



**ENDÜSTRİYEL DONDURMA İŞLEMİNE TABİ
TUTULAN TURUNÇGİLLERDE BİYOAKTİF
BİLEŞENLERİN BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNDE
OLUŞAN DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ**

Nurdan ÖZDEMİRLİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL DONDURMA İŞLEMİNE TABİ TUTULAN
TURUNÇGİLLERDE BİYOAKTİF BİLEŞENLERİN
BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNDE
OLUŞAN DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ**

Nurdan ÖZDEMİRLİ
(0000-0001-8741-1416)

Doç. Dr. Senem KAMİLOĞLU BEŞTEPE
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2023
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENDÜSTRİYEL DONDURMA İŞLEMİNE TABİ TUTULAN TURUNÇGİLLERDE BİYOAKTİF BİLEŞENLERİN BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNDE OLUŞAN DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ

Nurdan ÖZDEMİRLİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Senem KAMILOĞLU BEŞTEPE

Bu çalışmada (a) endüstriyel dondurma işleminin portakal (*Citrus sinensis* L.), limon (*Citrus limon* L.), mandalina (*Citrus reticulata* L.) ve greycitrus (*Citrus paradisi* L.) numunelerinde bulunan polifenol ve antioksidan kapasite içeriğine ve biyoerişilebilirliğine olan etkisinin belirlenmesi, (b) işleme sonucu atık olarak ayrılan yan ürünlerden polifenollerin izole edilerek biyoerişilebilirliklerinin belirlenmesi ve atıkların biyoaktif bileşen kaynağı olarak değerlendirilme potansiyellerinin araştırılması, (c) test edilen ürünlerdeki polifenol ve antioksidan miktarının tespiti için kesin ve amaca uygun analitik yöntemlerin optimize edilmesi, (d) turunçgillerin sağlık açısından önemli biyoaktif bileşen içeriklerinin belirlenerek ekonomik değeri yüksek bu tarım ürünlerinin desteklenmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın amacı; *in vitro* gastrointestinal sindirim modeli kullanarak endüstriyel bir gıda işleme fabrikasından turunçgillerin dondurulma işlemi sırasında çeşitli üretim basamaklarından alınan numunelerdeki polifenollerin biyoerişilebilirliğini spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle değerlendirmektir. Standartlandırılmış *in vitro* gastrointestinal sindirim modeline tabi tutulan numunelerin toplam fenolik ve flavonoid madde içerikleri ve toplam antioksidan kapasiteleri spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş olup, bireysel polifenolik bileşen miktarları HPLC-PDA kullanarak kantifiye edilmiştir. Dondurma işlemi ile toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde genellikle artışlar meydana gelmiştir. İncelenen turunçgillerin çoğunda baskın flavanon glikozitler hesperidin, narirutin ve naringin olarak tespit edilmiştir. Turunçgillerin kabuk kısmının fenolik ve flavonoid madde içerikleri genel olarak meyvenin iç kısmından daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Bu da turunçgil kabuklarının biyoerişilebilir antioksidanlar açısından iyi bir materyal olabileceğini göstermektedir. Elde edilen sonuçların polifenol içeriği ve antioksidan özellikler açısından yüksek bir son ürün geliştirilmesi için endüstriyel üretime katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Portakal, limon, mandalina, greycitrus, biyoerişilebilirlik, *in vitro* sindirim, polifenol, antioksidan

2023, xi + 129 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF CHANGES IN BIOACCESSIBILITY OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN CITRUS FRUITS SUBJECTED TO INDUSTRIAL FREEZING PROCESS

Nurdan ÖZDEMİRLİ

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Senem KAMILOĞLU BEŞTEPE

This study was conducted (a) to determine the effects of industrial freezing on the bioaccessibility of polyphenols and antioxidant capacity of orange (*Citrus sinensis* L.), lemon (*Citrus limon* L.), mandarin (*Citrus reticula* L.) and grapefruit (*Citrus paradisi* L.) samples, (b) to isolate and determine the bioaccessibility polyphenols from byproducts discarded as waste during processing and to investigate the potential of wastes to be evaluated as a source of bioactive components, (c) to optimize precise and relevant analytical methods for the determination of the level of polyphenols and antioxidants in the tested products, and (d) to support the production of these agricultural products having high economic value by determining the health promoting bioactive compound contents of citrus fruits. The purpose of this study was to evaluate the bioaccessibility of polyphenols in samples taken from various production steps during the industrial freezing process of citrus fruits using an *in vitro* gastrointestinal digestion model. Both spectrophotometric and chromatographic methods were used to determine the polyphenol contents. The predominant flavanone glycosides from the examined citrus fruits were determined as hesperidin, narirutin and naringin. With the freezing process, mostly increases occurred in total phenolic and total flavonoid contents. The phenolic and flavonoid contents of the peels were generally higher than the inner part of the fruits. This showed that citrus peels can be good sources in terms of bioaccessible antioxidants. The results obtained in this study will contribute to industrial production for the development of high-end products in terms of polyphenol content and antioxidant properties.

Keywords: Orange, lemon, mandarin, grapefruit, bioaccessibility, *in vitro* digestion, polyphenol, antioxidant
2023, xi + 129 pages.

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca hiçbir desteğini benden esirgemeyen, her türlü eksikliğimde rahatlıkla danışabildiğim, tez projemizin yürütülmesinde bana yol gösteren, hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan her daim yanımda olan, kendisiyle çalıştığım için kendimi her daim şanslı hissettiğim çok değerli ve saygıdeğer hocam Doç. Dr. Senem KAMILOĞLU BEŞTEPE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Başta BİTUAM müdürü sayın Prof. Dr. Ömer Utku ÇOPUR hocam olmak üzere Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT'e, Doç. Dr. Perihan YOLCI ÖMEROĞLU hocalarıma ve tüm BİTUAM ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Finansal desteklerinden dolayı Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2022-1096) ve numunelerin toplanmasındaki desteklerinden dolayı Mevsim Gıda Sanayi ve Soğuk Depo Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ve projemle ilgili analizlerimi yaparken her ihtiyacım olduğunda bana bilgisini ve deneyimlerini aktaran arkadaşım Büşra ACOĞLU ÇELİK'e, Muhammed Alpgiray ÇELİK'e, her daim gerektiğinde manevi olarak yanımda olan gerektiğinde analizlerimde bana yardımcı olan canım arkadaşım Yağmur Eda ÖZBEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, yapacağım her işte her daim beni destekleyen, yüreklendiren ve yanımda olan sevgili annem Melek ÖZDEMİRLİ ve sevgili babam Selamettin ÖZDEMİRLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her daim yanımda ve arkamda olan, manevi olarak desteklerini benden esirgemeyen abim Niyazi YILMAZ, ablam Fatma YILMAZ, yüzümü sürekli güldüren ve neşe kaynağım olan canım yeğenim Ömer Faruk YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Nurdan ÖZDEMİRLİ
10/07/2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Turunçgillerin Tanımı, Yetiştirilmesi ve Besin Değerleri.....	3
2.2. Turunçgillerde Bulunan Biyoaktif Bileşenler ve Ölçüm Metotları.....	8
2.2.1. Polifenoller.....	8
2.2.2. Karotenoidler.....	27
2.2.3. Antioksidan kapasite.....	30
2.2.4. İşlemenin turunçgillerde bulunan biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğine olan etkisi.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1. Hammadde Temini.....	45
3.2. Ekstraksiyon.....	51
3.2.1. Biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu.....	51
3.2.2. <i>In Vitro</i> gastrointestinal sistem.....	51
3.3. Spektrofotometrik Analizler.....	53
3.3.1. Toplam fenolik madde tayini.....	53
3.3.2. Toplam flavonoid madde tayini.....	54
3.3.3. CUPRAC (Bakır (II) iyonu indirgenme antioksidan kapasitesi) tayini.....	55
3.3.4. DPPH (2,2–difenil–1–pikrilhidrazil) radikal süpürme aktivitesi tayini.....	56
3.3.5. FRAP (Demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan güç) tayini.....	56
3.4. Kromatografik Analizler.....	57
3.5. İstatistiksel Analizler.....	58
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	59
4.1. Dondurmanın Mandalina Polifenollerinin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi.....	59
4.1.1. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri.....	59
4.1.2. Toplam antioksidan kapasite içeriği.....	61
4.1.3. Flavanon glikozit içeriği.....	64
4.2. Dondurmanın Portakal ve Greyfurt Polifenollerinin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi.....	68
4.2.1. Toplam fenolikler, flavonoidler ve antioksidan kapasite.....	68
4.2.2. Flavonoidler.....	75
4.2.3. Fenolik asitler.....	81
4.3. Dondurmanın Portakal ve Limon Kabuklarındaki Polifenollerin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi.....	85
4.3.1. Toplam fenolikler, flavonoidler ve antioksidan kapasite.....	85

4.3.2. Flavonoidler	90
4.3.3. Fenolik asitler.....	96
5. SONUÇ.....	99
KAYNAKLAR.....	100
EKLER.....	120
EK 1 Gallik Asit HPLC Standart Eğrisi.....	121
EK 2 Klorojenik Asit HPLC Standart Eğrisi.....	121
EK 3 Kafeik Asit HPLC Standart Eğrisi.....	122
EK 4 Eriositrin HPLC Standart Eğrisi.....	122
EK 5 Rutin HPLC Standart Eğrisi.....	123
EK 6 Ferulik asit HPLC Standart eğrisi.....	123
EK 7 Narirutin HPLC Standart Eğrisi.....	124
EK 8 Diosmin HPLC Standart Eğrisi.....	124
EK 9 Hesperidin HPLC Standart Eğrisi.....	125
EK 10 Naringin HPLC Standart Eğrisi.....	125
EK 11 Neohesperidin HPLC Standart Eğrisi.....	126
EK 12 (A) Portakalların (<i>Citrus sinensis</i> L.) (B) greyfurtların (<i>Citrus paradisi</i> L.) temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) rutin, (5) ferulik asit, (6) narirutin, (7) naringin, (8) hesperidin, (9) neohesperidin.....	127
EK 13 (A) Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabukları ve (B) limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuklarının temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) eriositrin, (5) rutin, (6) ferulik asit, (7) narirutin, (8) diosmin, (9) hesperidin.....	128
ÖZGEÇMİŞ.....	129

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%

Å

°C

dk

g

Kcal

kJ

kV

M

mg

min

mL

mm

mM

nm

sn

U/mL

µg

µL

µm

Açıklama

Yüzde

Angström

Santigrat Derece

Dakika

Gram

Kilokalori

Kilo Joule

Kilovat

Molar

Miligram

Dakika

Mililitre

Milimetre

Milimolar

Nanometre

Saniye

Birim Başına Mililitre

Mikrogram

Mikrolitre

Mikrometre

Kısaltmalar

ABD

ANOVA

β

C₆-C₃-C₆

C8

C18

C30

Cu

CUPRAC

DPPH

dw

ESI

FAOSTAT

Açıklama

Amerika Birleşik Devletleri

Analysis of Variance

Beta

Flavonoid

Oktil

Oktadesil

Triacetyl

Bakır

2,9-dimetil-1,10-fenantrolin

2,2-difenil-1-pikrilhidrazil

Kuru Ağırlık

Elektrosprey İyonizasyon

United Nations Statistics Division of The Food and Agriculture

Demir

Demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan güç

Taze Ağırlık

Gallik Asit Eşdeğeri

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

Yarı Maksimal İnhibitör Konsantrasyonu

Bireysel Hızlı Dondurma

LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi/Kütle Kromatografisi
MQ	Hareketli Faz
MRM	Çoklu Reaksiyon İzleme
N ₂	Azot
NaOH	Sodyum Hidroksil
PDA	Fotodiyot Dizi Dedektörü
R ²	Belirleme Katsayısı
RE	Tüm Trans Retinol Eşdeğeri
RNS	Reaktif Azot Türlerinin
ROS	Reaktif Oksijen Türlerinin
RP	Ters Faz
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences (Sosyal Bilimler İstatistik Paketi)
TE	Troloks Eşdeğeri
TFA	Trifloroasetik Asit
TFLM	Toplam Flavonoid Madde
TFM	Toplam Fenolik Madde
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TPTZ	2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazin
UN	Birleşmiş Milletler
UPLC	Ultra Performanslı Sıvı Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polifenollerin sınıflandırılması..... 9
Şekil 2.2	Turunçgillerde bulunan başlıca flavonoidler : (a) hesperidin, (b) narirutin, (c) naringin ve (d) erisoritri..... 10
Şekil 2.3	Turunçgillerde bulunan başlıca karotenoidler: (a) β -karoten, (b) β -kriptoksantin, (c) violaksantin..... 27
Şekil 2.4	Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları (UN 2020)... 39
Şekil 3.1	Bu tez kapsamında incelenen turunçgil meyveleri: (a) mandalina (<i>Citrus reticulata</i> L. var. Clementine), (b) portakal (<i>Citrus sinensis</i> L. var. Washington Navel), (c) limon (<i>Citrus limon</i> L. var. Enterdonato) ve (d) greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L. var. Star Ruby).... 45
Şekil 3.2	Mandalina (<i>Citrus reticulata</i> L.) dilimlerinin endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması: Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 1: Taze mandalina, 2: Dondurulmuş mandalina, 3: Mandalina kabuğu..... 46
Şekil 3.3	Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) dilimlerinin endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması: Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 4: Kabuklu portakal, 5: Kabuksuz portakal, 6: Portakal kabuğu, 7: Haşlanmış portakal dilimleri, 8: Asitlendirilmiş portakal dilimleri, 9: Dondurulmuş portakal dilimleri..... 47
Şekil 3.4	Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) ve limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuklarının endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması: Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 10: Normal portakal kabuğu, 11: Haşlanmış portakal kabuğu, 12: Kesilmiş portakal kabuğu, 13: Dondurulmuş portakal kabuğu, 14: Normal limon kabuğu, 15: Haşlanmış limon kabuğu, 16: Kesilmiş limon kabuğu, 17: Dondurulmuş limon kabuğu..... 48
Şekil 3.5	Greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.) dilimlerinin endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması: Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 18: Kabuklu greyfurt, 19: Kabuksuz greyfurt, 20: Greyfurt kabuğu, 21: Zarsız greyfurt dilimleri, 22: Dondurulmuş greyfurt dilimleri..... 49
Şekil 3.6	Bu tez kapsamında incelenen numunelerin görselleri..... 50
Şekil 3.7	(a) Ultrasonik banyo, (b) Santrifüj..... 51
Şekil 3.8	Çalkalayıcı su banyosu..... 52
Şekil 3.9	Spektrofotometre..... 54
Şekil 3.10	Gallik asit kalibrasyon eğrisi..... 54
Şekil 3.11	Rutin standart eğrisi..... 55
Şekil 3.12	Trolox kalibrasyon eğrisi (CUPRAC)..... 55
Şekil 3.13	Troloks kalibrasyon eğrisi (DPPH)..... 56
Şekil 3.14	Troloks kalibrasyon eğrisi (FRAP)..... 57
Şekil 3.15	HPLC-PDA..... 58
Şekil 4.1	Mandalinada bulunan başlıca flavanon glikozitleri gösteren HPLC–PDA kromatogramı..... 66

ÇİZELGELER

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dünyada en yüksek miktarda turunçgil üretiminin yapıldığı ülkeler (ton).....	3
Çizelge 2.1 Dünyada en yüksek miktarda turunçgil üretiminin yapıldığı ülkeler (ton) (devam).....	4
Çizelge 2.2 2021 yılında dünyada en yüksek düzeyde turunçgil ihracatının yapıldığı ülkeler.....	5
Çizelge 2.2 2021 yılında dünyada en yüksek düzeyde turunçgil ihracatının yapıldığı ülkeler (devam).....	6
Çizelge 2.3 Tez kapsamında incelenen turunçgillerin besin içerikleri (100 g için ortalama).....	7
Çizelge 2.4 Çeşitli turunçgillerin toplam flavonoid içeriği.....	11
Çizelge 2.4 Çeşitli turunçgillerin toplam flavonoid içeriği (devam).....	12
Çizelge 2.4 Çeşitli turunçgillerin toplam flavonoid içeriği (devam).....	13
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri.....	16
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	17
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	18
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	19
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	20
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	21
Çizelge 2.5 Çeşitli turunçgillerde bulunan flavonoid içerikleri (devam).....	22
Çizelge 2.6 İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler.....	33
Çizelge 2.6 İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam).....	34
Çizelge 2.6 İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam).....	35
Çizelge 2.6 İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam).....	36
Çizelge 2.7 Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler.....	40
Çizelge 2.7 Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler (devam).....	41
Çizelge 2.7 Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler (devam).....	42
Çizelge 3.1 Ağız, mide ve bağırsak elektrolit solüsyonları.....	52
Çizelge 4.1 <i>In vitro</i> sindirim sırasında mandalinada (<i>Citrus reticulata</i> L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler	60
Çizelge 4.2 <i>In vitro</i> sindirim sırasında mandalinada (<i>Citrus reticulata</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler	62
Çizelge 4.2 <i>In vitro</i> sindirim sırasında mandalinada (<i>Citrus reticulata</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler (devam).....	64

Çizelge	4.3	Spektrofotometrik analizler arasındaki korelasyonlar.....	63
Çizelge	4.4	<i>In vitro</i> sindirim sırasında mandalinada (<i>Citrus reticulata</i> L.) flavanon glikozitlerde meydana gelen değişimler	66
Çizelge	4.4	<i>In vitro</i> sindirim sırasında mandalinada (<i>Citrus reticulata</i> L.) flavanon glikozitlerde meydana gelen değişimler (devam).....	67
Çizelge	4.5	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler	68
Çizelge	4.5	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler (devam).....	69
Çizelge	4.6	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler	69
Çizelge	4.6	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler (devam).....	70
Çizelge	4.7	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler ...	71
Çizelge	4.7	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler (devam).....	72
Çizelge	4.8	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler	72
Çizelge	4.8	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler (devam).....	73
Çizelge	4.9	UPLC-ESI- MS/MS kullanılarak portakallarda (<i>Citrus sinensis</i> L.) ve greyfurtlarda (<i>Citrus paradisi</i> L.) saptanan başlıca polifenollerin tanımlanması	76
Çizelge	4.10	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler	77
Çizelge	4.10	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler (devam).....	78
Çizelge	4.11	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler	78
Çizelge	4.11	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler (devam).....	79
Çizelge	4.12	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler	81
Çizelge	4.12	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler (devam).....	82
Çizelge	4.12	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakalda (<i>Citrus sinensis</i> L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler (devam).....	83
Çizelge	4.13	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler	83
Çizelge	4.13	<i>In vitro</i> sindirim sırasında greyfurtta (<i>Citrus paradisi</i> L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler (devam).....	84

Çizelge	4.14	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler	86
Çizelge	4.15	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler.....	86
Çizelge	4.15	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler (devam).....	87
Çizelge	4.16	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler	87
Çizelge	4.16	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler (devam).....	88
Çizelge	4.17	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler	88
Çizelge	4.17	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler (devam).....	89
Çizelge	4.18	UPLC-ESI- MS/MS kullanılarak portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuklarında ve limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuklarında saptanan başlıca polifenollerin tanımlanması	92
Çizelge	4.19	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuğundaki flavonoidlerde meydana gelen değişimler	94
Çizelge	4.20	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuğundaki flavonoidlerde meydana gelen değişimler.....	95
Çizelge	4.21	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler	97
Çizelge	4.21	<i>In vitro</i> sindirim sırasında portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler (devam).....	98
Çizelge	4.22	<i>In vitro</i> sindirim sırasında limon (<i>Citrus limon</i> L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler.....	98

1. GİRİŞ

Turunçgil meyveleri *Rutaceae* familyasından olup dünyada üretimi yapılan en önemli meyve türlerinden biridir. Dünyanın yaklaşık olarak 140 ülkesinde ve yıllık olarak ortalama 124,3 milyon ton turunçgil üretimi yapılmaktadır. Başta portakal, mandalina, limon ve greyfurt olmak üzere 150 cins ve 1600 türden oluşmaktadır (Kang ve ark. 2022). Turunçgillerin %55-60'lık kısmı kabuk ve meyve posasından oluşurken kalan %40-45'lik kısım ise meyvenin suyunu oluşturmaktadır (Ledesma-Escobar ve Castro 2014).

Turunçgiller antibakteriyel, antioksidan, antikanser, sitotoksik ve antidiyabetik aktivitelerinden dolayı farmakolojik olarak kronik birçok hastalığın önlenmesinde kullanılmaktadır (Karatoprak ve ark. 2021). Bu meyveler askorbik asit, karotenoidler (β -karoten ve likopen), limonoidler, flavanonlar (naringin ve rutinoziti), vitamin-B ve diğer ilgili besin öğelerini (tiamin, riboflavin, nikotinik asit/niasin, pantotenik asit, piridoksin, folik asit, biotin, kolin ve inositol) içermektedir (Ladaniya 2008). Turunçgiller flavedo olarak adlandırılan kabuk kısmı özellikle uçucu yağlar açısından, albedo olarak adlandırılan iç kısmı ise pektin ve fenolik bileşikler açısından oldukça zengindir (M'hiri ve ark. 2017).

Turunçgillerin polifenoller ve karotenoidler başta olmak üzere içerdikleri biyoaktif bileşenlerden dolayı sağlığı destekleyici önemli aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Diğer birçok taze meyve ve sebzede olduğu gibi turunçgiller de mevsimsel ve çabuk bozulan yapıları nedeniyle bir tür prosese tabi tutulmaktadır. Dondurma işlemi gıda endüstrisinde turunçgiller için gıda kalitesinin korunmasında uygulanan yöntemlerden biridir. Yapılan araştırmalar dondurma işleminin meyve ve sebzelerin biyoaktif bileşen içeriğini etkilediğini göstermektedir. Güncel çalışmalarda insan vücudundaki fizyolojik fonksiyonlar için bir önkoşul olan biyoerişilebilirlik konusuna olan ilgi artmıştır. Gastrointestinal koşulların simülasyonu için hızlı, güvenilir *in vivo* metotlarda olduğu gibi etik kaygılarla kısıtlaması olmayan *in vitro* gastrointestinal sindirim yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. *In vitro* gastrointestinal sindirim modelleri kullanılarak turunçgillerin meyve suyu ve püre gibi ürünlere işlenmesi sonucunda biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimleri inceleyen bazı çalışmalar mevcut olmakla birlikte bilindiği kadarıyla

daha önce endüstriyel dondurma işleminin turunçgillerde bulunan polifenollerin biyoerişilebilirliğine olan etkisi incelenmemiş olup bu konu ilk defa bu tez kapsamında ele alınmıştır.

Bu çalışmada (a) endüstriyel dondurma işleminin portakal (*Citrus sinensis* L.), limon (*Citrus limon* L.), mandalina (*Citrus reticulata* L.) ve greyfurt (*Citrus paradisi* L.) numunelerinde bulunan polifenol ve antioksidan kapasite içeriğine ve biyoerişilebilirliğine olan etkisinin belirlenmesi, (b) işleme sonucu atık olarak ayrılan yan ürünlerden polifenollerin izole edilerek biyoerişilebilirliklerinin belirlenmesi ve böylece atıkların biyoaktif bileşen kaynağı olarak değerlendirilme potansiyellerinin araştırılması, (c) test edilen ürünlerdeki polifenol ve antioksidan miktarının tespiti için kesin ve amaca uygun analitik yöntemlerin optimize edilmesi ve (d) turunçgillerin sağlık açısından önemli biyoaktif bileşen içeriklerinin bilimsel çalışmalar ışığında belirlenerek ekonomik değeri yüksek, ihracatımızda yer tutan bu tarım ürünlerinin uluslararası gıda pazarındaki büyüme potansiyelini koruyarak arttırmasına destek olunması hedeflenmiştir.

Yukarıdaki hedefler dikkate alınarak bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın amacı *in vitro* gastrointestinal sindirim modeli kullanarak endüstriyel bir gıda işleme fabrikasından turunçgillerin dondurulma işlemi sırasında çeşitli üretim basamaklarından alınan numunelerdeki polifenollerin biyoerişilebilirliğini spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle değerlendirmektir. Standartlandırılmış *in vitro* gastrointestinal sindirim modeline tabi tutulan numunelerin toplam fenolik ve flavonoid madde içerikleri ve toplam antioksidan kapasiteleri spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş olup, bireysel polifenolik bileşen miktarları HPLC-PDA kullanarak tespit edilmiştir. Toplam antioksidan kapasitenin tespitinde farklı mekanizmalara sahip 3 yöntem (CUPRAC, DPPH, FRAP) kullanılmıştır. İlaveten, elde edilen sonuçların polifenol içeriği ve antioksidan özellikler açısından yüksek bir son ürün geliştirilmesi için endüstriyel üretime katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Turunçgillerin Tanımı, Yetiştirilmesi ve Besin Değerleri

Turunçgiller *Rutaceae* familyasına ait olup, kökeni güneydoğu Asya'dır. Daha sonra buradan dünyanın farklı bölgelerine yayılan turunçgiller, günümüzde Akdeniz'in en önemli ticari meyveleri arasında yer almaktadır (Langgut 2017). Gıda ve Tarım Örgütü güncel istatistiklerine göre dünyada en çok üretimi yapılan turunçgil meyveleri sırasıyla portakal (*Citrus sinensis* L.), mandalina (*Citrus reticulata* L.), limon (*Citrus limon* L.) ve greyfurtur (*Citrus paradisi* L.). Dünyadaki toplam mandalina ve greyfurt üretiminin %50'sinden fazlasını sağlayan Çin son 10 senedir dünyanın en büyük turunçgil üreticilerinden biridir. Portakal ve limon üretiminde ise dünya liderleri Brezilya ve Hindistan'dır. Mevcut en güncel verilere göre mandalina, portakal, limon ve greyfurt ihracatının en yüksek miktarda gerçekleştiği ülkeler arasında İspanya, Meksika ve Güney Afrika yer almaktadır. Türkiye ise dünya üretimine bulunduğu %4, %7 ve %3'lük katkı oranları ile mandalina, limon ve greyfurt üretiminde sırasıyla dünyada 3., 4. ve 8. sırada yer almaktadır. İlaveten, Türkiye 535 milyon dolar değerinde 1 milyon tondan fazla miktarda mandalina ve greyfurt ihracatı ile dünyada 2., 290 milyon dolar değerinde 617 bin ton miktarında limon ihracatı ile ise dünyada 3. sırada yer almaktadır (Çizelge 2.1, Çizelge 2.2; FAOSTAT 2022a, 2022b).

Çizelge 2.1. Dünyada en yüksek miktarda turunçgil üretiminin yapıldığı ülkeler (2010-2021) (ton)¹

Turunçgiller	Ülke	2010	2015	2021
Mandalina (<i>Citrus reticulata</i> L.)	Çin	11 191 500	16 860 578	25 000 000
	İspanya	2 196 890	3 737 160	2 009 520
	Türkiye	858 699	1 156 365	1 819 000
	Fas	472 834	993 182	1 248 418
	Brezilya	1 122 009	1 000 546	1 085 048
	ABD	540 682	782 900	1 057 780
	Mısır	796 867	985 439	988 105
	İtalya	812 240	822 409	826 470
	Japonya	786 000	777 800	708 824
	Kore	614 786	639 892	635 835
	Dünya	23 993 668	33 161 606	41 950 302

Çizelge 2.1. Dünyada en yüksek miktarda turunçgil üretiminin yapıldığı ülkeler (2010-2021) (ton)¹ (devam)

Turunçgiller	Ülke	2010	2015	2021
Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.)	Brezilya	18 503 139	16 953 015	16 214 982
	Hindistan	5 966 400	7 710 000	10 270 000
	Çin	5 618 000	8 052 184	7 550 000
	Meksika	4 051 631	4 515 520	4 595 129
	ABD	7 477 924	5 763 340	4 015 200
	İspanya	3 114 800	2 935 370	3 000 000
	Mısır	2 401 015	3 351 307	3 157 960
	Endonezya	2 028 904	1 856 174	2 513 861
	İran	2 176 258	1 530 362	2 139 913
	İtalya	2 393 663	1 905 103	1 770 910
	Dünya	70 531 970	72 578 961	75 567 952
Limon (<i>Citrus limon</i> L.)	Hindistan	2 629 200	2 950 000	3 548 000
	Meksika	1 891 403	2 342 780	2 983 802
	Çin	2 040 500	2 196 050	2 571 932
	Türkiye	787 063	750 550	1 550 000
	Brezilya	1 020 741	1 180 443	1 499 714
	Arjantin	1 113 375	1 561 606	1 378 020
	İspanya	717 906	886 272	1 017 360
	ABD	800 137	820 100	801 950
	Güney Afrika	215 985	353 180	656 382
	İran	368 245	512 737	478 972
	Dünya	14 712 966	16 989 376	20 828 739
Greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.)	Çin	2 784 000	4 367 908	5 200 000
	Vietnam	400 126	471 380	1 034 680
	Meksika	400 934	424 315	453 208
	ABD	1 123 095	825 540	386 460
	Güney Afrika	343 055	390 313	352 541
	Sudan	183 000	219 100	277 875
	Tayland	294 949	232 965	266 644
	Türkiye	213 768	250 025	249 000
	İsrail	204 408	185 029	128 974
	Arjantin	188 820	130 382	116 151
	Dünya	7 573 594	8 877 690	9 556 999

¹Bu tabloda sunulan veriler şu adresten alınmıştır: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/OC/visualize>. Tablodaki sıralamalar en son (2021) verilere dayanmaktadır. Verilerde tangerine ve clementine cins mandalinalar kullanılmış, limona misket limonu ve greyfurta pomelo meyvesi de dahildir.

Çizelge 2.2. 2021 yılında dünyada en yüksek düzeyde turunçgil ihracatının yapıldığı ülkeler²

Turunçgiller	Ülke	Miktar(kg)	Değer(USD)
Mandalina (<i>Citrus reticulata</i> L.)	İspanya	1 290 163 130	1 706 065 000
	Türkiye	928 151 330	453 922 000
	Çin	673 201 830	1 013 080 000
	Güney Afrika	506 768 840	520 424 000
	Fas	489 967 430	454 415 000
	Pakistan	401 277 480	160 157 000
	Peru	215 140 460	229 126 000
	Şili	193 611 120	198 405 000
	Mısır	175 080 820	81 568 000
	Yunanistan	132 433 220	87 566 000
Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.)	İspanya	1 485 879 860	1 394 824 000
	Güney Afrika	1 295 733 170	708 369 000
	Mısır	1 282 563 210	714 357 000
	ABD	470 434 490	605 999 000
	Hollanda	368 648 480	348 685 000
	Yunanistan	328 798 730	182 721 000
	Türkiye	255 450 350	104 578 000
	Avustralya	158 872 060	192 650 000
	Hindistan	136 584 780	51 466 000
	Portekiz	122 361 650	99 017 000
Limon (<i>Citrus limon</i> L.)	Meksika	772 402 430	700 111 000
	İspanya	706 858 340	902 611 000
	Türkiye	617 363 110	290 292 000
	Güney Afrika	498 737 480	348 155 000
	Hollanda	262 591 940	429 673 000
	Arjantin	256 549 460	168 116 000
	Brezilya	144 944 440	125 131 000
	Mısır	122 933 460	45 724 000
	ABD	107 915 910	184 197 000
	Şili	102 407 610	110 898 000

Çizelge 2.2. 2021 yılında dünyada en yüksek düzeyde turunçgil ihracatının yapıldığı ülkeler² (devam)

Turunçgiller	Ülke	Miktar(kg)	Değer(USD)
Greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.)	Güney Afrika	290 607 060	160 888 000
	Türkiye	148 707 400	81 584 000
	Hollanda	142 343 690	172 879 000
	Çin	109 799 710	97 595 000
	İspanya	66 282 460	75 821 000
	İsrail	51 104 720	64 332 000
	ABD	39 278 250	51 880 000
	Tayland	30 879 610	33 621 000
	Çin	26 565 490	26 149 000
	Meksika	17 014 360	10 903 000

King, Satsuma ve Clementine en bilinen mandalina (*C. reticulata* L.) çeşitleridir. Portakal (*C. sinensis* L.) başlıca ayırt edici özelliklerine göre şekerli veya asitsiz portakal, pigmentli portakal veya kan portakalı, Navel portakalı ve diğer portakallar olmak üzere 4 türe ayrılmakta olup en yaygın bulunan portakal çeşitleri Washington Navel ve Valencia'dır. Femminello, Enterdonato (Interdonato), Monachello ve Lamas ise Akdeniz'de yetiştirilen önemli limon (*C. lemon* L.) çeşitleridir. Greyfurt (*C. paradisi* L.) çeşitleri beyaz etli ve pigmentli olmak üzere 2 ana grupta toplanmaktadır. Marsh ticari üretimi en çok yapılan beyaz etli greyfurt çeşidi olup Star Ruby ise dünya çapında yaygın olarak bulunan kırmızı greyfurt çeşididir (Barry ve ark. 2020). Bu tez kapsamında ülkemizde sanayi üretimi için yetiştirilen en yaygın çeşitler olan Clementine mandalinası, Washington Navel portakalı, Enterdonato limonu ve Star Ruby greyfurtu kullanılmıştır. Seçilen turunçgil çeşitleri mineral, vitamin ve karotenoid açısından oldukça zengin bir içeriğe sahiptir (Çizelge 2.3).

²Bu tabloda sunulan veriler şu adresten alınmıştır: [https:// www. fao.org/ faostat / en/# rankings/countries by %20commodity exports](https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity_exports). Tablodaki sıralamalar en son (2021) verilere dayanmaktadır. Verilerde tangerine ve clementine cins mandalinalar kullanılmış, limona misket limonu ve greyfurta pomelo meyvesi de dahildir.

Çizelge 2.3. Tez kapsamında incelenen turunçgillerin besin içerikleri (100 g için ortalama) (TurKomp, <http://www.turkomp.gov.tr>)

Bileşen	Birim	Mandalina (Clementin)	Portakal (Washington, Navel)	Limon (Enterdonato)	Greyfurt (Star Ruby)
Enerji	kcal	50	49	43	40
Enerji	kJ	208	204	179	167
Su	g	86,32	86,83	88,70	89,30
Kül	g	0,31	0,38	0,36	0,26
Protein	g	0,47	0,32	0,44	0,22
Azot	g	0,08	0,05	0,07	0,04
Yağ, toplam	g	0,10	0,24	0,36	0,20
Karbonhidrat	g	10,70	10,49	8,73	8,60
Lif, toplam diyet	g	2,09	1,74	1,41	1,42
Lif, suda çözünür	g	0,59	0,38	0,44	0,26
Lif, suda çözünmeyen	g	1,51	1,35	0,97	1,16
Sakaro	g	3,21	2,08	0,28	0,66
Glukoz	g	1,15	2,00	0,51	1,23
Fruktoz	g	1,29	2,15	0,58	1,22
Laktoz	g	0,00	0,00	0,00	0,00
Maltoz	g	0,00	0,00	0,00	0,00
Tuz	mg	23	11	8	8
Demir, Fe	mg	0,37	0,34	0,11	0,14
Fosfor, P	mg	26	31	16	16
Kalsiyum, Ca	mg	46	54	34	30
Magnezyum, Mg	mg	17	17	11	10
Potasyum, K	mg	227	200	157	127
Sodyum, Na	mg	9	4	3	3
Çinko, Zn	mg	0,57	0,12	0,08	0,09
C vitamini	mg	42,4	45,3	44,1	36,9
L-askorbik asit	mg	41,5	44,7	44,1	35,8
Tiamin	mg	0,020	0,040	0,028	0,026
Riboflavin	mg	0,022	0,032	0,043	0,018
Niasin	mg	0,195	0,281	0,270	0,276
B-6 vitamini	mg	0,086	0,009	0,070	0,053
Folat	µg	-	-	17	-
A vitamini	RE	17	4	-	65
Beta-karoten	µg	200	48	-	781
Likopen	µg	0	0	-	1209
Lutein	µg	38	14	-	15

Epidemiyolojik çalışmalar meyve ve sebzelerce zengin bir diyetin kardiyovasküler hastalıklar, kanser ve tip 2 diyabet gibi kronik hastalıkların gelişme riskini azalttığını göstermiştir (Boeing ve ark. 2012). Turunçgillerin içerdikleri bileşenlerin biyoaktif özelliklerinden dolayı sağlığı destekleyici önemli aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda, turunçgillerin gösterdiği en bilinen biyolojik etkiler antioksidan, antimikrobiyal ve antiinflamatuvar etkiler olarak tespit

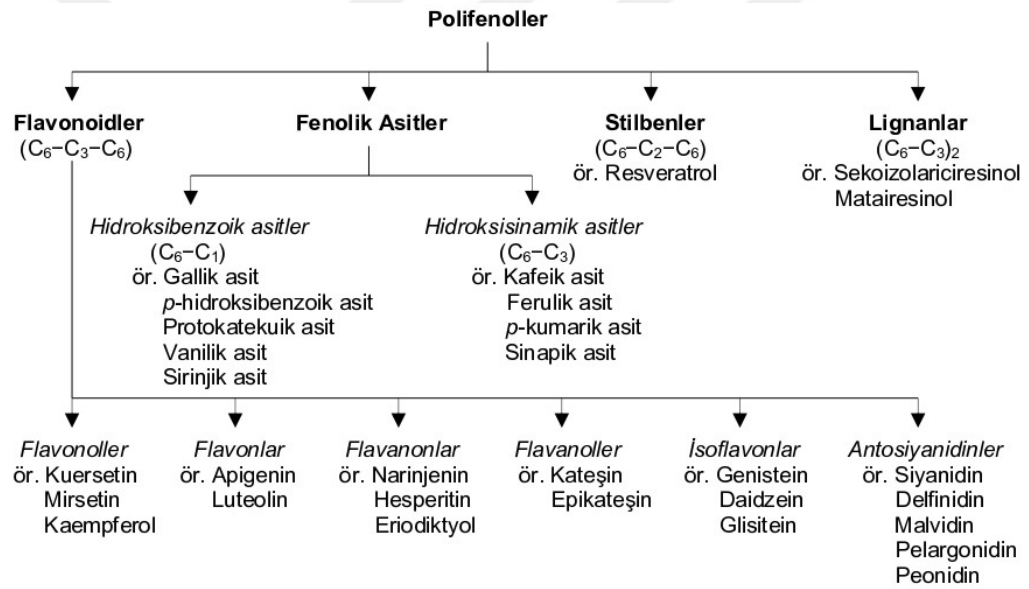
edilmiştir (Gabriele ve ark. 2017; Oikeh ve ark. 2016). Sağlık üzerinde görülen bu olumlu etkilerin turunçgillerde bulunan fitokimyasal bileşenlerden polifenoller ve karotenoidlerden kaynaklanmakta olduğu öne sürülmüş olup, bu biyoaktif bileşenlerin yapısı ve ölçüm metotları ile ilgili detaylar aşağıda verilmiştir.

2.2. Turunçgillerde Bulunan Biyoaktif Bileşenler ve Ölçüm Metotları

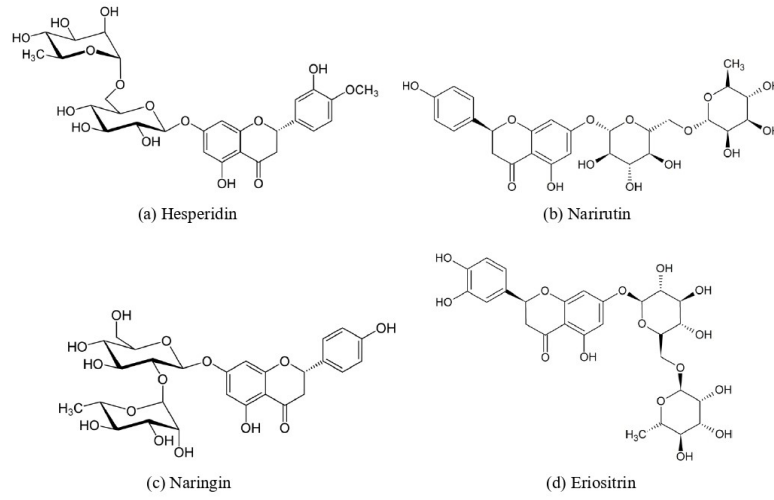
2.2.1. Polifenoller

Polifenoller, içerdikleri fenol halkalarının sayısına ve bu halkaları birbirine bağlayan yapısal faktörlere göre sınıflandırılmaktadırlar. Başlıca polifenol grupları flavonoidler, fenolik asitler, stilbenler ve lignanlardır (Şekil 2.1, D'Archivio ve ark. 2010; Ignat ve ark. 2011). Flavonoidler, $C_6-C_3-C_6$ konfigürasyonunda düzenlenmiş 15 karbon atomundan oluşan düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerdir. Yapıları, genellikle heterosiklik bir halka şeklinde 3-karbonlu bir köprü ile birleştirilmiş iki aromatik halkadan oluşmaktadır. Bu heterosiklik halkanın ekinde oluşan farklılıklar flavonoller, flavonlar, flavanonlar, flavanoller, izoflavonlar ve antosiyanidinler şeklinde 6 farklı alt sınıfın oluşması ile sonuçlanmaktadır (Balasundram ve ark. 2006). Gruplar içerisindeki bireysel farklılıklar, hidroksil gruplarının sayısı ve düzenindeki farklılaşmadan ve bunların alkilasyon ve/veya glikosilasyon derecesinden kaynaklanmaktadır (Spencer ve ark. 2008; Pandey ve Rizvi 2009). Başlıca flavonoller arasında kuersetin, mirsetin ve kaempferol bulunmaktadır. Flavonlar esas olarak apigenin ve luteolin glikozitlerinden oluşur. Ana flavanon aglikonları naringenin, hesperetin ve eriodiktyol'dur. Flavanoller hem monomer (kateşinler) hem de polimer (proantosiyanidinler) formlarında bulunur. Kateşin ve epikateşin başlıca flavanollerdir. Genistein, daidzein ve glisitin ise izoflavonların başlıcalarıdır. En yaygın antosiyanidinler renkli meyvelerde bol miktarda bulunan siyanidin, delphinidin, malvidin, pelargonidin ve peonidindir (Manach ve ark. 2004). Fenolik asitler ise, hidroksibenzoik ve hidroksisinamik asitler olmak üzere iki alt gruptan oluşmaktadır. Hidroksibenzoik asitler arasında C_6-C_1 yapısına sahip gallik, *p*-hidroksibenzoik, protokatekuik, vanilik ve sirinjik asitler bulunurken, hidroksisinamik asitler üç karbonlu yan zincirli aromatik bileşikler olup (C_6-C_3), kafeik, ferulik, *p*-kumarik ve sinapik asitler en yaygın olanlarıdır (Balasundram ve ark. 2006). Stilbenler, iki karbonlu bir metilen köprüsü ile birbirine bağlanan iki fenil içerir (Pandey ve Rizvi

2009). Stilbenlerin ana temsilcisi resveratrol'dür (Ignat ve ark. 2011). Sekoizolarisiresinol ve matairesinol gibi lignanlar iki fenilpropanın oksidatif dimerizasyonu ile üretilmektedir (Manach ve ark. 2004; D'Archivio ve ark. 2007). Turunçgil meyvelerinin kuru ağırlığının %10'unu flavonoidler oluşturmaktadır. Turunçgillerde bulunan başlıca 3 flavonoid grubu aglikonlar, glikozit yapıda flavonlar (luteolin, apigenin ve diosmin glukozitler) ve polimetoksile flavonlardır. Hesperidin, narirutin, naringin ve eriositrin turunçgillerde bulunan başlıca flavonoid bileşiklerdir (Şekil 2.2). Hesperidin ve narirutin esas olarak meyve kabukları ve flavedo kısmında bulunurken meyvenin sulu kısımlarda naringin ve eriositrin baskındır (Mahato ve ark. 2019).



