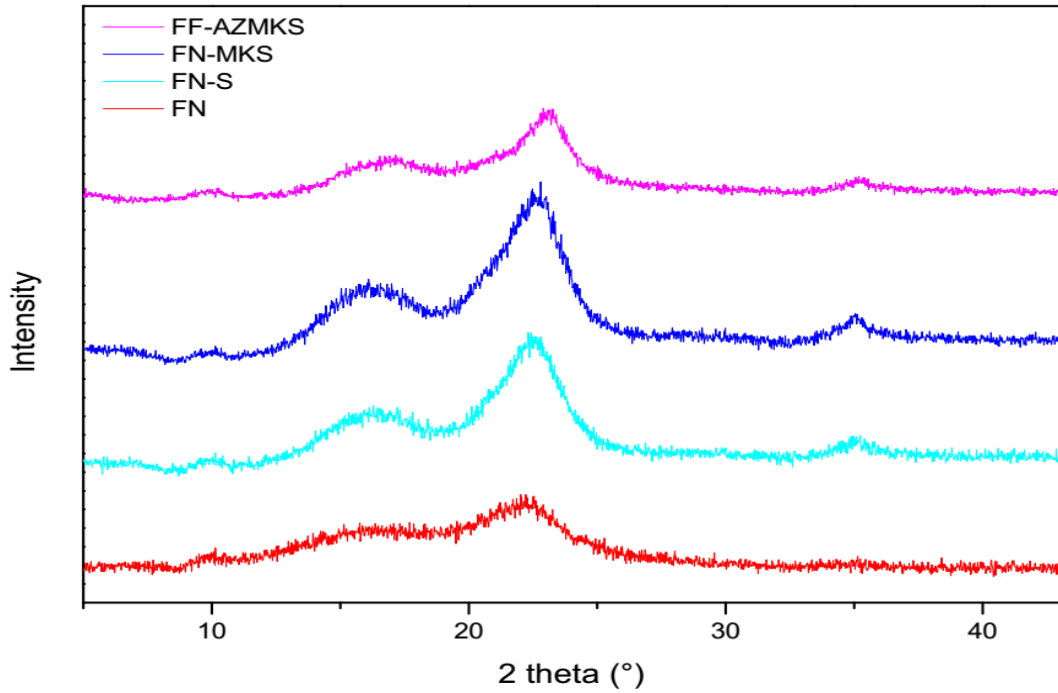
Tüm XRD difraktogramlarında yaklaşık olarak $2\theta = 16.5^\circ$, 22.5° ve 35° civarında doğal selüloz veya selüloz I polimorflarına atfedilen üç ana pik gözlemlenmektedir (Merci ve ark., 2015; Liu ve ark., 2018). Çalışmada kullanılan BK ve FN'ye ait XRD diyagramlarında bulunan piklerin; selüloz, MKS ve AZMKS diyagramlarında bulunan piklere oranla daha geniş olduğu ve yoğunluk (intensity) değerlerinin daha düşük pikler olduğu görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4). Bu durumun işlenmemiş hammaddelerin yapısında selüloz ile birlikte bulunan ve genellikle amorf yapı sergileyen lignin, hemiselüloz ve pektin gibi selülozik olmayan bileşiklerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Ünver ve Çelik, 2021). Bu bileşiklerin mumsu-yapışkan giderme, alkali ve ağartma işlemleri ile uzaklaştırılması sonucunda selüloz örneklerine ait XRD piklerinin daha keskin ve daha dar bir hale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Selülozun amorf bölgesinde bulunan glikozidik bağlar mineral asitlerin nüfuz etmesi için daha erişilebilir durumdadır. Bu nedenle asit hidrolizinin selüloz yapısındaki kristallerin serbest kalarak kristallığın artmasına neden olduğu ve aynı zamanda lignin kalıntılarının uzaklaştırılmasını sağladığı bildirilmiştir (Kian ve ark., 2017). Kristalinitedeki bu artış, çalışmada kullanılan badem ve fındık odunsu dış kabuklarından elde edilen MKS'ye ait XRD diyagramlarında gözlemlenmiştir. BK, B-S ve B-MKS örneklerine ait kristalinite indeks değerleri sırasıyla %45.51, %68.81 ve %71.30 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada elde edilen B-MKS'nin kristalinite indeks değeri, pomelo kabuğundan izole edilen MKS'ye (%40.53) kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Liu ve ark., 2018). Bununla birlikte literatürde çeşitli kaynaklardan elde

edilen MKS örneklerinin B-MKS'nin kristalinite indeks değerine göre daha yüksek kristalinite indeks değerine sahip olduğu bildirilmiştir. Adel ve ark. (2011) pirinç ve fasulye kabuklarından elde edilen MKS'nin kristalinite indeks değerlerinin %82 ve %92 olarak bildirmişlerdir. Haafiz ve ark. (2013) yağ palmyesi boş meyve salkımından elde ettikleri MKS'nin kristalinite indeksi değerini %87 olarak bildirilmişlerdir. Kristalinite indeks değerlerinde görülen bu farklılıkların, hammaddenin tabiatından ve MKS üretim prosedüründen kaynaklanabileceği düşünülmektedir. BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlanmasıyla kristalinite indeks değeri %13.65 oranında azalarak %61.57'ye gerilemiştir. Öte yandan FN, FN-S ve FN-MKS örneklerinin kristallik indeksi sırasıyla %42.07, %67.13 ve %70.19 olarak hesaplanmıştır. Literatürde FN-MKS örneğinin kristalinite indeks değerine benzer sonuçlara yer verilmiştir. Merci ve ark. (2014) soya fasulyesi kabuklarından elde edilen MKS'nin kristallik indeks değerini %70, Hussin ve ark. (2016) palmye yağı yapraklarından elde edilen MKS'nin kristalinite indeks değerini %71 olarak bildirmişlerdir. FS-FE'nin FN-MKS üzerine bağlanmasıyla kristalinite indeks değeri %10.14 oranında azalarak %63.07'ye gerilemiştir. Ayrıca AZMKS örneklerine ait XRD diyagramının, MKS örneklerine ait XRD diyagramına benzer olması kullanılan adsorbanın nihai ürünün kristallik yapısından esas olarak sorumlu olduğunu göstermiştir.



BK: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu; B-S: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; B-MKS: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; BB-AZMKS: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Şekil 4.3. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait XRD diyagramları



FN: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu; FN-S: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; FN-MKS: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; FF-AZMKS: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

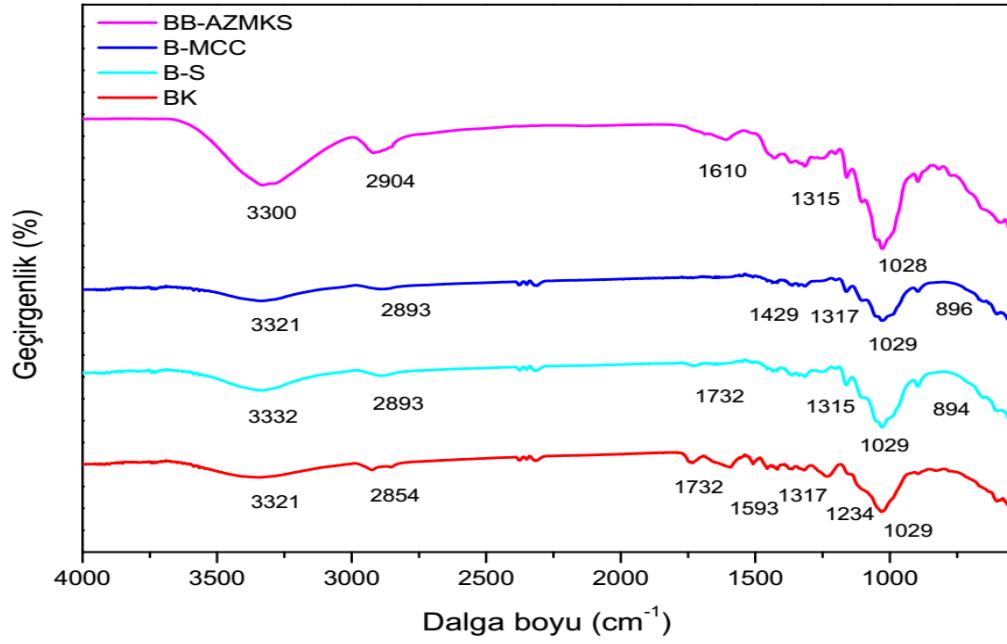
Şekil 4.4. FN, FN-S, FN-MKS, FF-AZMKS örneklerine ait XRD diyagramları

4.2.3. Kimyasal yapı analizi

FTIR spektroskopisi, maddelerin kimyasal yapısının aydınlatılması ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılan hassas ve hızlı olduğu kadar ucuz, güçlü ve güvenilir bir tekniktir (Trache ve ark., 2016). Bu tekniğin esası, bir molekül içindeki belirli kimyasal bağ kümelerinin titreşimiyle ve dönme hareketleriyle ilişkili frekanslarda kızılötesi ışınların soğurulmasına dayanmaktadır. Ancak kızılötesi ışınların soğurulması için karakterize edilecek madde içerisindeki moleküllerin dipol momentinde net bir değişikliğin olması gerekmektedir. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin ve hammaddelerin kimyasal yapısı karşılaştırılmalı olarak FTIR Spektrofotometresi kullanılarak yapılmış ve elde edilen spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da sunulmuştur.

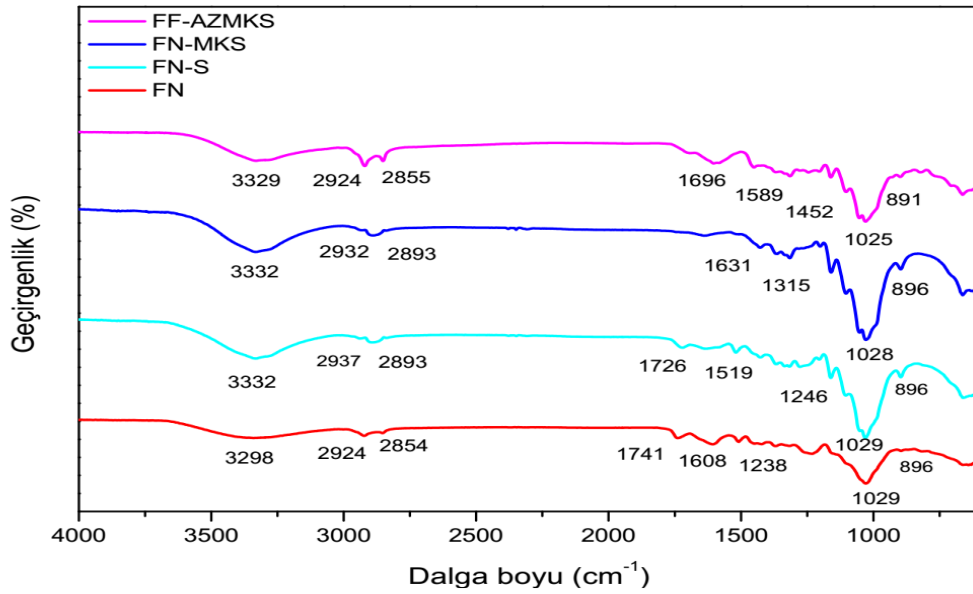
Tüm örneklerin FTIR spektrumlarında $3290-3340\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarında görülen geniş absorpsiyon bantları hidroksil (-OH) gruplarının gerilmesine ait titreşimler olarak nitelendirilmektedir (Oluwasina ve ark., 2014). Badem kabuğu ile ilgili yapılan çalışmada hidroksil grubu piklerinin yoğunluğu, alkali ve ağartma işlemlerinden sonra azalırken, asit hidroliz işlemi sonrasında artmıştır. Fındık kabuğuyla ilgili yapılan çalışmada ise hidroksil grubu piklerinin yoğunluğu; alkali, ağartma ve asit hidrolizinden sonra azalmıştır. Bu durumun elde edilen MKS ürünlerinin nem içeriğindeki farklılıktan veya asit hidrolizi işlemi ile selüloz zincirlerinin yapısında meydana gelen farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Ünver ve Çelik, 2021). Fenolik ekstraktların MKS üzerine bağlanmasından sonra ise hidroksil grubu piklerinin yoğunluğunda azalma gözlemlenmiştir. $2850-2905\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan pikler, selüloz, hemiselüloz, lignindeki metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilmesi olarak nitelendirilmektedir (Bodirlau ve Teaca, 2009; Haafiz ve ark., 2013). Fındık kabuğuyla ilgili yapılan çalışmada bu bölgede birbirine yapışık iki pik görülürken, badem kabuğuyla ilgili yapılan çalışmada bu bölgede BK’ye ait FTIR spektrumunu haricinde tek bir pik gözlemlenmiştir. Bu bölgedeki spektrumlarda 2854 cm^{-1} ’den 2893 cm^{-1} ’e doğru dalga boyunda gözlemlenen kaymanın, uygulanan işlemlerle kristalinite indeksindeki artışa atfedilebileceği bildirilmiştir (Trache ve ark., 2014). $1740-1726\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu

civarında görülen pikler, hemiselülozun konjuge olmayan ketonlar, karboniller ve ester gruplarında C=O gerilmesine (Bodirlau ve Teaca, 2009; Xiang ve ark., 2016) veya lignin ve hemiselülozun ferulik ve p-kumarik asidindeki karboksilik asitlerin ester bağlantısına atfedilmektedir (Tarchoun ve ark., 2019). Genel olarak bu bölgedeki piklerin yoğunluğunun hammadde kaynağından MKS'ye doğru azalarak kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum MKS üretiminde uygulanan işlemlerin hammaddeden lignin ve hemiselülozu uzaklaştırmada etkili olduğunun ve selülozun saflığının uygulanan işlemler ile giderek arttığının bir göstergesidir. Hammadde kaynaklarının spektrumlarında (BK ve FN) 1608 cm^{-1} ve 1593 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, lignin yapısındaki C=C gerilme titreşimi olarak nitelendirilmiştir (Adel ve ark., 2010; Kian ve ark., 2017). Benzer şekilde, bu bölgedeki piklerin ($1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) selüloz ve MKS örneklerine ait FTIR spektrumlarında giderek kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum da selüloz üretim aşamasında hammaddeye uygulanan işlemler sonucunda yapıdaki ligninin önemli bir kısmının uzaklaştırıldığı ve müteakiben uygulanan asit hidrolizi işlemiyle selüloz yapısındaki lignin kalıntılarının da uzaklaştırıldığı düşünülmektedir (Kian ve ark., 2017; Trache ve ark., 2014). 1429 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, selüloz yapısındaki asimetrik CH_2 bükülme titreşimlerine atfedilmiş ve "kristallik bandı" olarak nitelendirilmiştir (Zhao ve ark., 2018). Bu pikin yoğunluğunun kristallik indeksi sonuçlarını teyit edecek şekilde hammaddeden MKS'ye doğru kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. 1315 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, selülozik yapıya özgü pikler olduğu ve $-\text{CH}$ veya $-\text{CH}_2$ titreşimleri olarak nitelendirilmektedir (Adel ve ark., 2011; Liu ve ark., 2005; Abu-Thabit ve ark., 2020). Öte yandan $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen piklerin lignin yapısındaki aril grubundaki C-O gerilmesi ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Xiang ve ark., 2016; Owolabi ve ark., 2017). Tüm örnek spektrumlarında 1029 cm^{-1} ve 896 cm^{-1} civarında görülen piklerin C-O-C piranoz halka iskeletinin titreşimine ve selülozdaki glikoz birimleri arasındaki β -glikosidik bağlara karşılık geldiği bildirilmiştir (Kian ve ark., 2017). Ayrıca 896 cm^{-1} 'de görülen pikin nispi yoğunluğunun hammaddeden MKS'ye doğru kademeli olarak arttığı ve bu pikin hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırılması nedeniyle MKS örneklerine ait FTIR spektrumlarında hammaddeye ait FTIR spektrumlarına göre daha dikkat çekici hale geldiği tespit edilmiştir.



BK: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu; B-S: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; B-MKS: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; BB-AZMKS: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Şekil 4.5. BK, B-S, B-MKS, BB-AZMKS örneklerine ait FTIR spektrumları



FN: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu; FN-S: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; FN-MKS: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; FF-AZMKS: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Şekil 4.6. FN, FN-S, FN-MKS, FF-AZMKS örneklerine ait FTIR spektrumları

4.2.4. Termal özellikler

Termal analizler, malzemenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişen özelliklerini araştırmak amacıyla kullanılan yöntemler olarak tanımlanmaktadır. TGA, DTG ve DSC bu analiz yöntemlerinden bazılarıdır. TGA (Termogravimetrik Analiz), sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kütle değişiminin ölçülmesine dayalı bir tekniktir. Bu teknik; maddenin bileşimi, termal kararlılığı, bozunma sıcaklığı, çözücülerin ve uçucu bileşenlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gibi konularda bilgi vermektedir (Seifi ve ark., 2020). DTG (Diferansiyel Termal Termogravimetrik) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütledeki değişimin numunenin ısınma süresindeki değişime oranının ölçülmesine dayalı bir tekniktir. Bu teknikte TGA analizindeki verilerin türevi alınarak grafik oluşturulur (Kavurt, 2013). DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi bir maddenin ısıtılması veya soğutulması sırasında enerji değişimin ölçülmesine dayalı bir tekniktir. Bu teknik ile camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, termal davranış, kristalleşme ve saflık gibi özellikler belirlenebilmektedir (Seifi ve ark., 2020).

Çizelge 4.2. BK, B-S, B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait TGA, DTG ve DSC analiz sonuçları

Örnek adı	T _B ^a (°C)	T _{pik} ^b (°C)	AK ^c (%)	T _B ^d (°C)	T _{pik} ^e (°C)	ΔH ^f (J/g)
BK	259.98	307.42	80.36	183.95	243.46	16.70
B-S	308.91	327.88	83.23	313.39	331.35	184.50
B-MKS	331.11	338.06	85.31	333.08	351.90	546.34
BB-AZMKS	311.06	314.05	83.84	319.11	355.51	93.12

^a: TGA sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığı

^b: DTG sonuçlarından elde edilen ana pikin gözlemlendiği tepe noktasındaki sıcaklık değeri

^c: TGA sonuçlarından elde edilen maksimum ağırlık kaybı yüzdesi

^d: DSC sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığı

^e: DSC sonuçlarından elde edilen ana pikin gözlemlendiği tepe noktasındaki sıcaklık değeri

^f: DSC sonuçlarından elde edilen entalpi değişimi

BK: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu

B-S: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz

B-MKS: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz

BB-AZMKS: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin ve ürün eldesinde kullanılan hammaddelerin termal özellikleri karşılaştırılmalı olarak TGA, DTG ve DSC grafikleri kullanılarak incelenmiş ve elde edilen grafikler Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de sunulmuştur. Şekil 4.7a-b ve Şekil 4.8a-b incelendiğinde genel olarak tüm örneklerde iki aşamalı termal

bozunma olayı gözlemlenmiştir. İlk aşama, örneklerdeki suyun ve uçucu bileşiklerin buharlaşarak yapıdan uzaklaşması ile ilgili olduğu düşünülen 50-110°C sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı şeklinde (Tarchoun ve ark., 2019; Katakojwala & Mohan, 2020) gözlemlenmiştir. İkinci aşama, selülozda meydana gelen glikozidik birimlerinin dehidrasyonu, dekarboksilasyonu, depolimerizasyonu ve ayrışması olarak nitelendirilen (Trache ve ark., 2016) 220-380°C aralığında görülmüştür. Bu aşamada selülozun parçalanması BK, B-S, B-MKS ve B-AZMKS'de sırasıyla 259.98°C, 308.91°C, 331.11°C, 311.06°C'de başlamıştır (Çizelge 4.2). Bu bağlamda, hammaddeye (BK) göre termal stabilitenin B-S için 48.93°C, B-MKS için 71.13°C ve BB-AZMKS için 51.08°C arttığı sonucuna varılabilir. Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak yapılan çalışmada ise selüloz parçalanmasının FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS'de sırasıyla 190.32°C, 282.43°C, 311.85°C ve 298.76°C'de başladığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Bu bağlamda hammaddeye (FN) göre termal stabilitenin FN-S için 92.11°C, FN-MKS için 121.53°C, FF-AZMKS için ise 108.44°C arttığı sonucuna varılabilir. Genel olarak hammaddeden MKS örneklerine doğru ilerledikçe termal stabilitede değerinde gözlemlenen bu artışın; hemiselüloz, lignin, pektin, fenolik bileşikler ve yağ kalıntıları gibi diğer ekstrakte edilebilir kalıntıların uzaklaştırılmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. MKS'den AZMKS'ye geçişteki termal stabilitedeki düşüşün ise, fenolik bileşiklerin yapıya yeniden dâhil olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, Zhao ve ark. (2018) çay atıklarından elde ettikleri MKS'nin ve hammaddenin TGA eğrilerinde iki aşamalı termal bozunma olayının gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak Adel ve ark. (2011) pirinç ve fasulye kabukları kullanarak elde ettikleri MKS ve hammadde örneklerinde üç aşamalı bir termal bozunma olayının gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca Holilah ve ark. (2021) biber işleme atıklarından elde ettikleri MKS'nin TGA eğrisinde iki aşamalı termal bozunmanın gerçekleştiğini, ancak hammadde kaynağından elde ettikleri selülozun TGA eğrisinde üç aşamalı termal bozunma olayının gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Hammadde örneklerine ait DTG eğrilerinde selüloz, MKS ve AZMKS örneklerinden farklı olarak hemiselülozun bozunmasına atfedilen 215-250°C civarında ana pike bağlı küçük bir bozunma piki gözlemlenmiştir. Çalışmada kullanılan hammaddelerdeki hemiselüloz varlığı FTIR analiziyle de kanıtlanmıştır. Ayrıca TGA sonuçlarından elde edilen maksimum ağırlık

kaybı yüzde değeri de başlangıç bozunma sıcaklığına benzer şekilde hammaddeden MKS'ye doğru artmış ve fenolik ekstraktların MKS üzerine bağlanmasından sonra ise azalmıştır. Bu durum selülozun saflığının hammaddeden MKS'ye doğru artmasına, fenolik ekstraktların MKS üzerine bağlanmasından sonra azalmasına bağlanmıştır.

Çizelge 4.3. FN, FN-S, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait TGA, DTG ve DSC analiz sonuçları

Örnek adı	T _B ^a (°C)	T _{pik} ^b (°C)	AK ^c (%)	T _B ^d (°C)	T _{pik} ^e (°C)	ΔH ^f (J/g)
FN	190.32	304.86	78.05	176.98	296.36	44.56
FN-S	282.43	351.94	84.99	327.83	350.15	170.04
FN-MKS	311.85	349.45	94.50	329.26	347.14	174.80
FF-AZMKS	298.76	353.67	75.86	284.14	324.83	124.58

^a: TGA sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığı

^b: DTG sonuçlarından elde edilen ana pikin gözlemlendiği tepe noktasındaki sıcaklık değeri

^c: TGA sonuçlarından elde edilen maksimum ağırlık kaybı yüzdesi

^d: DSC sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığı

^e: DSC sonuçlarından elde edilen ana pikin gözlemlendiği tepe noktasındaki sıcaklık değeri

^f: DSC sonuçlarından elde edilen entalpi değişimi

FN: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu

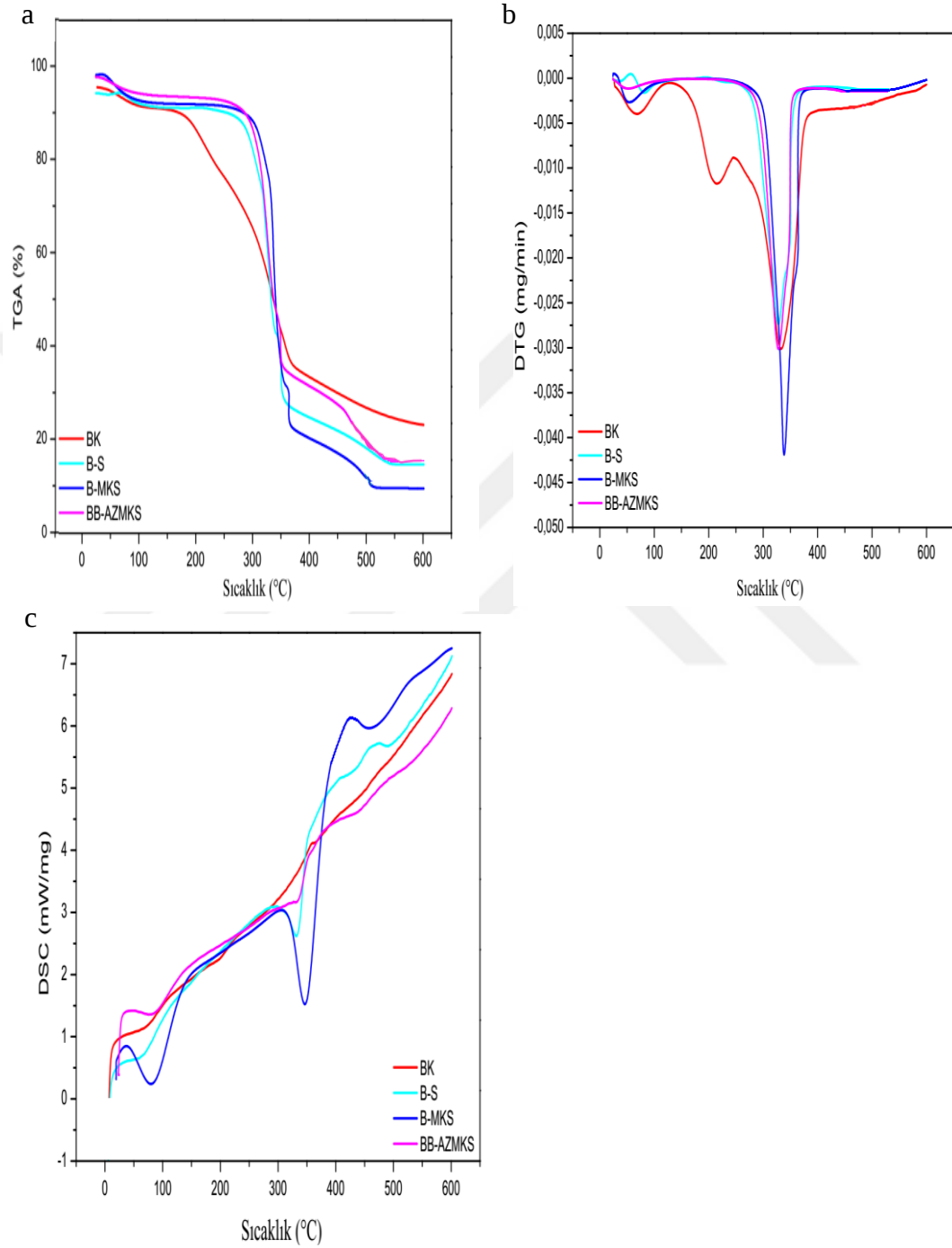
FN-S: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz

FN-MKS: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz

FF-AZMKS: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

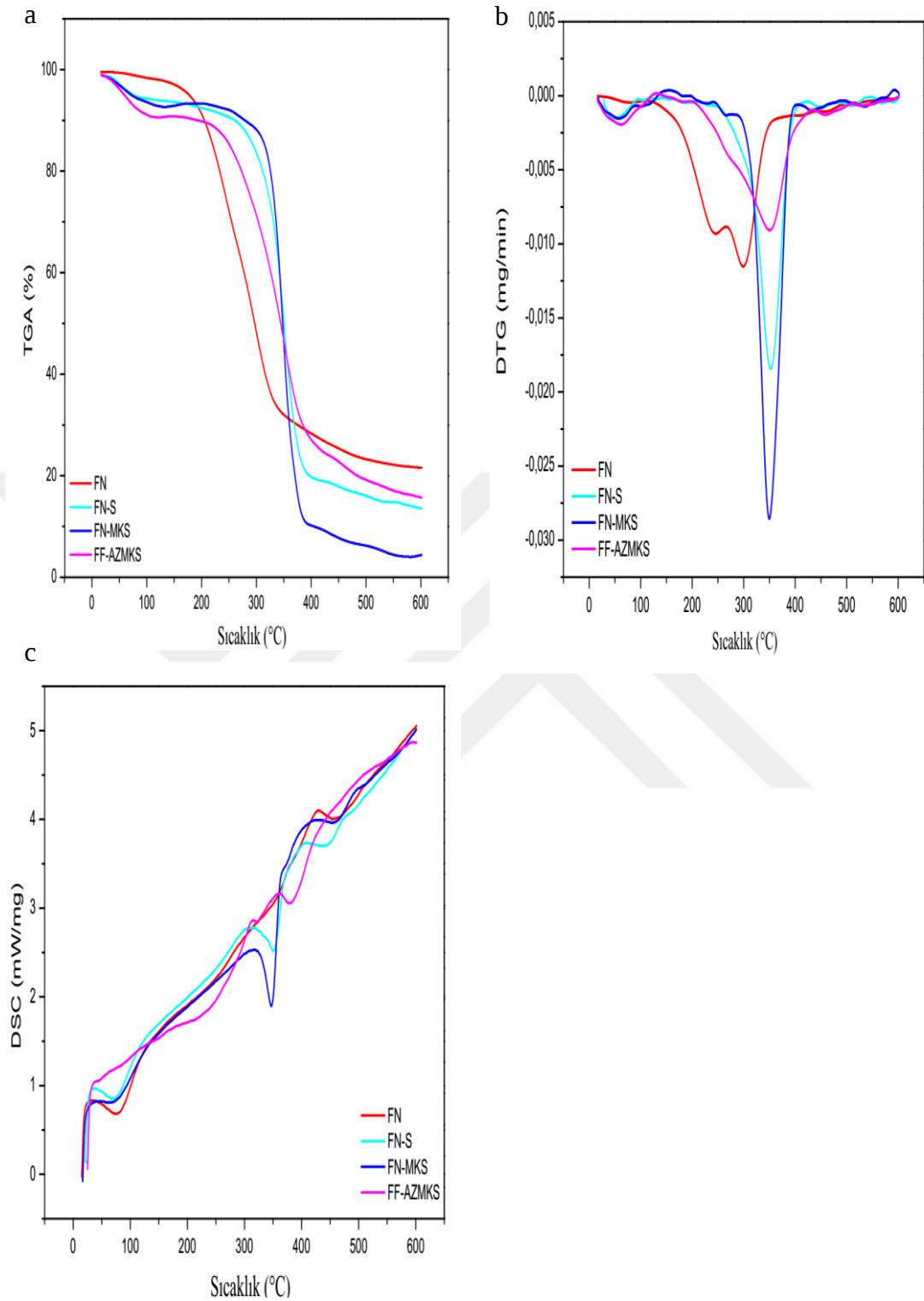
Şekil 4.7c ve Şekil 4.8c'de sunulan DSC eğrileri TGA-DTG analiz sonuçlarını destekler niteliktedir. Başlangıçta, 30-125°C sıcaklık aralığında gözlemlenen endotermik pik, yapıda bağlı kalan suyun buharlaşması için ısı enerjisinin emildiğini göstermektedir. 200°C'nin üzerinde gözlemlenen endotermik piklerin ise selülozun depolimerizasyonu ve dekarboksilasyonu ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Kian ve ark., 2017). DSC sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığının ve entalpi değerinin TGA sonuçlarına benzer şekilde hammaddeden MKS'ye doğru arttığı, MKS üzerine fenolik ekstraktların bağlanmasından sonra ise azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3). Benzer şekilde Holilah ve ark. (2021) biber işleme atıklarını kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, hammaddeden MKS'ye doğru başlangıç bozunma sıcaklığının ve entalpi değerinin arttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun hammadde ve selüloza kıyasla MKS'nin oldukça düzenli moleküler yapı özelliği göstermesinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca Trache ve ark. (2014) alfa liflerinden izole edilen MKS'nin üretiminde kullanılan selüloza göre daha yüksek başlangıç bozunma sıcaklığına ve entalpi değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Son olarak 385°C'nin üzerinde gözlemlenen endotermik

piklerin ise piroliz, yanma, buharlaşma ve kömür kalıntısının oluşması sonucu meydana geldiği bildirilmektedir (Kian ve ark., 2020; Hachaichi ve ark., 2021).



BK: İşlem görmemiş badem odunsu dış kabuğu; B-S: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; B-MKS: Badem odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; BB-AZMKS: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Şekil 4.7. BK, B-S, B-MKS, BB-AZMKS örneklerine ait TGA (a), DTG (b) ve DSC (c) grafikleri



FN: İşlem görmemiş fındık odunsu dış kabuğu; FN-S: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen selüloz; FN-MKS: Fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen mikrokristal selüloz; FF-AZMKS: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Şekil 4.8. FN, FN-S, FN-MKS, FF-AZMKS örneklerine ait TGA (a), DTG (b) ve DSC (c) grafikleri

4.2.5. Fizikokimyasal özellikler

Yığın yoğunluğu toz ürünlerin depolanması, işlenmesi, paketlenmesi ve dağıtımı açısından önemli bir özellik iken (Abdullah ve Geldart,1999; Barone ve ark., 2019), sıkıştırılmış yoğunluk toz ürünlerin akış özelliklerini ve sıkıştırılabilirliğini belirlemede kullanılan bir özelliktir (Kute ve ark., 2020). B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait bazı fizikokimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.4'te, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait bazı fizikokimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Tüm örneklerin kendi içinde değerlendirildiğinde Carr indeks ve Hausner oranı haricindeki diğer akış özellikleri arasındaki fark istatistiksel olarak $P<0.05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Fenolik bileşiklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen BB-AZMKS'nin B-MKS'ye oranla daha yüksek yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülürken, FF-AZMKS'nin F-MKS'ye göre daha düşük yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak genel anlamda örneklerin yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olması bu örneklerin iyi düzeyde akış özelliği sergilediğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Carr indeksi, Hausner oranı ve yığın açısı akış özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan diğer parametrelerdir. Carr indeksi değerleri 5-10, 12-16, 18-21 ve 23-28 olan toz ürünlerin sırasıyla mükemmel, iyi, orta ve zayıf akış özelliklerini gösterdiği belirtilmiştir (Carr, 1965; Azubuike ve Okhamafe, 2012). Hausner oranı 1.2'nin altında olan toz ürünlerin iyi düzeyde akış özelliği gösterdiği, bu oranının 1.5'ten büyük olan toz ürünlerin ise zayıf akış özelliği gösterdiği bildirilmektedir (Azubuike ve Okhamafe, 2012). Bu değerlendirmelere göre B-MKS ve BB-AZMKS örneklerinin Carr indeks ve Hausner oranları, bu örneklerin iyi düzeyde akış özelliğine sahip toz ürünler olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.4). FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerinin ise Carr indeks değeri açısından orta-iyi düzeyde akış özelliğine sahip olduğu, Hausner oranı açısından ise eşik değere yakın (~ 1.2) değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerinin orta-iyi düzeyde bir akış özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca AZMKS örneklerinin MKS örneklerine kıyasla daha düşük Carr indeks ve Hausner oranına sahip olması AZMKS örneklerinin MKS örneklerine göre daha iyi derecede akış özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Yığın açısının toz ürünlerin

yoğunluğu, yüzey alanı, parçacık şekilleri ve sürtünme katsayısı ve dolayısıyla da akış özellikleri ile ilgili olduğu belirtilmiştir (Azubuike ve Okhamafe, 2012). Toz ürünlerin yığın açısının 0° ile 90° arasında değişebildiği ve ürünün nem içeriğinin bu parametre üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Yığın açısı 40° 'den düşük olan toz ürünlerin iyi akış özelliğine sahip olduğu, 50° 'den yüksek olan toz ürünlerin zayıf veya düşük akış özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Fowler, 2000; Azubuike ve Esiaba, 2012). Bu teorem açısından MKS ve AZMKS örneklerinin iyi düzeyde akış özelliği gösterdiğini destekleyen sonuçlara elde edilmiştir. Ayrıca örneklerin Carr indeks ve Hausner oranı sonuçlarına benzer şekilde, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerinin yığın açısı değerleri B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde Azubuike ve Okhamafe (2012) mısır koçanlarından farklı hidroliz süreleri uygulayarak elde ettikleri MKS örneklerinin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk, Carr indeks değeri, Hausner oranı ve yığın açısının sırasıyla $0.30-0.33 \text{ g/cm}^3$, $0.39-0.42 \text{ g/cm}^3$, $21.4-23.1$, 1.3 , $39.5-41.9^\circ$ olarak değiştiğini bildirmişlerdir. Oluwasina ve ark. (2014) çeşitli bitkisel atıklardan (*Musa sapientum* ve *Musa paradisiaca* bitkisinin çiçek sapı kısımları, *Tithonia diversifolia* bitkisinin sap kısmı) elde ettikleri MKS örneklerinin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk, Carr indeks değeri, Hausner oranı ve yığın açısının sırasıyla $0.25-0.27 \text{ g/cm}^3$, $0.38-0.40 \text{ g/cm}^3$, $31.35-29.61$, $1.42-1.48$, $43.57-48.00^\circ$ olarak değiştiğini bildirmişlerdir. Wang ve ark. (2010) tropik bir bitki olan kenaf liflerinden elde ettikleri MKS örneklerinin yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerini sırasıyla $0.11-0.24 \text{ g/cm}^3$ ve $0.19-0.39 \text{ g/cm}^3$ olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara kıyasla çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilen MKS örneklerinin daha düşük düzeyde akış özelliği gösterdiği görülmüştür. Ensete glaucum (Roxb.) Cheesman biyokütlesinden elde edilen MKS'nin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk, Carr indeks değeri, Hausner oranı ve yığın açısının sırasıyla 0.33 g/cm^3 , 0.56 g/cm^3 , 40.11 , 1.65 , 49.01° olduğu ve MKS'nin zayıf akış özelliği sergilediği tespit edilmiştir (Pachau ve ark., 2019). Benzer şekilde, Betung Bambu (*Dendrocalamus asper*) kullanılarak üretilen MKS örneklerinin yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk, Carr indeks değeri ve Hausner oranının sırasıyla $0.316-0.320 \text{ g/cm}^3$, $0.460-0.465 \text{ g/cm}^3$, $31-34$ ve 1.45 olduğu çalışmada MKS örneklerinin zayıf akış özelliği gösterdiği tespit edilmiştir (Kharismi ve Suryadi, 2018).

