

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Isıl İşlem Uygulaması ile Karpuz Suyunda Oluşan Kalite
Kusurlarının Sınırlandırılması Üzerine Bir Araştırma**

Burcu DÜNDAR KIRIT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

Isıl İşlem Uygulaması ile Karpuz Suyunda Oluşan Kalite
Kusurlarının Sınırlandırılması Üzerine Bir Araştırma

Burcu DÜNDAR KIRIT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 26/02/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ (Danışman)
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Doç. Dr. Erdal AĞÇAM
: Prof. Dr. Vural GÖKMEN
: Prof. Dr. İbrahim A. HAYOĞLU

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. BAP Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2022-13411

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak
gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Karpuz ve Bileşimi	5
2.1.1. Likopen	7
2.1.2. Aroma Bileşikleri.....	7
2.1.3. Amino Asitler.....	8
2.1.3. Yağ Asitleri.....	9
2.2. Teknolojik Uygulamaların Karpuz Suyu Üzerine Etkileri.....	10
2.2.1. Isıl İşlemin Etkileri.....	10
2.2.2. İyon Değişimi.....	11
2.2.3. Diğer İşlemlerin Etkileri	12
2.3. Çevresel Faktörlerin Karpuz Suyu Üzerine Etkileri	13
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. Materyal	15
3.2. Yöntem.....	15
3.2.1. Karpuz Suyu Üretimi	16
3.2.2. Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu	17
3.2.3. Reçine Uygulaması	20
3.2.3. Antioksidan İlavesi	26
3.2.4. Azot Uygulaması.....	26
3.2.5. Uygulanan Analizler	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. BÖLÜM 1 - Isıl işlemin optimizasyonu	39
4.1.1. Giriş.....	39
4.1.2. Sonuçlar ve Tartışma	40
4.1.3. Sonuç.....	77
4.2. BÖLÜM 2 – Aminoasit-Aroma İlişkisi ve Reçine Uygulamalarının Etkisi	77
4.2.1. Giriş.....	77
4.2.2. Sonuçlar ve Tartışma	79

4.2.3.Sonuç.....	90
4.3. BÖLÜM 3 – Yağ asitleri-Aroma İlişkisi ve Uygulamaların Etkisi	91
4.3.1.Giriş.....	91
4.3.2. Sonuçlar ve Tartışma	93
4.3.3.Sonuç.....	99
4.4. BÖLÜM 4 –Likopen/Hidroksimetilfurfural-Aroma İlişkisi ve Farklı Uygulamaların Etkisi	100
4.4.1.Giriş.....	100
4.4.2. Sonuçlar ve Tartışma	101
4.2.3. Sonuç.....	109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	128
EKLER.....	129
EK A. Karpuz suyu üretim aşamalarına ait görseller.....	130
EK B. Karotenoid bileşen analizine ait HPLC kromatogramı	135
EK C. Hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfurala (F) ait HPLC kromatogramı.....	136
EK D. Amino asit analizine ait HPLC kromatogramı.....	137
EK E. Yağ asitlerine ait GC kromatogramı	138
EK F. Aroma bileşenlerine ait gaz kromatogramı	139
Ek G. Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Duyusal Analiz Sonuçları	140
EK H Optimizasyon Çalışmasında Üretilen Karpuz Sularının Renk Değerleri.....	141
EK I Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Amino Asit Analizi Sonuçları (mg/100 ml) ...	142
EK J Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Yağ Asidi Analizi Sonuçları (mA)	143
EK K Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Furfural ve Karotenoid Bileşiklerine Ait Sonuçlar (mg/L)	144
EK L Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Aroma Analizi Sonuçları	145
EK M. Optimizasyon çalışmasında elde edilen kalite özelliklerine uygulanan Pearson korelasyon testi sonuçları*	146
EK O. Farklı uygulamalarla üretilen karpuz sularına ait duyusal analiz sonuçları	147
EK P. Farklı üretim uygulamaları ile üretilen karpuz sularında belirlenen aroma maddeleri	148

**Isıl İşlem Uygulaması ile Karpuz Suyunda Oluşan
Kalite Kusurlarının Sınırlandırılması Üzerine Bir
Araştırma**

Burcu DÜNDAR KIRIT

Danışman: Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Karpuz sularının, ısıtıl işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen koku nedeniyle tüketimi ve buna bağlı olarak üretimi yüksek miktarda değildir. Bu nedenle, işleme ile meydana gelen koku kusurlarının sınırlandırılması amacıyla öncelikle, karpuz suyunda optimum ısıtıl işlem koşulları belirlenmiş ve bazı kalite özelliklerinin ısıtıl işlem koşullarına bağlı değişimi matematiksel olarak modellenmiştir. Karpuz sularında reçine uygulaması (R1, R2, R3), antioksidan ilavesi (gallik asit-G ve kumarik asit-Q) ve azot altında ısıtıl işlem (A) uygulamalarının genel izlenim, koku ve bu özelliklerle ilişkili diğer kalite özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla örneklerde aroma analizi, duyu analizi, amino asit, yağ asidi, likopen, β -karoten, hidroksimetilfurfural (HMF), furfural ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Karpuz suyunun bazı aroma maddeleri ve duyu özellikleri arasındaki ilişkiler, kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi ile değerlendirilmiştir.

“Koku” ve “koku/genel izlenim” ile ilişkisi olduğu belirlenen özelliklerin (HMF, linolenik asit, nonadienol, nonenal, likopen ve lösin) kısıt koşul olarak belirlenmesi ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucu, 84°C – 1 dk optimum ısıtıl işlem koşulları olarak belirlenmiştir (istenebilirlik değeri: 0.844). Nonadienol, nonenal ve lösin üzerinde ısıtıl işlem süresinin etkisi, HMF, linolenik asit ve likopen içeriği üzerinde ise sıcaklığın etkisi daha belirgindir. Aroma profili bakımından reçine uygulaması gerçekleştirilen örnekler, yalnızca ısıtıl işlem uygulanan karpuz suyu örneğine kıyasla taze örneğe daha benzer özelliktedir. Taze karpuz suyu örneğine en benzer özellikte olan karpuz suyu örneğinin reçine uygulanan arasından R2 olduğu belirlenmiştir. Gallik asit ilave edilen ve A örnekleri ise HMF, furfural, karotenoid bileşenler, aroma maddeleri ve duyu özellikler bakımından değerlendirildiğinde uygulanabilir. Karpuz suyunda ısıtıl işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen kokunun azaltılması amacıyla, çalışma kapsamında gerçekleştirilen uygulamalar arasından, gallik asit ilavesi (G1) tercih edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Karpuz suyu pastörizasyonu, reçine-antioksidan-azot altında ısıtıl işlem uygulamaları, optimizasyon, aminoasit-yag asidi-likopen, aroma

A Study on Limiting Heat Treatment Induced Quality Defects in Watermelon Juice

Burcu DÜNDAR KIRIT

Advisor: Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ

Department of Food Engineering

ABSTRACT

Watermelon juice is not consumed and produced in large quantities due to their undesirable odor that occurs after heat treatment. Therefore, in order to limit the odor defects that occur during processing, optimum heat treatment conditions were determined for watermelon juice and the changes in some quality properties depending on the heat treatment conditions were mathematically modeled. The effects of resin applications (R1, R2, R3), antioxidant additions (gallic acid-G and coumaric acid-Q) and heat treatment under nitrogen (A) on the overall acceptance, odor and other quality properties related to these properties were determined in watermelon juices. For this purpose, aroma analysis, sensory analysis, amino acid, fatty acid, lycopene, β -carotene, hydroxymethyl furfural (HMF), furfural and color analyses were performed on the samples. The relationships between some aroma compounds and sensory properties of watermelon juice were evaluated by partial least squares regression (PLS-R) analysis. As a result of the optimization study carried out by determining the properties related to “odor” and “odor”/“general acceptance” (HMF, linolenic acid, nonadienol, nonenal, lycopene and leucine) as constraints, 84°C – 1 min was determined as the optimum heat treatment conditions (desirability value: 0.844). The effect of treatment time on nonadienol, nonenal and leucine, and the effect of temperature on HMF, linolenic acid and lycopene content are more pronounced. In terms of aroma profile, resin-applied samples are more similar to the fresh sample compared to the watermelon juice sample applied only heat treatment. It was determined that the watermelon juice sample with the most similar properties to the fresh watermelon juice sample was R2 among the resin-applied watermelon juice sample. Gallic acid added and A samples are also applicable when evaluated in terms of HMF, furfural, carotenoid components, aroma compounds and sensory properties. In order to reduce the undesirable odor occurring after heat treatment in watermelon juice, gallic acid addition (G1) can be preferred among the applications carried out within the scope of the study.

Keywords: Watermelon juice pasteurization, resin-antioxidant-heat treatment under nitrogen, optimization, amino acid-fatty acid-lycopene, aroma

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım boyunca sunduğu katkılar ve sonsuz desteği için danışman hocam Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca danışmanlığımı sürdürmenin ötesinde, her konuda bana yol gösterdiği ve örnek olduğu için minnettarım.

Tez çalışmalarım süresince değerli yorum ve önerileri ile önemli katkılarda bulunan tez izleme komisyonu üyesi hocalarım Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU ve Prof. Dr. Vural GÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimi değerlendiren ve önemli katkılar sunan tez jüri üyeleri hocalarımdan Prof. Dr. İbrahim A. HAYOĞLU ve çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Erdal AĞÇAM'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar analizlerindeki yardımlarından dolayı Elie Parfait DELI ve Sevdanur SAĞOL'a ve analiz sonuçlarımın değerlendirilmesinde sunduğu katkılardan dolayı Dr. Öğr. Üyesi Merve DARICI'ya teşekkür ederim.

Doktora tez çalışma konusunun şekillendirilmesi sürecinde gerçekleştirilen görüşmelerdeki önemli katkı ve destekleri nedeniyle Döhler Gıda San. A.Ş., Dr. Arda SERPEN ve Ayşe ÖZPEYNİRCİ'ye teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmasına maddi destek sunan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2022-13411) ve yardımlarından dolayı Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca iyi ve zor zamanlarımı benimle paylaştıkları, tüm öğrettikleri ve sonsuz destekleri için annem Ömür DÜNDAR ve babam Mehmet DÜNDAR'a çok teşekkür ederim. Bunların hiçbiri onların sevgi ve özverisi olmadan mümkün olmazdı.

En önemlisi, sonsuz destek, sevgi ve anlayışı için kıymetli eşim Can ve zor zamanlarda varlığıyla verdiği motivasyon için canım oğlum Uraz'a çok teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çekirdekli karpuzun tüketilebilir kısmına ait özellikleri (Sabeetha ve ark., 2017).....	6
Çizelge 3.1.	Isıl işlem uygulamasının bağımsız değişkenlerine ait kodlanan düzeyler ve asıl değerler	18
Çizelge 3.2.	Optimizasyon çalışmasında karpuz sularına uygulanan ısı işlem sıcaklık ve süre değerleri	18
Çizelge 3.3.	Optimizasyon çalışmasına ait kısıt koşullar ve önem düzeyleri	20
Çizelge 3.4.	Amino asitlerin izoelektrik noktaları (Pergande ve ark., 2017)	22
Çizelge 3.4.	Amino asitlerin izoelektrik noktaları (Pergande ve ark., 2017) (devamı).....	23
Çizelge 3.5.	Amino asitlerin iyonlaşabilir gruplarının pKa değerleri ve net yükleri (Nelson ve Cox, 2021)	24
Çizelge 3.6.	Kullanılan reçinelere ait özellikler	25
Çizelge 3.7.	Reçine kolonlarına ait özellikler	26
Çizelge 3.8.	Çalışma kapsamında kullanılan antioksidan maddelerin özellikleri	26
Çizelge 3.9.	Likopen ve β -karoten analizi için mobil faz gradient programı.....	29
Çizelge 3.10.	Karpuz suyunun duyu analizlerinde kullanılan lezzet tanımlayıcıları (Yang ve ark., 2020a)	35
Çizelge 4.1.	Karpuz sularının duyu özellikleri ve koku karakteristikleri	50
Çizelge 4.2.	Optimizasyon çalışmasında kullanılan kısıt koşullar	51
Çizelge 4.3.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu hidroksimetilfurfural (HMF) içeriği üzerine etkisi	52
Çizelge 4.4.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu hidroksimetilfurfural içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	52
Çizelge 4.5.	Karpuz suyu hidroksimetilfurfural içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	53
Çizelge 4.6.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu linolenik asit içeriği üzerine etkisi...	54
Çizelge 4.7.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu linolenik asit içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	54
Çizelge 4.8.	Karpuz suyu linolenik asit içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	55
Çizelge 4.9.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu nonadienol içeriği üzerine etkisi.....	56
Çizelge 4.10.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu nonadienol içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	56
Çizelge 4.11.	Karpuz suyu nonadienol içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	57
Çizelge 4.12.	Farklı ısı işlem uygulamalarının karpuz suyu nonanal içeriği üzerine etkisi	58