Şekil 2.1. Polifenollerin sınıflandırılması (Grootaert ve ark. 2015)



Şekil 2.2. Turunçgillerde bulunan başlıca flavonoidler : (a) hesperidin, (b) narirutin, (c) naringin ve (d) eriositrin

Spektrofotometrik analiz metotları polifenollerin analizi için elverişli metotlar olup, toplam fenolik ve flavonoid madde miktarının tespiti için yaygın olarak uygulanmaktadırlar. Folin-Ciocalteu metodu başlangıçta proteinleri analiz etmek için geliştirilmiş olup (Folin ve Ciocalteu 1927) daha sonra fenolik bileşiklerin analizi için uygulanmıştır (Singleton ve ark. 1999). Bu metot, fenolik bileşiklerin fosfomolibdik/fosfotungstik asit kompleksleri ile bir alkali çözelti içinde redoks reaksiyonuna dayanır. 765 nm'de maksimum absorpsiyona sahip mavi renkli bir kromofor oluşmaktadır (Magalhaes ve ark. 2008). Folin-Ciocalteu metodu ile elde edilen sonuçlarının ifadesi için en yaygın kullanılan referans standardı gallik asittir (Shahidi ve Zhong 2015). Folin-Ciocalteu metodunun basit, sağlam ve tekrarlanabilir olmasının yanı sıra özel bir ekipman gerektirmemesi gibi avantajları bulunmaktadır (Çapanoglu ve ark. 2018). Toplam flavonoid madde içeriğinin belirlenmesinde alüminyum klorür içeren kromojenik analiz metodu en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. Bu metotta sodyum nitrit ve alüminyum klorür ekstrakt ile karıştırılır ve ardından sodyum hidroksit eklenerek karışımın absorbansı 510 nm'de kaydedilir. Sonuçlar genel olarak kateşin veya rutin eşdeğerleri olarak ifade edilir (Pekal ve Pyrzynska 2014). Son zamanlarda turunçgillerde bu yöntem kullanılarak yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli turunçgillerin toplam flavonoid madde içerikleri

Turunçgil	Form ve çeşit	Konum	İçerik	Referans
Mandalina (<i>C. reticulata</i>)	Kabuk, Chachiensis	Xinhui Şehri, Guangdong Eyaleti, Çin	86,54 ± 0,63 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Ponkan	Wenzhou Şehri, Zhejiang Eyaleti, Çin	67,17 ± 0,67 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Dekopon	Pujiang Şehri, Sichuan Eyaleti, Çin	62,33 ± 1,07 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Düşen meyveler	Abohar, Hindistan	1,47 to 86,50 mg QE/g	Heena ve ark. 2022
	Meyve suyu, Kinnow	Sargodha, Pakistan	170,37 mg CE/100 mL	Iqbal ve ark. 2022
	Kabuk, Kinnow	Haryana, Hindistan	4,96–6,09 mg QE /g	Khaleel ve ark. 2022
	Kabuk, Kinnow	Tarım Üniversitesi Tarlaları, Hindistan	9,12 mg QE/g	Rafiq ve ark. 2022
	Kabuk, Kinnow	Kundli, Sonipat, Hindistan	25,91 ± 0,69 mg QE/g	Suri ve ark. 2022a
	Kabuk, Kinnow	Punjab, Hindistan	0,61 ± 0,07 to 11,77 ± 0,13 mg QE/g	Yaqoob ve ark. 2022
	Kabuk	Kharagpur, Batı Bengal, Hindistan	2,61 to 5,77 mg QE/g	Kumar ve ark. 2022b
	Kabuk	Xinhui, Guangdong Eyaleti, Çin	4,78 mg QE/g	Mamy ve ark. 2022
	Püre	Chongqing, Çin	0,27 ± 0,09 g RE/kg	Tao ve ark. 2022
Mandalina (<i>C. unshiu</i>)	Kabuk, Satsuma	Wenzhou Şehri, Zhejiang Eyaleti, Çin	96,22 ± 0,51 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Satsuma	Antalya, Türkiye	0,02 to 6,45 mg CE/g	Poyraz ve ark. 2023

Çizelge 2.4. Çeşitli turuncgillerin toplam flavonoid madde içerikleri (devam)

Turuncgil	Form ve çeşit	Konum	İçerik	Referans
Mandalina (<i>C. suavisissima</i>)	Meyve suyu, Ougan	Zhejiang Eyaleti, Çin	64,06 mg RE/g	Fang ve ark. 2022
Tatlı portakal (<i>C. sinensis</i>)	Kabuk, Navel Lane late	Bask Ülkesi, İspanya	41,55 ± 1,00 mg HE/g	Deba-Rementerive ark. 2023
	Kabuk, Lane late navel	Yichang Şehri, Hubei Eyaleti, Çin	53,45 ± 0,59 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Kan portakalı	Zizhong Şehri, Sichuan Eyaleti, Çin	60,71 ± 0,63 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Meyve suyu, Navel	Jiangxi Eyaleti Ganzhou, Çin	1,90 ± 0,03 to 2,30 ± 0,04 µmol QE/mL	Zhang ve ark. 2022
Acı portakal (<i>C. aurantium</i>)	Meyve suyu ekstraksiyonundan sonra kalan kalıntı	Guadalajara Jalisco, Meksika	4,2 to 8,3 mg QE/g	Estrada-Sierra ve ark. 2022
Yabani portakal (<i>C. macroptera</i>)	Meyve	Tripura, Kuzeydoğu Hindistan	6,78 ± 1,86 µg QE/mL	Biswas ve ark. 2022
Bergamot portakalı (<i>C. bergamia</i>)	Kabuk	Jinhua Şehri, Zhejiang Eyaleti, Çin	27,62 ± 1,25 mg RE/g	Li ve ark. 2022
Limon (<i>C. lemon</i>)	Kabuk	Kayseri, Türkiye	8,22 mg CE/g	Alasalvar ve ark. 2023
	Kabuk	Iğdır, Türkiye	5 to 10 mg QE/g	Alwazeer ve ark. 2023

Çizelge 2.4. Çeşitli turuncgillerin toplam flavonoid madde içerikleri³ (devam)

Turuncgil	Form ve çeşit	Konum	İçerik	Referans
	Kabuk	Anyue Şehri, Sichuan Eyaleti, Çin	103,48 ± 0,68 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Meyve suyu	Jiangmen, Çin	0,39 ± 0,05 mg HE/100 mL	Li ve ark. 2023
	Meyve	Kiriwattuduwa, Sri Lanka	3,8 ± 0,1 µg QE/mL	Uduwana ve ark. 2023
Greyfurt (<i>C.paradisi</i>)	Kabuk, Star Ruby	Delhi, Hindistan	17,95 to 22,61mg NE/g	Islam ve ark. 2023
	Kabuk	Changshan Şehri, Zhejiang Eyaleti, Çin	72,82 ± 1,56 mg RE/g	Li et al. 2022
Misket limonu (<i>C. macroptera</i>)	Meyve, Satkara	Sylhet, Bangladeş	123,79 ± 1,40 mg QE/100 g	Roy ve ark. 2022
Pomelo (<i>C. maxima</i>)	Kabuk, Aplle pomelo	Lixian Şehri, Hunan Eyaleti, Çin	50,60 ± 0,80 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Majia pomelo	Guangfeng Şehri, Jiangxi Eyaleti, Çin	52,27 ± 0,39 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Long Co Co ve Thanh Kieu	Tien Giang Eyaleti ve Mekong Delta Bölgesinden Can Tho Şehri, Vietnam	9,98 ± 0,11 to 11,18 ± 0,14 mg QE/g	Tran ve ark. 2022
Kumkuat (<i>C. japonica</i>)	Kabuk, Sichuan	Suichuan Şehri, Jiangxi Eyaleti, Çin	30,85 ± 0,56 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Longyan	Longyan Şehri, Fujian Eyaleti, Çin	32,47 ± 0,96 mg RE/g	Li ve ark. 2022
Kumkuat (<i>C. japonica</i>)	Kabuk, Sichuan	Suichuan Şehri, Jiangxi Eyaleti, Çin	30,85 ± 0,56 mg RE/g	Li ve ark. 2022
	Kabuk, Longyan	Longyan Şehri, Fujian Eyaleti, Çin	32,47 ± 0,96 mg RE/g	Li ve ark. 2022

³CE: Kateşin eşdeğeri, HE: Hesperidin eşdeğeri, NE: Naringin eşdeğeri, QE: Kuersetin eşdeğeri, RE: Rutin eşdeğeri

Çeşit (Fang ve ark. 2022), hasat dönemi (Zhang ve ark. 2022; Estrada-Sierra ve ark. 2022) ve ekstraksiyon koşulları (Alasalvar ve ark. 2023; Alwazeer ve ark. 2023; Heena ve ark.2022; Poraz ve ark. 2023; Yaqoop ve ark. 2022) turunçgil ekstratlarının toplam flavonoid madde içeriğini etkileyen faktörler arasındadır. Fang ve ark. (2022) tarafından Çin’de yetiştirilen altı çeşit erken turunçgil hasatında meyvelerin toplam flavonoid madde içeriği analiz edilmiştir. Analiz edilen turunçgiller arasında Ougan cinsi en yüksek flavonoid içeriğine (64,06 mg RE/g) sahipken, Tianchend cinsi ise en düşük flavonoid içeriğine (30,26 mg RE/g) sahiptir (Fang ve ark. 2022). Bir başka çalışmada Gannan portakal (*C. sinensis* L. Osbeck ‘Newhall’) suyunun toplam flavonoid madde içeriğinin erken hasat döneminde bir miktar düşük olduğu, meyvenin olgunlaşmasıyla kademeli olarak arttığı, geç olgunluk döneminde ise düşüşlerin meydana geldiği tespit edilmiştir (Zhang ve ark. 2022). Benzer şekilde, Estra-Sierra ve ark. (2022)’na göre ekşi portakalda (*C. aurantium*) çözücünün (etanol, metanol veya su), olgunluk derecesinin (yeşil, yarı olgun ve olgun), hasat mevsiminin (kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar) toplam flavonoid madde içeriği üzerindeki etkisi araştırılmış ve bahar hasadında yarı olgun metanolik ve sulu ekstraktların en yüksek toplam flavonoid madde içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Yaqoob ve ark. (2022) süperkritik sıvı ekstraksiyonu ile kinnow cinsi greyluft (*C. reticulata* L.) kabuğunun elde edilen ekstraktın toplam flavonoid madde içeriğinin ($10,31 \pm 0,39$ mg/g), ultrasonikasyona kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır. Başka bir çalışmada Kumar ve ark. (2022b) ultrason destekli ekstraksiyon için ekstraksiyon koşullarını optimize etmiş ve sonuç olarak en yüksek toplam flavonoid içeriği (5,64 g QE/100 g), 11,19 dakika sonikasyon süresi, 0,30 döngü ve %77,70 genlik koşullarında elde edilmiştir. Benzer şekilde Poyraz ve ark. (2023) yanıt yüzeyi metodolojisi ve parçacık sürüsü optimizasyonu kullanarak satsuma mandalinalarından (*C. unshiu*) flavonoidlerin ekstraksiyonu için ultrason destekli bir yöntem optimize etmişlerdir. Tepki yüzey metodolojisi optimum koşulları 90 dakika, %56 genlik ve 50°C iken, parçacık sürü optimizasyonu optimum koşulları ise 27 dakika, 50 genlik ve 52°C olarak belirlenmiştir (Poyraz ve ark. 2023). Alasalvar ve ark. (2023) limon kabuğunda flavonoidlerin basınçlı su ekstraksiyonunu incelemiş ve 160°C ve 30 dakikada en yüksek toplam flavonoid madde (8,22 mg CE/g) içeriğini elde etmişlerdir. Ayrıca, organik çözücülere daha çevreci bir alternatif olan doğal derin ötektik çözücülerden

laktik asit:glukoz ve L-prolin:malik toplam flavonoid içeriği bakımından en yüksek ekstraksiyon verimini (sırasıyla $82,7 \pm 3,0$ mg/100 g ve $97,0 \pm 1,65$ mg/100 g) vermiştir (Gómez-Urios ve ark. 2022). Fermantasyon (Deba-Rementería ve ark. 2023; Mamy ve ark. 2022; Tao ve ark. 2022) ve kurutma (Islam ve ark. 2023; Roy ve ark. 2022; Suri ve ark. 2022a) gibi gıda işleme yöntemleri turunçgillerin toplam flavonoid madde içeriği üzerinde önemli etkiye sahip olan diğer yöntemlerdir. İşlemenin turunçgillerin biyoaktif bileşenleri üzerindeki etkisi aşağıda daha ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Alüminyum klorür içeren spektrofotometrik analiz yöntemi, toplam flavonoid madde içeriğinin ölçümü için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olmasına rağmen, Huang ve ark. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada bu yöntemin sadece flavonoller ve C-5 hidroksil grubuna sahip flavononları tespit edebildiği, turunçgillerde toplam flavonoid madde içeriğinin belirlenmesi için yetersiz olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun yerine yazarlar, pomeloda (*C. maxima*) naringinin tespiti için 420 nm'nin, greyfurtta (*C. paradisi* L.) ve diğer turunçgil türlerinde hesperidinin tespiti için 360 nm'nin standart olarak seçildiği Davis yöntemini önermişlerdir. Bu modifiye yöntem turunçgillerde toplam flavonoid içeriğinin belirlenmesinde en güvenilir yöntem olarak kabul edilmekte olup kromatografik yöntem yerine de kullanılabilmektedir (Huang ve ark. 2018).

Toplam fenolik madde analizinde kullanılan Folin-Ciocalteu metodu sadece polifenollere özgü olan bir test olmayıp askorbik asit, sitrik asit, basit şekerler ve bazı amino asitler gibi indirgen bileşenleri de ölçerek toplam fenolik madde içeriğinin gerçek değerinden farklı çıkmasına neden olabilmektedir (Çapanoglu ve ark. 2018). Benzer şekilde toplam flavonoid madde miktarının ölçülmesinde kullanılan kolorimetrik metot da sadece flavonoidlere özgü bir test değildir. Flavonoidlerin yanı sıra, fenolik asitler de bu testte oldukça güçlü bir reaksiyon verirken flavan-3-oller hariç çoğu flavonoid bu teste zayıf reaksiyon vermektedir (Ho ve ark. 2012). Spektrofotometrik metotlarla elde edilen toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde sonuçlarının spesifik olmaması nedeniyle, bu tez kapsamında polifenollerin kromatografik yöntemle miktarlarının tespitinin de yapılması planlanmıştır. Kromatografik yöntemler, gıda ürünlerinin polifenol içeriği hakkında spektrofotometrik yöntemlere kıyasla daha spesifik ve ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ultra performanslı sıvı kromatografisi (UPLC); polifenollerin ayrılması, tanımlanması ve

miktarlarının tespiti için kullanılan en yaygın tekniklerdir. Kromatografik ayrımı etkileyen faktörlerden bazıları polarite, moleküler ağırlık, stereokimya ve polifenollerin polimerizasyon derecesidir. Polifenollerin analizi genellikle 100-300 mm uzunluğunda ve 2-4,6 mm çapında C18 veya C8 bağlı silika kolonları kullanılarak ters faz modunda gerçekleştirilmektedir. Kolon sıcaklığı, oda sıcaklığı ile 50°C arasında değişmektedir (Plaza ve ark. 2018). Gradyan elüsyonu genellikle polar çözücü olarak asitleştirilmiş su ve organik çözücü olarak metanol veya asetonitril kullanılarak ikili çözücü sistemi ile gerçekleştirilmektedir. Mobil fazın asitlenmesi işlemi fenolik hidroksil gruplarının ayrışmasını baskılayarak keskin pikler elde etmek amacıyla yapılmaktadır (Kuwahara ve ark. 2010). Fotodiyot dizisi dedektörü (PDA), polifenol analizinde kullanılmak üzere HPLC'ye bağlanan detektörlerden en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu dedektörle, farklı dalga boylarında çeşitli polifenol sınıflarının tespiti gerçekleştirilmektedir. 240-285 nm'de fenolik asitler, 350-365 nm'de flavonlar ve flavonoller ve 460-560 nm'de antosiyaninler tespit edilmektedir (Lorrain ve ark. 2013). Polifenollerin tanımlanması için alıkonma süresi ve spektral veriler ticari standartlardaki verilerle karşılaştırılmaktadır. Bununla birlikte, bazı standartların ticari olarak mevcut olmaması, gıda ürünleri gibi karmaşık matrislerde polifenol analizinin en büyük zorluklarından birisidir. Analiz edilen gıda ürünündeki flavonoid konsantrasyonu düşük olduğunda kütle spektrometresi (MS) gibi daha seçici bir dedektör kullanılması gerekmektedir. (Kamiloğlu ve ark. 2021). Turunçgillerde flavonoid analizi için üçlü dört kutuplu, iyon tuzak uçuş süresi (TOF), dört kutuplu TOF ve orbitrap gibi birçok MS dedektörü kullanılmaktadır (Goh ve ark. 2021; Sommella ve ark. 2013; Zhao ve ark. 2019; Wang ve Chow 2023). Turunçgillerde kromatografik analiz yöntemleri kullanılarak tespit edilen başlıca flavonoidler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Flavanonlar			
Hesperidin	Tatlı ve ekşi portakal suyu	203,6–454,3 mg/L	Balta ve ark. 2023
	Portakal suyu yan ürünü	167–567 mg/100 g	Martínez-Navarrete ve ark. 2022

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Hesperidin	Kan portakalı	92,67–495,05 mg/L	Forner-Giner ve ark. 2023
	Mandalina kabuğu	52,7–57,5 µg/g	Anticona ve ark. 2022
	Satsuma mandalinası, acı portakal, üç yapraklı portakal	47,71 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Limon kabuğu	0,97–25,90 mg/g	Alasalvar ve ark. 2023
		12,8120 mg/g	Chaves ve ark. 2022
		0,244–1,333 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Misket limonu	0,31–1,42 mg/g dw	Oliveira ve ark. 2022
	Pomelo ve greyfurt	0,38–16,70 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
	Kan greyfurt meyve suyu	234,44 mg/L	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	3344,80 mg/kg dw'a kadar	del Río ve ark. 2022
Narirutin	Portakal suyu yan ürünü	16–39 mg/100 g	Martínez-Navarrete ve ark. 2022
	Kan portakalı	44,82–92,77 mg/L	Forner-Giner ve ark. 2023
	Mandalina kabuğu	4,40–26,79 µg/g	Anticona ve ark. 2022
	Limon kabuğu	1,0470 mg/g	Chaves ve ark. 2022
		0,056–0,176 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Misket limonu	0,10–0,22 mg/g dw	Oliveira ve ark. 2022
	Greyfurt	1,95–2,36 mg/g	Stabrauskiene ve ark. 2023

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Narirutin	Pomelo ve greyfurt	21973 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
	Kan greyfurt meyve suyu	80,51 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
Naringin	Kan greyfurt kabuğu	328,62–856,81 mg/kg dw	del Río ve ark. 2022
	Tatlı ve ekşi portakal suyu	18,1–458,8 mg/L	Balta ve ark.2023
	Mandalina kabuğu	1,26–1,65 µg/g	Anticona ve ark. 2022
	Satsuma mandalinası, acı portakal, üç yapraklı portakal	214,24 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Limon kabuğu	9,913–2,063 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Greyfurt	7,8–14,07 mg/g	Stabrauskiene ve ark. 2023
	Pomelo ve greyfurt	2448–40430 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
	Bergamot	195–3623 mg/kg	Siano ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	0,43–1363,71 mg/L	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	6426,30 mg/kg dw'a kadar	del Río ve ark. 2022
Naringenin	Mandalina kabuğu	0,04–0,10 µg/g	Anticona ve ark. 2022
	Greyfurt	23,58–67,59 µg/g	Stabrauskiene ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	11,56 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	456,91 mg/kg'a kadar	del Río ve ark. 2022
Eriositrin	Limon kabuğu	4,36–30,41 mg/g	Alasalvar ve ark. 2023
		0,057–0,216 µg/mL	Rosa ve ark. 2023

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Neeriositrin	Limon kabuğu	3,797–13,933 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Pomelo ve greyfurt	82,9–1473 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
	Bergamot	125–4994 mg/kg	Siano ve ark. 2023
Neohesperidin	Tatlı ve ekşi portakal suyu	0,17–48,63 mg/L	Balta ve ark. 2023
	Satsuma mandalina, acı portakal, üç yapraklı portakal	117,67 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Limon kabuğu	3,673–16,733 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Pomelo ve greyfurt	2356 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
	Kan greyfurt meyve suyu	4,31 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	38,94 mg/kg dw'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Bergamot	277–4160 mg/kg	Siano ve ark. 2023
Hesperidin	Mandalina kabuğu	0,96–1,16 µg/g	Anticonna ve ark. 2022
	Kan greyfurt meyve suyu	0,63 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	652,42 mg/kg dw'ye kadar	del Río ve ark. 2022
Didymin	Kan portakalı	4,75–27,32 mg/L	Forner-Giner ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	14,30 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	470,61 mg/kg dw'ye kadar	del Río ve ark. 2022

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Poncirin	Satsuma mandalina, acı portakla, üç yapraklı portakal	148,21 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	0,56 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	689,83 mg/kg dw'ye kadar	del Río ve ark. 2022
Cigranosit A-E	Pomelo ve greyfurt	6,25–3375 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
Bergamjuicin	Pomelo ve greyfurt	10,2–51,48 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
Melitidin	Pomelo ve greyfurt	194–23338 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
Sinensetin	Kan greyfurt meyve suyu	4,92 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	58,67 mg/kg dw'a kadar	del Río ve ark. 2022
Nobiletin	Satsuma mandalina, acı portakal, üç yapraklı portakal	8,04 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	0,45–4,85 mg/L	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	56,23 mg/kg dw'a kadar	del Río ve ark. 2022
Tangeretin	Satsuma mandalina, acı portakla, üç yapraklı portakal	3,88 µg/mg'a kadar	Choi ve ark. 2023
	Kan greyfurt meyve suyu	0,14–0,34 mg/L	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	0,64–5,12 mg/kg dw	del Río ve ark. 2022
Heptametoksiflavon	Kan greyfurt meyve suyu	1,82 mg/L'ye kadar	del Río ve ark. 2022
	Kan greyfurt kabuğu	0,86–10,23 mg/kg dw	del Río ve ark. 2022

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Apigenin	Mandalina kabuğu	0,01–0,02 µg/g	Anticona ve ark. 2022
	Limon kabuğu	0,002–0,003 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
Apigenin 6,8-di-C-glikozit	Kan portakalı	62,74–111,75 mg/L	Forner-Giner ve ark. 2023
Roifolin	Pomelo ve greyfurt	164–4135 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
Luteolin	Limon kabuğu	0,007–0,008 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
Flavonoller			
Kuersetin dihidrat	Mandalina kabuğu	1,12–1,37 µg/g	Anticona ve ark. 2022
Isokuersitrin	Limon kabuğu	0,005–0,023 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
	Pomelo ve greyfurt	9,88–109 µg/100 g fw	Deng ve ark. 2022
Kuersetin galaktozit	Limon kabuğu	0,012–0,016 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
Rutin	Limon kabuğu	0,107–0,354 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
Rutin trihidrat	Mandalina kabuğu	7,03–8,33 µg/g	Anticona ve ark. 2022
İzoramnetin	Limon kabuğu	0,012 µg/L'ye kadar	Rosa ve ark. 2023
Rutinozit	Limon kabuğu	0,012–0,046 µg/L	Rosa ve ark. 2023
Kaempferol	Mandalina kabuğu	0,19–0,32 µg/g	Anticona ve ark. 2022
Robinin	Limon kabuğu	0,011 µg/mL	Rosa ve ark. 2023
Mirisitrin	Limon kabuğu	0,004–0,005 µg/mL	Rosa ve ark. 2023

Çizelge 2.5. Çeşitli turunçgillerin flavonoid içerikleri (devam)

Flavonoidler	Turunçgil	İçerik	Referans
Antosiyaninler			
Siyanidin 3- <i>O</i> -sophorozit	Kan portakalı	36,35 mg/L	Fornier-Giner ve ark. 2023
Siyanidin 3- <i>O</i> -(6''-asetilglukozit)	Kan portakalı	66,78 mg/L	Fornier-Giner ve ark. 2023

Flavonoidler, portakal suyunun otantisitesi ve izlenebilirliği için ayırt edici bir belirteç olabilmektedir (Kamiloğlu 2019e). Wang ve Chow (2023) otantisite için portakal sularının profilini çıkarmış ve analiz edilen örneklerde bulunan ana flavonoidlerin tangeretin, nobiliten, hesperidin ve narirutin gibi bileşikler olduğunu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada (Sun ve ark. 2023b), yüksek hidrostatik basınç uygulanmış portakal sularının şu flavonoidleri içerdiğini bildirilmiştir: apigenin 6,8-di-*C*-glukozit, apigenin 8-*C*-glukozit, didymin, hesperidin, nobiliten, sinensetin, narirutin, naringenin, neoeriositrin, isosakuranetin, 3,3',4',5,6,7,8-heptametoksiflavon, naringenin 7-*O*-glukozit, limositrin 3-*O*-rutinozit, kuersetin 3-(3*R*-glukosilrutinozit), hesperetin 7-*O*-glukozit, rutin, rhoifolin ve sinefrin. Hesperetin 7-*O*-glukozit, sinensetin ve rutin dışında bu flavonoidlerin çoğu 21 günlük depolamadan sonra azalmıştır (Sun ve ark. 2023b). Daha kapsamlı bir çalışmada, Xu ve ark. (2022), tarafından tatlı portakallarda (*C. sinensis* L. Osbeck) 42 polimetoksillenmiş flavonoid, 17 flavon, 24 flavanon ve 3 flavonol dahil olmak üzere toplam 86 flavonoid karakterize edilmiştir. 3-hidroksi-3-metilglutaril flavanon glikozit ve bir 3-hidroksi-3-metilglutaril glikozit dahil olmak üzere ferulik asitlerin 11 tanesi ilk kez tatlı portakallarda rapor edilmiştir. Özellikle naringenin 7-*O*-(3-hidroksi-3-metilglutaril)-glukozit, hesperetin 3-*O*-(5-glukosil-3-hidroksi-3-metilglutarat)-rutinozit, naringenin *O*-(5-glukosil-3-hidroksi-3-metilglutarat)-glukozit, ferulik asit *O*-(3-hidroksi-3-metilglutarat)-glukozit ve bir natsudaiddain izomeri 3-*O*-(3-hidroksi-3-metilglutarat)-glukozit turunçgillerde yeni tanımlanmış bileşiklerdir (Xu ve ark. 2022).

Balta ve ark. (2023), tatlı ve ekşi portakal suyunda farklı atmosfer koşullarının hesperidin, neohesperidin ve naringin dahil olmak üzere flavonoidler üzerindeki etkisini belirlemişlerdir. Sonuçlar, CO₂ uygulama ve bekletme sürelerinin ekşi portakal suyundaki hesperidin içeriği üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gösterirken diğer

tüm portakal türlerinde hesperidin seviyesinde düşüşlerin meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca CO₂ ve N₂ gazı uygulamalarının neohesperidin içeriği üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Öte yandan, Valencia portakal suyunda gaz uygulamalarından sonra naringin içeriği önemli ölçüde değişmiştir (Balta ve ark. 2023). Forner-Giner ve ark. (2023), flavonoidler de dahil olmak üzere sekiz çeşit kan portakalını incelemiş, Moro çeşidi portakalın en yüksek flavon ve flavanon seviyelerine (sırasıyla 90,07 ve 592,88 mg/L) sahip olduğu ve Sanguinelli cinsi portakalın ise en yüksek düzeyde antosiyanin (101,06 mg/L) içerdiği sonucuna varılmıştır. Başka bir çalışmada, Chen ve ark. (2023) kan portakalında (*C. sinensis* L.) 8 antosiyanin tanımlamışlardır. Bunlardan altısı siyanidin türevi ve ikisi delfinidin türevidir. Bunlar, siyanidin 3,5-diglukozit, siyanidin 3-glukozit, siyanidin-(dioksalil)-hekzozit, siyanidin malonil-hekzozit, siyanidin 3-(6"-dioksalilglukozit), siyanidin malonil-(dioksalil)-hekzozit, delfinidin 3-glukozit ve delfinidin-3-rutinozittir (Chen ve ark. 2023). Martínez-Navarrete ve ark. (2022) portakal suyu işleme yan ürününü karakterize etmiş ve başlıca flavonoidler olarak hesperidin ve narirutini tespit etmişlerdir.

Chaves ve ark. (2022), limon kabuğundan (*C. lemon* L.) flavonoidleri aynı anda ekstrakte ve konsantre etmek için basınçlı sıvı ekstraksiyonu ve hat içi katı faz ekstraksiyonu metodlarını geliştirmişlerdir. Yöntem, limon kabuğundan daha yüksek hesperidin ekstraksiyon verimleri ($12,8120 \pm 0,0006$ mg/g) ile sonuçlanmıştır (Chaves ve ark. 2022). Benzer şekilde Alasalvar ve ark. (2023), limon kabuğundan fenolik bileşiklerin basınçlı sıcak su ekstraksiyonunu araştırmış ve maksimum eriositrin (30,41 mg/g) ve hesperidin (25,90 mg/g) içeriklerinin 160°C'de 5 dakikada elde edildiğini tespit etmişlerdir. Rosa ve ark. (2023) tarafından yapılan daha kapsamlı bir çalışmada *C. lemon* var. pompai karakterize edilmiş ve şu flavonoidler tespit edilmiştir: izokuersetin, floridzin, robinin, rutin, izoramnetin rutinozit, kuersetin galaktozit, eriositrin, naringin, mirisitrin, neohesperidin, neoeriositrin, narirutin, hesperidin, luteolin, izoramnetin ve apigenin. *C. lemon* var. pompianın albedo ve flavedosunda bulunan başlıca bileşikler arasında flavononlar, naringin, neohesperidin, neoeriositrin ve hesperidin bulunmaktadır (Rosa ve ark. 2023).

Deng ve ark. (2022), farklı pomelo (*C. grandis* L. Osbeck) ve greyfurt (*C. paradisi* L. Mcfad) çeşitlerinin flavonoid profillerini araştırmış ve cigranoside A-E, bergamjuicin,

neoeriositrin, melitidin, rhoifolin, naringin, hesperidin, neohesperidin, narirutin ve isokuersetin dahil olmak üzere 14 flavonoid tanımlamışlardır. Benzer şekilde, del Río ve ark. (2022), kan greyfurtlarının flavonoidlerini karakterize etmiş ve ana flavanonlar, polimetoksiflavanonlar ve antosiyaninleri şu şekilde tanımlamışlardır: narirutin, naringin, hesperidin, neohesperidin, naringenin, hesperitin, didymin, poncirin, sinensetin, nobiliten, heptametoksiflavanon, tangeretin, siyanidin 3-glukozit, siyanidin 3-(6'-melonil) glukozittir. Başka bir çalışmada Stabrauskiene ve ark. (2023), albedo ve segmental membranlar dahil olmak üzere greyfurtun (*C. paradisi* L.) çeşitli kısımlarının flavanon verimlerini artırmak için ekstraksiyon koşullarını optimize etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, naringin ve naringenin verimlerinin sırasıyla 7,8-14,04 mg/g ve 23,58-67,59 µg/g arasında olduğunu ve bunların siklodekstrinlerin varlığında veriminin arttırdığını ortaya koymuşlardır (Stabrauskiene ve ark. 2023).

Anticona ve ark. (2022), hesperidin ve narirutinin (sırasıyla 52,7-57,5 µg/g ve $4,40 \pm 26,79$ µg/g) mandalina kabuklarında en bol bulunan fenolik bileşikler olduğunu göstermiştir. Rutin trihidrat, kuersetin dihidrat, naringin, hesperetin, naringenin, kaempferol ve apigenin ise incelenen mandalina kabuklarında daha az tespit edilen flavonoidlerdir (Anticona ve ark. 2022). Siano ve ark. (2023), bergamot (*C. bergamia* R.) türevli ürünlerde glikolize edilmiş flavanonlardan neoeriositrin, naringin ve neohesperidin baskın olduğunu bildirmişlerdir. Choi ve ark. (2023), naringin, hesperidin, neohesperidin, poncirin, nobiliten ve tangeretin dahil olmak üzere turuncğil numunelerinde altı ayırt edici flavonoidi tanımlamak için in silico yöntemleri ve çok değişkenli analiz ile moleküler ağ oluşturma yöntemlerini birleştirmişlerdir. *C. aurantium* ve *Poncirus trifoliata*'nın olgunlaşmamış meyveleri için ayırt edici belirteçler olarak neohesperidin ve poncirin kullanılırken, *C. unshiu*'nun olgun ve olgunlaşmamış kabuklarının ayrımı için hesperidin ve nobiliten kullanılmaktadır (Choi ve ark. 2023). Oliveira ve ark. (2022), basınçlı sıvı ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemleri kullanarak endüstriyel Tahiti misket limonundan (*C. latifolia* Tan.) flavonoidlerin ekstraksiyonu değerlendirmişler, ana flavanoidler olan hesperidin ve narirutin seviyelerinin sıcaklık değişimlerinden (60-110°C) önemli ölçüde etkilenmediği tespit etmişlerdir.

Anticona ve ark. (2022), mandalina (*C. reticulata*) kabuklarında *p*-hidroksibenzoik asit, kafeik asit, vanilik asit, klorojenik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit ve *trans*-sinamik asit dahil olmak üzere yedi tane fenolik asit tanımlanmışlar ve bu fenolik asitlerden en baskını ferulik asittir. Benzer şekilde Fang ve ark. (2022), tatlı mandalina, portakal ve greyfurtta en baskın çözünür fenolik asit olarak ferulik asidi, ardından *p*-kumarik asidi ve *p*-hidroksibenzoik asidi bildirmişlerdir. Başka bir çalışma, greyfurtta bulunan ana fenolik asitlerin protokatekuik, neoklorojenik asit, hidroksisinamik asitler ve ferulik asit olduğunu göstermiştir (Cao ve ark. 2022). Ayrıca, Dadwal ve ark. (2022), *C. medica* L. ve *C. maxima* L. meyvelerinde gallik asit, *trans*-ferulik asit, *p*-kumarik asit, *trans*-sinamik asit dahil olmak üzere fenolik asitlerin varlığını ortaya koyarken, Gómez-Mejía ve ark. (2023), limon ve mandalina kabuklarında gallik asit, ferulik asit ve *p*-kumarik asit olarak fenolik asitlerin varlığını ortaya koymuşlardır.

Guo ve ark. (2023), farklı greyfurt (*C. reticulata* Blanco) ve portakal (*C. sinensis* Osbeck) çeşitleri dahil olmak üzere 10 farklı turunçgilde fenolik asitlerin bileşimleri ve içeriklerini değerlendirmişlerdir. Bu turunçgillerde fenolik asitler altı hidroksibenzoik asit (protokatekuik asit, 4-hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asit, salisilik asit ve sirinjik asit) ve dört hidroksibenzoik asit (kafeik asit, sinapik asit, klorojenik asit ve *p*-kumarik asit) olarak sınıflandırılmış ve protokatekuik asit, gallik asit ve klorojenik asit baskın fenolik asitler olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada Lee ve ark. (2022), acı portakal (*C. aurantium*), greyfurt (*C. paradisi*), limon (*C. limon*), misket limonu (*C. aurantifolia*), portakal (*C. sinensis*), satsuma mandalina (*C. unshiu*) ve yuzu (*C. junos*) olmak üzere yedi tane turunçgilde fitokimyasalları analiz etmişlerdir. Sonuçlar; genel olarak portakalda (0,39 mg/g), satsuma mandalinada (0,21 mg/g) ve yuzu (0,33 mg/g) kabuklarında ana fenolik asit olarak ferulik, *p*-kumarik, klorojenik ve kafeik asit tespit edilmiştir.

Johnson ve ark. (2022), Avustralya'ya özgü beş parmak misket limonunda (*C. australasica*) bulunan fitokimyasalları araştırmışlardır. Misket limonu meyvesinde hidroksinamik asit (2,4-8 mg/100 g taze ağırlık) ve hidroksibenzoik asit (1,9-5 mg/100 g taze ağırlık) düşük miktarlarda bulunurken kabuklarının hidroksibenzoik asit içeriği 21-51 mg/100 g arasında, hidroksinamik asit içeriği 2-48 mg/100 g arasında değişmektedir. Başka bir çalışmada (Sun ve ark. 2023a), Zangju (ekşi mandalina *C.*

sunki'ye benzer) ve Tuju (kırmızı portakal *C. erythrose*'a benzer) olmak üzere iki Çin turuncgil çeşidinin fitokimyasalları incelenmiş olup Zangju'da kafeik asit, gallik asit ve sinapik asitler dahil olmak üzere nispeten daha yüksek fenolik asit tespit edilmiştir. Rosa ve ark. (2023), limonun (*C. lemon* var *pompia*) albedo ve flaveosunu karakterize etmiş ve *p*-kumarik asit, rosmarinik asit, ferulik asit, sinapik asit ve quininik asiti ana fenolik asitler olarak tespit etmiştir.

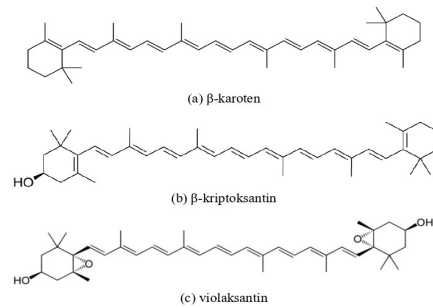
Chachi (Çince Chenpi), Çin geleneksel tıbbında bağırsak ve mide sağlığını düzenlemek ve öksürüğü gidermek için atıştırmalıklarda, içeceklerde, keklerde ve aromatik çeşnilerde kullanılan kurutulmuş ve olgunlaştırılmış mandalina (*C. reticulata*) perikarpıdır (Chao ve ark. 2022). Olgunlaştırma sürecinde Chachi'nin fenolik asitlerindeki değişiklikleri araştıran bir çalışma, olgunlaştırmanın bir sonucu olarak fenolik asit seviyesinin arttığını ortaya koymuştur (Bian ve ark. 2022). Benzer şekilde Chao ve ark. (2022), Chachi'deki ferulik asidin 2 yıllık depolamanın ardından önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir. Yine depolamanın Chachi'nin kimyasal profili üzerindeki etkilerini değerlendiren başka bir çalışmada, depolama sırasında artan ferulik asit ana fenolik asit olarak değerlendirilmiştir (Yang ve ark. 2022).

Afifi ve ark. (2023), portakal (*C. sinensis* var. Valencia) kabuğunun (albedo ve flavedo) metabolitlerini, İspanya ve Uruguay'dan alınan meyve suları ve Brezilya'dan gelen konsantre için karşılaştırmışlardır. LC-ESI-MS/MS ile tanımlanan fenolik asitler arasında tüm örneklerde ferulik asit hekzozit ve sinapik asit varlığı tespit edilmiştir. Öte yandan, sinapoil hekzozit ve sinapik asit pentozit meyve suyunda bulunmamıştır (Afifi ve ark. 2023). Başka bir çalışmada, Wang ve ark. (2022), brocade portakal (*C. sinensis* L. Osbeck) kabuğundaki fenolik asitlerin dağılımını araştırmışlar ve flavedonun albedoya kıyasla fenolik asitler açısından daha zengin olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca, flavedodaki en baskın fenolik asitler olan ferulik ve *p*-kumarik asitlerin içeriği, genç meyve döneminden olgun meyve dönemine kadar sırasıyla 4444,49 ve 795,45 mg/kg kuru ağırlık ve 2546,60 ve 542,48 mg/kg kuru ağırlığa kadar bir azalma göstermiştir ($P > 0,05$) (Wang ve ark. 2022). Alwazer ve ark. (2023), limon kabuğundan fitokimyasalların ekstraksiyonu için hidrojen açısından zengin olan su ve süperkritik sıvı ekstraksiyon yöntemlerini karşılaştırmışlardır. HPLC'de fenolik bileşik profili; gallik asit, klorojenik asit, *p*-kumarik asit ve *trans*-ferulik asit dahil olmak üzere fenolik

asitlerin, süperkritik sıvı ekstraksiyonuna kıyasla hidrojen açısından zengin su ile daha iyi ekstrakte edildiği sonucu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, yukarıda belirtilenler dikkate alındığında, turunçgillerin fenolik asit içeriği üzerinde meyve kısmının, olgunluk derecesinin ve ekstraksiyon prosedürünün etkisinin önemli olduğu sonucuna varılabilmektedir.

2.2.2. Karotenoidler

Karotenoidler, yağda çözünen pigmentlerin en geniş ve en önemli grubu olup birçok meyve, sebze ve bitkiye karakteristik sarı, turuncu ve kırmızı renklerini sağlamaktadırlar (Eggersdorfer ve Wyss 2018). Karotenoidler kimyasal bileşimlerine göre ksantofiller ve karotenler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadırlar. Alfa-karoten, β -karoten ve likopen, sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşan karoten grubunun ana üyeleridir. Ksantofiller, hidroksil, epoksi, aldehit, karboksilik asit ve keto grupları içeren çeşitli türevlerden oluşmaktadır. Lutein, zeaksantin, α - ve β -kriptoksantin, kantaksantin ve astaksantin, ksantofil grubunun en önemli üyelerindendir (Damodaran ve Parkin 2017). Beta-karoten, β -kriptoksantin ve violaksantin turunçgillerde bulunan başlıca karotenoidler olup miktarsal olarak kabuk, albedo ve meyve kısımlarında önemli ölçüde farklılık gösterebilmektedir (Şekil 2.3; Britton ve Khachik 2009). Karoten ve ksantofillerin yanı sıra apokarotenoidler, karotenoidlerin başka bir kategorisidir. Karotenoid bölünme dioksijenazları, ekolojik ve beslenme açısından önemli apokarotenoidlerin artışına yol açmaktadır. Turunçgillerde β -sitaurinin, β -kriptoksantin veya zeaksantin bölünmesinden üretildiği belirtilmiştir (Saini ve ark. 2022).



Şekil 2.3. Turunçgillerde bulunan başlıca karotenoidler: (a) β -karoten, (b) β -kriptoksantin, (c) violaksantin

Karotenoidlerin analizi için UV-Vis spektrofotometresi, ince tabaka kromatografisi (TLC) ve HPLC dahil olmak üzere çeşitli analitik teknikler kullanılmaktadır. UV-Vis spektrofotometresi ucuz olup, kullanımı kolaydır. Bununla birlikte, kapsamlı bir ekstraksiyon işleminin gerekliliği, çok miktarda toksik çözücü kullanımı ve yalnızca belirli gıda maddelerine uygulanma gibi bazı sınırlamaları vardır (Biswas ve ark. 2011). Karotenoidlerin rengi sarı ile kırmızı arasında değiştiğinden, karotenoidlerin tespiti için ölçüm yapılacak dalga boyu yaklaşık 400-480 nm arasında değişmektedir (Damodaran ve Parkin 2017). Karotenoidler TLC kullanılarak da tespit edilebilmektedirler (Singh ve ark. 2015). Bununla birlikte, karotenoidler, TLC plakaları üzerine adsorbe edildiğinde hava ile temas ederek oksidasyona uğrama eğilimindedirler. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı da kantitatif uygulamalardaki zorluğu ve izole edilen karotenoidlerin plakadan geri kazanılma işlemidir (Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004). HPLC hızı, tahribatsızlığı, kesinliği, otomasyonu ve basitliği nedeniyle karotenoid analizinde en yaygın kullanılan tekniktir (Oliver ve Palou 2000). Karotenoidlerin kantitatif analizi için izolasyonunda oktil (C8), oktadesil (C18) ve triacontyl (C30) bağlı kolonlar üzerinde ters faz (RP) HPLC kullanılmaktadır (Rodriguez-Amaya 2010). Karotenoidlerin ayrılması için gerekli süre C18 ve C8 kolonları için yaklaşık 10-30 dakika olup, C30 kolonları için daha uzun süre gerekmektedir (60-100 dakika) (Perez-Galvez ve Roca 2018). Karotenoidleri ayırma işleminde kullanılan mobil faz çözücülerinin genellikle asetonitril ve metanol olup (Craft ve Soares 1992), PDA izole edilen karotenoidlerin 350-550 nm aralığında görünür absorpsiyon spektrumlarını vermektedir (Oliver ve Palou 2000).