Çizelge 4.4. B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine ait bazı fizikokimyasal analiz sonuçları

Özellik	B-MKS	BB-AZMKS
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0.49±0.02 ^b	0.62±0.00 ^a
Sıkıştırılmış yoğunluk (g/cm ³)	0.58±0.01 ^b	0.71±0.00 ^a
Carr's indeks	15.08±3.64 ^a	12.50±0.01 ^a
Hausner oranı	1.18±0.05 ^a	1.14±0.00 ^a
Yığın açısı (°)	24.56±2.21 ^a	21.82±2.21 ^b
Su tutma kapasitesi	2.70±0.04 ^a	1.18±0.05 ^b
Yağ tutma kapasitesi	1.40±0.04 ^b	2.77±0.04 ^a
Su aktivitesi (a _w)	0.35±0.00 ^b	0.36±0.00 ^a
Renk değerleri	<i>L</i> [*]	82.78±1.02 ^a
	<i>a</i> [*]	2.02±0.17 ^b
	<i>b</i> [*]	24.36±0.86 ^b
		32.9±0.02 ^a

Su tutma kapasitesinin MKS'nin fibril düzeni, gözenekliliği ve yüzey alanı ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Gelin ve ark., 2007). Çalışmada elde edilen MKS örneklerinin su tutma kapasitesi sonuçlarına (Çizelge 4.4 ve 4.5) benzer şekilde, Liu ve ark. (2018) ticari olarak üretilen MKS'nin su tutma kapasitesini 2.64 olarak belirtmişlerdir. Buna karşılık araştırmacılar aynı çalışmada pomelo kabuğundan elde ettikleri MKS'nin daha yüksek su tutma kapasitesine (10.14) sahip olduğunu bildirmişlerdir. Yağ tutma kapasitesinin, su tutma kapasitesine benzer şekilde yüzey özellikleri, partikül boyutu, toplam yük yoğunluğu ve partiküllerin hidrofobik doğası/yapısı ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Figuerola ve ark., 2005). Çalışmada elde edilen MKS örneklerinin yağ tutma kapasitesinin, ticari olarak üretilen MKS'nin ve pomelo kabuğundan elde edilen MKS'nin yağ tutma kapasitesi değerlerinden (ticari MKS için: 2.73 ve pomelo kabuğundan elde edilen MKS için: 5.29) daha düşük olduğu saptanmıştır. Oluwasina ve ark. (2014) çeşitli bitkisel atıklardan (*Musa sapientum* ve *Musa paradisiaca* bitkisinin çiçek sapı kısımları, *Tithonia diversifolia* bitkisinin sap kısmı) elde ettikleri MKS örneklerinin su tutma kapasitesini 13.91-14.60 olarak bildirmişlerdir. Bu farklılığın hammadde kaynağının kimyasal bileşiminden ve MKS ekstraksiyon prosedüründeki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen AZMKS örneklerinin MKS örneklerine kıyasla daha düşük su tutma kapasitesi ve daha yüksek yağ tutma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra MKS örneklerinin daha çok lipofilik buna karşılık daha az hidrofilik hale geldiği çıkarımı yapılabilir.

Su aktivitesi (a_w), gıdalardaki mikroorganizmaların gelişmesini kontrol etmede önemli bir faktördür. Her mikroorganizmanın gelişebildiği kritik bir a_w değeri vardır. Mikroorganizmalar için bu kritik değerin 0.62 olduğu ve bu değerin altında mikroorganizmaların gelişmesinin mümkün olmadığı bildirilmektedir (Beuchat, 1981). Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te belirtilen a_w değerleri incelendiğinde tüm MKS ve AZMKS örneklerinin su aktivitesi değerleri kritik değerin altında kalmıştır. Ancak, fenolik bileşiklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen BB-AZMKS'nin a_w değerinin B-MKS örneğinin a_w değerine göre daha yüksek olduğu, buna karşılık FF-AZMKS örneğinin a_w değerinin FN-MKS'nin a_w değerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerine ait fizikokimyasal analiz sonuçları

Özellik	FN-MKS	FF-AZMKS
Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	0.52±0.01 ^a	0.44±0.02 ^b
Sıkıştırılmış yoğunluk (g/cm ³)	0.64±0.01 ^a	0.53±0.01 ^b
Carr's index	19.11±0.92 ^a	17.06±3.61 ^a
Hausner oranı	1.24±0.01 ^a	1.21±0.05 ^a
Yığın açısı (°)	26.51±0.92 ^a	22.80±0.95 ^b
Su tutma kapasitesi	2.81±0.17 ^a	1.13±0.16 ^b
Yağ tutma kapasitesi	1.07±0.38 ^b	1.91±0.13 ^a
Su aktivitesi (a_w)	0.25±0.01 ^a	0.18±0.00 ^b
Renk değerleri	L^*	82.18±0.89 ^a
	a^*	51.40±0.43 ^b
	b^*	12.80±0.06 ^a
		23.80±0.20 ^b

Toz ürünlerin renk değerleri, bu ürünlerin kullanılması planlanan gıda ürünlerinin renk değerlerini etkilemekte dolayısıyla tüketici beğenisi ve tercihi açısından önem arz etmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde B-MKS'ye kıyasla fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen BB-AZMKS'nin parlaklığının (L) daha düşük, kırmızılık (a^*) ve sarılık (b^*) değerlerinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde ise FN-MKS'ye kıyasla fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen FF-AZMKS'nin parlaklık (L) ve sarılık (b^*) değerlerinin daha düşük, kırmızılık (a^*) değerinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, renk değerlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$). Renk değerlerinde görülen bu farklılıkların fenolik madde kaynaklarının farklı olması ve ekstraksiyon işlemi

sırasında kabuk materyallerindeki renk maddelerinin geçişinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.3. Fenolik Ekstrakt ve Antioksidanca Zenginleştirilmiş Mikrokristal Selülozun Bazı Özellikleri

4.3.1. Antioksidan kapasite

BY-FE ve BB-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite sonuçları incelendiğinde örneklerin antioksidan kapasite ortalamaları arasında farkın istatistiksel olarak $P < 0.0001$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). ABTS⁺ radikal giderme analizi ile elde edilen antioksidan kapasitenin DPPH, Cu²⁺ iyonu indirgeme (CUPRAC) ve Fe⁺³ iyonu indirgeme (FRAP) metotları ile elde edilen antioksidan kapasite değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlanmasından sonra antioksidan kapasite değerlerinde genel olarak azalma görülmüştür ve en çok bu azalma FRAP metodu ile elde edilen antioksidan kapasite değerinde gözlemlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde Kahlaoui ve ark. (2019) yedi farklı badem çeşidinden ultrason-destekli ekstraksiyon yöntemi kullanarak elde ettikleri badem yumuşak kabuğu fenolik ekstraktlarının DPPH radikali giderme aktivitesinin en az 64.83 $\mu\text{mol TE/g km}$ ve en çok 1990.78 $\mu\text{mol TE/g km}$ olduğunu bildirmişlerdir. Literatürde badem yumuşak kabuğu fenolik ekstraktlarının FRAP ve CUPRAC metotları ile elde edilen antioksidan kapasite değerlerine rastlanmamıştır. Ancak BY-FE örneğine ait FRAP değerinin, badem iç kabuğu için bildirilen FRAP değerinden (210 $\mu\text{mol TE/g dw}$) çok daha yüksek olduğu görülmüştür (Bolling ve ark., 2010).

FS-FE ve FF-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite sonuçları incelendiğinde FRAP analiz sonucu haricinde örneklerin antioksidan kapasite ortalamaları arasında farkın istatistiksel olarak $P < 0.0001$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Badem kabukları kullanılarak yapılan çalışma sonuçlarına benzer şekilde en yüksek antioksidan kapasite sonucu ABTS⁺ radikali giderme analizi ile elde edilmiştir ve bunu sırasıyla CUPRAC, DPPH ve FRAP analiz

sonuçları izlemiştir. Benzer şekilde, Barreca ve ark. (2016) ve Lalegani ve ark. (2018) fıstık yumuşak dış kabuğunun ABTS⁺ radikal giderme aktivitesinin DPPH radikal giderme aktivitesinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. FS-FE'nin FN-MKS üzerine bağlanmasından sonra antioksidan kapasite değerlerinde genel olarak azalma görülmüş ve bu azalma en çok ABTS⁺ radikali indirgeme analiz metodu ile elde edilen antioksidan kapasite değerinde gözlemlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlardan farklı olarak, Sönmezdağ ve ark. (2017) Uzun ve Ohadi çeşitlerinden elde edilen fıstık yumuşak dış kabuğu fenolik ekstraktlarının ABTS⁺ radikali indirgeme antioksidan kapasitesinin 48.16 mM Troloks/kg ve 52.65 mM Troloks/kg olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar, bu çeşitlerin DPPH radikal indirgeme antioksidan kapasitesinin 55.77 mM Troloks/kg ve 52.35 mM Troloks/kg olduğunu bildirmişlerdir. Tür-çeşit, iklim koşulları ve ekstraksiyon işlemi değişkenlerinin antioksidan kapasitesindeki bu farklılıklara neden olabileceği düşünülmektedir. Bu faktörlerin dışında fıstık işleme aşamasında kullanılan kabuk ayırma yöntemi de antioksidan kapasite üzerinde etkili bir faktördür. Ülkemizde fıstık işleme fabrikaları, genellikle suda çözünen fenolik bileşiklerin bir kısmının kaybına neden olduğu düşünülen, tohumdan kabuğu ayırmak için ıslatma tekniği kullanılmaktadır. Ön çalışmalarda, fabrikadan temin edilen fıstık kabuğunun, tohumdan elle ayrılan fıstık kabuğuna göre daha düşük antioksidan aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada fenolik ekstrakt eldesi için kullanılan tüm kabuklar elle tohumdan ayrılarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.6. BY-FE ve BB-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite, toplam fenolik madde miktarı, metal şelatlama aktivite sonuçları

Özellik	BY-FE	BB-AZMKS
ABTS ⁺ radikali indirgeme (μmol TE/g)	674.24±8.54 ^a	561.37±3.20 ^b
DPPH radikali indirgeme (μmol TE/g)	550.22±4.11 ^a	515.95±4.64 ^b
CUPRAC (μmol TE/g)	335.63±25.65 ^a	213.98±6.68 ^b
FRAP (μmol TE/g)	384.25±20.85 ^a	217.26±13.06 ^b
Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	52.99±0.54 ^a	16.87±1.38 ^b
Metal şelatlama aktivitesi (%)	52.09±2.28 ^a	32.43±2.43 ^b

TE: Troloks eşdeğer antioksidan kapasite, GAE: Gallik asit eşdeğer antioksidan kapasite; BY-FE: Badem yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstrakt; BB-AZMKS: Badem kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

Çizelge 4.7. FS-FE ve FF-AZMKS örneklerine ait antioksidan kapasite, toplam fenolik madde miktarı, metal şelatlama aktivite sonuçları

Özellik	FS-FE	FF-AZMKS
ABTS ⁺ radikali indirgeme (μmol TE/g)	1117.62±65.99 ^a	668.20±32.85 ^b
DPPH radikali indirgeme (μmol TE/g)	600.67±8.68 ^a	553.47±6.53 ^b
CUPRAC (μmol TE/g)	699.54±37.13 ^a	601.92±41.41 ^b
FRAP (μmol TE/g)	382.50±36.26 ^a	372.35±9.3 ^a
Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	64.58±2.66 ^a	49.25±1.69 ^b
Metal şelatlama aktivitesi (%)	30.66±6.59 ^a	23.68±4.39 ^b

TE: Troloks eşdeğer antioksidan kapasite, GAE: Gallik asit eşdeğer antioksidan kapasite; FS-FE: Fıstık yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstrakt; FF-AZMKS: Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen antioksidanca zenginleştirilmiş mikrokristal selüloz

4.3.2. Toplam fenolik madde miktarı

Çalışmada elde edilen BY-FE ve BB-AZMKS'nin toplam fenolik madde (TFM) miktarları sırasıyla 52.99 mg GAE/g ve 16.87 mg GAE/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, farklı genotipteki badem çeşitlerinin yumuşak dış kabuklarından elde edilen fenolik ekstraktların TFM miktarının en düşük 35.9 mg GAE/g ekstrakt, en yüksek 166.7 mg GAE/g ekstrakt olduğunu bildirilmiştir (Sfahlan ve ark., 2009). Dört yabani badem türünden elde edilen fenolik ekstraktların ortalama TFM miktarının 97.1 mg GAE/g ekstrakt, en yüksek 122.2 mg GAE/g ekstrakt, en düşük 75.9 mg GAE/g ekstrakt olduğu bildirilmiştir (İsfahlan ve ark., 2010). Literatür çalışmalarında görülen bu farklılıkların, genotip başta olmak üzere yetiştirme teknikleri, iklim koşulları, depolama koşulları ve ekstraksiyon şartlarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Antioksidan kapasite sonuçlarına benzer şekilde, BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlanmasından sonra TFM miktarında da istatistiksel olarak $P < 0.001$ düzeyinde bir azalma görülmüştür. Bu azalmanın BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlama işlemi veya BB-AZMKS örneğinden fenolik ekstraksiyon işlemi sırasında olası fenolik madde degradasyonundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu azalmaya rağmen BB-AZMKS örneğinin TFM miktarı, Kahlaoui ve ark. (2019) tarafından bildirilen Zahaf badem çeşidine ait kabuğun TFM miktarından (8.37 mg GAE/g km) daha yüksek bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan FS-FE ve FF-AZMKS'nin TFM miktarlarının sırasıyla 64.58 mg GAE/g ve 49.25 mg GAE/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Çalışmada

elde edilen bu sonuçlarla karşılaştırıldığında, Uzun ve Ohadi çeşitlerinden elde edilen fıstık yumuşak dış kabuğu fenolik ekstraktlarının daha düşük TFM miktarına (Uzun çeşidinin fenolik ekstraktı için 33.27 mg GAE/kg, Ohadi çeşidinin fenolik ekstraktı için 31.43 mg GAE/kg) sahip olduğu anlaşılmaktadır (Sönmezdağ ve ark., 2017). Benzer şekilde, Amerikan fıstık yetiştiricilerinden temin edilen fıstık yumuşak dış kabuğunun TFM miktarının 4343.41 mg GAE/100 g olduğu bildirilmiştir (Grace ve ark., 2016). Bu farklılıkların daha önce bahsedilen faktörlerin dışında kabuk ayırma yönteminden de kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi tohumdan kabuk ayırma işlemi sırasında fenolik madde degradasyonu gözlemlenebilmektedir. Badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya benzer şekilde FS-FE'nin FN-AZMKS üzerine bağlanmasından sonra TFM miktarının azaldığı; ancak, bu azalmanın badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmüştür.

4.3.4. Metal şelatlama aktivitesi

Demir, hidroksil radikallerinin oluşumuna ve hidroperoksitlerin alkoksi radikallerine bozunmasına neden olan en önemli metal katalizörlerden biridir (Wijeratne et al., 2006). Bitki türevli fenolik ekstraktlar, antioksidan potansiyellerinin dikkate değer bir göstergesi olan demir iyonu (Fe^{+2}) bağlama ve Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} yükselterek redoks potansiyelini değiştirme yeteneğine sahiptir (Khokhar ve Apenten, 2003; Teets ve ark., 2008). Şelatlama yetenekleri sayesinde, gıda sistemlerine fenolik ekstraktların eklenmesiyle metal katalizli oksidasyon engellenebilmekte veya geciktirilebilmektedir.

BY-FE ve BB-AZMKS'nin metal şelatlama aktivitesi sırasıyla 52.09% ve 32.43% olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Antioksidan kapasite ve TFM sonuçlarına benzer şekilde, BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlanmasından sonra metal şelatlama aktivitesi değerinde istatistiksel olarak $P < 0.001$ düzeyinde bir azalma görülmüştür. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara kıyasla, badem içi metanol ekstraktının daha yüksek metal şelatlama kabiliyetine (%72.05) sahip olduğu Keser ve ark. (2014) tarafından bildirilmiştir. Wijeratne ve ark. (2006) badem içi ve badem yan

ürünlerinin Fe^{2+} şelatlama aktivitesini belirlemek için tetrametilmureksit yöntemini kullanmışlardır. Araştırmacılar badem içi, badem iç zarı ve yeşil dış kabuk ekstraktlarının metal şelatlama aktivitesini sırasıyla 100 ppm konsantrasyon için %95, %96 ve %98 olarak, 200 ppm konsantrasyon için %97, %98 ve %100 olarak bildirmişlerdir. Literatür çalışmalarında görülen bu farklılıkların genotip başta olmak üzere ekstraksiyon şartları ve analiz yönteminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

FS-FE ve FF-AZMKS örneklerinin metal şelatlama aktivitesi sırasıyla % 30.66 ve %23.68 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Bu sonuçlara kıyasla, Dahooee ve ark. (2016) ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi kullanarak elde ettikleri 2 mg/mL konsantrasyona sahip fıstık yumuşak kabuğu fenolik ekstraktının metal şelatlama aktivitesini %91.1 olarak bildirmişlerdir. Ozay ve ark. (2021) 1615, 807.5, 403.75, 201.875 ve 100.93 mg/L konsantrasyonlardaki fıstık yumuşak kabuğundan ekstrakte ettikleri fenolik ekstraktın metal şelatlama kapasitesini sırasıyla %100, %100, %100, %98.5 ve %85.9 olarak bildirmiştir. Benzer şekilde, Smeriglio ve ark. (2017) fıstık yumuşak kabuğundan ekstrakte ettikleri esansiyel yağın da yüksek metal şelatlama aktivitesine (IC_{50} : 0.017 mg/mL) sahip olduğunu bildirmişlerdir. Literatür çalışmalarında görülen bu farklılıkların genotip başta olmak üzere ekstraksiyon şartları ve analiz yönteminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya benzer şekilde FS-FE'nin FN-AZMKS üzerine bağlanmasından sonra metal şelatlama aktivitesinin azaldığı; ancak, bu azalmanın badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmüştür.

4.3.5. Fenolik bileşiklerin dağılımı

Fenolik bileşikler, bitki dokusunda karbonhidratlardan sentezlenmekte ve kompleks kimyasal yapı göstermektedir. Kimyasal çeşitlilikleri nedeniyle fenolik bileşiklerin bitki materyallerinden ayrılması, saflaştırılması ve tanımlanmasının kolal olmadığı bildirilmektedir (Wang ve ark., 2021). Bu bağlamda ikili kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) ile birleştirilmiş sıvı kromatografisinin (LC-MS/MS tekniği), hem düşük hem de yüksek molekül ağırlıklı polifenollerin niteliksel ve niceliksel olarak tespiti

için en etkili yöntem olduğu iddia edilmekte ve diğer yöntemlere oranla daha yüksek duyarlılığa sahip yeni bir teknik olarak tanımlanmaktadır (Lucci ve ark., 2017).

BY-FE'nin fenolik madde dağılımına ait sonuçlar Çizelge 4.8'de sunulmuştur. BY-FE'de karakterize edilen fenolik bileşiklerden en yüksek konsantrasyona sahip bileşik, sinnamik asit türevi olan 4-hidroksisinnamik asit (p-kumarik asit)'tir. 4-hidroksisinnamik asit; fenolik asit, flavonoid, lignin ve diğer ikincil metabolitlerin öncü bileşiği olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca 4-hidroksisinnamik asidin antimikrobiyal, antiviral, antimitojenik ve antikanser aktivite gibi çeşitli biyolojik etkiler gösterdiği bildirilmektedir (Pei ve ark., 2016). BY-FE'de karakterize edilen en yüksek konsantrasyona sahip ikinci fenolik bileşik, flavan-3-ol grubunun bir üyesi olan kateşindir. Kateşin, yenilebilir bitkilerde yaygın olarak bulunan yüksek antioksidan ve enzim inhibitör kapasitesine sahip bir flavonoid türevi olarak tanımlanmaktadır (Prgomet ve ark., 2017). BY-FE'de karakterize edilen fenolik bileşiklerden en yüksek konsantrasyona sahip üçüncü ana bileşik ise organik asit grubunun bir üyesi olan ve antioksidan, antimikrobiyal ve asitleştirici özelliklere sahip (Çayan ve ark., 2020) fumarik asit ((2E)-but-2-endioik asit)'tir. Hidroksibenzoik ve hidroksisinnamik asitlerin süstitüe türevleri olan vanilik asit, sirinjik asit, gallik asit, kafeik asit, salisilik asit ve 4-hidroksibenzoik asit BY-FE'de karakterize edilen diğer fenolik bileşiklerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, Tlili ve ark. (2019) badem kabuğunun metanol ekstraktında en fazla bulunan fenolik bileşiğin kateşin (4122.47 µg/g) olduğunu, tanımlanan diğer bileşiklerin ise kafeik asit (0.87 µg/g), gallik asit (2.07 µg/g), luteolin-7-glukozit (1.01 µg/g), quersetin (4.30 µg/g), sirinjik asit (4.97 µg/g), 4-Hidroksibenzoik asit (4.60 µg/g) ve vanilik asit (17.20 µg/g) olduğunu bildirmişlerdir. BY-FE ekstraktında karakterize edilen fumarik asit, floridzin dihidrat ve salisilik asidin; badem yumuşak dış kabuk ekstraktında ilk kez tanımlanan bileşikler olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında dihidrokalkon grubunun bir üyesi olan phloridzinin, yaygın olarak elma endüstrisi atıklarında bulunduğu bildirilmektedir (Zielinska ve ark., 2019). Phloridzinin antiinflamatuvar, antikanserojenik, antidiyabetik etki gibi geniş biyolojik etki yelpazesine sahip olduğu bildirilmiştir (Liaudanskas ve ark., 2014). Öte yandan lipofilik bir monohidroksibenzoik asit grubu üyesi olan salisilik asidin, patojenlere karşı bitki

savunmasında çok önemli bir role sahip olduğu bildirilmiştir (Dihazi ve ark., 2003). Lenchyk ve ark. (2015) İran'ın yağmurla beslenen bölgesinde yetişen badem yapraklarının, çalışmamızda elde edilen sonuçlara kıyasla, 46.17 mg/kg salisilik asit içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.8. BY-FE örneğinin fenolik madde bileşimine ait veriler

Fenolik madde	Alıkonma zamanı (dk)	Öncü iyon (m/z)	Ürün iyonu (m/z)	İyon modu	Konsantrasyon (µg/g)
(+)-Kateşin	2.44	291.10	139.00	Pozitif	110.61±22.35
Vanilik asit	2.80	169.10	92.90	Pozitif	18.17±0.85
Sirinjik asit	2.99	198.10	140.10	Pozitif	3.95±0.31
Fumarik asit	0.84	115.00	71.00	Negatif	55.26±9.32
Gallik asit	1.56	169.00	124.90	Negatif	1.49±0.61
Kafeik asit	2.87	179.00	135.00	Negatif	5.51±0.37
Phloridzin dihidrat	3.56	435.00	273.10	Negatif	12.29±3.49
Salisilik asit	3.64	137.00	93.10	Negatif	5.81±1.17
4-Hidroxybenzoik asit	3.60	137.00	93.10	Negatif	6.85±1.17
Quersetin	3.89	300.90	150.90	Negatif	3.73±0.09
Luteolin	4.11	285.00	151.00	Negatif	13.44±1.03
4-hidroksisinnamik asit	3.27	163.00	119.00	Negatif	626.38±57.07

BY-FE: Badem yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstrakt

FS-FE'nin fenolik madde bileşimine ait sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir. Gallik asit, FS-FE'de karakterize edilen fenolik bileşiklerden en yüksek konsantrasyona sahip bileşik olarak tespit edilmiştir. Gallik asidin kırmızı meyvelerde yaygın olarak bulunan düşük molekül ağırlıklı bir fenolik bileşik olduğu bildirilmiştir (Arjeh ve ark., 2020). Lalegani ve ark. (2018) fıstık yumuşak dış kabuğunun su ile hazırlanan ekstraktında floroglusinol (65.40 mg/g) ve gallik asidin (5.22 mg/g) en yüksek konsantrasyona sahip bileşikler olduğunu bildirmişlerdir. Buna karşılık, Barreca ve ark. (2016) fıstık yumuşak kabuğunun metanol ve etanol ekstraktında en fazla bulunan fenolik asidin gallik asit olduğunu bildirmişlerdir; bununla birlikte, en yüksek konsantrasyona sahip fenolik bileşiğin ise kuersetin-3-O-rutinosit olduğunu bildirmişlerdir. FS-FE'de karakterize edilen ikinci ana bileşik, hidroksibenzoik asit grubu üyesi olarak tanımlanan ellagik asittir. Antimutajenik ve antikanserojenik etkilerin yanı sıra, ellagik asit lipid peroksidasyonu üzerinde antioksidan aktivite sergileyen bir bileşik olarak tanımlanmıştır (Osawa ve ark., 1987; Maas ve ark., 1991). Benzer şekilde, Seifzadeh ve ark. (2019) fıstık yumuşak dış kabuğunun su ile hazırlanan ekstraktında ellagik asit varlığını bildirmişlerdir. FS-FE'de karakterize

edilen üçüncü ana fenolik bileşik, antioksidan, antimikrobiyal ve asitleştirici özellikler sergileyen fumarik asittir (Çayan ve ark., 2020). Fumarik asit, fıstık yumuşak dış kabuk ekstraktında ilk kez bu çalışmada tanımlanmıştır. FS-FE’de karakterize edilen flavan-3-ols grubunun bir üyesi olan kateşinin fumarik aside yakın bir konsantrasyona sahip olduğu görülmüştür. Quersetin, narinjenin, luteolin, mirisetin, kaempferol FS-FE’de karakterize edilen flavonoid grubu üyesi diğer fenolik bileşiklerdir. Quersetin, tanımlanan flavonoidler arasında en yüksek konsantrasyona sahip bileşik olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Barreca ve ark. (2016) fıstık yumuşak dış kabuğunun alkol ekstraktında narinjenin (0.20-2.41 µg/g), quersetin (0.77 µg/g), kaempferol (2.22 µg/g), luteolin (0.47-1.27 µg/g) ve kateşin (31.64-60.64 µg/g) varlığını tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar bu çalışmada, eriodictiol, narinjin, isorhamnetin-3-o-glucoside ve epikateşin gibi diğer flavonoid grubu bileşiklerin varlığını tespit etmiştir. Protokateşik asit ve kafeik asit, FS-FE’de karakterize edilen diğer fenolik asitlerdir. Bu çalışmada FS-FE’de karakterize edilen fenolik bileşiklerin dışında fıstık yumuşak dış kabuğunda 4-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, sinamik asit, teogallin, pirogallol gibi birçok fenolik bileşiğin varlığı bildirilmiştir (Lalegani ve ark., 2018; Seifzadeh ve ark., 2019; Tomaino ve ark., 2010).

Çizelge 4.9. FS-FE örneğinin fenolik madde bileşimine ait veriler

Fenolik madde	Alıkonma zamanı (dk)	Öncü iyon (m/z)	Ürün iyonu (m/z)	İyon modu	Konsantrasyon (µg/g)
(+)-Kateşin	2.44	291.10	139.00	Pozitif	104.95±7.60
Fumarik asit	0.84	115.00	71.00	Negatif	105.28±3.87
Gallik asit	1.56	169.00	124.90	Negatif	3527.27±33.40
Kafeik asit	2.87	179.00	135.00	Negatif	1.08±0.20
4-hidroksisinnamik asit	3.27	163.00	119.00	Negatif	51.29±12.56
Luteolin	4.11	285.00	151.00	Negatif	4.05±0.47
Protokateşik asit	3.56	181.00	108.00	Negatif	1.67±0.43
Miristein	3.64	317.00	150.90	Negatif	2.66±1.08
Ellagik acid	3.68	301.10	145.10	Negatif	562.30±35.29
Quersetin	3.89	301.10	150.90	Negatif	51.29±12.65
Bütein	3.94	271.00	134.90	Negatif	8.52±1.41
Narinjenin	3.95	271.00	150.90	Negatif	6.97±2.08
Kaempferol	4.30	285.00	117.00	Negatif	2.00±0.34

FS-FE: Fıstık yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstrakt

4.4. Mayonez Örneklerinde Depolama Stabilitesi

Çalışma BB-AZMKS ve FF-AZMKS'nin farklı oranlarda mayonez üretiminde kullanım olanaklarının incelendiği birbirinden bağımsız iki çalışma şeklinde yürütülmüştür. İlk çalışmada badem odunsu ve yumuşak dış kabuklarından elde edilen BB-AZMKS'nin lipid oksidasyonu üzerindeki inhibitör etkisi, antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol), BHT içeren mayonez örneği (pozitif kontrol I) ve α - tokoferol içeren mayonez örneği (pozitif kontrol II) ile karşılaştırılmıştır.

İkinci çalışmada ise fındık odunsu dış kabuğu ve fıstık yumuşak dış kabukları kullanılarak elde edilen FF-AZMKS'nin lipid oksidasyonu üzerindeki inhibitör etkisi, antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol) ve metal şelatlama etkisi göz önünde bulundurularak EDTA içeren mayonez örneği (pozitif kontrol III) ile karşılaştırılmıştır.

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre modelde yer alan tüm parametreler (peroksit değeri, TBARs ve indüksiyon süresi) arasındaki farklılık örnek çeşidi ve depolama süresi açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Örnek çeşidi x depolama süresi intereksiyonu bakımından ise sadece peroksit ve TBARs değeri açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması		
		Peroksit değeri (mEq O ₂ /kg)	TBARs (mg malonaldehit/kg)	İndüksiyon süresi (h)
Örnek çeşidi	5	24.727**	76.608**	1.369**
Depolama süresi	4	355.263**	501.982**	2.519**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	20	4,384**	10.845**	0.079
Hata	150	1.622	4.153	0.073
Toplam	179			

** : $P<0.01$ düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen analiz sonuçlarından farklı

olarak modelde yer alan tüm parametreler (Peroksit değeri, TBARs ve indüksiyon süresi) arasındaki farklılık örnek çeşidi, depolama süresi ve örnek çeşidi x depolama süresi intereaksiyonu açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları

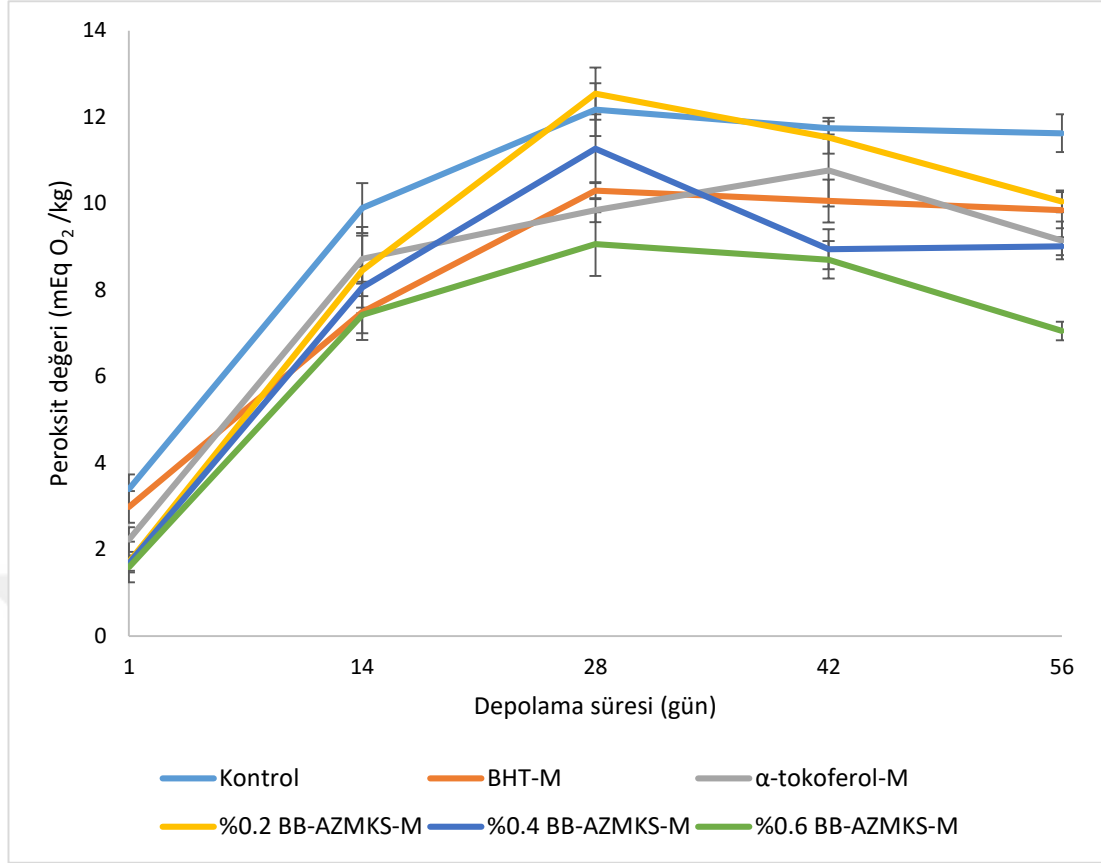
Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
Varyasyon kaynağı	SD	Peroksit değeri (mEq O ₂ /kg)	TBARs (mg malonaldehit/kg)	İndüksiyon süresi (h)
Örnek çeşidi	4	34.962**	158.57**	1.296**
Depolama süresi	4	258.933**	1950.22**	8.095**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	16	3.885**	28.96**	0.108**
Hata	125	0.541	9.37	0.043
Toplam	149			

** : $P<0.01$ düzeyinde önemli

4.4.1. Peroksit değeri

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.9'da sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama peroksit değeri 1.49-2.92 mEq O₂/kg aralığında değişmiştir. Depolama periyodunun 28. gününe kadar örneklerin ortalama peroksit değerinin çok önemli ölçüde ($P<0.01$) arttığı, depolama periyodunun 42. gününde nispeten azaldığı, depolama periyodunun sonunda ise bu azalmanın çok önemli ölçüde ($P<0.01$) devam ettiği tespit edilmiştir. Kontrol ve BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde ortalama peroksit değerinde görülen bu azalmanın, depolama sırasında hidroperoksitlerin ikincil bozunma ürünlerine parçalanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde, Kim ve Lee (2017) hidrolize kolza küspesi ekstraktının mayonez sosu kalite özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, mayonez sosu ortalama peroksit değerinin depolamanın 6. haftasında arttığını, sonrasında ise 8. haftaya kadar nispeten azaldığını bildirmişlerdir. Depolama süresinin sonunda, mayonez örneklerinin ortalama peroksit değerinin Kontrol > %0.2 BB-AZMKS-M > BHT-M > α -tokoferol-M > %0.4 BB-AZMKS-M > %0.6 BB-AZMKS-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sıralama incelendiğinde BB-AZMKS oranındaki artışa bağlı olarak peroksit değerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca %0.4 ve %0.6 oranında BB-AZMKS ilavesinin %0.02 oranında

BHT ve α -tokoferole ilavesine kıyasla mayonezde peroksit oluşumunu engellemede daha etkili olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Martillanes ve ark. (2020) %2 oranında pirinç kepeği etanolik ekstraktı ilavesinin %0.5 BHT ilavesine göre mayonezde daha yüksek düzeyde peroksit inhibisyon kapasitesi gösterdiğini, ancak pirinç kepeği etanolik ekstraktının peroksit inhibisyon kapasitesinin aynı konsantrasyonda (%2) BHT'den daha düşük olduğunu bildirmiştir. Doğal antioksidanların aynı konsantrasyonda sentetik antioksidanlara göre genellikle daha düşük peroksit inhibisyon kapasitesi göstermesinden dolayı, uygun konsantrasyonunun seçilmesi çok önemlidir. Ayrıca mayonez bileşenleri arasındaki etkileşimlerin lipid oksidasyon sürecini etkileyebileceği bildirilmektedir (Gorji ve ark., 2016). Mayonez formülasyonunda bulunan bileşenlerden sirke ve yumurta sarısı yağ oksidasyonunda önemli rol oynamaktadır. Bu bileşenlerden yağ, su, tuz, sirke ve limon suyu düşük konsantrasyonlarda (<14,3 μ M Fe ve <0,8 μ M Cu) demir ve bakır içerirken, yumurta sarısı yüksek düzeyde demir (~40 μ g/g) ve bakır (17 μ M) içeriğine sahiptir (Jacobsen ve ark., 1999). Mayonez üretiminde kullanılan sirke pH değerinin azalmasına ve dolayısıyla mayonezin asidik bir yapı kazanmasına sebep olmaktadır. Sirke ilavesiyle oluşan bu asidik ortam, özellikle yumurta sarısında yüksek düzeyde bulunan metal iyonlarının serbest hale geçmesine sebep olmaktadır. Bu şekilde açığa çıkan metal iyonları, doymamış yağ asitleri veya hidroperoksitler ile etkileşime geçerek mayonezdeki lipid oksidasyonunu hızlandırdığı bildirilmektedir (Jacobsen ve ark., 2001; Haahr ve Jacobsen, 2008). Metal iyonlarının bu etkisini azaltmak için mayonez formülasyonunda EDTA gibi metal şelatlayıcı ajanların kullanılması önerilmektedir. Bu nedenle çalışmanın bu aşamasında BHT ve α -tokoferolün mayonezde peroksit oluşumunu önlemede yetersiz kaldığı düşünülerek ikinci çalışmada üretilen FF-AZMKS'nin mayonezde lipid oksidasyonu üzerindeki etkisini kıyaslamak için pozitif kontrol örneği olarak EDTA seçilmiştir.