Çizelge 4.13. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu nonanal içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	58
Çizelge 4.14. Karpuz suyu nonanal içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	59
Çizelge 4.15. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu koku değerleri üzerine etkisi	60
Çizelge 4.16. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu koku değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	60
Çizelge 4.17. Karpuz suyu koku değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	61
Çizelge 4.18. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu likopen içeriği üzerine etkisi	62
Çizelge 4.19. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu likopen içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları	62
Çizelge 4.20. Karpuz suyu likopen içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	63
Çizelge 4.21. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu lösin içeriği üzerine etkisi	64
Çizelge 4.22. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu lösin içeriği değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları	64
Çizelge 4.23. Karpuz suyu lösin içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları	65
Çizelge 4.24. Optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen cevap değerleri validasyon çalışması çıktıları	71
Çizelge 4.25. Karpuz sularına ait mikrobiyolojik analiz sonuçları	72
Çizelge 4.26. Karpuz ürünlerinde belirlenen patojenler	73
Çizelge 4.27. Karpuzda tespit edilen patojenlerin <i>D</i> değerleri	73
Çizelge 4.28. Karpuz suyu pastörizasyonunda hedef mikroorganizmanın termal direnç parametreleri	74
Çizelge 4.29. Isıtma işleminin etki ettiği aroma maddelerinin belirlenmesinde kullanılan karpuz suyu üretimlerine ait sıcaklık-süre değerleri	75
Çizelge 4.30. Farklı yoğunluktaki ısıtma işlem uygulamaları sonucunda tutarlı değişim gösterdiği belirlenen aroma maddeleri	76
Çizelge 4.31. Karpuz sularının serbest amino asit içerikleri	80
Çizelge 4.32. Karpuz suyu örneklerinde belirlenen yağ asitleri ve dağılımı (%)	94
Çizelge 4.33. Karpuz suyu örneklerinde belirlenen hidroksimetilfurfural, furfural, β -karoten ve likopen içerikleri (mg/L)	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Çalışma planına ait amaç ve yöntemle ilişkili görsel	2
Şekil 2.1.	2018-2022 yılları arasında başlıca karpuz üreticisi ülkelerin karpuz üretim miktarı (FAOSTAT, 2024)	5
Şekil 2.2.	Türkiye’de yıllara göre karpuz üretim miktarındaki değişim (FAOSTAT, 2024)	6
Şekil 2.3.	Amino asitlerin Strecker parçalanması (Hidalgo ve Zamora, 2004)	9
Şekil 3.1.	Karpuz suyu üretim aşamaları	17
Şekil 3.2.	Karpuz suyunda ısıtma işlem uygulamaları	19
Şekil 3.3.	Reçine uygulaması için kullanılacak sistem (Akyıldız ve ark., 2022) (1) Karpuz suyu haznesi, (2) Peristaltik pompa, (3) Reçine kolonu, (4) Reçineden geçirilmiş karpuz suyu.....	21
Şekil 3.4.	Karpuz sularının azot gazı altında pastörizasyonunda kullanılan düzenek (Gün, 2019) (1) Azot gazı, (2) karpuz suyu haznesi, (3) Vakum pompası, (4) Peristaltik pompa, (5) Paslanmaz çelik ısı değiştirici, (6) Soğutma haznesi (Balta ve ark., 2023)	27
Şekil 3.5.	Azot gazı altında ısıtma işlem uygulamasına ait görsel	27
Şekil 3.6.	Likopen ve β -karoten analizi için uygulanan akış şeması	29
Şekil 3.7.	Hidroksimetilfurfural tayin yöntemi.....	31
Şekil 3.8.	Karpuz suyunda amino asit analizi	32
Şekil 3.9.	Duyusal analiz genel formu.....	36
Şekil 3.10.	Koku karakteristikleri analiz formu.....	37
Şekil 4.1.	Isıtma işlem sıcaklık ve süresinin (E)-2-nonenal (R^2 : 0.9511, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9289, Tahmini- R^2 : 0.8537); (E,Z)-2,6-nanodienal (R^2 : 0.8883, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8375, Tahmini- R^2 : 0.7202); hekzanal (R^2 : 0.9159, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8776, Tahmini- R^2 : 0.7726); dimetil disülfid (R^2 : 0.2598, Düzeltilmiş- R^2 : 0.0890, Tahmini- R^2 : 0.2278); 6-methyl-5-hepten-2-one (R^2 : 0.9223, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8869, Tahmini- R^2 : 0.7714); ve (E)-2-dekenal (R^2 : 0.8750, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8182, Tahmini- R^2 : 0.6115) üzerine etkisi	44
Şekil 4.2.	Isıtma işlem sıcaklık ve süresinin renk (R^2 : 0.9195, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8829, Tahmini- R^2 : 0.8240), tat (R^2 : 0.9321, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9012, Tahmini- R^2 : 0.8214), koku (R^2 : 0.9562, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9363, Tahmini- R^2 : 0.9133), genel izlenim (R^2 : 0.9156, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8773, Tahmini- R^2 : 0.7999) üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.3.	Sıralama testi sonuçları.....	49
Şekil 4.4.	Isıtma işlem sıcaklık ve süresinin hidroksimetilfurfural (HMF) (a), Linolenik asit (b), (E,Z)-3,6-nonadienol (c), (E)-2-nonenal (d), likopen (e) ve lösin (f) üzerine etkileri .	68
Şekil 4.5.	Karpuz sularına ait amino asit verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafiği	83

Şekil 4.6.	Karpuz sularının aroma maddeleri ve duyuşal özelliklerine ait temel bileşen analizi (PCA).....	85
Şekil 4.7.	Karpuz sularına ait kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi grafikleri (a) t1 ve t2 için (b) t1 ve t3 için.....	88
Şekil 4.8.	Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1)	89
Şekil 4.9.	Karpuz a ait aroma bileşiklerinin oluşumunda bazı biyokimyasal yollar (Genther, 2010).....	92
Şekil 4.10.	Karpuz sularına ait amino asit verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafiğı (a) F1 ve F2 (b) F1 ve F3.....	95
Şekil 4.11.	Karpuz sularına ait kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi grafikleri (t1 ve t3 için).....	97
Şekil 4.12.	Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1)	98
Şekil 4.13.	Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 3)	99
Şekil 4.14.	Karpuz sularına ait hidroksimetilfurfural, furfural, likopen ve β -karoten verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafikleri (a) F1 ve F2 (b) F1 ve F3.....	104
Şekil 4.15.	Karpuz sularına ait hidroksimetilfurfural, furfural, likopen, β -karoten ve koku karakteristiklerinin temel bileşen analiz (PCA) grafikleri.....	105
Şekil 4.16.	Karpuz sularına ait kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi grafikleri (t1 ve t3 için).....	107
Şekil 4.17.	Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1) ..	109
Şekil 4.18.	Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 3) ..	109

SİMGELER VE KISALTMALAR

L	:litre
mL	:mililitre
μ L	:mikrolitre
μ m	:mikrometre
rpm	:1 dakika içerisinde gerçekleştirilen dönüş / devir sayısı
%	:yüzde
A	:absorbans
K	:potasyum
Mg	:Magnezyum
Ca	:Kalsiyum
Fe	:Demir
NaOH	:sodyum hidroksit
pH	:pondus hydrogenii (hidrojenin gücü)
TA	:titrasyon asitliği
spp.	:türleri
UV	:ultraviyole
g	:gram
μ g	:mikrogram
E	:trans
Z	:cis
pI	:izoelektrik nokta
LTLT	:düşük sıcaklık uzun süre
HTST	:yüksek sıcaklık kısa süre
CYY	:cevap-yüzey yöntemi
MKT	:merkezi kompozit tasarım
Xa	:deneysel değer
Xt	:tahmini değer
Xi, Xj	:Bağımsız değişkenler
$\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$	:Terim katsayıları
2FI	:İkili faktör etkileşim matematik modeli
Di	:optimizasyon çalışmasına dâhil edilen tüm cevapların genel istenebilirlik değeri
d	:cevap için hesaplanan bireysel istenebilirlik değeri
m	:optimizasyona dâhil edilen cevap sayısı
HMF	:Hidroksimetilfurfural
°C	:derece Celsius

BV	:dolgu hacmi
sa	:saat
dk	:dakika
HPLC	:yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
GC	:gaz kromatografisi
FID	:alev iyonlaşma dedektörü
MeOH	:metanol
MTBE	:metil tertbütil eter
ACN	:asetonitril
PDA	:foto diyod dedektör
SPME	:katı faz mikro ekstraksiyon
SPE	:sıvı-sıvı ekstraksiyon
SAFE	:çözgen destekli aroma evaporasyonu
Ci	:bileşiğin konsantrasyonu
Ai	:bileşiğin pik alanı
Ast	:iç standartın pik alanı
Cst	:iç standartın konsantrasyonu
RF	:cevap faktörü
HF	:Hesaplama faktörü
PCA	:Plate Count Agar
DRBC	:Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol
VIP	:Projeksiyon için Değişken Önemi (Variable Importance for the Projection)
KT	:ısıt işlem görmemiş kontrol
KI	:ısıt işlem uygulanan kontrol
Q100-200	:100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli karpuz suları
G100-200	:100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli karpuz suları
A	:azot gazı altında ısıt işlem uygulanan karpuz suyu
R1	:LX100 reçineden geçirildikten sonra ısıt işlem uygulanan karpuz suyu
R2	:LSF90 reçineden geçirildikten sonra ısıt işlem uygulanan karpuz suyu
R3	:Dowex reçineden geçirildikten sonra ısıt işlem uygulanan karpuz suyu
PCA	:temel bileşen analizi
PLS-R	:kısmi en küçük kareler regresyon analizi
Q2	:tahmin iyiliği
D	:Desimal azalma süresi
z	:D değerinde desimal değişim için gerekli sıcaklık değişimi
R2	:Determinasyon Katsayısı
T	:Sıcaklık (°C)

pI :İzoelektrik noktra

pKa :İyonlaşma katsayısı



1. GİRİŞ

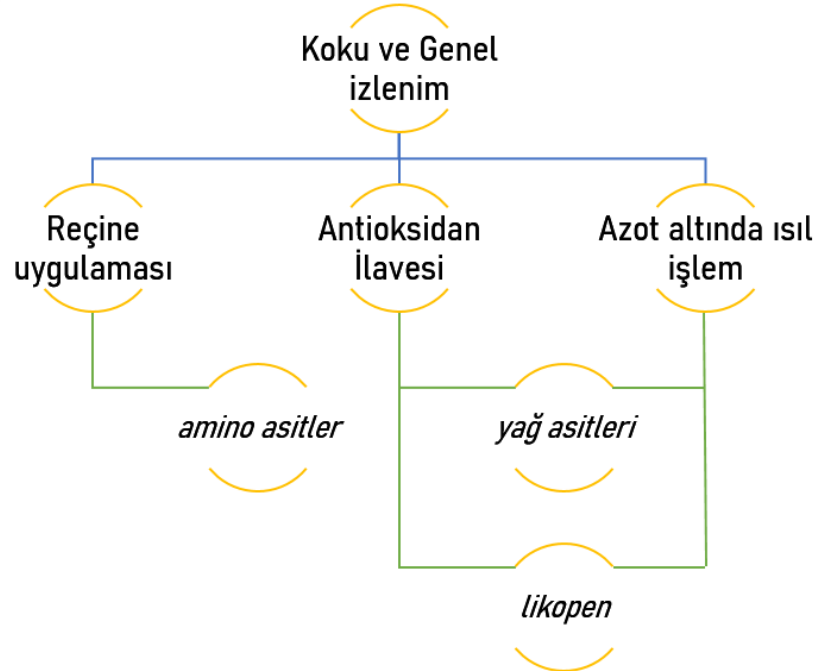
Karpuz, Afrika, Asya ve Akdeniz'in sıcak bölgelerinde yetişen ve Cucurbitaceae familyasına ait bir sebzedir (Quek ve ark., 2007; Karipçin, 2009). Karpuz suyunun düzenli tüketimi likopen ve β -karotenin kandaki konsantrasyonunu arttırdığı ve bu güçlü antioksidanların kalp hastalıkları ve bazı kanser türlerine karşı koruyucu etkileri olduğu bildirilmiştir (Edwards ve ark., 2003). Karpuz, A, B, C ve E vitaminleri; K, Mg, Ca ve Fe mineralleri ve amino asitlerden sitrülün ve arjinin içermektedir (Tlili ve ark., 2011). Yaz döneminde taze olarak tüketimi ile ön plana çıkan karpuzun tüketilen kısmı yaklaşık olarak %6.2 şeker ve %91 oranında su içermektedir (Lim, 2015). Karpuzun karotenoid içeriği ve gıdalar için önemli bir nitelik olan antioksidan kapasitesi yüksektir (Zhao ve Gu, 2013; Kim ve ark., 2014). Likopen kaynağı olarak görülen karpuzda, likopen biyoyararlanımının ısı uygulama ile artması nedeniyle pastörize edilmiş karpuz suyu olarak tüketiminin vücutta likopen alımını arttırdığı bilinmektedir (Ellis ve ark., 2019). Karpuz, likopen kaynağı olarak görülen bir diğer gıda olan domatesten yaklaşık olarak %40 daha fazla likopen içermektedir. Domates, karpuzdan 1.5 kat daha fazla β -karoten içermektedir. Ancak karpuzda bulunan β -karoten'in biyoyararlanımı domatestekinden %20 daha fazladır (Jeffery ve ark., 2012). Sonuç olarak her iki meyvenin de aynı miktarda tüketimi β -karoten alımı açısından benzer oranda fayda sağlayabilmektedir. Bu nedenle likopen alımı açısından karpuz tüketiminin, bir başka likopen kaynağı olan domatese kıyasla daha uygun olduğu söylenilebilir. Ancak, karpuz ve üzüm meyveler gibi belli bir sezon ile tüketimi sınırlı kalan ürünler, gıda işleme sanayisi için zorlayıcıdır. Bu ürünler yüksek miktarda biyoaktif bileşen içeriklerinin yanı sıra gıda kaynaklı patojenler bakımından risk taşımaktadır. Karpuzun, pH değerinin nötre yakın olması (5.2-6.7) ve yüksek su aktivitesine (0.97-0.99) sahip olması mikroorganizma gelişimi için ideal bir ortam sağlamakta ve *Pseudomonas* spp., *Escherichia coli*, *Salmonella* spp., *Enterobacter* spp. ve *Micrococcus* spp. gelişimi bakımından risk taşıdığı bilinmektedir (Tarazona-Díaz ve Aguayo, 2013). Karpuz suyu genellikle yüksek asitli diğer meyve suları ile karıştırılarak tüketime sunulmakta ya da berrak olarak işlenerek farklı içeceklerin (kokteyl vb.) üretiminde kullanılmaktadır. Uzun süre depolanabilmesi için ise konsantreye işlenebilmektedir. Bazı çalışmalarda geleneksel ısıl işlemin renk, lezzet ve besin bileşenleri üzerindeki olumsuz etkisini gidermek amacıyla ısıl olmayan teknolojiler ve farklı teknikleri içeren ısıl işlemler de (vurgulu elektrik alan, UV, ultrases, omik ısıtma, yüksek basınç, yüksek basınçlı karbondioksit, membran uygulamaları, nano akışkan) karpuz suyuna uygulanmıştır. Ancak karpuz suyu kalite özelliklerindeki işlemeye bağlı değişim tam olarak çözümlenmemiştir.

Marketlerde ticari karpuz suyu ile karşılaşmanın oldukça zor olmasının nedenlerinden biri, ısıl işlem uygulaması sonrasında karakteristik tat ve kokusunun belirgin düzeyde değişime uğramasıdır. Karpuz suyu üretim aşamaları boyunca ve aynı zamanda konsantreye işlendikten sonra depolama süresince de duyu özelliklerindeki olumsuz değişim devam etmektedir. Bu durumun, karpuzun işlenmesi ile birlikte oksijene ulaşılabilirliğin ve enzim aktivitelerinin artması ile ilişkili

olabileceği bildirilmiştir (Aganovic ve ark., 2017). Sonuç olarak, karpuzun işlenmesi sırasında istenmeyen duyuşsal ve kalite değişimlerinin meydana gelmesi nedeniyle gıda sanayinde hammadde olarak etkin bir şekilde değerlendirilememektedir. Karpuz üretiminde ikinci sırada (FAOSTAT, 2024) yer alırken, ihracatında ilk on ülke arasında yer bulamayan ülkemizde, üretilen karpuzların tüketiminin kısıtlı bir dönemde sofralık olarak ya da tarlada kalmaması ve karpuz suyu üretim/tüketimine ve böylece karpuzun sürdürülebilir tarımına uzun vadede katkı sağlanması önem arz etmektedir.