Mavrommaris ve ark. (2022), mandalinalarda (*C. reticulata*) baskın karotenoid olarak β -kriptoksantin, ardından β -karoten, zeaksantin ve lutein olduğunu bildirmişlerdir. Maslov Bandić ve ark. (2023), başka bir çalışmada Hırvatistan'ın Neretva vadisinden 5 satsuma mandalinalarının çeşidinin (Chahara, Kawano Wase, Owari, Saigon ve Zorica) toplam karotenoid içeriğini belirlemiş ve karotenoid dağılımının mandalina suyu, posa kalıntısı ve kabukları için farklı olduğunu bildirmişlerdir. Buna göre toplam karotenoidlerin kabuk kalıntısına göre posa kalıntısında daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Toplam karotenoidlerin en yüksek konsantrasyonu (543 g β -karoten/g) Owari ve Saigon çeşitlerinde bulunurken, en düşük konsantrasyonlar Chahara çeşidinde (227,87 g β -karoten/g) belirlenmiştir. Mandalinaların kabukları arasında en yüksek toplam karotenoid

konsantrasyonu Kawano Wase çeşidinde (227,58 g β -karoten/g), en düşük konsantrasyonlar ise Chahara çeşidinde (52,24 g β -karoten/g) saptanmıştır (Maslov Bandić ve ark. 2023). Benzer şekilde meyve gelişimi sırasında Kinnow (*C. nobilis* Lour x *C. deliciosa* Tenora) ve W. Murcott (*C. reticulata* x *C. sinensis*) mandalinalarındaki karotenoid içeriğindeki değişiklikleri değerlendiren başka bir çalışmada, meyvenin olgunlaşmasıyla β -karotenin $0,89 \pm 0,35$ ile $26,28 \pm 4,6$ $\mu\text{g/g}$ arasında önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Ayrıca β -karoten düzeylerinin meyve kabuğunda posaya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Singh ve ark. 2023). Dolayısıyla meyve kısmı, çeşidi ve olgunluğunun mandalinaların karotenoid içeriği üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

Yang ve ark. (2023), kan portakalında (*C. sinensis* L. Osbeck) 50 karotenoid tanımlamış ve bunların arasında fitoen ve violaksantinlerin, toplam karotenoidlerin %82,12'sine karşılık gelen posada daha baskın olduğu görülmüştür. Başka bir çalışmada Zacarías-García ve ark. (2022), Navel ve Valencia portakallarının (*C. sinensis*) kırmızı etli mutantlarının karotenoid içeriğini analiz etmiş ve kırmızı etli çeşitlerinin standart portakallara kıyasla 6 ile 1000 kat daha fazla karotenoid içerdiğini bulmuşlardır. Ayrıca kırmızı etli portakallar, γ -karoten gibi diğer yaygın olmayan karotenoidleri de içermektedir (Zacarías-García ve ark. 2022). Myrtsi ve ark. (2022), karotenoidlerin geri kazanımı için portakal (*C. sinensis* L. Osbeck), mandalina (*C. reticulata* Blanco) ve limon (*C. lemon* L. Osbeck) suyu endüstrisinin yan ürünlerini araştırmışlardır. Azeotropik yoğunlaşma, portakal (*C. sinensis* L. Osbeck) (%84,6) ve mandalina (*C. reticulata* Blanco) (%68) için en yüksek toplam karotenoid geri kazanımı ile sonuçlanırken, hidrodistilasyonun limon için en iyi geri kazanım oranı (*C. lemon* L. Osbeck) (%47,5) ile sonuçlanmıştır. Analiz edilen tüm turunçgil örneklerinde β -kriptoksantin en baskın bileşik olarak rapor edilmiştir. Bunun yanında likopen, α -karoten ve fitoen de limon (*C. lemon* L. Osbeck) dışındaki narenciye örneklerinde tespit edilmiştir (Myrtsi ve ark. 2022).

Jiang ve ark. (2022), greyfurt (*C. paradisi*) kabuğunda ve meyve suyu kesesinde sırasıyla 45 ve 50 karotenoid tespit etmişlerdir. Bunlar arasında violaksantin, luteoksantin, auroksantin, β -sitaurin, 9-cis-violaksantin, ksantofil, zeaksantin, fitoflünün 4 türeği, α -karoten ve β -karoten olmak üzere 14 karotenoid tespit edilmiştir. 9-cis-violaksantin ve luteoksantin, olgun greyfurt kabuğundaki baskın karotenoidler

iken, meyve suyu kesesindeki karotenoidlerin çoğunun içeriği olgunlukla birlikte artmıştır (Jiang ve ark. 2022). Sevindik Baç ve ark. (2023), pembe greyfurt (*C. paradisi*, Ruby red) suyundaki likopen ve β -karoten termal kararlılıklarını 80, 95 ve 110°C’de incelenmiş ve ilk sıradaki reaksiyon kinetiği bozunumlarının takip ettiğini bildirmişlerdir. Pembe greyfurt suyunda likopen degradasyonu için yarılanma ömrü 32,1 ile 5,9 saat arasında değişirken, β -karoten yarılanma ömrü 113,6 ile 11,7 saat arasında değişmektedir. Ayrıca pembe greyfurt suyundaki likopen ve β -karoten bozunmaları sıcaklık artışlarına karşı çok hassastır ($E_a=63,8$ ve $85,3$ kJ/mol) (Sevindik Baç ve ark. 2023). Başka bir çalışmada Zhu ve ark. (2022), kırmızı etli pomelo (*C. grandis*) karotenoid birikimini analiz etmişlerdir. Araştırmacılar likopen, β -karoten ve fitoen gibi karotenoidlerin birikmesinin, mutant pomelonun kırmızı rengiyle sonuçlandığını bildirmişlerdir. Ayrıca, kırmızı etli pomelonun albedo dokusundaki ve meyve suyu keselerindeki toplam karotenoid içeriğinin normal pomelodakinden sırasıyla 4,03 ve 2,89 kat daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır (Zhu ve ark. 2022).

2.2.3. Antioksidan kapasite

Gıdaların antioksidan kapasitesinin ölçülmesi, besin değerinin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Antioksidan kapasite ölçümü henüz standart protokollere uyarlanmamış olup farklı mekanizmalara sahip metotlar kullanılarak ölçülebilmektedir. Antioksidan kapasitesinin belirlenmesi için standartlaştırılmış yeni metodolojiler geliştirmeye yönelik birçok girişim bulunmaktadır. Yapılan araştırmalarda standartlaştırılmış bir antioksidan kapasite ölçüm protokolünün (a) basit, çok yönlü ve pratik olması, (b) iyi bir hassasiyetle tekrarlanabilir olması, (c) kolayca temin edilebilen veya uygun maliyetli cihazlarla uygulanması, (d) hem hidrofilik hem de lipofilik antioksidanları ölçmesi, (e) biyolojik olarak ilgili reaktif türlerini simüle eden uygun bir oksidan kullanması, (f) tanımlanmış bir son noktaya ve net bir reaksiyon mekanizmasına sahip olması, (g) aşırı veya az tahmin edilen okumalara neden olabilecek yeni reaktif türler oluşturmaması ve (h) gıdaların rutin kalite kontrolünde yüksek verimli analiz için uygun olması gerektiği vurgulanmıştır. Antioksidan kapasite ölçüm metotlarının mekanizmaları arasında elektron transferine dayalı metotlar, hidrojen atomu transferine dayalı metotlar, karışık mod metotları, lipid peroksidasyon metotları, reaktif oksijen/nitrojen türleri (ROS/RNS) süpürme metotları, oksidatif stres

biyobelirteçlerine dayalı ve hücrel metotlar ve kromatografik, kemometrik ve elektrokimyasal metotlar yer almaktadır. Elektron transferine dayalı yöntemlerde, antioksidan ile indirgemeye tabi tutulan prob, renkli bir floresana veya kemiluminesansa dönüştürülür veya probun başlangıç absorbansı veya floresansı antioksidasyon reaksiyonu nedeniyle azalır. Hidrojen atomu transferine dayalı metotlarla karşılaştırıldığında, elektron transferine dayalı metotların nispeten daha yavaş ayrıca hem pH hem de çözüne bağlı olduğu bildirilmiştir. Elektron transferine dayalı yöntemlerle ölçülen toplam antioksidan kapasite, genellikle hidrofilik antioksidanlar için Trolox®, lipofilik antioksidanlar için α -tokoferol ve fenolik bileşenlerin sulu çözeltileri için gallik asit gibi bir referans bileşiğe göre ifade edilir. CUPRAC (Bakır (II) İyonu İndirgenme Antioksidan Kapasitesi) ve FRAP (Demir (III) İyonu İndirgeyici Antioksidan Güç) metotları elektron transferine dayalı yöntemlere örnek olarak verilebilir. Karışık mod metotları hem elektron transferi hem de hidrojen atomu transferi mekanizmaları ile antioksidanlar tarafından bir radikalın temizlenmesine dayanmaktadır. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) bu mekanizma ile çalışan metotlardan biridir (Apak ve ark. 2016a; Çapanoglu ve ark. 2018).

CUPRAC metodu prensibi seçici stabilize edici ajan, neokuproin (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin) varlığında bakır Cu^{+2} iyonunun bakıra Cu^{+} indirgenmesine dayanmaktadır. Antioksidanlar, bakır-neokuproin kompleksini 450 nm'de maksimum absorpsiyona sahip bir kromofor olan bakır-neokuproine indirgemektedir (Apak ve ark. 2004). FRAP metodu başlangıçta plazmanın antioksidan kapasitesini analiz etmek için geliştirilmiş olup (Benzie ve Strain 1996) daha sonra gıda ürünlerinin analizi için modifiye edilmiştir (Benzie ve Szeto 1999; Pulido ve ark. 2000). Bu metot asidik çözelti içerisindeki antioksidanlar tarafından demir iyonu (Fe^{3+})-ligand kompleksinin mavi renkli demir (Fe^{2+}) kompleksine indirgenmesine dayanmaktadır. FRAP metodu, demir çözünürlüğünü korumak için pH 3.6'da gerçekleştirilir. Demir bağlama molekülü olarak çoğu antioksidanı seçici olarak oksitleyen ve de basit şekerleri ve sitrik asidi oksitlemeyen TPTZ (2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazin) kullanılır (Magalhaes ve ark. 2008). Antioksidan kapasite 593 nm'de absorbans artışıyla belirlenir (Antolovich ve ark. 2002). DPPH radikal süpürme aktivitesi metodu, başlangıçta amino asit sisteminin antioksidan içeriğini belirlemek için geliştirilmiştir (Blois 1958). Koyu mor renkte stabil bir kromojen radikali olan DPPH, DPPH radikalini nötralize etmek için antioksidanların

elektron bağışı sonucu sarı renge dönmektedir. DPPH kristalleri genellikle metanol veya etanol içinde çözülür ve absorbens değerleri 517 nm'de ölçülür. Ölçülen antioksidan kapasite, IC₅₀, yani başlangıç absorbens değerini %50 azaltmak için gerekli antioksidan konsantrasyonu veya mikromolar Troloks® eşdeğeri olarak ifade edilmektedir (Apak ve ark. 2016b; Shahidi ve Zhong 2015). Tüm bunlar dikkate alındığında, antioksidan kapasitenin sonuçları etkileyen birçok değişkenin olması nedeniyle özellikle karmaşık çok fazlı sistemler için basit bir antioksidan metodu ile tatmin edici bir şekilde değerlendirilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, literatürde bir antioksidan numunenin tam kapasitesini ortaya koymak için farklı mekanizmalarla çalışan birden fazla yöntemin uygulanması önerilmektedir. Bu durum dikkate alınarak, önerilen bu tez çerçevesinde toplam antioksidan kapasitenin belirlenmesinde farklı mekanizmalara sahip 3 farklı yöntem kullanılmıştır.

2.2.4. İşlemenin turunçgillerde bulunan biyoaktif bilşenlerin biyoerişilebilirliğine olan etkisi

Turunçgillerin yaygın olarak işlendiği ürünlerden bazıları meyve suyu, konsantre ve reçeldir (Rejeb ve ark. 2020). İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşiklerinde meydana gelen değişiklikleri araştıran bazı çalışmalar Çizelge 2.6'da verilmiştir. Bu çalışmalarda fırında, mikrodalgada, dondurarak ve kızılötesi kurutma prosedürlerinin, turunçgillerdeki fitokimyasallar üzerine etkileri araştırılmıştır. Genel olarak dondurarak kurutmanın fitokimyasal bileşik içeriği açısından diğer kurutma yöntemlerine göre daha üstün olduğu bildirilmektedir. Özellikle Kumar ve ark. (2022c), sıcak hava fırınında kurutulmuş örneklerle kıyasla dondurularak kurutulmuş portakallarda (*C. Sinensis* L. Osbeck) hesperidin içeriğinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (sırasıyla %22,4 ve %21,6). Ayrıca narirutin/isonaringin (%1,3 ve %1,2), diosmin (%5,3 ve %3,2) ve didymin/neoponcirin içerikleri (%1,2 ve %1,1) de dondurularak kurutulmuş meyvelerde daha yüksek çıkmıştır (Kumar ve ark. 2022c). Benzer şekilde Jeong ve ark. (2022), dondurularak kurutulmuş mandalina (*C. reticulata*) kabuklarının (16,47-21,11 mg GAE/g), havayla kurutulmuş turunçgil kabuklarına (14,06-19,12 mg GAE/g) kıyasla nispeten daha yüksek toplam fenolik içeriğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, dondurularak kurutulmuş Cheonhyehyang kabuğunun, analiz edilen diğer mandalina (*C. reticulata*) kabuğu çeşitlerine kıyasla daha yüksek nobiliten ve tangeretin içeriğine sahip olduğunu

belirlemişlerdir (Jeon ve ark. 2022). Gavahian ve ark. (2022), limon (*C. lemon*) kabuklarının dondurularak kurutulmasının, fırında kurutmaya kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda sinapik asit ve hesperidin içeriği ile sonuçlandığını da bildirmişlerdir. Hatta naringin gibi bazı bileşikler sadece dondurularak kurutulmuş numunelerde tespit edilmiştir (Gavahian ve ark. 2022).

Çizelge 2.6. İşleme sonucunda turuncgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler

Turuncgil	Form ve çeşit	İşlem	Başlıca sonuçlar	Referans
Tatlı portakal (<i>C. sinensis</i>)	Meyve suyu	Pastörizasyon	- Pastörizasyon işleminden önce dirençli maltodekstrin ilavesi, toplam fenolik ve toplam karotenoid içeriğini arttırmıştır.	Arilla ve ark. 2022
	Meyve	Kurutma	- Dondurarak kurutmaya, sıcak hava ile fırında kurutmaya kıyasla daha yüksek hesperidin içeriğine (%22,4 ve %21,6) sahip ürünler elde edilmiştir. - Narirutin/isonaringin (%1,3 ve %1,2), diosmin (%5,3 ve %3,2) ve didymin/neoponcirin (%1,2 ve %1,1) içerikleri de dondurularak kurutulmuş meyvelerde daha yüksektir.	Kumar ve ark. 2022c
	Kabuk	Fermantasyon	- <i>Aspergillus niger</i> ile fermantasyon, portakal kabuklarının toplam flavonoid madde içeriğini $4,68 \pm 0,04$ 'ten $8,32 \pm 0,15$ mg RE/g'ye yükseltmiştir. - Fermantasyondan sonra hesperidin aglikonu hesperitinine dönüşmüştür.	Liu ve ark. 2023
	Meyve suyu	Fermantasyon	- Portakal suyunda <i>Lactobacillus</i> fermantasyonu toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriğini arttırmıştır. - <i>L. Fermentium</i> 252 fermente portakal sularında en yüksek flavonoid artışı ($54,30 \pm 11,41$ mg/L'den $127,82 \pm 6,41$ mg/L'ye) rapor edilmiştir.	Xu ve ark. 2023
	Posa	Fermantasyon	- <i>B. subtilis</i> BF2 ve <i>L. plantarum</i> P10 ile birlikte fermantasyon, portakal posasının toplam fenolik madde içeriğini %133,15 arttırmıştır. - Fermantasyon sonrasında portakal posasında majör fenolik bileşikler naringin ve hesperidin olarak tespit edilmiştir.	Hu ve ark. 2022

Çizelge 2.6. İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam)

Turunçgil	Form ve çeşit	İşlem	Başlıca sonuçlar	Referans
Tatlı portakal (<i>C. sinensis</i>)	Kabuk, Navel Line	Fermantasyon	- Laktik asit fermantasyonu portakal kabuklarında toplam flavonoid madde içeriğini %50 azaltmıştır.	Deba-Rementeria ve ark. 2023
Acı portakal (<i>C. aurantium</i>)	Kabuk ve posa, Changshan-huyou	Fermantasyon	- Laktik asit bakterileri ile fermantasyon, rhoifolin, kuersitrin ve kuersetin içeriğini %100'ün üzerinde arttırmıştır.	He ve ark. 2023
Mandalina (<i>C. reticulata</i>)	Kabuk, Cheonhyehya, Hallabong	Kurutma	- Dondurularak kurutulmuş turunçgil kabukları (16,47-21,11 mg GAE/g), havayla kurutulmuş turunçgil kabuklarına (14,06-19,12 mg GAE/g) kıyasla daha yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahiptir. - Dondurularak kurutulmuş Cheonhyehyang kabuğunda daha yüksek nobiletin ve tangeretin bulunmaktadır.	Jeong ve ark. 2022
	Kabuk	Fermantasyon	- Mandalina kabuklarının <i>Rhizopus stolonifer</i> JP13 ile fermantasyonu flavonoid içeriğini (%334) ve hesperidin içeriğini (%253,7) arttırmıştır.	Chen ve ark. 2022
	Meyve suyu, Kinnow	Ozonlama	- 150 mg/h'te ozonlama, meyve suyunun toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerini arttırmış, 15 dakikalık ozonlamada toplam flavonoid madde içeriği maksimum değerini göstermiştir (244,44 ± 3,70 mg CE/100 mL).	Iqbal ve ark. 2022
	Kabuk	Kurutma	- 540 W'ta mikrodalga kurutma, hava ile kurutmaya kıyasla toplam fenolik (43,61 mg GAE/g) ve flavonoid (8,08 mg QE/g) madde içeriğinin daha yüksek geri kazanımını sağlamıştır.	Kumar ve ark. 2022a
	Kabuk	Fermantasyon	- Mandalina kabuklarının <i>Aspergillus niger</i> CGMCC3,6189 ile fermantasyonu, toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerini önemli ölçüde arttırmıştır (sırasıyla %70,0 ve %26,8).	Mamy ve ark. 2022
	Kabuk, Kinnow	Kurutma	- Kızılötesi kurutma, kinnow kabuklarında fenollerin ve flavonoidlerin sırasıyla %83-93 ve %70-81'nin geri kazanımını sağlamıştır.	Suri ve ark. 2022a

Çizelge 2.6. İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam)

Turunçgil	Form ve çeşit	İşlem	Başlıca sonuçlar	Referans
Mandalina (<i>C. reticulata</i>)	Püre	Fermantasyon	- Probiyotiklerle fermantasyon, flavononların yanı sıra toplam fenolik ve toplam flavonoid madde içeriklerini arttırmıştır.	Tao ve ark. 2022
Limon (<i>C. lemon</i>)	Kabuk, Eureka	Kurutma	- Sonikasyon ile birlikte olgunlaşmamış kabuklar dondurularak kurutma, maserasyon, fırında kurutma ve olgun kabukların kullanımına kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda sinapik asit ve hesperidin içermektedir. - Naringin gibi bazı bileşenler sadece dondurularak kurutulmuş numunelerde tespit edilmiştir.	Gavahian ve ark. 2022
	Kabuk	Kurutma	- 40°C’de fırında kurutma, limon kabuklarının fenolik asitlerinde artış gözlenirken, hesperidin ve rutin içerikleri 60°C’de sabit kalmıştır. - 60°C’de vakumla kurutma, Klementin kabuklarında hesperidin, ferulik asit ve kumarik asit içeriğini korumuştur.	Gómez-Mejía ve ark. 2023
	Kabuk	Kurutma	- Kurutma sıcaklığı (40-60°C), saklama süresi (0-14 gün) ve ekstraksiyon sıcaklığı (28-60°C), limon kabuğunun toplam polifenol, fenolik asit ve flavonoid içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ($P > 0,05$). - Metanol konsantrasyonu (%20-60) ve ekstraksiyon süresinin (30-60 dakika) limon kabuğunun polifenolik içeriği üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır ($P > 0,05$).	Haida ve ark. 2022
Greyfurt (<i>C. paradisi</i>)	Meyve suyu, Cocktail	Fermantasyon	- Alkollü fermantasyon, flavonoid ve fenolik asit miktarını arttırmıştır.	Cao ve ark. 2022
	Kabuk, Star Ruby	Kurutma	- Optimum ekstraksiyon koşullarında (%48 (v/v) etanol konsantrasyonu, %40 ultrasonik genlik ve 13 dk. sonikasyon süresi) toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği ve naringin içeriği sırasıyla 78,5 mg GAE/g dw, 53,5 mg naringin/g dw ve 40,8 mg/g dw olarak tespit edilmiştir.	Islam ve ark. 2023

Çizelge 2.6. İşleme sonucunda turunçgillerin fitokimyasal bileşik içeriğindeki değişiklikler (devam)

Turunçgil	Form ve çeşit	İşlem	Başlıca sonuçlar	Referans
Misket limonu (<i>C. limetta</i>)	Kabuk	Kurutma	- Kızılötesi kurutma, vakumlu kurutma, tepsili kurutma, sıcak hava çok modlu kurutma ve vakumlu tüplü güneş enerjisiyle kurutma sistemi ve ısı borusu olmadan kurutma yaklaşımlarına kıyasla yüksek toplam fenolik madde (19,67 mg GAE/g) ve toplam flavonoid madde (17,65 mg QE/g) içerikleri göstermiştir.	Suri ve ark. 2022b
Shiikuwasha (<i>C. depressa</i> Hayata)	Meyve suyu	Yüksek basınçlı, yüksek sıcaklıkta kısa süreli işlem	- Yüksek basınçlı işleme, toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerinin yanı sıra tangeretin ve nobiletini de korumuştur. - Yüksek sıcaklıkta kısa süreli işlem, toplam fenolik madde içeriği (%8,8) ve tangeretin (%6,8) açısından önemli kayba neden olmuştur ($P > 0,05$).	Lai ve ark. 2022
Satkara (<i>C. macroptera</i>)	Meyve	Kurutma	- Satkara meyvelerinin 45°C’de kurutulması, toplam flavonoid ve toplam fenolik madde içeriklerinin korunmasında daha iyi sonuçlar vermiştir. -Sükroz ön işlemi, toplam fenolik madde içeriğinin korunması açısından daha iyi sonuçlar vermiştir.	Roy ve ark. 2022

Dondurarak kurutma gibi kızılötesi kurutma da fitokimyasal bileşik koruma açısından geleneksel kurutma teknikleriyle karşılaştırıldığında uygundur. Suri ve ark. (2022a), kızılötesi kurutmanın kinnow kabuklarında fenolik bileşiklerin ve flavonoidlerin sırasıyla %83-93 ve %70-81’ini koruduğunu göstermişlerdir. Aynı araştırma grubu (Suri ve ark. 2022b), kızılötesi ile kurutulmuş tatlı misket limonlarının (*C. limetta*) diğer kurutma yaklaşımlarına (vakumlu kurutma, tepsi kurutma, sıcak hava çok modlu kurutma, ısı borusuz, vakumlu tüplü kurutma sistemi) kıyasla yüksek toplam fenolik madde içeriği (19,67 mg GAE/g) ve toplam flavonoid madde içeriğine (17,65 mg QE/g) sahip olduğunu göstermişlerdir. Kumar ve ark. (2022a), mandalina (*C. reticulata*) kabuğunun 540 W’ta mikrodalgada kurutulmasının, havada kurutmaya kıyasla toplam fenolik (43,61 mg GAE/g) ve flavonoid (8,08 mg QE/g) madde içeriklerinin daha yüksek geri kazanımını ortaya koymuşlardır. Gómez-Mejía ve ark. (2023), kurutma

işleminin limon (*C. limon*) ve klementin (*C. reticulata*) kabuklarının fenolik bileşimi üzerindeki etkisini değerlendirmiş ve 40°C’de fırında kurutmanın limon kabuklarının fenolik asitlerinin bir artış gösterdiğini, hesperidin ve rutin içeriklerinin ise 60°C’de sabit kaldığını saptamışlardır. Ayrıca 60°C’de vakumlu kurutma, klementin kabuklarındaki hesperidin, ferulik ve kumarik asit içeriğini korumuştur (Gómez-Mejía ve ark. 2023). Ozmotik ön işleme tabi tutulmuş, kurutulmuş Satkara (*C. macroptera*) meyvelerinin kurutma kinetiği ve kalite parametreleri üzerine yakın zaman önce yapılan başka bir çalışmada, 45°C’de kurutma ile toplam flavonoid ve toplam fenolik madde içeriklerinin korunmasında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca sükröz ön işlemi, toplam fenolik madde içeriğinin korunmasında daha yüksek sonuçlar vermiştir (Roy ve ark. 2022). Genel olarak, bazı yeni kurutma prosedürleri, turunçgil fitokimyasallarının korunması için geleneksel kurutma teknikleriyle karşılaştırıldığında uygun olsa da kurutma işlemi biyoaktif bileşikler üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Kurutma işleminin fitokimyasal bileşikler üzerindeki bu etkisi, oksidasyon işlemlerine veya termal bozunmaya bağlanabilmektedir (Kamiloğlu ve ark. 2016).

Son zamanlarda yapılan birçok çalışmada, fermantasyon işleminin turunçgillerin fitokimyasal içeriği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Buna göre Liu ve ark. (2023), *Aspergillus niger* ile fermantasyonun portakal kabuklarının toplam flavonoid madde içeriğini $4,98 \pm 0,04$ ’ten $8,32 \pm 0,15$ mg/g’a yükselttiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde Xu ve ark. (2023), *Lactobacillus* fermantasyonundan sonra portakal suyunun toplam fenolik ve toplam flavonoid madde içeriklerinde artış olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada en yüksek flavonoid artışı *L. fermentum* 252 fermente portakal sularında bulunmuştur ($54,30 \pm 11,41$ mg/L’den $127,82 \pm 6,41$ mg/L’ye). Hu ve ark. (2022) tarafından yapılan başka bir çalışmada, *Bacillus subtilis* BF2 ve *L. plantarum* P10 ile birlikte fermantasyonunun portakal posasının toplam fenolik madde içeriğini %133,15 arttırdığını bulmuşlardır. Öte yandan, Deba-Rementeria ve ark. (2023), laktik asit fermantasyonu sonucunda portakal kabuklarının toplam flavonoid madde içeriğinde %50’nin üzerinde azalma olduğunu göstermişlerdir. Tatlı portakalların (*C. sinensis*) yanı sıra, ekşi portakal (*C. aurantium*), mandalina (*C. reticulata*) ve greyfurt (*C. paradisi*) dahil olmak üzere diğer turunçgillerin fitokimyasal içeriği üzerinde fermantasyonun etkisini de araştırmışlardır. He ve ark. (2023), laktik asit bakteri fermantasyonunun Huyou (*C. aurantium* ‘Changshan-huyou’) kabuğu ve posasının

biyoaktif bileşimi üzerindeki etkilerini belirlemiş ve bunun sonucunda rhoifolin, kuersitrin ve kuersetin içerikleri %100'ün üzerinde artmıştır. Chen ve ark. (2022), mandalina kabukları *Rhizopus stolonifer* JP13 ile fermente edildiğinde flavonoid içeriği (%334) ve hesperidin içeriğinde (%253,7) önemli artışlar gözlemiştir. Fermantasyonun mandalina üzerindeki etkisine ilişkin diğer çalışmalarda toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerinde artışlar meydana gelmiştir (Mamy ve ark. 2022; Tao ve ark. 2022). Benzer şekilde *Saccharomyces cerevisiae* tarafından fermente edilen greyfurt suyu, fermente edilmemiş meyve suyuna kıyasla daha yüksek miktarda flavonoid ve fenolik asit içermektedir (Cao ve ark. 2022). Genel olarak, literatürde fermantasyon işleminin turunçgil fitokimyasallarının korunması üzerine yapılan çalışmaların çoğu, bu işlemin turunçgil polifenol ve karotenoid içeriklerini arttırdığına işaret etmişlerdir.

Kurutma ve fermantasyonun yanı sıra yüksek basınçlı işleme ve ozonlamanın turunçgillerdeki fitokimyasal bileşiklerin üzerine etkisi de araştırılmıştır. Lai ve ark. (2022), shiikuwasha (*C. depressa* Hayata) suyunda biyoaktif bileşik korunması açısından yüksek basınçlı işleme ile yüksek sıcaklıkta kısa süreli işlemleri karşılaştırmışlardır. Toplam fenolik ve flavonoid madde içerikleri ile tangeretin ve nobiletin, yüksek basınçlı işlemeden sonra iyi bir şekilde korunmuştur. Öte yandan, yüksek sıcaklıkta kısa süreli işlem, toplam fenolik madde içeriği (%8,8) ve tangeretin (%6,8) açısından önemli bir kayba neden olmuştur (Lai ve ark. 2022) ($P > 0,05$). Başka bir çalışmada Arilla ve ark. (2022), pastörizasyondan önce portakal suyuna dirençli maltodekstrin eklenmesinin toplam fenolik madde ve toplam karotenoidlerin korunmasını bir miktar iyileştirdiğini göstermişlerdir. Iqbal ve ark. (2022), 150 mg/h sabit konsantrasyonda 5, 10, ve 15 dakika boyunca kinnow (*C. reticulata* Blanco) suyuna termal olmayan bir işlem olan ozonlama işlemi uygulanmıştır. Ozonlama işlemi, 15 dakikalık ozonlama ile toplam flavonoid madde içeriğinin maksimum değerini ($244,44 \pm 3,70$ mg CE/100 mL) göstererek meyve suyunun toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerini arttırmıştır (Iqbal ve ar. 2022).

Dondurma işlemi de global olarak gıda endüstrisinde turunçgiller için gıda kalitesinin korunmasında uygulanan yöntemlerden biridir. Sıcaklık düşüşü ile meyvelerde hasat sonrası oluşan metabolik süreçlerin önlenmesinin yanı sıra, ürün kalitesini bozan mikrobiyolojik üreme hızı da yavaşlatılmaktadır (Paciulli ve ark. 2015). Endüstriyel

ticaret için, turunçgiller genellikle düşük sıcaklıkta ve yüksek hızda hava üflemeli dondurucularda bir bant üzerinde bireysel hızlı dondurma (IQF) işlemine tabii tutulmaktadırlar. Dondurma işlemi sırasında hava güçlü fanlar yardımıyla meyve ile evaporatör arasında hızla hareket eder ve böylece durgun hava ile yapılan dondurma işlemine kıyasla gıda maddesinin daha kısa sürede dondurulması sağlanır. Akışkan yataklı dondurucularda dondurulan ürünler blok halinde değil taneler halinde donar ve bu şekilde her bir parçacığın ayrı ayrı donması işlemine bireysel hızlı dondurma adı verilir. Bireysel hızlı dondurma işlemi ile gıdaların dondurulması konvansiyonel yöntemlere kıyasla gıdaların kalite özelliklerinin daha iyi korunmasını sağlamaktadır (Şengül 2014). Literatürde daha önce yapılmış çalışmalar dondurma işleminin meyve ve sebzelerin biyoaktif bileşen içeriğini etkilediğini göstermiştir (Alanis-Garza ve ark. 2015; Mazzeo ve ark. 2015).

Turunçgillerin endüstriyel dondurma işlemi neticesinde kabuklar başta olmak üzere atık olarak ayrılan bazı yan ürünleri oluşmaktadır. Sanayide oluşan bu tür atık ürünlerin bertarafı hem çevre üzerinde potansiyel bir olumsuz etki yaratmakta hem de üretici için büyük bir maliyet oluşturmaktadır. Bununla birlikte yapılan araştırmalarda bazı endüstriyel gıda atıklarının biyoaktif bileşen kaynağı olarak kullanılabilmesi ortaya koyulmuştur (Kamiloğlu ve ark. 2017). Birleşmiş Milletler üyesi ülkeler tarafından 2030 yılı sonuna kadar ulaşılması amaçlanan hedefleri içeren evrensel eylem çağrısındaki 17 adet küresel çağrıdan bir tanesi de endüstriler, işletmeler ve tüketicileri atıkları azaltmaya teşvik etmeyi içermektedir (Şekil 2.4; UN 2020). Bu nedenle, atık olarak ayrılan yan ürünlerin değerlendirilme potansiyellerinin araştırılması büyük önem arz etmektedir.



Şekil 2.4. Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları (UN 2020)

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda insan vücudundaki fizyolojik fonksiyonlar için bir önkoşul olan biyoerişilebilirlik konusuna dikkat gösterilmeye başlanmıştır. Gastrointestinal koşulların simülasyonu için hızlı, güvenilir ve *in vivo* metotlarda olduğu gibi etik kaygılarla kısıtlaması olmayan *in vitro* sindirim yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. *In vitro* gastrointestinal sindirim modelleri biyoaktif bileşenlerin gıda matriksinden salınımının belirlenmesini ve vücutta emilmeden önce meydana gelen değişikliklerin değerlendirilmesini sağlamaktadır. Öte yandan, uygulanan modellerin koşullarındaki varyasyonlar farklı çalışmalarda elde edilen sonuçların birbirleri ile karşılaştırılmasını güçleştirmiştir (Alminger ve ark. 2014). Bu sorunu ortadan kaldırmak için sırasıyla ağız, mide ve bağırsak sindirimi aşamalarından oluşan standartlaştırılmış ve pratik bir statik model önerilmiştir (Brodkorb ve ark. 2019; Minekus ve ark. 2014). Literatürde *in vitro* gastrointestinal sindirim modelleri kullanılarak turunçgillerin meyve suyu ve püre gibi ürünlere işlenmesi sonucunda biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimleri inceleyen bazı çalışmalar mevcuttur (Çizelge 2.7; Aschoff ve ark. 2015; Cilla ve ark. 2020; Eitzbach ve ark. 2020; Hornero-Mendez ve ark. 2018; Sentandreu ve ark. 2020; Stinco ve ark. 2012; Stinco ve ark. 2020).

Çizelge 2.7. Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler

Ürün	Muamele	Sonuçlar	Referans
Portakal	Meyve suyu üretimi	-Portakal suyunun endüstriyel olarak sıkımı, el sıkımı portakal suyuna kıyasla partikül boyutunun daha fazla küçülmesinden dolayı daha yüksek karotenoid biyoerişilebilirliği ile sonuçlanmıştır. -Hem endüstriyel sıkım hem de el sıkımı üretim neticesinde karotenoid biyoerişilebilirliği şu şekilde tespit edilmiştir: α -karoten > β -karoten > zeaksantin > lutein	Stinco ve ark. 2012

Çizelge 2.7. Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler (devam)

Ürün	Muamele	Sonuçlar	Referans
Portakal	Fermantasyon	- Taze portakal suyuna kıyasla 85°C’de 30 sn pastörize edilmiş portakal suyu tüketildikten sonra daha yüksek β-kriptoksantin ve lutein seviyeleri gözlemlenmiştir. - Alkol fermantasyonu karotenoidlerin iç yapılarını değiştirebilmektedir. Bu da β-kriptoksantin ve luteinin ekstrakte edilebilirliğini ve dolayısıyla biyoerişilebilirliğini arttırmıştır.	Hornero-Mendez ve ark. 2015
	Fermantasyon	- Fermente içeceklerde kateşin, epigallokateşin-gallat, prosiyanidin B2, rutin ve prosiyanidin B1’in biyoerişilebilirliği portakal suyuna kıyasla yüksek bulunmuştur ve tümünün biyoerişilebilirliği %70’in üzerinde tespit edilmiştir.	Andrade Barreto ve ark. 2023
	Taze sıkım ve pastörize meyve suyu üretimi, püre üretimi	-Taze sıkılmış portakal suyunda bulunan karotenoidlerin biyoerişilebilirliği taze portakal dilimine kıyasla %10,8’den %10,28’e çıkarken, flavonoid biyoerişilebilirliği neredeyse 5 kat artarak %96,5 olmuştur. -Portakalın püre şeklinde homojenizasyonu karotenoid biyoerişilebilirliğini artırmamıştır. Bu durum portakal ürünlerinde liflerin uzaklaştırılmasına kıyasla hücre parçalanmasının daha az etkisinin olduğunu göstermiştir.	Aschoff ve ark. 2015
	Geleneksel ve alternatif pastörizasyon	-Karotenoidlerin miselizasyon verimini, işlenmiş meyve suyunda ne geleneksel pastörizasyon ne de alternatif pastörizasyon yaklaşımları (darbeli elektrik alanları ve yüksek basınçlı işleme) işlenmemiş meyve suyuna kıyasla önemli ölçüde etkilememiştir. -Ultrasonikasyon işlemi ise miselasyonu %159’a kadar artmış olup, ultrasonikasyondan sonra karotenoidlerin daha yüksek bir biyoerişilebilirliğe sahip olduğu görülmüştür.	Etzbach ve ark. 2020
	Yüksek basınçta pastörizasyon	- Homojenizasyon işlemi, partikül boyutunun küçültülmesi nedeniyle karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini 5 kat artırmıştır. Öte yandan, yüksek basınçta homojenizasyonun flavonoidlerin biyoerişilebilirliği üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olmamıştır.	Stinco ve ark. 2020

Çizelge 2.7. Turunçgillerin işlenmesi sonucu biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde meydana gelen değişimler (devam)

Ürün	Muamele	Sonuçlar	Referans
Mandalina	Yüksek basınçlı homojenizasyon ve pastörizasyon	- 65°C’de pastörize edilmiş mandalina suyunun flavonoid biyoerişilebilirliği taze meyve suyuna oranla 2 kat artmıştır. -Yüksek basınçlı homojenizasyon sonucu mandalina suyunda karotenoidlerin biyoerişilebilirliği 5 kat artmıştır. Karotenoidlerin biyoerişilebilirliğinin artmasında parçacık boyutu ve yüzey alanının da olumlu etkisi olmuştur.	Sentandre ve ark. 2020
	Yüksek basınçlı işleme	- Yüksek basınçta işlenmiş mandalina suyunda <i>in vitro</i> sindirimden sonra toplam karotenoid konsantrasyonu (özellikle β -kriptoksantin), toplam flavonoidler, C vitamini, toplam polifenoller ve FRAP değerinin biyoerişilebilirliğinin işlenmemiş mandalina suyundan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.	Cilla ve ark. 2020
Clementine (C. clementina Hort. ex Tan.) ve pembe greyfurt (C. paradisi Macf.)	Yüksek hidrostatik basınçlı işlem, ultra yüksek basınçlı homojenleştirme ve geleneksel pastörizasyon	- Yüksek hidrostatik basınç işlemi (400 Mpa, 15 dakika), karotenoid biyoerişilebilirliğini (%33-109) önemli ölçüde arttırmıştır. - 400 Mpa’da ultra yüksek basınçlı homojenleştirme, yüksek hidrostatik basınçlı işleme kıyasla karotenoid biyoerişilebilirliğini 2-3 kat arttırmıştır. - Pastörizasyon (80°C, 14 dakika), karotenoid biyoerişilebilirliği açısından yüksek hidrostatik basınçlı işleme eşdeğerdir.	di Corcia ve ark. 2022

Turunçgil fitokimyasallarının biyoerişilebilirliği üzerinde işlemenin etkisini araştıran en eski çalışmalardan biri Stinco ve ark. (2012) aittir. Araştırmacılar çalışmalarında, endüstriyel olarak işlenmiş ve elle sıkılmış portakal (*C. sinensis*) suları arasındaki karotenoid biyoerişilebilirliği ile ilgili farklılıkları değerlendirmişler ve karotenoidlerin biyoerişilebilirliğinin, portakal suyunun endüstriyel ekstraksiyonundan sonra indirgenmiş parçacık boyutu dağılımı sayesinde önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir ($P<0,01$). Ayrıca, işleme türünden bağımsız olarak, bireysel karotenoidlerin biyoerişilebilirliği şu şekilde rapor edilmiştir: α -karoten > β -kriptoksantin > β -karoten > zeaksantin > lutein (Stinco ve ark. 2012). Daha sonra aynı araştırma grubu (Stinco ve ark. 2020), portakal (*C. sinensis* L. Osb.) ve mandalina (*C. reticulata* x *C. sinensis*) sularında yüksek basınçta homojenizasyon ve pastörizasyonun turunçgillerin

fitokimyasalları üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Hem portakal hem de mandalina suları için karotenoidlerin biyoerişilebilirliği, taze ve pastörize meyve suları ile benzerdir. Aynı şekilde, numuneler arasında flavonoid biyoerişilebilirliği açısından önemli bir fark yoktur. Öte yandan, yüksek basınçlı homojenleştirme, sindirim enzimlerinin etkisini destekleyen partikül boyutunun küçültülmesi nedeniyle, biyolojik olarak zor erişilebilir epoksikarotenoidler dahil olmak üzere karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini 5 kat arttırmıştır (Sentandreu ve ark. 2020; Stinco ve ark. 2012). Klementin mandalina (*C. clementina* Hort. ex Tanaka) suyun fitokimyasal bileşiklerin biyoerişilebilirliği üzerine yüksek basınçta işlemenin etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada, işlenmemiş meyve suyuna kıyasla yüksek basınçlı işlenmiş meyve suyu için daha yüksek karotenoid ve polifenol biyoerişilebilirliği rapor edilmiştir (Cilla ve ark. 2020). Dio ve ark. (2022), tarafından yakın zaman önce yapılan bir çalışmada, Klementin (*C. clementina* Hort. ex Tan) ve pembe greyfurtun (*C. paradisi* Macf.) karotenoid biyoerişilebilirliğindeki değişiklikleri, yüksek hidrostatik basınç işlemi, ultra yüksek basınçlı homojenizasyon ve geleneksel pastörizasyon sonucu değerlendirilmiştir. 15 dakika boyunca 400 Mpa'da hidrostatik basınç işlemi, karotenoid biyoerişilebilirliğini %33-109 oranında arttırmıştır. 80°C'de 14 dakika pastörizasyon karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini hidrostatik basınç işlemine benzer şekilde arttırmıştır. Ayrıca, 400 Mpa'da ultra yüksek basınçlı homojenleştirme, 2-3 kat yüksek hidrostatik basınç işlemine eşdeğer olan karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini daha da arttırmıştır. Ultra yüksek basınçlı homojenizasyonla elde edilen karotenoidlerin artan biyoerişilebilirliğinin pektin yapısı, konsantrasyonu ve metilasyon derecesi ile bağlantılı olabileceği düşünülmektedir (di Corcia ve ark. 2022).

Aschoff ve ark. (2015), taze portakal (*C. sinensis* L. Osbeck) segmentlerindeki karotenoidlerin ve flavonoidlerin biyoerişilebilirliğini ve bunlardan türetilen püre benzeri bir ürünün yanı sıra taze sıkılmış, hızlı pastörize edilmiş ve pastörize edilmiş meyve sularını analiz etmişlerdir. Sonuçlar, taze meyve segmentlerinden karotenoidlerin biyoerişilebilirliğinin (%29-30), lif açısından zengin matris bileşikleri içeren meyve sularına (%12) kıyasla düşük olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, portakal dilimlerinin homojenleştirilmesi, karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini değiştirmezken pastörizasyon, taze sıkılmış meyve suyunda karotenoid biyoerişilebilirliğini arttırmıştır (%9-11). Öte yandan, hesperidin ve narirutin gibi flavonoidlerin biyoerişilebilirliğinin işlenmiş

ürünlerde değişmeden kaldığı görülmüştür (Aschoff ve ark. 2015). Etzbach ve ark. (2020), geleneksel pastörizasyona ve ardından ultrasonikasyon ile alternatif pastörizasyona tabi tutulan portakal (*C. sinensis* L. Osbeck) sularındaki karotenoidlerin biyoerişilebilirliğini araştırmışlardır. Darbeli elektrik alan ve yüksek basınçlı işleme ne geleneksel pastörizasyon ne de alternatif pastörizasyonun, işlenmemiş meyve suyuna kıyasla işlenmiş meyve suyundaki karotenoidlerin miselasyon verimliliği üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Ultrasonikasyon miselasyonunu ise %159'a kadar arttırmış ve bu yüzden ultrasonikasyondan sonra karotenoidlerin biyoerişilebilirliği daha yüksek bulunmuştur (Etzbach ve ark. 2020). Hornero-Méndez ve ark. (2018), portakal (*C. sinensis* L. var. Navel late) suyunun karotenoid biyoerişilebilirliğini alkol fermantasyonuyla elde edilen içeceğin karotenoid biyoerişilebilirliği karşılaştırılmıştır. Fermente edilmiş içecekten β -kriptoksantin ve luteinin biyoerişilebilirliğinin, fermente edilmemiş meyve suyuna kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Karotenoidlerin ekstrakte edilebilirliklerini ve dolayısıyla biyoerişilebilirliğin artışının nedeninin meyvenin iç yapısındaki değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Hornero-Méndez ve ark. 2018). Fermantasyonun portakal (*C. sinensis* cv. 'Pêra D9') suyundaki polifenollerin biyoerişilebilirliği üzerindeki etkisini araştıran güncel başka bir çalışmada, özellikle kateşin, epikateşin-gallat, prosiyanidin B1, prosiyanidin B2 ve rutin olmak üzere birçok fenolik bileşiğin biyoerişilebilirliğinin %70'in üzerinde olmasının nedeninin fermantasyonun bir sonucu olduğu tespit edilmiştir (Andrade Barreto ve ark. 2023).