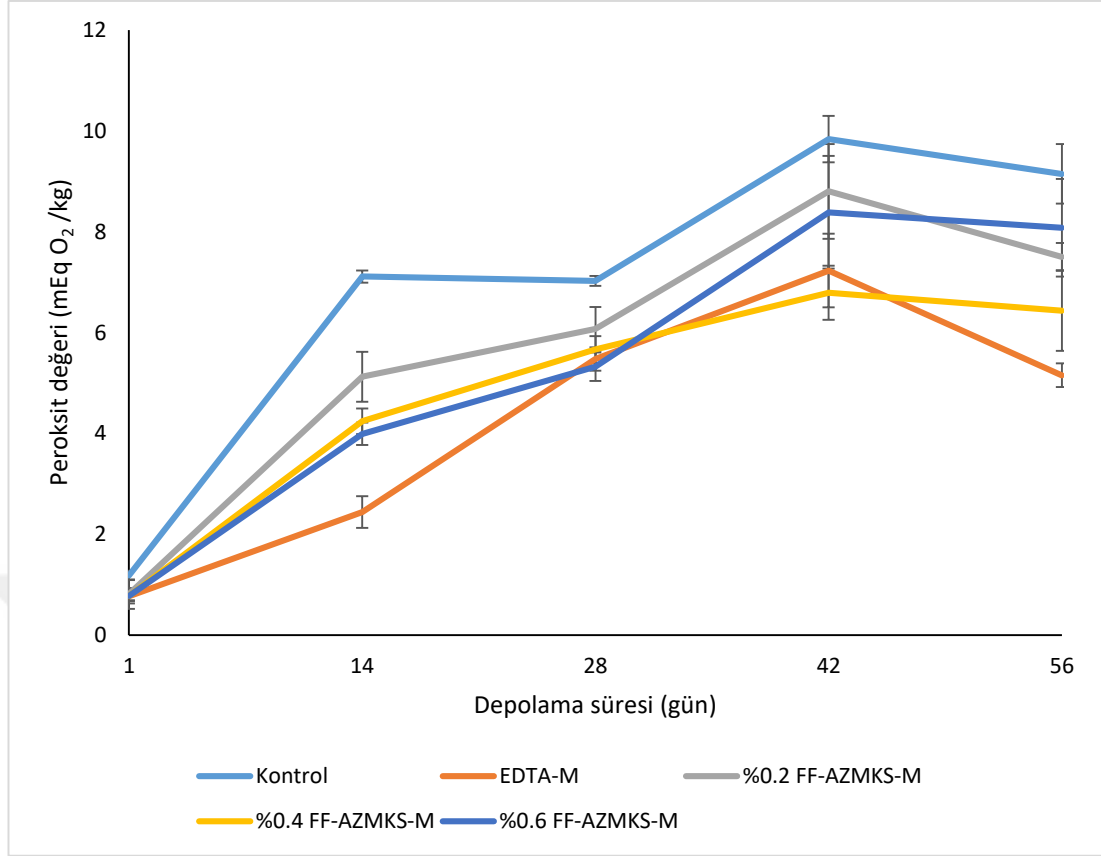


Şekil 4.9. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Çalışmanın ilk aşamasında IDF tarafından önerilen spektrofotometrik ölçüme dayalı peroksit değeri analiz metodunun duyarlılığını ve sonuçların doğruluğunu ölçmek için, AOAC tarafından önerilen titrasyona dayalı analiz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar EK 7’de verilmiştir. Bu bağlamda her iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısının 0.925 olarak tespit edilmesi, çalışmada kullanılan IDF yöntemi sonuçlarını doğrular niteliktedir. Buna ilaveten AOAC yöntemine kıyasla IDF yöntemi ile peroksit değeri daha az örnek ve kimyasal madde kullanılarak tespit edilebilmektedir. IDF tarafından önerilen peroksit değeri metodunun bu avantajları göz önünde bulundurularak çalışmanın ikinci aşamasında peroksit değerinin tespitinde sadece IDF yöntemi kullanılmasına karar verilmiştir.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.10’da sunulmuştur.

Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerine ait ortalama peroksit değerinin 0.77-1.19 mEq O₂/kg olduğu tespit edilmiştir. Mayonez örneklerinin ortalama peroksit değerinin depolamanın 42. gününe kadar çok önemli düzeyde ($P<0.01$) arttığı, depolamanın sonunda ise çok önemli düzeyde ($P<0.01$) azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasındaki sonuçlara benzer şekilde, depolama periyodunda peroksit değerinin en yüksek düzeye ulaştıktan sonra peroksit değerinde görülen bu azalmanın depolama sırasında hidroperoksitlerin ikincil bozunma ürünlerine parçalanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.10 incelendiğinde genel olarak depolama süresi boyunca en yüksek peroksit değeri kontrol örneğinde, en düşük peroksit değeri ise EDTA-M örneğinde gözlemlenmiştir. Depolama süresinin sonunda, mayonez örneklerinin ortalama peroksit değerinin Kontrol > %0.6 FF-AZMKS-M > %0.2 FF-AZMKS-M > %0.4 FF-AZMKS-M > EDTA-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sıralama incelendiğinde FF-AZMKS oranı ile peroksit değeri arasında net bir ilişkinin olmadığı ve EDTA'nın mayonezde peroksit oluşumunu engellemede FF-AZMKS'ye göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durumun en önemli nedeninin, EDTA'nın metal şelatlama aktivitesinin doğal antioksidanlara oranla daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmaya benzer bir metodoloji ile kurgulanan bir çalışmada 3 farklı oranda (0.1, 0.2 ve 0.4 g/kg) antosiyanin içeriğine sahip mor mısır ekstraktı (MME) ilave edilen mayonez örneklerinde MME'nin lipid oksidasyonuna etkisi antioksidan içermeyen kontrol örneği, 0.075 g/kg EDTA içeren mayonez örneği, 0.1 g/kg BHT içeren mayonez örneği, 0.2 g/kg BHT içeren mayonez örneği ile kıyaslayarak araştırılmıştır (Li ve ark., 2014). Araştırmacılar bu çalışmada 10 haftalık depolama sonunda mayonez örneklerinde peroksit değerinin Kontrol > EDTA > 0.1 BHT > 0.1 MME > 0.2 BHT > 0.2 MME > 0.4 MME şeklinde olduğunu bildirmişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak araştırmacılar mayonezde antioksidanların metal şelatlama ajanlarıyla bir arada kullanılmasını önermişlerdir.

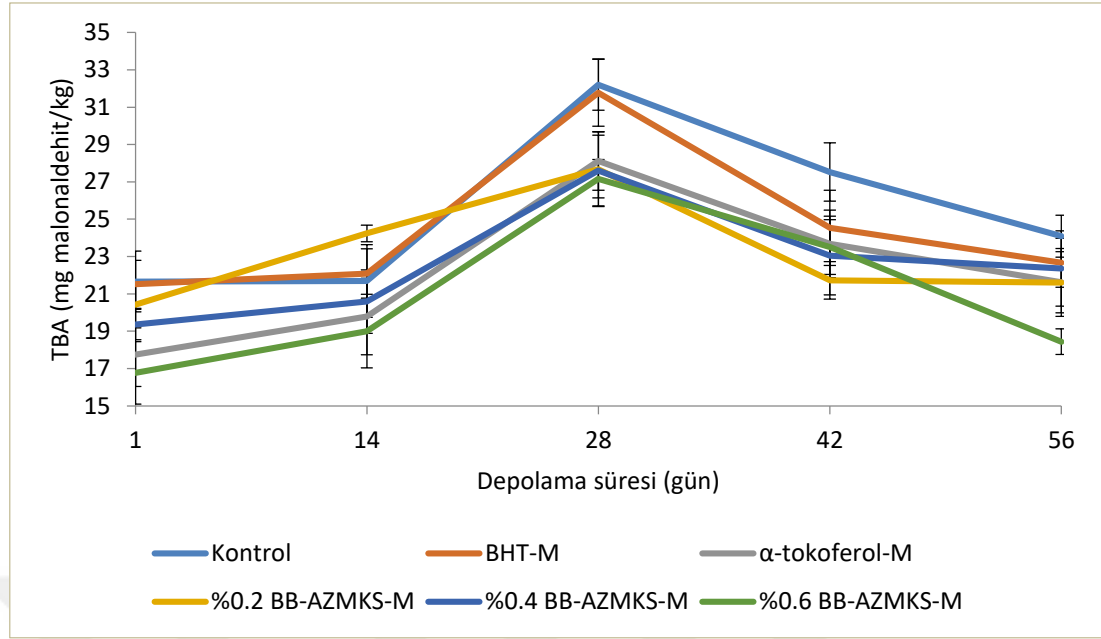


Şekil 4.10. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

4.4.2. Tiyoarbitürik asit değeri

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinin tiyoarbitürik asit (TBA) değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.11’de sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinde TBA değerinin 17.43-21.66 mg malonaldehit/kg aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Mayonez örneklerinde TBA değerlerinin depolamanın 28. gününe kadar çok önemli düzeyde arttığı ($P<0.01$) ve depolama periyodunun sonuna kadar çok önemli düzeyde ($P<0.01$) azaldığı tespit edilmiştir. Depolama süresi boyunca kontrol numunesinin en yüksek TBA değerine sahip olduğu görülmüştür. Depolama süresinin sonunda, mayonez örneklerinde ortalama TBA değeri Kontrol > BHT-M > %0.4 BB-AZMKS-M > α - tokoferol-M > %0.2 BB-AZMKS-M > %0.6 BB-AZMKS-M şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralama incelendiğinde BB-AZMKS oranı ile TBA değeri arasında net bir ilişkinin olmadığı, ancak BB-AZMKS ilave edilen örneklerin kontrole

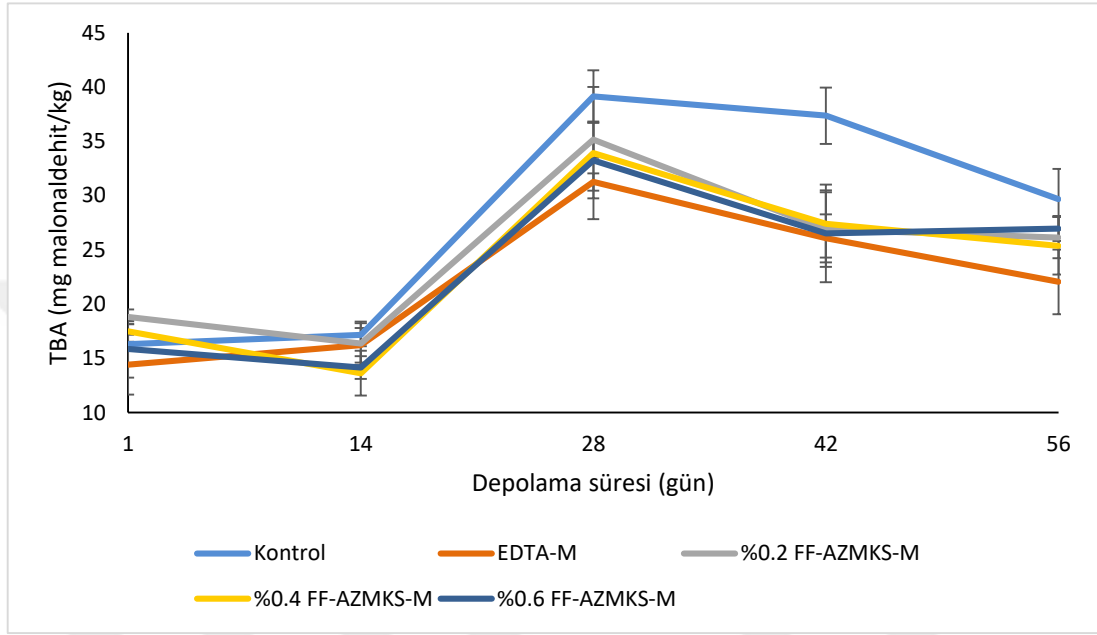
göre daha düşük TBA değeri göstermesi BB-AZMKS'nin mayonezde lipid oksidasyonunu önlemede etkili olduğu sonucuna varılabilmektedir. Mohammadi ve ark. (2016) TBA değerinin depolama periyodunda maksimum değere ulaştıktan sonra bu değerde görülen düşüşün, aldehitlerin oksidasyonu sonucu karboksilik asitlerin oluşumundan kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Depolama periyodunun 28. gününden sonra peroksit değerinin düşmesi, hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmasına bağlanmıştır, dolayısıyla da depolama periyodunun 28. gününden sonra TBA değerinde artış eğilimi beklenmiştir. Ancak depolama periyodunun 28. gününden sonra mayonez numunelerinin ortalama TBA değerinde peroksit değerine paralel olarak azalma eğilimi gözlenmiştir. Kısaca hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmasının, spektrofotometrik TBA yöntemi ile tam olarak tespit edilemediğini göstermiştir. Bu durum, zayıf kantifikasyon duyarlılığı ve moleküler özgüllük sergileyen spektrofotometrik esaslı TBA analizinin seçiciliği ile ilgili olabilir. Literatürde ikincil oksidasyon ürünlerini belirlemek için TBA yöntemi yerine p-anisidin ve hekzanal belirleme gibi daha doğru ve hassas yöntemlerin kullanılması önerilmektedir (Barriuso ve ark., 2013). Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, Kim ve Lee (2017) hidrolize kolza küspesi ekstraktının mayonez sosu kalite özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, mayonez sosunda TBA değerinin 56 günlük depolama süresince arttığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Rasmy ve ark. (2012) adaçayından elde edilen etanolik ekstraktın antioksidatif etkisini araştırdıkları çalışmada mayonez numunelerinde TBA değerinin 4 aylık depolama süresince artış eğilimi gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar malonaldehit oluşumunun inhibisyonunda en etkili antioksidanların BHA (200 µg/g) ve adaçayı etanolik ekstraktı (400 µg/g) olduğunu ifade etmişlerdir.



Şekil 4.11. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait TBA değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait TBA değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.12’de sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinde TBA değerinin 14.42-18.82 mg malonaldehit/kg aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Mayonez örneklerinde ortalama TBA değerinin depolama periyodunun 14. gününde nispeten azaldığı, daha sonra depolama periyodunun 28.gününde çok önemli ölçüde arttığı ($P<0.01$), depolama periyodunun sonuna doğru ise çok önemli ölçüde azaldığı ($P<0.01$) tespit edilmiştir. Genel olarak depolama süresi boyunca kontrol numunesinin en yüksek TBA değerine sahip olduğu görülmüştür. Depolama süresinin sonunda, mayonez örneklerinde ortalama TBA değerleri Kontrol > %0.6 FF-AZMKS-M > %0.2 FF-AZMKS-M > %0.4 FF-AZMKS-M > EDTA-M şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralama incelendiğinde peroksit değeri sonuçlarına benzer şekilde, FF-AZMKS oranı ile TBA değeri arasında net bir ilişkinin olmadığı ve EDTA’nın mayonezde ikincil oksidasyon ürünü olan malonaldehit oluşumunu engellemede FF-AZMKS’ye göre daha etkili olduğu görülmüştür. Altunkaya ve ark. (2013) üzüm çekirdeği ekstraktının mayonezin oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, farklı oranlarda (%0.05, %0.1 ve %0.15) üzüm çekirdeği ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinde TBA değerinin 8 haftalık depolama süresi boyunca antioksidan içermeyen mayonez

örneğine göre daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar üzüm çekirdeği ekstraktı oranı arttıkça mayonezde TBA değerinin önemli düzeyde ($P<0.05$) azaldığını tespit etmişlerdir. Badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya benzer şekilde TBA değeri ile peroksit değeri arasında net bir ilişki tespit edilememiştir.

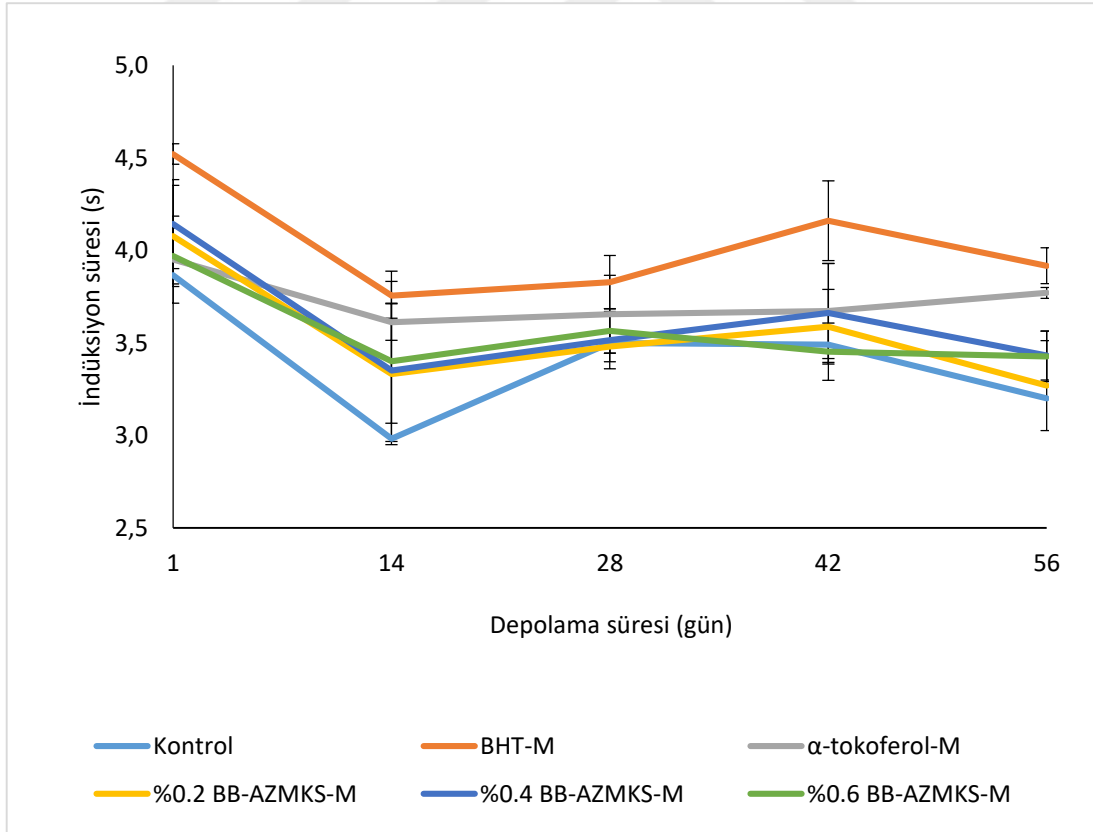


Şekil 4.12. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait TBA değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

4.4.3. İndüksiyon süresi

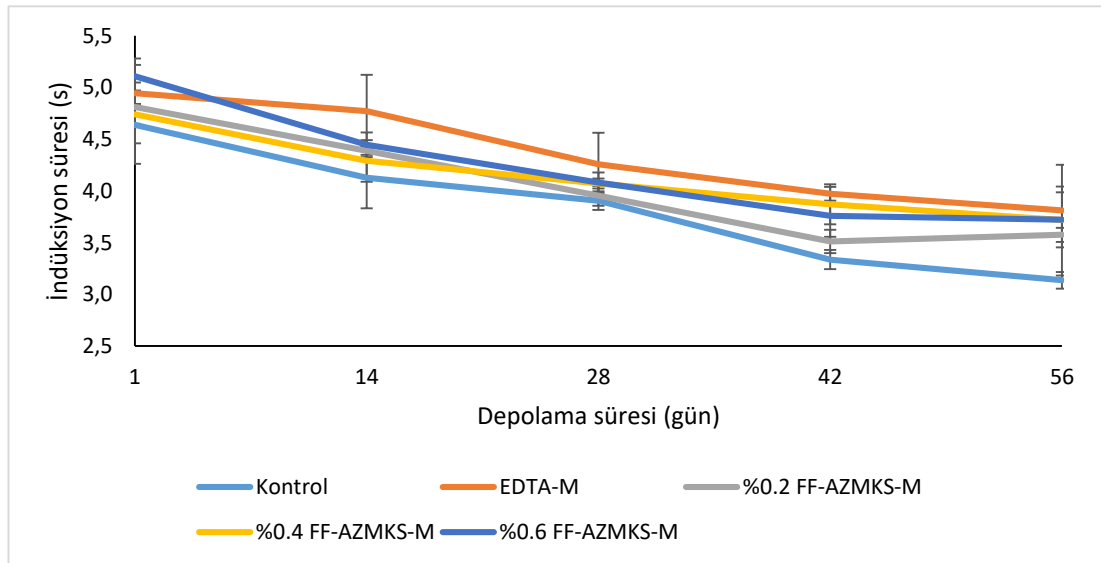
Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.13’de sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinde indüksiyon süreleri 3.87-4.52 s aralığında tespit edilmiştir. Mayonez örneklerinde ortalama indüksiyon süresinin depolamanın 14. gününde çok önemli düzeyde azaldığı ($P<0.01$), depolamanın 28. gününden itibaren 42. gününe kadar yükseldiği, depolamanın 56. gününde ise çok önemli düzeyde ($P<0.01$) azaldığı tespit edilmiştir. Depolama süresi boyunca genel olarak en düşük indüksiyon süresi kontrol örneğinde gözlemlenirken, en yüksek indüksiyon süresi BHT-M örneğinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.13 incelendiğinde BHT ve α - tokoferolün, mayonezin indüksiyon süresi üzerinde BB-

AZMKS'den daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu etkinin, BB-AZMKS'ye kıyasla BHT ve α -tokoferolün yüksek sıcaklığa karşı daha stabil bir davranış sergilemesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Nitekim ransimat cihazında ölçümlerin yüksek sıcaklıkta (120°C) gerçekleştirilmesi, BB-AZMKS'de bulunan fenolik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta parçalanmasına ve dolayısıyla da BB-AZMKS'nin antioksidan aktivisinde azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir. Depolama süresinin sonunda mayonez örneklerinin ortalama indüksiyon süresinin Kontrol < %0.2 BB-AZMKS-M < %0.4 BB-AZMKS-M = %0.6 BB-AZMKS-M < α -tokoferol-M < BHT-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Raikos ve ark. (2016) pancar tozunun mayonezin fiziksel stabilitesi, dokusu ve duyuşsal özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, mayonez numunelerinin indüksiyon süresinin depolamanın ilk 28 gününden sonra azaldığını bildirmiştir. Araştırmacılar ayrıca kontrol örneğinin (antioksidan içermeyen) indüksiyon süresinin, pancar tozu içeren örneklerle oranla önemli ölçüde daha düşük olduğunu bildirilmişlerdir.



Şekil 4.13. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.14’de sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinde indüksiyon süreleri 4.64-5.11 s olarak tespit edilmiştir. BB-AZMKS kullanılarak yapılan çalışmadan farklı olarak, örneklerinin ortalama indüksiyon süresinin depolamanın sonuna doğru giderek çok önemli düzeyde ($P<0.001$) azaldığı tespit edilmiştir. Depolama süresi boyunca genel olarak en düşük indüksiyon süresi kontrol örneğinde gözlemlenirken, en yüksek indüksiyon süresi EDTA-M örneğinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde mayonezin indüksiyon süresi üzerinde EDTA’nın FF-AZMKS’den daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Depolama süresinin sonunda mayonez örneklerinin ortalama indüksiyon süresinin Kontrol < %0.2 FF-AZMKS-M < %0.4 FF-AZMKS-M = %0.6 FF-AZMKS-M < EDTA-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ahmadi-Dastgerdi ve ark. (2017) *Achillea Millefolium* esansiyel yağının mayonezin oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, farklı oranlarda (3.83, 5.85 ve 7.87 mg/mL) esansiyel yağ ilave edilen mayonez örneklerinin indüksiyon süresinin esansiyel yağ içermeyen kontrol örneğine oranla daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar 7.87 mg/mL oranında esansiyel yağ içeren mayonez örneğinde indüksiyon süresinin (5.67 s) 0.12 mg/mL TBHQ içeren mayonez örneğindeki indüksiyon süresinden (4.83 s) daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.14. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait indüksiyon sürelerinin depolama periyodu boyunca değişimi

4.5. Mayonez Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal, Tekstürel ve Duyusal Özellikleri

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre modelde yer alan tüm parametreler (pH, renk değerleri ve viskozite) arasındaki farklılık örnek çeşidi, depolama süresi ve örnek çeşidi x depolama süresi interaksyonu açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.12. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları

Düzeltilmiş Kareler Ortalaması						
Varyasyon kaynağı	SD	pH	Renk			Viskozite (cP)
			L	a*	b*	
Örnek çeşidi	5	0.025**	22.135**	9.576**	17.901**	588605**
Depolama süresi	2	0.382**	4.395**	11.543**	39.239**	35714790**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	0.09**	1.992**	0.924**	1.996**	146727**
Hata	90	0.001	0.243	0.009	0.351	34782
Toplam	107					

** : $P<0.01$ düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.13’te verilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre modelde yer alan tüm parametreler (katılık, kıvam ve yapışkanlık) arasındaki farklılık örnek çeşidi, depolama süresi ve örnek çeşidi x depolama süresi interaksyonu açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.14’te verilmiştir. Örnek çeşidi açısından sadece lignoserik asit (C24:0) değerleri arasındaki farklılık önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Ayrıca depolama süresi açısından palmitik asit (C16:0) değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunurken; stearik asit (C18:0), araşidik asit (C20:0) ve toplam doymuş yağ asidi (TDYA) değerleri arasındaki farklılık ise önemli ($P<0.05$) bulunmuştur.

Çizelge 4.13. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları

Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
Varyasyon kaynağı	SD	Katılık (g)	Kıvam (g.s)	Yapışkanlık (g)
Örnek çeşidi	5	118.458**	16479.9**	10.183**
Depolama süresi	2	645.345**	56111.8**	64.396**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	15.617**	3336.7**	4.098**
Hata	90	2.537	390.9	0.778
Toplam	107			

**: P<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.14. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları

Düzeltilmiş Kareler Ortalaması						
Varyasyon kaynağı	SD	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 24:0	TDYA
Örnek çeşidi	5	0.190	0.456	0.001	0.004*	0.375
Depolama süresi	2	2.127**	0.698*	0.005*	0.003	5.066*
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	0.137	0.097	0.003	0.005	0.040
Hata	54	0.096	0.179	0.001	0.001	0.359
Toplam	71					

*: P<0.05 düzeyinde önemli, **: P<0.01 düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir. Depolama süresi açısından palmitoleik asit (C16:1) ve oleik asit (C18:1) değerleri arasındaki farklılık önemli (P<0.05) bulunurken; toplam tekli doymamış yağ asidi (TTDMYA) değerleri arasındaki farklılık çok önemli (P<0.01) bulunmuştur. Öte yandan, depolama süresi açısından linoleik asit (C18:2) ve eikosadienoik asit (C20:2) değerleri arasındaki farklılık önemli (P<0.05) bulunurken; toplam çoklu doymamış yağ asidi (TÇDMYA) değerleri arasındaki farklılık çok önemli (P<0.01) bulunmuştur.

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuşal parametrelere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.16’da sunulmuştur. Buna göre; örnek çeşidi açısından sadece görünüş değerleri arasındaki farklılık önemli (P<0.05) bulunmuştur. Depolama süresi açısından ise koku değeri haricinde diğer tüm parametreler (görünüş, tekstür, tat-aroma, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik) arasındaki farklılık önemli (P<0.05) bulunmuştur.

Çizelge 4.15. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması						
		C 16:1	C 18:1n9c	C 20:1n9	TTDMYA	C 18:2n6c	C 20:2	TÇDMYA
Örnek çeşidi	5	0.0001	0.230	0.0001	0.253	0.431	0.020	0.530
Depolama süresi	2	0.0001*	0.772*	0.0005	0.917**	1.464*	0.037*	1.913**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	0.0000	0.038	0.0002	0.033	0.060	0.020	0.046
Hata	54	0.0000	0.128	0.0001	0.131	0.253	0.008	0.271
Toplam	71							

*: P<0.05 düzeyinde önemli. **: P<0.01 düzeyinde önemli

Çizelge 4.16. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuşal parametrelere ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması					
		Görünüş	Koku	Tekstür	Tat-aroma	Ağızda bıraktığı his	Genel kabul edilebilirlik
Örnek çeşidi	5	1.586*	2.747	0.602	2.763	0.780	0.757
Depolama süresi	1	13.781*	4.014	8.275*	7.058*	33.602*	24.621*
Örnek çeşidi x Depolama süresi	5	0.948	0.613	0.263	0.088	0.118	0.756
Hata	84	2.220	2.831	1.886	3.578	1.861	2.293
Toplam	95						

*: P<0.05 düzeyinde önemli. **: P<0.01 düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen sonuçlardan farklı olarak pH değerleri arasındaki farklılık örnek çeşidi açısından önemli ($P<0.05$), depolama süresi ve örnek çeşidi x depolama süresi interaksyonu açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Renk değerleri (L , a^* ve b^*) arasındaki farklılık ise örnek çeşidi, depolama süresi ve örnek çeşidi x depolama süresi interaksyonu açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Öte yandan viskozite değerleri arasındaki farklılık ise örnek çeşidi ve depolama süresi açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunurken, örnek çeşidi x depolama süresi interaksyonu açısından önemli ($P<0.05$) bulunmuştur.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen sonuçlardan farklı olarak modelde yer

alan tüm parametreler (katılık, kıvam ve yapışkanlık) arasındaki farklılık örnek çeşidi ve depolama süresi açısından çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.17. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı fizikokimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları

Düzeltilmiş Kareler Ortalaması						
Varyasyon kaynağı	SD	pH	Renk			Viskozite (cP)
			L	a*	b*	
Örnek çeşidi	4	0.003*	162.162**	7.690**	21.675**	2506040**
Depolama süresi	2	0.055**	7.322**	1.810**	5.339**	1899856**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	8	0.005**	2.731**	1.487**	4.327**	436920*
Hata	75	0.001	0.513	0.008	0.106	194281
Toplam	89					

*: $P<0.05$ düzeyinde önemli, **: $P<0.01$ düzeyinde önemli

Çizelge 4.18. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekstürel özelliklerine ait varyans analiz sonuçları

Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
Varyasyon kaynağı	SD	Katılık (g)	Kıvam (g.s)	Yapışkanlık (g)
Örnek çeşidi	4	118.136**	16541**	26.111**
Depolama süresi	2	132.081**	19314**	48.131**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	8	11.022	1582	4.407
Hata	75	7.932	1083	2.770
Toplam	89			

*: $P<0.05$ düzeyinde önemli, **: $P<0.01$ düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, örnek çeşidi açısından sadece lignoserik asit (C24:0) değerleri arasındaki farklılık ise önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Ayrıca depolama süresi açısından palmitik asit (C16:0) değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunurken; stearik asit (C18:0), araşidik asit (C20:0) ve TDYA değerleri arasındaki farklılık ise önemli ($P<0.05$) bulunmuştur.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.20’de verilmiştir. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, depolama

süresi açısından palmitoleik asit (C16:1) ve oleik asit (C18:1) değerleri arasındaki farklılık önemli ($P<0.05$) bulunurken; TTDMYA değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Çalışmanın bir önceki aşamasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, linoleik asit (C18:2) ve eikosadienoik asit (C20:2) değerleri arasındaki farklılık önemli ($P<0.05$) bulunurken; TÇDMYA değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.19. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları

		Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
Varyasyon kaynağı	SD	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 24:0	TDYA
Örnek çeşidi	5	0.190	0.456	0.001	0.004*	0.375
Depolama süresi	2	2.127**	0.698*	0.005*	0.003	5.066*
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	0.137	0.097	0.003	0.005	0.040
Hata	54	0.096	0.179	0.001	0.001	0.359
Toplam	71					

*: $P<0.05$ düzeyinde önemli. **: $P<0.01$ düzeyinde önemli

Çizelge 4.20. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymamış yağ asitlerine ait varyans analiz sonuçları

		Düzeltilmiş Kareler Ortalaması						
Varyasyon kaynağı	SD	C 16:1	C18:1n9c	C20:1n9	TTDMYA	C18:2n6c	C20:2	TÇDMYA
Örnek çeşidi	5	0.0001	0.230	0.0001	0.253	0.431	0.020	0.530
Depolama süresi	2	0.0001*	0.772*	0.0005	0.917**	1.464*	0.037*	1.913**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	10	0.0000	0.038	0.0002	0.033	0.060	0.020	0.046
Hata	54	0.0000	0.128	0.0001	0.131	0.253	0.008	0.271
Toplam	71							

*: $P<0.05$ düzeyinde önemli. **: $P<0.01$ düzeyinde önemli

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuusal analiz parametrelerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.21’de sunulmuştur. Buna göre; örnek çeşidi açısından sadece görünüş değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunmuştur. Depolama süresi açısından ise koku, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik değerleri arasındaki farklılık çok önemli ($P<0.01$) bulunurken, tekstür değeri arasındaki farklılık önemli ($P<0.05$) bulunmuştur.