Gıdalarda bulunan amino asitler, yağ asitleri ve likopen, aroma öncül maddeleri arasında yer almaktadır. Amino asitlerin transaminasyon ya da yağ asitlerinin oksidasyonu sonucunda bazı istenmeyen koku bileşikleri meydana gelebilmektedir.

Çalışma amacı ve yönteminin belirlenme aşamasında, amaca yönelik ve sanayi ölçekli üretilere kolaylıkla entegre edilebilecek uygulamaların belirlenmesi için büyük ölçekli üretim gerçekleştiren sanayi kuruluşları ile görüşmeler yapılmıştır. Böylelikle elde edilen sonuçların yalnızca bilimsel bulgu olmasının ötesinde, sanayiye katkı sağlanması hedeflenmiştir. Çalışma, temelde karpuz suyunda ısıtma işlem sonrası oluşan istenmeyen kokunun sınırlandırılması için reçine, antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma işlemi uygulamalarının etkinliğini değerlendirmeyi amaçlasa da amino asit, yağ asitleri ve likopen gibi aroma öncül maddelerinin bu üretim uygulamaları ve ürünün koku/genel izlenimi ile ilişkisini araştırmayı da hedeflemiştir (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Çalışma planına ait amaç ve yöntemle ilişkili görsel

Bu çalışma ile ısıt ışlem sonrasında bulanık karpuz suyunda aroma ve duyuusal özelliklerde meydana gelen değişimlerin nedenleri araştırılmış ve bu kusurların oluşumlarının sınırlandırılması amacıyla aroma öncül maddelerindeki değişimler de takip edilerek üç farklı üretim uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bunlar; reçine uygulaması, antioksidan ilavesi ve azot gazı altında past rizasyondur. Reçine uygulamaları ile amino asitlerden kaynaklanması muhtemel kalite değişimlerinin, antioksidan ve azot gazı altında ısıt ışlem uygulamaları ile ise yağ asitlerinin oksidasyonundan kaynaklanan kalite kusurlarının sınırlandırılması mümkün olup olmayacağı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, karpuz suyu kalite kusurlarının oluşum mekanizmaları üzerinden fikir yürütülerek uygulanan karpuz suyu üretim yöntemleri modifiye edilerek en uygun ısıt ışlem koşulları ve söz konusu üretim yöntemlerinin duyuusal kalite üzerine etkileri belirlenmiştir.

Çalışmanın temel amacının yanı sıra tez kapsamında aşağıda verilen soruların cevapları araştırılmıştır:

- Yüksek kalitede karpuz suyu üretimi için optimum ısıt ışlem koşulları nedir?
- Karpuz suyunda bulunan serbest aminoasitler ile aroma maddeleri arasında bir ilişki mevcut mudur?
- Reçine uygulaması ile aminoasit gideriminin sağlanması karpuz suyu aroma maddeleri ve kokusu üzerindeki etkisi nedir?
- Karpuz suyunda bulunan yağ asitleri ile aroma maddeleri arasında bir ilişki mevcut mudur?
- Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıt ışlem uygulamalarının karpuz suyu yağ asitleri, aroma maddeleri ve kokusu üzerindeki etkileri nedir?
- Karpuz suyunda bulunan likopen ile bazı aroma maddeleri arasında bir ilişki mevcut mudur?
- Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıt ışlem uygulamalarının karpuz suyu likopen, aroma maddeleri ve duyuusal özellikleri (renk ve koku)  zerindeki etkileri nedir?

Temel amaç ve çalışma kapsamında araştırılan sorular doğrultusunda tez dört bölümden oluşacak şekilde planlanmıştır. Tez çalışmasının bölümleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

BÖLÜM 1: Karpuz sularına uygulanan ısıt ışlem koşullarının bazı kalite özellikleri üzerine etkileri ve optimum ısıt ışlem koşulları ortaya konulmuştur.

BÖLÜM 2: Aminoasitler ile aroma maddeleri ve duyuusal özelliklerden “koku” ilişkisi belirlenmiş ve reçine uygulamasının bu ilişki üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur.

BÖLÜM 3: Yağ asitleri ile aroma maddeleri ve duyuusal özelliklerden “koku” ilişkisi belirlenmiş ve antioksidan ilavesi ve azot altında ısıt ışlem uygulamalarının bu ilişki üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur.

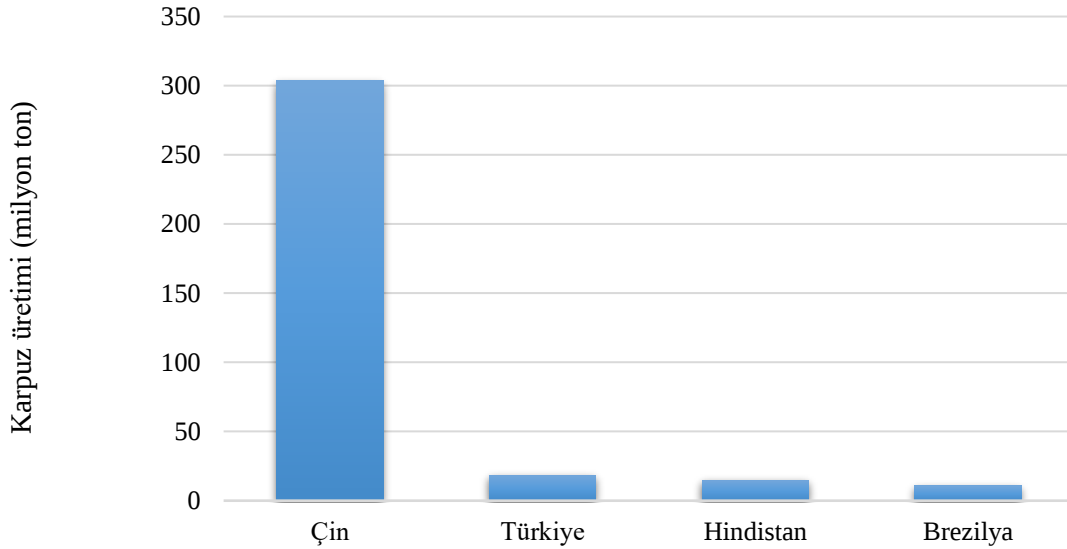
BÖLÜM 4. Likopen ile aroma maddeleri ve duyuşal özelliklerden “koku” ilişkisi belirlenmiş ve antioksidan ilavesi ve azot altında ısıt işlemler uygulamlarının bu ilişki üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Bunlara ek olarak HMF ile aroma maddeleri ve duyuşal özelliklerden “koku” ilişkisi belirlenmiş ve reçine uygulamasının bu ilişki üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur.



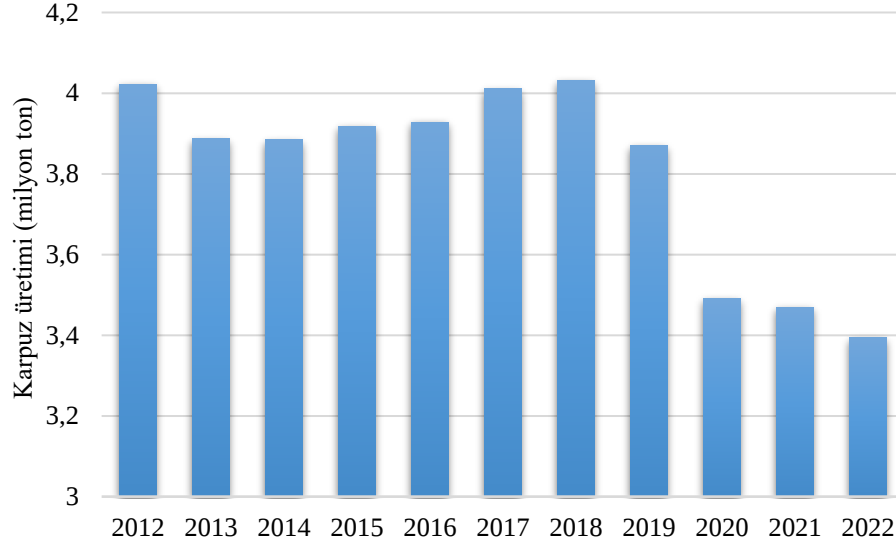
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Karpuz ve Bileşimi

Karpuz (*Citrullus lanatus*), kabakgiller (*Cucurbitaceae*) familyasından, ekonomik ve sosyal açıdan Dünya genelinde büyük öneme sahip olan tek yıllık bir bitkidir. Dünya'daki ana üreticileri Çin, Türkiye, Hindistan ve Brezilya'dır (FAOSTAT, 2024). Türkiye, son 5 yıla ait toplam karpuz üretim verileri göz önüne alındığında ikinci sıradadır (Şekil 2.1.) (FAOSTAT, 2024). 2012-2022 yılları arasında Türkiye'de üretilen karpuz miktarları Şekil 2.2.'de verilmiştir. Karpuz, sağlık üzerine olumlu etkisi bulunan likopen bakımından zengindir. Fakat nötre yakın pH değeri ve yüksek su aktivitesi nedeniyle mikroorganizma gelişimi için ideal bir ortam özelliği taşıdığı bilinmektedir (Bhattacharjee ve ark., 2019). Mikrobiyal gelişim riskinin yüksek olması, karpuz suyunun uzun süre muhafaza edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu gelişimi önlemek için uygulanan ısıtma işlemi ise ürünün kalitesini ve duyu özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenlerle, marketlerde genellikle ticari karpuz suyu satışı ile karşılaşmamakta, karpuz suları yüksek asitli diğer içecekler ile karıştırılarak satışa sunulmakta ya da konsantreye işlenerek muhafaza edilmektedir (Bhattacharjee ve ark., 2019). Diğer içeceklerle karıştırılmak üzere üretilen karpuz suları ise genellikle berrak olarak üretilmektedir. Tüketilen karpuzların tamamına yakını sofralık olarak tüketilmektedir. Karpuzun küf kontaminasyonu bakımından risk taşıması ve çoğunlukla sofralık olarak değerlendirilmesi, tüketilebildiği dönemi daraltmakta, kayıpları ve gıda israfını arttırmaktadır. Bu nedenle, karpuz suyuna işlenerek değerlendirilmesi faydalı olacaktır.



Şekil 2.1. 2018-2022 yılları arasında başlıca karpuz üreticisi ülkelerin karpuz üretim miktarı (FAOSTAT, 2024)



Şekil 2.2. Türkiye’de yıllara göre karpuz üretim miktarındaki değişim (FAOSTAT, 2024)

Amerika Birleşik Devletleri’nde en fazla tüketilen meyvelerin sırasıyla portakal, elma, muz, üzüm ve karpuz olduğu ve diğerleri farklı ürünlere işlenerek tüketilirken muz ve karpuzun hemen hemen tamamının taze olarak tüketildiği bildirilmiştir (Anonim, 2023).

Çekirdekli ve çekirdeksiz karpuzlar besinsel kompozisyon bakımından bazı farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.1.’de çekirdekli ve kırmızı meyve etli karpuzlara ait bazı özelliklerin yaklaşık değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çekirdekli karpuzun tüketilebilir kısmına ait özellikleri (Sabeetha ve ark., 2017)

Özellik		
pH		5.5 ± 0.43
Toplam asitlik (% sitrik asit)		0.09 ± 0.02
Toplam çözünür kuru madde (%)		10.46 ± 1.89
Su (%)		87.46 ± 2.58
Protein (%)		0.81 ± 0.07
Yağ (%)		0.18 ± 0.05
Kül (%)		0.24 ± 0.07
Karbonhidrat (%)		11.27 ± 3.03
Toplam diyet lifi (%)		0.63 ± 0.13
Likopen (mg/100 g)		4.5
β -karoten (mg/100 g)		0.3
Kalsiyum (mg/100 mg)		10.43 ± 0.99
Sodyum (mg/100 mg)		1.22 ± 0.29
Potasyum (mg/100 mg)		143.91 ± 8.7
Demir (mg/100 mg)		0.41 ± 0.15
Renk değerleri	L^*	38.2 ± 5.09
	a^*	19.39 ± 7.31
	b^*	15.33 ± 6.57

2.1.1. Likopen

Karotenoidler kan basıncını düşürme ve kalp hastalıklarını önleme gibi sağlık üzerinde olumlu etkileri bulunan antioksidan maddelerdendir (Lewinsohn ve ark., 2005a). Karotenoidler arasında yer alan likopen karpuzda kırmızı rengini veren bir antioksidan maddedir (Oliveira ve ark., 2016). Likopen diğer karotenoidlerin biyosentezinde ara ürün olsa da domates ve karpuzlarda yüksek oranda (30-100 µg/g) depolanmaktadır. Aynı renkteki domates ve karpuzda karotenoid kompozisyonlarında büyük benzerlik bulunmaktadır (Lewinsohn ve ark., 2005b). Domates ve karpuz botanik açıdan birbirinden uzak olsa da domates renk mutasyonlarının fenotipik eşdeğerleri karpuzlarda da bulunmuştur (Tadmor ve ark., 2005). Ancak, karpuzlarda likopen birikimine etki eden düzenleyici faktörler konusunda çok az bilgi mevcut iken domateste bunun olgunlaşma ve etilenin klimakterik seviyelere ulaşmasına bağlı olduğu bildirilmiştir (Lewinsohn ve ark., 2005b). Karpuz (3.18 mg likopen/g), likopen kaynağı olarak görülen domatesten (2.72 mg likopen/g) daha yüksek oranda likopen içeriğine sahiptir (Malviya, 2014). β -karoten ve neoksantin gibi karotenoid bileşenler de karpuzda bulunmaktadır. Ancak miktarları çeşide bağlı olarak likopene kıyasla 10 kat daha az olabildiği bildirilmiştir (Zhao ve Gu, 2013). Bununla birlikte, likopenin antioksidan aktivitesi ve serbest hidroksil radikallerini temizleme yeteneği β -karotenden daha yüksektir (Naz ve ark., 2014).

Gıdaların işlenmesi, doğal pigmentlerin yapısını değiştirebilir ve bu da renk değişimlerine veya renkte yoğunluk kaybına neden olabilir. Likopen, karpuz suyunun işlenmesi ve depolanması sırasında termal ve oksidatif bozulmaya oldukça duyarlıdır (Galdeano ve ark., 2022).

2.1.2. Aroma Bileşikleri

Bir çok aroma bileşiği ilgili substrat ve enzim arasında meydana gelen reaksiyonlar sırasında oluşan birer ara üründür. Meyve ve sebze ön işlemleri ile enzimatik reaksiyonların yer aldığı çevresel etmenler lezzet öğelerinin oluşumunda potansiyel etkiler olarak değerlendirilmektedir. Alkol, terpenoid, norizoprenoid, uçucu organik asitler ve şikimik asit türevlerinin glikozid oluşturabildiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin, işleme ve depolama boyunca ortaya çıkması söz konusu olabilmekte ve bu durumdan gıdanın aroması etkilenebilmektedir (Sarry ve Günata, 2004).