Çizelge 2.6'da detayları sunulmuş olan çalışmalar neticesinde elde edilen veriler değişkenlik göstermiş olup, çalışmaların bir kısmında işleme sonucunda biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinde artışlar gözlenmiş ve bir kısmında ise işlenmiş ürünler ile ham ürün arasında biyoaktif bileşen biyoerişilebilirliği açısından önemli bir fark gözlenmemiştir. Öte yandan, dondurma işleminin polifenollerin biyoerişilebilirliği üzerindeki etkisini araştıran çalışmalar oldukça sınırlıdır. Elma (Dalmau ve ark. 2017), çilek (Balasooriya ve ark. 2020; Kamiloğlu 2019d), pancar (Dalmau ve ark. 2019) ıspanak (Kamiloğlu 2020) ve kırmızı biber (Pugliese ve ark. 2014) gibi bazı meyve ve sebzeler üzerinde çalışmalar olmakla beraber bilindiği kadarıyla daha önce endüstriyel dondurma işleminin turuncgillerde bulunan polifenollerin biyoerişilebilirliğine olan etkisi incelenmemiş ve bu konu ilk defa bu tez kapsamında ele alınmıştır.

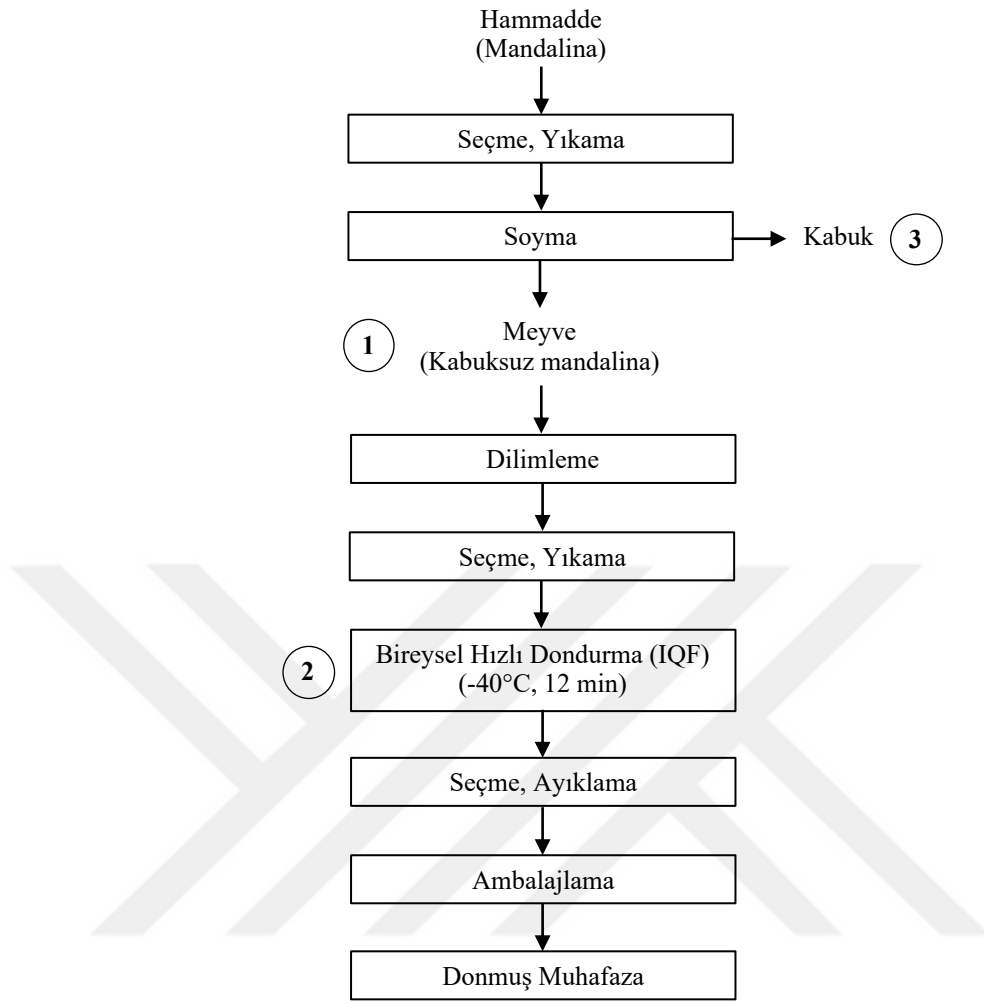
3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Hammadde Temini

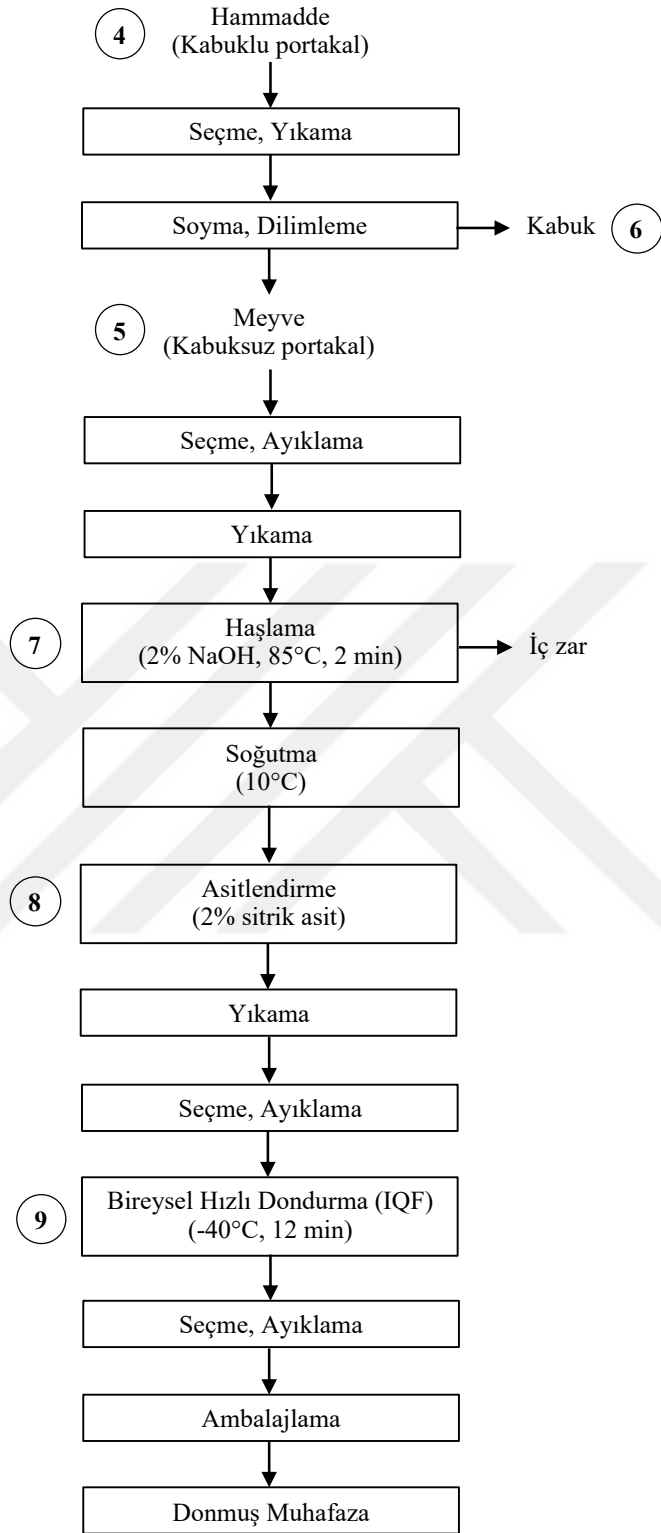
Bu tez kapsamında endüstriyel bir dondurulmuş gıda işleme fabrikasından temin edilmiş olan mandalina (*Citrus reticulata* L. var. Clementine), portakal (*Citrus sinensis* L. Washington Navel), limon (*Citrus limon* L. var. Enterdonato) ve greyfurt (*Citrus paradisi* L. var. Star Ruby) numuneleri kullanılmıştır (Şekil 3.1). Şekil 3.1’de gösterilen çeşitli işleme basamaklarından 3 farklı üretim günü toplanmış olan toplam 22 farklı numune soğuk zincirle laboratuvara nakledilmiştir. Numuneler laboratuvarında bir değirmen yardımıyla ince bir toz halinde öğütülerek analizlerden önce -20°C’de muhafaza edilmiştir. Bu tez kapsamında incelenen ürünlerin analiz edilmeden önce uygulanan proseslerin akım şemaları; Şekil 3.2; Şekil 3.3; Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’te verilmiş olup, Şekil 3.6’da incelenen numunelerin görselleri bulunmaktadır.



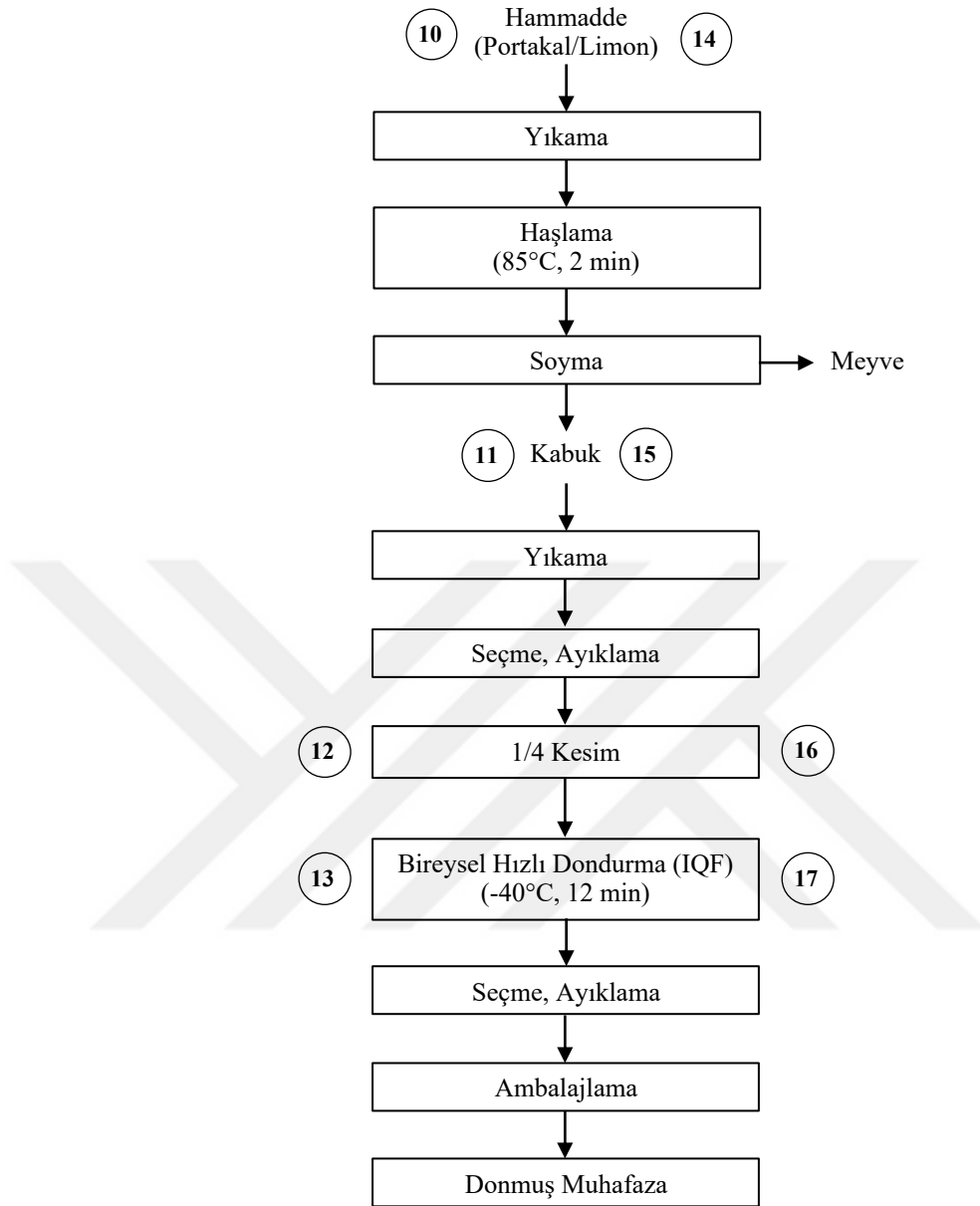
Şekil 3.1. Bu tez kapsamında incelenen turunçgil meyveleri: (a) mandalina (*Citrus reticulata* L. var. Clementine), (b) portakal (*Citrus sinensis* L. var. Washington Navel), (c) limon (*Citrus limon* L. var. Enterdonato) ve (d) greyfurt (*Citrus paradisi* L. var. Star Ruby)



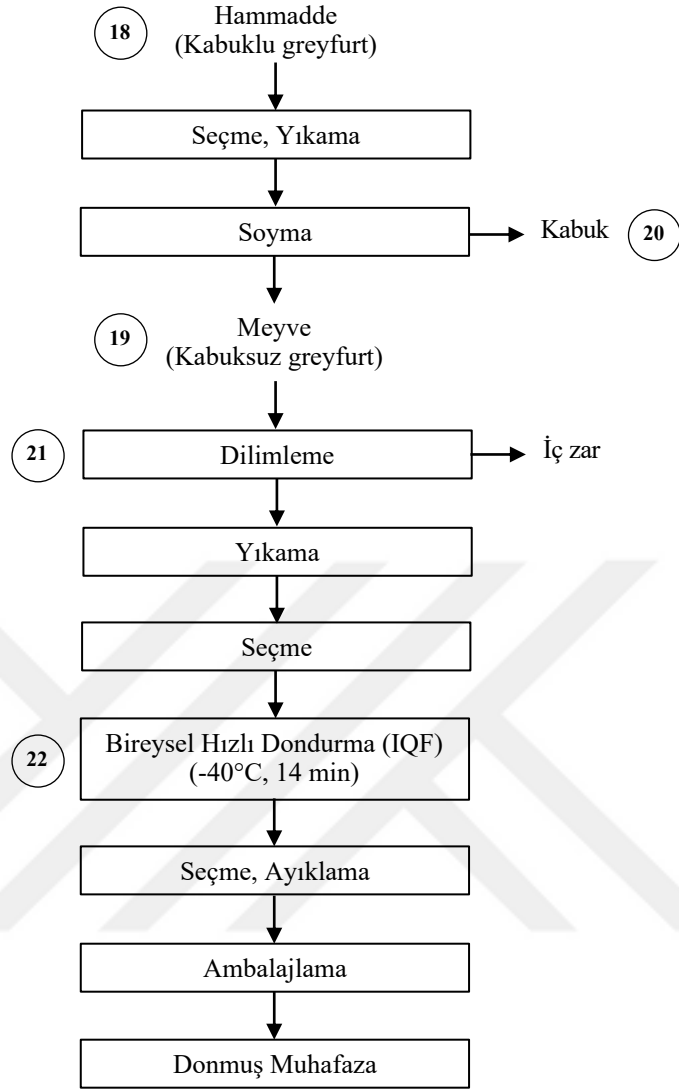
Şekil 3.2. Mandalina (*Citrus reticulata* L.) dilimlerinin endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması. Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 1: Taze mandalina, 2: Dondurulmuş mandalina, 3: Mandalina kabuğu



Şekil 3.3. Portakal (*Citrus sinensis* L.) dilimlerinin endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması. Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 4: Kabuklu portakal, 5: Kabuksuz portakal, 6: Portakal kabuğu, 7: Haşlanmış portakal dilimleri, 8: Asitlendirilmiş portakal dilimleri, 9: Dondurulmuş portakal dilimleri.



Şekil 3.4. Portakal (*Citrus sinensis* L.) ve limon (*Citrus limon* L.) kabuklarının endüstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması. Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 10: Normal portakal kabuğu, 11: Haşlanmış portakal kabuğu, 12: Kesilmiş portakal kabuğu, 13: Dondurulmuş portakal kabuğu, 14: Normal limon kabuğu, 15: Haşlanmış limon kabuğu, 16: Kesilmiş limon kabuğu, 17: Dondurulmuş limon kabuğu.



Şekil 3.5. Greyfurt (*Citrus paradisi* L.) dilimlerinin endÜstriyel olarak dondurulması işleminde yer alan adımları özetleyen akım şeması. Bu tez kapsamında incelenen örnekler: 18: Kabuklu greyfurt, 19: Kabuksuz greyfurt, 20: Greyfurt kabuğu, 21: Zarsız greyfurt dilimleri, 22: Dondurulmuş greyfurt dilimleri.

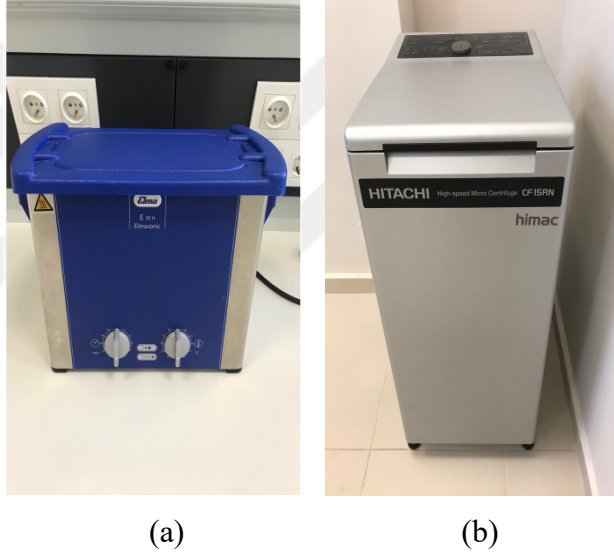


Şekil 3.6. Bu tez kapsamında incelenen numunelerin görselleri

3.2. Ekstraksiyon

3.2.1. Biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu

Polifenollerin ekstraksiyon işlemi daha önce literatürde belirtilen şekilde yapılmıştır (Kamiloğlu 2019e). $2,00 \pm 0,01$ g numuneye 5 mL %0,1 formik asit içeren %75 metanol solüsyonu ilave edilerek ve 15 dakika soğutulmuş ultrasonik banyoda (Elma LC30H, Darmstadt, Almanya) tutulmuştur. Sonrasında 4°C'de 10 dk. boyunca 10000 g devirde santrifüjlenmiştir (Hitachi CF15RN, Japonya) (Şekil 3.7). Üst faz temiz bir tüpe alınarak, aynı işlemler bir kez daha tekrar edilmiştir. İki üst faz birleştirilip son hacim 10 mL olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan ekstraktlar analizlerden önce -20°C'lik dolapta muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.7. (a) Ultrasonik banyo, (b) Santrifüj

3.2.2. *In Vitro* gastrointestinal sindirim

Biyoaktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğinin tespiti için sırasıyla ağız, mide ve bağırsak sindirimini simüle eden 3 aşamalı bir *in vitro* gastrointestinal sindirim modeli uygulanmıştır (Brodkorb ve ark. 2019; Minekus ve ark. 2014). Kullanılan ağız, mide ve bağırsak elektrolit solüsyonları referans alınan yöntemde belirtilen şekilde hazırlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Ağız, mide ve bağırsak elektrolit solüsyonları⁴

Bileşenler	Stok konsantrasyonu (mol/L)	Stok hacmi (mL)		
		Ağız elektrolit solüsyonu	Mide elektrolit solüsyonu	Bağırsak elektrolit solüsyonu
Potasyum klorür	0,5	15,1	6,9	6,8
Monopotasyum fosfat	0,5	3,7	0,9	0,8
Sodyum bikarbonat	1	6,8	12,5	42,5
Sodyum klorür	2	-	11,8	9,6
Magnezyum klorür heksahidrat	0,15	0,5	0,4	1,1
Amonyum karbonat	0,5	0,06	0,5	-
Hidroklorik asit	6	0,09	1,3	0,7

Ağız sindiriminin simülasyonu için $10,00 \pm 0,01$ g numuneye 7 mL ağız elektrolit solüsyonu, 1 mL α -amilaz (1500 U/mL), 0,05 mL 0,3 M kalsiyum klorür ve 1,95 mL distile su ilave edilerek karışım çalkalayıcılı su banyosunda (Şekil 3.8; Nüve ST 30, Türkiye) 37°C'de 2 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Ağız sindirimi tamamlandıktan sonra her bir numune için 4 mL örnek alınmıştır.



Şekil 3.8. Çalkalayıcılı su banyosu

⁴Tüm solüsyonlar distile su ile hazırlanarak toplam hacim 400 mL'ye tamamlanmıştır.

Mide sindirimini simüle etmek için kalan solüsyona 12 mL mide elektrolit solüsyonu, 2,56 mL pepsin (25000 U/mL), 0,008 mL 0,3 M kalsiyum klorür eklenerek ve 1 M hidroklorik asit kullanılarak pH 3'e ayarlanmıştır. Daha sonra distile su ilavesi ile toplam hacim 16 mL'ye tamamlanıp karışım çalkalayıcılı su banyosunda 37°C'de 2 saat süreyle inkübe edilmiştir. Mide sindirimi tamamlandıktan sonra da her bir numune için 4 mL örnek toplanmıştır.

Bağırsak sindirimini simüle etmek için karışımın geri kalanı 15,4 mL bağırsak elektrolit solüsyonu, 7 mL pankreatin (800 U/mL), 3,5 mL 160 mM safra, 0,056 mL 0,3 M kalsiyum klorür ile karıştırılmış ve 1 M sodyum hidroksit kullanılarak pH 7'ye ayarlanmıştır. Ardından toplam hacim 28 mL olacak şekilde distile su ilavesi yapılarak elde edilen karışım çalkalayıcılı su banyosunda 37°C'de 2 saat daha inkübe edilmiştir. Bağırsak sindirimi simülasyonunun ardından tekrar her bir numune için 4 mL örnek alınmıştır. Yukarıdaki işlemlere ilaveten turuncu örnekleri katılmadan aynı koşullar altında inkübasyonlar yapılmış ve toplanan kör (blank) örnekler sindirim sıvılarından kaynaklanan etkileşimlerin düzeltilmesi için kullanılmıştır.

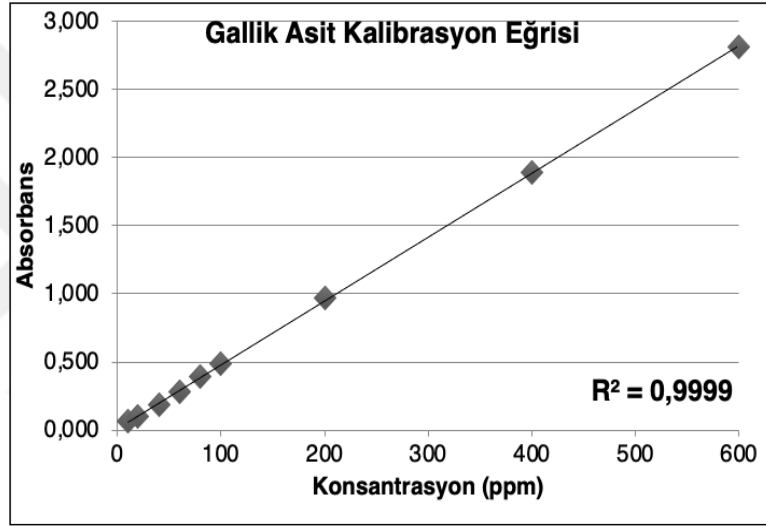
3.3. Spektrofotometrik Analizler

3.3.1. Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde miktarı daha önce literatürde belirtilen şekilde tespit edilmiştir (Velioglu ve ark. 1998). 100 µL ekstrakta 0,75 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ilave edildikten sonra karışım 5 dakika oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra 0,75 mL %6 sodyum karbonat solüsyonu eklenerek 90 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra spektrofotometre (Şekil 3.9; Agilent Cary 60, Santa Clara, Kaliforniya, ABD) ile 725 nm'de absorbans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Gallik asit standart eğrisi (Şekil 3.10) kullanılarak örneklerin toplam fenolik madde miktarları belirlenerek sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/100 g olarak ifade edilmiştir.



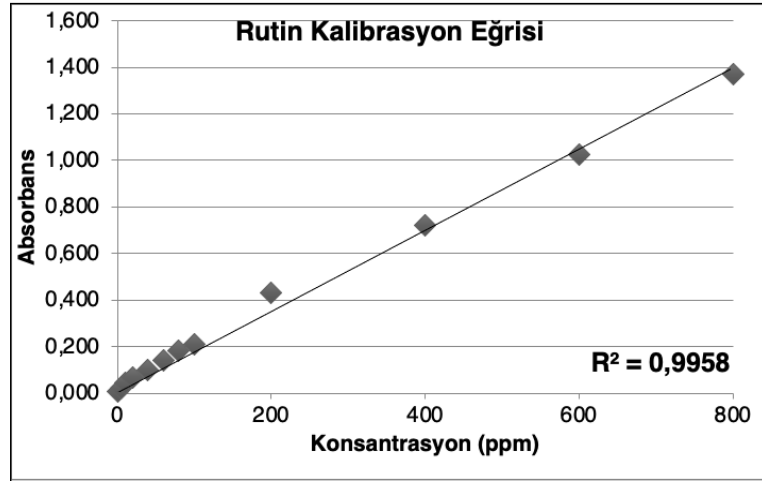
Şekil 3.9. Spektrofotometre



Şekil 3.10. Gallik asit kalibrasyon eğrisi

3.2.2. Toplam flavonoid madde tayini

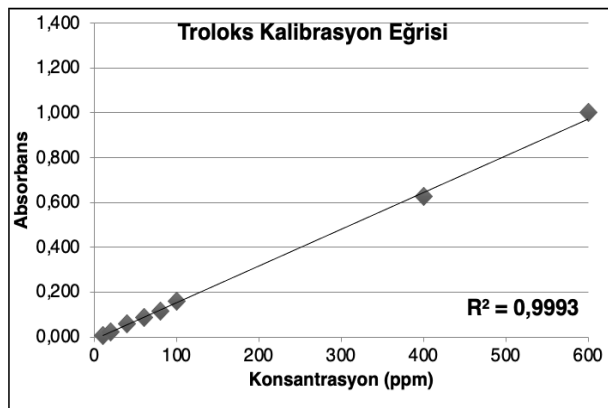
Toplam flavonoid madde miktarı daha önce literatürde belirtilen şekilde tespit edilmiştir (Kim ve ark. 2003). 1 mL ekstrakta 0,3 mL %5 sodyum nitrit solüsyonu ilave edilerek 5 dakika oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra 0,3 mL %10 alüminyum klorür solüsyonu ilave edilip 1 dakika sonrasında karışıma 2 mL 1 M sodyum hidroksit eklenmiştir. Akabinde 2,4 mL saf su ilave edilerek ve spektrofotometre ile 510 nm’de absorbans ölçülmüştür. Rutin standart eğrisi (Şekil 3.11) kullanılarak örneklerin toplam flavonoid madde miktarları belirlenmiş olup sonuçlar mg rutin eşdeğeri (RE)/100 g olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.11. Rutin standart eğrisi

3.3.3. CUPRAC (Bakır (II) iyonu indirgenme antioksidan kapasitesi) tayini

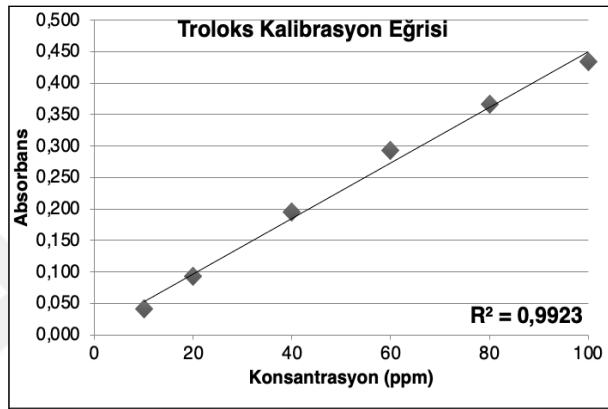
CUPRAC metodu daha önce literatürde belirtilen şekilde uygulanmıştır (Apak ve ark. 2004). 100 µL ekstrakta sırasıyla 1 mL 10 mM bakır (II) klorür, 1 mL 7,5 mM neokuproin, 1 mL 1 M amonyum asetat ve 1 mL distile su ilave edilip hacim 4,1 mL'ye tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında 30 dakika inkübasyondan sonra spektrofotometre ile 450 nm'de absorbans ölçülmüştür. Troloks® standart eğrisi (Şekil 3.12) kullanılarak örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri belirlenmiş olup, sonuçlar mg Troloks® eşdeğeri (TE)/100 g olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.12. Troloks kalibrasyon eğrisi (CUPRAC)

3.3.4. DPPH (2,2–difenil–1–pikrilhidrazil) radikal süpürme aktivitesi tayini

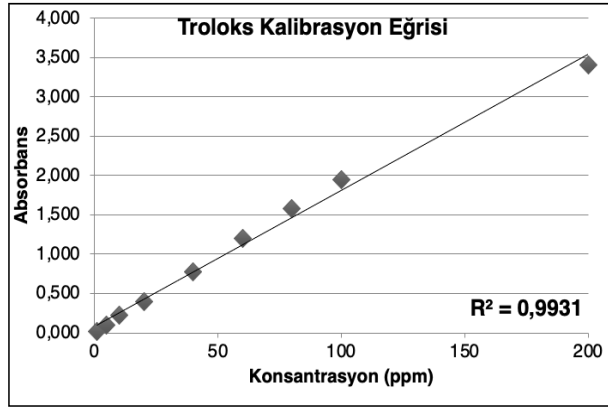
DPPH metodu daha önce literatürde belirtilen şekilde uygulanmıştır (Kumaran ve Karunakaran 2006). 100 µL ekstrakta 2 mL 0,1 mM metanolde çözünmüş DPPH reaktifi ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 30 dakika inkübasyondan sonra spektrofotometre ile 517 nm’de absorbans ölçülmüştür. Troloks® standart eğrisi (Şekil 3.13) kullanılarak örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri belirlenmiş ve sonuçlar mg Troloks® eşdeğeri (TE)/100 g olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.13. Troloks kalibrasyon eğrisi (DPPH)

3.3.5. FRAP (Demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan güç) tayini

FRAP metodu daha önce literatürde belirtilen şekilde uygulanmıştır (Benzie ve Strain 1996). 100 µL ekstrakta 900 µL FRAP reaktifi (10:1:1 oranlarında pH 3,6 asetat tamponu, 10 mM 2,4,6–tripiridil–s–triazin (TPTZ) solüsyonu ve 20 mM demir (III) klorür karışımı) ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 4 dakika inkübasyondan sonra spektrofotometre ile 593 nm’de absorbans ölçülmüştür. Troloks® standart eğrisi (Şekil 3.14) kullanılarak örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri belirlenmiş olup, sonuçlar mg Troloks® eşdeğeri (TE)/100 g olarak ifade edilmiştir.



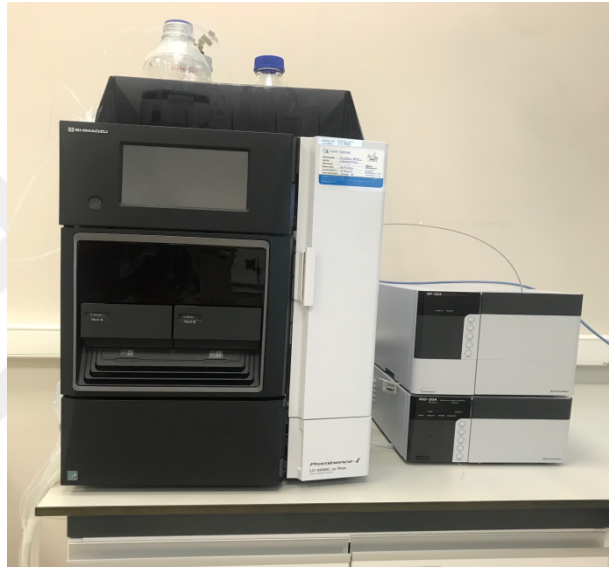
Şekil 3.14. Troloks kalibrasyon eğrisi (FRAP)

3.4. Kromatografik Analizler

Polifenollerin tanımlanması C18 kolon (3 µm parçacık boyutu, 200 Å gözenek boyutu, 100 mm x 3 mm, yüksek saflıkta ES Silika Jel LC kolonu; GL Sciences, Tokyo, Japonya) ile donatılmış sıvı kromatografi tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS Shimadzu 8060, Kyoto, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. MS/MS sisteminde çoklu reaksiyon izleme (MRM) ile negatif iyon modu çalıştırmak için elektrosprey (ESI) kaynağı olarak kullanılmıştır. Veri izleme için LabSolution (Shimadzu, Kyoto, Japonya) yazılımı kullanılmıştır. Cihaz ayarları şu şekilde optimize edilmiştir: Nebülize edici (N₂) akışı 3 L/dk, kurutma gazı (N₂) akışı 10 L/dk, arayüz voltajı 4 kV, desolvasyon hattı sıcaklığı 250°C, arayüz sıcaklığı 300°C, ısı bloğu sıcaklığı ise 400°C'dir. Filtrelenen her numuneden 10 µL %0,1 formik asit içeren MQ su (hareketli faz A) ve %0,1 formik asit içeren asetonitril (mobil faz B) kullanılarak 0,4 mL/dk akış hızı ile sisteme enjekte edilmiştir. Akış gradyanı şu şekildedir; 0 dk'da 20 B, 0- 0,5 dk'da izokratik B; 0,5-7 dk'da lineer %20-50 B; 7- 12 dk'da lineer %50-95 B; 12-12,1 dk'da lineer %95-20 B, 12,1-15 dk'da izokratik %20 B. Kolon sıcaklığı 40°C'de tutulurken otomatik numune alma bölümü sıcaklığı 10°C'de tutulmuştur.

Polifenollerin miktarı yüksek performanslı sıvı kromatografisi–fotodiyot dizi dedektörü (HPLC-PDA) (Şekil 3.15) kullanılarak daha önce literatürde tarif edilen şekilde belirlenmiştir (Kamiloğlu 2019e). Toplanan tüm örnekler 0,45 µm membran filtrelerden geçirilerek HPLC'ye enjekte edilmiştir. Durgun faz olarak C18 kolonu (25 cm x 4,6 mm, 5 µm) kullanılmıştır. 280, 312 ve 360 nm'de spektral ölçüm için 1 mL/dk. bir akış

hızı ve 10 µL enjeksiyon hacmi olan şu solüsyonlar kullanılmıştır: Trifloroasetik asit (TFA)/ultra saf su (1:1000, v/v; eluent A) ve TFA/asetonitril (1:1000, v/v; eluent B). Kullanılan lineer gradyan şu şekildedir: 0 dk., %95 A ve %5 B; 45 dk., %65 A ve %35 B; 47 dk., %25 A ve %75 B; 49 dk., %65 A ve %35 B; 50 dk., %95 A ve %5 B. Polifenollerin tanımlanmasında kolonda tutunma süreleri ve karakteristik UV spektraları dikkate alınmıştır. Miktar tespiti için otantik standartlar (Ek 1, Ek 2, Ek 3, Ek 4, Ek 5, Ek 6, Ek 7, Ek 8, Ek 9, Ek 10, Ek 11) kullanılarak sonuçlar mg/kg olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.15. HPLC-PDA

3.5. İstatistiksel Analizler

Analizler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama $\pm$ standart sapma şeklinde ifade edilmiştir. Veriler SPSS yazılımı (sürüm 24, IBM, Chicago, Illinois, ABD) kullanılarak tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. Örnekler arasındaki farklılıkların belirlenmesinde Tukey testi kullanılmıştır ($P > 0,05$). Spektrofotometrik analizler arasındaki korelasyonlar Excel (Microsoft, Redmond, Washington, ABD) yazılımı ile hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dondurmanın Mandalina Polifenollerinin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi

4.1.1. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri

In vitro sindirim simülasyonu sırasında mandalina örneklerinin toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Sindirim öncesinde taze ve donuk mandalinaların toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık görülmemesine rağmen ($P > 0,05$) mandalina kabuğunun toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriğinin taze ve donuk mandalinalardan sırasıyla 4 ve 6 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P < 0,05$). Daha önce literatürde elde edilmiş veriler de mandalina kabuklarının iç meyveye kıyasla daha yüksek miktarda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerdiğini göstermiştir (Chen ve ark. 2020). Ağız sindirimi simülasyonundan sonra tüm örnekler için sindirim öncesine kıyasla daha düşük miktarlarda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri elde edilmiştir ($P < 0,05$). Bu bulgu literatürde daha önce elde edilen verilerle tutarlı olup (Kamiloğlu 2019c) bu durumun ağız sindirimi simülasyonu süresinin polifenollerin gıda matrisinden salınımı için yetersiz olmasından kaynaklandığı öne sürülmektedir. Mide sindirimi simülasyonu sonrasında ağız sindirimi simülasyonuna kıyasla toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde artışlar gözlenmiş ve ince bağırsak sindirimi simülasyonundan sonra ise mide sindirimine kıyasla düşüşler olduğu görülmüştür ($P < 0,05$).

Çizelge 4.1. *In vitro* sindirim sırasında mandalinada (*Citrus reticulata* L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler⁵

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Taze mandalina	109,7 ± 3,4 ^{B, b}	55,9 ± 0,7 ^{B, d}	122,2 ± 2,9 ^{B, a}	100,7 ± 2,8 ^{B, c}
Donuk mandalina	114,7 ± 1,3 ^{B, a}	60,5 ± 3,3 ^{B, c}	119,0 ± 1,6 ^{B, a}	97,1 ± 3,0 ^{B, b}
Mandalina kabuğu	523,2 ± 19,3 ^{A, a}	167,8 ± 2,8 ^{A, c}	358,8 ± 16,8 ^{A, b}	171,4 ± 3,2 ^{A, c}
Toplam flavonoid madde (mg RE/100 g)				
Taze mandalina	26,7 ± 2,2 ^{B, a}	8,1 ± 1,4 ^{B, c}	20,1 ± 2,8 ^{C, b}	5,4 ± 1,2 ^{C, c}
Donuk mandalina	26,4 ± 4,0 ^{B, a}	10,1 ± 2,8 ^{B, b}	33,6 ± 4,4 ^{B, a}	10,4 ± 2,4 ^{B, b}
Mandalina kabuğu	178,8 ± 5,0 ^{A, a}	48,0 ± 5,2 ^{A, c}	125,7 ± 3,7 ^{A, b}	32,1 ± 1,1 ^{A, d}

Taze ve donuk mandalinalar için fenolik bileşiklerin biyoerişilebilirliği bakımından önemli bir fark görülmemesine rağmen (sırasıyla %92 ve %85) ($P > 0,05$), donuk mandalinaların flavonoid biyoerişilebilirliğinin taze mandalinaya kıyasla istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu bulgusuna erişilmiştir (sırasıyla %39 ve %20) ($P < 0,05$). Dolayısıyla dondurma işlemi neticesinde mandalinadaki fenolik bileşiklerin biyoerişilebilirliğinin korunduğu, flavonoidlerin biyoerişilebilirliğinin ise arttığı tespit edilmiştir. Literatürde dondurmanın fasulye polifenollerini üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada da dondurma prosesinin biyoerişilebilir flavonoid miktarlarında artışa neden olduğu görülmüş (Kamiloğlu 2019b) ve bu bulgunun dondurma esnasında oluşan buz kristallerinin gıda matrisinde oluşturduğu değişikliklerden dolayı flavonoidlerin sindirim simülasyonu esnasında ekstrakte mandalina kabukları için elde edilen fenolik ve flavonoid biyoerişilebilirlik değerlerinin

⁵Bu tabloda gösterilen veriler 3 tekrarlı olarak elde edilen örneklerde yapılan ölçümlerin ortalama ± standart sapma değerleridir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak önemli farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

mandalina kabukları için elde edilen fenolik ve flavonoid biyoerişilebilirlik değerlerinin (%18–33) iç meyveden daha düşük olmasının sebebinin mandalina kabuğu lif oranının iç meyveye kıyasla yaklaşık 2 kat daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Czech ve ark. 2021). Diyet lifinin polifenollerini hapsederek gastrointestinal sıvılar içerisindeki çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Jakobek ve Matić 2019; Kamiloğlu ve ark. 2021). Diğer taraftan, her ne kadar mandalina kabuğundaki fenolik ve flavonoidlerin biyoerişilebilirlik değerleri iç meyveye kıyasla düşük olsa da ince bağırsak sindirimi simülasyonu sonrası elde edilen toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içerikleri miktersal olarak mandalina kabuğunda iç meyveden daha yüksektir (sırasıyla ortalama 171,4 mg GAE/100 g ve 32,1 mg RE/100 g). Bu da mandalina kabuğunun sindirim sonrasında bile toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriği bakımından zengin bir yan ürün olabileceğine işaret etmektedir.

Toplam fenolik madde içeriğinin tespitinde kullanılan Folin–Ciocalteu metodu basit, sağlam ve tekrarlanabilir olmasının yanı sıra özel bir ekipman gerektirmemesi gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, bu metodun bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu yöntem ile fenolik bileşiklerin yanı sıra askorbik asit, sitrik asit, basit şekerler veya bazı amino asitler gibi diğer indirgeyici bileşikler de ölçülebildiğinden sonuçlar gerçek değerinin üzerinde hesaplanabilmektedir (Çapanoğlu ve ark. 2022). Benzer şekilde toplam flavonoid madde içeriğinin tespitinde kullanılan alüminyum klorür metodu da flavonoidlere özgü bir yöntem olmayıp fenolik asitleri de ölçebilmektedir (Kamiloğlu 2019a). Dolayısıyla, toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerini belirlemek için uygulanan spektrofotometrik yöntemlerin spesifik olmadığı göz önünde bulundurularak daha güvenilir sonuçlar elde etmek adına bu çalışma kapsamında HPLC-PDA ile flavanon glikozitlerin kantifikasyonu da gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Toplam antioksidan kapasite içeriği

In vitro sindirim simülasyonu sırasında mandalina örneklerinin toplam antioksidan kapasitelerinde meydana gelen değişimler 3 farklı yöntem (CUPRAC, FRAP ve DPPH) kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. En yüksek toplam antioksidan kapasite verileri CUPRAC yöntemi ile tespit edilmiş olup FRAP ve DPPH yöntemleri ile daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu bulgunun CUPRAC

yöntemi ile hem hidrofilik hem de lipofilik antioksidanlar ölçülürken, FRAP yöntemi ile yalnızca hidrofilik, DPPH yöntemi ile de yalnızca lipofilik antioksidanların ölçülmesiyle ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Çapanoglu ve ark. 2022). Toplam fenolik madde ve flavonoid madde içeriklerinde olduğu gibi sindirim öncesinde genel olarak taze ve donuk mandalinaların toplam antioksidan kapasite içeriklerinde önemli bir farklılık görülmemekle birlikte mandalina kabuğunun toplam antioksidan kapasitesinin taze ve donuk mandalinalardan 1,5–8 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P < 0,05$). Mandalina kabuğunun polifenoller haricinde karotenoidler gibi diğer bazı antioksidan özellik gösteren biyoaktif bileşenler açısından da iç meyveden daha zengin olduğu bilinmektedir (Costanzo ve ark. 2020). Sindirim boyunca toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerindeki benzer bir trend izlenmiştir. Ağız sindirimi simülasyonundan sonra tüm örneklerde daha düşük miktarlarda toplam antioksidan kapasite değerleri belirlenmiş, mide sindirimi simülasyonundan sonra artışlar gözlenmiş ve de ince bağırsak sindirimi simülasyonundan sonra ise yine düşüşler olduğu görülmüştür ($P < 0,05$).