Çizelge 4.21. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde duyuşal parametrelere ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması					
		Görüntü	Koku	Tekstür	Tat-aroma	Ağızda bıraktığı his	Genel kabul edilebilirlik
Örnek çeşidi	4	12.517**	1.275	0.625	2.892	1.567	3.275
Depolama süresi	1	0.417	15.000**	8.817*	4.267	33.750**	33.750**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	4	0.083	0.625	1.442	2.642	2.000	2.042
Hata	70	1.123	1.207	1.310	3.720	1.803	1.463
Toplam	79						

*: P<0.05 düzeyinde önemli. **: P<0.01 düzeyinde önemli

4.5.1. pH analizi

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.22’de sunulmuştur. Depolama periyodunun 1. gününde mayonez örneklerinde ortalama pH değerinin 3.84 olduğu, depolamanın 28. gününde ortalama pH değerinin önemli ölçüde arttığı ($P<0.01$), 56. gününde ise önemli ölçüde azaldığı ($P<0.01$) tespit edilmiştir. Şekil 4.11’de sunulan TBA değerleri, pH değerlerinde görülen bu eğilime benzerlik göstermektedir. Bilindiği gibi TBA değeri, lipid oksidasyon sürecinin önemli bir ikincil ürünü olan malonaldehit miktarının bir göstergesidir. Lipid oksidasyonu sırasında oluşan aldehitler zamanla oksidasyona uğrayarak karboksilik asitlere dönüşebilmektedir (Mohammadi ve diğerleri, 2016). Bu yolla meydana gelen karboksilik asitler gibi çeşitli oksidasyon ürünlerinin, depolama sırasında pH değerindeki dalgalanmadan sorumlu olabileceği düşünülmektedir. Genellikle mayonezde pH değerinin yaklaşık olarak 4.00 civarında olması mayonezde gıda kaynaklı patojenlerin mikrobiyal üreme riskini en aza indirmektedir (Heggset ve ark., 2020). Ancak laktik asit bakterileri gibi bazı mikroorganizma türlerinin pH 4.00-5.00 aralığında gelişebildiği ve bu tür bakterilerin mayonezde aktivite göstermesinin bir sonucu olarak da depolama sırasında pH değerinde azalmaya neden olabileceği bildirilmektedir (Kishk ve Elsheshetawy, 2013; Marinescu ve diğerleri, 2011). Bunların dışında pH değerinin mayonezin stabilitesi ve viskoelastisitesi üzerinde etkili olduğu bildirilmiştir (Depree ve Savage, 2001; Martillanes ve ark., 2020). Mayonezin pH değeri, yumurta sarısı proteinlerinin ortalama izoelektrik noktasına yakın

olduğunda mayonezin stabilitesinin ve viskoelastisitesinin en yüksek değerde olması beklendiği bildirmiştir. Martillanes ve ark. (2020) mayonez benzeri emülsiyonda pirinç kepeği ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal etkisini inceledikleri çalışmada, 7 günlük depolama periyodu sonunda örneklerin ortalama pH değerinin zaman ve sıcaklıkla paralel olarak arttığını, ancak bu artışın tüm uygulamalarda önemli düzeyde ($P>0.05$) olmadığını bildirmiştir. Öte yandan, Rasmy ve ark. (2012) adaçayı özütlerinin mayonezin raf ömrü üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, 4 aylık depolama boyunca kontrol ve farklı konsantrasyonlarda BHA ve adaçayı özütleri ilave edilen örneklerin ortalama pH değerinin arttığını tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.22. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Örnek adı	Depolama süresi (gün)		
	1.	28.	56.
Kontrol	3.86±0.02 ^{Ca}	4.02±0.02 ^{Aa}	3.90±0.04 ^{Ba}
BHT-M	3.86±0.02 ^{Ba}	4.01±0.03 ^{Aa}	3.78±0.03 ^{Cbc}
α -tokoferol-M	3.81±0.06 ^{Ba}	3.99±0.03 ^{Aab}	3.81±0.04 ^{Bb}
%0.2 BB-AZMKS-M	3.83±0.05 ^{Ba}	3.94±0.01 ^{Ac}	3.71±0.05 ^{Cd}
%0.4 BB-AZMKS-M	3.85±0.05 ^{Ba}	3.95±0.01 ^{Abc}	3.71±0.02 ^{Cd}
%0.6 BB-AZMKS-M	3.84±0.05 ^{Ba}	3.95±0.02 ^{Abc}	3.74±0.03 ^{Ccd}

* Aynı satırda farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.01$).

* Aynı sütünde farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P<0.01$).

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.23’de verilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama pH değerinin 3.72 olduğu tespit edilmiştir. Depolamanın 28. gününde örneklerin ortalama pH değerinin önemli ölçüde arttığı ($P<0.01$), bir önceki çalışmada elde edilen verilerden farklı olarak 56. gününde bu artışın önemli düzeyde ($P<0.01$) devam ettiği tespit edilmiştir. Bir önceki çalışmada elde edilen verilerden farklı olarak pH değerleri ile TBARs değerleri arasında herhangi bir ilişki tespit edilememiştir. Rafiee ve ark. (2018) fıstık yeşili kabuğu fenolik ekstraktının nanolipozom içerisinde enkapsülasyonu ile elde ettikleri ürünü farklı oranlarda mayonez formülasyonuna ekleyerek mayonezin fizikokimyasal, duyuşal ve mikrobiyal özellikler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada araştırmacılar elde ettikleri sonuçları antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol), 20 mg/kg oranında BHT içeren mayonez örneği (pozitif kontrol I) ve 20

mg/kg oranında TBHQ içeren mayonez örneği (pozitif kontrol II) ile kıyaslanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada örneklerin ortalama pH değerinin 25°C’de 4 aylık depolama sonunda azaldığını ve bu azalmanın kontrol örneğinde diğer örneklerle kıyasla daha belirgin olarak gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada kahverengi alg ekstraktının nanolipozom içerisinde enkapsülasyonu ile elde ettikleri ürünü mayonez formülasyonuna ekleyerek mayonezin bazı fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir (Savaghebi ve ark., 2021). Bu çalışmada araştırmacılar elde ettikleri sonuçları antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol), 200 mg/kg oranında BHT içeren mayonez örneği (pozitif kontrol I) ve 1000 mg/kg oranında sodyum benzoat içeren mayonez örneği (pozitif kontrol II) ile kıyaslanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada örneklerin ortalama pH değerinin ortam sıcaklığında 4 aylık depolama süresi sonunda azaldığını ve bu azalmanın kontrol örneğinde diğer örneklerle kıyasla daha yüksek oranda olduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.23. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait pH değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Örnek adı	Depolama süresi (gün)		
	1.	28.	56.
Kontrol	3.71±0.06 ^{Bab}	3.79±0.01 ^{Aab}	3.81±0.01 ^{Aab}
EDTA-M	3.74±0.01 ^{Ba}	3.76±0.01 ^{ABab}	3.77±0.04 ^{Ab}
%0.2 FF-AZMKS-M	3.67±0.03 ^{Cb}	3.78±0.01 ^{Bab}	3.81±0.01 ^{Aab}
%0.4 FF-AZMKS-M	3.73±0.00 ^{Ba}	3.80±0.01 ^{Aa}	3.80±0.04 ^{Aab}
%0.6 FF-AZMKS-M	3.76±0.01 ^{Ba}	3.75±0.07 ^{Bb}	3.84±0.02 ^{Aa}

*Aynı satırda farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

*Aynı sütünde farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

4.5.2. Renk analizi

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.24’de sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama L değeri 79.47 olarak tespit edilmiştir. Depolamanın 28. gününde örneklerin ortalama L değerinin düşük düzeyde arttığı (P>0.01), 56. gününde çok önemli ölçüde azaldığı (P<0.01) tespit edilmiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek L değeri kontrol örneğinde, en

düşük L değeri 0.6% BB-AZMKS-M örneğinde tespit edilmiştir. Genel olarak BB-AZMKS oranı arttıkça mayonezde L değerinin azalmasının, BY-FE’de bulunan renk pigmentlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. L değeri, mayonezin görsel olarak kabul edilebilirliğini belirlemede önemli rol oynamaktadır (Khushbu ve Sunil, 2018). Bu açıdan değerlendirildiğinde L değeri azalmasına paralel olarak duyuşal değerlendirmede renk-görünüş puanının da azalması beklenmektedir. BB-AZMKS oranı artmasına bağılı olarak mayonezde L değeri azalmıştır, bu durumun duyuşal değerlendirme sonuçlarına da yansıdığı tespit edilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama a^* değeri 3.09, ortalama b^* değeri ise 19.79 olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama a^* ve b^* değerleri çok önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak sırasıyla 1.98 ve 17.74’e gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek a^* ve b^* değeri 0.6% BB-AZMKS-M örneğinde, en düşük a^* ve b^* değeri kontrol örneğinde tespit edilmiştir. Genel olarak BB-AZMKS oranı arttıkça mayonezde a^* ve b^* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun BY-FE’de bulunan kırmızımsı ve sarımsı renge sahip olan pigmentlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlardan farklı olarak, El-Rahman ve ark. (2020), Moringa yaprağı ekstraktının mayonezin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, Moringa yaprağı ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinin L ve a^* değerinin antioksidan içermeyen kontrol örneğine oranla 15 günlük depolama süresince daha düşük, b^* değeri ise daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.25’de sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama L değeri 77.58 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun 28. gününde kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde ortalama L değerinin düşük düzeyde azaldığı ($P>0.01$), 56. gününde önemli ölçüde azaldığı ($P<0.01$) tespit edilmiştir. Depolama periyodunun 56. gününde en yüksek L değeri kontrol örneğinde, en düşük L değeri ise 0.6% FF-AZMKS-M örneğinde tespit edilmiştir. Genel olarak FF-AZMKS oranı arttıkça mayonezde L değeri azalmıştır. FS-FE’de bulunan renk pigmentlerinin mayonez içerisinde yağ ve su fazında dağılılarak mayonezin parlaklık

değerinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. Bu durumun duyusal değerlendirme sonuçlarına da olumsuz yönde yansıdığı gözlemlenmiştir. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama a^* değeri 3.06, ortalama b^* değeri ise 20.25 olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama a^* ve b^* değerleri önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak sırasıyla 2.58 ve 19.42'ye gerilemiştir. Genel olarak FF-AZMKS oranı arttıkça mayonezde a^* ve b^* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun FS-FE'de bulunan kırmızımsı ve sarımsı renge sahip pigmentlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde, Gorji ve ark. (2019) yeşil çay ekstraktı, tokoferol karışımı ve BHA'nın mayonezdeki lipid oksidasyonu üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, 38°C'de 60 günlük depolama süresince mayonez örneklerinde L değerinin azaldığını, a^* değerinin ise arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar depolama süresince L değerindeki azalma ve a^* değerindeki artışın yeşil çay ekstraktı içeren mayonez örneklerinde daha belirgin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun depolama sırasında zamanla fenolik bileşiklerin degradasyonu sonucu ortaya çıkabileceğini belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmada örneklerin b^* değerine ilişkin bir bilgi verilmemiştir.

Çizelge 4.24. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Örnek adı	Parametre	Depolama süresi (gün)		
		1.	28.	56.
Kontrol	L	80.24±1.44 ^{Aa}	80.69±0.34 ^{Aa}	80.15±0.30 ^{Aa}
BHT-M		80.35±0.13 ^{Aa}	79.19±0.34 ^{Cb}	79.99±0.11 ^{Ba}
α-tokoferol-M		79.36±0.67 ^{Ba}	80.77±0.14 ^{Aa}	79.69±0.49 ^{Ba}
%0.2 BB-AZMKS-M		79.38±0.14 ^{Aa}	79.62±0.02 ^{Ab}	78.75±0.35 ^{Bb}
%0.4 BB-AZMKS-M		80.08±0.59 ^{Aa}	79.18±0.11 ^{Bb}	78.27±0.68 ^{Cb}
%0.6 BB-AZMKS-M		77.40±0.48 ^{Ab}	77.75±0.21 ^{Ac}	76.51±0.15 ^{Bc}
Kontrol	a*	2.26±0.31 ^{Ac}	1.23±0.05 ^{Be}	0.92±0.10 ^{Ce}
BHT-M		3.18±0.07 ^{Ab}	1.93±0.08 ^{Bc}	1.40±0.09 ^{Cd}
α-tokoferol-M		3.12±0.09 ^{Ab}	1.72±0.03 ^{Bd}	1.03±0.13 ^{Ce}
%0.2 BB-AZMKS-M		3.25±0.03 ^{Ab}	2.78±0.02 ^{Bb}	2.37±0.02 ^{Cc}
%0.4 BB-AZMKS-M		3.11±0.02 ^{Ab}	2.87±0.02 ^{Bb}	2.70±0.03 ^{Cb}
%0.6 BB-AZMKS-M		3.60±0.07 ^{Aa}	3.37±0.06 ^{Ba}	3.45±0.02 ^{Aa}
Kontrol	b*	17.31±2.03 ^{Ab}	17.26±0.12 ^{Ad}	16.48±0.21 ^{Ad}
BHT-M		20.71±0.07 ^{Aa}	17.74±1.13 ^{Bcd}	17.65±0.17 ^{Bc}
α-tokoferol-M		19.64±0.26 ^{Aa}	18.09±0.04 ^{Bbcd}	16.70±0.12 ^{Cd}
%0.2 BB-AZMKS-M		20.27±0.08 ^{Aa}	18.73±0.11 ^{Babc}	18.01±0.24 ^{Cb}
%0.4 BB-AZMKS-M		19.97±0.32 ^{Aa}	19.20±0.01 ^{Bab}	18.13±0.06 ^{Cb}
%0.6 BB-AZMKS-M		20.87±0.18 ^{Aa}	19.48±0.72 ^{Ba}	19.50±0.10 ^{Ba}

*Aynı satırda farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

*Aynı sütünde farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

Çizelge 4.25. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinin renk değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

Örnek adı	Parametre	Depolama süresi (gün)		
		1.	28.	56.
Kontrol	L	79.42±0.49 ^{Bb}	79.69±0.35 ^{Aba}	80.41±0.66 ^{Aa}
EDTA-M		81.54±0.42 ^{Aa}	80.38±0.12 ^{Ba}	79.54±0.02 ^{Ca}
%0.2 FF-AZMKS-M		76.96±0.21 ^{Ac}	76.59±0.24 ^{Bb}	76.46±0.06 ^{Bb}
%0.4 FF-AZMKS-M		75.89±1.92 ^{Ac}	75.12±0.95 ^{ABc}	73.67±0.92 ^{Bc}
%0.6 FF-AZMKS-M		74.09±0.64 ^{Ad}	73.95±0.76 ^{Ad}	72.88±0.47 ^{Bc}
Kontrol	a*	2.94±0.07 ^{Abc}	1.22±0.05 ^{Bc}	0.82±0.08 ^{Cd}
EDTA-M		3.03±0.03 ^{Ab}	3.05±0.02 ^{Ab}	2.98±0.03 ^{Bb}
%0.2 FF-AZMKS-M		2.89±0.05 ^{Bc}	2.96±0.02 ^{Ab}	2.75±0.02 ^{Cc}
%0.4 FF-AZMKS-M		3.18±0.04 ^{Aa}	3.25±0.20 ^{Aa}	3.15±0.13 ^{Aa}
%0.6 FF-AZMKS-M		3.28±0.15 ^{Aa}	3.29±0.10 ^{Aa}	3.20±0.09 ^{Aa}
Kontrol	b*	20.01±0.12 ^{Aa}	17.39±0.07 ^{Bc}	16.49±0.07 ^{Cd}
EDTA-M		20.56±0.13 ^{Aa}	20.17±0.08 ^{Bb}	19.90±0.03 ^{Cbc}
%0.2 FF-AZMKS-M		19.86±0.31 ^{Ba}	20.36±0.03 ^{Ab}	19.88±0.11 ^{Bc}
%0.4 FF-AZMKS-M		20.48±0.71 ^{Aa}	20.89±0.39 ^{Aa}	20.19±0.14 ^{Ab}
%0.6 FF-AZMKS-M		20.33±0.76 ^{Aa}	21.01±0.25 ^{Aa}	20.63±0.35 ^{Aa}

*Aynı satırda farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

*Aynı sütünde farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

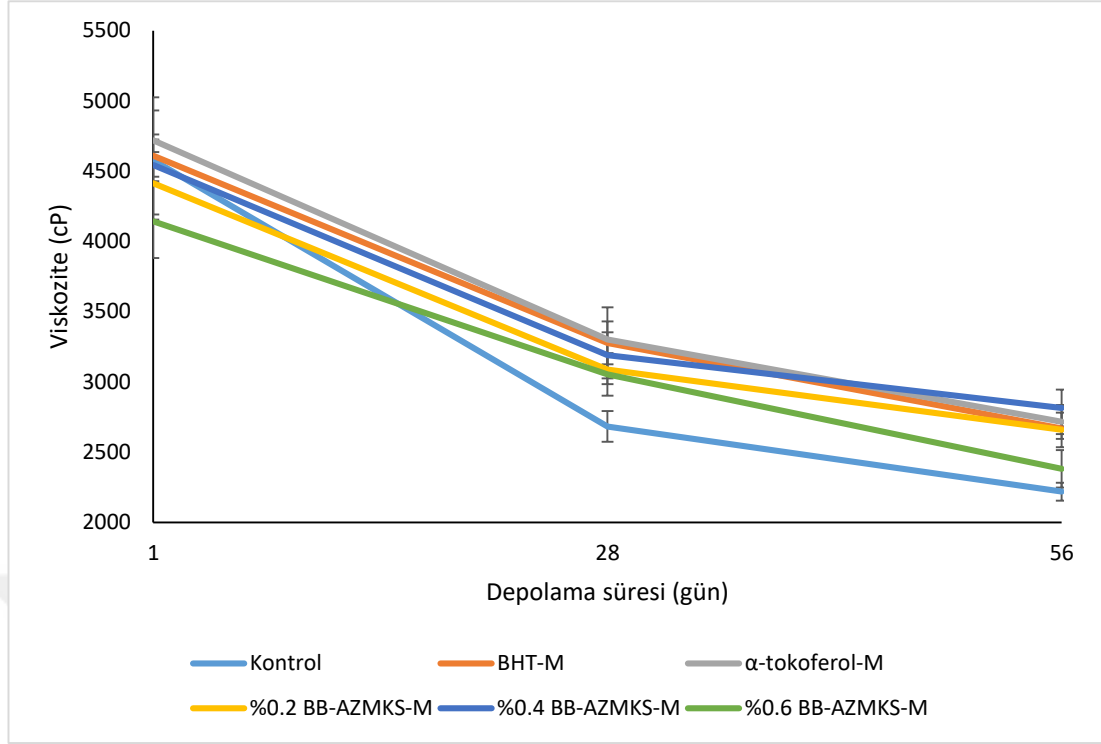
4.5.3. Viskozite değerleri

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.15’de sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama viskozite değeri 4501.11 cP olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama viskozite değeri önemli düzeyde (P<0.01) azalarak 2575.89 cP’e gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek viskozite değeri %0.4-BB-AZMKS-M örneğinde, en düşük viskozite değeri kontrol örneğinde tespit edilmiştir. Depolama periyodunun sonunda mayonez örneklerinde ortalama viskozite değeri Kontrol < %0.6 BB-AZMKS-M < %0.2 BB-AZMKS-M < BHT-M < α-tokoferol-M < %0.4 BB-AZMKS-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu bulguların mayonez örneklerinin tekstür analiz parametrelerinden katılık ve kıvam sonuçlarıyla kısmen uyumlu olduğu görülmüştür.

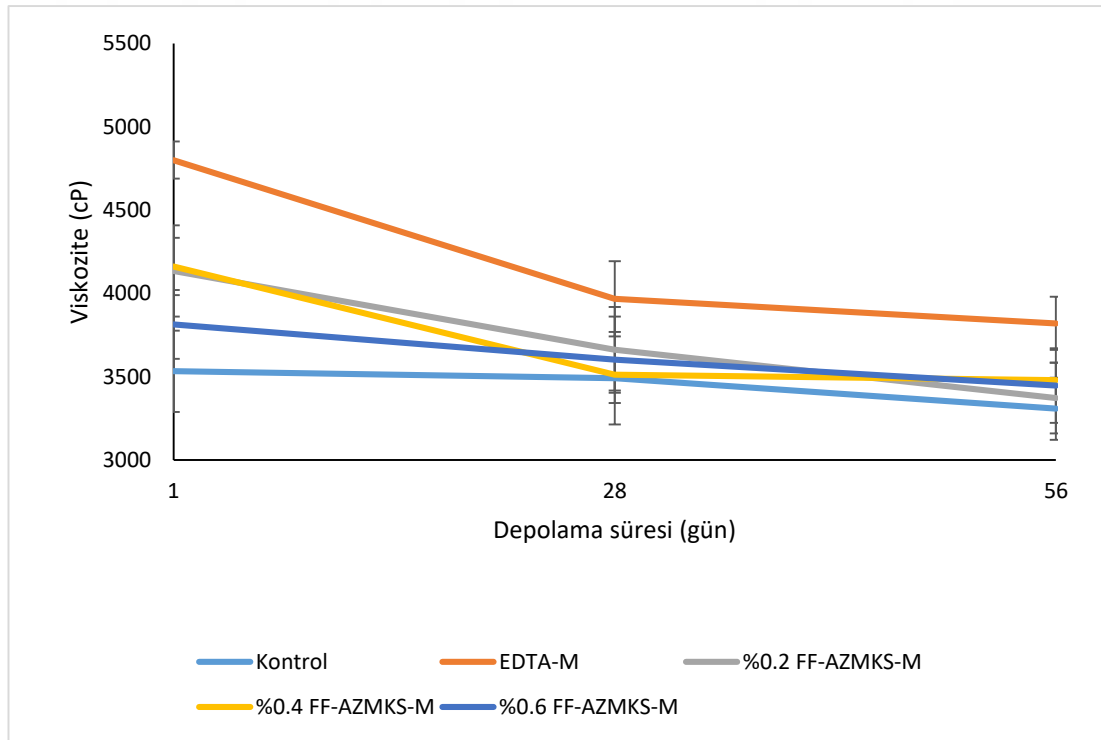
Benzer şekilde, Liu ve ark. (2007) mayonezin viskozite değerinin tekstür analizi parametrelerini kısmen yansıtabileceğini bildirmiştir. Mayonez bielişiminde BB-AZMKS oranının %0,2'den %0,4'e yükseltilmesi mayonezin viskozitesinde artışa neden olmuştur. Bu durumun belirtilen oranlarda BB-AZMKS ilavesinin yağ damlacıklarını hapseden jel benzeri bir yapı oluşturmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu yapının yağ damlacıklarının hareketlerinin yavaşlamasını sağlayarak viskozite değerinde artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Ancak %0.6 oranında BB-AZMKS içeren mayonez örneğinin depolama süresi sonunda kontrol örneğine oranla daha yüksek, diğerlerine göre daha düşük viskozite değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum BB-AZMKS oranının, emülsiyon arayüzeyi yapısında ve yağ damlacıklarının kısmi birleşmesini önlemede önemli bir role sahip olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Raikos ve ark. (2016) pancar kökü tozu ilavesinin mayonezin fiziksel stabilitesi, dokusal ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, pancar kökü tozu ilave edilerek hazırlanan mayonez örneklerinin ortalama viskozite değerinin kontrol (antioksidan içermeyen) ve ticari olarak üretilip satışa sunulan mayonez örneğinden daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Öte yandan Kishk ve Elsheshetawy (2013) zencefil tozunun mayonezin oksidatif stabilitesi, reolojik ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmada mayonez formülüne farklı konsantrasyonlarda (0, 0,5, 0,75 ve %1,25) zencefil tozu ilavesinin görünür viskozite değerinde önemli bir etki göstermediğini bildirmişlerdir. Çalışmada elde sonuçlara benzer şekilde, Xu ve ark. (2016) soya fasulyesi protein izolatu ile stabilize edilen kurkumin emülsiyonu viskozitesinin MKS ilavesi ile arttığını bildirmiştir.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.16'da sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama viskozite değeri 4088.82 cP olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu boyunca örneklerinin ortalama viskozite değeri önemli ölçüde ($P < 0.01$) azalarak 3485.05 cP'e gerilemiştir. Depolama periyodu boyunca en yüksek viskozite değeri EDTA-M örneğinde, en düşük viskozite değeri kontrol örneğinde tespit edilmiştir. Depolama periyodunun sonunda mayonez örneklerinin ortalama viskozite değerinin Kontrol $< \%0.2$ FF-AZMKS-M $< \%0.6$ FF-

AZMKS-M < %0.4 FF-AZMKS-M < EDTA-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Her ne kadar FF-AZMKS ilave edilen mayonez örneklerinin viskozite değeri kontrol örneğinden daha yüksek olsa da FF-AZMKS oranı ile viskozite değeri arasında bir ilişki tespit edilememiştir. Bir önceki çalışmaya kıyasla negatif kontrol örneği olarak dikkate alınan EDTA'nın diğer örneklerle göre daha yüksek viskozite ($P < 0.001$) değerine sahip olduğu görülmüştür. Benzer şekilde Kim ve Lee (2017) hidrolize kolza küspesi ekstraktının mayonez sosu kalite özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, 8 haftalık depolama süresi sonunda kontrol örneğinin (antioksidan içermeyen mayonez) ortalama viskozite değerinin kolza küspesi ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinin ortalama viskozite değerinden daha düşük olduğunu bildirmiştir. Ayrıca araştırmacılar mayonez formülasyonunda kolza küspesi ekstraktı oranı arttıkça viskozite değerinin arttığını bildirmişlerdir. Öte yandan Safitri ve ark. (2019) mayonez formülasyonunda zencefil ekstraktının antioksidan etkilerini araştırdıkları çalışmada, zencefil ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinin ortalama viskozite değerinin, kontrol örneğinin (antioksidan içermeyen mayonez) ortalama viskozite değerinden daha düşük, ticari olarak üretilip satışa sunulan mayonez örneğinin ortalama viskozite değerinden ise daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.15. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi



Şekil 4.16. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde viskozite değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi

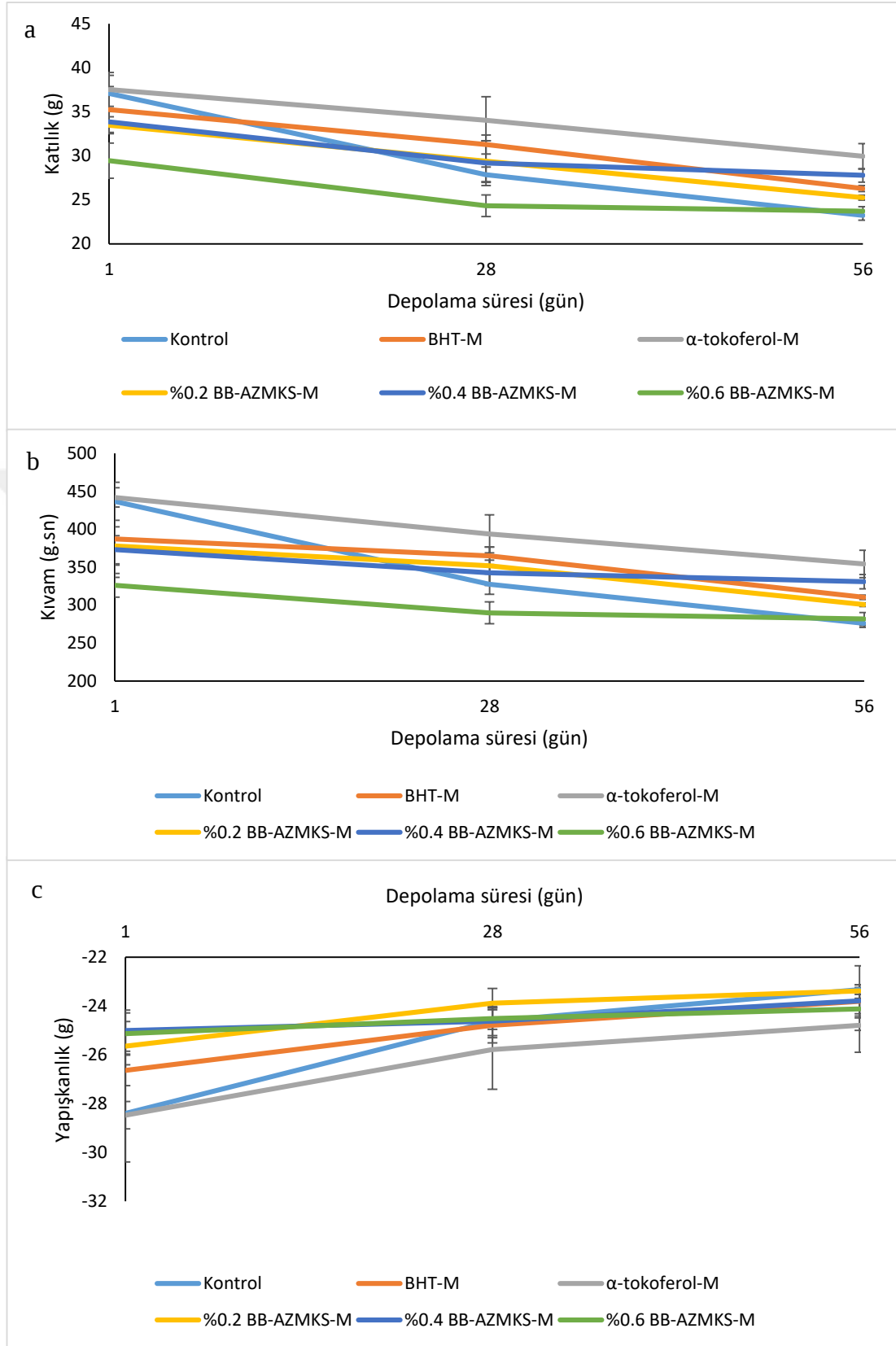
4.5.6. Tekstür analizi

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.17'de sunulmuştur. Tekstür analizi sonuçları, kuvvet-zaman eğrisi kullanılarak katılık, kıvam ve iç yapışkanlık olarak ifade edilmiştir. Katılık kuvvet-zaman eğrisindeki maksimum kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama katılık değeri 34.45 g olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama katılık değeri önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak 26.03 g'a gerilemiştir. Depolama süresi sonunda en yüksek katılık değeri α -tokoferol-M örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla %0.4 BB-AZMKS-M, BHT-M, %0.2 BB-AZMKS-M, %0.6 BB-AZMKS-M ve kontrol örneği izlemiştir. BB-AZMKS oranının %0.2'den %0.4'e yükseltilmesi mayonezin katılık değerinde artışa neden olurken, bu oranın %0.4'den %0.6'ya yükseltilmesi mayonezin katılık değerinde azalmaya neden olmuştur.

Kuvvet-zaman eğrisinin pozitif bölgesinin altında kalan alan kıvam olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.17(b) incelendiğinde kıvam değerlerinin de katılık değerlerine benzer bir eğilim gösterdiği görülmüştür. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama kıvam değeri 390.47 g.sn olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama kıvam değeri önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak 308.91 g.sn'ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama kıvam değerinin kontrol < %0.6 BB-AZMKS-M < %0.2 BB-AZMKS-M < BHT-M < %0.4 BB-AZMKS-M < α -tokoferol-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Katılık değerlerine benzer şekilde, BB-AZMKS oranının %0.2'den %0.4'e yükseltilmesi mayonezin kıvam değerinde artışa neden olurken, bu oranın %0.4'den %0.6'ya yükseltilmesi mayonezin kıvam değerinde azalmaya neden olmuştur.

Yapışkanlık, probun geri dönüşü sırasında elde edilen kuvvet-zaman eğrisinin maksimum negatif kuvveti olarak tanımlanmaktadır. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama yapışkanlık değeri -26.55 g olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama yapışkanlık değeri önemli

ölçüde ($P < 0.01$) artarak -23.87 g'a ulaşmıştır. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama yapışkanlık değerinin α -tokoferol-M $< \%0.6$ BB-AZMKS-M $< \text{BHT-M} < \%0.4$ BB-AZMKS-M $< \%0.2$ BB-AZMKS-M $< \text{kontrol}$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. BB-AZMKS oranının $\%0.2$ 'den $\%0.6$ 'ya yükseltilmesi mayonezin yapışkanlık değerinde azalmaya neden olmuştur. Benzer şekilde Raikos ve ark. (2016) pancar tozunun mayonezin fiziksel stabilitesi, dokusu ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, pancar tozu ilave edilen mayonezin katılık ve yapışkanlık değerlerinin antioksidan içermeyen kontrol örneği ve ticari olarak üretilip satışa sunulan mayonez örneğine kıyasla daha yüksek olduğunu bildirmiştir.



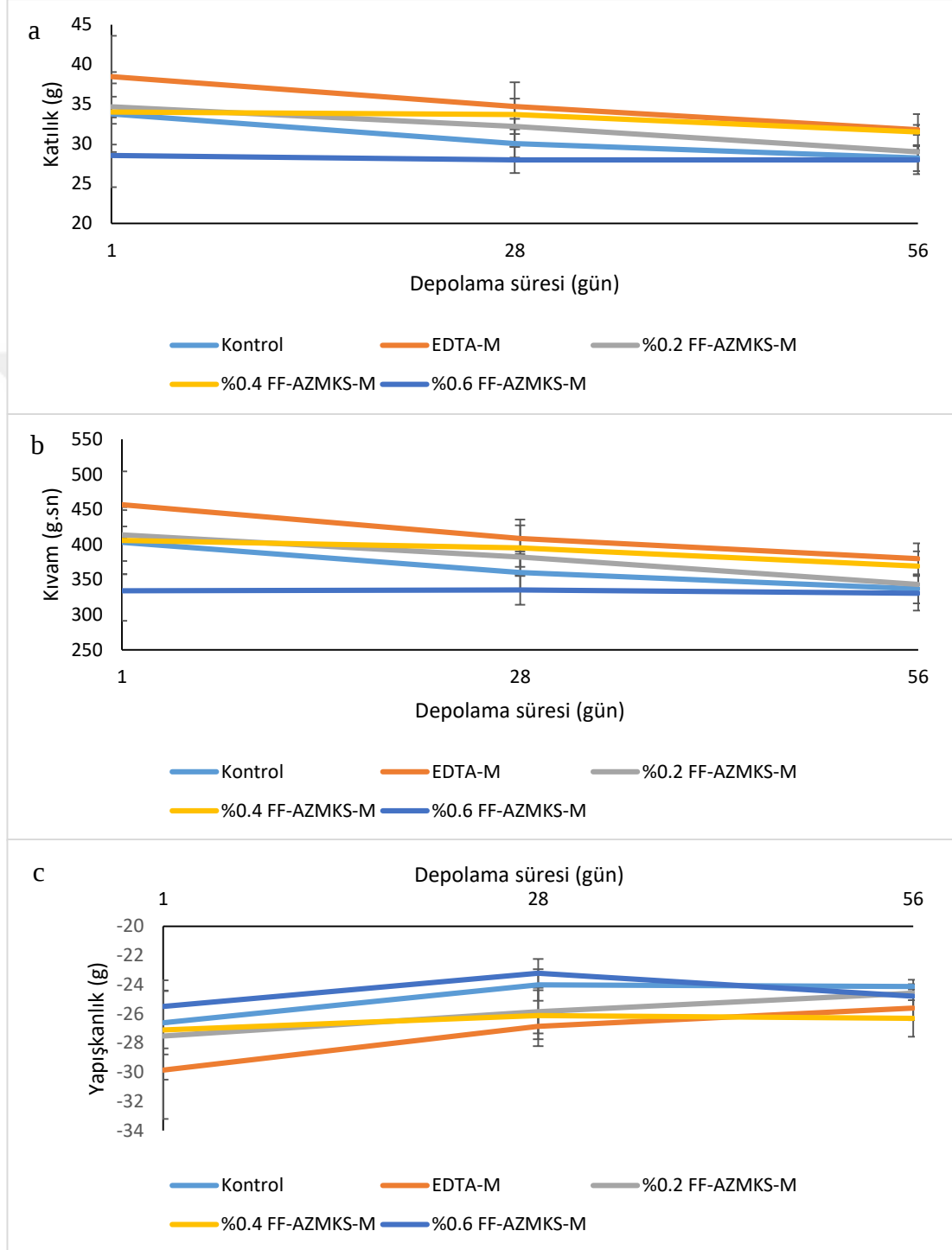
Şekil 4.17. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi a: Katılık, b: Kıvam, c: İç yapışkanlık

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi Şekil 4.18'de sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama katılık değeri 33.89 g olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama katılık değeri önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak 29.69 g'a gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek katılık değeri EDTA-M örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla %0.4 FF-AZMKS-M, %0.2 FF-AZMKS-M, kontrol ve %0.6 FF-AZMKS-M örneği izlemiştir. Bir önceki yapılan çalışmaya benzer şekilde FF-AZMKS oranının %0.2'den %0.4'e yükseltilmesi mayonezin katılık değerinde artışa neden olurken, bu oranın %0.4'den %0.6'ya yükseltilmesi mayonezin katılık değerinde azalmaya neden olmuştur.