C9 alkol ve aldehitlerin 1-nonanol, (*E*)-2-nonen-1-ol, (3*Z*)-3-nonen-1-ol, (3*E*, 6*Z*)-3, 6-nonadien-1-ol, 1-nonanal, 1-nonenal, (*E,Z*)-2,6-nonadienal, ve (2*E*)-2-nonenal karakteristik karpuz aromasından sorumlu bileşikler olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2018; Wang ve ark., 2017). 1-nonenal, (*E,Z*)-2,6-nonadienal ve (2*E*)-2-nonenal'ın miktarında depolama boyunca (4°C – 14 gün) önemli düzeyde azalma olduğu, alkol, asit ve ester bileşiklerinin miktarında ise artış olduğu belirlenmiştir (Wang ve ark., 2017). Isıl işlem uygulanmamış olan karpuz sularında aroma maddelerinin en büyük bölümünü aldehitler (%70.6) oluşturmakta ve onları alkoller (%15.8) takip etmektedir. 6-metil-5-hepten-2-on ve geranil aseton'un da karpuz kokusuna katkı sağladığı bildirilmiştir (Aguiló-Aguayo ve ark., 2010a). Uçucu asitler, ısıl işlem uygulanmayan karpuz sularında belirlenememiştir (Wang ve ark., 2017). Asetik asit, 2-metil bütirik asit ve oktanoik asit

ise yalnızca pastörize edilen karpuz sularında belirlenmiştir (Wang ve ark., 2018). İşlem sırasında uygulanan sıcaklık arttıkça depolama sırasında aroma bileşiklerinin parçalanması hızlanmaktadır (Aguiló-Aguayo ve ark., 2010b). Xisto ve ark (2012) taze doğranmış karpuz dilimlerinin 10 günlük depolama süresi boyunca koku ve tekstür özelliklerindeki değişimi inceledikleri çalışmada, karpuzun karakteristik kokusunu veren C9 aldehit ve alkollerden depolama boyunca Z-3-nonenol'ün yüzdesinde önemli değişim olmazken (E,Z)-2,6-nonadienal, (Z,Z)-3,6-nonadienol, Z-6-nonenol ve E-2-nonenal yüzde oranlarının zamanla azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca karpuzlarda, oksidatif reaksiyonlar ile likopen, α -farnesen, sitral ya da konjuge trienollerin parçalanması sonucu oluştuğu bildirilen 6-metil-5-hepten-2-on bileşiğini saptamışlardır (Xisto ve ark., 2012).

Bazı serbest haldeki aglikonlar (linalool, geranial ve nerol) koku maddesi iken, bazıları meyve suyu işleme sırasında enzimatik ya da kimyasal dönüşümler sonucunda meydana gelen kokuya katkı sağlayabilmektedir (β -damasenon, vitispiran ve teaspiran gibi) (Winterhalter, 1992).

Karpuz suyunda birçok monoterpen ve norisoprenoid bileşiğin (geranial, neral, geranil aseton and β -iyonon) varlığı belirlenmiştir (Lewinsohn ve ark., 2005b). Karpuz suyunun kokusuna etki eden geranial ve neral (monoterpenler) gibi aroma bileşiklerinin karotenoidlerin parçalanmasından açığa çıkabileceği bildirilmiştir. β -karotenin'in oksidatif parçalanması ile β -iyonon (Wache ve ark., 2003), likopenin parçalanması ile ise geraniolun (Caris-Veyrat ve ark., 2003) meydana geldiği bildirilmiştir (Lewinsohn ve ark., 2005b). β -karoten'in parçalanma ürünleri arasında 5,6-epoksi- β -iyonon ve dihidroaktinidiolit (DHA) de yer almaktadır. Bu maddelerin, enzimatik aktiviteler sonucu oluşan serbest radikallerin karoten üzerindeki etkisi ve C9-C10 bağlarının kırılması sonucunda parçalanma ile meydana gelebildiği bildirilmiştir (Wache ve ark., 2003). Ancak meydana gelen reaksiyonlardan sorumlu genler ve enzimler henüz tamamen tanımlanamamıştır (Lewinsohn ve ark., 2005b).

Lezzet restorasyonu teorisine göre, taze meyvedeki lezzet öğeleri, öncül maddelerin ulaşılabilirliğine bağlı olarak uygulanan ısı işlem sonrasında meydana gelen interaksiyonlarla restore edilebilmektedir (Reed, 1966). Aynı zamanda uygulanan ön işlemlerin örneklerdeki enzim-substrat etkileşimini olumlu yönde etkilediği ve lezzet öncül maddelerinin ön işlem uygulanan örneklerde daha fazla izomerizasyon gösterdiği bildirilmiştir (Sukmanov ve ark., 2016). Bu açıdan bazı üretim basamaklarında yapılacak modifikasyon ya da ilave üretim aşamalarının karpuz suyu aroması üzerinde olumlu etkileri söz konusu olabilir.

2.1.3. Amino Asitler

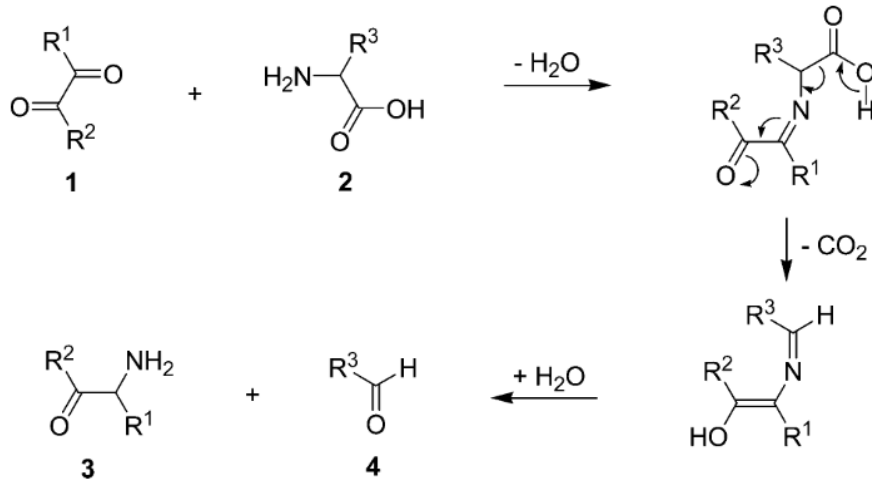
Amino asitler farklı koşullar altında aroma öncül bileşikleri olarak görev alabilmektedir. Bitki uçucu maddelerinin oluşumuna katkıda bulunan amino asitler, dallı zincirli amino asitler (L-lösin, L-izölösin ve L-valin), L-metiyonin ve aromatik amino asitler (esas olarak L-fenilalanin ancak ayrıca L-triptofan ve L-tirozin) dâhil olmak üzere temel amino asitlerdir. Karpuz, diğer çoğu gıdanın

aksine amino asitlerden biri olan sitrülin (Tarazona-Díaz ve ark., 2013b) ve arjinin bakımından zengindir.

Luo ve ark (2018) ısıtıl işlem boyunca berrak kavun suyunda meydana gelen pişmiş tat ve kokuya neden olan bileşiklerin tanımlanması ve bu istenmeyen özelliğin oluşum mekanizması üzerine gerçekleştirdikleri araştırmada, dimetil disülfid, dimetil trisülfid, dimetil sülfid ve 3-(metiltio)-propanal bileşiklerinin pişmiş tat ve kokudan sorumlu olduklarını bildirmişlerdir. Çalışmalarında, dimetil sülfid ve 3-(metiltio)-propanal'ın sırasıyla S-metilmetyonin ve metiyonin'de meydana gelen yer değiştirme ve Strecker parçalanması reaksiyonları nedeniyle oluştuğunu bildirmişlerdir. Ayrıca S-metil metiyonin'in metiyonin parçalanmasını hızlandırıcı etki gösterdiği belirlenmiştir.

Muzlarda olduğu gibi amino asitlerin transaminasyon reaksiyonları sonucunda aldehit grubundaki bazı aroma maddeleri oluşabilmektedir. Lösin'den 3-metilbütanal oluşumu bu duruma örnek olarak verilebilir. Deaminasyon reaksiyonlarını dekarboksilasyon izlemektedir. Metionin'den metional, fenilalanin'den fenilasetaldehit oluşumu bu duruma örnek olarak verilebilir (Sucan ve Russell, 2002).

Strecker parçalanması Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan koku bileşiklerinden sorumlu en önemli reaksiyonlardan biridir. Reaksiyon α -dikarbonil bileşik (1) ile amino asit (2) arasında meydana gelmekte ve çoğu önemli lezzet bileşiklerinden olan Strecker aldehitleri (4) ile pirazinlerin öncü maddelerinden α -amino karbonil bileşikleri (3) oluşmaktadır (Şekil 2.3.) (Hidalgo ve Zamora, 2004).



Şekil 2.3. Amino asitlerin Strecker parçalanması (Hidalgo ve Zamora, 2004)

2.1.3. Yağ Asitleri

Karpuz çekirdeğinin yağında bulunan yağ asitlerinin %55,6'sını linoleik asit oluşturmakta, onu %18,1 ile oleik asit ve %11,3 ile palmitik asit takip etmektedir. Karpuz çekirdek yağı aynı zamanda stearik ve linolenik asit de içermektedir (Ramadan, 2019). Moussa ve ark (2013) ise karpuzda doymamış yağ asitlerinden palmitoleik asit (9-Hekzadekenoik asit), oleik asit (9-

Oktadekenoik asit), linoleik asit (9, 12-Oktadekadienoik asit), 8,11-Oktadekadienoik asit ve linolenik asit (9, 12, 15-Oktadekatrienoik) asit varlığını belirlemişlerdir.

Doymamış C18 yağ asitlerinin, enzimatik parçalanması sonucu C9 aldehit ve ketonlar oluşmaktadır. Işık etkisiyle meydana gelen fotoksidasyonla birlikte yağ asitleri aldehitlere dönüşmekte bu dönüşümü ise aldehitlerin alkollere dönüşümü izlemektedir (Liu ve ark., 2019). Karpuz sularında belirlenen aldehitlerden bazıları istenmeyen kokuların (sabunsu, yağmsı) oluşumundan sorumludur (Yang ve ark., 2020). Ayrıca kavunlarda nonanal ve (Z)-6-nonenal ışık yoğunluğunun artışı ile azalırken 1-nonanol, (Z)-3-nonen-1-ol ve (E,Z)-3,6-nonadien-ol önce artış sonra azalma göstermiştir (Liu ve ark., 2019). Sucan ve Russell (2002) likopen içeriği bakımından zengin olması yönünden karpuz ile benzerlik gösteren domateslerde karakteristik domates kokusundan sorumlu uçucu bileşiklerin yağ asidi ve amino asitlerin metabolizması ile karotenoidlerin parçalanması sonucunda oluştuğunu bildirmişlerdir. Karpuzlarda kötü kokudan sorumlu olduğu bildirilen (E)-2-heptenal'in ise çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucunda oluştuğu bildirilmiştir (Dima ve ark., 2014; Yang ve ark., 2020)

Domates sularında lipit kaynaklı aldehit grubu koku maddelerinin baskın olduğu ve bunların maserasyon sırasında ortama yayılan endojen hidrolitik ve oksidatif enzimlerin aktivitelerinden kaynaklanıyor olabileceği bildirilmiştir (Sucan ve Russell, 2002). Oluşan yağ asitleri lipoksigenaz ile parçalanarak hidroperoksitler meydana gelmekte ve onlar da hidroperoksidad etkisiyle parçalanarak domates suyunda 6 karbonlu alkol ve aldehitleri oluşturmaktadırlar.

2.2. Teknolojik Uygulamaların Karpuz Suyu Üzerine Etkileri

2.2.1. Isıl İşlemin Etkileri

Kabakgiller (salatalık, bal kabağı, karpuz) benzer aroma aktif bileşiklere sahiptir ve bu bileşikler ısıl işleme karşı belirgin bir duyarlılık göstermektedir (Bezysov ve ark., 2015). Meyvelerde ısıl işlem sonrasında çoklu doymamış yağ asitlerinin hidroperoksit türlerinde artış olduğu bildirilmiştir (Sukmanov ve ark., 2016). Hidroperoksit liyazlar membrana bağlı enzimlerdendir. İstisna olmaksızın tüm hücrel membranlarda protein içeren çift tabakalı lipit moleküllerinden oluşan ince bir lipoprotein katman bulunmaktadır. Isıl işlem sonrasında protein koagüle olmakta ve bu durum hidroperoksit liyazların çalışmasını etkilemektedir. Isıl işlem uygulanan meyvelerde bulunan hidroperoksitlerin büyük kısmı linoleik ve linolenik asitlerin parçalanması ile meydana gelmektedir. Hidroperoksit liyaz aktivitesi ile ortamda C6-C9 aldehitler ve C9-C12 oksoasitler oluşmaktadır.

Vakum altında işlenen karpuzlarda, tekrar eden enzim-substrat interaksiyonları sonucunda karpuzda aroma geri kazanımı sağlanabileceği bildirilmiştir. Taze kokudan sorumlu nonadienal, 3-hekzenal, 3-nonenal, 12-okzo-(Z)-9-dodekanoik asit ve 5-nonanol bileşiklerinin enzimatik hidroliz sonucunda artış gösterdiği ve vakum altında ısıtma uygulamalarında (6 kPa ve 32±2°C) enzim-

substrat interaksiyonlarının en yoğun durumda olduğu bildirilmiştir (Sukmanov ve ark., 2016). Çünkü hidrofobik interaksiyon, kovalent bağlar ve Van de Walls etkileşimleri azalmakta ve fazlar arası aktivasyon güçlenmektedir.

Domateslerde bulunan 400'den fazla aroma bileşiği tanımlanmış olsa da karpuzun aromasına katkıda bulunan bileşikler hakkında daha az bilgi mevcuttur. Yağ asitlerinden türeyen kısa/orta zincirli alkoller ile geranial, neral, geranil aseton ve β -iyonon gibi bazı monoterpen ve norisoprenoid bileşikler karpuzda tanımlanmıştır (Yajima ve ark., 1985). Diğer meyvelerde yüksek miktarda bulunan ester grubundaki bileşikler ise karpuzda az miktarda bulunmaktadır. Aboshi ve ark (2020) karpuz sularında ısıtma işlem sonrasında temel aroma maddelerinden olan üç aldehit, üç alkol ve bir keton önemli düzeyde artış göstermezken dimetilsülfid ve metiyonal'ın artış gösterdiğini ve bu bileşiklerin karpuz sularında istenmeyen koku oluşuma katkıda bulunduğunu bildirmişlerdir.