Çizelge 4.2. *In vitro* sindirim sırasında mandalinada (*Citrus reticulata* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
CUPRAC (mg TE/100 g)				
Taze mandalina	104,7 ± 13,9 ^{C, a}	26,9 ± 0,3 ^{B, c}	98,7 ± 8,2 ^{B, a}	59,7 ± 8,4 ^{B, b}
Donuk mandalina	150,1 ± 11,2 ^{B, a}	28,7 ± 2,7 ^{B, d}	97,0 ± 9,6 ^{B, b}	68,9 ± 8,9 ^{B, c}
Mandalina kabuğu	448,1 ± 9,9 ^{A, a}	147,1 ± 4,4 ^{A, c}	321,1 ± 14,4 ^{A, b}	160,7 ± 4,7 ^{A, c}
FRAP (mg TE/100 g)				
Taze mandalina	16,1 ± 1,5 ^{B, b}	19,8 ± 1,0 ^{B, ab}	24,6 ± 1,3 ^{B, a}	16,3 ± 2,5 ^{B, b}
Donuk mandalina	20,1 ± 4,9 ^{B, b}	22,6 ± 1,5 ^{B, b}	31,6-0 ± 3,6 ^{B, a}	17,4 ± 0,8 ^{B, b}
Mandalina kabuğu	151,4 ± 1,5 ^{A, a}	64,1 ± 2,9 ^{A, c}	126,3 ± 3,5 ^{A, b}	68,1 ± 2,1 ^{A, c}

Çizelge 4.2. *In vitro* sindirim sırasında mandalinada (*Citrus reticulata* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler⁶ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
		DPPH (mg TE/100 g)		
Taze mandalina	26,8 ± 2,3 ^{B, b}	22,3 ± 1,0 ^{C, c}	62,7 ± 3,5 ^{C, a}	34,3 ± 0,8 ^{B, b}
Donuk mandalina	35,3 ± 4,2 ^{B, b}	25,3 ± 0,9 ^{B, c}	71,0 ± 4,3 ^{B, a}	33,8 ± 1,7 ^{B, b}
Mandalina kabuğu	88,1 ± 5,7 ^{A, b}	35,3 ± 1,2 ^{A, d}	99,6 ± 1,6 ^{A, a}	55,6 ± 0,6 ^{A, c}

Toplam fenolik madde içeriği için elde edilen veriler ile uyumlu olarak, dondurma işlemi sonucunda antioksidanların biyoerişilebilirliğinin korunduğu görülmüştür ($P>0,05$). Taze ve donuk mandalinalarda bulunan antioksidanların biyoerişilebilirliği (sırasıyla %57–128 ve 46–96%) mandalina kabuğuna (%36–63) kıyasla yüzdesel olarak daha yüksek olmakla birlikte toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde olduğu gibi mandalina kabuğunun toplam antioksidan kapasite değerleri de miktarsal olarak iç meyveden daha yüksektir (55,6–160,7 mg TE/100 g). Bu da yine mandalina kabuğunun biyoerişilebilir antioksidanlar açısından iyi bir materyal olabileceğine dikkat çekmektedir.

Toplam fenolik madde ve flavonoid madde içerikleri ve de toplam antioksidan kapasite analizleri arasındaki korelasyonlar da tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Sindirim simülasyonu öncesinde tüm spektrofotometrik analiz yöntemleri arasında oldukça lineer bir ilişki olduğu görülmüştür ($R^2 \geq 0,9675$). Bu pozitif lineer ilişki ağız, mide ve ince bağırsak sindirimi simülasyonları boyunca da devam etmiştir ($R^2 \geq 0,9013$). Bu durum sindirim süresince polifenollerin antioksidan kapasiteye büyük oranda katkıda bulunduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada uygulanan toplam antioksidan kapasite yöntemlerinin pH koşulları göz önüne alındığında asidik pH’da çalışan FRAP yöntemi mide simülasyonu sonrası antioksidan kapasiteyi ölçmek için daha uygunken, fizyolojik

⁶Bu tabloda gösterilen veriler 3 tekrarlı olarak elde edilen örneklerde yapılan ölçümlerin ortalama ± standart sapma değerleridir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak önemli farklılıkları temsil etmektedir ($P > 0,05$)

pH’da çalışan CUPRAC ve DPPH yöntemlerinin ağız ve ince bağırsak simülasyonu sonrası antioksidan kapasiteyi ölçmek için daha uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca, FRAP yöntemi inkübasyon süresinin kısa olması sebebi ile yavaş kinetik davranışa sahip polifenollerin protokol süresi içinde ölçmek mümkün olmayabilir. İlâveten, mandalina gibi renkli bir gıda matrisinde DPPH ile yakın dalga boyu aralığında absorbe edilen bazı antioksidanların bulunması sebebiyle bu yöntemle elde edilen sonuçların doğru yorumlanması güç olabilmektedir. Dolayısıyla CUPRAC yöntemi diğer toplam antioksidan kapasite ölçüm metotlarına kıyasla daha avantajlı olmasına rağmen gıdaların toplam antioksidan kapasite ölçümlerinde farklı mekanizmalara sahip birden fazla yöntemin uygulanması önerilmektedir (Çapanoglu ve ark. 2022).

Çizelge 4.3. Spektrofotometrik analizler arasındaki korelasyonlar⁷

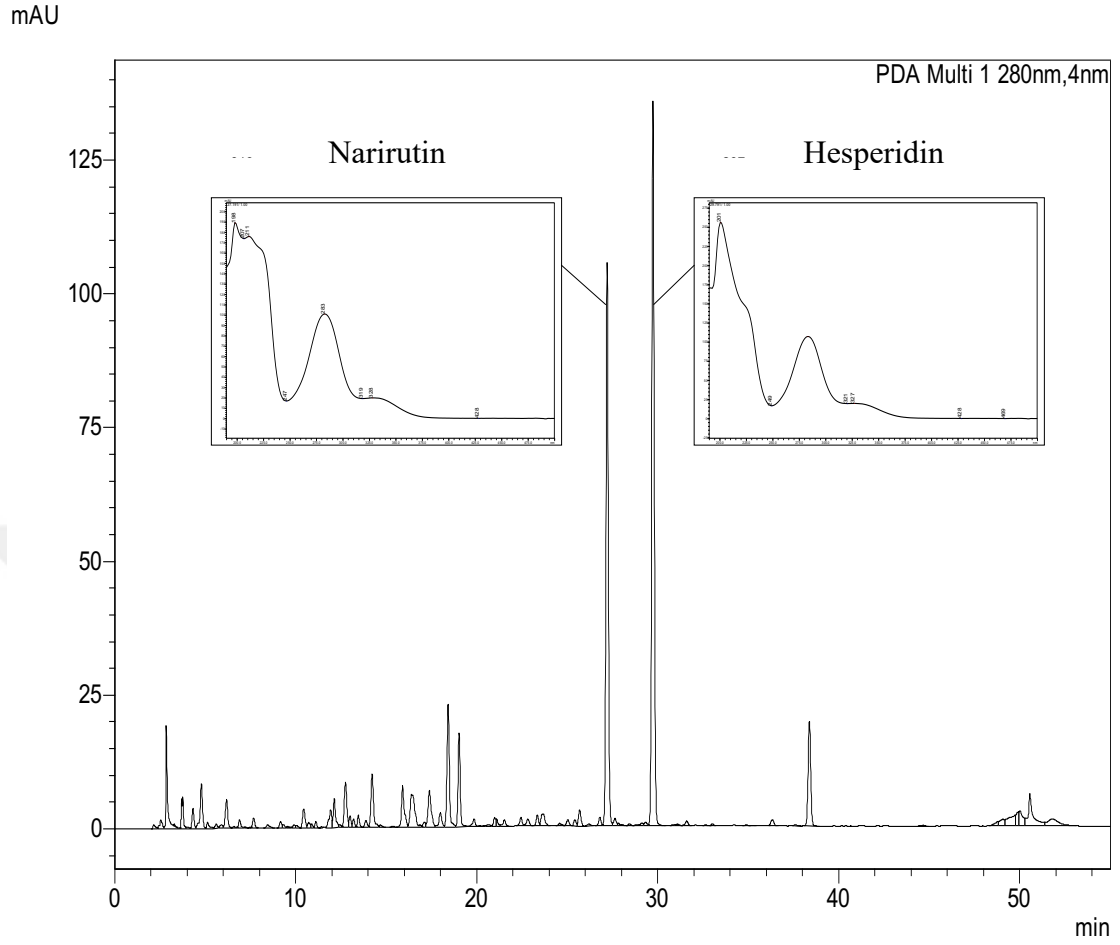
Analiz	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
TFM-TFLM	0,9988	0,9837	0,9698	0,9368
TFM-CUPRAC	0,9794	0,9985	0,9895	0,9653
TFM-FRAP	0,9957	0,9964	0,9877	0,9906
TFM-DPPH	0,9725	0,9350	0,9110	0,9892
TFLM-CUPRAC	0,9768	0,9811	0,9685	0,9662
TFLM-FRAP	0,9962	0,9897	0,9897	0,9661
TFLM-DPPH	0,9675	0,9013	0,9537	0,9280
CUPRAC-FRAP	0,9829	0,9936	0,9905	0,9788
CUPRAC-DPPH	0,9853	0,9293	0,9131	0,9727
FRAP-DPPH	0,9675	0,9229	0,9328	0,9801

4.1.3. Flavanon glikozit içeriği

HPLC-PDA ile kromatografik analiz sonucunda mandalinada bulunan başlıca flavanon glikozitler narirutin ve hesperidin olarak tanımlanmıştır (Şekil 4.1). Bu bulgu literatürde daha önce yapılmış pek çok çalışma ile uyumlu olup bu çalışmada olduğu gibi hesperidin ana flavanon glikozit olarak belirlenmiştir (De Ancos ve ark. 2017; Hunlun

⁷TFM: Toplam fenolik madde, TFLM: Toplam flavonoid madde

ve ark. 2017; Roussos ve ark. 2019). *In vitro* sindirim simülasyonu sırasında mandalina örneklerinde bulunan narirutin ve hesperidin miktarlarında meydana gelen değişimler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Sindirim öncesinde donuk mandalinalarda taze mandalinalara kıyasla daha düşük miktarda narirutin ve hesperidin tespit edilmiştir (%17–29) ($P < 0,05$). Bu bulgunun dondurma işlemi sırasında buz kristallerinin oluşumu sebebiyle gıda matrisine zarar verilmesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Gıda matrisindeki bu değişimler hücre duvarı maserasyonuna ve oksidasyon ve bozunmaya karşı daha yüksek hassasiyete neden olabilmektedir (Kamiloğlu 2020; Oliveira ve ark. 2016). Spektrofotometrik analiz sonuçları ile paralel olarak, mandalina kabuğunun iç meyveden %67–341 daha fazla flavanon glikozit içerdiği görülmüştür ($P < 0,05$). Ağız ve mide sindirimi simülasyonu sonrasında sırasıyla önce düşüşler sonra artışlar gözlenmiş ($P < 0,05$) ve görülen trend spektrofotometrik yöntemler ile elde edilen verilerle benzerlik göstermiştir. Ayrıca spektrofotometrik yöntemlerden farklı olarak ince bağırsak sindirimi simülasyonundan sonra taze ve donuk mandalinalar için mide sindirimine kıyasla artışlar olduğu görülmüştür ($P < 0,05$). Literatürde ince bağırsak sindirimi sonrasında mide sindirimine kıyasla polifenol miktarında artışların tespit edildiği başka çalışmalar da olmakla beraber gözlenen bu durum gıdaların sindirim sıvıları ile olan temas süresinin artması sonucu bağırsak enzimlerinin polifenollerin salınımını kolaylaştırması ile açıklanmıştır (Kamiloğlu 2019c; Özdemirli ve Kamiloğlu 2022).



Şekil 4.1. Mandalinada bulunan başlıca flavanon glikozitleri gösteren HPLC–PDA kromatogramı

Çizelge 4.4. *In vitro* sindirim sırasında mandalinada (*Citrus reticulata* L.) flavanon glikozitlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
Narirutin (mg/100 g)				
Taze mandalina	31,6 ± 0,4 ^{B, a}	5,3 ± 0,2 ^{B, c}	7,4 ± 1,0 ^{B, c}	13,7 ± 2,9 ^{A, b}
Donuk mandalina	22,3 ± 0,4 ^{C, a}	3,8 ± 0,2 ^{C, d}	7,8 ± 1,0 ^{B, c}	14,4 ± 1,0 ^{A, b}
Mandalina kabuğu	52,9 ± 1,3 ^{A, a}	7,5 ± 0,3 ^{A, c}	34,4 ± 0,9 ^{A, b}	9,6 ± 2,1 ^{A, c}

Çizelge 4.4. *In vitro* sindirim sırasında mandalinada (*Citrus reticulata* L.) flavanon glikozitlerde meydana gelen değişimler⁸ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce Bağırsak
		Hesperidin (mg/100g)		
Taze mandalina	39,2 ± 0,4 ^{B, a}	0,4 ± 0,02 ^{B, d}	4,4 ± 0,3 ^{B, c}	9,7 ± 0,1 ^{B, b}
Donuk mandalina	32,6 ± 0,6 ^{C, a}	0,3 ± 0,01 ^{B, d}	4,0 ± 0,3 ^{B, c}	10,5 ± 0,5 ^{A, b}
Mandalina kabuğu	143,8 ± 2,2 ^{A, a}	2,0 ± 0,3 ^{A, c}	18,1 ± 0,7 ^{A, b}	2,1 ± 0,3 ^{C, c}

Taze mandalinada bulunan narirutin ve hesperidin için tespit edilen biyoerişilebilirlik değerleri (sırasıyla %43 ve %25) daha önce literatürde elde edilen veriler ile uyumludur (De Ancos ve ark. 2017). Hesperidin biyoerişilebilirliğinin narirutinden düşük olmasının sebebinin hesperidin suda çözünmesinin çok düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Anwer ve ark. 2014). Toplam flavonoid madde içeriği sonuçlarında olduğu gibi donuk mandalınanın flavanon glikozit biyoerişilebilirliğinin (%32–65) taze mandalinaya kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu bir kez daha dondurma işleminin flavonoidlerin biyoerişilebilirliğini olumlu yönde etkilediğine işaret etmektedir. Yine spektrofotometrik toplam flavonoid madde içeriği verileri ile uyumlu olarak mandalina kabuğunun flavanon glikozit biyoerişilebilirliğinin iç meyveden oldukça düşük olduğu görülmüştür (%1,5–18) ($P < 0,05$). Bu durumun daha önce de bahsedildiği gibi kabukta yüksek miktarda bulunan diyet lifinin flavonoidlerin biyoerişilebilirliğini olumsuz yönde etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Kamiloğlu ve ark. 2021).

⁸Bu tabloda gösterilen veriler 3 tekrarlı olarak elde edilen örneklerde yapılan ölçümlerin ortalama ± standart sapma değerleridir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak önemli farklılıkları temsil etmektedir ($P > 0,05$).

4.2. Dondurmanın Portakal ve Greyfurt Polifenollerinin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi

4.2.1. Toplam fenolikler, flavonoidler ve antioksidan kapasite

Endüstriyel dondurma işleminin farklı aşamalarında portakal ve greyfurtun toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite biyoerişilebilirliğindeki değişiklikler Çizelge 4.5–4.8’de verilmiştir. Ağız sindirimi sonrası sindirilmemiş örneklerle kıyasla daha düşük toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite seviyeleri gözlenirken, mide sindirimi sonrasında bu parametrelerde genellikle artış olmuştur. İnce bağırsak sindirimi sonrasında portakal ve greyfurt örneklerinin çoğunda toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite içerikleri azalmıştır. Sindirim sırasında gözlenen bu trend, çoğunlukla kromatografik analiz ile elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Çizelge 4.5. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Kabuklu meyve	230,9 ± 18,7 ^{A, B}	92,4 ± 1,4 ^{C, A}	185,0 ± 5,4 ^{B, b}	113,5 ± 4,2 ^{C, b}
Kabuksuz meyve	165,5 ± 15,6 ^{B, c}	59,4 ± 1,8 ^{D, b}	210,0 ± 15,4 ^{A, b}	115, 7 ± 6,1 ^{ab}
Kabuk	350,3 ± 16,3 ^{A, a}	92,0 ± 2,7 ^{C, a}	278,1 ± 28,2 ^{B, a}	128,2 ± 3,6 ^{C, a}
Haşlama	86,3 ± 7,6 ^{AB, d}	55,6 ± 4,3 ^{C, b}	90,9 ± 3,9 ^{A, c}	90,9 ± 3,9 ^{A, c}
Sitrik asit uygulaması	103,1 ± 3,5 ^{A, d}	45,3 ± 0,5 ^{D, c}	95,9 ± 1,3 ^{B, c}	60,6 ± 1,2 ^{C, c}
Dondurma	101,7 ± 4,4 ^{B, d}	52,8 ± 3,1 ^{D, b}	111,5 ± 3,2 ^{A, c}	73,3 ± 1,9 ^{C, c}

Çizelge 4.5. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler⁹ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam flavonoid madde (mg RE/100 g)				
Kabuklu meyve	34,2 ± 6,1 ^{A, b}	11,1 ± 0,4 ^{B, b}	32,6 ± 4,1 ^{A, a}	7,5 ± 0,7 ^{B, ab}
Kabuksuz meyve	34,6 ± 2,5 ^{B, b}	10,1 ± 1,5 ^{C, b}	104,3 ± 2,8 ^{A, a}	8,8 ± 1,0 ^{C, a}
Kabuk	126,6 ± 11,5 ^{A, a}	25,7 ± 1,5 ^{C, a}	50,6 ± 5,0 ^{B, b}	4,8 ± 0,9 ^{D, c}
Haşlama	23,2 ± 5,8 ^{A, bc}	7,2 ± 1,2 ^{B, c}	21,8 ± 3,5 ^{A, d}	5,4 ± 0,5 ^{B, bc}
Sitrik asit uygulaması	28,4 ± 0,3 ^{A, bc}	11,1 ± 0,4 ^{B, b}	10,4 ± 1,5 ^{B, e}	5,9 ± 1,0 ^{C, bc}
Dondurma	16,8 ± 4,3 ^{A, c}	6,9 ± 0,1 ^{B, c}	5,6 ± 1,1 ^{B, e}	4,8 ± 1,1 ^{B, c}

Çizelge 4.6. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Kabuklu meyve	302,7 ± 7,4 ^{C, b}	125,5 ± 2,6 ^{D, a}	320,6 ± 8,9 ^{B, a}	356,1 ± 2,3 ^{A, b}
Kabuksuz meyve	92,7 ± 2,0 ^{B, d}	54,9 ± 2,2 ^{C, b}	125,5 ± 2,0 ^{A, c}	125,3 ± 3,4 ^{A, c}
Kabuk	357,3 ± 12,2 ^{B, a}	125,5 ± 8,8 ^{D, a}	272,8 ± 23,0 ^{C, b}	477,1 ± 20,0 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	89,0 ± 1,0 ^{C, d}	45,5 ± 1,5 ^{D, b}	119,6 ± 4,3 ^{B, c}	134,6 ± 3,6 ^{A, c}
Dondurma	132,6 ± 7,3 ^{A, c}	52,1 ± 7,3 ^{B, b}	125,3 ± 2,6 ^{A, c}	130,7 ± 4,0 ^{A, c}

⁹Bu tabloda gösterilen veriler 3 tekrarlı olarak elde edilen örneklerde yapılan ölçümlerin ortalama ± standart sapma değerleridir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak önemli farklılıkları temsil etmektedir (P > 0,05).

Çizelge 4.6. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler¹⁰ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Kabuklu meyve	302,7 ± 7,4 ^{C, b}	125,5 ± 2,6 ^{D, a}	320,6 ± 8,9 ^{B, a}	356,1 ± 2,3 ^{A, b}
Kabuksuz meyve	92,7 ± 2,0 ^{B, d}	54,9 ± 2,2 ^{C, b}	125,5 ± 2,0 ^{A, c}	125,3 ± 3,4 ^{A, c}
Kabuk	357,3 ± 12,2 ^{B, a}	125,5 ± 8,8 ^{D, a}	272,8 ± 23,0 ^{C, b}	477,1 ± 20,0 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	89,0 ± 1,0 ^{C, d}	45,5 ± 1,5 ^{D, b}	119,6 ± 4,3 ^{B, c}	134,6 ± 3,6 ^{A, c}
Dondurma	132,6 ± 7,3 ^{A, c}	52,1 ± 7,3 ^{B, b}	125,3 ± 2,6 ^{A, c}	130,7 ± 4,0 ^{A, c}
Toplam flavonoid madde (mg RE/100 g)				
Kabuklu meyve	50,9 ± 3,3 ^{A, b}	20,7 ± 0,1 ^{B, a}	48,3 ± 3,4 ^{A, b}	7,7 ± 0,6 ^{C, b}
Kabuksuz meyve	31,8 ± 6,5 ^{A, c}	12,3 ± 1,4 ^{B, b}	26,9 ± 4,5 ^{A, c}	4,5 ± 0,3 ^{B, c}
Kabuk	75,9 ± 10,9 ^{A, a}	20,4 ± 2,3 ^{B, a}	69,9 ± 0,1 ^{A, a}	6,3 ± 0,8 ^{B, bc}
Zarı çıkarılmış dilim	26,8 ± 5,3 ^{A, c}	8,8 ± 1,3 ^{B, b}	22,4 ± 2,1 ^{A, c}	10,1 ± 0,7 ^{B, a}
Dondurma	36,4 ± 4,3 ^{A, bc}	9,7 ± 0,3 ^{B, b}	28,6 ± 3,6 ^{A, c}	4,3 ± 0,5 ^{B, c}

¹⁰Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde içerikleri sırasıyla 100 gram numune başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) ve rutin eşdeğeri (RE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.7. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
CUPRAC (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	219,6 ± 9,4 ^{A, b}	75,5 ± 8,4 ^{D, a}	153,6 ± 3,8 ^{B, c}	99,0 ± 9,3 ^{C, b}
Kabuksuz meyve	181,7 ± 12,3 ^{A, c}	47,5 ± 8,2 ^{C, b}	199,3 ± 17,2 ^{A, b}	107,0 ± 13,2 ^{B, ab}
Kabuk	299,1 ± 17,6 ^{A, a}	65,2 ± 3,1 ^{D, a}	237,6 ± 11,6 ^{B, a}	127,0 ± 0,3 ^{C, a}
Haşlama	87,3 ± 12,4 ^{A, d}	28,4 ± 2,8 ^{C, c}	69,2 ± 1,7 ^{B, d}	41,2 ± 0,4 ^{C, d}
Sitrik asit uygulaması	78,2 ± 8,2 ^{A, d}	10,0 ± 0,2 ^{B, d}	74,0 ± 12,3 ^{A, d}	62,0 ± 7,1 ^{A, cd}
Dondurma	104,7 ± 8,3 ^{A, d}	19,4 ± 2,1 ^{C, cd}	85,9 ± 11,5 ^{AB, d}	74,0 ± 9,7 ^{B, c}
FRAP (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	45,7 ± 1,4 ^{B, b}	40,0 ± 0,8 ^{C, a}	63,4 ± 1,9 ^{A, ab}	27,1 ± 0,7 ^{D, a}
Kabuksuz meyve	31,0 ± 3,1 ^{A, c}	29,9 ± 0,6 ^{A, b}	28,4 ± 4,8 ^{AB, e}	21,4 ± 1,2 ^{B, b}
Kabuk	69,2 ± 1,0 ^{A, a}	23,9 ± 0,5 ^{D, c}	58,9 ± 1,8 ^{B, b}	29,6 ± 0,6 ^{C, a}
Haşlama	14,3 ± 2,9 ^{C, d}	29,4 ± 0,5 ^{B, b}	41,5 ± 1,7 ^{A, d}	6,0 ± 1,3 ^{D, cd}
Sitrik asit uygulaması	16,0 ± 2,5 ^{C, d}	24,0 ± 1,3 ^{B, c}	52,1 ± 0,3 ^{A, c}	4,9 ± 1,0 ^{D, d}
Dondurma	18,8 ± 2,5 ^{C, d}	31,3 ± 2,0 ^{B, b}	66,9 ± 0,8 ^{A, a}	9,1 ± 1,9 ^{D, c}

Çizelge 4.7. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler¹¹ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
DPPH (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	51,2 ± 3,6 B, a	38,1 ± 0,4 C, a	91,7 ± 0,7 A, b	31,5 ± 5,9 C, bc
Kabuksuz meyve	56,6 ± 3,6 B, a	32,0 ± 3,1 C, c	107,8 ± 5,3 A, a	27,9 ± 3,9 C, c
Kabuk	60,2 ± 7,0 B, a	19,8 ± 1,2 D, d	87,2 ± 1,9 A, c	43,1 ± 3,3 C, a
Haşlama	57,3 ± 4,7 A, a	37,1 ± 1,9 B, ab	53,3 ± 6,7 A, e	39,7 ± 4,5 B, ab
Sitrik asit uygulaması	56,1 ± 2,6 B, a	33,0 ± 0,6 C, bc	74,9 ± 7,8 A, cd	41,0 ± 1,4 C, ab
Dondurma	61,5 ± 3,7 A, a	39,6 ± 0,3 B, a	61,4 ± 6,5 A, de	44,2 ± 4,7 B, a

Çizelge 4.8. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
CUPRAC (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	235,1 ± 22,7 A, a	81,6 ± 7,6 B, a	203,6 ± 13,1 A, b	213,0 ± 9,9 A, b
Kabuksuz meyve	105,3 ± 4,9 B, c	47,5 ± 1,2 D, b	128,3 ± 14,0 A, c	79,5 ± 6,1 C, c
Kabuk	261,8 ± 15,0 A, a	81,0 ± 3,3 B, a	263,7 ± 9,3 A, a	255,7 ± 12,2 A, a
Zarı çıkarılmış dilim	112,2 ± 14,3 A, c	44,8 ± 4,1 C, b	126,1 ± 14,1 A, c	79,4 ± 6,6 B, c
Dondurma	177,1 ± 18,1 A, b	46,1 ± 5,9 C, b	79,4 ± 6,6 B, c	78,2 ± 9,2 B, c

¹¹Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Toplam antioksidan kapasite değeri 100 gram numune başına mg Trolox eşdeğeri Trolox® (TE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.8. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler¹² (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
FRAP (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	52,4 ± 6,9 ^{B, bc}	25,9 ± 2,0 ^{C, bc}	65,8 ± 5,0 ^{A, a}	60,5 ± 1,4 ^{AB, b}
Kabuksuz meyve	39,1 ± 3,5 ^{BC, d}	33,3 ± 1,0 ^{C, a}	59,9 ± 3,4 ^{A, a}	41,1 ± 1,8 ^{B, c}
Kabuk	65,8 ± 3,4 ^{AB, a}	21,1 ± 3,0 ^{C, c}	56,8 ± 6,9 ^{B, a}	74,5 ± 4,1 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	45,9 ± 2,6 ^{AB, cd}	27,2 ± 1,7 ^{C, b}	54,9 ± 8,9 ^{A, a}	36,6 ± 2,5 ^{BC, cd}
Dondurma	60,7 ± 4,6 ^{A, ab}	29,8 ± 1,5 ^{C, ab}	52,4 ± 1,4 ^{B, a}	30,5 ± 0,5 ^{C, d}
DPPH (mg TE/100 g)				
Kabuklu meyve	71,6 ± 2,6 ^{B, a}	24,8 ± 1,0 ^{D, cd}	117,3 ± 1,8 ^{A, a}	63,0 ± 1,9 ^{C, a}
Kabuksuz meyve	44,7 ± 5,4 ^{C, b}	35,5 ± 1,1 ^{D, a}	120,2 ± 2,0 ^{A, a}	64,7 ± 2,6 ^{B, a}
Kabuk	76,0 ± 2,4 ^{B, a}	20,5 ± 3,3 ^{D, d}	93,6 ± 1,7 ^{A, b}	65,2 ± 4,3 ^{C, a}
Zarı çıkarılmış dilim	42,2 ± 6,4 ^{B, b}	32,2 ± 0,4 ^{BC, ab}	116,8 ± 4,0 ^{A, a}	26,8 ± 1,8 ^{C, c}
Dondurma	41,7 ± 3,2 ^{BC, b}	27,2 ± 4,0 ^{C, bc}	113,9 ± 9,2 ^{A, a}	45,9 ± 4,5 ^{B, b}

Haşlama işlemi ile DPPH metodu ile elde edilen sonuçlar dışında gastrointestinal sindirimden önce ve sonra portakalların toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitesi önemli ölçüde azalmıştır (%33-72; $P < 0,05$) (Çizelge 4.7). Bu gözlem haşlama suyuna hidrofilik antioksidanların ekstraksiyonu ile ilgilidir. DPPH metodu sadece lipofilik antioksidanları ölçtüğü, FRAP metodunda yalnızca hidrofilik antioksidanları ölçtüğü ve CUPRAC metodunda ise her ikisini de belirlendiği

¹²Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Toplam antioksidan kapasite değeri 100 gram numune başına mg Trolox eşdeğeri Trolox® (TE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

bilinmektedir. Ayrıca DPPH ile benzer dalga boyu aralığında emilen bazı antioksidanların (örneğin karotenoidlerin) örtüşen spektrumları sonuçların yorumlanmasını engelleyebilmektedir (Çapanoğlu ve ark. 2022). Portakalların sitrik asit uygulaması ve greyfurtların segment zarının çıkarılması çoğunlukla toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite değerlerinde önemli farklılıklara neden olmamıştır ($P > 0,05$).

Dondurma işlemi, sindirimden önce ve sonra portakalların toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite değerlerini azaltmıştır (DPPH hariç) (%31–66) ($P < 0,05$). Öte yandan, dondurulmuş ve taze greyfurtların toplam toplam flavonoid madde içeriği ve DPPH ile ölçülen toplam antioksidan kapasite sonuçları istatistiksel olarak anlamlı bulunmazken ($P > 0,05$), toplam fenolik madde, CUPRAC ve FRAP metotları ile ölçülen toplam antioksidan kapasite sonuçları dondurma işlemi sonucunda sindirilmemiş greyfurtlarda önemli artış olduğuna işaret etmiştir (%36–68) ($P < 0,05$) (Çizelge 4.8). Turuçgillerde spektrofotometrik ve kromatografik analizlerin sonuçları arasında görülen farklılıklar askorbik asit gibi hidrofilik antioksidanların varlığından kaynaklanabilmektedir. Folin-Ciocalteu reaktifine dayalı toplam fenolik madde analizi, fenolik bileşiklere özgü değildir. Askorbik asit, sitrik asit, basit şekerler veya belirli aminoasitler gibi indirgeyici ajanlar analiz sonucunu değiştirebilmekte ve dolayısıyla toplam fenolik madde içeriği gerçek değerinden daha fazla tahmin edilebilmektedir (Çapanoğlu ve ark. 2022). Benzer şekilde $AlCl_3$ içeren spektrofotometrik analiz, toplam flavonoid madde ölçümü için en yaygın uygulanan yöntemlerden biri olmasına rağmen, Huang ve ark. (2018), tarafından yapılan bir çalışmada bu yöntemin sadece flavonoidleri ve C-5 hidroksil grubuna sahip flavononları tespit edebildiği ve turuçgillerde toplam flavonoid madde analizi için yetersiz kaldığı bildirilmiştir. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid maddeyi belirlemek için kullanılan analizler özgünlükten yoksun olduğundan, bu çalışmada olduğu gibi polifenollerin kromatografik analizi de yapılmalıdır.

4.2.2. Flavonoidler

Portakal ve greyfurtların UPLC-ESI-MS/MS ile analizi sonucunda beş ana flavonoid tanımlanmıştır. (Çizelge 4.9). Tanımlanan flavonoidlerden dördü narirutin, naringin, hesperidin ve neohesperidin olmak üzere flavonon sınıfına aittir. Hesperidin sadece portaklada, ve neohesperidin ise sadece greyfurtta tespit edilmiştir. Öte yandan, narirutin hem portakalda hem de greyfurtta bulunmaktadır. Flavononların yanı sıra portakallarda bir flavonol olan rutin de tespit edilmiştir. Flavonoidlerin tanımlanması, MS ve parçalanma iyonlarına bağlı olarak ve ayrıca literatürde bildirilen verilerle karşılaştırılarak negatif modda gerçekleştirilmiştir (Deng ve ark 2022; Xu ve ark. 2022).

Endüstriyel dondurma işleminin farklı aşamalarında portakal ve greyfurt flavonoidlerinin biyoerişilebilirliklerindeki değişiklikler sırasıyla Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’de sunulmuştur. Sindirilmemiş portakallarda flavonoidlerin %59–84’ünü oluşturan baskın flavonoid hesperidin olarak belirlenirken, sindirilmemiş greyfurtlar için flavonoidlerin %67–91’ini temsil eden baskın flavonoid ise naringindir. Meyve kabukları, meyve özlerine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek seviyelerde flavonoid içermektedir ($P < 0,05$). Bu bulgu daha önce literatürde bildirilenler ile uyumludur (Chen ve ark. 2020). Ağız sindiriminden sonra, sindirilmemiş numunelere kıyasla önemli ölçüde daha düşük flavonoid seviyeleri elde edilmiş, bu da ağız sindirimi için uygulanan kısa inkübasyon süresinin (2 dakika) tüm flavonoidlerin gıda matrisinden salınması için yetersiz olabileceğini göstermektedir. Mide sindiriminin ardından flavonoidlerin salınımı genellikle ağız sindirimine kıyasla artarken, ince bağırsak sindirimi sonrasında greyfurtlardaki flavonoid seviyelerini daha da arttırmıştır. Öte yandan, birkaç istisna dışında ince bağırsak sindiriminde genel olarak flavonoid seviyeleri düşmüştür. Bu kısmen flavonoidlerin alkali koşullarda kalkonlara dönüşmesiyle açıklanabilmektedir (Fernández-Fernández ve ark. 2021).

Çizelge 4.9. UPLC-ESI- MS/MS kullanılarak portakallarda (*Citrus sinensis* L.) ve greyfurtlarda (*Citrus paradisi* L.) saptanan başlıca polifenollerin tanımlanması

Tutunma zamanı (dk)	Kütle (m/z)	Diğer iyonlar (m/z)	Tanımlama	Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.)	Greyfurt (<i>Citrus paradisi</i> L.)	Referans
Fenolik asitler						
1,741	(-) 168,90	125,10; 79,0	Gallik asit	X		Hou ve ark. 2021
2,010	(-) 353,10	191,10; 110,90	Klorojenik asit	X	X	Hou ve ark. 2021; Xi ve ark. 2015
2,670	(-) 178,80	135,10; 89,20	Kafeik asit	X	X	Hou ve ark. 2021; Xi ve ark. 2015
3,794	(-)192,90	178,10; 134,10	Ferulik asit	X	X	Hou ve ark. 2021; Xi ve ark. 2015
Flavonoidler						
3,102	(-) 609,10	300,00; 271,10	Rutin	X		Xu ve ark, 2022
3,585	(-) 579,30	271,10; 151,10	Narirutin	X	X	Deng ve ark. 2022; Xu ve ark. 2022
3,808	(-) 578,90	459,20; 271,10	Naringin		X	Deng ve ark. 2022
3,913	(-) 609,0	303,10; 301,10	Hesperidin	X		Xu ve ark. 2022
4,106	(-)609,30	301,10; 164,00	Neohesperidin		X	Deng ve ark. 2022

Çizelge 4.10. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Rutin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	16,7 ± 0,1 ^{A, b}	9,6 ± 0,2 ^{B, b}	17,5 ± 3,5 ^{A, b}	3,4 ± 0,1 ^{C, b}
Kabuksuz meyve	9,2 ± 0,2 ^{A, c}	2,8 ± 0,2 ^{C, d}	5,9 ± 0,8 ^{B, c}	2,5 ± 0,1 ^{C, c}
Kabuk	63,8 ± 3,7 ^{A, a}	12,5 ± 0,2 ^{C, a}	45,5 ± 1,7 ^{B, a}	5,7 ± 0,2 ^{D, a}
Haşlama	5,0 ± 0,02 ^{A, d}	4,1 ± 0,02 ^{B, c}	3,9 ± 0,1 ^{C, c}	2,1 ± 0,1 ^{D, d}
Sitrik asit uygulaması	3,6 ± 0,03 ^{A, d}	2,2 ± 0,3 ^{B, e}	2,2 ± 0,4 ^{B, c}	2,4 ± 0,1 ^{B, cd}
Dondurma	4,3 ± 0,03 ^{A, d}	4,4 ± 0,02 ^{A, c}	3,0 ± 0,4 ^{B, c}	2,8 ± 0,03 ^{B, c}
Narirutin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	194,2 ± 17,5 ^{A, c}	84,9 ± 0,7 ^{B, b}	200,4 ± 25,8 ^{A, b}	99,3 ± 5,5 ^{B, b}
Kabuksuz meyve	253,3 ± 0,5 ^{A, b}	61,9 ± 7,9 ^{C, c}	162,8 ± 5,2 ^{B, b}	148,0 ± 10,5 ^{B, a}
Kabuk	543,7 ± 10,9 ^{A, a}	118,9 ± 1,0 ^{D, a}	338,8 ± 24,0 ^{B, a}	159,6 ± 10,5 ^{C, a}
Haşlama	121,5 ± 1,8 ^{A, d}	82,2 ± 2,9 ^{B, b}	86,9 ± 1,4 ^{B, c}	58,0 ± 2,7 ^{C, cd}
Sitrik asit uygulaması	78,6 ± 0,04 ^{A, e}	43,6 ± 8,2 ^{B, d}	46,6 ± 7,6 ^{B, c}	70,0 ± 2,9 ^{A, c}
Dondurma	89,6 ± 0,1 ^{A, e}	74,5 ± 0,3 ^{B, bc}	58,7 ± 4,6 ^{C, c}	50,5 ± 0,5 ^{D, d}

Çizelge 4.10. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler¹³ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Hesperidin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	514,6 ± 29,5 A, b	84,8 ± 12,5 D, b	175,8 ± 10,5 B, a	129,9 ± 1,4 C, bc
Kabuksuz meyve	382,6 ± 8,7 A, c	43,3 ± 4,8 C, b	125,3 ± 5,2 B, c	124,1 ± 1,0 B, c
Kabuk	988,9 ± 24,7 A, a	84,8 ± 18,8 C, b	165,9 ± 3,3 B, ab	135,7 ± 6,5 B, b
Haşlama	331,0 ± 5,4 A, d	85,1 ± 0,7 C, b	105,8 ± 1,6 B, c	86,4 ± 4,3 C, d
Sitrik asit uygulaması	300,6 ± 0,2 A, d	89,4 ± 12,8 C, b	80,8 ± 14,6 C, d	161,9 ± 6,3 B, a
Dondurma	487,0 ± 0,5 A, b	160,3 ± 35,6 B, a	148,2 ± 5,2 B, b	124,4 ± 1,4 B, bc

Çizelge 4.11. *In vitro* sindirim sırasında greyfurt (*Citrus paradisi* L.) flavonidlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Narirutin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	590,9 ± 1,3 A, a	275,4 ± 26,6 C, a	416,8 ± 15,7 B, a	631,8 ± 13,5 A, b
Kabuksuz meyve	133,9 ± 0,1 B, d	77,3 ± 3,4 C, c	58,6 ± 4,1 D, d	162,6 ± 3,5 A, c
Kabuk	491,2 ± 0,1 B, b	128,1 ± 5,4 D, b	276,3 ± 4,7 C, b	824,2 ± 14,6 A, a
Zarı çıkarılmış dilim	85,8 ± 0,1 B, c	58,8 ± 0,5 C, c	69,1 ± 1,2 C, d	113,9 ± 7,9 A, d
Dondurma	211,3 ± 0,1 A, c	60,3 ± 8,7 C, c	113,3 ± 27,8 B, c	128,1 ± 2,1 B, d

¹³Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapma içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.11. *In vitro* sindirim sırasında greyfurt (*Citrus paradisi* L.) flavonoidlerde meydana gelen değişimler¹⁴ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Naringin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	4292,2 ± 0,1 ^{B, b}	1490,4 ± 131,2 ^{C, a}	1494,8 ± 51,1 ^{C, b}	4685,7 ± 107,0 ^{A, b}
Kabuksuz meyve	461,4 ± 0,3 ^{B, d}	212,9 ± 15,3 ^{C, c}	219,9 ± 3,6 ^{C, A, d}	548,8 ± 11,5 ^{A, c}
Kabuk	5295,9 ± 1,9 ^{B, a}	1242,8 ± 116,8 ^{D, b}	3268,1 ± 64,3 ^{C, a}	7912,0 ± 696,9 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	193,7 ± 0,1 ^{B, e}	137,9 ± 1,2 ^{C, c}	150,8 ± 5,1 ^{C, d}	243,6 ± 17,3 ^{A, c}
Dondurma	811,6 ± 5,4 ^{A, c}	222,3 ± 48,7 ^{C, c}	444,5 ± 119,7 ^{B, c}	249,9 ± 34,2 ^{C, c}
Neohesperidin (mg/kg)				
Kabuklu meyve	41,2 ± 0,8 ^{B, a}	17,1 ± 3,7 ^{C, a}	21,8 ± 0,4 ^{C, a}	48,9 ± 1,3 ^{A, a}
Kabuksuz meyve	15,2 ± 0,01 ^{B, d}	7,9 ± 0,3 ^{C, b}	8,3 ± 0,1 ^{C, b}	19,3 ± 0,5 ^{A, b}
Kabuk	34,2 ± 0,01 ^{B, b}	7,6 ± 0,7 ^{D, b}	21,4 ± 0,2 ^{C, a}	51,2 ± 1,2 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	8,3 ± 0,02 ^{B, c}	5,4 ± 0,1 ^{D, b}	7,1 ± 0,1 ^{C, b}	10,8 ± 0,7 ^{A, c}
Dondurma	31,0 ± 0,1 ^{A, c}	8,7 ± 1,7 ^{C, b}	17,2 ± 4,0 ^{B, a}	10,9 ± 0,2 ^{C, c}

Dondurulmadan önce uygulanan ön işlemler turuncgil flavonoidleri üzerinde farklı etkiler göstermiştir. Özellikle haşlama, gastrointestinal sindirimin tamamlanmasından önce ve sonra portakallardaki flavonoid içeriğini önemli ölçüde azaltmıştır (%13–61) ($P < 0,05$). Haşlama suyunun yüksek sıcaklığı, hücre duvarlarının bozulmasına ve flavonoidlerin parçalanmasına neden olarak bunların haşlama suyuna sızmasına neden olmuş olabilir. Haşlama işleminden sonra bireysel flavonoidlerin seviyelerindeki kayıplar, sıcak sudaki bireysel çözünürlükleri ve termo-stabilitelerindeki değişiklikleri

¹⁴Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapma içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

yansıtmaktadır (Irondi ve ark. 2017). Haşlama suyunda NaOH bulunması da pH artışı yoluyla flavonoidlerin kaybına neden olabilmektedir. Haşlamayı takiben sitrik asit işlemi, portakallar için flavonoid seviyesini daha da düşürürken, sindirilmiş numuneler için sitrik asitin mevcudiyeti flavonoid seviyeleri üzerinde destekleyici etkiye sahiptir (%87'ye kadar artış). Sitrik asit varlığında flavonoidlerin sindirim stabilitesinin arttığı daha önce de bildirilmiştir (Shim ve ark. 2021). Bu durum sitrik asitin üst bağırsak yolunun alkali çözeltisinde bozunmaya duyarlı flavonoidler üzerindeki antioksidan etkisi ile açıklanabilmektedir (Kamiloğlu ve ark. 2021). Greyfurtlar için, segment zarının çıkarılması, sindirimin tüm aşamalarında flavonoid seviyelerini önemli ölçüde azalışa neden olmuştur (%14–58) ($P < 0,05$). Bu gözlem, meyve suyu veziküllerine kıyasla greyfurt segment zarlarında daha yüksek flavonoid seviyeleri olduğunu bildirilen literatürle uyumludur (Xi ve ark. 2015).