Şekil 4.18(b) incelendiğinde kıvam değerlerinin de katılık değerlerine benzer bir eğilim gösterdiği görülmektedir. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama kıvam değeri 402.80 g.sn olarak tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama kıvam değeri önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak 352.10 g.sn'ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama kıvam değerinin %0.6 FF-AZMKS-M < kontrol < %0.2 FF-AZMKS-M < %0.4 FF-AZMKS-M < EDTA-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama yapışkanlık değeri -27.33 g olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun 28. gününde örneklerin ortalama yapışkanlık değerinin önemli ölçüde arttığı ($P<0.01$), 56. gününde ise düşük düzeyde ($P>0.01$) artarak -25.09 g'a gerilediği tespit edilmiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama yapışkanlık değerinin %0.4 FF-AZMKS-M < EDTA-M < %0.6 FF-AZMKS-M < %0.2 FF-AZMKS-M < kontrol şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Rojas ve ark. (2019) mikroenkapsüle chia tohumu, kabak çekirdeği ve baru yağlarının mayonezin fiziksel, tekstürel ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, bu bitki yağlarını 3 farklı oranda (%2.5, %5 ve % 7.5) mayonez formülasyonuna mikroenkapsüle formda ilave etmişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada mikroenkapsüle yağ ilave edilen mayonez örneklerinin katılık, kıvam ve yapışkanlık değerleri açısından kontrol (mikroenkapsüle yağ içermeyen) örneğine

yakın değerlere sahip olduğunu ve örnekler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli düzeyde olmadığını bildirmişlerdir.



Şekil 4.18. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait tekstürel parametrelerin depolama periyodu boyunca değişimi a: Katılık, b: Kıvam, c: İç yapışkanlık

4.5.7. Yağ asidi bileşimi

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı doymuş yağ asidi (DYA) oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.26'da sunulmuştur. Çizelgede belirtilen doymuş yağ asitleri dışında mayonez örneklerinin yağ fazında miristik asit (C 14:0) ve heptadekonoik asit (C 17:0) tespit edilmiştir. Ancak bu asitlerin konsantrasyonu %0.1'den daha az olduğu için Çizelge 4.26'da bu asitlere yer verilmemiştir. DYA grubunda palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) tüm uygulamalarda en yüksek orana sahip yağ asitleri olarak tespit edilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama toplam doymuş yağ asidi (TDYA) oranının 9.90 ± 0.97 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama TDYA oranı çok önemli düzeyde ($P < 0.01$) artarak 11.62 ± 0.51 'e yükselmiştir. TDYA oranındaki bu artışın, tekli doymamış yağ asitlerinin (TDMYA) ve çoklu doymamış yağ asitlerinin (ÇDMYA) oksidasyonu sonucu TTDMYA ve TÇDMYA oranlarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama TTDYA oranının 0.6 BB-AZMKS-M < BHT-M < 0.2 BB-AZMKS-M < α - tokoferol-M < 0.4 BB-AZMKS-M < Kontrol olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Turan (2018) kurutma metodunun fındık yağının yağ asidi dağılımı ve oksidasyonu üzerindeki etkisini araştırdığı çalışmada, fındık yağının TDYA oranının 12 aylık depolama süresince dalgalanma ve değişkenlik gösterdiğini; ancak depolama periyodunun sonunda depolamanın başlangıcına göre TDYA oranının biraz arttığını bildirmiştir.

Çizelge 4.26. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı DY A oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi

YA	Süre (gün)	Mayonez örnekleri					
		A	B	C	D	E	F
C16:0	1	6.70±0.24 ^{Ba}	6.63±0.52 ^{Aa}	6.77±0.21 ^{Aa}	7.13±0.01 ^{Aa}	6.39±0.15 ^{Aa}	6.33±0.01 ^{Ba}
	28	7.27±0.13 ^{ABab}	7.37±0.06 ^{Aa}	6.83±0.42 ^{Aab}	6.70±0.00 ^{Aab}	6.92±0.11 ^{Aab}	6.61±0.03 ^{Bb}
	56	7.45±0.14 ^{Aa}	7.59±0.26 ^{Aa}	7.39±0.42 ^{Aa}	7.49±0.44 ^{Aa}	7.86±0.19 ^{Aa}	7.15±0.13 ^{Aa}
C18:0	1	3.39±0.23 ^{Aa}	2.72±1.00 ^{Aa}	3.32±0.02 ^{Aa}	2.54±0.38 ^{Aa}	3.75±0.00 ^{Aa}	3.31±0.33 ^{Aa}
	28	3.59±0.04 ^{Aa}	2.93±1.21 ^{Aa}	3.75±0.20 ^{Aa}	3.31±0.42 ^{Aa}	3.48±0.04 ^{Aa}	3.61±0.08 ^{Aa}
	56	3.95±0.34 ^{Aa}	3.40±0.01 ^{Aa}	3.66±0.21 ^{Aa}	3.53±0.00 ^{Aa}	3.62±0.13 ^{Aa}	3.76±0.20 ^{Aa}
C20:0	1	0.12±0.02 ^{Ac}	0.22±0.01 ^{Aab}	0.18±0.02 ^{Ab}	0.20±0.01 ^{Bab}	0.25±0.00 ^{Aa}	0.22±0.01 ^{Aab}
	28	0.17±0.00 ^{Aa}	0.20±0.00 ^{Aa}	0.19±0.01 ^{Aa}	0.23±0.01 ^{Aa}	0.21±0.04 ^{Aa}	0.20±0.01 ^{Aa}
	56	0.21±0.06 ^A	0.13±0.04 ^A	0.17±0.01 ^A	0.18±0.01 ^B	0.14±0.05 ^A	0.16±0.05 ^A
C24:0	1	0.16±0.04 ^{Aab}	0.20±0.03 ^{Aa}	0.11±0.01 ^{Bb}	0.10±0.01 ^{Bb}	0.21±0.00 ^{Aa}	0.15±0.01 ^{Aab}
	28	0.12±0.00 ^{Ac}	0.19±0.03 ^{Aab}	0.24±0.00 ^{Aa}	0.18±0.01 ^{Ab}	0.21±0.00 ^{Aab}	0.16±0.01 ^{Abc}
	56	0.17±0.06 ^{Aa}	0.15±0.08 ^{Aa}	0.25±0.03 ^{Aa}	0.12±0.02 ^{Ba}	0.12±0.08 ^{Aa}	0.18±0.01 ^{Aa}
TDYA	1	10.46±0.48 ^{Aa}	9.88±1.53 ^{Aa}	10.48±0.21 ^{Aa}	10.06±0.42 ^{Aa}	10.79±0.15 ^{Aa}	10.00±0.41 ^{Ba}
	28	11.25±0.09 ^{Aa}	10.80±1.30 ^{Aa}	11.11±0.70 ^{Aa}	10.52±0.45 ^{Aa}	10.92±0.03 ^{Aa}	10.67±0.09 ^{ABa}
	56	12.18±1.03 ^{Aa}	11.38±0.23 ^{Aa}	11.57±0.23 ^{Aa}	11.43±0.46 ^{Aa}	11.85±0.55 ^{Aa}	11.35±0.27 ^{Aa}

*Aynı sütunda farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

*Aynı satırda farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

A: Kontrol, B: BHT-M, C: α -tocopherol-M, D: %0.2 BB-AZMKS-M, E: %0.4 BB-AZMKS-M, F: %0.6 BB-AZMKS-M.

Y.A.: Yağ asidi, DY A: Doymuş yağ asidi, TDYA: Toplam doymuş yağ asidi.

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı tekli doymamış yağ asidi (TDMYA) oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.27’de sunulmuştur. Çizelgede belirtilen tekli doymamış yağ asitlerinin dışında mayonez örneklerinin yağ fazında ek olarak palmitoleik (C16:1), erusik asit (C22:1n9) ve nervonik asit (C24:1n9) tespit edilmiştir. Ancak bu asitlerin konsantrasyonu %0.1’den daha az olduğu için çizelgede bu asitlere yer verilmemiştir. TDMYA grubunda oleik asit (C18:1) tüm uygulamalarda en yüksek orana sahip yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak toplam tekli doymamış yağ asidi (TTDMYA) oranının

%26.08±0.25 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama TTDMYA oranı önemli düzeyde ($P<0.01$) azalarak %25.50±0.45'e gerilemiştir. Benzer şekilde, Turan (2018) 12 aylık depolama sonunda fındık yağının TTDMYA oranının depolamanın sonunda depolamanın başlangıcına göre daha düşük olduğunu bildirmiştir. Depolama süresince TTDMYA oranı açısından mayonez örnekleri arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Depolama süresi sonunda mayonez örneklerinin ortalama TTDMYA oranının Kontrol < BHT-M < α - tokoferol-M < %0.6 BB-AZMKS-M < %0.4 BB-AZMKS-M < %0.2 BB-AZMKS-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı çoklu doymamış yağ asidi (ÇDMYA) oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.27'de sunulmuştur. Çizelgede belirtilen çoklu doymamış yağ asitleri dışında mayonez örneklerinin yağ fazında γ -Linolenik asit (C18:3n3) tespit edilmiştir. Ancak bu asidin konsantrasyonu %0.1'den daha az olduğu için çizelgede bu aside yer verilmemiştir. ÇDMYA grubunda linoleik asit (C18:2) tüm uygulamalarda en yüksek orana sahip yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama toplam çoklu doymamış yağ asidi (TÇDMYA) oranının %63.74±0.96 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama TÇDMYA oranı önemli düzeyde ($P<0.01$) azalarak %62.71±0.45'e gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama TÇDMYA oranının kontrol < %0.4 BB-AZMKS-M < %0.2 BB-AZMKS-M < α - tokoferol-M < %0.6 BB-AZMKS-M < BHT-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Turan (2018) fındık yağının ortalama TÇDMYA oranının 12 aylık depolama süresince önemli düzeyde azaldığını bildirmiştir.

Çizelge 4.27. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı TDMYA ve ÇDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi

YA	Süre (gün)	Mayonez örnekleri					
		A	B	C	D	E	F
C16:1	1	0.10±0.01 ^{Aab}	0.10±0.00 ^{Aab}	0.09±0.01 ^{Ab}	0.10±0.00 ^{Aab}	0.11±0.00 ^{Aa}	0.10±0.00 ^{Aab}
	28	0.10±0.01 ^{Aa}	0.10±0.00 ^{Aa}	0.09±0.02 ^{Aa}	0.10±0.00 ^{Aa}	0.09±0.00 ^{Ba}	0.09±0.00 ^{Aa}
	56	0.10±0.01 ^{Aa}	0.10±0.00 ^{Aa}	0.09±0.00 ^{Aa}	0.11±0.01 ^{Aa}	0.10±0.01 ^{ABa}	0.10±0.01 ^{Aa}
C18:1n9c	1	25.59±0.01 ^{Aa}	25.86±0.21 ^{Aa}	25.55±0.24 ^{Aa}	25.94±0.06 ^{Aa}	25.71±0.01 ^{Aa}	25.80±0.24 ^{Aa}
	28	25.30±0.27 ^{Aa}	25.22±0.56 ^{Aa}	25.38±0.24 ^{Aa}	25.65±0.36 ^{Aa}	25.68±0.15 ^{Aa}	25.68±0.33 ^{Aa}
	56	24.75±0.35 ^{Aa}	25.24±0.21 ^{Aa}	25.21±1.04 ^{Aa}	25.53±0.03 ^{Aa}	25.38±0.18 ^{Aa}	25.31±0.41 ^{Aa}
C20:1n9	1	0.14±0.01 ^{Aa}	0.13±0.00 ^{Aa}	0.13±0.00 ^{Aa}	0.13±0.02 ^{Aa}	0.15±0.00 ^{Aa}	0.14±0.02 ^{Aa}
	28	0.12±0.00 ^{Aa}	0.14±0.00 ^{Aa}	0.12±0.02 ^{Aa}	0.13±0.01 ^{Aa}	0.11±0.00 ^{Aa}	0.14±0.01 ^{Aa}
	56	0.12±0.00 ^{Aa}	0.14±0.00 ^{Aa}	0.13±0.01 ^{Aa}	0.12±0.02 ^{Aa}	0.12±0.02 ^{Aa}	0.13±0.01 ^{Aa}
TTDMYA	1	25.90±0.04 ^{Aa}	26.16±0.20 ^{Aa}	25.84±0.22 ^{Aa}	26.25±0.06 ^{Aa}	26.09±0.07 ^{Aa}	26.12±0.26 ^{Aa}
	28	25.42±0.27 ^{Aa}	25.51±0.57 ^{Aa}	25.66±0.22 ^{Aa}	26.04±0.23 ^{Aa}	25.91±0.23 ^{Aa}	25.98±0.32 ^{Aa}
	56	25.03±0.33 ^{Aa}	25.47±0.32 ^{Aa}	25.50±1.05 ^{Aa}	25.80±0.05 ^{Aa}	25.65±0.21 ^{Aa}	25.59±0.42 ^{Aa}
C18:2n6c	1	62.55±0.24 ^{Aa}	63.23±1.31 ^{Aa}	62.94±0.09 ^{Aa}	62.96±0.22 ^{Aa}	62.41±0.18 ^{Aa}	62.53±0.40 ^{Aa}
	28	62.53±0.41 ^{Aa}	62.98±0.76 ^{Aa}	62.58±0.37 ^{Aa}	62.65±0.16 ^{Aa}	62.35±0.00 ^{Aa}	62.25±0.57 ^{Aa}
	56	61.57±0.74 ^{Aa}	62.54±0.23 ^{Aa}	61.99±0.74 ^{Aa}	62.25±0.19 ^{Aa}	61.94±0.13 ^{Aa}	62.23±0.33 ^{Aa}
C20:2	1	0.71±0.01 ^{Aa}	0.65±0.01 ^{Aa}	0.68±0.11 ^{Aa}	0.67±0.13 ^{Aa}	0.62±0.02 ^{Aa}	0.61±0.03 ^{Aa}
	28	0.51±0.02 ^{Bab}	0.64±0.04 ^{Aa}	0.59±0.11 ^{Aa}	0.69±0.01 ^{Aa}	0.31±0.00 ^{Ab}	0.70±0.01 ^{Aa}
	56	0.63±0.06 ^{ABa}	0.54±0.16 ^{Aa}	0.68±0.01 ^{Aa}	0.42±0.16 ^{Aa}	0.51±0.18 ^{Aa}	0.54±0.11 ^{Aa}
TÇDMYA	1	63.33±0.26 ^{Aa}	63.95±1.32 ^{Aa}	63.69±0.02 ^{Aa}	63.69±0.36 ^{Aa}	63.07±0.13 ^{Aa}	63.24±0.46 ^{Aa}
	28	63.09±0.39 ^{Aa}	63.68±0.73 ^{Aa}	63.24±0.68 ^{Aa}	63.40±0.16 ^{Aa}	62.73±0.02 ^{Aa}	62.99±0.59 ^{Aa}
	56	62.26±0.69 ^{Aa}	63.15±0.09 ^{Aa}	62.74±0.73 ^{Aa}	62.73±0.35 ^{Aa}	62.50±0.33 ^{Aa}	62.84±0.43 ^{Aa}

*Aynı sütünde farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

*Aynı satırda farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

A: Kontrol, B: BHT-M, C: α-tocopherol-M, D: %0.2 BB-AZMKS-M, E: %0.4 BB-AZMKS-M, F: %0.6 BB-AZMKS-M.

Y.A.: Yağ asidi, TTDMYA: Toplam tekli doymamış yağ asidi, TÇDMYA: Toplam çoklu doymamış yağ asidi.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı DYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.28’de sunulmuştur. Bir

önceki yapılan çalışmaya benzer şekilde, çizelgede belirtilen doymuş yağ asitlerinin dışında mayonez örneklerinin yağ fazında miristik asit (C 14:0) ve heptadekonoik asit (C 17:0) tespit edilmiştir. Ancak bu asitlerin konsantrasyonu %0.1'den daha az olduğu için çizelgede bu asitlere yer verilmemiştir. Benzer şekilde, palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) tüm uygulamalarda DYA grubundaki en yüksek orana sahip yağ asitleri olarak tespit edilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak toplam doymuş yağ asidi (TDYA) oranının 10.95 ± 0.31 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama TDYA oranı önemli ölçüde ($P < 0.01$) artarak 12.20 ± 0.70 'e yükselmiştir. Depolama süresince TDYA oranı açısından mayonez örnekleri arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama TDYA oranının EDTA-M < 0.4 FF-AZMKS-M < 0.2 FF-AZMKS-M < 0.6 FF-AZMKS-M $<$ kontrol şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.28. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı DYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi

Y.A.	Süre (gün)	Mayonez örnekleri				
		A	B	C	D	E
C16:0	1	6.71 $\pm$ 0.22 ^{Aa}	6.76 $\pm$ 0.11 ^{Aa}	6.96 $\pm$ 0.14 ^{Aa}	7.14 $\pm$ 0.69 ^{Aa}	6.55 $\pm$ 0.28 ^{Ba}
	28	7.07 $\pm$ 0.45 ^{ABa}	7.40 $\pm$ 0.24 ^{Aa}	7.70 $\pm$ 0.49 ^{Aa}	7.30 $\pm$ 0.64 ^{Aa}	7.20 $\pm$ 0.20 ^{ABa}
	56	8.69 $\pm$ 0.63 ^{Aa}	7.60 $\pm$ 0.46 ^{Aa}	8.45 $\pm$ 0.68 ^{Aa}	8.03 $\pm$ 0.66 ^{Aa}	8.40 $\pm$ 0.71 ^{Aa}
C18:0	1	3.58 $\pm$ 0.05 ^{Aa}	3.62 $\pm$ 0.02 ^{Aa}	3.69 $\pm$ 0.01 ^{Aa}	3.60 $\pm$ 0.05 ^{Aa}	3.61 $\pm$ 0.03 ^{Aa}
	28	3.70 $\pm$ 0.21 ^{Aa}	3.56 $\pm$ 0.02 ^{Aa}	3.49 $\pm$ 0.04 ^{Aa}	3.57 $\pm$ 0.09 ^{Aa}	3.57 $\pm$ 0.01 ^{Aa}
	56	3.55 $\pm$ 0.03 ^{Aa}	3.45 $\pm$ 0.29 ^{Aa}	3.40 $\pm$ 0.20 ^{Aa}	3.71 $\pm$ 0.51 ^{Aa}	3.49 $\pm$ 0.10 ^{Aa}
C20:0	1	0.21 $\pm$ 0.03 ^{Aa}	0.24 $\pm$ 0.02 ^{Aa}	0.23 $\pm$ 0.01 ^{Aa}	0.22 $\pm$ 0.03 ^{Aa}	0.25 $\pm$ 0.01 ^{Aa}
	28	0.19 $\pm$ 0.06 ^{Aa}	0.22 $\pm$ 0.00 ^{Aa}	0.20 $\pm$ 0.02 ^{Aa}	0.21 $\pm$ 0.06 ^{Aa}	0.21 $\pm$ 0.03 ^{Aa}
	56	0.20 $\pm$ 0.01 ^{Aa}	0.23 $\pm$ 0.03 ^{Aa}	0.16 $\pm$ 0.06 ^{Aa}	0.18 $\pm$ 0.04 ^{Aa}	0.19 $\pm$ 0.01 ^{Aa}
C24:0	1	0.20 $\pm$ 0.01 ^{Aa}	0.19 $\pm$ 0.01 ^{Aa}	0.22 $\pm$ 0.00 ^{Aa}	0.16 $\pm$ 0.09 ^{Aa}	0.21 $\pm$ 0.01 ^{Aa}
	28	0.15 $\pm$ 0.09 ^{Aa}	0.11 $\pm$ 0.06 ^{Aa}	0.11 $\pm$ 0.01 ^{Ba}	0.16 $\pm$ 0.08 ^{Aa}	0.11 $\pm$ 0.01 ^{Ba}
	56	0.06 $\pm$ 0.06 ^{Aa}	0.17 $\pm$ 0.04 ^{Aa}	0.11 $\pm$ 0.03 ^{Ba}	0.11 $\pm$ 0.04 ^{Aa}	0.12 $\pm$ 0.04 ^{Ba}
TDYA	1	10.80 $\pm$ 0.26 ^{Ba}	10.90 $\pm$ 0.08 ^{Aa}	11.12 $\pm$ 0.16 ^{Aa}	11.23 $\pm$ 0.53 ^{Aa}	10.70 $\pm$ 0.33 ^{Aa}
	28	11.22 $\pm$ 0.11 ^{ABa}	11.40 $\pm$ 0.17 ^{Aa}	11.60 $\pm$ 0.41 ^{Aa}	11.35 $\pm$ 0.44 ^{Aa}	11.20 $\pm$ 0.22 ^{Aa}
	56	12.66 $\pm$ 0.67 ^{Aa}	11.58 $\pm$ 0.72 ^{Aa}	12.31 $\pm$ 0.90 ^{Aa}	12.21 $\pm$ 0.39 ^{Aa}	12.37 $\pm$ 0.78 ^{Aa}

*Aynı sütünde farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P < 0.01$).

*Aynı satırda farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($P < 0.01$).

A: Kontrol, B: EDTA-M, C: %0.2 FF-AZMKS-M, D: %0.4 FF-AZMKS-M, E: %0.6 FF-AZMKS-M
Y.A.: Yağ asidi, TDYA: Toplam doymuş yağ asidi.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı TDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.29'da sunulmuştur. Bir önceki yapılan çalışmaya benzer şekilde, çizelgede belirtilen TDMYA dışında mayonez örneklerinin yağ fazında ek olarak palmitoleik (C16:1), erusik asit (C22:1n9) ve nervonik asit (C24:1n9) tespit edilmiştir. Ancak bu asitlerin konsantrasyonu %0.1'den daha az olduğu için çizelgede bu asitlere yer verilmemiştir. Benzer şekilde, oleik asit (C18:1) tüm mayonez örneklerinde TDMYA grubundaki en yüksek orana sahip yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak TDMYA oranının %26.74±0.49 olduğu tespit edilmiştir. Bir önceki çalışmadan farklı olarak, depolama süresince örneklerinin ortalama TDMYA oranı düşük düzeyde ($P>0.05$) azalarak %26.19±0.75'e gerilemiştir. Her ne kadar depolama süresince TDMYA oranı açısından mayonez örnekleri arasında önemli bir farklılık gözlemlenmese de depolama süresi sonunda en yüksek TDMYA oranı kontrol örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla EDTA-M, %0.6 FF-AZMKS-M, %0.2 FF-AZMKS-M ve %0.4 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir.

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı ÇDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi Çizelge 4.29'da sunulmuştur. Bir önceki yapılan çalışmaya benzer şekilde, çizelgede belirtilen çoklu doymamış yağ asitlerinin dışında mayonez örneklerinin yağ fazında γ -Linolenik asit (C18:3n3) tespit edilmiştir. Ancak bu asidin konsantrasyonu %0.1'den daha az olduğu için çizelgede bu aside yer verilmemiştir. Benzer şekilde, linoleik asit (C18:2) tüm uygulamalarda ÇDMYA grubundaki en yüksek orana sahip yağ asidi olarak tespit edilmiştir. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak TÇDMYA oranının %62.36±0.47 olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresince örneklerinin ortalama TÇDMYA oranı önemli ölçüde ($P<0.01$) azalarak %61.50±0.58'e gerilemiştir. Depolama süresince TÇDMYA oranı açısından uygulamalar arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Depolama periyodu sonunda mayonez örneklerinin ortalama TÇDMYA oranının kontrol < %0.2 FF-AZMKS-M < %0.6 FF-AZMKS-M < %0.4 FF-AZMKS-M < EDTA-M şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Alemán ve ark. (2015) balık yağı ile

zenginleştirilmiş mayonez ve süt emülsiyonlarında kafeik asit ve esterlerinin (kafeatlar) antioksidan etkisini araştırdıkları çalışmada yağ asidi dağılımı açısından farklı antioksidanlarla hazırlanan mayonez örnekleri arasında önemli bir farklılık gözlenmediğini ve ayrıca depolama süreleri arasında önemli bir fark olmadığını bildirmişlerdir.

Çizelge 4.29. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinde bazı TDMYA ve ÇDMYA oranlarının depolama periyodu boyunca değişimi

Y.A.	Süre (gün)	Mayonez örnekleri				
		A	B	C	D	E
C16:1	1	0.10±0.01 ^{Ba}	0.10±0.01 ^{Aa}	0.11±0.01 ^{Aa}	0.11±0.01 ^{Aa}	0.12±0.04 ^{Aa}
	28	0.10±0.00 ^{Ba}	0.10±0.01 ^{Aa}	0.10±0.01 ^{Aa}	0.10±0.01 ^{Aa}	0.10±0.01 ^{Aa}
	56	0.13±0.00 ^{Aa}	0.12±0.02 ^{Aa}	0.12±0.03 ^{Aa}	0.12±0.04 ^{Aa}	0.12±0.01 ^{Aa}
C18:1n9c	1	26.37±0.18 ^{Aa}	26.47±0.49 ^{Aa}	26.70±0.88 ^{Aa}	26.95±0.26 ^{Aa}	26.49±0.43 ^{Aa}
	28	26.52±0.64 ^{Aa}	26.19±0.24 ^{Aa}	26.36±0.62 ^{Aa}	26.09±0.18 ^{Aa}	26.31±0.38 ^{Aa}
	56	25.13±0.21 ^{Aa}	26.05±1.04 ^{Aa}	26.01±0.91 ^{Aa}	25.81±0.43 ^{Aa}	26.02±0.90 ^{Aa}
C20:1n9	1	0.14±0.01 ^{Aa}	0.14±0.00 ^{Aa}	0.15±0.01 ^{Aa}	0.13±0.01 ^{Aa}	0.15±0.01 ^{Aa}
	28	0.14±0.01 ^{Aa}	0.14±0.01 ^{Aa}	0.12±0.01 ^{ABa}	0.14±0.02 ^{Aa}	0.14±0.00 ^{Aa}
	56	0.11±0.01 ^{Bab}	0.12±0.01 ^{Aa}	0.08±0.03 ^{Bb}	0.10±0.02 ^{Aab}	0.09±0.01 ^{Bab}
TTDMYA	1	26.68±0.19 ^{Aa}	26.81±0.45 ^{Aa}	27.10±0.89 ^{Aa}	26.26±0.29 ^{Aa}	26.87±0.52 ^{Aa}
	28	26.84±0.68 ^{Aa}	26.48±0.25 ^{Aa}	26.64±0.62 ^{Aa}	26.38±0.18 ^{Aa}	26.60±0.38 ^{Aa}
	56	25.43±0.24 ^{Aa}	26.37±1.05 ^{Aa}	26.28±0.88 ^{Aa}	26.24±0.57 ^{Aa}	26.32±0.90 ^{Aa}
C18:2n6c	1	61.83±0.06 ^{Aa}	61.64±0.67 ^{Aa}	61.08±0.83 ^{Aa}	61.95±0.10 ^{Aa}	61.72±0.16 ^{Aa}
	28	61.61±0.22 ^{Aa}	61.52±0.15 ^{Aa}	61.24±0.23 ^{Aa}	61.66±0.06 ^{Aa}	61.58±0.12 ^{Aa}
	56	60.40±0.14 ^{Ba}	61.05±0.92 ^{Aa}	60.92±0.31 ^{Aa}	61.15±0.59 ^{Aa}	60.95±0.54 ^{Aa}
C20:2	1	0.64±0.01 ^{Aa}	0.69±0.04 ^{Aa}	0.66±0.04 ^{Aa}	0.59±0.18 ^{Aa}	0.66±0.05 ^{Aa}
	28	0.55±0.02 ^{Ba}	0.56±0.06 ^{Aa}	0.47±0.06 ^{Ba}	0.57±0.21 ^{Aa}	0.60±0.04 ^{Aa}
	56	0.45±0.01 ^{Ca}	0.62±0.09 ^{Aa}	0.46±0.05 ^{Ba}	0.49±0.07 ^{Aa}	0.48±0.14 ^{Aa}
TÇDMYA	1	62.53±0.04 ^{Aa}	62.40±0.70 ^{Aa}	61.80±0.78 ^{Aa}	62.60±0.11 ^{Aa}	62.45±0.19 ^{Aa}
	28	61.94±0.59 ^{ABa}	62.12±0.09 ^{Aa}	61.75±0.17 ^{Aa}	62.28±0.27 ^{Aa}	62.22±0.16 ^{Aa}
	56	60.91±0.14 ^{Ba}	61.74±0.97 ^{Aa}	61.43±0.35 ^{Aa}	61.69±0.64 ^{Aa}	61.50±0.47 ^{Aa}

* Aynı sütünde farklı büyük harflerle gösterilen değerler depolama süresine göre istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

* Aynı satırda farklı küçük harflerle gösterilen değerler örnek çeşidi bakımından istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (P<0.01).

A: Kontrol, B: EDTA-M, C: %0.2 FF-AZMKS-M, D: %0.4 FF-AZMKS-M, E: %0.6 FF-AZMKS-M
Y.A.: Yağ asidi, TTDMYA: Toplam tekli doymamış yağ asidi, ÇDMYA: Çoklu doymamış yağ asidi, TÇDMYA: Toplam çoklu doymamış yağ asidi.