Hayoğlu ve Fenercioğlu (1990) tarafından karpuzun meyve suyu sanayisinde kullanım potansiyeli, 70, 80, 90 ve 100°C'de 5-20 dk ısıtma işlem uygulamalarının etkileri değerlendirilmiştir. Araştırma kapsamında karpuz suyu üretimi için farklı işleme teknikleri analiz edilerek, kalite, raf ömrü ve besin değerine etkileri değerlendirilmiştir. Karpuz sularında en yüksek beğeni alan şeker – asit oranı 11/0.8 (%) olarak bildirilmiştir. Sonuçlar, karpuz suyunun sanayi için önemli bir potansiyel sunduğunu, ancak muhafaza ve stabilite konularında bazı zorluklar içerdiğini göstermiştir (Hayoğlu ve Fenercioğlu, 1990).

Wang ve ark (2018) karpuz sularına UHT (135°C-2 s), HTST (100°C-5 dk) ve LTLT (60°C-30 dk) uygulayarak ısıtma işlemin kalite ve koku üzerine etkilerini araştırmışlardır. UHT ve LTLT uygulanan karpuz sularının renkleri korunurken HTST renk üzerinde önemli düzeyde değişime neden olmuştur. (Z)-3-nonen-1-ol, (E)-2-nonen-1-ol, 1-nonanal, (E)-2-nonenal ve (E,Z)-2,6-nonadienal gibi karpuzun karakteristik kokusundan sorumlu bileşikler en fazla LTLT uygulaması ile korunabilmiştir. Asetik asit, 2-metil bütirik asit ve oktanoik asit ise yalnızca pastörize karpuz sularında belirlenmiştir. LTLT uygulaması karpuz suyunun kalitesinin ve kokusunun korunması için en uygun ısıtma işlemi olarak bildirilmiştir. Ancak, asit ve ester içeriğindeki artış karpuz kokusunu olumsuz etkilemiş olabilir. Kısa süreli ısıtma işlem uygulanan karpuz sularının (80°C-90 s) raf ömrünün 4°C'de muhafaza edildiğinde duyu özelliklerinde meydana gelen değişim nedeni ile sınırlı olduğu bildirilmiştir (Tarazona-Diaz ve ark., 2017).

2.2.2. İyon Değişimi

İyon değişimi (elektrostatik sorpsiyon), harici bir çözeltiden gelen hareketli iyonların, katı bir matriks içinde yer alan fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı iyonlarla değiştirildiği bir süreçtir. Fonksiyonel gruplar negatif yüklü olduğunda, değişim katyonları içerecek ve pozitif yüklü olduklarında ise anyonları içerecektir. Belirli koşullar altında, iyon değişim ortamının bazı iyon türlerine diğerlerinden daha fazla eğilim göstermesinden yararlanarak, bu türlerin ayrılması sağlanabilmektedir (Jungbauer ve Hahn, 2009).

Fonksiyonel grubun türüne bağlı olarak, iyon değıştirciler kuvvetli asidik, kuvvetli bazik, zayıf asidik ve zayıf bazik olarak sınıflandırılabilir. Sülfürik ve fosforik asit gruplarını içeren iyon değıştirciler ile tetraamonyum bazik grupları içeren iyon değıştirciler sırasıyla kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik değıştircilerdir. Fenolik ve birincil amino grupları içeren iyon değıştirciler ise sırasıyla zayıf asidik ve zayıf bazik değıştircilerdir. En yaygın iyon değışim reçinesi formu, stiren ve divinilbenzenin bir kopolimerine dayanmaktadır. Çapraz bağlanma derecesi, divinilbenzen içeriğı değıştirilerek ayarlanır ve matristeki divinilbenzen yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Düşük divinilbenzen içeriğine sahip reçineler yumuşak ve jelatinimsi yapıya sahiptir (Jungbauer ve Hahn, 2009). Tüm amino asitler amfoterik elektrolitlerdir ve bu nedenle asidik koşullarda baz olarak, alkali koşullarda ise asit olarak ayrışabilmektedirler. Ayrışmış katyonların ayrışmış anyonlara eşit olduğu bir nokta vardır ve bu noktaya "izoelektrik nokta" veya pI adı verilir. İzelektrik noktada molekülün net yükü yoktur, bu da ortamdaki yüklü parçacıklar tarafından çekilmediğı veya itilmediğı anlamına gelir. Yüklü moleküller polar çözücülerde daha kolay çözünme eğiliminde olduğundan bu durum çözünürlüğünü etkileyebilmektedir. Çözeltinin pH'ı amino asidin izoelektrik noktasının altındaysa, molekül net pozitif yüke sahip olacak ve negatif yüklü yüzeylere çekilerek daha az çözünür hale gelecektir. Tersine, eğer pH izoelektrik noktanın üzerindeyse, molekül net bir negatif yüke sahip olacak ve negatif yüklü bir yüzey tarafından itilecek, bu da çözünürlüğünü azaltacaktır (Cummins ve ark., 2017).

Amino asitlerin, peptitlerin ve proteinlerin (biyoanalitler) iyon değışimi (IE) yoluyla ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem yüksek kapasiteye sahiptir ve ayrılma sürecinin kontrolü kolayca sağlanabilmektedir. Tran ve ark., (2024) tarafından gerçekleştirilen çalışmada katyonik iyon değıştirici reçine (Purolite® C100) ile farklı koşullarda (pH, potasyum konsantrasyonu ve başlangıç sitrülün konsantrasyonu) karpuz kabuğundan sitrülün eldesi gerçekleştirilmiştir.

Gernat ve ark (2020) kötü kokuya neden olan bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla hidrofobik reçine ve zeolitleri içeren 21 farklı adsorbantı değerlendirmiş ve adsorban yoluyla alkolsüz birada istenmeyen bazı koku maddelerin uzaklaştırılabildiğini bildirmişlerdir. Bu koku maddeleri içerisinde başka bir çalışmada karpuz sularında belirlenen metiyonal de bulunmaktadır.

2.2.3. Diğer İşlemlerin Etkileri

Karpuz sularına farklı teknolojik işlemlerin uygulandığı araştırmalar literatürde mevcuttur. Oliveira ve ark (2016) karpuz sularına mikrofiltrasyon, diafiltrasyon ve ters ozmoz uygulamalarının entegrasyonu ile düşük şekerli, likopen bakımından zengin bir ekstrakt elde etmişlerdir. Membran işleminin performansını değerlendirirken süzüntü akışı, ekstraktın likopen ve şeker içeriğı, antioksidan kapasite ve rengi göz önüne alınmıştır. Uygulamalar sonunda likopen içeriğinin 17 antioksidan aktivitenin ise 11 kata kadar artış gösterdiği bildirilmiştir.

Liu ve ark (2012) yaptıkları çalışmada, yüksek basınçlı karbondioksit ve ılımlı bir ısıtma işlemi uygulaması kombinasyonunun karpuz suyu genel kalite özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Polifenol oksidaz, peroksidaz ve pektinmetil esteraz kalıntı aktiviteleri azalırken toplam renk farkının 3.5 değerinin üzerinde olduğunu bildirmişlerdir. pH ve likopen içeriği düşük oranda azalırken, titrasyon asitliği ve bulanıklık artış gösterdiği ve viskozite değerinin önemli düzeyde değişmediği bildirilmiştir. Uygulanan kombinasyon ile enzimlerin yeterli ölçüde inaktive edilirken bulanıklık stabilitesinin de olumlu yönde etkilendiği bildirilmiştir. Likopen konsantrasyonundaki azalma, kombine işlem boyunca oksidatif parçalanma ile likopenin bazı aroma maddelerine (halkalı yapıda olmayan norisoprenoid ve geranial) dönüşmesi ile açıklanmıştır (Park ve ark., 2002). 95°C’de 1 dk ısıtma işlemi gören karpuz sularının likopen içeriğinde ise kontrole kıyasla önemli bir değişim olmadığı bildirilmiştir (Liu ve ark., 2012).

Aguiló-Aguayo ve ark (2010a) çalışmalarında, yüksek yoğunluklu vurgulu elektrik alan (HIPEF, 35 kV/cm for 1727 µs bipolar vurgu, 4 µs – 188 Hz) ile ısıtma işlemi (90°C - 30 ve 90 s) uygulanan karpuz sularının soğukta muhafazaları süresinde lezzet bileşenlerinde meydana gelen değişimi belirlemişlerdir. HIPEF hekzanal, (E)-2-nonenal, nonanal, 6-metil-5-hepten-2-on ve geranilaseton konsantrasyonlarını arttırırken uçucu bileşiklerde ısıtma işlemine kıyasla daha düşük miktarda azalmaya neden olmuştur. Fakat (Z)-6-nonenal, 1-nonanol ve (Z)-3-nonen-1-ol miktarların uygulanan her iki işlemten sonra kontrole kıyasla önemli düzeyde bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Depolamanın 21 günlük periyodu boyunca HIPEF uygulaması ile işlenen örneklerin aromasının ısıtma işlemle işlenenlere kıyasla daha iyi korunduğu bildirilmiştir. Ayrıca depolama boyunca aldehit ve ketonlardaki değişim Weibull modeline uyduğu ortaya konulmuştur (Aguiló-Aguayo ve ark., 2010a).

Geleneksel ısıtma işleminin karpuz suyu kalitesi üzerine olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla uygulanan alternatif teknolojilerden yararlanılabilmektedir. Bu teknolojilerden olan yüksek basınç ve vurgulu elektrik alan pastörizasyon ile karpuz suyunu pastörize etmek için tüketilen enerjinin, geleneksel ısıtma işlemde meydana gelen tüketime kıyasla sırasıyla 5 ve 3 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir (Aganovic ve ark., 2017).

2.3. Çevresel Faktörlerin Karpuz Suyu Üzerine Etkileri

İşleme sırasında ısı, ışık, oksijen ve pH gibi çevresel faktörlerin karpuz suyunun bazı kalite özellikleri (toplam kuru madde, bulanıklık, likopen içeriği, renk ve lezzet maddeleri) üzerine etkileri söz konusudur (Liu ve ark., 2019). pH değerinin likopen üzerine önemli bir etkisi olmazken bulanıklığı etkilediği, ısı, oksijen ve ışığın renk üzerinde etkili olduğu ve çevresel faktörlerin karpuz suyu genel kalitesi üzerine etkisi bakımından sıralamasının ısı>pH>oksijen>ısı şeklinde olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda aldehit (hekzanal, nonanal, (E)-2-nonenal, (Z)-6-nonenal) ve keton (6-metil-5-hepten-2-on, geranil aseton, β -iyonon) içeriğinin işlem uygulanan karpuz sularında

azalırken, 1-nonanol, (Z)-3-nonen-1-ol ve (E,Z)-3,6-nonadien-ol konsantrasyonunun ışık etkisiyle arttığı belirlenmiştir (Liu ve ark., 2019).

Tarazona-Díaz ve Aguayo (2013a) asit düzenleme (sitrik asit, malik asit ve limon konsantresi ilavesi ile 3.8'e), pastörizasyon, santrifüj, depolama sıcaklık ve süresi gibi parametrelerin karpuz suyu kalitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Depolama boyunca (30 gün) 10'ar gün aralıklarla mikrobiyolojik analizler (mezofilik aerobik bakteri, maya ve küf, *Enterobacteria*) gerçekleştirmişlerdir. Santrifüj ve pastörizasyonun renk, biyoaktif bileşenler (likopen, antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde) ve duyuşal özelliklerinde özellikle de depolama süresinin uzaması ve 8°C'de depolamanın gerçekleştirilmesi durumunda önemli düzeyde azaldığını bildirmişlerdir. Tüm meyve sularının 4 ve 8°C'de 30 gün depolama sonunda mikrobiyolojik olarak güvenli olduğu, duyuşal kabul edilebilirlik açısından ise, yalnızca 4 °C'de 20 güne kadar depolanan santrifüjlenmemiş karpuz suyunun ticari sınırın üzerinde kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca duyuşal açıdan en iyi sonucu kullanılan asit düzenleyiciler arasından sitrik asit vermiştir. Pastörizasyon sonrasında santrifüj uygulanmayan karpuz sularında renk değişimi, uygulananlara kıyasla daha fazla olmuştur. Araştırmacılar karpuz sularında santrifüj uygulanmamasını ve depolamanın 4°C'de gerçekleştirilmesini önermişlerdir.

Yang ve ark (2007) yaptıkları çalışmada model sistemlerde hekzanal, 2-heptenal, 1-okten-3-ol, 2-oktenal ve 2,4-dekadienal bileşiklerinin oluşumunun tekli oksijen aktivitesinden kaynaklı oksidasyon ile ilişki olduğunu bildirmiştir. Bu bileşikler arasında yer alan 2-heptenal, karpuz suyunda istenmeyen koku oluşumundan sorumludur (Yang ve ark., 2020).

Maillard reaksiyonu ve lipid oksidasyonu karmaşık bir reaksiyon ağına sahiptir. Her iki reaksiyon sonucunda da, gıdanın duyuşal özelliklerinde ve besin değerinde olumlu/olumsuz değişiklikler meydana gelmektedir (Hidalgo ve Zamora, 2005). Lipitlerin oksidasyon ürünleri polimerizasyon ile kahverengi oksipolimerler üretmektedir (Hui, 2006) ancak amino asitler, peptitler veya proteinlerin varlığında lipid oksidasyonu ile meydana gelenlerden farklı ürünlerin oluşumu gözlemlenmiştir (Hui, 2006). Bu durumda lipid oksidasyonu ve oksitlenmiş lipid-amino asit reaksiyonları aynı anda gerçekleşmektedir. Özellikle balık, et ve et ürünleri gibi gıdalarda depolama ve işleme sırasında oksitlenmiş yağ asidi ve amino grupları arasında reaksiyon olduğuna dair kanıtlar bulunmaktadır (Hidalgo ve ark., 1993; Nawar, 1996).