Dondurma işleminin portakal flavonoidleri üzerinde değişen etkileri olmuştur. Sindirimden önce, dondurulmuş portakallarda taze meyveye kıyasla daha yüksek hesperidin seviyeleri belirlenirken (%27) ($P < 0,05$), dondurulduktan sonra narirutin ve rutin seviyeleri önemli ölçüde azalmıştır (%53–65) ($P < 0,05$). Sindirimi takiben, taze ve dondurulmuş portakalların hesperidin ve rutin içerikleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmazken ($P > 0,05$), narirutin seviyeleri önemli ölçüde azalmıştır (%66) ($P < 0,05$). Greyfurt flavonoidleri için gözlemlenen eğilim daha tutarlıdır. Dondurma, sindirilmemiş greyfurtlar için flavonoid seviyelerini arttırırken (%53–104), sindirilmiş numuneler için donmuş greyfurtlar, taze meyvelere kıyasla daha az flavonoid içermektedir (%21–54). Genel olarak, dondurulmuş turuncgillerden elde edilen flavonoidlerin biyoerişilebilirliğinin (%26–64) taze meyvelerden (%27–127) daha düşük olduğu bulunmuştur. Dondurmanın sindirim sırasında glikozile flavonoidlerin parçalanmasını desteklemiş olması mümkündür. Ayrıca, donma sırasında buz kristallerinin oluşumu gıda matrisine zarar verir, bu da hücre duvarı maserasyonuna neden olabilmekte ve sindirim sırasında flavonoidlerin ekstrakte edilebilirliğini arttırabilmektedir. Ancak aynı zamanda oksidasyon ve bozunmaya karşı daha yüksek hassasiyet gösterebilmektedir (Kamiloğlu 2020; Oliveira ve ark. 2016).

4.2.3. Fenolik Asitler

Portakal ve greyfurtlarda negatif modda UPLC-ESI-MS/MS kullanılarak dört ana fenolik asit tanımlanmıştır (Çizelge 4.9). Hidroksisinamik asitlere ait klorojenik, kafeik ve ferulik asitler olmak üzere tanımlanan fenolik asitlerden üçü hem portakal hem de greyfurtta mevcuttur. Öte yandan, bir hidroksibenzoik asit olan gallik asit sadece portakallarda tespit edilmiştir. Portakal ve greyfurtun fenolik asit profili daha önce literatürde bildirilenlerle uyumludur (Hou ve ark. 2021; Xi ve ark. 2015).

Endüstriyel dondurma işleminin farklı aşamalarında portakal ve greyfurt fenolik asitlerinin biyoerişilebilirlerindeki değişiklikler sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Sindirilmemiş portakal ve greyfurtlarda toplam fenolik asitlerin %33–63 ve %16–42'sini oluşturan baskın bileşikler sırasıyla klorojenik ve ferulik asit olarak belirlenmiştir. Meyve kabukları, meyve özlerine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek seviyelerde fenolik asit içermektedir ($P < 0,05$) (EK 12). Birkaç istisna dışında, fenolik asitlerin sindirimi sırasında flavonoidlere benzer bir eğilim görülmüştür. Greyfurtlarda ağız sindiriminden sonra gözlemlenen düşük fenolik asit seviyeleri, mide sindirimi ve ince bağırsak sindirimi ile arttırmıştır. Yine birkaç istisna dışında, ince bağırsak sindirimi genel olarak portakallardaki fenolik asit düzeylerini düşürmüştür.

Çizelge 4.12. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
	Gallik asit (mg/kg)			
Kabuklu meyve	12,0 ± 0,3 ^{A, b}	5,2 ± 1,1 ^{B, b}	11,3 ± 2,6 ^{A, b}	5,3 ± 0,5 ^{B, cd}
Kabuksuz meyve	6,7 ± 0,2 ^{A, c}	2,5 ± 0,3 ^{B, cd}	7,6 ± 0,7 ^{A, c}	3,4 ± 0,1 ^{B, e}
Kabuk	31,7 ± 0,7 ^{A, a}	8,8 ± 1,0 ^{C, a}	22,4 ± 1,3 ^{B, a}	8,4 ± 0,5 ^{C, a}
Haşlama	2,8 ± 0,1 ^{B, d}	2,5 ± 0,2 ^{B, cd}	3,8 ± 0,1 ^{A, d}	4,5 ± 0,6 ^{A, de}
Sitrik asit uygulaması	2,4 ± 0,01 ^{B, d}	1,8 ± 0,2 ^{B, d}	2,3 ± 0,4 ^{B, d}	6,6 ± 0,1 ^{A, b}
Dondurma	3,0 ± 0,01 ^{B, d}	3,7 ± 0,1 ^{B, bc}	2,9 ± 0,5 ^{B, d}	6,5 ± 0,5 ^{A, bc}

Çizelge 4.12. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Klorojenik asit (mg/kg)				
Kabuklu meyve	42,2 ± 0,2 ^{A, b}	18,9 ± 1,3 ^{C, b}	35,4 ± 4,6 ^{B, b}	21,2 ± 1,6 ^{C, b}
Kabuksuz meyve	12,3 ± 0,3 ^{A, c}	3,8 ± 0,5 ^{D, d}	8,7 ± 0,5 ^{B, c}	7,6 ± 0,2 ^{C, cd}
Kabuk	112,3 ± 2,3 ^{A, a}	23,1 ± 1,3 ^{D, a}	73,8 ± 5,2 ^{B, a}	39,8 ± 1,6 ^{C, a}
Haşlama	7,7 ± 0,2 ^{A, d}	5,7 ± 0,03 ^{C, d}	6,5 ± 0,1 ^{B, c}	3,9 ± 0,2 ^{D, d}
Sitrik asit uygulaması	7,0 ± 0,04 ^{A, d}	4,3 ± 0,6 ^{B, d}	4,5 ± 0,8 ^{B, c}	5,2 ± 0,3 ^{B, d}
Dondurma	8,8 ± 0,03 ^{A, d}	8,9 ± 0,1 ^{A, c}	6,6 ± 1,1 ^{A, c}	9,9 ± 2,8 ^{A, c}
Kafeik asit (mg/kg)				
Kabuklu meyve	8,3 ± 0,04 ^{A, b}	3,1 ± 0,1 ^{C, b}	6,6 ± 1,5 ^{AB, b}	6,2 ± 0,2 ^{B, bcd}
Kabuksuz meyve	5,7 ± 0,2 ^{A, c}	1,3 ± 0,1 ^{C, d}	3,6 ± 0,2 ^{B, c}	5,3 ± 0,1 ^{A, cd}
Kabuk	20,3 ± 0,4 ^{A, a}	3,7 ± 0,1 ^{C, a}	10,1 ± 0,6 ^{B, a}	9,8 ± 1,7 ^{B, a}
Haşlama	2,5 ± 0,1 ^{B, e}	1,7 ± 0,01 ^{D, c}	2,1 ± 0,01 ^{C, c}	4,3 ± 0,2 ^{A, d}
Sitrik asit uygulaması	3,3 ± 0,02 ^{B, d}	2,0 ± 0,3 ^{C, c}	2,2 ± 0,4 ^{C, c}	6,4 ± 0,4 ^{A, bc}
Dondurma	3,8 ± 0,02 ^{B, d}	3,4 ± 0,02 ^{C, ab}	2,8 ± 0,2 ^{D, c}	8,0 ± 0,1 ^{A, ab}

Çizelge 4.12. *In vitro* sindirim sırasında portakalda (*Citrus sinensis* L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler ¹⁵ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Ferulik asit (mg/kg)				
Kabuklu meyve	21,6 ± 0,3 ^{A, b}	5,8 ± 0,5 ^{B, b}	19,8 ± 4,3 ^{A, b}	9,9 ± 0,1 ^{B, b}
Kabuksuz meyve	12,8 ± 0,3 ^{A, c}	3,3 ± 0,2 ^{D, c}	7,3 ± 0,3 ^{B, c}	6,4 ± 0,2 ^{C, c}
Kabuk	61,8 ± 2,5 ^{A, a}	6,4 ± 1,0 ^{D, b}	30,9 ± 2,4 ^{B, a}	23,6 ± 1,0 ^{C, a}
Haşlama	9,4 ± 0,2 ^{A, d}	6,0 ± 0,01 ^{C, b}	6,6 ± 0,1 ^{B, c}	4,2 ± 0,2 ^{D, d}
Sitrik asit uygulaması	8,5 ± 0,01 ^{A, d}	4,9 ± 0,8 ^{B, bc}	5,0 ± 1,0 ^{B, c}	6,5 ± 0,3 ^{B, c}
Dondurma	11,0 ± 0,01 ^{A, cd}	8,2 ± 0,03 ^{B, a}	4,6 ± 0,7 ^{D, c}	7,0 ± 0,1 ^{C, c}

Çizelge 4.13. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Klorojenik asit (mg/kg)				
Kabuklu meyve	37,6 ± 0,2 ^{B, b}	22,1 ± 3,2 ^{C, a}	32,6 ± 2,0 ^{B, a}	50,1 ± 0,8 ^{A, b}
Kabuksuz meyve	13,2 ± 0,1 ^{B, e}	9,4 ± 0,8 ^{C, b}	6,7 ± 0,4 ^{D, c}	19,9 ± 0,3 ^{A, c}
Kabuk	61,3 ± 0,1 ^{B, a}	18,9 ± 1,6 ^{D, a}	36,8 ± 0,2 ^{C, a}	96,0 ± 1,3 ^{A, a}
Zarı çıkarılmış dilim	14,6 ± 0,1 ^{B, d}	8,4 ± 0,02 ^{C, b}	9,2 ± 0,1 ^{C, bc}	16,7 ± 1,1 ^{A, d}
Dondurma	22,0 ± 0,03 ^{A, c}	7,6 ± 0,5 ^{C, b}	13,5 ± 3,1 ^{B, b}	16,7 ± 0,4 ^{B, d}

¹⁵Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapma içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$)

Çizelge 4.13. *In vitro* sindirim sırasında greyfurtta (*Citrus paradisi* L.) fenolik asitlerde meydana gelen değişimler¹⁶ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
	Kafeik asit (mg/kg)			
Kabuklu meyve	19,1 ± 0,1 B, a	10,0 ± 1,2 D, a	13,3 ± 0,1 C, a	20,7 ± 0,3 A, a
Kabuksuz meyve	11,0 ± 0,02 B, e	7,0 ± 0,4 C, b	6,9 ± 0,2 C, b	16,7 ± 0,2 A, b
Kabuk	13,8 ± 0,4 B, c	4,0 ± 0,4 D, c	8,0 ± 0,02 C, b	16,0 ± 0,2 A, b
Zarı çıkarılmış dilim	11,5 ± 0,02 A, d	6,8 ± 0,01 B, b	7,8 ± 0,1 B, b	11,9 ± 0,8 A, c
Dondurma	17,0 ± 0,01 A, b	5,9 ± 0,9 C, b	11,4 ± 2,6 B, a	10,9 ± 0,6 B, c

Haşlama, sindirilmemiş portakallarda fenolik asit seviyelerini düşürürken (%26–58), bu işlem genellikle sindirimden sonra önemli bir fark yaratmamıştır ($P < 0,05$). Flavonoid sonuçlarında olduğu gibi, haşlamayı takiben sitrik asit uygulaması, sindirilmiş portakallar için fenolik asit seviyeleri üzerinde destekleyici bir etkiye sahiptir (%33–54). Greyfurtlar için, segment zarının çıkarılmasıyla sindirimden önce fenolik asit seviyeleri değişse de, sindirilmiş olan turuncgillerin segment membranının çıkarılmasından sonra önemli ölçüde daha az fenolik asit içerdiği tespit edilmiştir (%14–29) ($P < 0,05$).

Dondurma ile sindirilmemiş portakallarda fenolik asit seviyeleri azalırken (%14–55), sindirimden sonra fenolik asit seviyelerinde artış (%91’e kadar) gözlenmiştir. Greyfurtlar için tam tersi bir gözlem kaydedilmiştir. Sindirilmemiş dondurulmuş greyfurtlar, taze meyvelerle karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha yüksek fenolik asit içermektedir (%37–67) ($P < 0,05$). Bununla birlikte dondurma işlemi sindirimden sonra greyfurtların fenolik asit içeriğinin azalmasına neden olmuştur (%16–34) ($P < 0,05$). Genel olarak, donmuş portakallardan elde edilen fenolik asitlerin biyoerişilebilirliği (%64–76), taze meyvelerden (%126–152) önemli ölçüde daha düşüktür.

¹⁶Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$)

Öte yandan fenolik asitlerin dondurulmuş greyfurtlarda taze meyvelere kıyasla biyolojik olarak daha erişilebilir (sırasıyla %64–217 ve %50–95) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, portakallarda bulunan fenolik asitlerin biyolojik olarak erişilebilirliğinin azalmasının tek başına dondurma işlemi yerine ön işlemlerinden özellikle de haşlamadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.3. Dondurmanın Portakal ve Limon Kabuklarındaki Polifenollerinin Biyoerişilebilirliği Üzerine Etkisi

4.3.1. Toplam fenolikler, flavonoidler ve antioksidan kapasite

Endüstriyel haşlama, kesme ve dondurma işlemlerinin portakal ve limon kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite biyoerişilebilirliğinde meydana getirdikleri değişiklikler Çizelge 4.14–4.17’de sunulmuştur. Sindirilmemiş ve işlenmemiş örnekler dikkate alındığında, limon kabuklarının portakal kabuklarına kıyasla daha yüksek (%11–86) toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite içeriğine sahip olduğu bulunmuş olup, bu sonuç literatürle uyumludur (Huang ve ark. 2020; Romano ve ark. 2022). Ağız sindiriminden sonra sindirilmemiş örneklere kıyasla önemli ölçüde daha düşük toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite seviyeleri gözlenmiştir ($P < 0,05$). Bu sonuç, ağız sindirimi için uygulanan kısa inkübasyon süresinin (2 dakika) turuncu kabuklarından polifenollerin salınması için yetersiz olabileceğini göstermektedir. Mide sindirimi, ağız sindirimine kıyasla toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite seviyelerini önemli ölçüde arttırırken ($P < 0,05$) ince bağırsak sindiriminde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Portakal kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitesi ile limon kabuklarının toplam flavonoid madde içeriği bağırsak sindiriminden sonra önemli ölçüde azalmıştır ($P < 0,05$). Bu azalma enzim aktivitesi ve artan pH nedeniyle polifenollerin parçalanmasından kaynaklanabilmektedir. Öte yandan, bağırsak sindirimi, limon kabuklarında toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitenin (DPPH hariç) seviyelerini arttırmış, bu da yüksek antioksidan aktiviteye sahip yeni fenolik bileşiklerin varlığını düşündürmektedir. Antioksidan kapasite ölçüm testleri arasında gözlemlenen varyasyonlar, DPPH metodu ile sadece lipofilik antioksidanları ölçüldüğünden, FRAP

metodunda yalnızca hidrofilik antioksidanlar ölçüldüğünden ve CUPRAC metodunda ise her ikisinin de belirlenebilmesinden kaynaklanmaktadır (Çapanoğlu ve ark. 2022).

Çizelge 4.14. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler¹⁷

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Kabuk	350,3 ± 16,3 ^{A, b}	360,0 ± 11,2 ^{A, b}	429,8 ± 15,3 ^{A, a}	377,6 ± 20,1 ^{A, b}
Haşlama	121,8 ± 3,8 ^{C, b}	152,5 ± 9,9 ^{C, a}	125,2 ± 2,9 ^{C, b}	120,2 ± 4,8 ^{C, b}
¼ Dilimleme	278,1 ± 28,2 ^{B, a}	254,9 ± 4,2 ^{B, a}	289,1 ± 8,5 ^{B, a}	264,9 ± 3,7 ^{B, a}
Dondurma	128,2 ± 3,6 ^{C, a}	107,9 ± 1,0 ^{D, b}	115,9 ± 6,3 ^{C, ab}	124,9 ± 5,9 ^{C, a}
Toplam flavonoid madde (mg RE/100 g)				
Kabuk	126,6 ± 11,5 ^{A, b}	130,9 ± 12,0 ^{A, b}	178,7 ± 7,2 ^{A, a}	125,2 ± 19,4 ^{A, b}
Haşlama	25,7 ± 1,5 ^{C, b}	23,9 ± 1,1 ^{C, b}	33,9 ± 0,7 ^{C, a}	19,7 ± 0,6 ^{C, c}
¼ Dilimleme	50,6 ± 5,0 ^{B, c}	73,5 ± 7,4 ^{B, ab}	91,2 ± 5,5 ^{B, a}	64,6 ± 12,5 ^{B, bc}
Dondurma	4,8 ± 0,9 ^{D, a}	5,7 ± 0,9 ^{C, a}	6,9 ± 1,0 ^{D, a}	5,0 ± 0,7 ^{C, a}

Çizelge 4.15. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam fenolik madde (mg GAE/100 g)				
Kabuk	388,6 ± 19,2 ^{AB, a}	242,3 ± 22,1 ^{AB, c}	302,9 ± 4,3 ^{B, b}	205,5 ± 12,1 ^{A, c}
Haşlama	78,2 ± 1,3 ^{C, c}	97,4 ± 1,5 ^{C, b}	66,3 ± 3,5 ^{C, d}	125,5 ± 2,6 ^{C, a}
¼ Dilimleme	337,9 ± 26,1 ^{B, a}	236,8 ± 32,2 ^{B, b}	268,0 ± 30,0 ^{B, b}	156,3 ± 3,8 ^{B, c}
Dondurma	428,6 ± 22,6 ^{A, a}	290,3 ± 3,5 ^{A, c}	359,0 ± 1,9 ^{A, b}	227,1 ± 10,8 ^{A, d}

¹⁷Bu tablolarda sunulan veriler üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde sırasıyla 100 gram numune başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) ve rutin eşdeğeri (RE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve sütunlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.15. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuğunda toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde içeriklerinde meydana gelen değişimler¹⁸ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Toplam flavonoid madde (mg RE/100 g)				
Kabuk	182,9 ± 19,4 ^{A, a}	130,5 ± 6,5 ^{A, b}	129,8 ± 12,1 ^{A, b}	111,5 ± 12,2 ^{A, b}
Haşlama	34,3 ± 0,2 ^{C, a}	32,8 ± 3,4 ^{C, a}	33,3 ± 0,4 ^{C, a}	21,9 ± 1,9 ^{B, b}
¼ Dilimleme	97,8 ± 8,3 ^{B, a}	61,3 ± 5,2 ^{B, c}	82,8 ± 1,1 ^{B, b}	20,1 ± 0,6 ^{B, d}
Dondurma	7,7 ± 0,6 ^{C, a}	6,7 ± 1,8 ^{D, a}	6,5 ± 1,1 ^{D, a}	9,5 ± 1,0 ^{B, a}

Çizelge 4.16. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
CUPRAC (mg TE/100 g)				
Kabuk	299,1 ± 17,6 ^{A, b}	334,9 ± 22,6 ^{A, b}	452,7 ± 39,8 ^{A, a}	359,9 ± 34,8 ^{A, b}
Haşlama	65,2 ± 3,1 ^{D, c}	68,6 ± 2,7 ^{D, bc}	88,4 ± 2,6 ^{C, a}	77,0 ± 7,1 ^{C, b}
¼ Dilimleme	237,6 ± 11,6 ^{B, a}	165,2 ± 7,3 ^{B, c}	203,6 ± 15,2 ^{B, b}	164,5 ± 5,1 ^{B, c}
Dondurma	127,0 ± 0,3 ^{C, a}	114,2 ± 12,6 ^{C, a}	129,4 ± 13,3 ^{C, a}	128,1 ± 9,5 ^{B, a}
FRAP (mg TE/100 g)				
Kabuk	69,2 ± 1,0 ^{A, c}	89,8 ± 8,0 ^{A, b}	115,6 ± 1,3 ^{A, a}	84,0 ± 3,7 ^{A, b}
Haşlama	23,9 ± 0,5 ^{D, d}	29,5 ± 0,7 ^{C, b}	37,3 ± 0,4 ^{C, a}	27,1 ± 1,6 ^{C, c}
¼ Dilimleme	58,9 ± 1,8 ^{B, c}	71,0 ± 4,0 ^{B, b}	79,0 ± 1,8 ^{B, a}	62,3 ± 1,8 ^{B, c}
Dondurma	29,6 ± 0,6 ^{C, a}	23,3 ± 1,0 ^{C, b}	23,4 ± 1,4 ^{D, b}	23,4 ± 4,0 ^{C, b}

¹⁸Bu tablolarda sunulan veriler üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasını içermektedir. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde sırasıyla 100 gram numune başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) ve rutin eşdeğeri (RE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve sütunlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.16. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler¹⁹ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
DPPH (mg TE/100 g)				
Kabuk	60,2 ± 7,0 ^{B, c}	79,8 ± 3,8 ^{A, b}	97,6 ± 3,3 ^{A, a}	72,8 ± 5,7 ^{A, bc}
Haşlama	19,8 ± 1,2 ^{D, c}	27,0 ± 0,8 ^{D, b}	33,9 ± 1,6 ^{D, a}	24,4 ± 3,0 ^{C, bc}
¼ Dilimleme	87,2 ± 1,9 ^{A, a}	63,2 ± 2,0 ^{B, c}	68,3 ± 1,3 ^{B, b}	59,4 ± 2,3 ^{AB, c}
Dondurma	43,1 ± 3,3 ^{C, a}	47,5 ± 5,6 ^{C, a}	50,4 ± 6,9 ^{C, a}	50,0 ± 8,6 ^{B, a}

Çizelge 4.17. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
CUPRAC (mg TE/100 g)				
Kabuk	482,2 ± 7,6 ^{A, a}	295,3 ± 15,1 ^{B, c}	352,0 ± 7,3 ^{A, b}	268,1 ± 19,6 ^{A, c}
Haşlama	133,0 ± 10,2 ^{C, a}	92,7 ± 10,6 ^{C, bc}	112,1 ± 4,5 ^{C, ab}	73,8 ± 5,9 ^{B, c}
¼ Dilimleme	200,2 ± 16,7 ^{B, a}	112,6 ± 13,0 ^{C, b}	143,0 ± 11,8 ^{B, b}	72,6 ± 2,5 ^{B, c}
Dondurma	478,3 ± 7,4 ^{A, a}	321,9 ± 20,1 ^{A, c}	364,6 ± 15,0 ^{A, b}	252,1 ± 18,1 ^{A, d}
FRAP (mg TE/100 g)				
Kabuk	118,1 ± 4,0 ^{A, a}	77,3 ± 0,8 ^{B, c}	84,8 ± 1,2 ^{B, b}	58,0 ± 3,7 ^{B, d}
Haşlama	32,6 ± 0,6 ^{C, a}	24,2 ± 0,6 ^{D, c}	26,2 ± 0,2 ^{D, b}	19,2 ± 0,6 ^{D, d}
¼ Dilimleme	93,3 ± 4,2 ^{B, a}	58,3 ± 2,7 ^{C, c}	71,7 ± 2,4 ^{C, b}	47,7 ± 0,6 ^{C, d}
Dondurma	121,1 ± 2,7 ^{A, a}	89,9 ± 0,9 ^{A, b}	99,5 ± 8,5 ^{A, b}	69,2 ± 0,8 ^{A, c}

¹⁹Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasının içermektedir. Toplam antioksidan kapasite 100 gram numune başına Trolox® eşdeğeri (TE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları ifade etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.17. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuklarında toplam antioksidan kapasitede meydana gelen değişimler²⁰ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
DPPH (mg TE/100 g)				
Kabuk	112,2 ± 11,1 ^{A, a}	81,3 ± 3,0 ^{A, b}	91,1 ± 7,8 ^{A, b}	79,5 ± 7,4 ^{A, b}
Haşlama	26,4 ± 0,4 ^{C, a}	22,4 ± 0,3 ^{C, ab}	25,8 ± 3,8 ^{C, a}	18,9 ± 1,5 ^{C, b}
¼ Dilimleme	71,5 ± 7,8 ^{B, a}	52,1 ± 9,4 ^{B, b}	62,6 ± 7,9 ^{B, ab}	50,8 ± 0,3 ^{B, b}
Dondurma	78,8 ± 3,2 ^{B, a}	56,4 ± 4,7 ^{B, b}	71,7 ± 3,8 ^{B, a}	48,5 ± 1,6 ^{B, b}

Haşlama işlemi, sindirilmemiş portakal kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitesini arttırmasına rağmen, bu artışlar genellikle istatistiksel olarak anlamlı değildir ($P > 0,05$). Benzer şekilde, haşlama *in vitro* gastrointestinal sindirimden sonra portakal kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitesi üzerinde önemli bir fark yaratmamıştır ($P > 0,05$) (Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15). Ayrıca, hem *in vitro* gastrointestinal sindirimin tamamlanmasından önce hem de tamamlandıktan sonra limon kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitesi haşlama işlemi ile önemli ölçüde azalmıştır (sırasıyla %28–39 ve %13–33) ($P < 0,05$). Haşlama suyunun yüksek sıcaklığı muhtemelen hücre duvarlarının ve polifenollerin bozulmasına neden olarak bunların haşlama suyuna salınmasına neden olabilmektedir (Irondi ve ark. 2017). Diğer bazı çalışmalarda da meyve ve sebzelerin haşlanmasından sonra polifenollerde azalma olduğu bildirilmiştir (Richter Reis 2023).

²⁰Bu tabloda sunulan veriler, üç bağımsız serinin ortalama değerleri ± standart sapmasının içermektedir. Toplam antioksidan kapasite 100 gram numune başına Trolox® eşdeğeri (TE) olarak ifade edilmektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları ifade etmektedir ($P < 0,05$).

Haşlamayı takiben uygulanan kesme işlemi, *in vitro* gastrointestinal sindirimden önce ve sonra portakal ve limon kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasitelerini arttırmıştır. Özellikle sindirilmemiş ve haşlanmış kabuklar, kesme işleminden sonra önemli ölçüde daha yüksek seviyelerde toplam fenolik madde içeriğine ve antioksidan kapasiteye sahiptirler (%10–35) ($P < 0,05$) (Çizelge 4.14–4.17). Kesme işleminin hücre duvarlarını parçalayarak ve biyoaktif bileşikler ile lif dokuları arasındaki bağ kuvvetlerini zayıflatarak gıda biyoaktif bileşiklerinin ekstraksiyonunu iyileştirebileceği bildirilmiştir (Jafari ve Çapanoğlu 2022).

Haşlama ve kesme işlemlerinden sonra dondurma işleminin uygulanması, sindirilmemiş turunçgil kabukları için daha düşük seviyelerde toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite içeriği ile sonuçlanmıştır (%12–32). *In vitro* gastrointestinal sindirimden sonra, donmuş ve donmamış portakal kabuklarının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite içerikleri arasında önemli bir fark bulunmazken ($P > 0,05$), limon kabuklarının donma sonrası toplam fenolik madde ve toplam antioksidan kapasitelerinde önemli ölçüde azalma tespit edilmiştir ($P < 0,05$) (%30–37) (Çizelge 4.14–4.17). Polifenollerin miktarındaki azalma, donma nedeniyle parçalayıcı oksidoredüktaz enzimlerinin daha yüksek salınımı ile ilişkili olabilmektedir (Jafari ve Çapanoğlu 2022). Polifenol seviyeleri tek başına dondurma prosedüründen olumsuz etkilenmiş olsa da toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite biyoerişilebilirliği dondurulmuş turunçgil kabuklarında (sırasıyla %33–111, %4–8 ve %28–119), işlenmemiş kabuklarla (sırasıyla %33–110, %4 ve %42–103) benzerdir. Bu nedenle bu sonuçlar, turunçgil kabuklarının endüstriyel olarak dondurulmasının toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antioksidan kapasite biyoerişilebilirliğini korumaya yardımcı olabileceğini düşündürmektedir. Endüstriyel dondurma işlemine tabi tutulan çileklerde toplam fenolik madde biyoerişilebilirliği için de benzer bulgular bildirilmiştir (Kamiloğlu 2019a).

4.3.2. Flavonoidler

Portakal ve limon kabuklarının UPLC-ESI-MS/MS ile analizi sonucunda beş ana flavonoid tanımlanmıştır (Çizelge 4.18). Tanımlanan flavonoidlerden üçü flavanonlara

(eriositrin, narirutin ve hesperidin) aittir. Eriositrin sadece limon kabuğunda tespit edilirken, narirutin sadece portakal kabuğunda bulunmaktadır. Hesperidin ise hem portakal hem de limon kabuğunda bulunmaktadır. Flavanonların yanı sıra, bir flavonol olan rutin her iki turunçgil kabuğunda da tespit edilirken, bir flavon olan diosmin sadece limon kabuğunda mevcuttur. Flavonoidler, MS verilerini, parçalanma modelini analiz ederek ve mevcut literatür verileriyle karşılaştırarak negatif modda tanımlanmıştır (Goh ve ark. 2021; Gómez-Mejía ve ark. 2023; Kalogiouri ve ark. 2022; Leo ve ark. 2022; Razola-Díaz ve ark. 2023; Zhao ve ark. 2019).

Endüstriyel haşlama, kesme ve dondurma işlemlerinin portakal ve limon kabuklarındaki flavonoidlerin biyoerişilebilirliğinde meydana getirdikleri değişiklikler sırasıyla Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de verilmiştir. Sindirilmemiş portakal kabukları için, toplam flavonoidlerin %50–74’ünü oluşturan baskın flavonoid hesperidin olarak belirlenirken, sindirilmemiş limon kabukları için toplam flavonoidlerin %59–67’sini temsil eden baskın flavonoid eriositrindir. Bu bulgular portakal ve limon kabuklarında hesperidin ve eriositrinin ana flavonoidler olduğunu bildiren önceki çalışmalarla uyumludur (Alasalvar ve ark. 2023; Martínez-Navarrete ve ark. 2023). Ağız sindiriminden sonra, sindirilmemiş numunelere kıyasla daha düşük flavonoid seviyeleri elde edilirken, mide sindirimini takiben flavonoid salınımı artmıştır. Bağırsak sindirimi genellikle limon kabuklarının flavonoid seviyelerini arttırmıştır. Bu gözlem, spektrofotometrik toplam flavonoid madde içeriği testi kullanılarak elde edilen sonuçlarla çelişmektedir. Alüminyum klorür içeren spektrofotometrik toplam flavonoid madde içeriği testinin sadece flavonoller ve C-5 hidroksil grubuna sahip flavonları tespit edebildiği ve turunçgil meyvelerinde toplam flavonoid madde tayini için yetersiz kaldığı bildirilmiştir (Huang ve ark. 2018). Öte yandan, portakal kabuğu flavonoidlerinin seviyesi mide sindirimine kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. Bu bulgu kısmen flavonoidlerin alkali çözeltide kalkonlara dönüşmesiyle açıklanabilmektedir (Fernández-Fernández ve ark. 2021).

Çizelge 4.18. UPLC-ESI-MS/MS kullanılarak portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuklarında ve limon (*Citrus limon* L.) kabuklarında saptanan başlıca polifenollerin tanımlanması

Tutulma zamanı (dk)	Kütle (m/z)	Diğer iyonlar (m/z)	Tanımlama	Portakal (<i>Citrus sinensis</i> L.)	Limon (<i>Citrus paradisi</i> L.)	Referans
Fenolik asitler						
1,741	(-) 168,90	125,10; 79,0	Gallik asit	X		Leo ve ark. 2022
2,010	(-) 353,10	191,10; 110,90	Klorojenik asit	X		Zhao ve ark. 2019
2,670	(-) 178,80	135,10; 89,20	Kafeik asit	X	X	Gómez-Mejía ve ark. 2023; Zhao ve ark. 2019
3,794	(-)192,90	178,10; 134,10	Ferulik asit	X		Goh ve ark. 2021, Leo ve ark. 2022; Zhao ve ark. 2019
Flavonoidler						
2,909	(-) 595,30	287,10; 135,10	Eriositrin		X	Sanches ve ark. 2022
3,102	(-) 609,10	300,00; 271,10	Rutin	X	X	Goh ve ark. 2021; Gómez-Mejía ve ark. 2023; Kalogiouri ve ark. 2022; Zhao ve ark. 2019
3,585	(-) 579,30	271,10; 151,10	Narirutin	X		Goh ve ark. 2021; Leo ve ark. 2022; Razola-Diaz ve ark. 2023
3,889	(-) 609,10	463,10; 301,10	Diosmin		X	Kalogiouri ve ark. 2022; Sanches ve ark. 2022
3,913	(-) 609,00	303,10; 301,10	Hesperidin	X	X	Goh ve ark. 2021; Gómez-Mejía ve ark. 2023; Leo ve ark. 2022; Razola-Diaz ve ark. 2023; Sanches ve ark. 2022; Zhao ve ark. 2019

Haşlama, *in vitro* gastrointestinal sindirimden hem önce hem de sonra portakal kabuklarındaki ana flavonoidlerin, yani hesperidin ve narirutin seviyelerini arttırmıştır. Bu artışlar özellikle narirutin için istatistiksel olarak anlamlıdır (%39–82) ($P < 0,05$) (Çizelge 4.19). Öte yandan, haşlanmış limon kabuklarındaki ana flavonoidlerin seviyeleri, yani eriositrin ve hesperidin, sindirilmemiş numunelere kıyasla düşüktür (%25–27). Bununla birlikte, *in vitro* gastrointestinal sindirimden sonra, haşlanmış limon kabukları için daha yüksek seviyelerde flavonoidler elde edilmiştir (%54–146) ($P < 0,05$) (Çizelge 4.20). Haşlama sırasında uygulanan ısı işlemi, limon kabuğunun hücre duvarlarını tahrip etmekte ve *in vitro* gastrointestinal sindirim sırasında flavonoidlerin salınımını kolaylaştırmaktadır.

Haşlamadan sonra kesme işleminin uygulanması genellikle sindirilmemiş turuncğil kabuklarının flavonoid içeriği üzerinde önemli bir etkiye neden olmazken, *in vitro* gastrointestinal sindirimi takiben flavonoid seviyeleri portakal kabuğunda rutin hariç önemli ölçüde azalmıştır (%23–62) ($P < 0,05$) (Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.22). Kesme işlemi oksidasyona ve dolayısıyla *in vitro* gastrointestinal sindirim sırasında flavonoidlerin kaybına yol açmıştır. Bu mekanik süreç, enzim aktivitesini de etkileyerek bazı aktif maddelerin dönüşümüne yol açabilmektedir (Jafari ve Çapanoğlu 2022).

Haşlama ve kesme işlemlerini takiben gerçekleştirilen dondurma işlemi, *in vitro* gastrointestinal sindirim öncesi ve sindirim sonrasında portakal kabuklarının flavonoid düzeylerini azalmıştır (%50'ye kadar) (Çizelge 4.19). Ancak limon kabukları için dondurma işlemi öncesi ve sonrası alınan örneklerin flavonoid seviyeleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır (Çizelge 4.20). Ayrıca, genel olarak donmuş limonlardan elde edilen flavonoidlerin biyoerişilebilirliğinin, işlenmemiş kabuklardan daha yüksek olduğu bulunmuştur (sırasıyla %40–72 ve %32–98). Dondurma, buz kristallerinin oluşumu nedeniyle gıda matrisine zarar vermektedir ve bu matris değişiklikleri hücre duvarı maserasyonuna neden olarak muhtemelen *in vitro* gastrointestinal sindirim sırasında flavonoidlerin ekstrakte edilebilirliğini arttırmıştır (Kamiloğlu 2019a). Öte yandan, donmuş portakal kabuklarından elde edilen flavonoidlerin biyoerişilebilirliği genellikle işlenmemiş kabuklardan daha düşüktür (sırasıyla %9–19 ve %9–29). Portakal ve limon kabukları arasında gözlenen farklılıkların nedeninin limon kabuklarının portakal kabuklarına kıyasla daha yüksek

seviyelerde suda çözünür pektin (sırasıyla %31,6 ve 24,7 mg/g) içermesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir (Wang ve ark. 2008). Çözünür diyet lifinin (ör: pektin) varlığının, *in vitro* gastrointestinal sindirim sırasında flavonoidlerin korunmasını olumlu yönde etkileyebileceği bilinmektedir (Kamiloğlu ve ark. 2021).

Çizelge 4.19. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuğundaki flavonoidlerde meydana gelen değişimler²¹

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Rutin (mg/kg)				
Kabuk	63,8 ± 3,7 ^{A, a}	20,1 ± 1,7 ^{B, d}	49,2 ± 0,03 ^{A, b}	35,3 ± 0,4 ^{A, c}
Haşlama	12,5 ± 0,2 ^{C, b}	10,2 ± 0,2 ^{C, b}	33,4 ± 7,8 ^{B, a}	31,0 ± 5,4 ^{A, a}
¼ Dilimleme	45,5 ± 1,7 ^{B, a}	46,0 ± 1,2 ^{A, a}	39,1 ± 6,7 ^{AB, a}	42,0 ± 1,8 ^{A, a}
Dondurma	5,7 ± 0,2 ^{D, b}	2,8 ± 0,3 ^{D, d}	8,6 ± 0,2 ^{C, a}	4,3 ± 0,7 ^{D, c}
Narirutin (mg/kg)				
Kabuk	543,7 ± 10,9 ^{A, b}	991,0 ± 9,3 ^{A, a}	424,2 ± 0,7 ^{A, c}	318,7 ± 1,7 ^{AB, d}
Haşlama	118,9 ± 1,0 ^{D, c}	380,5 ± 4,2 ^{B, a}	269,2 ± 26,1 ^{C, b}	230,7 ± 39,9 ^{B, b}
¼ Dilimleme	338,8 ± 24,0 ^{B, b}	939,5 ± 57,7 ^{A, a}	340,4 ± 38,8 ^{B, b}	330,7 ± 53,9 ^{A, b}
Dondurma	159,6 ± 10,5 ^{C, b}	222,4 ± 23,5 ^{D, a}	96,9 ± 2,6 ^{D, c}	59,0 ± 9,9 ^{C, d}
Hesperidin (mg/kg)				
Kabuk	988,9 ± 24,7 ^{A, a}	991,8 ± 8,7 ^{A, a}	1023,5 ± 1,7 ^{A, a}	990,9 ± 28,7 ^{A, a}
Haşlama	84,8 ± 18,8 ^{C, b}	230,8 ± 2,5 ^{C, a}	326,2 ± 72,8 ^{B, a}	269,7 ± 45,9 ^{B, a}
¼ Dilimleme	172,3 ± 9,7 ^{B, b}	476,3 ± 112,9 ^{B, a}	316,3 ± 60,7 ^{B, ab}	341,2 ± 66,7 ^{B, ab}
Dondurma	135,7 ± 6,5 ^{B, ab}	153,7 ± 16,1 ^{C, a}	117,7 ± 3,0 ^{C, b}	85,3 ± 14,7 ^{C, c}

²¹Bu tabloda sunulan veriler üç bağımsız serinin ortalama ± standart sapmasını içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.20. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuğundaki flavanoidlerde meydana gelen değişimler²²

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Eriositrin (mg/kg)				
Kabuk	1254,6 ± 3,4 ^{A, a}	920,4 ± 0,5 ^{B, b}	902,1 ± 100,7 ^{B, b}	881,5 ± 147,7 ^{B, b}
Haşlama	196,8 ± 36,4 ^{C, c}	385,5 ± 86,7 ^{C, bc}	743,3 ± 26,2 ^{C, a}	563,7 ± 116,5 ^{C, ab}
¼ Dilimleme	884,4 ± 12,4 ^{B, b}	933,0 ± 12,3 ^{B, a}	908,2 ± 12,4 ^{B, ab}	514,6 ± 12,1 ^{C, c}
Dondurma	1225,9 ± 4,8 ^{A, b}	1888,9 ± 170,7 ^{A, a}	1781,1 ± 0,6 ^{A, a}	1518,0 ± 26,2 ^{A, a}
Rutin (mg/kg)				
Kabuk	98,9 ± 0,1 ^{A, a}	100,4 ± 0,5 ^{B, a}	81,8 ± 7,1 ^{B, a}	99,1 ± 17,0 ^{B, a}
Haşlama	19,0 ± 3,8 ^{D, c}	47,1 ± 8,1 ^{D, b}	81,5 ± 2,5 ^{B, a}	80,9 ± 9,9 ^{B, a}
¼ Dilimleme	75,0 ± 1,8 ^{C, a}	78,6 ± 1,7 ^{C, a}	74,9 ± 1,8 ^{B, a}	42,0 ± 1,5 ^{C, b}
Dondurma	91,5 ± 0,3 ^{B, c}	180,7 ± 14,1 ^{A, a}	139,7 ± 0,1 ^{A, b}	126,0 ± 2,3 ^{A, b}
Diosmin (mg/kg)				
Kabuk	26,4 ± 0,01 ^{A, ab}	32,7 ± 0,4 ^{A, a}	18,6 ± 2,8 ^{A, c}	23,3 ± 4,1 ^{A, bc}
Haşlama	9,0 ± 1,3 ^{C, b}	19,2 ± 1,9 ^{B, a}	19,0 ± 0,6 ^{A, a}	20,2 ± 1,4 ^{A, a}
¼ Dilimleme	15,7 ± 0,1 ^{B, a}	11,8 ± 0,1 ^{D, b}	7,8 ± 0,1 ^{B, c}	3,9 ± 0,1 ^{B, d}
Dondurma	8,5 ± 0,2 ^{C, b}	15,3 ± 1,0 ^{C, a}	9,0 ± 0,2 ^{B, b}	9,3 ± 0,2 ^{B, b}
Hesperidin (mg/kg)				
Kabuk	667,6 ± 1,0 ^{A, a}	503,0 ± 0,7 ^{B, b}	404,4 ± 74,3 ^{AB, bc}	317,0 ± 54,2 ^{B, c}
Haşlama	129,5 ± 16,6 ^{D, a}	258,1 ± 21,9 ^{C, b}	324,1 ± 10,0 ^{BC, a}	282,3 ± 24,7 ^{B, ab}
¼ Dilimleme	413,7 ± 1,4 ^{C, a}	359,6 ± 9,6 ^{B, a}	234,6 ± 0,8 ^{C, b}	323,8 ± 88,4 ^{B, ab}
Dondurma	518,8 ± 2,2 ^{B, b}	1274,5 ± 120,6 ^{A, a}	489,8 ± 0,6 ^{A, b}	529,5 ± 9,3 ^{A, b}

²²Bu tabloda sunulan veriler üç bağımsız serinin ortalama ± standart sapmasını içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

4.3.3. Fenolik asitler

Negatif modda UPLC-ESI-MS/MS kullanılarak portakal ve limon kabuklarında dört ana fenolik asit tanımlanmıştır (Çizelge 4.18) (EK 13). Tanımlanan fenolik asitlerden klorojenik, kafeik ve ferulik asit olmak üzere üçü hidroksisinamik asitlerin, gallik asit ise hidroksibenzoik asitlerin bir üyesidir. Dört fenolik asidin tamamı portakal kabuğunda bulunurken, limon kabuğu sadece kafeik asit içermektedir. Portakal ve limon kabuklarında tanımlanan fenolik asitler, daha önce literatürde bildirilenlerle uyumludur (Goh ve ark. 2021; Gómez-Mejía ve ark. 2023; Zhao ve ark. 2019).

Endüstriyel haşlama, kesme ve dondurma işlemlerinin portakal ve limon kabuklarındaki fenolik asitlerin biyoerişilebilirliğinde meydana getirdikleri değişiklikler sırasıyla Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de verilmiştir. Sindirilmemiş ve işlenmemiş portakal kabukları için klorojenik asit, literatürde bildirilen bulguları doğrulayacak şekilde toplam fenolik asitlerin %50’sini oluşturan baskın bileşik olarak belirlenmiştir (Athanasiadis ve ark. 2022). Birkaç istisna dışında, fenolik asitlerin sindirimi sırasında flavonoidlere benzer bir eğilim görülmüştür. Genel olarak, ağız sindiriminden sonra gözlemlenen düşük fenolik asit seviyeleri, mide sindirimi ile artmış ve bağırsak sindiriminde sırasıyla portakal ve limon kabuklarında klorojenik ve kafeik asit seviyeleri daha da artmıştır ($P < 0,05$).