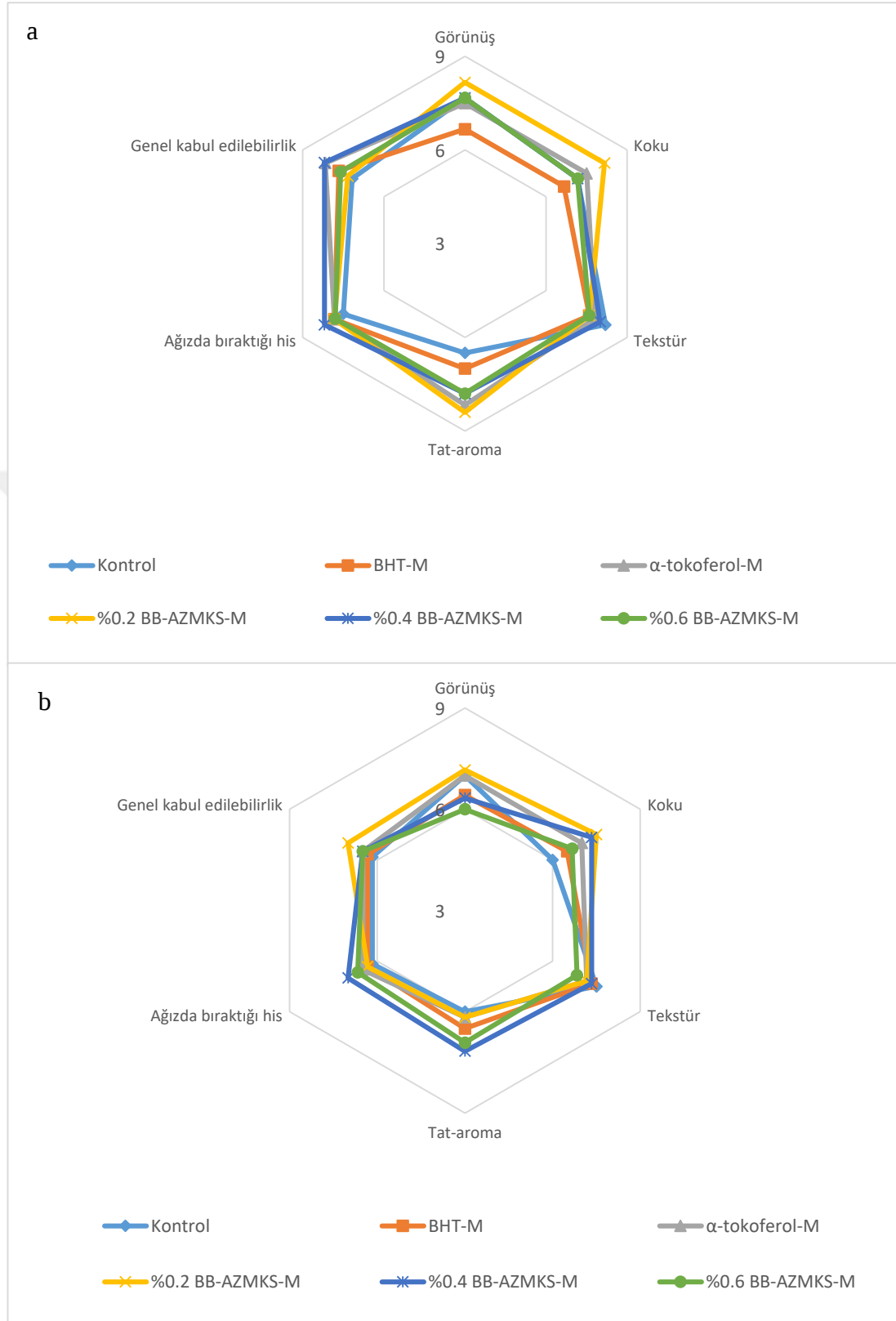
4.5.8. Duyusal değerlendirme

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonezlerde depolama periyodunun 1. ve 56. günlerinde gerçekleştirilen duyusal değerlendirme sonuçları Şekil 4.19'da sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama görünüş değeri 7.53±1.59 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu

sonunda ise mayonez örneklerinin ortalama görünüş değeri önemli düzeyde ($P<0.05$) azalarak 6.53 ± 1.28 'e gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek görünüş puanını %0.2 BB-AZMKS-M örneği alırken, bunu sırasıyla α -tokoferol-M=kontrol, BHT-M, %0.4 BB-AZMKS-M ve %0.6 BB-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P<0.05$). Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama koku değeri 7.31 ± 1.74 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise düşük oranda ($P>0.05$) azalarak 6.83 ± 1.52 'ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek koku puanını %0.2 BB-AZMKS-M örneği alırken, bunu sırasıyla %0.4 BB-AZMKS-M, α -tokoferol-M, %0.6 BB-AZMKS-M, BHT-M ve kontrol örnekleri izlemiştir ($P>0.05$). Koku puanı açısından ise örnekler arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır ($P>0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama tekstür (yapı-kıvam) değeri 7.93 ± 1.08 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli düzeyde ($P<0.05$) azalarak 7.22 ± 1.44 'ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek tekstür puanını kontrol örneği alırken bunu sırasıyla BHT-M=%0.4 BB-AZMKS-M, %0.2 BB-AZMKS-M = α -tokoferol-M, %0.6 BB-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P>0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak tat-aroma değeri 7.24 ± 2.14 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P<0.05$) azalarak 6.63 ± 1.44 'e gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek tat-aroma puanını %0.4 BB-AZMKS-M örneği alırken bunu sırasıyla %0.6 BB-AZMKS-M, BHT-M, %0.2 BB-AZMKS-M = α -tokoferol-M ve kontrol kontrol örnekleri izlemiştir ($P>0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak ağızda bıraktığı his değeri 7.88 ± 1.17 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P<0.05$) azalarak 6.50 ± 1.38 'e gerilemiştir. Ağızda bıraktığı his değeri açısından depolama periyodu sonunda en yüksek puanı %0.4 BB-AZMKS-M örneği alırken bunu sırasıyla %0.6 BB-AZMKS-M, α -tokoferol-M, BHT-M=%0.2 BB-AZMKS-M ve kontrol örnekleri izlemiştir ($P>0.05$). Depolama periyodunun başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak genel beğeni değeri 7.68 ± 1.49 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P<0.05$) azalarak 6.50 ± 1.38 'e gerilemiştir. Genel beğeni değeri açısından depolama periyodu sonunda en yüksek puanı %0.2 BB-AZMKS-M örneği alırken bunu sırasıyla α -tokoferol-M=%0.4 BB-AZMKS-M=%0.6 BB-AZMKS-M, BHT-M ve kontrol

örnekleri izlemiştir ($P>0.05$). Koku dışındaki diğer tüm duyuşal parametrelerin depolama sonunda istatiksels olarak önemli düzeyde azalması, lipid oksidasyonunun mayonezin duyuşal özellikleri üzerindeki bir yansıması olarak görülebilsir. Genel olarak duyuşal analiz sonucunda elde edilen bulgular, mayonez formülasyonuna BB-AZMKS ilavesinin mayonezin duyuşal özellikleri üzerinde orta düzeyde bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Duyuşal özellikler bakımından genel olarak incelendiğinde görünüş ve koku değeri açısından %0.2 BB-AZMKS-M örneği hem kontrol hem de α -tokoferol-M ve BHT-M örneğinden depolamanın başlangıcında ve sonunda daha yüksek puan almıştır. Her ne kadar BY-FE mayonezin renk değerslerine yakın sarımsı-turuncu bir renge sahip olsa da BB-AZMKS oranının artması depolamanın sonunda mayonezin görünüş değersinde düşüşe sebep olmuştur. %0.4 BB-AZMKS-M ve %0.6 BB-AZMKS-M örnekleri depolamanın sonunda kontrol ve α -tokoferol-M örneklerine göre daha düşük görünüş puanına sahip olmuştur. Depolamanın sonunda koku değeri açısından da benzer şekilde BB-AZMKS oranı arttıkça azalma görölmüştür. Tekstür değeri açısından ise örneklerin genel olarak birbirine yakın puanlar aldığı, ancak depolama süresi sonunda %0.6 BB-AZMKS-M örneğinin en düşük puanı aldığı görölmektedir. Tekstür analiz cihazıyla yapılan sonuçlarda da %0.6 BB-AZMKS-M örneğinin en düşük katılık ve kıvam değerslerine sahip olması bu durumu destekler niteliktedir. Tat-aroma ve ağızda bıraktığı his açısından depolama süresi sonunda %0.4 BB-AZMKS-M örneği en yüksek puanı alırken en düşük puanı kontrol örneği almıştır. Genel kabul edilebilirlik açısından en yüksek puanı %0.2 BB-AZMKS-M örneği alırken en düşük puanı kontrol örneği almıştır. Bu durum belirtilen oranlarda BB-AZMKS ilavesinin mayonezin duyuşal özellikleri üzerinde makul düzeyde bir etkisinin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.19. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait duysal analiz a: 1.gün, b: 56. gün sonuçları

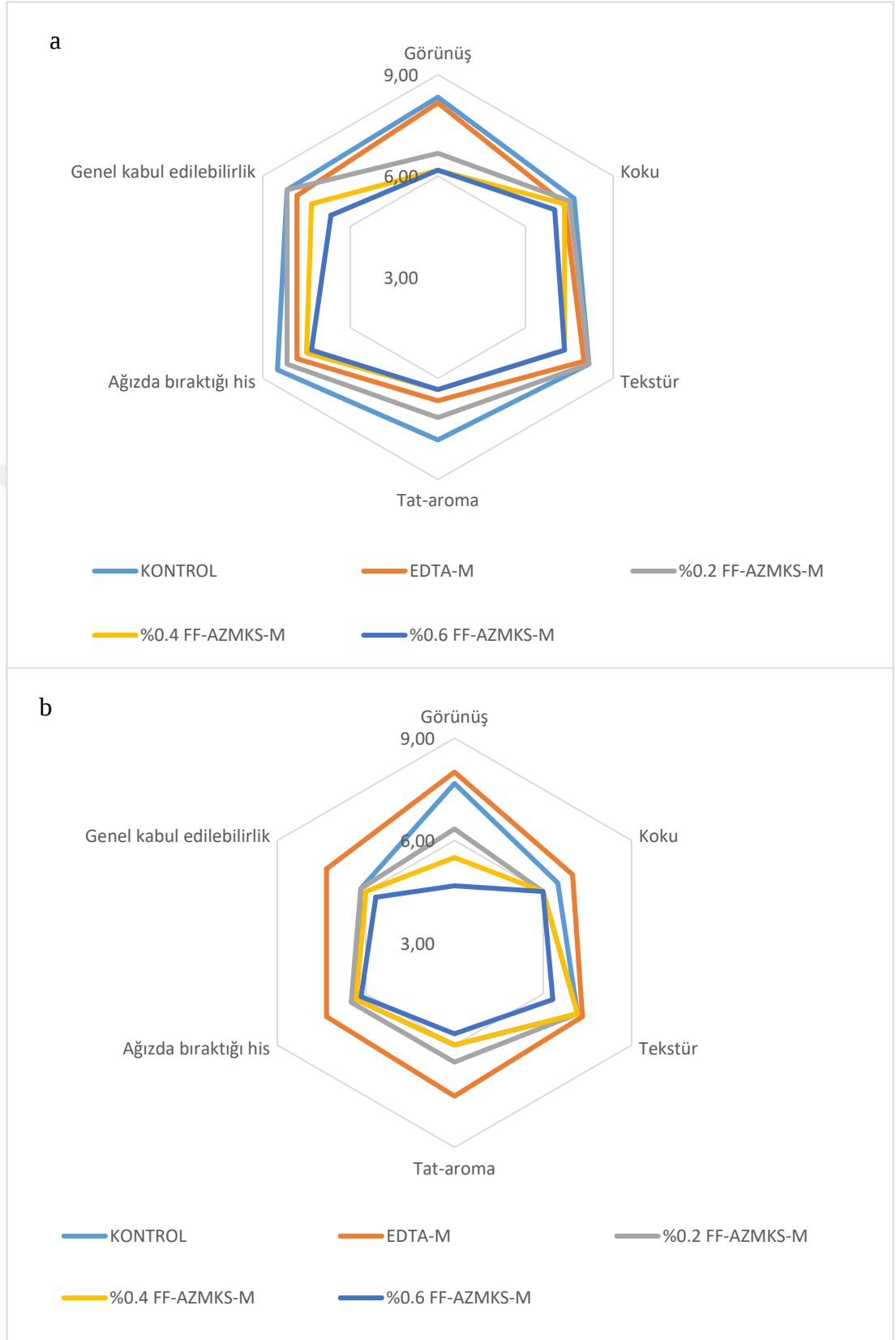
Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örnekleri için depolama periyodunun 1. ve 56. günlerinde elde edilen duyusal analiz sonuçları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama görünüş değeri 7.10 ± 1.45 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodu sonunda ise mayonez örneklerinin ortalama görünüş değeri düşük oranda ($P > 0.05$) azalarak 6.93 ± 1.26 ’ya gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek görünüş puanını EDTA-M örneği alırken, bunu sırasıyla kontrol, %0.2 FF-AZMKS-M, %0.4 FF-AZMKS-M ve %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P < 0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama koku değeri 7.37 ± 1.10 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli düzeyde ($P < 0.05$) azalarak 6.37 ± 1.07 ’ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek koku puanını EDTA-M örneği alırken, bunu sırasıyla %0.2 FF-AZMKS-M = %0.4 FF-AZMKS-M = %0.6 FF-AZMKS-M ve kontrol örnekleri izlemiştir ($P > 0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama olarak tekstür (yapı-kıvam) değeri 7.80 ± 1.03 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P < 0.05$) azalarak 7.03 ± 1.22 ’ye gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek tekstür puanını EDTA-M örneği alırken bunu sırasıyla kontrol = %0.2 FF-AZMKS-M = %0.4 FF-AZMKS-M ve %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P > 0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama tat-aroma değeri 6.87 ± 1.88 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise düşük oranda ($P > 0.05$) azalarak 6.33 ± 1.56 ’ya gerilemiştir. Depolama periyodu sonunda en yüksek tat-aroma puanını EDTA-M örneği alırken bunu sırasıyla %0.2 FF-AZMKS-M, %0.4 FF-AZMKS-M = kontrol, %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P > 0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama ağızda bıraktığı his değeri 7.87 ± 1.20 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P < 0.05$) azalarak 6.37 ± 1.47 ’ye gerilemiştir. Ağızda bıraktığı his değeri açısından depolama periyodu sonunda en yüksek puanı EDTA-M örneği alırken bunu sırasıyla %0.2 FF-AZMKS-M, %0.4 FF-AZMKS-M = kontrol, %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P > 0.05$). Depolamanın başlangıcında mayonez örneklerinin ortalama genel beğeni değeri 7.63 ± 1.22 olarak tespit edilmiş olup depolama periyodu sonunda ise önemli ölçüde ($P < 0.05$) azalarak 6.13 ± 1.33 ’e gerilemiştir. Genel beğeni değeri açısından depolama periyodu sonunda en yüksek puanı EDTA-M örneği alırken bunu sırasıyla

%0.2 FF-AZMKS-M = kontrol, %0.4 FF-AZMKS-M ve %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri izlemiştir ($P>0.05$).

Duyusal özellikler bakımından genel olarak incelendiğinde görünüş değeri haricinde örnekler arasında istatistiksel olarak farklılık tespit edilmemiştir. Ancak, FF-AZMKS ilave edilen mayonez örnekleri görünüş değeri açısından kontrol ve EDTA-M örneklerinden daha düşük puanlar almışlardır. Bu durumun fıstık yumuşak dış kabuğunda bulunan kırmızımsı renk pigmentlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Her ne kadar FN-MKS mayonezin renk değerlerine yakın bir renge sahip olsa da FS-FE'nin FN-MKS üzerine bağlanması sonucunda daha koyu renkte bir toz elde edilmiş ve bu tozun mayonez formülasyonunda görünüş değeri açısından arzu edilmeyen bir farklılık oluşturduğu tespit edilmiştir. Depolama süresi sonunda tekstür değeri açısından %0.2 ve %0.4 oranında FF-AZMKS ilavesi kontrol örneği ile aynı puanı alması bu oranlarda FF-AZMKS ilavesinin mayonezin tekstürel özellikleri açısından duysal olarak fark oluşturmadığını göstermiştir. Ancak %0.6 düzeyinde FF-AZMKS ilavesi yapılan örnek, depolamanın başlangıcında ve sonunda kontrol örneğinden daha düşük tekstür puanı almıştır. Elde edilen bulguları destekler nitelikteki sonuçlar tekstür analiz cihazıyla yapılan sonuçlarda da görülmüştür. Tat-aroma değeri ve ağızda bıraktığı his açısından %0.2 FF-AZMKS-M örneği depolama süresi sonunda kontrol örneğinden daha yüksek puan alırken, %0.4 FF-AZMKS-M örneği depolama süresi sonunda kontrol örneği ile aynı puanı alması da bu oranlarda FF-AZMKS ilavesinin mayonezin tat-aroma ve ağızda bıraktığı his açısından duysal anlamda fark oluşturmadığını göstermiştir. Ancak %0.6 düzeyinde FF-AZMKS ilavesi yapılan örnek, depolamanın başlangıcında ve sonunda kontrol örneğinden daha düşük tat-aroma ve ağızda bıraktığı his puanı almıştır. Bu durum %0.6 düzeyinde FF-AZMKS ilavesinin mayonezin tat-aroma ve ağızda bıraktığı his değeri açısından olumlu izlenim oluşturmadığını göstermektedir. Genel kabul edilebilirlik açısından depolama süresi sonunda %0.2 FF-AZMKS-M örneğinin kontrol örneğiyle aynı puanı alması %0.2 ve/veya daha düşük oranda FF-AZMKS ilavesinin mayonezin duysal özellikleri açısından önemli bir farklılık oluşturmadığını göstermektedir. EDTA-M örneğinin genel olarak tüm duysal analiz sonuçlarında en yüksek puanları alması mayonezin duysal özelliklerinde minimum değişiklik oluşturarak mayonezde lipid

oksidasyonu açısından koruyuculuk özelliği sergilediğini göstermektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde Altunkaya ve ark. (2013) üzüm çekirdeği ekstraktının mayonezin oksidatif stabilitesi ve kimyasal güvenilirliği üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, üzüm çekirdeği ekstraktı oranının artmasıyla mayonezde renk açısından kabul edilebilirlik puanının azaldığını bildirmişler ve üzüm çekirdeği ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinin kontrol örneğine göre renk açısından daha düşük kabul edilebilirlik puanı aldığını bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar tekstür, aroma, tat ve genel kabul edilebilirlik açısından örnekler arasında istatistiksel olarak farklılık tespit edilemediğini ancak genel olarak üzüm çekirdeği ekstraktı ilave edilen mayonez örneklerinin kontrol örneğine göre daha düşük puan aldığını bildirmişlerdir. Öte yandan Kishk ve ark. (2013) zencefil tozunun mayonezin oksidatif stabilitesi, reolojik ve duyuşal özellikleri üzerindeki etkisini 20 haftalık depolama süresi boyunca inceledikleri çalışmada, depolamanın başlangıcında farklı oranlarda zencefil tozu (%0.5, %0.75, %1 ve %1.25) ilavesinin görünüş, renk ve kıvam puanları açısından kontrol örneğine kıyasla (zencefil tozu ilave edilmeyen) istatistiksel olarak farklılık göstermediğini ($P>0.05$), ancak tat, aroma, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik açısından örnekler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli ($P<0.05$) olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar depolama süresi açısından görünüş ve renk değerlerinde meydana gelen değişimin tüm örnekler için istatistiksel olarak önemli olmadığını ($P>0.05$) bildirmişlerdir. Ancak depolama süresi açısından diğer parametrelerde meydana gelen değişimin düşük konsantrasyonlarda (%0.5 ve %0.75) zencefil tozu ilave edilen örnekler ve kontrol örneği için istatistiksel olarak önemli olduğunu ($P<0.05$), yüksek konsantrasyonlarda (%1 ve %1.25) zencefil tozu ilave edilen örnekler için istatistiksel olarak önemli olmadığını ($P>0.05$) bildirmişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar depolamanın başında ve sonunda genel kabul edilebilirlik açısından en yüksek puanı %1.25 zencefil tozu ilave edilen mayonez örneğinin aldığını, en düşük puanı ise kontrol örneğinin aldığını bildirmişlerdir.

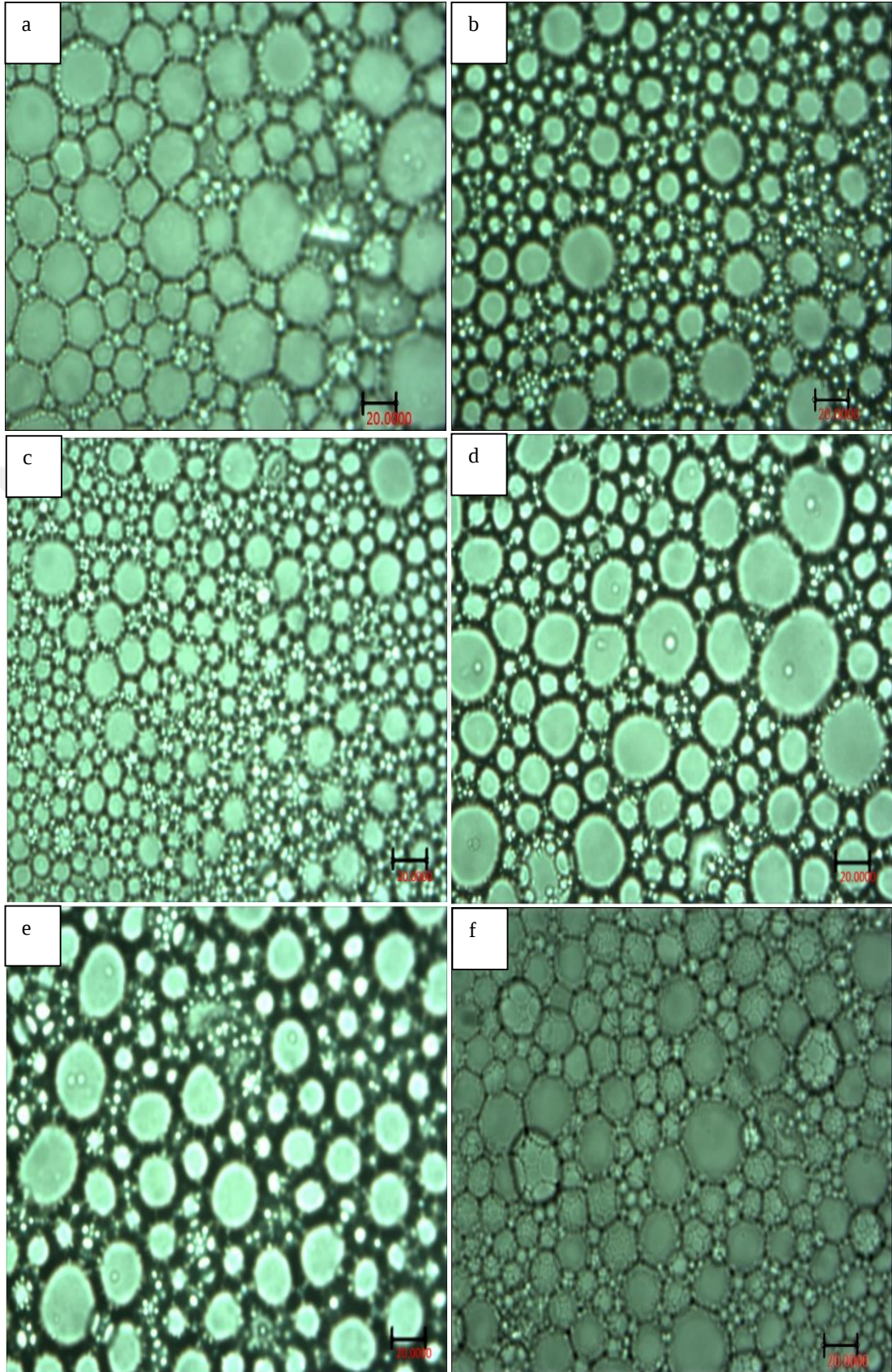


Şekil 4.20. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait duysal analiz a: 1.gün, b: 56. gün sonuçları

4.6. Mayonez Örneklerinin Emülsiyon Özellikleri

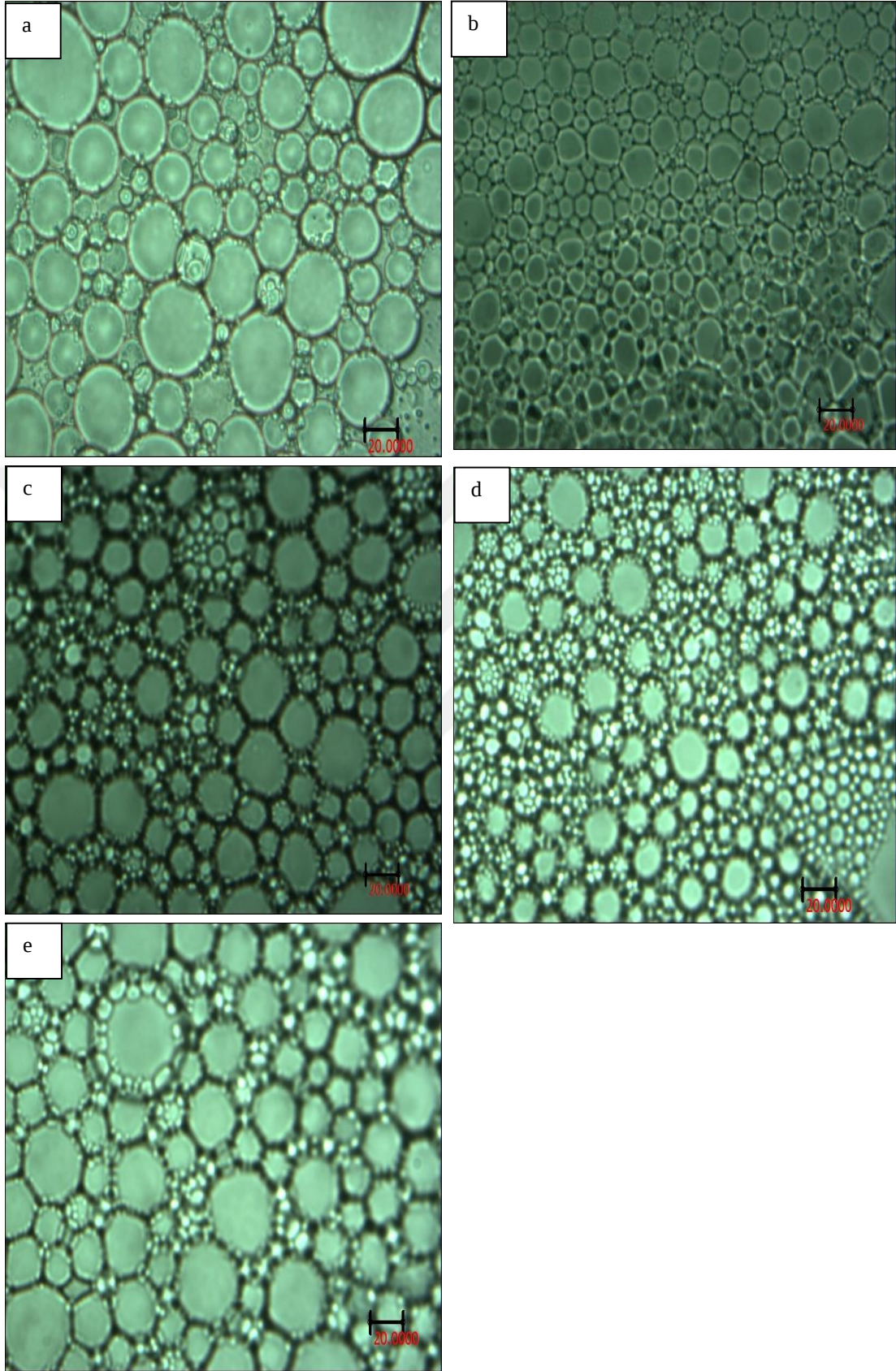
4.6.1. Emülsiyon mikroyapısı

Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.21’de sunulmuştur. Örnekler ait mikroskop görüntüleri incelendiğinde tüm örneklerde yağ damlacıkları boyutunun homojenlik göstermediği görülmektedir. En büyük yağ damlacıkları kontrol örneği başta olmak üzere %0.2 BB-AZMKS-M ve %0.6 BB-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenirken, en küçük yağ damlacıkları α - tokoferol-M örneği başta olmak üzere BHT-M ve %0.4 BB-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenmiştir. Bu gözlemlerin depolamanın 28. gününde elde edilen viskozite sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Küçük yağ damlacıklarının homojen bir şekilde su fazında dağıldığı emülsiyonlarda temas yüzeyi artmakta ve dolayısıyla emülsiyonun serbest akışına karşı oluşan sürtünme kuvveti de artmaktadır. Bu durum neticesinde damlacık boyutundaki azalmanın viskozitede artışa neden olduğu düşünülmektedir (Golchoobi ve ark., 2016). Benzer şekilde öjenol-yağsız karanfil ekstraktının mayonezin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini inceleyen Chatterjee ve Bhattacharjee (2015), öjenol-yağsız karanfil ekstraktı içeren mayonezin mikro yapısının hardalla formüle edilen mayoneze göre daha homojen ve kompakt bir mikro yapı sergilediğini bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar aynı çalışmada öjenol-yağsız karanfil ekstraktının mayonezin emülsifikasyonunu olumlu yönde etkilediğini bildirmiştir.



Şekil 4.21. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri a:Kontrol, b: BHT-M, c: α -tokoferol-M, d: %0.2 BB-AZMKS-M, e: %0.4 BB-AZMKS-M, f: %0.6 BB-AZMKS-M

Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.22’de sunulmuştur. Bir önceki çalışmaya benzer şekilde tüm örneklerde yağ damlacıkları boyutunun heterojen olduğu görülmektedir. En büyük yağ damlacıkları kontrol örneği başta olmak üzere %0.6 FF-AZMKS-M ve %0.2 FF-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenirken, en küçük yağ damlacıkları EDTA-M örneği ve %0.4 FF-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenmiştir. Bu gözlemlerin depolamanın 28. ve 56. günlerinde elde edilen tekstür analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Nitekim en yüksek katılık ve kıvam değerleri EDTA-M örneğinin tekstür analiz sonuçlarında gözlemlenirken, %0.4 FF-AZMKS-M örneğinin EDTA-M örneğine yakın katılık ve kıvama sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kontrol örneğinin en düşük katılık ve kıvama sahip olması yağ damlacıklarının dağılımı ve etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde Flamminii ve ark. (2020) serbest formda ve aljinat/pektin mikropartikülleri içinde kapsüllenmiş şekilde zeytin yaprağı fenolik ekstraktının mayonezin fiziksel, yapısal ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmada, kontrol örneği (antioksidan içermeyen) ve serbest formda zeytin yaprağı fenolik ekstraktı içeren mayonez örneğininin mikro yapısında daha büyük yağ damlacıklarının varlığını, aljinat/pektin mikropartikülleri içinde kapsüllenmiş şekilde zeytin yaprağı fenolik ekstraktı içeren mayonez örneğininin mikro yapısında ise daha küçük yağ damlacıklarının varlığını bildirmişlerdir.



Şekil 4.22. Kontrol ve farklı oranlarda FF-AZMKS içeren mayonez örneklerine ait ışık mikroskobu görüntüleri a:Kontrol, b: EDTA-M, c: %0.2 FF-AZMKS-M, d: %0.4 FF-AZMKS-M, e: %0.6 FF-AZMKS-M

4.6.2. Emülsiyon stabilitesi

Badem kabukları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmanın ilk aşamasında üretilen mayonez örneklerinin tümü yüksek stabilite gösterdiği için depolama periyodunun 1. ve 28. günlerinde tüm örneklerin emülsiyon stabilitesi %100 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun 56.gününde ise kontrol, BHT-M, α - tokoferol-M, %0.2 BB-AZMKS-M, %0.4 BB-AZMKS-M ve %0.6 BB-AZMKS-M örnekleri için emülsiyon stabilite değerleri sırasıyla 87.51 ± 2.38 , 90.76 ± 0.95 , 94.26 ± 2.06 , 91.76 ± 1.26 , 92.26 ± 2.63 ve 91.50 ± 3.12 olarak hesaplanmış ve örnekler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli ($P < 0.05$) bulunmuştur. Veriler incelendiğinde en yüksek emülsiyon stabilitesi değerine α -tokoferol-M örneğinin sahip olduğu, en düşük emülsiyon stabilitesi değerine ise kontrol örneğinin sahip olduğu görülmektedir. Bir önceki bölümde emülsiyon mikroyapılarında gözlemlenen yağ damlacık boyutu bu durumu destekleyici niteliktedir. Her ne kadar BB-AZMKS oranı ile emülsiyon stabilitesi arasında doğrudan bir ilişki belirlenemese de BB-AZMKS oranının %0.2'den %0.4'e çıkarılmasıyla mayonezin emülsiyon stabilitesinin arttığı, ancak BB-AZMKS oranının %0.4'den %0.6'ya çıkarılmasıyla mayonezin emülsiyon stabilitesinin azaldığı görülmüştür. Bu etkinin mayonez formülasyonunda esas olarak emülsiyon yapısından sorumlu olan yumurta sarısı proteinleri ile BB-AZMKS arasındaki etkileşimden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde Xu ve ark. (2016) MKS'nin mikroakışkanlaştırma yoluyla elde edilen soya fasulyesi proteini hidrolizatı ile stabilize edilmiş kurkumin emülsiyonunun fiziksel stabilitesi üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmada, MKS ilavesinin emülsiyon stabilitesini arttırdığını ifade etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar aynı çalışmada uygun oranda polisakkarit ve emülgatör ilavesinin emülsiyon özelliklerini iyileştirebileceğini belirtmişlerdir.

Bir önceki çalışmaya benzer şekilde fındık ve fıstık kabukları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada üretilen mayonez örneklerinin tümünde emülsiyon stabilitesi depolama periyodunun 1. ve 28. günlerinde %100 olarak tespit edilmiştir. Depolama periyodunun 56.gününde ise kontrol, EDTA-M, %0.2 FF-AZMKS-M, %0.4 FF-AZMKS-M ve %0.6 FF-AZMKS-M örnekleri için emülsiyon stabilite

değerleri sırasıyla 87.34 ± 0.57 , 93.34 ± 1.16 , 90.35 ± 1.53 , 93.01 ± 1.00 ve 90.02 ± 0.01 olduğu ve örnekler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli ($P < 0.01$) olduğu tespit edilmiştir. Veriler incelendiğinde en yüksek emülsiyon stabilitesi değerine EDTA-M örneğinin sahip olduğu, en düşük emülsiyon stabilitesi değerine ise kontrol örneğinin sahip olduğu görülmektedir. Bir önceki çalışmaya benzer şekilde %0.2 ve %0.6 oranında FF-AZMKS ilave edilen örneklerin emülsiyon stabilitesi birbirine yakın olduğu, %0.4 FF-AZMKS ilave edilen örneğin ise emülsiyon stabilitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu etkinin esas olarak MKS-protein etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mayonezde emülsiyon stabilitesi emülsiyon içinde homojen şekilde dağılmış yağ damlacıklarının birleşmesi sonucu daha büyük damlacıklara dönüşmesiyle azalmaktadır. Bir önceki bölümde mayonez örneklerinin mikroyapısı incelendiğinde en büyük yağ damlacıklarının kontrol örneğinde görülmesi kontrol örneğinin en düşük emülsiyon stabilitesi göstermesini açıklamaktadır. En küçük yağ damlacıklarının ise EDTA-M ve %0.4 FF-AZMKS örneğinde gözlemlenmesi bu örneklerde en yüksek emülsiyon stabilitesi gözlemlenmesinin bir yansımasıdır. Chetana ve ark. (2019) yumurtasız mayonezde pirinç kepeği yağı, susam yağı ve bunların karışımının kullanımını araştırdıkları çalışmada susam yağı oranı arttıkça emülsiyon stabilitesinin azaldığını ve %40'ın üzerinde susam yağı ilave edildiğinde emülsiyon stabilitesinin dikkat çekici düzeyde azaldığını bildirmiştir. Araştırmacılar bu durumu emülsiyon yapısında yağ damlacıkları arasında görülen van der Waals etkileşimine bağlı itme-çekme kuvvetinden kaynaklanmış olabileceğini bildirmişler ve bu sebeple itme-çekme kuvveti dengesinin doğru kurulmasına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Öte yandan Ananieva ve ark. (2017) üzüm kabuğu tozunun mayonezin reolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, üzüm kabuğu tozu ilave edilen mayonez örneğinin emülsiyon stabilite değerinin %97-100 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada yağlı tohum yumuşak dış kabuklarından fenolik ekstrakt elde edilmesi ve karakterizasyonu, yağlı tohum odunsu dış kabuklarından MKS eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından elde edilen fenolik ekstrakt beyaz, kokusuz, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen bir destek meteryali olarak seçilen MKS üzerine vakum altında kurutma tekniğiyle bağlanmış ve bu şekilde elde edilen AZMKS'nin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle fenolik ekstraktın sıcaklık, ışık ve oksijen gibi çeşitli dış etkenlere karşı hassasiyetinin azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada MKS üretiminde badem ve fındık odunsu dış kabuğu, fenolik ekstrakt eldesinde ise badem ve fıstık yumuşak dış kabuğu kullanılmıştır. Çalışmanın ilk bölümü badem yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstraktın badem odunsu dış kabuğundan elde edilen MKS üzerine bağlanması sonucu BB-AZMKS elde edilmesi ve bu ürünlerin karakterizasyonunu içermektedir. Çalışmanın ikinci bölümü ise fıstık yumuşak dış kabuğundan elde edilen fenolik ekstraktın fındık odunsu dış kabuğundan elde edilen MKS üzerine bağlanması ile FF-AZMKS eldesi ve bu ürünlerin karakterizasyonunu içermektedir. Ardından çalışmanın ilk bölümünde üretilen BB-AZMKS'nin lipid oksidasyonu üzerindeki inhibitör etkisi, antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol), %0.02 BHT içeren mayonez örneği (pozitif kontrol I) ve %0.02 α -tokoferol içeren mayonez örneği (pozitif kontrol II) ile kıyaslanarak incelenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde fındık ve fıstık kabukları kullanılarak elde edilen AZMKS'nin lipid oksidasyonu üzerindeki inhibitör etkisi ise, antioksidan içermeyen kontrol örneği (negatif kontrol) ve metal şelatlama etkisi göz önünde bulundurularak %0.075 oranında EDTA içeren mayonez örneği (pozitif kontrol III) ile kıyaslanarak incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan badem ve fındık odunsu dış kabuklarının ham (işlem görmemiş) haline, çeşitli işlemler sonrasında bu hammaddelerden elde edilen ham selüloz ve MKS örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde giderek homojenliğin arttığı, lif demeti yapısının bozulduğu ve lif boyutunun mikro ölçekli çubuk benzeri kristal yapıya ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum MKS üretiminde

uygulanan işlemlerin etkinliğini yansıtmaktadır. Fenolik ekstraktın MKS'ye bağlanmasından sonra elde edilen AZMKS örneklerine ait taramalı elektron mikroskopu görüntülerinde ise granül benzeri yapılar dışında çoğunlukla düzensiz çubuk benzeri yapıların gözlemlenmesi, bağlama işlemi sırasında hidrojen bağının güçlü kohezyon etkisiyle MKS'nin agregrasyonuna yol açtığını ve dolayısıyla da kristal yapıların daha düzensiz hale geldiğini göstermiştir.

Çalışmada kullanılan badem ve fındık odunsu dış kabuklarının ham (işlem görmemiş) hali, çeşitli işlemler sonrasında bu hammaddelerden elde edilen selüloz ve MKS örneklerine ait XRD difraktogramlarında özellikle $2\theta = 22.5^\circ$ 'da görülen pikin hammaddeden MKS'ye doğru daha keskin ve daha dar bir hale dönüştüğü ve intensity değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun bir sonucu olarak da kristalinite indeks değerlerinde kabukların ham halinden MKS'ye doğru artış gözlemlenmiştir. BY-FE'nin B-MKS üzerine bağlanmasıyla kristalinite indeks değeri %13.65 oranında azalarak %61.57'ye gerilediği, FS-FE'nin FN-MKS üzerine bağlanmasıyla kristalinite indeks değeri %10.14 oranında azalarak %63.07'ye gerilediği tespit edilmiştir. Bu azalamaya rağmen AZMKS örneklerine ait XRD diyagramının, MKS örneklerine ait XRD diyagramına benzer olması kullanılan adsorbanın nihai ürünün kristal yapısından esas olarak sorumlu olduğunu göstermiştir.