Enzimatik olmayan esmerleşme, amino asitler, peptitler veya proteinlerden gelen serbest amino grupları ile indirgeyici şekerlerin karbonil grubu arasında gerçekleştiğinde Maillard reaksiyonu (MR) olarak adlandırılır. Askorbik asit, oksidasyon ürünleri ve oksitlenmiş lipidler de MR yoluyla reaksiyona girebilir. Ayrıca aminofosfolipitlerin ve indirgeyici karbonhidratların MR yoluyla etkileşime girebileceği de açıklanmıştır (Corzo-Martínez ve ark., 2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan karpuz suyunun hazırlanmasında, Temmuz 2021 ve 2022 dönemlerinde Adana Sebze Hali'nden temin edilen Starburst çeşidi, birbirine yakın boyuttaki karpuzlar hammadde olarak kullanılmıştır. Karpuz sularının pH ayarlamaları için ise gıda olarak tüketime uygun nitelikte sitrik asit (Ankara, Türkiye) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan reçineler, SEPLITE® LX100 (Sunresin, Çin), SEPLITE® LSF980 (Sunresin, Çin) ve Dowex 50W-X8 (Dow Inc, ABD) marka iyon değiştirici reçinelerdir. Antioksidan ilavesi için gallik asit (Merck, Almanya) ve kumarik asit (Merck, Almanya), azot altında ısıtma işlemi uygulamasında ise uygun saflıkta azot (Linde, %99,9) gazı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Çalışma, belirlenen amaç doğrultusunda gerçekleştirilmesi gereken hedeflerden yola çıkılarak dört aşamaya ayrılmıştır. Bu aşamalar aşağıdaki gibidir:

1) Karpuz suyuna uygulanacak olan ısıtma işlem koşullarını (sıcaklık ve süre) optimize etmek:

Karpuz suyunda kalite özellikleri üzerine ısıtma işlem koşullarının etkileri ve optimum ısıtma işlem parametreleri belirlenmiştir. Bu optimizasyon çalışmasında sıcaklık ve süre aralığı LTLT ve HTST koşullarını kapsayacak şekilde 60 - 98°C ve 1 – 30 dk olarak seçilmiştir. Optimum koşullar, çalışmanın ilerleyen aşamalarında (karpuz suyunda bulunan bazı bileşenlerin etkilerinin belirlenmesinde) sonuçların kıyaslanabilirliğinin sağlanabilmesi için ısıtma işleminin standardizasyonu ve duyu özellikleri üzerindeki olumsuz etkiyi en aza indirmek amacıyla kullanılmıştır.

2) Reçine uygulaması ve aminoasitlerin pastörize karpuz suyunun kokusu/genel beğeni üzerine etkisini belirlemek:

Reçine uygulaması ile karpuz suyunda bulunan aminoasitler kısmen uzaklaştırıldıktan sonra pH ayarlaması yapılarak karpuz suyuna optimum koşullarda ısıtma işlemi uygulanmıştır. Böylece aminoasitlerin koku üzerine etkisi ve reçine uygulamalarının bu etkileri giderme konusundaki etkinliğinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

3) Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma yöntemlerinin uygulanmasıyla yağ asitlerinin karpuz suyunun kokusu/genel beğeni üzerine etkisinin araştırılması:

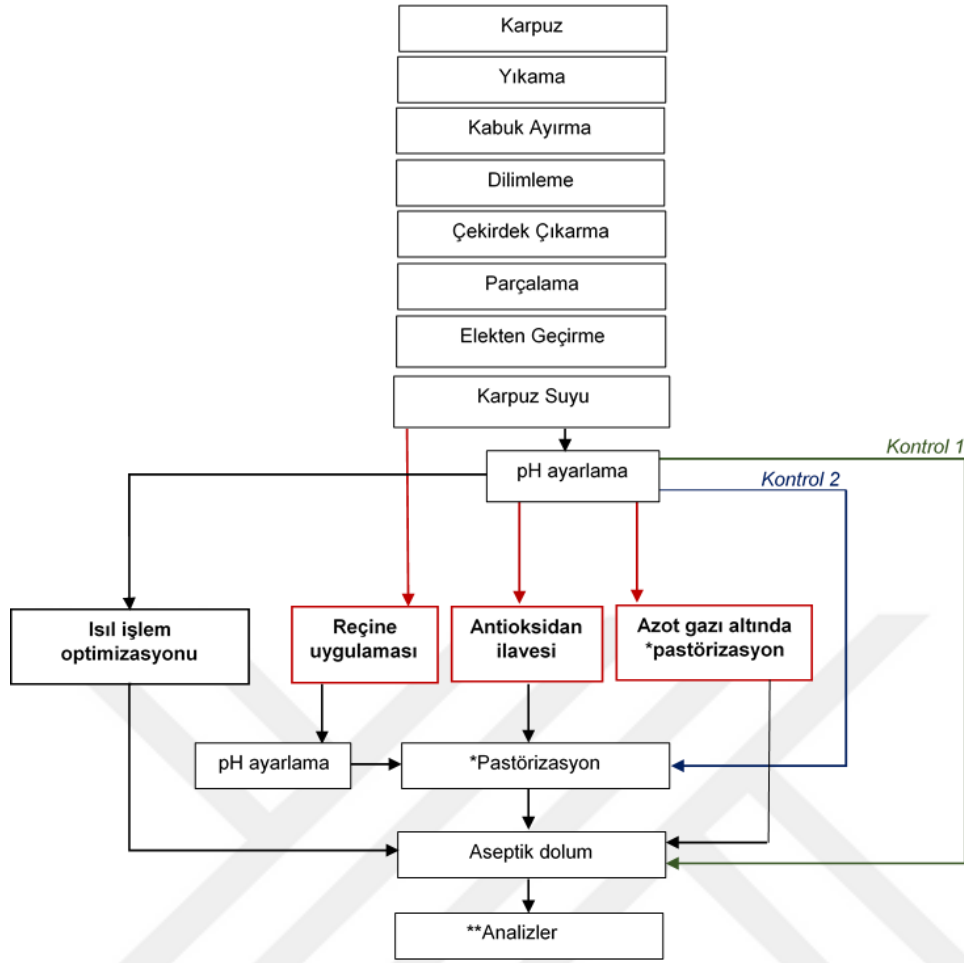
Yağ asitlerinin ve yağ asitlerinin oksidasyonunun koku üzerindeki etkisini araştırmak için karpuz suyuna antioksidan ilavesi (güçlü antioksidan özellik gösteren fenolik bileşikler) ve azot altında ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu uygulamalardan biri ortamdaki antioksidan miktarının artırılması, diğeri ise oksijenin uzaklaştırılarak oksidasyon riskinin azaltılması için tercih edilmiştir. Bu iki farklı yöntemin yağ asitlerinin oksidasyonunda azalma sağlanmasına bağlı olarak karpuz suyu aroması üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

4) Likopen ve HMF içerikleri ile antioksidan ilavesi ve azot gazı altında ısıtılma yöntemlerinin karpuz suyunun renk ve kokusu/genel beğeni üzerine etkisinin araştırılması:

Aroma öncül bileşiklerden olduğu bildirilen likopenin ve meyve sularında bir kalite kriteri olan HMF'nin karpuz suyu renk ve kokusu üzerine etkisi araştırılmıştır. Buna ek olarak, antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtılma uygulamalarının likopenin oksidasyona uğramasının engellenmesindeki etkinliğinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Reçine uygulamasının ise karpuz suyunun HMF içeriği üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

3.2.1. Karpuz Suyu Üretimi

Ticari olgunluğa erişmiş olan karpuzlar yıkanıp meyve eti kabuktan ayrıldıktan sonra çekirdekleri uzaklaştırılmıştır. Laboratuvar tipi blender yardımıyla parçalanan karpuzlardan elde edilen karpuz suyu 0.5 mm gözenek çaplı elekten geçirilmiş ve sitrik asit ilavesi ile pastörizasyon için uygun bir pH değerine (3.9) getirilmiştir (Tarazona-Diaz ve Aguayo, 2013a). Karpuz suyuna uygulanacak olan ısıtılma parametrelerinin optimizasyonu ile kokuda ve koku ile ilişkili olduğu belirlenen bazı kalite özelliklerinde en az değişime neden olan sıcaklık ve süre kombinasyonu optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Tez çalışmasında uygulanan üretim aşamaları, Şekil 3.1.'de verilmiştir. Reçine uygulaması sırasında bazı organik asitlerin meyve suyundan uzaklaşması sonucunda pH değerinin yükselmesi söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle, yalnızca reçine uygulanan örneklerde, pH'da meydana gelecek olan değişim göz önüne alınarak reçine uygulamasının sonrasında (ısıtılma öncesinde) pH ayarlaması (3.9) gerçekleştirilmiştir (EK A). Ön denemelerle gerekli sitrik asit ilave miktarının "Türk Gıda Kodeksi Meyve Suyu Tebliği" ve "Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği"ne uygun oranda olduğu (<0.3) belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Karpuz suyu üretim aşamaları

3.2.2. Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu

Isıl işlem koşullarının belirlenmesi amacıyla, deneme deseni Design-Expert programının (Version 10.0, 147 Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) cevap yüzey yönteminin (CYY) merkezi kompozit tasarımı (MKT) kullanılarak sıcaklık ve süre bağımsız değişken, karpuz suyuna ait bazı (koku ve genel izlenim ile ilişkili olduğu belirlenen) kalite özellikleri ise bağımlı değişken olacak şekilde belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmasında uygulanan ısıtma işlem parametreleri saptanırken, bağımsız değişkenler olan sıcaklık ve süre aralıkları, düşük sıcaklık-uzun süre (LTLT) ve yüksek sıcaklık-kısa süre (HTST) uygulamalarını kapsayacak şekilde 60 - 98°C ve 1 – 30 dk olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.1.). Çalışma kapsamında gerçekleştirilen toplam 17 uygulamanın düzeyleri, Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Merkez koşulları 5 kez, faktöriyel koşullu deneyler 4, eksen konulu deneyler ise 8 kez tekrar edilecek şekilde düzenleme yapılmıştır. Duyusal analizlerde elde edilen “koku” ve/veya “genel izlenim” ile ilişkili olduğu belirlenen kalite özellikleri üzerinde en az değişime neden olan sıcaklık ve süre değerleri optimum ısıtma işlem koşulları olarak kabul edilmiştir. Bu deneme desenlerinden elde edilen örneklere çalışma kapsamındaki analizler uygulanmış ve matematiksel modeller elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. Isıl işlem uygulamasının bağımsız değişkenlerine ait kodlanan düzeyler ve asıl değerler

Bağımsız değişkenler	Kodlanan Düzeyler				
	-1.18	-1	0	+1	+1.18
Isıl işlem süresi (t, dk)	1	3.3	15.5	27.7	30
Sıcaklık (T, °C)	60	63	79	95	98

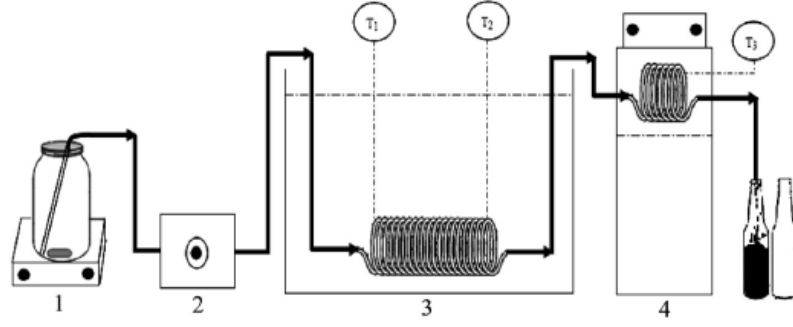
Çizelge 3.2. Optimizasyon çalışmasında karpuz sularına uygulanan ısı işlem sıcaklık ve süre değerleri

Uygulama	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	79	15.5
2	79	1.0
3	79	15.5
4	79	30.0
5	79	15.5
6	79	1.0
7	63	27.7
8	60	15.5
9	63	3.3
10	95	3.3
11	79	15.5
12	79	30.0
13	95	27.7
14	60	15.5
15	98	15.5
16	79	15.5
17	98	15.5

Karpuz suyu üretim parametrelerinin optimizasyonu için oluşturulan matematiksel modellerin validasyon çalışması, laboratuvar koşullarında karpuz suyu üretimi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.). Bu çalışma için optimum ısı işlem koşulları, karpuz suyuna üç kez uygulanarak, elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerin tahmini değerleri karşılaştırılıp hata düzeyleri hesaplanmıştır. Hata düzeylerini hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (Eşitlik 1).

$$Hata (\%) = \left| \frac{X_t - X_a}{X_a} \right| \times 100 \quad (1)$$

Bu denklemde X_a deneysel değeri, X_t tahmini değeri tanımlamaktadır. Modellerin hata düzeylerinin %10'un altında olması beklenmektedir.



Şekil 3.2. Karpuz suyunda ısı işlem uygulamaları
Manyetik karıştırıcı (1), peristaltik pompa (2), paslanmaz çelik tubuler ısı değişirici (3), soğutucu (4) (Agcam ve ark., 2014)

Isıl işlem parametrelerinin deneme desenlerinde aldıkları değerler programın ürettiği α -değeri ile kodlanmış ve istatistiki analizler bu kodlanmış değer üzerinden gerçekleştirilmiştir. Modellerin ve modelleri oluşturan terimlerin önem derecesi varyans (ANOVA) analizine göre belirlenmiştir. Araştırılan özelliklerin matematik modelleri belirlenirken model performans çıktıları olan R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerlerinin en yüksek ve ayrıca uyum eksikliği test sonucu önemsiz olan ($p>0.1$) modeller tercih edilmiştir. Lineer, karşılıklı etkileşim (2FI) ve ikinci dereceden denklemlerin genel formülü aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2).

$$Y = \beta_0 + \underbrace{\sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^2 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2}_{\text{İkinci dereceden}} \quad (2)$$

$\underbrace{\quad}_{\text{Lineer}}$
 $\underbrace{\quad}_{\text{Karşılıklı etkileşim (2FI)}}$

Bu eşitlikteki X_i ve X_j araştırılan faktörlere ilişkin bağımsız değişken olup Y ise bağımlı değişkendir. β_0 , β_i , β_{ij} ve β_{ii} sırasıyla, sabit, lineer, karşılıklı etkileşim ve ikinci dereceden terimlerin katsayılarını tanımlamaktadır.

İşlem koşullarının optimizasyonu aşamasında birden fazla cevabın kısıt koşulu tanımlandığından en uygun işlem koşulunun seçiminde istenebilirlik değerleri dikkate alınmıştır. İstenebilirlik değeri 0-1 arasında değişmekte olup 1 veya 1'e en yakın olması optimizasyon çalışmalarında aranan bir durumdur. Cevap için tanımlanan hedef tam sağlandığında istenebilirlik değeri söz konusu cevap için 1 olmaktadır. Bu nedenle optimizasyon çalışmasında 1'e en yakın olan çözüm noktaları değerlendirilerek bu çözümler arasından optimum nokta seçilmiştir. Genel istenebilirlik değeri (D_i) optimizasyon çalışmasında dâhil edilen her bir cevap için hesaplandıktan (d) sonra bu değerlerin geometrik ortalaması alınarak belirlenmektedir (Eşitlik 3).

$$D_i = (d_1 x d_2 x \dots x d_m)^{\frac{1}{m}} = (\prod_{i=1}^m d_i)^{\frac{1}{m}} \quad (3)$$

D_i : Genel istenebilirlik değeri

d : Cevap için hesaplanan bireysel istenebilirlik değeri

m : Optimizasyona dâhil edilen cevap sayısı

Deneylerden elde edilen örneklerde, çalışma kapsamındaki analizler gerçekleştirilmiş ve sonuçlardan matematiksel modeller elde edilmiştir. Bu modeller vasıtasıyla depolama çalışması için gerekli olan optimum ısı işlem koşulları belirlenmiştir. Burada kısıt koşulları; istenen kalite özellikleri için maksimum, istenmeyenler içinse minimum olacak şekilde optimizasyon çalışması uygulanmıştır. Duyusal analiz parametrelerinden “koku” ve/veya “genel izlenim” ile pozitif/negatif önemli düzeyde ilişki gösteren kalite özellikleri kısıt koşullar olarak optimizasyon çalışmasına dâhil edilmiştir (Çizelge 3.3.). Belirlenen kısıt koşulların önem düzeyleri ise “koku”/”genel izlenim” parametreleri ile ilişki düzeyleri göz önüne alınarak belirlenmiştir.