Spektrofotometrik analiz sonuçlarında olduğu gibi haşlama işlemi sindirilmemiş portakal kabukları için fenolik asit seviyelerini arttırmıştır (%10–79) ($P < 0,05$), oysa haşlanmış ve işlenmemiş portakal kabukları arasında *in vitro* gastrointestinal sindirimden sonra istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir ($P > 0,05$) (Çizelge 4.21). Haşlamanın limon kabuğu fenolik asitleri üzerindeki etkisi flavonoidler için gözlemlenene benzer şekildedir. Sindirilmemiş haşlanmış limon kabuklarındaki kafeik asit seviyesi işlenmemiş limon kabuklarındaki kafeik asit seviyesinden daha düşüktür (%14) ($P < 0,05$). Haşlanmış limon kabuklarında *in vitro* gastrointestinal sindirimden sonra daha yüksek (%56) kafeik asit elde edilmiştir ($P < 0,05$) (Çizelge 4.22). Yukarıda belirtildiği gibi haşlama işlemi sırasında ısıl işlemin uygulanması, *in vitro* gastrointestinal sindirim sırasında hücre duvarına bağlı fenolik asitlerin salınmasına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Haşlamadan sonra uygulanan kesme işlemi, portakal kabuklarının klorojenik asit içeriği dışında, sindirilmemiş turunçgil kabuklarının fenolik asit düzeylerini önemli ölçüde azaltmıştır (%7–25) ($P < 0,05$). Öte yandan, *in vitro* gastrointestinal sindirim sonrasında, kesilmiş ve kesilmemiş turunçgil kabuklarının fenolik asit seviyeleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir ($P > 0,05$) (Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22).

Çizelge 4.21. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Gallik asit (mg/kg)				
Kabuk	31,7 ± 0,7 ^{A, c}	37,0 ± 3,2 ^{A, b}	27,6 ± 0,1 ^{A, c}	45,2 ± 0,2 ^{B, a}
Haşlama	8,8 ± 1,0 ^{C, b}	14,3 ± 1,7 ^{C, b}	17,0 ± 3,8 ^{B, b}	40,6 ± 7,1 ^{B, a}
¼ Dilimleme	22,4 ± 1,3 ^{B, b}	26,5 ± 0,6 ^{B, b}	27,6 ± 4,9 ^{A, b}	64,1 ± 0,8 ^{A, a}
Dondurma	8,4 ± 0,5 ^{C, b}	9,0 ± 1,2 ^{D, ab}	7,8 ± 0,2 ^{C, b}	11,0 ± 1,0 ^{C, a}
Klorojenik asit (mg/kg)				
Kabuk	112,3 ± 2,3 ^{A, c}	123,9 ± 1,5 ^{A, b}	137,4 ± 0,4 ^{A, a}	86,4 ± 0,2 ^{A, d}
Haşlama	23,1 ± 1,3 ^{C, c}	62,1 ± 0,9 ^{B, b}	118,2 ± 18,9 ^{A, a}	88,9 ± 15,1 ^{A, ab}
¼ Dilimleme	5,5 ± 0,4 ^{D, a}	9,0 ± 2,8 ^{D, a}	10,2 ± 1,9 ^{C, a}	8,1 ± 1,6 ^{B, a}
Dondurma	39,8 ± 1,6 ^{B, a}	39,0 ± 4,4 ^{C, a}	40,6 ± 1,2 ^{B, a}	22,3 ± 1,9 ^{B, b}
Kafeik asit (mg/kg)				
Kabuk	20,3 ± 0,4 ^{A, d}	36,3 ± 0,2 ^{A, a}	32,5 ± 0,1 ^{A, b}	24,4 ± 0,9 ^{AB, c}
Haşlama	3,7 ± 0,1 ^{C, a}	20,2 ± 0,3 ^{B, b}	33,6 ± 6,7 ^{A, a}	19,7 ± 3,4 ^{B, b}
¼ Dilimleme	10,1 ± 0,6 ^{B, c}	39,3 ± 1,9 ^{A, a}	36,7 ± 3,1 ^{A, a}	26,5 ± 3,1 ^{A, b}
Dondurma	9,8 ± 1,7 ^{B, ab}	13,6 ± 1,7 ^{C, a}	11,4 ± 2,8 ^{B, ab}	8,2 ± 1,4 ^{C, b}

Çizelge 4.21. *In vitro* sindirim sırasında portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler²³ (devam)

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Ferulik asit (mg/kg)				
Kabuk	61,8 ± 2,5 A, c	92,3 ± 1,1 A, a	86,2 ± 0,1 A, b	51,5 ± 0,7 A, d
Haşlama	6,4 ± 1,0 D, c	40,8 ± 0,4 C, b	69,9 ± 15,7 A, a	50,1 ± 8,6 A, ab
¼ Dilimleme	30,9 ± 2,4 B, b	77,4 ± 1,0 B, a	79,1 ± 16,8 A, a	23,6 ± 1,0 A, a
Dondurma	23,6 ± 1,0 C, a	23,3 ± 2,4 D, a	23,8 ± 0,5 B, a	11,7 ± 2,1 B, b

Haşlama ve kesme adımlarından sonra gerçekleştirilen dondurma işlemi, portakal kabuklarının gallik asit içeriği dışında hem *in vitro* gastrointestinal sindirimden önce ve hem de sonra turunçgil kabuklarının fenolik asit içeriğini azaltmıştır (%25–60) (Çizelge 4.21). Flavonoidler için elde edilen sonuçları doğrulayarak, portakal kabuğu fenolik asitlerinin biyorişilebilirliğinin genel olarak donmuş kabuklarda işlenmemiş kabuklara kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur (sırasıyla %23–34 ve %27–49). Öte yandan, donmuş limon kabuklarının işlenmemiş kabuklara kıyasla kafeik asit biyorişilebilirliği daha yüksektir (sırasıyla %118 ve %92).

Çizelge 4.22. *In vitro* sindirim sırasında limon (*Citrus limon* L.) kabuğunda fenolik asitlerde meydana gelen değişimler²⁴

Örnek	Sindirilmemiş	Ağız	Mide	İnce bağırsak
Kafeik asit (mg/kg)				
Kabuk	52,6 ± 0,4 A, a	45,2 ± 0,1 B, b	36,9 ± 0,6 B, c	24,1 ± 4,2 A, d
Haşlama	8,1 ± 1,4 C, a	17,7 ± 3,5 C, b	34,1 ± 1,6 B, a	14,8 ± 2,7 B, b
¼ Dilimleme	21,3 ± 4,2 B, a	23,0 ± 3,0 C, a	21,0 ± 5,0 C, a	10,6 ± 2,5 B, b
Dondurma	48,5 ± 0,01 A, b	75,6 ± 7,5 A, a	70,5 ± 0,1 A, a	28,5 ± 0,5 A, c

²³, ²⁴Bu tabloda sunulan veriler üç bağımsız serinin ortalama ± standart sapmasını içermektedir. Sütunlardaki farklı büyük harfler ve satırlardaki küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları temsil etmektedir ($P < 0,05$).

5. SONUÇ

Dondurma işlemi ürünlerin kolayca ve uzun süre saklanabilmesine olanak vermektedir. Ayrıca elde edilen atıkların değerlendirilmesi de önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda analizi yapılan portakal, mandalina, limon ve greyfurt örneklerinin endüstriyel ölçekte dondurulması neticesinde biyoerişilebilir polifenollerin korunduğu ya da arttığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlarda genel olarak taze ve donuk olan portakal, mandalina, limon ve greyfurtta kabuk kısmının fenolik asit ve flavonoidler açısından zengin olduğu sonucu dikkat çekmektedir. Bu yüzden ürünlerin işlenmesi sonucu ayrılan kabukların sindirim sonrasında bile fenolik asit ve flavonoidler açısından zengin bir yan ürün olmasından kaynaklı olarak bu kabukların atık olarak değil endüstride değerlendirilmesine ışık tutulmaktadır. Bu çalışma analizi yapılan meyvelerin antioksidan kapasite değerlerinin yüksekliğinden dolayı bu meyvelerin sağlık açısından önemini de ortaya koymaktadır. Öte yandan, bu çalışma kapsamında portakal, mandalina, limon ve greyfurtların yalnızca dondurma işlemi sırasında polifenollerinin biyoerişilebilirliği üzerine olan etkisi değerlendirilmiş olup optimum biyoerişilebilirlik koşullarının oluşturulması için soğuk depolama süresince de polifenollerde meydana gelen değişimlerin incelenmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada taze ve dondurulmuş portakal, mandalina, limon ve greyfurt kullanılarak *in vitro* gastrointestinal sindirim modellerinin kullanılması ucuz, pratik ve bir ekipman gerektirmeden uygulanmasından dolayı biyoerişilebilirliğin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat ileride yapılacak olan çalışmalarda daha tutarlı ve daha verimli sonuçların elde edilebilmesi için bu *in vitro* sindirim simülasyonlarına kalın bağırsakta gerçekleşen mikrobiyal sindirim simülasyonunun eklenmesi önerilmektedir. Elde edilen sonuçlara kalın bağırsak sindiriminin de eklenmesiyle klinik çalışmalarda daha uygun sonuçların elde edileceği düşünülmektedir. Ayrıca, dondurma işleminin portakal, mandalina, limon ve greyfurt polifenollerinin biyoerişilebilirliğine olan etkisinin tam olarak anlaşılabilmesi ve daha tutarlı sonuçların elde edilebilmesi için *in vivo* araştırmalara da ihtiyaç duyulduğu gerçeği yadsınamaz.

KAYNAKLAR

- Afifi, S.M., Kabbash, E.M., Berger, R.G., Krings, U., & Esatbeyoğlu, T. (2023) Comparative Untargeted Metabolic Profiling of Different Parts of Citrus sinensis Fruits via Liquid Chromatography–Mass Spectrometry Coupled with Multivariate Data Analyses to Unravel Authenticity. *Foods*, 12, 579. <https://doi.org/10.3390/foods12030579>.
- Alanis-Garza, P.A., Becerra-Moreno, A., Mora-Nieves, J.L., Mora-Mora, J.P., & Jacobo-Velazquez, D. A. (2015). Effect of industrial freezing on the stability of chemopreventive compounds in broccoli. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 66(3), 282-288. <https://doi.org/10.3109/09637486.2015.1007451>.
- Alasalvar, H., Kaya, M., Berktaş, S., Başığit, B., & Çam, M. (2023) Pressurised hot water extraction of phenolic compounds with a focus on eriocitrin and hesperidin from lemon peel. *International Journal Food Science Technology*, 58, 2060–2066. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15925>.
- Alminger, M., Aura, A.M., Bohn, T., Dufour, C., El, S., Gomes, A., Karakaya, S., Martinez-Cuesta, M., McDougall, G., & Requena, T. (2014). *In vitro* models for studying secondary plant metabolite digestion and bioaccessibility. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(4), 413-436. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12081>.
- Alwazeer, D., Elnasanelkasim, M.A., Çiçek, S., Engin, T., Çiğdem, A., & Karaoğlu, E. (2023) Comparative study of phytochemical extraction using hydrogen-rich water and supercritical fluid extraction methods. *Process Biochemistry*, 128, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2023.01.022>.
- Andrade Barreto, S.M., Martins da Silva, A.B., Prudêncio Dutra M da, C., Costa Bastos, D., de Brito Araújo Carvalho, A.J., Cardoso Viana, A., Narain, N., & dos Santos Lima, M. (2023) Effect of commercial yeasts (*Saccharomyces cerevisiae*) on fermentation metabolites, phenolic compounds, and bioaccessibility of Brazilian fermented oranges. *Food Chemistry*, 408, 135121. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135121>.
- Anticon, M., Lopez-Malo, D., Frigola, A., Esteve, M.J., & Blesa, J. (2022) Comprehensive analysis of polyphenols from hybrid Mandarin peels by SPE and HPLC-UV. *LWT*, 165, 113770. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113770>.
- Antolovich, M., Prenzler, P.D., Patsalides, E., McDonald, S., & Robards, K. (2002). Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127(1), 183-198. <https://doi.org/10.1039/B009171P>.
- Anwer, M. K., Al-Shdefat, R., Jamil, S., Alam, P. & Abdel-Kader, M. S., & Shakeel, F. (2014). Solubility of bioactive compound hesperidin in six pure solvents at (298.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(6), 2065-2069. <https://doi.org/10.1021/je500206w>.

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Karademir, S.E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7970-7981. <https://doi.org/10.1021/jf048741x>.

Apak, R., Özyürek, M., Güçlü, K., & Çapanoğlu, E. (2016a). Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(5), 997-1027. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739>.

Apak, R., Özyürek, M., Güçlü, K., & Çapanoğlu, E. (2016b). Antioxidant activity/capacity measurement. 2. Hydrogen atom transfer (HAT)-based, mixed-mode (electron transfer (ET)/HAT), and lipid peroxidation assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(5), 1028-1045. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04743>.

Arilla, E., Martínez-Monzó, J., Codoñer-Franch, P., García-Segovia, P., & Igual, M. (2022) Stability of vitamin C, carotenoids, phenols, and antioxidant capacity of pasteurised orange juice with resistant maltodextrin storage. *Food Science and Technology International*, 108201322211242. <https://doi.org/10.1177/10820132221124200>.

Aschoff, J.K., Kaufmann, S., Kalkan, O., Neidhart, S., Carle, R., & Schweiggert, R.M. (2015). *In vitro* bioaccessibility of carotenoids, flavonoids, and vitamin C from differently processed oranges and orange juices [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 578-587. <https://doi.org/10.1021/jf505297t>.

Aschoff, J.K., Kaufmann, S., Kalkan, O., Neidhart, S., Carle, R., & Schweiggert, R.M. (2015) In Vitro Bioaccessibility of Carotenoids, Flavonoids, and Vitamin C from Differently Processed Oranges and Orange Juices [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck]. *J Agric Food Chemistry*, 63, 578–587. <https://doi.org/10.1021/jf505297t>.

Athanasiadis, V., Chatzimitakos, T., Kotsou, K., Palaiogiannis, D., Bozinou, E. & Lalas, S.I. (2022). Optimization of the Extraction Parameters for the Isolation of Bioactive Compounds from Orange Peel Waste. *Sustainability*, 14, 13926. <https://doi.org/10.3390/su142113926>.

Balasooriya, H., Dasanayake, K., & Ajlouni, S. (2020). Bioaccessibility of micronutrients in fresh and frozen strawberry fruits grown under elevated carbon dioxide and temperature. *Food Chemistry*, 309, 125662. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125662>.

Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial byproducts: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99(1), 191-203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>.

Balta, M., Kirit, B.D., Ağçam, E., & Akyıldız, A. (2023) Determination of the effect of different atmospheric conditions on bioactive components of various citrus juices.

Journal of Food Composition and Analysis, 115, 105006.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105006>.

Barba, A.O., Hurtado, M.C., Mata, M.S., Ruiz, V.F., & De Tejada, M.L.S. (2006). Application of a UV-vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. *Food Chemistry*, 95(2), 328-336.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.028>.

Barry, G.H., Caruso, M., & Gmitter Jr, F.G. (2020). Commercial scion varieties. In *The Genus Citrus*. Woodhead Publishing, 83-104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812163-4.00005-X>.

Benzie, I.F., & Strain, J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.

Benzie, I.F., & Szeto, Y.T. (1999). Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2), 633-636. <https://doi.org/10.1021/jf9807768>.

Bian, X., Xie, X., Cai, J., Zhao, Y., Miao, W., Chen, X., Xiao, Y., Li, N., & Wu, J-L. (2022) Dynamic changes of phenolic acids and antioxidant activity of Citri Reticulatae Pericarpium during aging processes. *Food Chemistry*, 373, 131399. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131399>.

Biswas, A., Sahoo, J., & Chatli, M. (2011). A simple UV-Vis spectrophotometric method for determination of β - carotene content in raw carrot, sweet potato and supplemented chicken meat nuggets. *LWT-Food Science and Technology*, 44(8), 1809-1813. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.03.017>.

Blois, M.S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181(4617), 1199-1200. <https://doi.org/10.1038/1811199a0>.

Boeing, H., Bechthold, A., Bub, A., Ellinger, S., Haller, D., Kroke, A., Leschik-Bonnet, E., Muller, M.J., Oberritter, H., Schulze, M. (2012). Critical review: Vegetables and fruit in the prevention of chronic diseases. *European Journal of Nutrition*, 51(6), 637-663. <https://doi.org/10.1007/s00394-012-0380-y>.

Britton, G., & Khachik, F. (2009). Carotenoids in food. In *Carotenoids*, Birkhauser Basel, 45-66. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-7501-0_3.

Brodkorb, A., Egger, L., Alming, M., Alvito, P., Assuncao, R., Ballance, S., Bohn, T., Bourlieu-Lacanal, C., Boutrou, R., Carriere, F., Clemente, A., Corredig, M., Dupont, D., Dufour, C., Edwards, C., Golding, M., Karakaya, S., Kirkhus, B., Le Feunteun, S., Lesmes, U., Macierzanka, A., Mackie, A.R., Martins, C., Marze, S., McClements, D.J., Menard, O., Minekus, M., Portmann, R., Santos, C.N., Souchon, I., Singh, R.P., Vegarud, G.E., Wickham, M.S.J., Weitschies, W., Recio, I., Clemente, A. (2019).

INFOGEST static *in vitro* simulation of gastrointestinal food digestion. *Nature Protocols*, 14(4), 991-1014. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0119-1>.

Cao, X., Ru, S., Fang, X., Li, Y., Wang, T., & Lyu, X. (2022) Effects of alcoholic fermentation on the non-volatile and volatile compounds in grapefruit (*Citrus paradisi* Mac. cv. Cocktail) juice: A combination of UPLC-MS/MS and gas chromatography ion mobility spectrometry analysis. *Front Nutrition*, 9. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1015924>.

Chao, Y., Tan, E., Ma, S., Chen, B., Liu, M., Wang, K., Yang, W., Wei, M., & Zheng, G. (2022) Dynamic variation of the phytochemical and volatile compounds in the pericarp of *Citrus reticulata* “Chachi” (Rutaceae) during 2 years of storage. *Journal of Food Science*, 87, 153–164. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16013>.

Chaves, J.O., Sanches, V.L., Viganó J, de Souza Mesquita, L.M., de Souza MC., da Silva, L.C., Acunha, T., Faccioli, L.H., & Rostagno, M.A. (2022) Integration of pressurized liquid extraction and in-line solid-phase extraction to simultaneously extract and concentrate phenolic compounds from lemon peel (*Citrus limon* L.). *Food Research International*, 157, 111252. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111252>.

Chen, J., Han, X., Wu, Y., Liu, L., Yu, J., Li, J., Zhang, Y., & Xu, Y. (2022) Comparative study on characteristics of mandarin peel extracts by biological processing. *Archives of Microbiology*, 204,512. <https://doi.org/10.1007/s00203-022-03124-0>.

Chen, J., Zhang, Y., Liu, F., Chen, J., Wang, W., Wu, D., Ye, X., Liu, D., & Cheng, H. (2023) The potential of different ripeness of blood oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) for sale in advance after low-temperature storage: Anthocyanin enhancements, volatile compounds, and taste attributes. *Food Chemistry*, 417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135934>.

Chen, Q., Wang, D., Tan, C., Hu, Y., Sundararajan, B., & Zhou, Z. (2020). Profiling of flavonoid and antioxidant activity of fruit tissues from 27 Chinese local citrus cultivars. *Plants*, 9(2), 196. <https://doi.org/10.3390/plants9020196>.

Choi, S.Y., Jeong, B., Mok, E., Kwon, Y., & Yang, H. (2023) Simple identification of discriminative markers for four *Citrus* species using a combination of molecular networking and multivariate analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, 119, 105264. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105264>.

Cilla, A., Rodrigo, M.J., De Ancos, B., Sánchez-Moreno, C., Cano, M.P., Zacarías, L., Barberá, R., & Alegría, A. (2020) Impact of high-pressure processing on the stability and bioaccessibility of bioactive compounds in Clementine mandarin juice and its cytoprotective effect on Caco-2 cells. *Food & Function Journal*, 11, 8951–8962. <https://doi.org/10.1039/D0FO02048F>.

Corcia, S., Dornier, M., Palmade, L., & Dhuique-Mayer, C. (2022) Enhancement of the *in vitro* bioavailable carotenoid content of a citrus juice combining crossflow

microfiltration and high-pressure treatments. *Food Research International*, 156, 111134. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111134>.

Costanzo, G., Iesce, M. R., Naviglio, D., Ciaravolo, M., Vitale, E., & Arena, C. (2020). Comparative studies on different citrus cultivars: A revaluation of waste mandarin components. *Antioxidants*, 9(6), 517. <https://doi.org/10.3390/antiox9060517>.

Craft, N.E., & Soares, J.H. (1992). Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and beta-carotene in organic solvents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(3), 431-434. <https://doi.org/10.1021/jf00015a013>.

Czech, A., Malik, A., Sosnowska, B., & Domaradzki, P. (2021). Bioactive substances, heavy metals, and antioxidant activity in whole fruit, peel, and pulp of citrus fruits. *International Journal of Food Science*. <https://doi.org/10.1155/2021/6662259>.

Çapanoglu, E., Kamiloğlu, S., Demirci Çekiç, S., Sözgen Başkan, K., Avan, A.N., Uzunboy, S., & Apak, R. (2022). Antioxidant Activity and Capacity Measurement. In H.M. Ekiert, K.G. Ramawat and J. Arora (Eds.), *Plant Antioxidants and Health*. Springer, 709-773. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78160-6_22.

Çapanoglu, E., Kamiloğlu, S., Özkan, G., & Apak, R. (2018). Evaluation of antioxidant activity/capacity measurement methods for food products. In: R. Apak, E. Çapanoglu, F. Shahidi (Eds.), *Measurement of Antioxidant Activity and Capacity: Recent Trends and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, 273-286. <https://doi.org/10.15237/gida.gd19026>.

D'Archivio, M., Filesi, C., Vari, R., Scazzocchio, B., & Masella, R. (2010). Bioavailability of the polyphenols: status and controversies. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(4), 1321-1342. <https://doi.org/10.3390/ijms11041321>.

Dadwal, V., Joshi, R., & Gupta, M., (2022) A comparative metabolomic investigation in fruit sections of *Citrus medica* L. and *Citrus maxima* L. detecting potential bioactive metabolites using UHPLC-QTOF-IMS. *Food Research International*, 157, 111486. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111486>.

Dalmau, M.E., Bornhorst, G.M., Eim, V., Rossello, C., & Simal, S. (2017). Effects of freezing, freeze drying and convective drying on in vitro gastric digestion of apples. *Food Chemistry*, 215, 7-16. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.134>.

Dalmau, M.E., Llabres, P.J., Eim, V.S., Rossello, C., & Simal, S. (2019). Influence of freezing on the bioaccessibility of beetroot (*Beta vulgaris*) bioactive compounds during in vitro gastric digestion. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(3), 1055-1065. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9272>.

Damodaran, S., & Parkin, K.L. (2017). Fennema's food chemistry. Oakville, Canada: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315372914>.

D'Archivio, M., Filesì, C., Di Benedetto, R., Gargiulo, R., Giovannini, C., & Masella, R. (2007). Polyphenols, dietary sources and bioavailability. *Annali Dell'Istituto Superiore Di Sanita*, 43, 348-361.

De Ancos, B., Cilla, A., Barberá, R., Sánchez-Moreno, C., & Cano, M. P. (2017). Influence of orange cultivar and mandarin postharvest storage on polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity during gastrointestinal digestion. *Food Chemistry*, 225, 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.098>.

Deba-Rementería, S., Paz, A., Estrada, O., & Vázquez-Araújo, L. (2023) Consumer perception and physicochemical characterization of a new product made from lactic acid fermented orange peels. *Int J Gastron Food Science*, 31, 100647. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100647>.

del Río, J.A., del Río, Y., Ortuño, A., Conesa, A., Pina, J.A., & García-Lidón, A. (2022) Phytochemical characterisation of two new blood grapefruits by means of HPLC-MS. *Food Chemistry Advances*, 1, 100049. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100049>.

Deng, M., Dong, L., Jia, X., Huang, F., Chi, J., Muhammad, Z., Ma, Q., Zhao, D., Zhang, M., & Zhang, R. (2022) The flavonoid profiles in the pulp of different pomelo (*Citrus grandis* L. Osbeck) and grapefruit (*Citrus paradisi* Mcfad) cultivars and their *in vitro* bioactivity. *Food Chemistry*, 15, 100368. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100368>.

di Corcia, S., Dornier, M., Palmade, L., & Dhuique-Mayer, C. (2022) Enhancement of the *in vitro* bioavailable carotenoid content of a citrus juice combining crossflow microfiltration and high-pressure treatments. *Food Research International*, 156, 111134. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111134>.

Eggersdorfer, M., & Wyss, A. (2018). Carotenoids in human nutrition and health. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 652, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.06.001>.

Estrada-Sierra, N.A., Rincon-Enriquez, G., Urías-Silvas, J.E., Bravo, S.D., & Villanueva-Rodríguez, S.J. (2022) Impact of ripening, harvest season, and the nature of solvents on antioxidant capacity, flavonoid, and p-synephrine concentrations in *Citrus aurantium* extracts from residue. *Future Foods*, 6, 100153. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100153>.

Etzbach, L., Stolle, R., Anheuser, K., Herdegen, V., Schieber, A., & Weber, F. (2020) Impact of Different Pasteurization Techniques and Subsequent Ultrasonication on the *In Vitro* Bioaccessibility of Carotenoids in Valencia Orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) Juice. *Antioxidants*, 9, 534. <https://doi.org/10.3390/antiox9060534>.

Fang, H., Zhang, H., Wei, X., Ye, X., & Tian, J. (2022) Phytochemicals and Antioxidant Capacities of Young Citrus Fruits Cultivated in China. *Molecules*, 2, 5185. <https://doi.org/10.3390/molecules27165185>.

FAOSTAT (2022a). Erişim tarihi: Mayıs, (2022). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.

FAOSTAT (2022b). Erişim tarihi: Mayıs, (2022). http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity_exports.

Fernández-Fernández, A.M., Dellacassa, E., Nardin, T., Larcher, R., Gámbaro, A., Medrano-Fernandez, A. & Castillo, M.D. del. (2021). In Vitro Bioaccessibility of Bioactive Compounds from Citrus Pomaces and Orange Pomace Biscuits. *Molecules*, 26, 3480. <https://doi.org/10.3390/molecules26123480>.

Folin, O., & Ciocalteu, V. (1927). On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biological Chemistry*, 73, 627-650. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)84277-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)84277-6).

Forner-Giner, M.Á., Ballesta-de los Santos, M., Melgarejo, P., Martínez-Nicolás, J.J., Melián-Navarro, A., Ruiz-Canales, A., Continella, A., & Legua, P. (2023) Fruit Quality and Primary and Secondary Metabolites Content in Eight Varieties of Blood Oranges. *Agronomy*, 13, 1037. <https://doi.org/10.3390/agronomy13041037>.

Gabriele, M., Frassinetti, S., Caltavuturo, L., Montero, L., Dinelli, G., Longo, V., Di Gioia, D., & Pucci, L. (2017). *Citrus bergamia* powder: Antioxidant, antimicrobial and anti-inflammatory properties. *Journal of Functional Foods*, 31, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.02.007>.

Gavahian, M., Yang, Y-H., & Tsai, P-J. (2022) Power ultrasound for valorization of Citrus limon (cv. Eureka) waste: Effects of maturity stage and drying method on bioactive compounds, antioxidant, and anti-diabetic activity. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 79, 103052. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103052>.

Goh, R.M.V, Pua, A., Ee, K.H., Huang, Y., Liu, S.Q., Lassabliere, B., & Yu, B. (2021) Investigation of changes in non-traditional indices of maturation in Navel orange peel and juice using GC–MS and LC-QTOF/MS. *Food Research International*, 148, 110607. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110607>.

Gómez-Mejía, E., Sacristán, I., Rosales-Conrado, N., León-González, M.E., & Madrid, Y. (2023) Effect of Storage and Drying Treatments on Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Lemon and Clementine Peel Extracts. *Molecules*, 28, 1624. <https://doi.org/10.3390/molecules28041624>.

Gómez-Urios, C., Viñas-Ospino, A., Puchades-Colera, P., López-Malo, D., Frígola, A., Esteve, M.J., & Blesa, J. (2022) Sustainable Development and Storage Stability of Orange By-Products Extract Using Natural Deep Eutectic Solvents. *Foods*, 11, 2457. <https://doi.org/10.3390/foods11162457>.

Guo, H., Zheng, Y-J., Wu, D-T., Du, X., Gao, H., Ayyash, M., Zeng, D-G., Li, H-B., Liu, H-Y., & Gan, R-Y. (2023) Quality evaluation of citrus varieties based on

phytochemical profiles and nutritional properties. *Front Nutrition*, 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1165841>.

Haida, Z., Ab Ghani, S., Juju Nakasha, J., & Hakiman, M. (2022) Determination of experimental domain factors of polyphenols, phenolic acids and flavonoids of lemon (*Citrus limon*) peel using two-level factorial design. *Saudi J Biological Science*, 29, 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.09.022>.

He, Y., Zhu, Y., Lv, J., Gu, Y., Wang, T., & Chen, J. (2023) Effects of lactic acid bacteria fermentation on the bioactive composition, volatile compounds and antioxidant activity of Huyou (*Citrus aurantium* ‘Changshan-huyou’) peel and pomace. *Food Quality and Safety*, 7. <https://doi.org/10.1093/fqsafe/fyad003>.

Heena, Kaushal, S., Kalia, A., & Kaur, V. (2022) Proximate, mineral, chemical composition, antioxidant and antimicrobial potential of dropped fruits of *Citrus reticulata* Blanco. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16, 4303–4317. <https://doi.org/10.1007/s11694-022-01532-w>.

Ho, Y.C., Yu, H.T., & Su, N.W. (2012). Re-examination of chromogenic quantitative assays for determining flavonoid content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(10), 2674–2681. <https://doi.org/10.1021/jf2045153>.

Hornero-Mendez, D., Cerrillo, I., Ortega, A., Rodriguez-Grinolo, M.R., Escudero-Lopez, B., Martin, F., & Fernandez-Pachon, M.S. (2018). β -Cryptoxanthin is more bioavailable in humans from fermented orange juice than from orange juice. *Food Chemistry*, 262, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.083> [Get rights and content](#).

Hornero-Méndez, D., Cerrillo, I., Ortega, Á., Rodríguez-Griñolo, M-R., Escudero-López, B., Martín, F., & Fernández-Pachón, M-S. (2018) β -Cryptoxanthin is more bioavailable in humans from fermented orange juice than from orange juice. *Food Chemistry*, 262, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.083>.

Hou, J., Liang, L., Su, M., Yang, T., Mao, X. & Wang, Y. (2021). Variations in phenolic acids and antioxidant activity of navel orange at different growth stages. *Food Chemistry*, 360, 129980. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129980>.

Hu, X., Zeng, J., Shen, F., Xia, X., Tian, X., & Wu, Z. (2022) Citrus pomace fermentation with autochthonous probiotics improves its nutrient composition and antioxidant activities. *LWT*, 157, 113076. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113076>.

Huang, R., Wu, W., Shen, S., Fan, J., Chang, Y., Chen, S. & Ye, X. (2018). Evaluation of colorimetric methods for quantification of citrus flavonoids to avoid misuse. *Analytical Methods*, 10, 2575–2587. <https://doi.org/10.1039/C8AY00661J>.

Huang, R., Wu, W., Shen, S., Fan, J., Chang, Y., Chen, S., & Ye, X. (2018) Evaluation of colorimetric methods for quantification of citrus flavonoids to avoid misuse. *Analytical Methods*, 10, 2575–2587. <https://doi.org/10.1039/C8AY00661J>.

- Huang, R., Zhang, Y., Shen, S., Zhi, Z., Cheng, H., Chen, S. & Ye, X. (2020). Antioxidant and pancreatic lipase inhibitory effects of flavonoids from different citrus peel extracts: An in vitro study. *Food Chemistry*, 326, 126785. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126785>.
- Hunlun, C., De Beer, D., Sigge, G. O., & Van Wyk, J. (2017). Characterisation of the flavonoid composition and total antioxidant capacity of juice from different citrus varieties from the Western Cape region. *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.04.018>.
- Ignat, I., Volf, I., & Popa, V.I. (2011). A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126(4), 1821-1835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.026>.
- Iqbal, A., Nadeem, M., Ainee, A., Ameer, K., Ather Nadeem, M., Sultan, M., Malik, F., & Siddeeg, A. (2022) The impact of ozonation on the physicochemical properties, antioxidant potential and shelf life of Kinnow (Citrus Reticulata Blanco) juice. *International Journal of Food Properties*, 25, 2551–2560. <https://doi.org/10.1080/10942912.2022.2148165>.
- Ironi, E.A., Akintunde, J.K., Agboola, S.O., Boligon, A.A. & Athayde, M.L. (2017). Blanching influences the phenolics composition, antioxidant activity, and inhibitory effect of Adansonia digitata leaves extract on α -amylase, α -glucosidase, and aldose reductase. *Food Science & Nutrition*, 5, 233–242. <https://doi.org/10.1002/fsn3.386>.
- Islam, M., Malakar, S., Dwivedi, U., Kumar, N., Prabakar, P.K., Kishore, A., & Kumar, A. (2023) Impact of different drying techniques on grapefruit peels and subsequent optimization of ultrasonic extraction conditions for bioactive compounds. *Journal Food Process Engineer*, <https://doi.org/10.1111/jfpe.14331>.
- Jafari, S.M. & Çapanoglu, E. (2022). *Retention of Bioactives in Food Processing*. Springer.
- Jakobek, L., & Matić, P. (2019). Non-covalent dietary fiber-polyphenol interactions and their influence on polyphenol bioaccessibility. *Trends in Food Science & Technology*, 83, 235-247. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.024>.
- Jeong, B-G., Gwak, Y-J., Kim, J., Hong, W-H., Park, S-J., Islam, Md.A., Jung, J., & Chun, J. (2022) Antioxidative Properties of Machine-Drip Tea Prepared with Citrus Fruit Peels Are Affected by the Type of Fruit and Drying Method. *Foods*, 11. <https://doi.org/10.3390/foods11142094>.
- Jiang, A., Zheng, L., Wang, D., Kang, C., Wu, J., Fang, P., Cao, J., & Sun, C. (2022) Effects of fruit bagging on the physiochemical changes of grapefruit (Citrus paradisi). *Food Quality and Safety*, 6. <https://doi.org/10.1093/fqsafe/fyac049>.
- Johnson, J.B., Batley, R., Manson, D., White, S., & Naiker, M. (2022) Volatile compounds, phenolic acid profiles and phytochemical content of five Australian finger

lime (Citrus australasica) cultivars. *LWT*, 154, 112640. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112640>.

Kalogiouri, N.P., Palaiologou, E., Papadakis, E.N., Makris, D.P., Biliaderis, C.G. & Mourtziinos, I. (2022). Insights on the impact of deep eutectic solvents on the composition of the extracts from lemon (*Citrus limon* L.) peels analyzed by a novel RP-LC-QTOF-MS/MS method. *European Food Research and Technology*, 248, 2913–2927. <https://doi.org/10.1007/s00217-022-04100-0>.

Kamiloğlu, S. (2019a). Effect of different freezing methods on the bioaccessibility of strawberry polyphenols. *International Journal of Food Science & Technology*, 54(8), 2652–2660. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14249>.

Kamiloğlu, S. (2019b). Endüstriyel dondurma işlemi ve in vitro gastrointestinal sindirim sırasında taze fasulyenin fenoliklerinde, flavonoidlerinde ve antioksidan kapasitesinde meydana gelen değişimler. *Akademik Gıda*, 17(2), 176-184. <https://doi.org/10.24323/akademik-gida.613559>.

Kamiloğlu, S. (2019c). Taze ve dondurulmuş elmalarda ve elma posasında polifenol biyoerişilebilirliğinin değerlendirilmesi. *Gıda*, 44(3), 409-418. <https://doi.org/10.15237/gida.gd19026>.

Kamiloğlu, S. (2019d). Effect of different freezing methods on the bioaccessibility of strawberry polyphenols. *International Journal of Food Science and Technology*, 54(8), 2652–2660. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14249>.

Kamiloğlu, S. (2019e) Authenticity and traceability in beverages. *Food Chemistry*, 277, 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.091>.

Kamiloğlu, S. (2020). Industrial freezing effects on the content and bioaccessibility of spinach (*Spinacia oleracea* L.) polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(11), 4190–4198. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10458>.

Kamiloğlu, S., Özkan, G., Işık, H., Horoz, Ö., Van Camp, J., & Çapanoğlu, E. (2017). Black carrot pomace as a source of polyphenols for enhancing the nutritional value of cake: An *in vitro* digestion study with a standardized static model. *LWT- Food Science and Technology*, 77, 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.002>.

Kamiloğlu, S., Tomas, M., Özdal T., Yolci Ömeroğlu P, Çapanoğlu E. (2021). Bioactive component analysis. In: Galanakis CM (ed) Innovative Food Analysis. *Elsevier*, 41–65. E-ISSN 1309-6273, ISSN 1300-3070.

Kamiloğlu, S., Tomas, M., Özdal, T., & Çapanoglu, E. (2021). Effect of food matrix on the content and bioavailability of flavonoids. *Trends in Food Science & Technology*, 117, 15-33. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.10.030>.

- Kamiloğlu, S., Toydemir, G., Boyacıoğlu, D., Beekwilder, J., Hall, R.D., & Çapanoğlu E. (2016) A Review on the Effect of Drying on Antioxidant Potential of Fruits and Vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1045969>.
- Kang, C., Cao, J., Wang, Y., & Sun, C. (2022). Advances of section drying in citrus fruit: The metabolic changes, mechanisms and prevention methods. *Food Chemistry*, 395, 133499. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133499>.
- Karatoprak, G.Ş., Aşık, Ç.Y., Çakır, A., & Şafak, E.K. (2021). *In vitro* pharmacological screening of antioxidant, cytotoxic and enzyme inhibitory activities of *Citrus aurantifolia* Linn. Dried fruit extract. *International Journal of Environmental Health Research*, 31(8), 991-1000. <https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1714558>.
- Khaleel, G., Sharanagat, V.S., Singh, L., Kumar, Y., Kumar, K., Kishore, A., Saikumar, A., & Mani S. (2022) Characterization of kinnow (citrus reticulata) peel and its effect on the quality of muffin. *Journal Food Process Preservation*, 46. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16716>.
- Kim, D.O., Jeong, S.W., & Lee, C.Y. (2003). Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chemistry*, 81(3), 321-326. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00423-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00423-5).
- Kumar, A., Rout, R.K., Rao, P.S (2022a) Effect of drying methods on physico-chemical and bioactive compounds of mandarin (citrus reticulata) peel. *International Journal of Food Engineering*, 18. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2022-0121>.
- Kumar, A., Rout, R.K., Rao, P.S., & Prabhakar, P. (2022b) Optimization of pulsed mode sonication and in silico molecular docking study for antioxidant properties of mandarin (Citrus reticulata Blanco) peels. *Journal Food Process Engineering*. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14111>.
- Kumar, D., Ladaniya, M.S., Gurjar, M., & Kumar, S. (2022c) Impact of drying methods on natural antioxidants, phenols and flavanones of immature dropped Citrus sinensis L. Osbeck fruits. *Science Reports*, 12, 6684. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10661-7>.
- Kumaran, A., & Karunakaran, R.J. (2006). Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of Coleus aromaticus. *Food Chemistry*, 97(1), 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.032>.
- Kuwahara, R., Hatate, H., Chikami, A., Murata, H., & Kijidani, Y. (2010). Quantitative separation of antioxidant pigments in purple sea urchin shells using a reversed-phase high performance liquid chromatography. *LWT Food Science and Technology*, 43(8), 1185-1190. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.03.005>.
- Ladaniya, M.S. (2008). Citrus fruit. *Biology, Technology and Evaluation*, 1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-012374130-1.50003-6>.

- Lai, Y-Y., Chen, J-H., Liu, Y-C., Hsiao, Y-T., & Wang, C-Y. (2022) Evaluation of microbiological safety, physicochemical and aromatic qualities of shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) juice after high pressure processing. *J Food Sci Technol*, 59, 990–1000. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05103-7>.
- Langgut, D. (2017). The citrus route revealed: From southeast asia into the mediterranean. *Hort Science*, 52(6), 814-822. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI11023-16>.
- Ledesma-Escobar, C.A., & Castro, M.D.L. (2014). Towards a comprehensive exploitation of citrus. *Trends in Food Science and Technology*, 39, 63-75. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.07.002>.
- Lee, G.J., Lee, S.Y., Kang, N-G., & Jin, M.H. (2022) A multi-faceted comparison of phytochemicals in seven citrus peels and improvement of chemical composition and antioxidant activity by steaming. *LWT*, 160, 113297. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113297>.
- Leo, C.H., Foo, S.Y., Tan, J.C.W., Tan, U.-X., Chua, C.K. & Ong, E.S. (2022). Green Extraction of Orange Peel Waste Reduces TNF α -Induced Vascular Inflammation and Endothelial Dysfunction. *Antioxidants*, 11, 1768. <https://doi.org/10.3390/antiox11091768>.
- Li, M., Qin, J., Zhong, B., Hao, F., & Wu, Z. (2023) Improving acidity and flavors of citrus juice as well as its antioxidant activity by cofermentation with deacidification bacteria combination. *Food Bioscience*, 53, 102592. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102592>.
- Li, P., Yao, X., Zhou, Q., Meng, X., Zhou, T., & Gu, Q. (2022) Citrus Peel Flavonoid Extracts: Health-Beneficial Bioactivities and Regulation of Intestinal Microecology in vitro. *Front Nutrition*, 9. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.888745>.
- Liu, R., Tao, Y., Xu, T., Wu, T., Yu, Q., Pan, S., & Xu, X. (2023) Antioxidant activity increased due to dynamic changes of flavonoids in orange peel during *Aspergillus niger* fermentation. *International Journal Food Science Technology*, 58, 3329–3336. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16239>.
- Lorrain, B., Ky, I., Pechamat, L., & Teissedre, P.L. (2013). Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. *Molecules*, 18(1), 1076-1100. <https://doi.org/10.3390/molecules18011076>.
- M'hiri, N., Ionannou, I., Ghoul, M., & Boudhrioua, N.M. (2017). Phytochemical characteristics of citrus peel and effect of conventional and nonconventional processing on phenolic compounds: A review. *Food Reviews International*, 33(6), 587-619. <https://doi.org/10.1080/87559129.2016.1196489>.

- Magalhaes, L.M., Segundo, M.A., Reis, S., & Lima, J.L. (2008). Methodological aspects about *in vitro* evaluation of antioxidant properties. *Analytica Chimica Acta*, 613(1), 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.047>.
- Mahato, N., Sinha, M., Sharma, K., Koteswararao, R., & Cho, M.H. (2019). Modern extraction and purification techniques for obtaining high purity food-grade bioactive compounds and value-added co-products from citrus wastes. *Foods*, 8(11), 523. <https://doi.org/10.3390/foods8110523>.
- Mamy, D., Huang, Y., Akpabli-Tsigbe, N.D.K., Battino, M., Chen, X. (2022) Valorization of Citrus Reticulata Peels for Flavonoids and Antioxidant Enhancement by Solid-State Fermentation Using *Aspergillus niger* CGMCC 3.6189. *Molecules*, 27, 8949. <https://doi.org/10.3390/molecules27248949>.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, & C., Jimenez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79(5), 727-747. <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.5.727>.
- Martínez-Navarrete, N., García-Martínez, E., Camacho, & M, del M. (2022) Characterization of the Orange Juice Powder Co-Product for Its Valorization as a Food Ingredient. *Foods*, 12, 97. <https://doi.org/10.3390/foods12010097>.
- Maslov Bandić, L., Vlahoviček-Kahlina, K., Sigurnjak Bureš, M., Sopko Stracenski, K., Jalšenjak, N., Fruk, G., Antolković, A.M., & Jurić, S. (2023). Fruit Quality of Satsuma Mandarins from Neretva Valley and Their Flavonoid and Carotenoid Content. *Horticulturae*, 9(3), 383. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9030383>.
- Mavrommatis, A., Zografaki, M-E., Marka, S., Myrtsi, E.D., Giamouri, E., Christodoulou, C., Evergetis, E., Iliopoulos, V., Koulocheri, S.D., Moschopoul Koutinas, A., Haroutounian, S.A., & Tsiplakou, E. (2022) Effect of a Carotenoid Extract from Citrus reticulata By-Products on the Immune-Oxidative Status of Broilers. *Antioxidants*, 11(1), 144. <https://doi.org/10.3390/antiox11010144>.
- Mazzeo, T., Paciulli, M., Chiavaro, E., Visconti, A., Fogliano, V., Ganino, T., & Pellegrini, N. (2015). Impact of the industrial freezing process on selected vegetables- Part II. Colour and bioactive compounds. *Food Research International*, 75, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.036>.
- Minekus, M., Alming, M., Alvito, P., Ballance, S., Bohn, T., Bourlieu, C., Carriere, F., Boutrou, R., Corredig, M., Dupont, D., Dufour, C., Egger, L., Golding, M., Karakaya, S., Kirkhus, B., Le Feunteun, S., Lesmes, U., Macierzanka, A., Mackie, A., Marze, S., McClements, D.J., Menard, O., Recio, I., Santos, C.N., Singh, R.P., Vegarud, G.E., Wickham, M.S.J., Weitschies, W., & Brodkorb, A. (2014). A standardised static *in vitro* digestion method suitable for food—an international consensus. *Food & Function*, 5(6), 1113-1124. <https://doi.org/10.1039/C3FO60702J>.