Hammaddeden MKS üretiminde kullanılan işlemlerin etkinliği, kimyasal bağ yapısında değişiklikler şeklinde örneklere ait FTIR spektrumlarında kademeli olarak gözlemlenmiştir. Genel olarak FTIR spektroskopisi ile elde edilen sonuçların, XRD ve taramalı elektron mikroskopu analizi sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan badem ve fındık odunsu dış kabuklarının ham (işlem görmemiş) hali, elde edilen ham selüloz ve MKS örneklerine ait FTIR spektrumlarında $2850-2905\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan piklerde 2854 cm^{-1} 'den 2893 cm^{-1} 'e doğru dalga boyunda bir kayma gözlemlenmiştir. Dalga boyunda gözlemlenen bu kaymanın, uygulanan işlemler sonucunda kristalinite indeks değerindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca $1740-1726\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarında görülen ve hemiselülozun konjuge olmayan ketonlar, karboniller ve ester gruplarında C=O gerilmesine atfedilen piklerin yoğunluğunun genel olarak hammadde kaynağından

MKS'ye doğru azalması ve bu piklerin giderek kaybolması, MKS üretiminde uygulanan işlemlerin hammaddeden lignin ve hemiselülozu uzaklaştırmada etkili olduğunun ve selülozun saflığının uygulanan işlemler ile giderek arttığının bir göstergesidir. Benzer şekilde, 1500-1600 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen ve lignin yapısındaki C=C gerilme titreşimi olarak nitelendirilen piklerin hammadde kaynağından MKS'ye doğru giderek kaybolduğunun gözlemlenmesi, hammaddeye uygulanan işlemler sonucunda yapıdaki ligninin önemli bir kısmının selüloz eldesi aşamasında uzaklaştırıldığını göstermektedir. Ayrıca bu durum, selüloz eldesini müteakiben uygulanan asit hidrolizi işlemiyle selüloz yapısındaki lignin kalıntılarının da uzaklaştırıldığının bir kanıtıdır. 1429 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve "kristallik bandı" olarak nitelendirilen pikin yoğunluğunun kristallik indeksi sonuçlarını teyit edecek şekilde hammaddeden MKS'ye doğru kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Son olarak 896 cm^{-1} 'de görülen ve selülozdaki glikoz birimleri arasındaki β -glikozidik bağlara karşılık geldiği bildirilen pikin nispi yoğunluğunun hammaddeden MKS'ye doğru kademeli olarak artması da hammaddeye uygulanan işlemler ile hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırılmasının ve selülozun saflığın artmasının bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

Çalışmada kullanılan badem ve fındık odunsu dış kabuklarının ham (işlem görmemiş) hali, çeşitli işlemler sonrasında elde edilen ham selüloz ve MKS örneklerine ait TGA ve DTG grafiklerinde 50-110°C ile 220-380°C sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kaybı şeklinde iki aşamalı termal bozunma olayı tespit edilmiştir. Selülozda meydana gelen glikozidik birimlerinin dehidrasyonu, dekarboksilasyonu, depolimerizasyonu ve ayrışması olarak nitelendirilen ikinci aşamada, genel olarak hammaddeden MKS örneklerine doğru ilerledikçe termal stabilite değerinde gözlemlenen artışın; hemiselüloz, lignin, pektin, fenolik bileşikler ve yağ kalıntıları gibi diğer ekstrakte edilebilir kalıntıların uzaklaştırılmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda, badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmada hammaddeye (BK) göre termal stabilitenin B-S için 48.93°C, B-MKS için 71.13°C ve BB-AZMKS için 51.08°C arttığı tespit edilmiştir. Fındık ve fıstık kabukları kullanılarak yapılan çalışmada ise hammaddeye (FN) göre termal stabilitenin FN-S için 92.11°C, FN-MKS için 121.53°C, FF-AZMKS için ise

108.44°C arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca TGA sonuçlarından elde edilen maksimum ağırlık kaybı yüzde değeri de başlangıç bozunma sıcaklığına benzer şekilde hammaddeden MKS'ye doğru artmış ve fenolik ekstraktların MKS üzerine bağlanmasından sonra ise azalmıştır. Bu durum selülozun saflığının hammaddeden MKS'ye doğru artmasına, fenolik ekstraktların MKS üzerine bağlanmasından sonra azalmasına bağlanmıştır. TGA sonuçlarına benzer şekilde, DSC sonuçlarından elde edilen başlangıç bozunma sıcaklığının ve entalpi değerinin hammaddeden MKS'ye doğru arttığı, MKS üzerine fenolik ekstraktların bağlanmasından sonra ise azaldığı tespit edilmiştir.

Fizikokimyasal özellikleri açısından çalışmada elde edilen AZMKS örneklerinin sonuçları, MKS örnekleriyle karşılaştırılarak fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasının bu özellikler açısından farklılık oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir. Bu bağlamda, Carr indeks ve Hausner oranı açısından B-MKS ve BB-AZMKS örneklerinin iyi düzeyde akış özelliğine sahip toz ürünler olduğu tespit edilirken, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerinin orta-iyi düzeyde akış özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca AZMKS örneklerinin MKS örneklerine kıyasla daha düşük Carr indeks ve Hausner oranına sahip olması AZMKS örneklerinin MKS örneklerine göre daha iyi derecede akış özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. MKS ve AZMKS örneklerinin yığın açısı değerleri incelendiğinde örneklerin iyi düzeyde akış özelliği gösterdiğini destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır. Ayrıca örneklerin Carr indeks ve Hausner oranı sonuçlarına benzer şekilde, FN-MKS ve FF-AZMKS örneklerinin yığın açısı değerleri B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine kıyasla daha yüksek olması bu örneklerin B-MKS ve BB-AZMKS örneklerine kıyasla daha düşük akış özelliğine sahip olduğunu destekler niteliktedir. Fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen AZMKS örneklerinin MKS örneklerine kıyasla daha düşük su tutma kapasitesi ve daha yüksek yağ tutma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra MKS örneklerinin daha çok lipofilik buna karşılık daha az hidrofilik hale geldiği çıkarımı yapılabilir. Fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra elde edilen BB-AZMKS örneğinin a_w değerinin B-MKS örneğinin a_w değerine göre daha yüksek olduğu, buna karşılık FF-AZMKS örneğinin a_w değerinin FN-MKS örneğinin a_w değerine göre daha düşük olduğu tespit

edilmiştir. Renk değerleri açısından; fenoliklerin yapıya dâhil edilmesinden sonra B-MKS örneğine kıyasla parlaklığın (L) azaldığı, kırmızılık (a^*) ve sarılığın (b^*) arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun FN-MKS örneğine kıyasla FF-AZMKS örneğine parlaklığın (L) ve sarılığın (b^*) azalması, kırmızılığın (a^*) ise artması şeklinde yansıdığı tespit edilmiştir. Renk değerlerinde görülen bu farklılıkların fenolik maddelerin ekstraksiyon işlemi sırasında kabuk materyallerden geçen renk maddelerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Antioksidan aktivite, TFM ve metal şelatlama kapasitesi açısından çalışmada elde edilen AZMKS örneklerinin sonuçları, fenolik ekstraktların sonuçlarıyla karşılaştırılarak fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasının bu özellikler açısından farklılık oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir. Fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasından sonra antioksidan kapasite değerlerinde genel olarak azalma gözlemlenmiştir. Badem kabuklarıyla yapılan çalışmada bu azalma en çok FRAP metodu ile elde edilen antioksidan kapasite değerinde gözlemlenirken; fındık ve fıstık kabuklarıyla yapılan çalışmada bu azalma en çok ABTS⁺ radikali indirgeme analiz metodu ile elde edilen antioksidan kapasite değerinde gözlemlenmiştir. Antioksidan kapasite sonuçlarına benzer şekilde, fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasından sonra TFM ve metal şelatlama kapasitesi değerlerinde de bir azalma gözlemlenmiştir. Ancak, fındık ve fıstık kabukları kullanılarak yapılan çalışmada bu azalmaların badem kabukları kullanılarak yapılan çalışmaya göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Fenolik madde kompozisyonu açısından BY-FE’de karakterize edilen fenolik bileşiklerden en yüksek konsantrasyona sahip bileşikler sırasıyla p-kumarik asit, kateşin ve fumarik asit olduğu tespit edilmiştir. Bunların dışında vanilik asit, siringik asit, gallik asit, kafeik asit, salisilik asit ve 4-hidroksibenzoik asit BY-FE’de karakterize edilen diğer fenolik bileşiklerdir. BY-FE ekstraktında karakterize edilen fumarik asit, floridzin dihidrat ve salisilik asidin; badem yumuşak dış kabuk ekstraktında ilk kez tanımlanan bileşikler olduğu görülmüştür. Gallik asit, FS-FE’de karakterize edilen fenolik bileşiklerden en yüksek konsantrasyona sahip bileşik olarak tespit edilirken bunu sırasıyla ellagik asit ve fumarik asit izlemiştir. Quersetin,

narinjenin, luteolin, mirisetin, kaempferol, protokateşik asit ve kafeik asit, FS-FE’de karakterize edilen diğer fenolik bileşiklerdir.

Mayonez örneklerinde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analiz sonuçları incelendiğinde, farklı oranlarda BB-AZMKS ilave edilen mayonez örneklerinin kontrol örneğine kıyasla depolama süresi boyunca genel olarak daha düşük peroksit ve TBA değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca mayonez formülasyonuna %0.6 oranında BB-AZMKS ilavesinin, mayonezde birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu önlemede kimyasal bir antioksidan olan BHT’den ve doğal bir antioksidan olan α -tokoferol’den daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ancak indüksiyon süresi açısından BB-AZMKS’nin BHT ve α -tokoferol’den daha az etkili olduğu görülmüştür. Bu durumun indüksiyon süresi ölçümü sırasında uygulanan yüksek sıcaklığın BB-AZMKS’de bulunan fenolik bileşiklerin parçalanmasına sebep olarak antioksidan aktivitesindeki düşüşten kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada elde edilen yağ asidi dağılımı sonuçları oksidasyon analizleri sonuçlarını destekler niteliktedir. Nitekim depolama süresi sonunda TDDMYA ve TÇDMYA oranının kontrol örneğinde diğer örneklere kıyasla daha hızlı bir azalış eğilimi gösterdiği, TDYA oranının ise kontrol örneğinde daha hızlı bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür. Depolama süresi sonunda BB-AZMKS oranı artmasına bağlı olarak mayonezde L değerinin azaldığı, a^* ve b^* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun BY-FE’de bulunan kırmızımsı ve sarımsı renge sahip olan pigmentlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Depolama süresi sonunda elde edilen veriler, BB-AZMKS oranının %0.2’den %0.4’e yükseltilmesi mayonezin viskozitesinde, emülsiyon stabilitesinde, katılık ve kıvam değerlerinde artışa neden olurken BB-AZMKS oranının %0.4’den %0.6’ya yükseltilmesi mayonezin viskozitesinde, emülsiyon stabilitesinde, katılık ve kıvam değerlerinde azalışa neden olmuştur. Depolama süresi sonunda elde edilen veriler, BB-AZMKS oranının %0.2’den %0.6’ya yükseltilmesi mayonezin yapışkanlık değerinde azalışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bu durum BB-AZMKS oranının mayonezin emülsiyon, akış ve tekstürel özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir. Örneklere ait mikroskop görüntülerinde en büyük yağ damlacıkları kontrol örneği başta olmak üzere %0.2 BB-AZMKS-M ve %0.6 BB-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenirken, en küçük yağ

damlacıkları α -tokoferol-M örneği başta olmak üzere BHT-M ve %0.4 BB-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenmiştir. Bu durum BB-AZMKS'nin yağ damlacıklarını hapseden jel benzeri bir yapı oluşturarak damlacıkların bir araya gelmesini önleyici rol üstlendiğini göstermektedir. Bu durumun mayonezde emülsiyon stabilitesi, viskozite ve tekstürel analiz sonuçlarına yansıdığı gözlemlenmiştir.

FF-AZMKS ve kontrol mayonez örneklerinin değerlendirildiği çalışmanın ikinci bölümünde depolama stabilitesinin tespitine yönelik analiz sonuçları incelendiğinde, FF-AZMKS içeren mayonez örneklerinin depolama süresi boyunca genel olarak kontrol örneğine göre daha düşük, EDTA içeren mayonez örneğine göre ise daha yüksek peroksit ve TBA değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum FF-AZMKS'nin mayonezde lipid oksidasyonunu önleyici ve/veya geciktirici etkisinin olduğunu ancak FF-AZMKS'nin antioksidan özelliğinin yanı sıra metal şelatlayıcı özelliği de bulunan EDTA'dan daha az etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca genel olarak %0.4 oranında FF-AZMKS içeren mayonez örneğinin peroksit ve TBA değerlerinin EDTA-M örneğinden düşük ancak EDTA-M örneğinin sonuçlarına en yakın değerlere sahip olması, çalışmada kullanılan FF-AZMKS oranları arasında lipid oksidasyonunu önlemede en uygun oranın %0.4 olduğunu ortaya çıkarmıştır. İndüksiyon süresi açısından da peroksit ve TBA değerlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. BB-AZMKS kullanılarak yürütülen çalışmanın bir önceki aşamasındaki sonuçlara benzer şekilde, yağ asidi dağılımı sonuçları oksidasyon analizleri sonuçlarını destekler niteliktedir. Benzer şekilde, genel olarak depolama süresince FF-AZMKS oranı arttıkça mayonezde a^* ve b^* değerinin artması ile L değerinin azalmasının, FS-FE'de bulunan renk pigmentlerine bağlı olduğu düşünülmektedir. BB-AZMKS kullanılarak yürütülen çalışmanın bir önceki aşamasındaki sonuçlardan farklı olarak, her ne kadar FF-AZMKS ilave edilen mayonez örneklerinin viskozite değeri kontrol örneğinden daha yüksek olsa da FF-AZMKS oranı ile viskozite değerleri arasında net bir ilişki tespit edilememiştir. Bir önceki yapılan çalışmaya benzer şekilde FF-AZMKS oranının %0.2'den %0.4'e yükseltilmesi mayonezin katılık değerinde artışa neden olurken, bu oranın %0.4'den %0.6'ya yükseltilmesi mayonezin katılık ve emülsiyon stabilitesi değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Örnekler ait mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise en büyük yağ damlacıkları kontrol örneği

başta olmak üzere %0.6 FF-AZMKS-M ve %0.2 FF-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenirken, en küçük yağ damlacıkları EDTA-M örneği ve %0.4 FF-AZMKS-M örneklerinde gözlemlenmiştir. Bu sonuçların depolamanın 28. ve 56. günlerinde elde edilen tekstür analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Özetlemek gerekirse fenolik ekstraktın MKS üzerine bağlanmasıyla elde edilen AZMKS'nin mayonezde lipid oksidasyonunu önlemede kimyasal bir antioksidan olan BHT'den ve doğal bir antioksidan olan α -tokoferol'den daha etkili olduğu ancak antioksidan özelliğinin yanı sıra metal şelatlayıcı özelliği de bulunan EDTA'dan daha az etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle daha sonra yapılacak çalışmalarda AZMKS'nin metal şelatlayıcılarla bir arada kullanılmasının mayonezde lipid oksidasyonunu önlemede daha etkili olabileceği öngörülmektedir. Buna ilaveten, AZMKS'nin mayonezin bazı fizikokimyasal, tekstürel, emülsiyon ve duyuusal özellikleri üzerinde de etkili olduğu tespit edilmiştir.

İleride yapılacak olan çalışmalarda AZMKS'nin salam, sosis gibi çeşitli emülsifiye gıda sistemlerinin yanı sıra tereyağı, sadeyağ gibi çeşitli hayvansal yağlarda da kullanım olanaklarının araştırılması önerilmektedir. Ancak bu tür uygulamalarda kullanılacak gıda sistemi özelliklerinin iyi tanımlanmasının ve buna bağlı olarak uygulanacak analiz metotlarının belirlenmesinin önemi göz önünde bulundurulmalıdır. Buna ilaveten özellikle son ürünlerdeki renk değişimi göz önünde bulundurularak AZMKS'nin kullanılması planlanan gıda sistemine göre, fenolik ekstrakt elde edilmesinde kullanılacak hammadde kaynağının belirlenmesinin de faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ABAK, H., 2008. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 75.
- ABDULLAH, E. C., and GELDART, D., 1999. The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder technology*, 102(2): 151-165.
- ABU-THABIT, N. Y., ABU, A., HAKEEM, A. S., UL-HAMID, A., UMAR, Y., and AHMAD, A., 2020. International Journal of Biological Macromolecules Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L .), *International Journal of Biological Macromolecules*, 155: 730–739.
- ABOLHASANI, A., BARZEGAR, M., and SAHARI, M. A., 2018. Effect of gamma irradiation on the extraction yield, antioxidant, and antityrosinase activities of pistachio green hull extract. *Radiation Physics and Chemistry*, 144: 373-378.
- AÇIKALIN, K., KARACA, F., and BOLAT, E., 2012. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel*, 95: 169–177.
- ADEL, A. M., EL-WAHAB, Z. H. A., IBRAHIM, A. A., and AL-SHEMY, M. T., 2010. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, 101(12): 4446–4455.
- ADEL, A. M., EL-WAHAB, Z. H. A., IBRAHIM, A. A., and AL-SHEMY, M. T., 2011. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties, *Carbohydrate polymers*, 83(2): 676-687.
- ADIGÜZEL, A. O., 2013. Biyoetanölün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2): 204-220.
- AHMADI-DASTGERDI, A., EZZATPANAH, H., ASGARY, S., DOKHANI, S., and RAHIMI, E., 2017. Determination of Antioxidative Effect of *Achillea Millefolium* Essential Oil on Mayonnaise Stability by Rancimat Method. *Herbal Medicines Journal*, 2(2): 66-70.
- AHVENAINEN, P., KONTRO, I., and SVEDSTRÖM, K., 2016. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 23(2): 1073-1086.
- ALEMÁN, M., BOU, R., GUARDIOLA, F., DURAND, E., VILLENEUVE, P., JACOBSEN, C., and SØRENSEN, A. D. M., 2015. Antioxidative effect of lipophilized caffeic acid in fish oil enriched mayonnaise and milk. *Food chemistry*, 167: 236-244.
- ALRUWAIH, N. A., and YAYLAYAN, V. A., 2017. Comparative evaluation of bioactive compounds in lyophilized and tray-dried rocket (*Eruca sativa*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(5): e13205.
- ALTUNKAYA, A., HEDEGAARD, R. V., HARHOLT, J., BRIMER, L., GÖKMEN, V., and SKIBSTED, L. H., 2013. Oxidative stability and chemical safety of mayonnaise enriched with grape seed extract. *Food & function*, 4(11): 1647-1653.

- ÁLVAREZ, A., CACHERO, S., GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, C., MONTEJO-BERNARDO, J., PIZARRO and C., BUENO, J. L., 2018. Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes. *Carbohydrate polymers*, 189: 250-256.
- ALZATE-ARBELÁEZ, A. F., DORTA, E., LÓPEZ-ALARCÓN, C., CORTÉS, F. B., and ROJANO, B. A., 2019. Immobilization of Andean berry (*Vaccinium meridionale*) polyphenols on nanocellulose isolated from banana residues: A natural food additive with antioxidant properties. *Food chemistry*, 294: 503-517.
- ANANIEVA, V., VARANKINA, O., BIELYKH, I., SAMOILENKO, S., and ZVIAHINTSEVA, O., 2017. Research of rheological properties of mayonnaise sauce with grape skin powder. *Технологический аудит и резервы производства*, 2(3): 34.
- AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1990. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th edn, ed Firestone D. AOCS, Champaign. IL, USA, Method Cd 19-90.
- APAK, R., GÜCLÜ, K., ÖZYÜREK, M., and CELİK, S. E., 2008. Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. *Microchimica Acta*, 160(4): 413-419.
- ARJEH, E., AKHAVAN, H. R., BARZEGAR, M., and CARBONELL-BARRACHINA, Á. A., 2020. Bio-active compounds and functional properties of pistachio hull: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 97: 55-64.
- ARSLAN, Y., and EKEN-SARAÇOĞLU, N., 2010. Effects of pretreatment methods for hazelnut shell hydrolysate fermentation with *Pichia Stipitis* to ethanol. *Bioresource technology*, 101(22): 8664-8670.
- ASTM D1104-56, 1978. Standard method of test for holocellulose in wood. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, U.S.A.
- AZHAGU SARAVANA BABU, P., VAJIHA AAFRIN, B., ARCHANA, G., SABINA, K., SUDHARSAN, K., RADHA KRISHNAN, K., BABUSKIN, S., SIVARAJAN, M. and SUKUMAR, M., 2016. Polyphenolic and phytochemical content of *Cucumis sativus* seeds and study on mechanism of preservation of nutritional and quality outcomes in enriched mayonnaise. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(6): 1417-1424.
- AZUBUIKE, C. P., and ESIABA, J., 2012. Investigation Into Some Physico-Technical and Tableting Properties of Low-Crystallinity Powdered Cellulose Prepared From Corn Residues, *Journal of Pharmaceutical Research and Opinion*, 2(8): 94-98.
- AZUBUIKE, C. P., and OKHAMAFE, A. O., 2012. Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 1(1): 1-7.
- BARONE, G., MOLONEY, C., O'REGAN, J., KELLY, A. L., and O'MAHONY, J. A., 2020. Influence of calcium fortification on physicochemical properties of whey protein concentrate solutions enriched in α -lactalbumin. *Food chemistry*, 317: 126412.
- BARRIUSO, B., ASTIASARÁN, I., and ANSORENA, D., 2013. A review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: a challenging task. *European food research and technology*, 236(1): 1-15.
- BARRECA, D., LAGANÀ, G., LEUZZI, U., SMERIGLIO, A., TROMBETTA, D. and BELLOCCO, E., 2016. Evaluation of the nutraceutical, antioxidant and

- cytoprotective properties of ripe pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) hulls. *Food chemistry*, 196: 493-502.
- BARREIRA, J. C. M., FERREIRA, I. C. F. R., OLIVEIRA, M. B. P. P., and PEREIRA, J. A., 2010. Antioxidant potential of chestnut (*Castanea sativa* L.) and almond (*Prunus dulcis* L.) by-products. *Food Science and Technology International*, 16(3): 209-216.
- BATTISTA, O. A., and SMITH, P. A., 1962. Microcrystalline cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*, 54(9): 20-29.
- BENZIE, I. F., and STRAIN, J. J., 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical biochemistry*, 239(1): 70-76.
- BEUCHAT, L. R., 1981. Microbial stability as affected by water activity. *Cereal Foods World*, 26(7): 345-349.
- BLANCHETTE, R. A., BURNES, T. A., LEATHAM, G. F., and EFFLAND, M. J., 1988. Selection of white-rot fungi for biopulping. *Biomass*, 15(2): 93-101.
- BODÎRLĂU, R., and TEACĂ, C. A., 2009. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Romanian Reports of Physics*, 54(1-2): 93-104.
- BOLLING, B. W., BLUMBERG, J. B., and CHEN, C. Y. O., 2010. The influence of roasting, pasteurisation, and storage on the polyphenol content and antioxidant capacity of California almond skins. *Food chemistry*, 123(4): 1040-1047.
- CARR, R. L., 1965. Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering*, 18: 163-168.
- CHAIYASIT, W., ELIAS, R. J., MCCLEMENTS, D. J., and DECKER, E. A., 2007. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(3): 299-317.
- CHATTERJEE, D., and BHATTACHARJEE, P., 2015. Use of eugenol-lean clove extract as a flavoring agent and natural antioxidant in mayonnaise: product characterization and storage study. *Journal of Food Science and Technology*, 52: 4945-4954.
- CHETANA, R., BHAVANA, K. P., BABYLATHA, R., GEETHA, V., and KUMAR, G. S., 2019. Studies on eggless mayonnaise from rice bran and sesame oils. *Journal of food science and technology*, 56(6): 3117-3125.
- CHUKWUEMEKA, P., AZUBUIKE, A. B., ODULAJAB, J. O., and OKHAMAFE, A. O., 2012. Physicotechnical, spectroscopic and thermogravimetric properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 3(3): 106-115.
- COLLAZO-BIGLIARDI, S., ORTEGA-TORO, R., and CHIRALT BOIX, A., 2018. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate Polymers*. 191: 205-215.
- CONTINI, M., BACCELLONI, S., MASSANTINI, R., and ANELLI, G., 2008. Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature. *Food Chemistry*, 110(3): 659-669.
- CORREA, M. J., AÑÓN, M. C., PÉREZ, G. T., and FERRERO, C., 2010. Effect of modified celluloses on dough rheology and microstructure. *Food Research International*, 43(3): 780-787.

- COUPLAND, J. N., and MCCLEMENTS, D. J., 1996. Lipid oxidation in food emulsions. *Trends in Food Science & Technology*, 7(3): 83-91.
- DECKER, E. A., MCCLEMENTS, D. J., BOURLÏEU-LACANAL, C., DURAND, E., FIGUEROA-ESPINOZA, M. C., LECOMTE, J., and VILLENEUVE, P., 2017. Hurdles in predicting antioxidant efficacy in oil-in-water emulsions. *Trends in food science & technology*, 67: 183-194.
- DEMİRBAS, A., 2008. Oils from hazelnut shell and hazelnut kernel husk for biodiesel production. *Energy Sources, Part A*, 30(20): 1870-1875.
- DEPREE, J. A., and SAVAGE, G. P., 2001. Physical and flavour stability of mayonnaise. *Trends in Food Science & Technology*, 12(5-6): 157-163.
- EBRINGEROVÁ, A., HROMÁDKOVÁ, Z., KOŠT'ÁLOVÁ, Z., and SASINKOVÁ, V., 2008. Chemical valorization of agricultural by-products: Isolation and characterization of xylan-based antioxidants from almond shell biomass. *BioResources*. 3(1): 60-70.
- EL-KHOLANY, E. A., 2016. Utilization of Essential Oils from Citronella and Geranium as Natural Preservative in Mayonnaise. *International Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1(1): 49-59.
- EL-RAHMAN, A., EMAN, S., ABDULLA, G., EL-ARABY, G. M., EL-NEMR, S. E., and EL-SHOORBAGY, G. A., 2019. Effect Of Moringa Leaves (*Moringa Oleifera* Lam.) Extract Addition On Luncheon Meat Quality. *Zagazig Journal of Agricultural Research*, 46(6): 2307-2316.
- ERŞAN, S., GÜÇLÜ ÜSTÜNDAĞ, O., CARLE, R., and SCHWEIGGERT, R. M., 2016. Identification of phenolic compounds in red and green pistachio (*Pistacia vera* L.) hulls (exo-and mesocarp) by HPLC-DAD-ESI-(HR)-MS n. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(26): 5334-5344.
- ERŞAN, S., ÜSTÜNDAĞ, Ö. G., CARLE, R., and SCHWEIGGERT, R. M., 2017. Determination of pistachio (*Pistacia vera* L.) hull (exo-and mesocarp) phenolics by HPLC-DAD-ESI/MSn and UHPLC-DAD-ELSD after ultrasound-assisted extraction. *Journal of food composition and analysis*, 62: 103-114.
- ERŞAN, S., ÜSTÜNDAĞ, Ö. G., CARLE, R., and SCHWEIGGERT, R. M., 2018. Subcritical water extraction of phenolic and antioxidant constituents from pistachio (*Pistacia vera* L.) hulls. *Food chemistry*, 253: 46-54.
- FAINE, L. A., RODRIGUES, H. G., GALHARDI, C. M., EBAID, G. M. X., DINIZ, Y. S., FERNANDES, A. A. H., and NOVELLI, E. L. B., 2006. Butyl hydroxytoluene (BHT)-induced oxidative stress: effects on serum lipids and cardiac energy metabolism in rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57(3): 221-226.
- FIGUEROLA, F., HURTADO, M. L., ESTÉVEZ, A. M., CHIFFELLE, I., and ASENJO, F., 2005. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food chemistry*, 91(3): 395-401.
- FLAMMINI, F., DI MATTIA, C. D., SACCHETTI, G., NERI, L., MASTROCOLA, D., and PITTIA, P., 2020. Physical and sensory properties of mayonnaise enriched with encapsulated olive leaf phenolic extracts. *Foods*, 9(8): 997.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS (FAO) Statistics Division, 2018a. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Erişim Tarihi: 09 Ağustos 2019.

- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS (FAO) Statistics Division, 2018b. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Erişim Tarihi: 09 Ağustos 2019.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS (FAO) Statistics Division, 2018c. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Erişim Tarihi: 09 Ağustos 2019.
- FOWLER, H. W., 2000. Powder flow and compaction. Cooper and Gunn's tutorial pharmacy, 6th edn. CBS Publishers, Delhi.
- GALAL, A. M. N., FATMA, A. M. H., ALI, K. E., JIHAN, M. K., and SAHAR, H. S. M., 2010. Utilization of microcrystalline cellulose prepared from rice straw in manufacture of yoghurt. *Journal of American Science*, 6(10): 226-231.
- GELIN, K., BODIN, A., GATENHOLM, P., MIHRANYAN, A., EDWARDS, K., and STRØMME, M., 2007. Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy. *Polymer*, 48(26): 7623-7631.
- GIBIS, M., SCHUH, V., and WEISS, J., 2015. Effects of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) as fat replacers on the microstructure and sensory characteristics of fried beef patties. *Food Hydrocolloids*, 45: 236-246.
- GOLCHOOBI, L., ALIMİ, M., SHOKOOHI, S., and YOUSEFI, H., 2016. Interaction between nanofibrillated cellulose with guar gum and carboxy methyl cellulose in low-fat mayonnaise. *Journal of Texture Studies*, 47(5): 403-412.
- GOLI, A. H., BARZEGAR, M., and SAHARI, M. A., 2005. Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food chemistry*, 92(3): 521-525.
- GÓMEZ, M., MORALEJA, A., OLLETE, B., RUIZ, E., and CABALLERO, P. A., 2010. Effect of fibre size on the quality of fibre-enriched layer cakes. *LWT-Food Science and Technology*, 43(1): 33-38.
- GONZÁLEZ, J. F., GONZÁLEZ-GARCIA, C. M., RAMIRO, A., GAÑÁN, J., AYUSO, A., and TUREGANO, J., 2006. Use of energy crops for domestic heating with a mural boiler. *Fuel Processing Technology*. 87(8): 717-726.
- GORJI, S. G., SMYTH, H. E., SHARMA, M., and FITZGERALD, M., 2016. Lipid oxidation in mayonnaise and the role of natural antioxidants: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 56: 88–102.
- GORJI, S. G., CALINGACION, M., SMYTH, H. E., and FITZGERALD, M., 2019. Comprehensive profiling of lipid oxidation volatile compounds during storage of mayonnaise. *Journal of food science and technology*, 56(9): 4076-4090.
- GRACE, M. H., ESPOSITO, D., TIMMERS, M. A., XIONG, J., YOUSEF, G., KOMARNYTSKY, S., and LILA, M. A., 2016. Chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory properties of pistachio hull extracts. *Food Chemistry*, 210: 85-95.
- GÜLÇİN, I., 2012. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of toxicology*, 86(3): 345-391.
- GÜNEY, M. S., 2013. Utilization of hazelnut husk as biomass. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 4: 72-77.
- HAAFİZ, M. M., EICHHORN, S. J., HASSAN, A., and JAWAID, M., 2013. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate Polymers*. 93(2): 628-634.

- HAAHR, A. M., and JACOBSEN, C., 2008. Emulsifier type, metal chelation and pH affect oxidative stability of n-3-enriched emulsions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(10): 949-961.
- HABIBI, Y., LUCIA, L. A., and ROJAS, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6): 3479-3500.
- HACHAICHI, A., KOUINI, B., KIAN, L. K., ASIM, M., and JAWAID, M., 2021. Extraction and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Date Palm Fibers using Successive Chemical Treatments. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(6): 1990-1999.
- HAMISHEHKAR, H., KHANI, S., KASHANIAN, S., EZZATI NAZHAD DOLATABADI, J., and ESKANDANI, M., 2014. Geno-and cytotoxicity of propyl gallate food additive. *Drug and chemical toxicology*, 37(3): 241-246.
- HARRISON, L. J., and CUNNINGHAM, F., 1985. Factors influencing the quality of mayonnaise: A review. *Journal of Food Quality*, 8: 1–20.
- HAYKİRİ-ACMA, H., and YAMAN, S., 2009. Effect of the heating rate on the morphology of the pyrolytic char from hazelnut shell. *International journal of green energy*, 6(5): 508-511.
- HEGGSET, E. B., AAEN, R., VESLUM, T., HENRIKSSON, M., SIMON, S., and SYVERUD, K., 2020. Cellulose nanofibrils as rheology modifier in mayonnaise—A pilot scale demonstration. *Food Hydrocolloids*, 108: 106084.
- HERMUND, D. B., YEŞİLTAŞ, B., HONOLD, P., JÓNSDÓTTIR, R., KRISTINSSON, H. G., and JACOBSEN, C., 2015. Characterisation and antioxidant evaluation of Icelandic *F. vesiculosus* extracts in vitro and in fish-oil-enriched milk and mayonnaise. *Journal of Functional Foods*, 19: 828-841.
- HOLILAH, H., PRASETYOKO, D., EDIATI, R., BAHRUJI, H., JALIL, A. A., ASRANUDIN, A., and ANGGRAINI, S. D., 2021. Hydrothermal assisted isolation of microcrystalline cellulose from pepper (*Piper nigrum* L.) processing waste for making sustainable bio-composite. *Journal of Cleaner Production*, 305: 127229.
- HUSSIN, M. H., POHAN, N. A., GARBA, Z. N., KASSIM, M. J., RAHIM, A. A., BROSSE, N., YEMLOUL, M., NURUL FAZITA, M. R., and HAAFIZ, M. M., 2016. Physicochemical of microcrystalline cellulose from oil palm fronds as potential methylene blue adsorbents. *International journal of biological macromolecules*, 92: 11-19.
- INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION (IDF), 1991. International IDF standards, sec. 74A:1991. IDF-Square Vergote 41, Brussels, Belgium.
- ISFAHLAN, A. J., MAHMOODZADEH, A., HASSANZADCH, A., HEIDARI, R., and JAMAI, R., 2010. Anti-oxidant and anti radical activities of the phenolic extracts of the hulls and shells of the Iranian almond (*Prunus Amygdalus*). *Turkey Journal Biology*. 34(2): 165-173.
- ISO 12966–2:2011, <https://www.iso.org/standard/43172.html>. Erişim Tarihi: 08 Haziran 2020. Animal and vegetable fats and oils—gas chromatography of fatty acid methyl esters—part 2: preparation of methyl esters of fatty acids, International Organization for Standardization.
- JACOBSEN, C., ADLER-NISSEN, J., and MEYER, A. S., 1999. Effect of ascorbic acid on iron release from the emulsifier interface and on the oxidative flavor

- deterioration in fish oil enriched mayonnaise. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(12): 4917-4926.
- JACOBSEN, C., HARTVIGSEN, K., THOMSEN, M. K., HANSEN, L. F., LUND, P., SKIBSTED, L. H., HØLMER, G., and MEYER, A. S., 2001. Lipid oxidation in fish oil enriched mayonnaise: calcium disodium ethylenediaminetetraacetate, but not gallic acid, strongly inhibited oxidative deterioration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49(2): 1009-1019.
- JIA, X., XU, R., SHEN, W., XIE, M., ABID, M., JABBAR, S., WANG, P., ZENG, X., and WU, T., 2015. Stabilizing oil-in-water emulsion with amorphous cellulose. *Food Hydrocolloids*, 43: 275–282.
- JONAS, R., and FARAH, L. F., 1998. Production and application of microbial cellulose. *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 101-106.
- KAHLAOU, M., VECCHIA, S. B. D., GIOVINE, F., KBAIER, H. B. H., BOUZOUITA, N., PEREIRA, L. B., and ZEPPA, G., 2019. Characterization of polyphenolic compounds extracted from different varieties of almond hulls (*Prunus dulcis* L.). *Antioxidants*. 8(12): 647.
- KASIRI, N., and FATHI, M., 2018. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106: 1023-1031.
- KASKA, A., DENİZ, N., ÇİÇEK, M., and MAMMADOV, R., 2018. Evaluation of antioxidant properties, phenolic compounds, anthelmintic, and cytotoxic activities of various extracts isolated from *Nepeta cadmea*: an endemic plant for Turkey. *Journal of Food Science*, 83(6): 1552-1559.
- KATAKOJWALA, R., and MOHAN, S. V., 2020. Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: Sustainable process development and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 249: 119342.
- KAVURT, S. E., 2013. Teo2-tio2 İkilili Sisteminde Cam Ve Cam Seramik Oluşumunun Mikroyapısal Ve Termal Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 2013, 67.
- KAYAHAN, M. ve TEKİN, A., 2008. Yağ Kimyası. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Seri 18, Ankara.
- KHALIL, H. A., BHAT, A. H., and YUSRA, A. I., 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87(2): 963-979.
- KHAN, A., WEN, Y., HUQ, T., and NI, Y., 2018. Cellulosic nanomaterials in food and nutraceutical applications: a review. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(1): 8-19.
- KHARISMI, R. R. A. Y., and SURYADI, H., 2018. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose produced from betung bamboo (*Dendrocalamus asper*) through acid hydrolysis. *Journal of Young Pharmacists*, 10(2): S79.
- KHUSHBU, S., and SUNIL, C. K., 2018. Comparative Study on Effect of Shallot Flour as a Thickener, with Commercially Available Thickeners on Properties of Low Fat Mayonnaise. *Trends in Biosciences*, 11(48): 4401-4407.
- KIAN, L. K., JAWAID, M., ARIFFIN, H., and ALOTHMAN, O. Y., 2017. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103: 931-940.