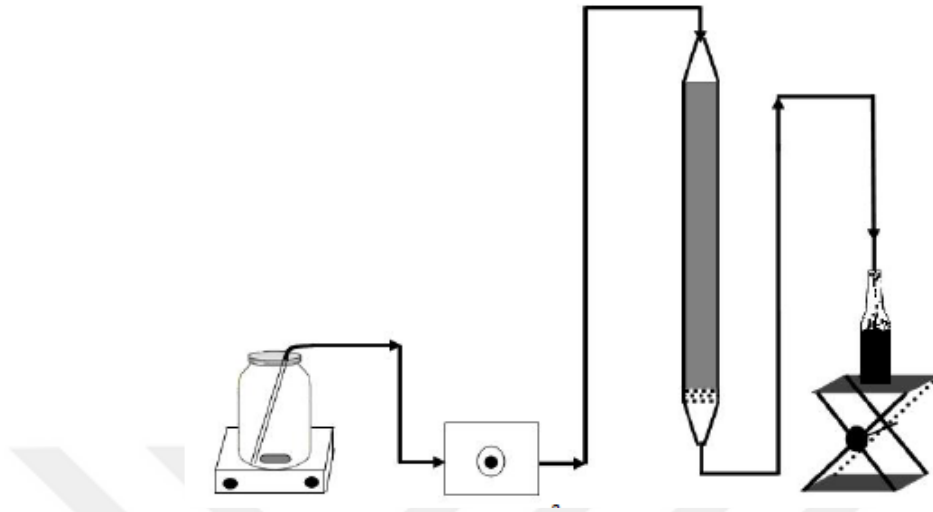
Çizelge 3.3. Optimizasyon çalışmasına ait kısıt koşullar ve önem düzeyleri

		Kısıt koşul	Önem düzeyi
Bağımsız Değişkenler	Sıcaklık	Aralıkta bir değer (60 - 98°C)	
	Süre	Aralıkta bir değer (1-30 dk)	
Bağımlı Değişkenler	Koku	maksimum	*****
	Hidroksimetilfurfural	minimum	***
	Linolenik asit	minimum	*****
	Nonadienol	maksimum	*****
	Nonanal	maksimum	*****
	Likopen	maksimum	**
	Lösin	maksimum	***

3.2.3. Reçine Uygulaması

Karpuz sularında reçine uygulaması için kullanılan sistem Şekil 3.3.’te verilmiştir. Reçine (SEPLITE® LX100, SEPLITE® LSF980 ve Dowex 50W-X8) sağlayıcı firmalar tarafından önerilen ön işlemler modifiye edilerek reçinelere uygulanmış olup kolonlar şartlandırıldıktan sonra karpuz suları reçinelerden geçirilmiştir. Kolonlara öncelikle oda sıcaklığında (~25°C) 3 BV (dolgu hacmi) %0.4 NaOH ile ön yıkama (6 BV/sa) uygulanmıştır. Sonrasında aynı hızda 3 BV saf su ve 3 BV %0.4 HCl geçirilmiş ve kolon pH’ı yaklaşık 5 olana dek saf su ile tekrar yıkanmıştır. Karpuz suyu (3 BV) ise 3 BV/sa hızında reçine kolonundan geçirilmiştir. Olası tıkanmaların önüne geçilmesi için kullanım sonrasında kolona başlangıçta uygulanan aşamalar tekrar edilmiştir (Sunresin ürün

kullanım önerileri; Sharma ve ark., 2014; Amelung ve Zhang, 2001). Akış hızları peristaltik pompa ile kontrol edilmiştir. Reçineler 0°C'nin üzerinde muhafaza edilmiştir.



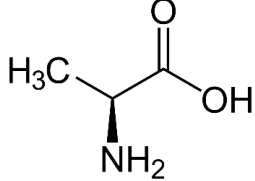
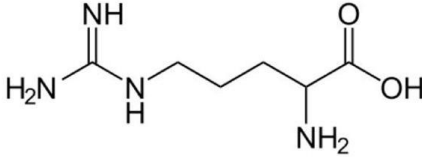
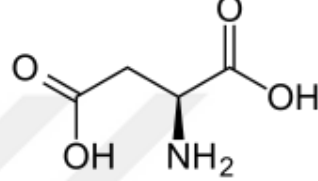
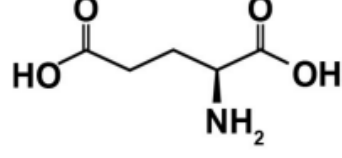
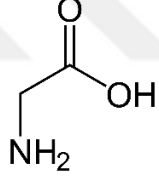
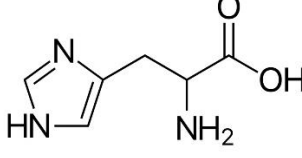
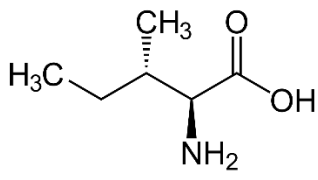
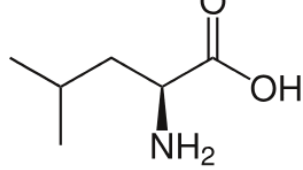
Şekil 3.3. Reçine uygulaması için kullanılacak sistem (Akyıldız ve ark., 2022) (1) Karpuz suyu haznesi, (2) Peristaltik pompa, (3) Reçine kolonu, (4) Reçineden geçirilmiş karpuz suyu

Çalışma kapsamında kullanılan reçinelerden amino asitlerin giderimi veya ayrıştırılması için en uygun reçine, amino asitlerin çözeltideki formuna ve pH koşullarına bağlıdır. Genellikle, amino asitlerin iyonik formları (katyonik veya anyonik) uygun iyon değiştirici reçine ile etkili bir şekilde ayrılabilir. Amino asitlerin izoelektrik noktaları (Çizelge 3.4.), belirli pH aralıklarında nasıl davranacaklarını göstermekte ve özellikle saflaştırma çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır.

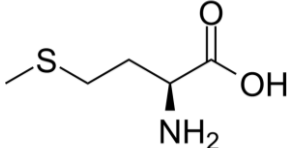
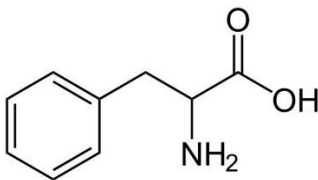
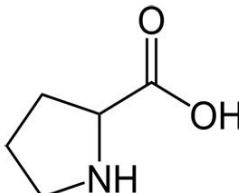
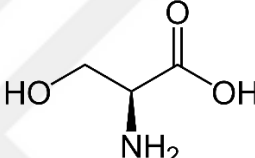
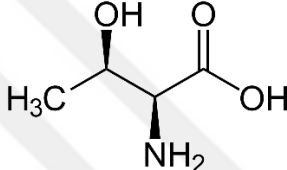
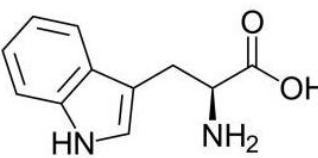
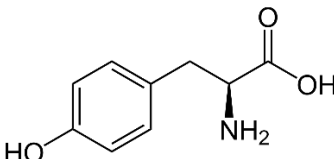
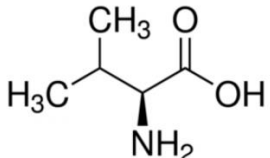
Meyve sularındaki amino asitler, ortamın pH değerine bağlı olarak farklı yükler taşımaktadır. pH değerinin, amino asidin izoelektrik noktasının üzerinde olduğu durumlarda, amino asit negatif yüklü ve altında olduğu durumlarda ise pozitif yüklüdür. İzoelektrik noktada ise net yük sıfır olmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan katyon değiştirici reçineler, pozitif yüklü amino asitleri bağlayabilmektedir. Karpuz sularında başlangıçta yaklaşık 5.2 olan pH değeri, aspartik asit ve glutamik asit hariç tüm amino asitlerinin izoelektrik noktalarının altındadır (Çizelge 3.4.). İzoelektrik nokta (pI) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir (Eşitlik 4). pK_a değerleri, karboksil ya da amin gruplarına ait iyonlaşma katsayısı değerlerini ifade etmektedir.

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (4)$$

Çizelge 3.4. Amino asitlerin izoelektrik noktaları (Pergande ve ark., 2017)

Amino Asit	İzoelektrik Nokta (pI)	Molekül Yapısı
Alanin	6.01	
Arjinin	10.76	
Aspartik asit	2.77	
Glutamik asit	3.22	
Glisin	5.97	
Histidin	7.59	
İzolösin	6.02	
Lösin	5.98	

Çizelge 3.4. Amino asitlerin izoelektrik noktaları (Pergande ve ark., 2017) (devamı)

Metiyonin	5.74	
Fenilalanin	5.48	
Prolin	6.30	
Serin	5.68	
Treonin	5.87	
Triptofan	5.89	
Tirozin	5.66	
Valin	5.96	

pKa, bir maddenin asidik veya bazik gruplarının iyonlaşma eğilimini değerlendirmek için kullanılan bir sabittir. Amino asitlerin yapısında genellikle üç farklı iyonlaşabilir grup bulunmaktadır. Bunlar; α -karboksil grubu ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$), α -amin grubu ($\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$) ve yan zincir grubudur (R grubu). Bazı amino asitlerin gruplarına ait pKa değerleri ve pH'ı 3.9 olan

ortamdaki net yükleri Çizelge 3.5.'te verilmiştir. Çözeltinin pH'sı, amino asidin pI değerinin altında ise amino asit pozitif yüklüdür ve katyonik reçine tarafından tutulabilir. Amino asidin yan zinciri bazik özellikteyse (arginin, histidin), pozitif yük taşıma olasılığı artmaktadır (Nelson ve Cox, 2021).

Çizelge 3.5. Amino asitlerin iyonlaşabilir gruplarının pKa değerleri ve net yükleri (Nelson ve Cox, 2021)

Amino asit	pKa α -COOH	pKa α -NH ₃ ⁺	pKa R-grubu	Net Yük (pH:3.9)	Net Yük (pH:4.5)	Net Yük (pH:5.2)
Alanin	2.34	9.60	-	0	0	0
Arjinin	2.17	9.69	12.48	1	1	1
Asparajin	2.02	8.80	-	0	0	0
Aspartik Asit	1.88	9.60	3.65	-1	-1	-1
Sistein	1.96	10.28	8.18	1	0	0
Glutamin	2.17	9.13	-	0	0	0
Glutamik Asit	2.19	9.67	4.25	-1	-1	-1
Glisin	2.34	9.60	-	0	0	0
Histidin	1.82	9.17	6.00	1	1	0
İzolösin	2.36	9.68	-	0	0	0
Lösin	2.36	9.60	-	0	0	0
Metiyonin	2.28	9.21	-	0	0	0
Fenilalanin	2.58	9.24	-	0	0	0
Prolin	1.99	10.96	-	0	0	0
Serin	2.21	9.15	-	0	0	0
Treonin	2.09	9.10	-	0	0	0
Triptofan	2.38	9.39	-	0	0	0
Tirozin	2.20	9.11	10.07	1	0	0
Valin	2.32	9.62	-	0	0	0

Çalışma kapsamında kullanılan üç katyonik iyon değiştirici reçineye ait özellikler Çizelge 3.6.'da verilmiştir. SEPLITE® LX100, stiren divinilbenzen kopolimerlerinin matris yapısına sahip, gıda sınıfı güçlü asit katyon değişim reçinesidir. SEPLITE® LSF980 zayıf baz işlevselliğine sahip hidrofobik, çapraz bağlı polimerik bir adsorbandır. Adsorptif özellikleri, makroretiküler gözenek yapısından, yüksek yüzey alanından, tasarlanmış gözenek boyutu dağılımından ve yüzeyinin aromatik doğasından kaynaklanmaktadır. DOWEX 50WX8, %8 divinilbenzen içeren kuvvetli bir asit katyon reçinesidir. İyon değişim reçinelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri belirli ölçümlerle tanımlanırken, gerçek reçine performansı, reçine özellikleri ile reçinenin çalışacağı koşullar arasındaki ilişkiye de bağlıdır.