- Myrtsi, E.D., Koulocheri, S.D., Evergetis, E., & Haroutounian, S.A. (2022) Agro-industrial co-products upcycling: Recovery of carotenoids and fine chemicals from Citrus sp. juice industry co-products. *Industrial Crops Products*, 186, 115190. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115190>.
- Oikeh, E.I., Omoregie, E.S., Oviasogie, F.E., & Oriakhi, K. (2016). Phytochemical, antimicrobial, and antioxidant activities of different citrus juice concentrates. *Food Science & Nutrition*, 4(1), 103-109. <https://doi.org/10.1002/fsn3.268>.
- Oliveira, A., Alexandre, E.M.C., Coelho, M., Barros, R.M., Almeida, D.P.F. & Pintado, M. (2016). Peach polyphenol and carotenoid content as affected by frozen storage and pasteurization. *LWT - Food Science and Technology*, 66, 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.037>.
- Oliveira, A.M.B., Viganó, J., Sanches, V.L., Rostagno, M.A., & Martínez, J. (2022) Extraction of potential bioactive compounds from industrial Tahiti lime (Citrus latifolia Tan.) by-product using pressurized liquids and ultrasound-assisted extraction. *Food Research International*, 157, 111381. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111381>.
- Oliver, J., & Palou, A. (2000). Chromatographic determination of carotenoids in foods. *Journal of Chromatography A*, 881(1-2), 543-555. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00329-0).
- Özdemirli, N., & Kamiloğlu, S. (2022). Kavun çekirdeği şerbetinde (sübye) fenolik bileşiklerin biyoerişilebilirliğinin değerlendirilmesi. *Gıda*, 47(6), 1130-1139. <https://doi.org/10.15237/gida.GD22083>.
- Özdemirli, N., & Kamiloğlu, S. (2023). Dondurmanın mandalina polifenollerinin biyoerişilebilirliği üzerine etkisi. *Food and Feed Science Technology*, 30, 10-21 (2023/1). <https://doi.org/10.56833/gidaveyem.1279050>.
- Özer Ç., & Tepe B. (2019). Farklı pişirme tekniklerinin havuç dilimlerinin bazı kimyasal ve biyoaktif özellikleri üzerine etkisi. *Journal of Tourism and Gastronomy Studie*, 7/4, 2630-2643. <https://doi.org/10.21325/jotags.2019.491>.
- Paciulli, M., Ganino, T., Pellegrini, N., Rinaldi, M., Zaupa, M., Fabbri, A., & Chiavaro, E. (2015). Impact of the industrial freezing process on selected vegetables-Part I. Structure, texture and antioxidant capacity. *Food Research International*, 74, 329-337. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.036>.
- Pandey, K.B., & Rizvi, S.I. (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2, 270-278. <https://doi.org/10.4161/oxim.2.5.9498>.
- Pekal, A., & Pyrzynska, K. (2014). Evaluation of aluminium complexation reaction for flavonoid content assay. *Food Analytical Methods*, 7(9), 1776-1782. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9814-x>.

Perez-Galvez, A., & Roca, M. (2018). Recent developments in the analysis of carotenoids by mass spectrometry. In L.Q. Zepka, E. Jacob-Lopes, V.V. De Rosso (Eds.), *Progress in Carotenoid Research*, 17-44. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79755>.

Plaza, M., Dominguez-Rodriguez, G., Castro-Puyana, M., & Marina, M.L. (2018). Polyphenols analysis and related challenges. Polyphenols: Properties, recovery, and applications. Cambridge, MA, United States: Elsevier, 177-232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813572-3.00006-3>.

Poyraz, Ç., Küçükyıldız, G., Kırbaşlar, Ş.İ., Ciğeroğlu, Z., & Şahin, S. (2023) Valorization of Citrus unshiu biowastes to value-added products: an optimization of ultrasound-assisted extraction method using response surface methodology and particle swarm optimization. *Biomass Convers Biorefin*, 13, 3719–3729. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01329-9>.

Pugliese, A., O’Callaghan, Y., Tundis, R., Galvin, K., Menichini, F., O’Brien, N., & Loizzo, M. R. (2014). *In vitro* investigation of the bioaccessibility of carotenoids from raw, frozen and boiled red chili peppers (*Capsicum annuum*). *European Journal of Nutrition*, 53(2), 501-510. <https://doi.org/10.1007/s00394-013-0555-1>.

Pulido, R., Bravo, L., & Saura-Calixto, F. (2000). Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3396-3402. <https://doi.org/10.1021/jf9913458>.

Rafiq, S., Sofi, S.A., Kumar, H., Kaul, R.K., Mehra, R., Awuchi, C.G., Okpala, C.O.R., & Korzeniowska, M. (2022) Physicochemical, antioxidant, and polyphenolic attributes of microencapsulated freeze-dried kinnow peel extract powder using maltodextrin as wall material. *Journal Food Process Preservation*, 46. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16177>.

Razola-Díaz, M. del C., Verardo, V., Gómez-Caravaca, A.M., García-Villanova, B. & Guerra-Hernández, E.J. (2023). Mathematical Modelling of Convective Drying of Orange By-Product and Its Influence on Phenolic Compounds and Ascorbic Acid Content, and Its Antioxidant Activity. *Foods*, 12, 500. <https://doi.org/10.3390/foods12030500>.

Rejeb, I.B., Dhen, N., Kassebi, S., & Gargouri, M. (2020). Quality Evaluation and Functional Properties of Reduced Sugar Jellies Formulated from Citrus Fruits. *Journal of Chemistry*, 5476872. <https://doi.org/10.1155/2020/5476872>.

Richter Reis, F. (2023). Blanching in the food industry. In: Thermal Processing of Food Products by Steam and Hot Water. Elsevier. [eBook ISBN: 9780128197066](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-97801-2.00066-6).

Rodriguez-Amaya, D.B. (2010). Quantitative analysis, *in vitro* assessment of bioavailability and antioxidant activity of food carotenoids—A review. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(7), 726-740. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.008>.

Rodriguez-Amaya, D.B., & Kimura, M. (2004). HarvestPlus handbook for carotenoid analysis. Washington: International Food Policy Research Institute (IFPRI).

Romano, R., Luca, L. De, Aiello, A., Rossi, D., Pizzolongo, F. & Masi, P. (2022). Bioactive compounds extracted by liquid and supercritical carbon dioxide from citrus peels. *International Journal of Food Science and Technology*, 57, 3826–3837. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15712>.

Rosa, A., Petretto, G.L., Maldini, M., Tirillini, B., Chessa, M., Pintore, G., & Sarais, G. (2023) Chemical characterization, antioxidant and cytotoxic activity of hydroalcoholic extract from the albedo and flavedo of Citrus limon var. pompia Camarda. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 17, 627–635. <https://doi.org/10.1007/s11694-022-01659-w>.

Roussos, P. A., Flessoura, I., Petropoulos, F., Massas, I., Tsafouros, A., Ntanos, E., & Denaxa, N. K. (2019). Soil physicochemical properties, tree nutrient status, physical, organoleptic and phytochemical characteristics and antioxidant capacity of clementine mandarin (Citrus clementine cv. SRA63) juice under integrated and organic farming. *Scientia Horticulturae*, 250, 414- 420. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.02.082>.

Roy, M., Bulbul, Md.A.I., Hossain, M.A., Shourove, J.H., Ahmed, S., Sarkar, A., & Biswas, R. (2022) Study on the drying kinetics and quality parameters of osmotic pre-treated dried Satkara (Citrus macroptera) fruits. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16, 471–485. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01177-1>.

Saini, R.K., Ranjit, A., Sharma, K., Prasad, P., Shang, X., Gowda, K.G.M., & Keum, Y-S. (2022) Bioactive Compounds of Citrus Fruits: A Review of Composition and Health Benefits of Carotenoids, Flavonoids, Limonoids, and Terpenes. *Antioxidants*, 11, 239. <https://doi.org/10.3390/antiox11020239>.

Sanches, V.L., Cunha, T.A., Viganó, J., Souza Mesquita, L.M. de, Faccioli, L.H., Breikreitz, M.C. & Rostagno, M.A. (2022). Comprehensive analysis of phenolics compounds in citrus fruits peels by UPLC-PDA and UPLC-Q/TOF MS using a fused-core column. *Food Chemistry: X*, 14, 100262. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100262>.

Sentandreu, E., Stinco, C.M., Vicario, I.M., Mapelli-Brahm, P., Navarro, J.L., & Meléndez-Martínez, A.J. (2020) High-pressure homogenization as compared to pasteurization as a sustainable approach to obtain mandarin juices with improved bioaccessibility of carotenoids and flavonoids. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121325. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121325>.

- Sevindik Baç, H., Yemiş O., & Özkan, M. (2023) Thermal stabilities of lycopene and β -carotene in tomato pulp and pink grapefruit juice. *Journal Food Engineer*, 337, 111217. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111217>.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 18, 757-781. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.047>.
- Shim, S.-M., Yoo, S.-H., Ra, C.-S., Kim, Y.-K., Chung, J.-O. & Lee, S.-J. (2012). Digestive stability and absorption of green tea polyphenols: Influence of acid and xylitol addition. *Food Research International*, 45, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.10.016>.
- Siano, F., Picariello, G., Castaldo, D., Cautela, D., Caruso, T., & Vasca, E. (2023) Monitoring antioxidants by coulometry: Quantitative assessment of the strikingly high antioxidant capacity of bergamot (*Citrus bergamia* R.) by-products. *Talanta*, 251, 123765. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123765>.
- Singh, A., Ahmad, S., & Ahmad, A. (2015). Green extraction methods and environmental applications of carotenoids-a review. *RSC Advances*, 5(77), 62358-62393. <https://doi.org/10.1002/chin.201537298>.
- Singh, J., Chahal, T.S., Gill, P.S., & Jawandha, S.K. (2023) Comparison of Fruit Color and Quality Changes During Fruit Development in ‘Kinnow’ and ‘W. Murcott’ Mandarins. *Erwerbs-Obstbau*, 65, 369–377. <https://doi.org/10.1007/s10341-022-00818-z>.
- Singleton, V.L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventos, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178. [http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1).
- Sommella, E., Pepe, G., Pagano, F., Tenore, G.C., Dugo, P., Manfra, M., & Campiglia, P. (2013) Ultra high performance liquid chromatography with ion-trap TOF-MS for the fast characterization of flavonoids in *Citrus bergamia* juice. *Journal Separation Science*, 36, 3351–3355. <https://doi.org/10.1002/jssc.201300591>.
- Spencer, J.P., Abd El Mohsen, M.M., Minihaue, A.M., & Mathers, J.C. (2008). Biomarkers of the intake of dietary polyphenols: strengths, limitations and application in nutrition research. *British Journal of Nutrition*, 99(1), 12-22. <https://doi.org/10.1017/S0007114507798938>.
- Stabrauskiene, J., Marksa, M., Ivanauskas, L., Viskelis, P., Viskelis, J., & Bernatoniene, J. (2023) Citrus $\times$ paradisi L. Fruit Waste: The Impact of Eco-Friendly Extraction. <https://doi.org/10.3390/nu15051276>.
- Stinco, C.M., Fernández-Vázquez, R., Escudero-Gilete, M.L., Heredia, F.J., Meléndez-Martínez, A.J., & Vicario, I.M. (2012) Effect of Orange Juice’s Processing on the

Color, Particle Size, and Bioaccessibility of Carotenoids. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 60, 1447–1455. <https://doi.org/10.1021/jf2043949>.

Stinco, C.M., Sentandreu, E., Mapelli-Brahm, P., Navarro, J.L., Vicario, I.M., & Meléndez-Martínez, A.J. (2020) Influence of high pressure homogenization and pasteurization on the in vitro bioaccessibility of carotenoids and flavonoids in orange juice. *Food Chemistry*, 331, 127259. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127259>.

Sun, L., Xu, J., Nasrullah, Wang, L., Nie, Z., Huang, X., Sun, J., & Ke, F. (2023a) Comprehensive studies of biological characteristics, phytochemical profiling, and antioxidant activities of two local citrus varieties in China. *Frontiers in Nutrition*, 10. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1103041>.

Sun, R., Xing, R., Zhang, J., Deng, T., Ge, Y., Zhang, W., & Chen Y. (2023b) Quality changes of HHP orange juice during storage: Metabolomic data integration analyses. *Food Chemistry*, 404, 134612. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134612>.

Suri, S., Singh, A., & Nema, P.K. (2022a) Infrared drying of Kinnow (*Citrus reticulata*) peel waste: kinetics and quality characterization. *Biomass Convers Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02844-z>.

Suri, S., Singh, A., Nema, P.K., Malakar, S., & Arora, V.K. (2022b) Sweet lime (*Citrus limetta*) peel waste drying approaches and effect on quality attributes, phytochemical and functional properties. *Food Bioscience*, 48, 101789. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101789>.

Şengül, Y. (2014). Farklı Dondurma Ve Çözündürme Metotlarının Nar Tanelerinin Fiziksel Ve Antioksidan Özellikleri Üzerine Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tao, R., Chen, Q., Li, Y., Guo, L., & Zhou, Z. (2022) Physicochemical, nutritional, and phytochemical profile changes of fermented citrus puree from enzymatically hydrolyzed whole fruit under cold storage. *LWT*, 169, 114009. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114009>.

Techniques on the Phytochemical and Antioxidant Potential. *Nutrients*, 15, 1276. <https://doi.org/10.3390/nu15051276>.

Tran, T.T., Nguyen, N.H.K., Tran, M.T., Nguyen, T.T., & Le, T.D. (2022) Acute toxicity and anti-hyperglycemic activities of pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peel extracts in the Mekong Delta of Vietnam. *Food Science and Technology*, 42. <https://doi.org/10.1590/fst.91521>.

TürKomp, <http://www.turkomp.gov.tr>.

Uduwana, S., Abeynayake, N., & Wickramasinghe, I. (2023) Synergistic, antagonistic, and additive effects on the resultant antioxidant activity in infusions of green tea with

bee honey and Citrus limonum extract as additives. *Journal Agriculture Food Restriction*, 12, 100571. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100571>.

UN (2020). Erişim tarihi: (Mayıs, 2022). <https://www.un-page.org/page-and-sustainable-development-goals>.

Velioğlu, Y.S., Mazza, G., Gao, L., & Oomah, B.D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4113-4117. <https://doi.org/10.1021/jf9801973>.

Wang, J., & Chow, W. (2023) Applications of Ultrahigh Performance Liquid Chromatography Electrospray Ionization Q-Orbitrap Mass Spectrometry and QuEChERS for Fingerprinting and Identification of Molecular Markers in Orange Juices. *ACS Food Science & Technology*, 3, 729-737. <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.2c00438>.

Wang, Z., Chen, X., Guo, Z., Feng, X., Huang, P., Du, M., Zalán, Z., & Kan, J. (2022) Distribution and natural variation of free, esterified, glycosylated, and insoluble-bound phenolic compounds in brocade orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) peel. *Food Research International*, 153, 110958. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.110958>.

Xi, W., Zhang, G., Jiang, D. & Zhou, Z. (2015). Phenolic compositions and antioxidant activities of grapefruit (*Citrus paradisi* Macfadyen) varieties cultivated in China. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 66, 858-866. [10.3109/09637486.2015.1095864](https://doi.org/10.3109/09637486.2015.1095864).

Xu, H., Feng, L., Deng, Y., Chen, L., Li, Y., Lin, L., Liang, M., Jia, X., Wang, F., Zhang, X., & Sun, Z. (2023) Change of phytochemicals and bioactive substances in *Lactobacillus* fermented Citrus juice during the fermentation process. *LWT*, 180, 114715. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114715>.

Xu, M., Yi, L., Ren, D. & Li, B. (2022). Mass defect filtering combined with molecular networking to profile flavonoids in citrus fruit based on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry platform: *Citrus sinensis* (L.) Osbeck as a case study. *Journal of Chromatography A*, 1685, 463640. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463640>.

Xu, M., Yi, L., Ren, D., & Li, B. (2022) Mass defect filtering combined with molecular networking to profile flavonoids in citrus fruit based on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry platform: *Citrus sinensis* (L.) Osbeck as a case study. *Journal Chromatogr A*, 1685, 463640. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463640>.

Yang, C., Qin, J., Xie, F., Zhou, K., & Xi W. (2023) Red light-transmittance bagging promotes carotenoid accumulation through xanthophylls esterification during the ripening of blood orange fruit. *Food Chemistry*, 404, 134578. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134578>.

- Yang, M., Jiang, Z., Wen, M., Wu, Z., Zha, M., Xu, W., & Zhang, L. (2022) Chemical Variation of Chenpi (Citrus Peels) and Corresponding Correlated Bioactive Compounds by LC-MS Metabolomics and Multibioassay Analysis. *Front Nutrition*, 9. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.825381>.
- Yaqoob, M., Aggarwal, P., & Babbar, N. (2022) Extraction and screening of kinnow (Citrus reticulata L.) peel phytochemicals, grown in Punjab, India. *Biomass Convers Biorefin*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02085-6>.
- Zacarias-García, J., Cronje, P.J., Diretto, G., Zacarias, L., & Rodrigo, M.J. (2022) A comprehensive analysis of carotenoids metabolism in two red-fleshed mutants of Navel and Valencia sweet oranges (Citrus sinensis). *Front Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1034204>.
- Zhang, J., Zhang, J., Shan, Y., Guo, C., He, L., Zhang, L., Ling, W., Liang, Y., & Zhong, B. (2022) Effect of harvest time on the chemical composition and antioxidant capacity of Gannan navel orange (Citrus sinensis L. Osbeck ‘Newhall’) juice. *Journal Integration Agriculture*, 21, 261–272. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(20\)63395-0](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(20)63395-0).
- Zhao, X.J., Chen, D., Kilmartin, P.A., & Jiao, B.N. (2019) Simultaneous Determination of Phenolics and Polymethoxylated Flavones in Citrus Fruits by Ultra-High Performance Liquid Chromatography Coupled with Triple-Quadrupole Mass Spectrometry (UHPLC-QqQ-MS). *Analytical Letters*, 52, 1926–1938. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1584628>.
- Zhu, C., Peng, C., Qiu, D., & Zeng, J. (2022) Metabolic Profiling and Transcriptional Analysis of Carotenoid Accumulation in a Red-Fleshed Mutant of Pummelo (Citrus grandis). *Molecules*, 27, 4595. <https://doi.org/10.3390/molecules27144595>.

EKLER

EK 1 Gallik Asit HPLC Standart Eğrisi

EK 2 Klorojenik HPLC Standart Eğrisi

EK 3 Kafeik Asit HPLC Standart Eğrisi

EK 4 Eriositrin HPLC Standart Eğrisi

EK 5 Rutin HPLC Standart Eğrisi

EK 6 Ferulik Asit HPLC Standart Eğrisi

EK 7 Narirutin HPLC Standart Eğrisi

EK 8 Diosmin HPLC Standart Eğrisi

EK 9 Hesperidin HPLC Standart Eğrisi

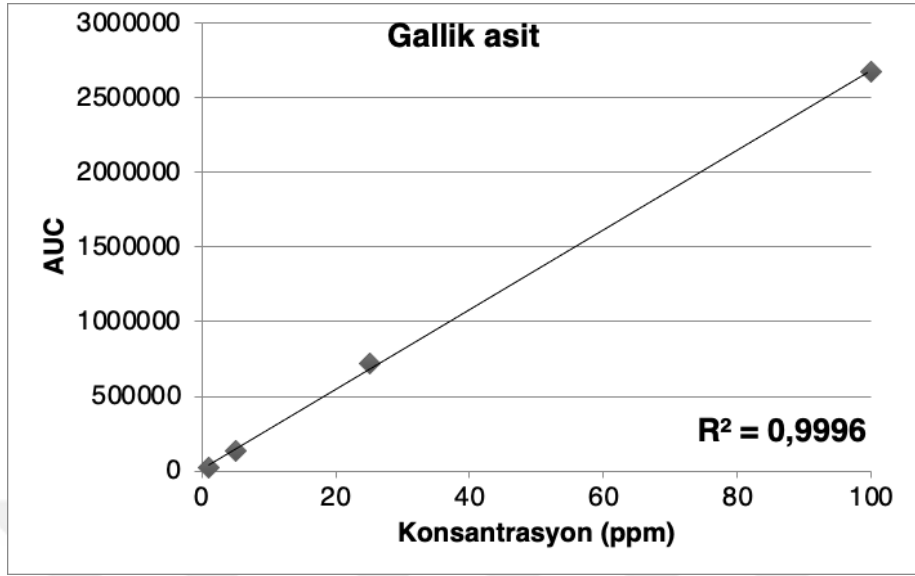
EK 10 Naringin HPLC Standart Eğrisi

EK 11 Neohesperidin HPLC Standart Eğrisi

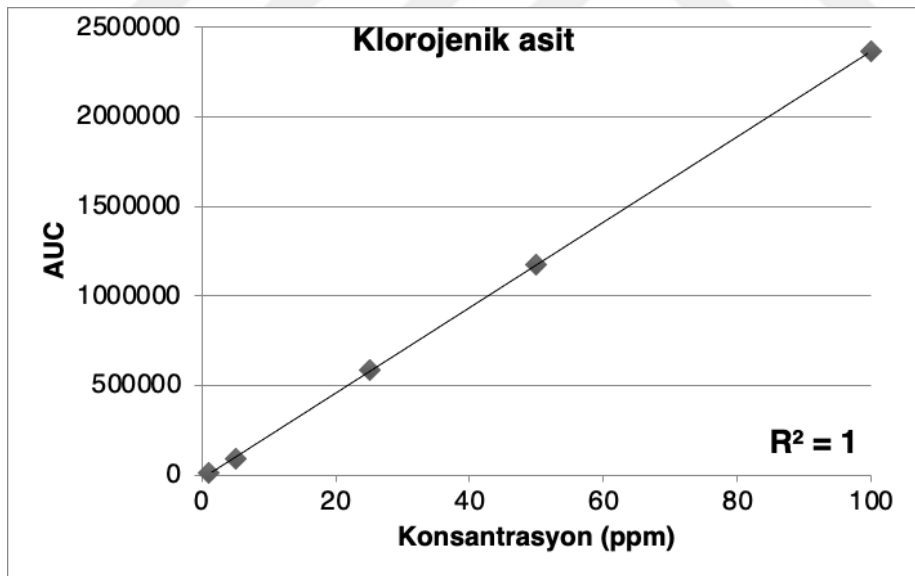
EK 12 (A) Portakalların (*Citrus sinensis* L.) (B) greyfurtların (*Citrus paradisi* L.) temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) rutin, (5) ferulik asit, (6) narirutin, (7) naringin, (8) hesperidin, (9) neohesperidin

EK 13 (A) Portakal (*Citrus sinensis* L.) kabukları ve (B) limon (*Citrus limon* L.) kabuklarının temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) eriositrin, (5) rutin, (6) ferulik asit, (7) narirutin, (8) diosmin, (9) hesperidin

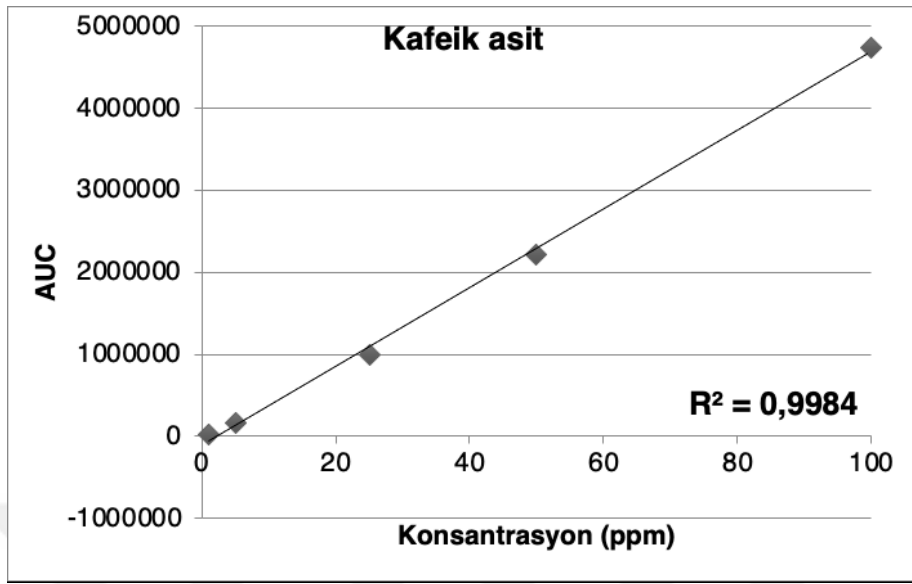
EK 1 Gallik Asit HPLC Standart Eğrisi



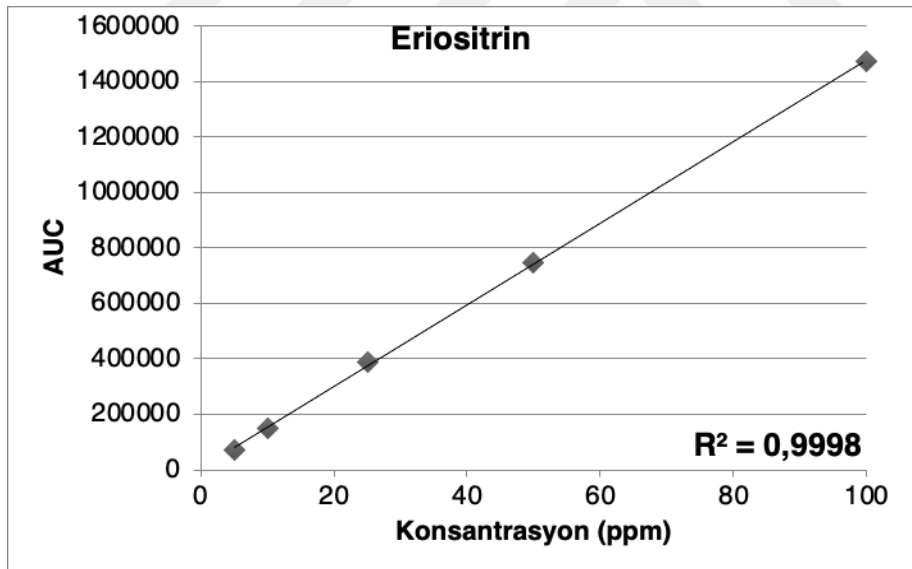
EK 2 Klorojenik HPLC Standart Eğrisi



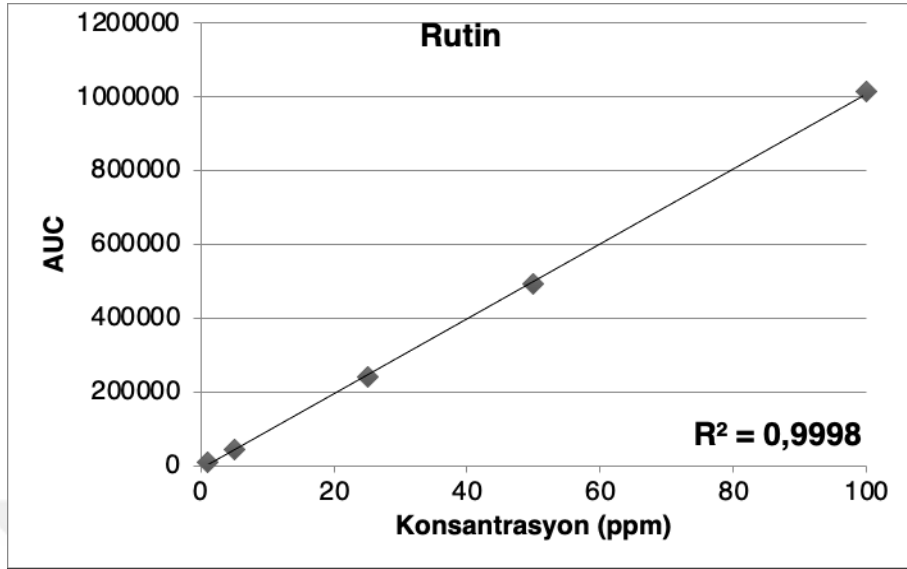
EK 3 Kafeik Asit HPLC Standart Eğrisi



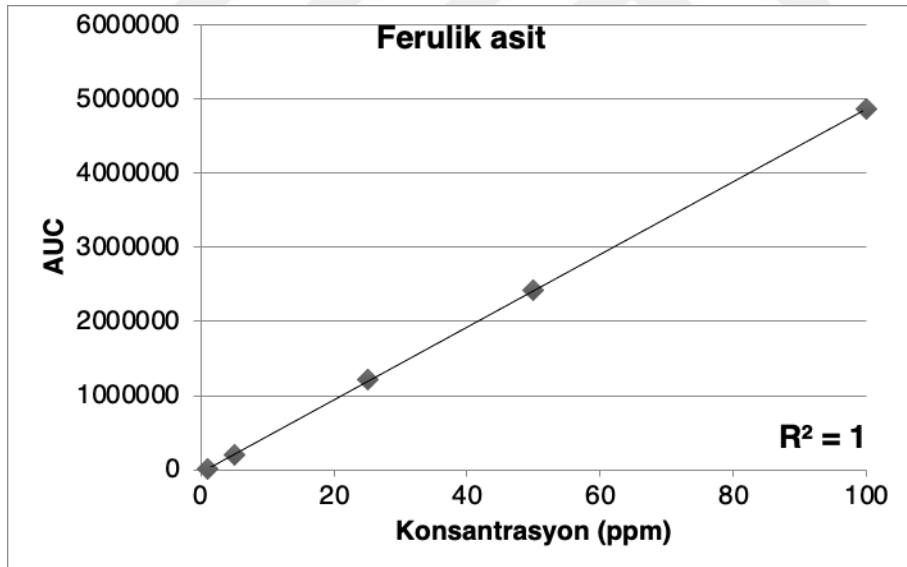
EK 4 Eriositrin HPLC Standart Eğrisi



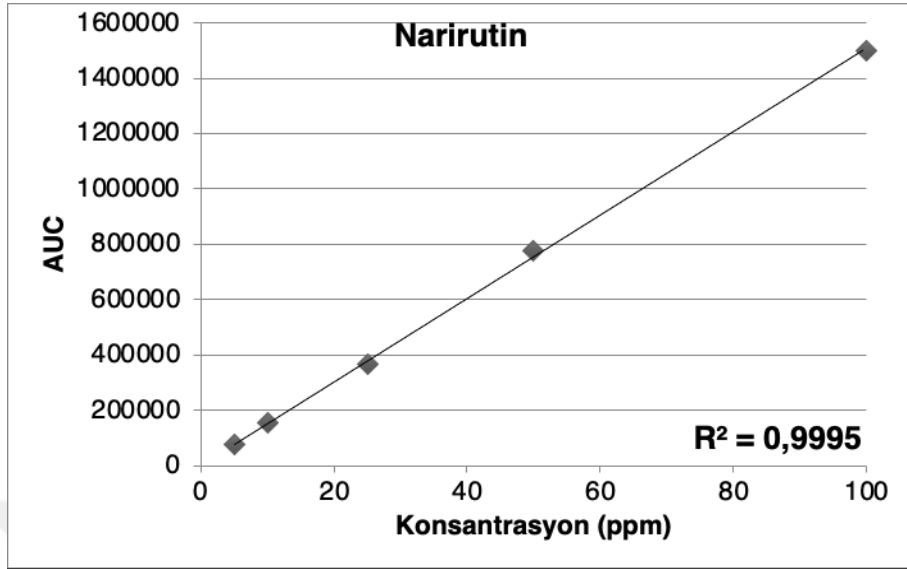
EK 5 Rutin HPLC Standart Eğrisi



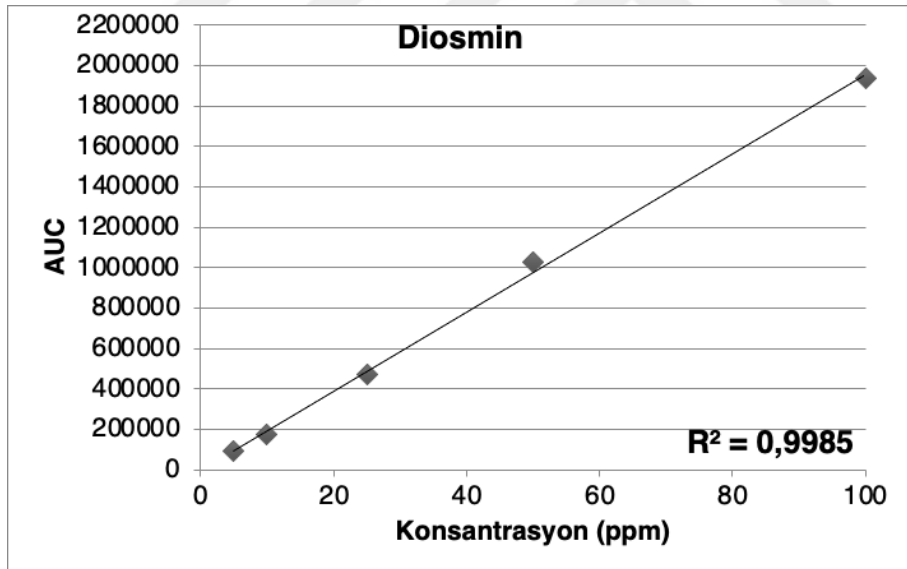
EK 6 Ferulik Asit HPLC Standart Eğrisi



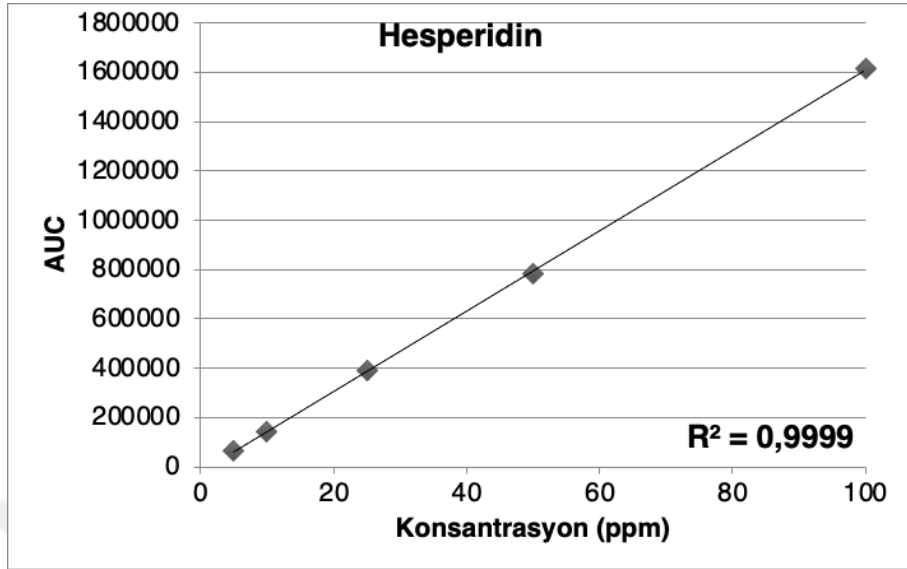
EK 7 Narirutin HPLC Standart Eğrisi



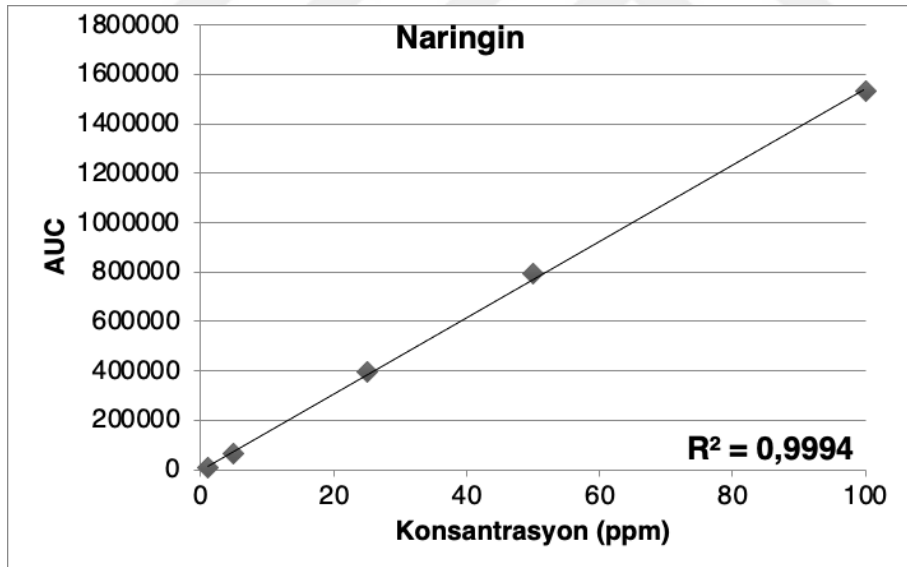
EK 8 Diosmin HPLC Standart Eğrisi



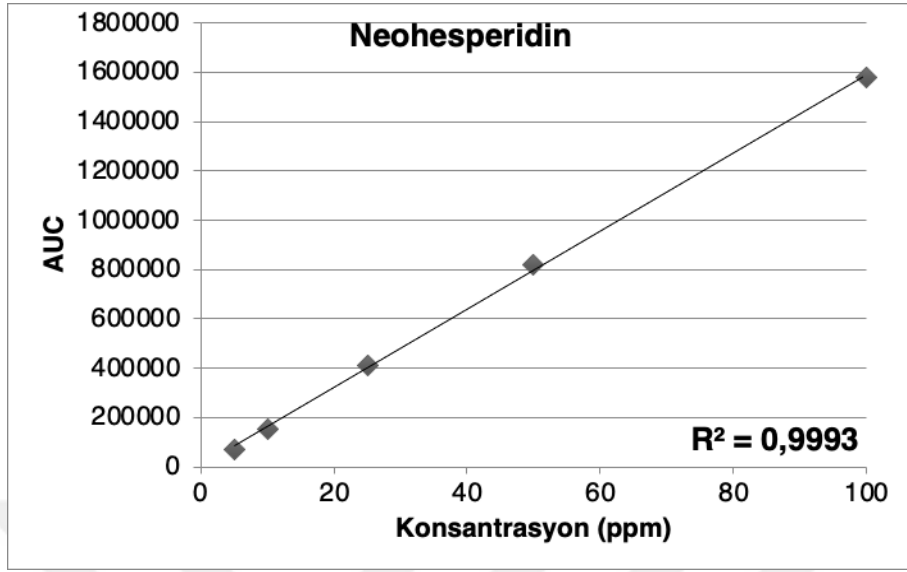
EK 9 Hesperidin HPLC Standart Eğrisi



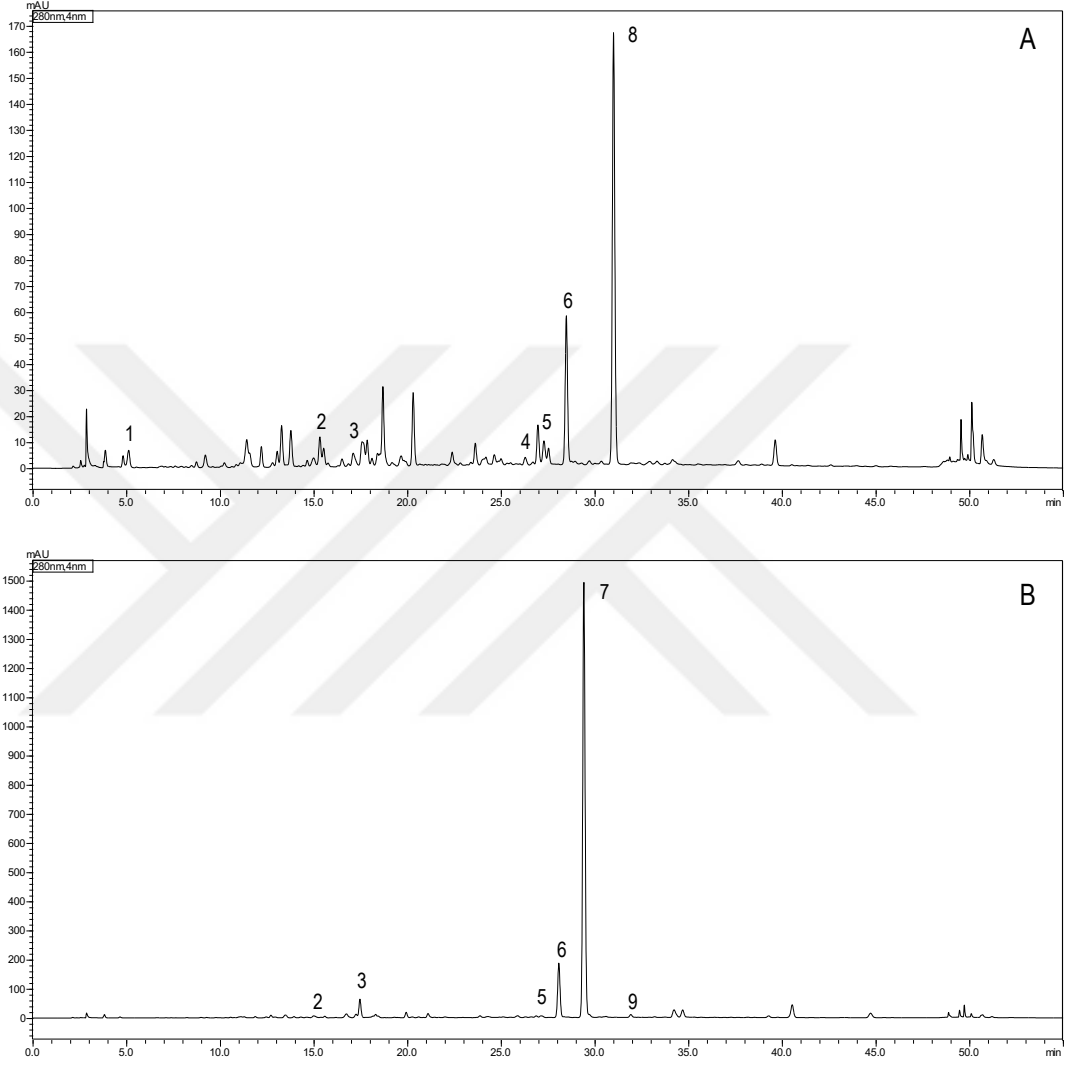
EK 10 Naringin HPLC Standart Eğrisi



EK 11 Neohesperidin HPLC Standart Eğrisi



EK 12 (A) Portakalların (*Citrus sinensis* L.) (B) greyfurtların (*Citrus paradisi* L.) temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) rutin, (5) ferulik asit, (6) narirutin, (7) naringin, (8) hesperidin, (9) neohesperidin



EK 13 (A) Portakal (*Citrus sinensis* L.) kabukları ve (B) limon (*Citrus limon* L.) kabuklarının temsili HPLC-PDA kromatogramları (280 nm). Bileşikler: (1) gallik asit, (2) klorojenik asit, (3) kafeik asit, (4) eriositrin, (5) rutin, (6) ferulik asit, (7) narirutin, (8) diosmin, (9) hesperidin