- KIM, Y. S., and LEE, J. H., 2017. Effects of Hydrolyzed Rapeseed Cake Extract on the Quality Characteristics of Mayonnaise Dressing. *Journal of Food Science*, 82(12): 2847-2856.
- KISHK, Y. F. M., and ELSHESHETAWY, H. E., 2013. Effect of ginger powder on the mayonnaise oxidative stability, rheological measurements, and sensory characteristics. *Annals of Agricultural Sciences*, 58(2): 213-220.
- KOCAMAN, S., and AHMETLI, G., 2020. Effects of various methods of chemical modification of lignocellulose hazelnut shell waste on a newly synthesized bio-based epoxy composite. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-14.
- KUTE, A. B., MOHAPATRA, D., KOTWALIWALE, N., GIRI, S. K., and SAWANT, B. P., 2020. Characterization of pectin extracted from orange peel powder using microwave-assisted and acid extraction methods. *Agricultural Research*, 9(2): 241-248.
- LAGUERRE, M., LECOMTE, J., and VILLENEUVE, P., 2007. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in lipid research*, 46(5): 244-282.
- LALEGANI, S., GAVLIGHI, H. A., AZIZI, M. H., and SARTESHNIZI, R. A., 2018. Inhibitory activity of phenolic-rich pistachio green hull extract-enriched pasta on key type 2 diabetes relevant enzymes and glycemic index. *Food Research International*, 105: 94-101.
- LAO, M., and JIMÉNEZ, S., 2004a. Evaluation of almond shell as a culture substrate for ornamental plants. I. Characterisation: (with 4 figures & 6 tables). *Phyton (Buenos Aires)*, 73: 69-78.
- LAO, M., and JIMÉNEZ, S., 2004b. Evaluation of almond shell as a culture substrate for ornamental plants. II. *Ficus benjamina*: (with 3 tables & 2 figures). *Phyton (Buenos Aires)*, 73: 79-84.
- LASHGARI, A., ESHGHI, A., and FARSI, M., 2013. A Study on Some Properties of Polypropylene Based Nanocomposites Made Using Almond Shell Flour and Organoclay. *Asian Journal of Chemistry*, 25(2): 1043-1049.
- LAVANYA, D. K. P. K., KULKARNI, P. K., DIXIT, M., RAAVI, P. K., and KRISHNA, L. N. V., 2011. Sources of cellulose and their applications-A review. *International Journal of Drug Formulation and Research*, 2(6): 19-38.
- LET, M. B., JACOBSEN, C., and MEYER, A. S., 2007. Ascorbyl palmitate, γ -tocopherol, and EDTA affect lipid oxidation in fish oil enriched salad dressing differently. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(6), 2369-2375.
- LI, C. Y., KIM, H. W., LI, H., LEE, D. C., and RHEE, H. I., 2014. Antioxidative effect of purple corn extracts during storage of mayonnaise. *Food chemistry*, 152: 592-596.
- LI, X., LIU, Y., HAO, J., and WANG, W., 2018. Study of almond shell characteristics. *Materials*, 11(9): 1782.
- LIU, Y., LIU, A., IBRAHIM, S. A., YANG, H., and HUANG, W., 2018. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111: 717-721.
- MALLADI, R., NAGALAKSHMAIAH, M., ROBERT, M., and ELKOUN, S., 2018. Importance of agriculture and industrial waste in the field of nano cellulose and its recent industrial developments: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3): 2807-2828.

- MARINESCU, G., STOICESCU, A., and PATRASCU, L., 2011. The preparation of mayonnaise containing spent brewer's yeast β -glucan as a fat replacer. *Romanian Biotechnological Letters*, 16(2): 6017-6025.
- MARTILLANES, S., ROCHA-PIMIEN, J., GIL, M. V., AYUSO-YUSTE, M. C., and DELGADO-ADÁMEZ, J., 2020. Antioxidant and antimicrobial evaluation of rice bran (*Oryza sativa* L.) extracts in a mayonnaise-type emulsion. *Food Chemistry*, 308: 125633.
- MARTINEZ, G. A., URRESTARAZU, M., and SALAS, M. C., 2004. Emission of Pollution to the Environment Using as Substrates Almond Shell and Rockwool in Soilless Culture. *Acta Horticulturae*, 697: 159-163.
- MARTINEZ-TOME, M., JIMENEZ, A. M., RUGGIERI, S., FREGA, N., STRABBIOLI, R., and MURCIA, M. A., 2001. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. *Journal of Food Protection*, 64(9): 1412-1419.
- MCCLEMENTS, D. J., and DECKER, E. A., 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*, 65(8): 1270-1282.
- MERCI, A., URBANO, A., GROSSMANN, M. V. E., TISCHER, C. A., and MALI, S., 2015. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. *Food Research International*, 73: 38-43.
- MIAO, C., and HAMAD, W. Y., 2013. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 20(5): 2221-2262.
- MIRZANAJAFI-ZANJANI, M., YOUSEFI, M., and EHSANI, A., 2019. Challenges and approaches for production of a healthy and functional mayonnaise sauce. *Food Science Nutrition*, 7: 2471-2484.
- MISHRA, R. K., SABU, A., and TIWARI, S. K., 2018. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(8): 949-978.
- MOGHADDAM, T. M., RAZAVI, S. M., MALEKZADEGAN, F., and ARDEKANI, A. S., 2009. Chemical composition and rheological characterization of pistachio green hull's marmalade. *Journal of Texture studies*, 40(4): 390-405.
- MOHAMMADI, A., JAFARI, S. M., ESFANJANI, A. F., and AKHAVAN, S., 2016. Application of nano-encapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food Chemistry*, 190: 513-519.
- MOHAN, D., SARSWAT, A., SINGH, V. K., ALEXANDRE-FRANCO, M., and PITTMAN, C. U., 2011. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*. 172(2-3): 1111-1125.
- MOKHTARPOUR, A., NASERIAN, A. A., VALIZADEH, R., MESGARAN, M. D., and POURMOLLAEE, F., 2014. Extraction of phenolic compounds and tannins from pistachio by-products. *Annual Research & Review in Biology*, 4(8): 1330-1338.
- MUNIN, A., and EDWARDS-LÉVY, F., 2011. Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review. *Pharmaceutics*, 3(4): 793-829.
- NABAIS, J. M. V., LAGINHAS, C. E. C., CARROTT, P. J. M., and RIBEIRO CARROTT, M. M. L., 2011. Production of activated carbons from almond shell. *In Fuel Processing Technology*, 92(2): 234-240.

- NSOR-ATINDANA, J., CHEN, M., GOFF, H. D., ZHONG, F., SHARIF, H. R., and LI, Y., 2017. Functionality and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food. *Carbohydrate Polymers*, 172: 159-174.
- OKOLI, C., and ADAMS, T. A., 2014. Design and economic analysis of a thermochemical lignocellulosic biomass-to-butanol process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(28): 11427-11441.
- OLUWASINA, O. O., LAJIDE, L., and OWOLABI, B., 2014. Microcrystalline Cellulose from Plant Wastes through Sodium Hydroxide-Anthraquinone-Ethanol Pulping. *BioResources*, 9(4): 6166-6192.
- OSBORN-BARNES, H. T., and AKOH, C. C., 2003. Copper-catalyzed oxidation of a structured lipid-based emulsion containing α -tocopherol and citric acid: Influence of pH and NaCl. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23): 6851-6855.
- OWOLABI, A. F., HAAFIZ, M. M., HOSSAIN, M. S., HUSSIN, M. H., and FAZITA, M. N., 2017. Influence of alkaline hydrogen peroxide pre-hydrolysis on the isolation of microcrystalline cellulose from oil palm fronds. *International journal of biological macromolecules*, 95: 1228-1234.
- PACHUAU, L., DUTTA, R. S., HAUZEL, L., DEVI, T. B., and DEKA, D., 2019. Evaluation of novel microcrystalline cellulose from *Ensete glaucum* (Roxb.) Cheesman biomass as sustainable drug delivery biomaterial. *Carbohydrate Polymers*, 206: 336-343.
- PHUAH, E. T., BEH, B. K., LIM, C. S. Y., TANG, T. K., LEE, Y. Y., and LAI, O. M., 2016. Rheological properties, textural properties, and storage stability of palm kernel-based diacylglycerol-enriched mayonnaise. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(2): 185-194.
- PINELO, M., RUBILAR, M., SINEIRO, J., and NUNEZ, M. J., 2004. Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). *Food Chemistry*, 85(2): 267-273.
- PIRAYESH, H., and KHAZAEIAN, A., 2012. Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite. *Composites Part B: Engineering*, 43(3): 1475-1479.
- PRGOMET, I., GONCALVES, B., DOMÍNGUEZ-PERLES, R., PASCUAL-SEVA, N., and BARROS, A. I. R. N. A., 2017. Valorization challenges to almond residues: Phytochemical composition and functional application. *Molecules*, 22(10): 1774.
- PRGOMET, I., GONÇALVES, B., DOMÍNGUEZ-PERLES, R., PASCUAL-SEVA, N., and BARROS, A. I. R. N. A., 2019. A Box-Behnken Design for Optimal Extraction of Phenolics from Almond By-products. *Food Analytical Methods*, 12(9): 2009-2024.
- RAFIEE, Z., BARZEGAR, M., SAHARI, M. A., and MAHERANI, B., 2018. Nanoliposomes containing pistachio green hull's phenolic compounds as natural bio-preservatives for mayonnaise. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(9): 1800086.
- RAIKOS, V., MCDONAGH, A., RANAWANA, V., and DUTHIE, G., 2016. Processed beetroot (*Beta vulgaris* L.) as a natural antioxidant in mayonnaise: Effects on physical stability, texture and sensory attributes. *Food Science and Human Wellness*, 5(4): 191-198.

- RAJU, G. U., KUMARAPPA, S., and GAITONDE, V. N., 2012. Mechanical and physical characterization of agricultural waste reinforced polymer composites. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(5): 907-916.
- RASMY, N. M., HASSAN, A. A., FODA, M. I., and EL-MOGHAZY, M. M., 2012. Assessment of the antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* L.) extracts on the shelf life of mayonnaise. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 7(1): 28-40.
- RODRIGUEZ-REINOSO, F., LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. DE D., and BERENGUER, C., 1984. Activated carbons from almond shells-II. Characterization of the pore structure. *Carbon*, 22(1): 13-18.
- ROJAS, V. M., MARCONI, L. F. D. C. B., GUIMARÃES-INÁCIO, A., LEIMANN, F. V., TANAMATI, A., GOZZO, Â. M., BARROS, R. H. B., BARREIRO, M. F., BARROS, I., FERREIRA, I. C. F., TANAMATIA, A. A. C., and GONÇALVES, O. H., 2019. Formulation of mayonnaises containing PUFAs by the addition of microencapsulated chia seeds, pumpkin seeds and baru oils. *Food chemistry*, 274: 220-227.
- RUBILAR, M., PINELO, M., SHENE, C., SINEIRO, J., and NUÑEZ, M. J., 2007. Separation and HPLC-MS identification of phenolic antioxidants from agricultural residues: Almond hulls and grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(25): 10101-10109.
- SAFITRI, A. R., EVANUARINI, H., and THOHARI, I., 2019. The Potential of Local Ginger as Antioxidant on Full Fat Mayonnaise. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Ternak (JITEK)*, 14(2): 90-98.
- SALASINSKA, K., and RYSZKOWSKA, J., 2012. Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties. *Composite Interfaces*, 19(5): 321-332.
- SAYIN, Z. E., KUMAŞ, C., ve ERGÜL, B., 2016. Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2): 409-419.
- SANG, S., LAPSLEY, K., ROSEN, R. T., and HO, C. T., 2002. New prenylated benzoic acid and other constituents from almond hulls (*Prunus amygdalus* Batsch). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3): 607-609.
- SARAFIAN, T. A., KOUYOUMJIAN, S., TASHKIN, D., and ROTH, M. D., 2002. Synergistic cytotoxicity of Δ^9 -tetrahydrocannabinol and butylated hydroxyanisole. *Toxicology Letters*, 133(2-3): 171-179.
- SAVAGHEBI, D., GHADERI-GHAHFAROKHI, M., and BARZEGAR, M., 2021. Encapsulation of *Sargassum boveanum* Algae Extract in Nano-liposomes: Application in Functional Mayonnaise Production. *Food and Bioprocess Technology*, 1-15.
- SCHUH, V., ALLARD, K., HERRMANN, K., GIBIS, M., KOHLUS, R., and WEISS, J., 2013. Impact of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) on functional characteristics of emulsified sausages. *Meat science*, 93(2): 240-247.
- SCOTT, G. M., AKHTAR, M., LENTZ, M. J., KIRK, T. K., and SWANEY, R., 1998. New technology for papermaking: commercializing biopulping. *TAPPI Journal*, 81(11): 220-225.
- SEIFI, H., GHOLAMI, T., SEIFI, S., GHOREISHI, S. M., and SALAVATI-NIASARI, M., 2020. A review on current trends in thermal analysis and

- hyphenated techniques in the investigation of physical, mechanical and chemical properties of nanomaterials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149: 1048-40.
- SEIFZADEH, N., SAHARI, M. A., BARZEGAR, M., GAVLIGHI, H. A., CALANI, L., DEL RIO, D., and GALAVERNA, G., 2019. Evaluation of polyphenolic compounds in membrane concentrated pistachio hull extract. *Food chemistry*, 277: 398-406.
- SENTURK, H. B., OZDES, D., and DURAN, C., 2010. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*. 252(1-3): 81-87.
- SFAHLAN, A. J., MAHMOODZADEH, A., HASANZADEH, A., HEIDARI, R., and JAMEI, R., 2009. Antioxidants and antiradicals in almond hull and shell (*Amygdalus communis* L.) as a function of genotype. *Food Chemistry*, 115(2): 529-533.
- SHABBIR, M. A., IFTIKHAR, F., KHAN, M. R., MURTAZA, M. A., SAEED, M., MAHMOOD, S., and SIRAJ, N., 2015. Effect of sesame sprouts powder on the quality and oxidative stability of mayonnaise. *Journal of Food and Nutrition Research*, 3(3): 138-145.
- SHAHIDI, F., ALASALVAR, C., and LIYANA-PATHIRANA, C. M., 2007. Antioxidant phytochemicals in hazelnut kernel (*Corylus avellana* L.) and hazelnut byproducts. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(4): 1212-1220.
- SHAHIDI, F., and ZHONG, Y., 2011. Revisiting the polar paradox theory: a critical overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8): 3499-3504.
- SHINN, S. E., PROCTOR, A., GILLEY, A. D., CHO, S., MARTIN, E., and ANTHONY, N. B., 2016. Effect of feeding CLA on plasma and granules fatty acid composition of eggs and prepared mayonnaise quality. *Food Chemistry*, 197: 57-65.
- SINGLETON, V. L., and ROSSI, J. A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3): 144-158.
- SISSON, W. A., 1933. X-Ray Analysis of Fibers: Part I, Literature Survey. *Textile Research*, 3(6): 295-307.
- SOTLER, R., POLJŠAK, B., DAHMANE, R., JUKIĆ, T., JUKIĆ, D. P., ROTIM, C., TREBŠE, P., and STARC, A., 2019. Prooxidant activities of antioxidants and their impact on health. *Acta Clinica Croatica*, 58(4): 726.
- SUNDARRAJ, A. A., and RANGANATHAN, T. V., 2018. Comprehensive review on cellulose and microcrystalline cellulose from agro-industrial wastes. *Drug Invention Today*, 10(1): 2783-2788.
- SÜREK, E., 2017. Prebiotic oligosaccharide production from hazelnut wastes. İzmir Institute of Technology, Graduate School of Engineering and Sciences, Doctor of Philosophy, İzmir, 138.
- ŞAHİN, H. T., 1997. New approaches for pulping of jüte. University of Wisconsin, MSc Theses.
- TABARAKI, R., and GHADIRI, F., 2016. Comparative study of extraction methods for pistachio hull antioxidants by multiple assays. *Applied Chemistry*, 10(37): 19-30.

- TAKEOKA, G. R., and DAO, L. T., 2003. Antioxidant constituents of almond [*Prunus dulcis* (Mill.) DA Webb] hulls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(2): 496-501.
- TARCHOUN, A. F., TRACHE, D., and KLAPÖTKE, T. M., 2019. Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138: 837-845.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI), 1983. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Test Methods T 203 cm-99. Atlanta: Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, Georgia.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI), 2006. Test Method. Acid-insoluble lignin in wood and pulp, T 222 om-02. In Technical Association of Pulp and Paper Industry, Atlanta, Georgia.
- TOLES, C. A., MARSHALL, W. E., JOHNS, M. M., WARTELLE, L. H., and MCALOON, A., 2000. Acid-activated carbons from almond shells: Physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology*, 71(1): 87-92.
- TOMAINO, A., MARTORANA, M., ARCORACI, T., MONTELEONE, D., GIOVINAZZO, C., and SAIJA, A., 2010. Antioxidant activity and phenolic profile of pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) seeds and skins. *Biochimie*, 92(9): 1115-1122.
- TONG, A. S. F., LAI, K. C. K., NG, K. T. W., TSANG, D. C. W., LIU, T., LIU, J., Hu, J., Zhang, W., and LO, I. M. C., 2007. Renewable energy generation by full-scale biomass gasification system using agricultural and forestal residues. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 11(3): 177-183.
- TRACHE, D., DONNOT, A., KHIMECHE, K., BENELMIR, R., and BROSSE, N., 2014. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate polymers*, 104: 223-230.
- TRACHE, D., HUSSIN, M. H., HUI CHUIN, C. T., SABAR, S., FAZITA, M. R. N., TAIWO, O. F. A., HASSAN, T. M., and HAAFIZ, M. K. M., 2016. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application-A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93: 789-804.
- TURAN, A., 2018. Effect of drying methods on fatty acid profile and oil oxidation of hazelnut oil during storage. *European Food Research and Technology*, 244(12): 2181-2190.
- URRESTARAZU, M., MARTINEZ, G. A., and SALAS, M. D. C., 2005. Almond shell waste: Possible local rockwool substitute in soilless crop culture. *Scientia Horticulturae*, 103(4): 453-460.
- VAN DEN BERG, R., HAENEN, G. R. M. M., VAN DEN BERG, H., and BAST, A., 1999. Applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chemistry*, 66(4): 511-517.
- VANHATALO, K. M., and DAHL, O. P., 2014. Effect of mild acid hydrolysis parameters on properties of microcrystalline cellulose. *BioResources*, 9(3): 4729-4740.
- VIOQUE, J., SÁNCHEZ-VIOQUE, R., CLEMENTE, A., PEDROCHE, J., and MILLÁN, F., 2000. Partially hydrolyzed rapeseed protein isolates with

- improved functional properties. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(4): 447-450.
- YANG, X., SUN, Z., WANG, W., ZHOU, Q., SHI, G., WEI, F., and JIANG, G., 2018. Developmental toxicity of synthetic phenolic antioxidants to the early life stage of zebrafish, *Science of the Total Environment*, 643: 559-568.
- YILDIRIM, A., 2007. Öğütülmüş fındık kabuğunun polipropilen matrisli kompozitlerde kullanılabilirliği. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 67.
- YOUSEFI, H., FAEZIPOUR, M., NISHINO, T., SHAKERI, A., and EBRAHIMI, G., 2011. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro-and nanofibers of canola straw. *Polymer Journal*, 43(6): 559-564.
- ZHANG, S. Q., BI, H. M., and LIU, C. J., 2007. Extraction of bio-active components from *Rhodiola sachalinensis* under ultrahigh hydrostatic pressure. *Separation and Purification Technology*, 57(2): 277-282.
- ZHANG, Y., BROWN, T. R., HU, G., and BROWN, R. C., 2013. Techno-economic analysis of monosaccharide production via fast pyrolysis of lignocellulose. *Bioresource technology*, 127: 358-365.
- ZHAO, T., CHEN, Z., LIN, X., REN, Z., LI, B., and ZHANG, Y., 2018. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate Polymers*, 184: 164-170.
- ZHU, Y., BIDDY, M. J., JONES, S. B., ELLIOTT, D. C., and SCHMIDT, A. J., 2014. Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading. *Applied Energy*, 129: 384-394.
- XU, D., ZHANG, J., CAO, Y., WANG, J., and XIAO, J., 2016. Influence of microcrystalline cellulose on the microrheological property and freeze-thaw stability of soybean protein hydrolysate stabilized curcumin emulsion. *LWT-Food Science and Technology*, 66: 590-597.
- XIANG, L. Y., MOHAMMED, M. A. P., and BAHARUDDIN, A. S., 2016. Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications. *Carbohydrate Polymers*, 148: 11-20.
- WANG, D., SHANG, S. B., SONG, Z. Q., and LEE, M. K., 2010. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from kenaf fibers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1): 152-156.
- WIJERATNE, S. S. K., ABOU-ZAID, M. M., and SHAHIDI, F., 2006. Antioxidant polyphenols in almond and its coproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2): 312-318.

EKLER

EK 1. Örnek fotoğrafları





Toplanan taze findıklar



Findık yeşil dış kabuğu



Kabuklu findık



Findık odunsu sert dış kabuğu



Findık içi



Toplanan taze fıstıklar

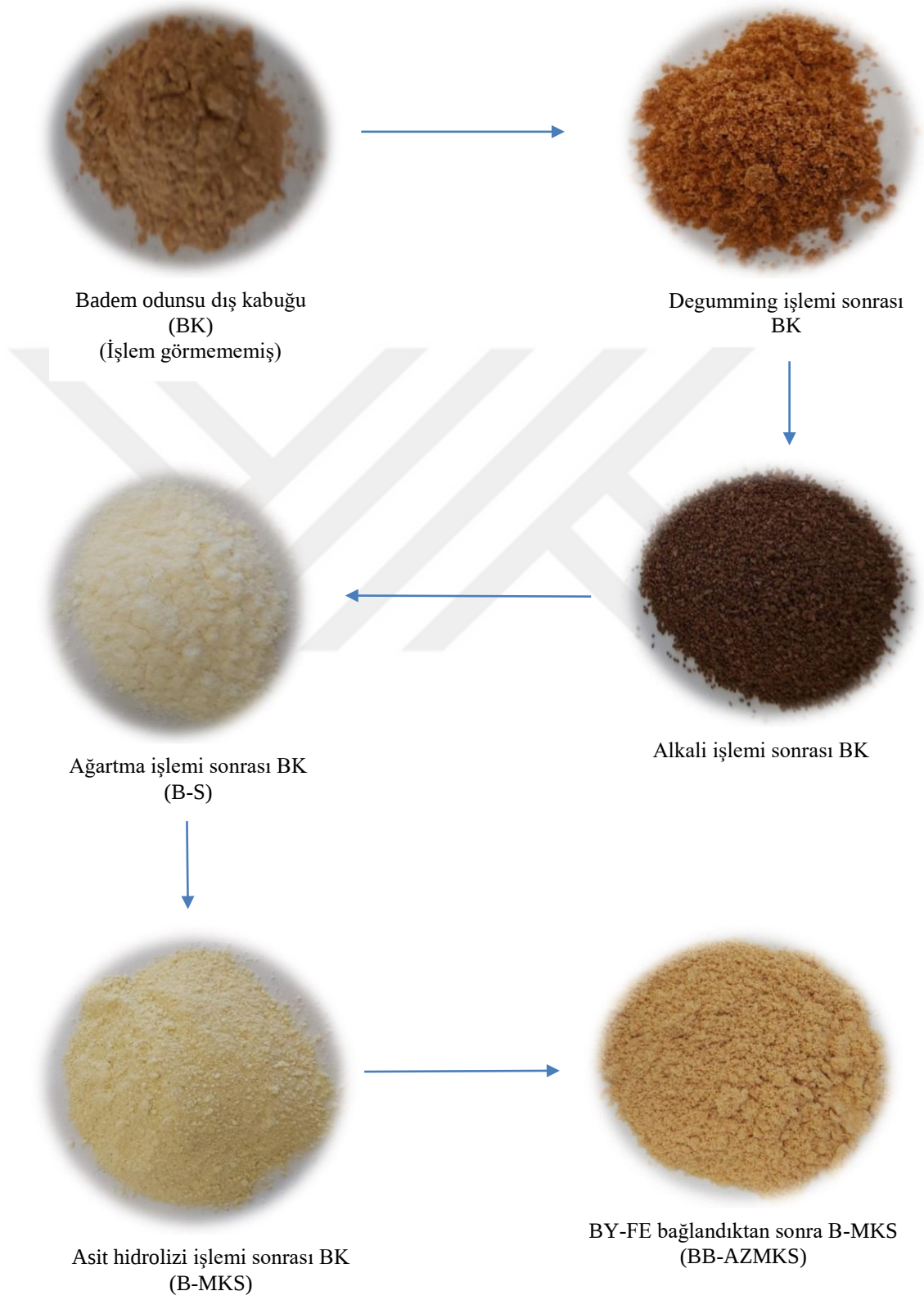


Fıstık yumuşak dış kabuğu



Kabuklu fıstık içi

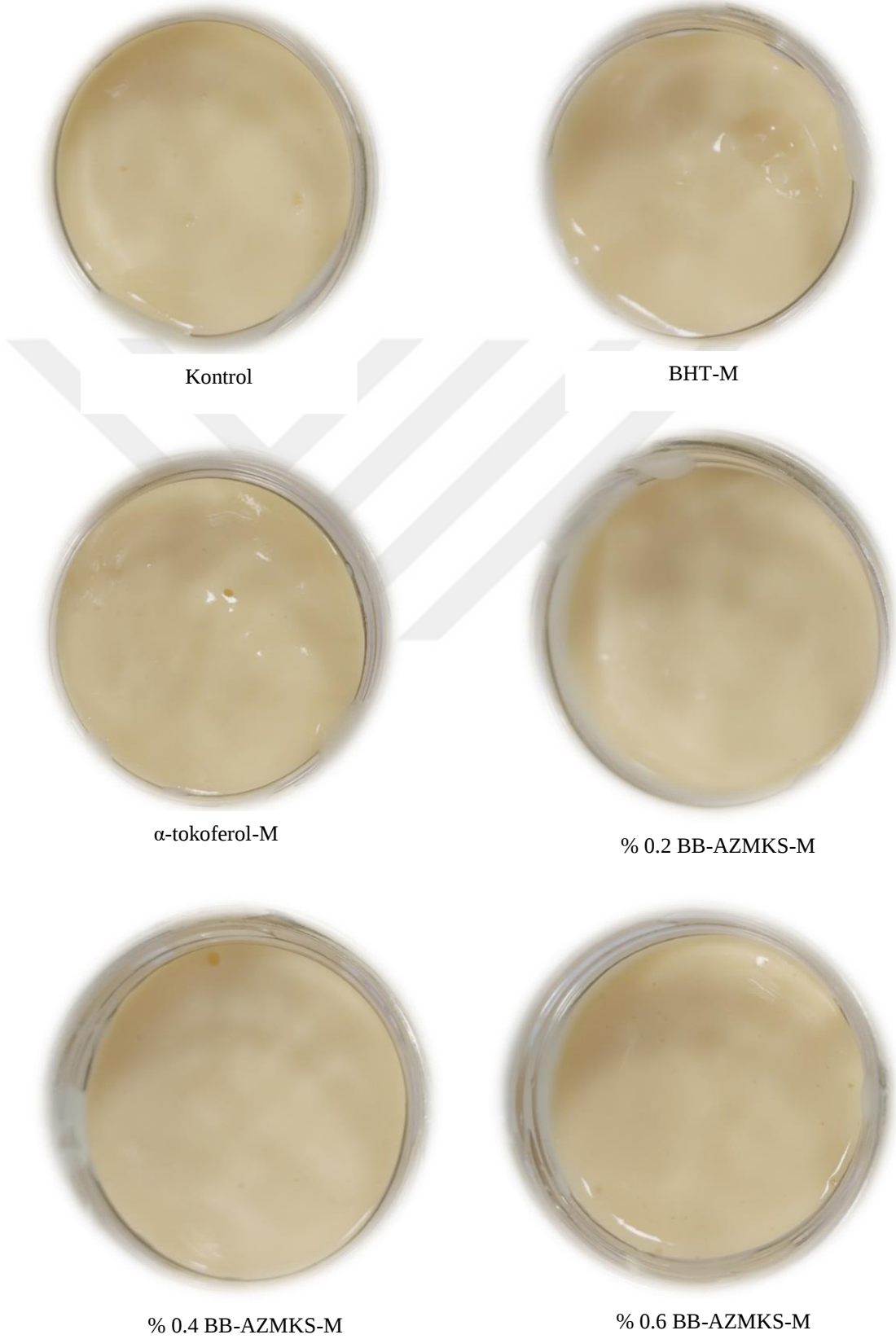
EK 2. Badem odunsu dış kabuğuna uygulanan işlemler sonrası elde edilen ürün fotoğrafları



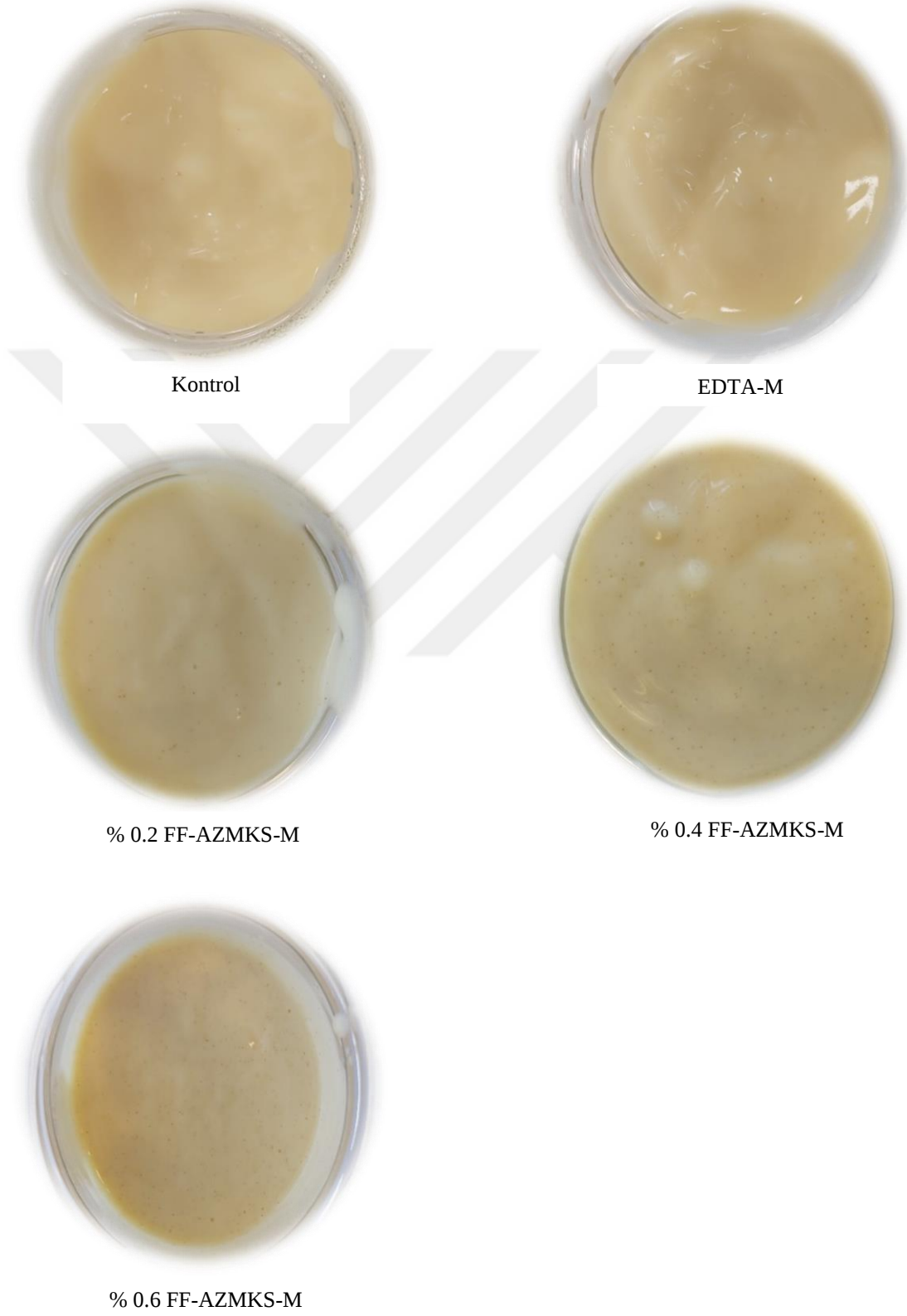
EK 3. Fındık odunsu dış kabuğuna uygulanan işlemler sonrası elde edilen ürün fotoğrafları



EK 4. Çalışmanın ilk aşamasında üretilen mayonezlere ait fotoğraflar



EK 5. Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen mayonezlere ait fotoğraflar



DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU

Tarih:

Bu çalışmada, farklı oranlarda doğal antioksidan içeren mayonez örneklerinin geliştirilmesi bağlamında, antioksidan madde ilavesinin duyusal kalite üzerindeki etkisinin tespiti amaçlanmıştır. Ürünle ilgili yöneltilen sorulara **titizlikle** vereceğiniz cevaplar, nitelikli bir ürünün geliştirilmesine katkı sağlayacaktır. Lütfen değerlendirmeyi **rakamsal** olarak yapınız. Örnekler arasındaki geçişlerde ise **ağzınızı su** ile çalkalayınız. Değerli vaktinizi ayırdığınızdan dolayı **TEŞEKKÜR** ederim.

Parametre	Değerlendirme Kriteri	Puan	Örnekler					
			A	B	C	D	E	F
Görünüş	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	İyi	5-6						
	Kötü	3-4						
	Çok kötü	1-2						
Koku	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	İyi	5-6						
	Kötü	3-4						
	Çok kötü	1-2						
Tekstür (Yapı ve Kıvam)	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	İyi	5-6						
	Kötü	3-4						
	Çok kötü	1-2						
Tat ve Aroma	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	Orta	5-6						
	Hafif acımsı/ransit	3-4						
	Hissedilir acımsı/ransit	1-2						
Ağızda bıraktığı his	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	Orta	5-6						
	Zayıf	3-4						
	Aşırı zayıf	1-2						
Genel kabul edilebilirlik	Mükemmel	9						
	Çok iyi	7-8						
	İyi	5-6						
	Kötü	3-4						
	Çok kötü	1-2						

Lütfen tercihinizi sıralayınız:
 Belirtmek istediğiniz:.....

EK 7. Kontrol ve farklı oranlarda BB-AZMKS içeren mayonez örneklerinin peroksit değerlerinin depolama periyodu boyunca değişimi (AOAC metodu)