Çizelge 3.6. Kullanılan reçinelere ait özellikler

Özellik	R1 (SEPLITE® LX100)	R2 (SEPLITE® LSF980)	R3 (Dowex 50W-X8)
Tür	Güçlü Asit Katyon	Seçici Metal Bağlama – Katyon	Güçlü Asit Katyon
Fonksiyonel Grup	Sülfonik Asit	Fosfonik Asit	Sülfonik Asit
Matris	Divinilbenzen ile Çapraz Bağlı Polistiren	Divinilbenzen ile Çapraz Bağlı Polistiren	Divinilbenzen ile Çapraz Bağlı Polistiren
İyonik Form	Na ⁺ (Sodyum)	H ⁺ (Hidrojen)	H ⁺ (Hidrojen)
Parçacık Boyutu (µm)	300-1200	300-1200	300-1200
Nem İçeriği (%)	45-50	40-50	52-58
Çalışma pH Aralığı	0-14	1-10	0-14
Sıcaklık Dayanıklılığı (°C)	≤120	≤100	≤150
Kimyasal Direnç	Asitlere, bazlara ve organik çözücülere karşı iyi direnç	Asitlere ve bazlara karşı iyi direnç	Asitlere ve bazlara karşı mükemmel direnç
Fiziksel Görünüm	Küçük sarımsı-beyaz boncuklar	Kahverengi boncuklar	Amber rengi boncuklar
Parçacık Aralığı (mesh)	20-50	16-50	20-50
Yoğunluk (g/mL)	0.8	0.75	0.82

Reçine uygulamalarından sonra, karpuz sularına optimum koşullarda pastörizasyon uygulanmıştır. Elde edilen karpuz sularında aroma, amino asit, duyu analizi ve diğer kalite analizleri gerçekleştirilmiştir. Reçine kolonlarına ait özellikler Çizelge 3.7.'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Reçine kolonlarına ait özellikler

Reçine	Dolgu ağırlığı (g)	Kolon çapı (cm)	Kolon yüksekliği (cm)	Dolgu hacmi (BV) (cm ³)
R1 (LX100)	89	1.66	51.7	111.30
R2 (LSF980)	83	1.66	50.9	110.16
R3 (Dowex 50W)	90	1.66	50.8	109.94

3.2.3. Antioksidan İlavesi

Antioksidanlar, oksidatif hasara karşı koruma sağlayan maddelerdir. Antioksidan uygulamasında, bazı doğal antioksidanların karpuz suyuna ilavesinin kalite özellikleri (duyusal özellikler, aroma maddeleri, yağ asitleri ve karotenoid bileşenler) üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ön denemelerde gallik asit, kateşin, kumarik asit gibi fenolik maddeler, askorbik asit ve E vitamini kullanılmış ve duyusal değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda gallik ve kumarik asit karpuz sularına ilave edilecek antioksidan maddeler olarak belirlenmiştir. Belirlenen antioksidan maddelerin ikisi de fenolik asit olmakla birlikte kimyasal yapıları ve antioksidan aktiviteleri farklılık göstermektedir (Çizelge 3.8.). Antioksidanın ilave miktarının belirlenmesinde ise ön denemelerde 100-500 mg/L konsantrasyonları, 50 mg/L aralıklarla karpuz suyuna ilave edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir ve en uygun miktarların 100 ve 200 mg/L olduğu duyusal değerlendirmeler sonucunda belirlenmiştir. Antioksidan ilavelerinden sonra çözünmenin sağlanması için homojenizasyon (4000 rpm, 3 dk – (T-18 digital Ultra-Turrax, IKA Works GmbH & Co. KG, Staufen, Almanya)) ve optimum ısı işlem koşullarında pastörizasyon uygulanmıştır. Elde edilen karpuz sularında aroma, yağ asidi, duyusal analiz ve diğer kalite analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.8. Çalışma kapsamında kullanılan antioksidan maddelerin özellikleri

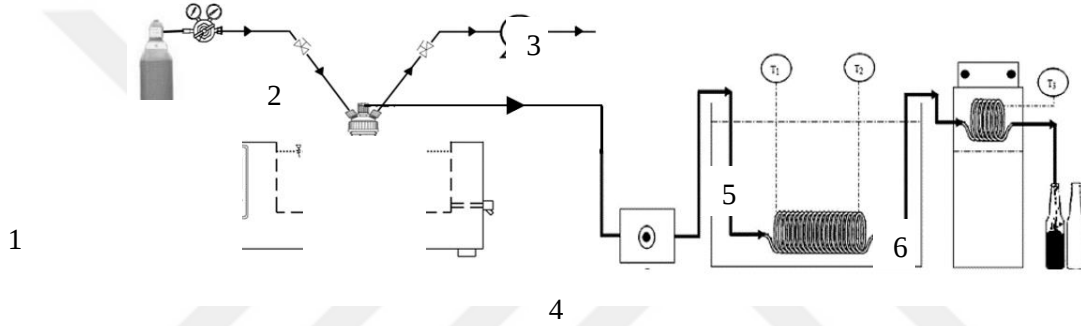
Özellik	Gallik Asit	Kumarik Asit
Kimyasal Formül	C ₇ H ₆ O ₅	C ₉ H ₈ O ₃
Kimyasal Yapı	3,4,5-trihidroksibenzoik asit	4-hidroksisinamik asit
Doğal Kaynaklar	Çay, meşe kabuğu, sumak, ceviz, üzüm çekirdeği	Meyveler, sebzeler, tahıllar, otlar
Antioksidan Aktivite	Yüksek	Orta
Antimikrobiyal Aktivite	Evet	Evet
Antikanser Aktivite	Evet	Evet
Antiinflamatuvar Aktivite	Evet	Evet
Kullanım Alanları	Gıda, ilaç, kozmetik	Gıda, ilaç, kozmetik
Moleküler Ağırlık (g/mol)	170.12	164.16

3.2.4. Azot Uygulaması

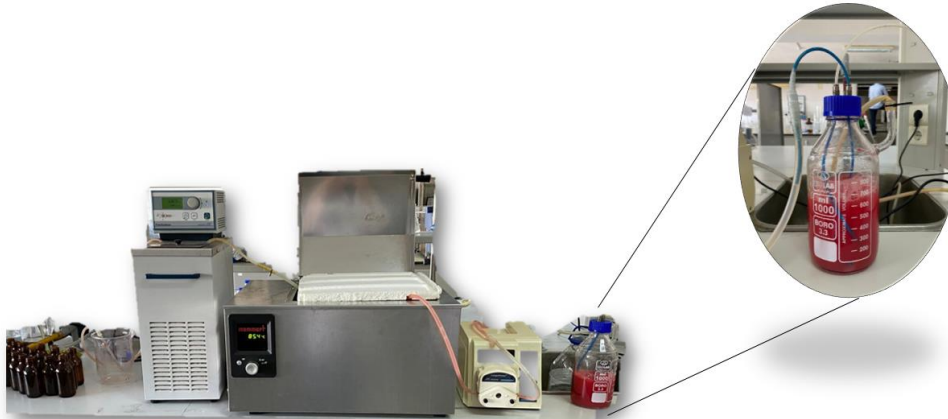
Oksijensiz ortam sağlamak amacıyla azot gazı altında optimum koşullarda ısı işlem uygulaması gerçekleştirilmiştir. Azot gazı altında ısı işlem uygulamasında kullanılan sistem Şekil 3.4.'te verilmiştir. Karpuz suyu haznesine, sabit miktarda karpuz suyu aktarıldıktan sonra haznenin tepe boşluğundaki hava vakum pompası yardımıyla boşaltılmış ve karpuz suyu içerisine azot gazı enjeksiyonu yapılmıştır. Bu işlemde, üç kez doldur-boşalt yöntemi kullanılarak tepe boşluğunun azot

gazı ile modifikasyonu sağlanmıştır. Azot gazı enjeksiyonu doğrudan tepe boşluğuna değil karpuz suyuna daldırılan bir boru yardımıyla yapılmıştır. Bu sayede gerek tepe boşluğundaki gerekse karpuz suyu içerisinde çözülmüş haldeki oksijenin önemli çoğunluğu uzaklaştırılmıştır (Balta ve ark., 2023). Kapalı düzenek içerisindeki gaz basıncı ~ 1 atm'ye getirildiğinde uygulamaya başlanmış ve basınç işlem süresince basınç regülatörü yardımıyla sabit tutulmuştur.

Paslanmaz çelik ısı değiştiricide karpuz suyu kalış süresine karşı pompa devri (devir/dk) grafiğe geçirilmiş ve elde edilen denklem hesaplamalarda kullanılarak pompa devirleri belirlenmiştir. Termokupl yardımıyla çelik borunun giriş ve çıkış noktalarında sıcaklık takibi yapılmıştır. Hedef koşullarda gerçekleştirilen ısıl işlem uygulamasını takiben karpuz suyu, soğutma ünitesine transfer edilmiş ve hızlıca soğutulduktan sonra şişeleme gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4.-3.5.). Mikrobiyolojik analizler gerçekleştirileceği için şişeleme, bek alevi altında yapılmıştır.



Şekil 3.4. Karpuz sularının azot gazı altında pastörizasyonunda kullanılan düzenek (Gün, 2019) (1) Azot gazı, (2) karpuz suyu haznesi, (3) Vakum pompası, (4) Peristaltik pompa, (5) Paslanmaz çelik ısı değiştirici, (6) Soğutma haznesi (Balta ve ark., 2023)



Şekil 3.5. Azot gazı altında ısıl işlem uygulamasına ait görsel

3.2.5. Uygulanan Analizler

Karpuz sularında pH, titrasyon asitliği, suda çözünür kuru madde, renk, likopen, hidroksimetilfurfural, amino asit bileşenleri, yağ asidi bileşenleri, aroma bileşenleri analizleri, mikrobiyolojik ve duyu analizler gerçekleştirilmiştir (EK E).

pH Tayini

Karpuz suyu örneklerinde pH tayini cam elektrotlu pH metre (Mettler Toledo) kullanılarak yapılmıştır (Cemeroğlu, 2013).

Titrasyon Asitliği Tayini

10 mL karpuz suyu, 0.1 N NaOH ile pH 8.1'e kadar titre edilmiştir. Sonuçlar, sitrik asit cinsinden % olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2013). Eşitlikte (5) yer alan *N*: NaOH normalitesi, *V*: harcanan NaOH çözeltisi miktarı (mL), *F*: faktör, *mEq*: sitrik asit mili ekivalen ağırlığı (0.064 g), *G*: örnek miktarını (mL) ifade etmektedir.

$$TA (\%) = N.V.F.mEq. 100 / G \quad (5)$$

Suda Çözünür Kuru Madde Tayini

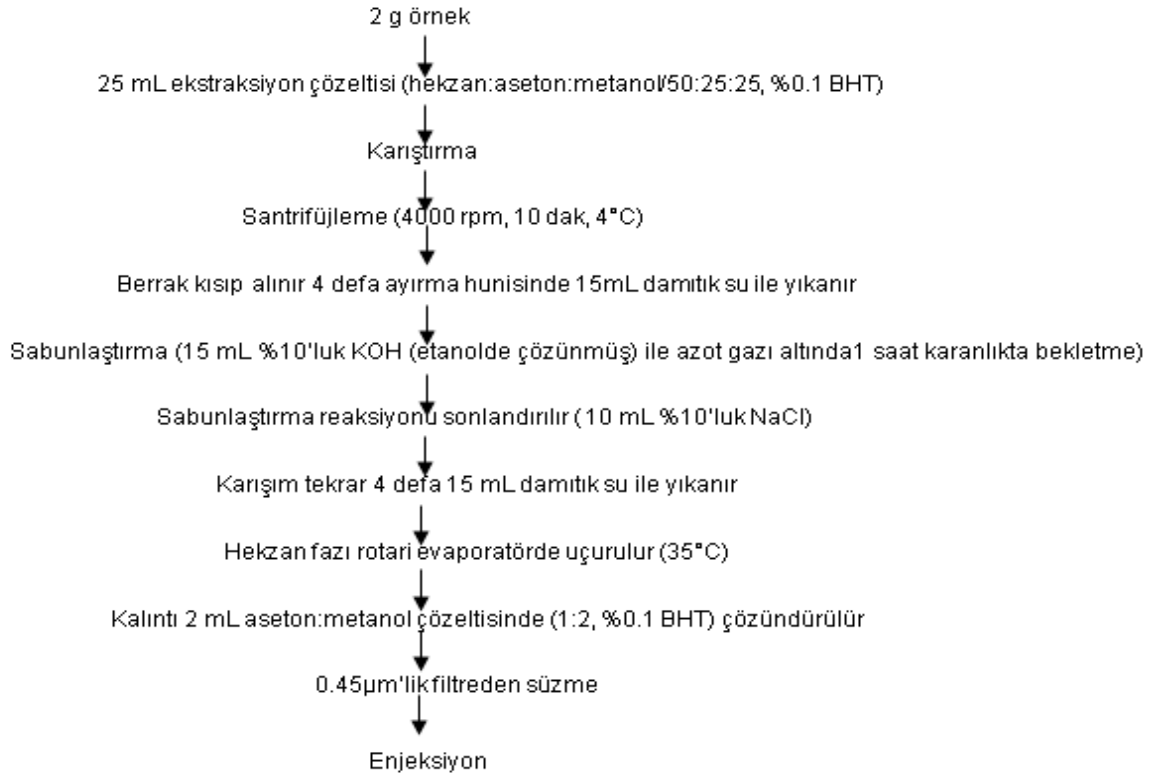
Çözünen kuru madde dijital refraktometre (Kyoto electronics RA-130, Japan) ile 20°C' de ölçülmüştür. Sonuçlar °Briks olarak ifade edilmiştir (Cemeroğlu, 2013).

Renk Tayini

Gıdanın rengi tüketici tercihi açısından oldukça önemli olduğu ve tat algısı ile ilgili önyargıların gıdanın rengi ile yakından ilişkili olduğu bildirilmiştir (Koch ve Koch, 2003). Karpuz suyunda renk ölçümü için 50 mL örnek 20 mm Glass Optical Cell Light Path kuvetine aktarılıp Color Flex Hunter Lab (2014) renk ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Bu sistemde 4 filtre kullanılarak L^* , a^* , b^* renk değerleri elde edilmektedir. L^* , a^* , b^* değerleri 3 boyutlu koordinat sistemi ile verilmekte ve bu koordinat sisteminde L^* değeri dikey eksende parlaklıktan koyuluğa gidişi belirtirken $+a^*$ kırmızıya, $-a^*$ yeşile, $+b^*$ sarıya, $-b^*$ ise maviye yakınlığı göstermektedir (Lee ve Castle, 2001).

Likopen ve β -karoten Analizi

Karpuz suyunun karotenoid bileşenlerinin analizi Meléndez-Martínez ve ark., (2007) tarafından bildirilen HPLC yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9.) (EK B). Uygulanan analiz akış profili Çizelge 3.9.'da verilmiştir. Piklerin tanımlanması, enjeksiyonu gerçekleştirilen standart maddelere ait alıkonma süreleri ve spektrumlar göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Likopen ve β -karoten analizi için uygulanan akış şeması

Kromatografi Koşulları:

Kolon: ProntoSIL C30

Kolon sıcaklığı: 20°C

Hareketli faz: MeOH (A), MTBE (B), Su (C), gradient akış (MTBE ve MeOH %0.1BHT ve % 0.02 amonyum asetat içerikli)

Hareketli faz akışı: 1 mL/dk

Enjeksiyon hacmi: 50 µL

Elüsyon Süresi: 65 dk

Dalga Boyu: 450 nm

Çizelge 3.9. Likopen ve β -karoten analizi için mobil faz gradient programı

Süre (dk)	MeOH (A)	MTBE (B)	Su (C)
0.01	65	30	5
5	70	30	0
20	55	45	0
30	55	60	0
40	40	75	0
65	90	5	5

Hidroksimetilfurfural (HMF) ve Furfural Tayini

Karpuz suyu örneklerinde HMF tayini amacıyla Gökmen ve Acar (1999) tarafından önerilen ekstraksiyon yöntemi, laboratuvarımız koşullarına uyarlanarak kullanılmıştır. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde (HPLC) (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya, 2006) uygulanan akış ise Zappala ve arkadaşlarının (2005) yöntemine göre yapılmıştır (EK C). Kromatografi koşulları aşağıdaki gibidir.

Mobil faz: Metanol/Su/Asetik asit (20/79/1) izokratik akış

Enjeksiyon hacmi: 20µL

Akış hızı: 0.5 mL/dk

Elüsyon süresi: 15 dk

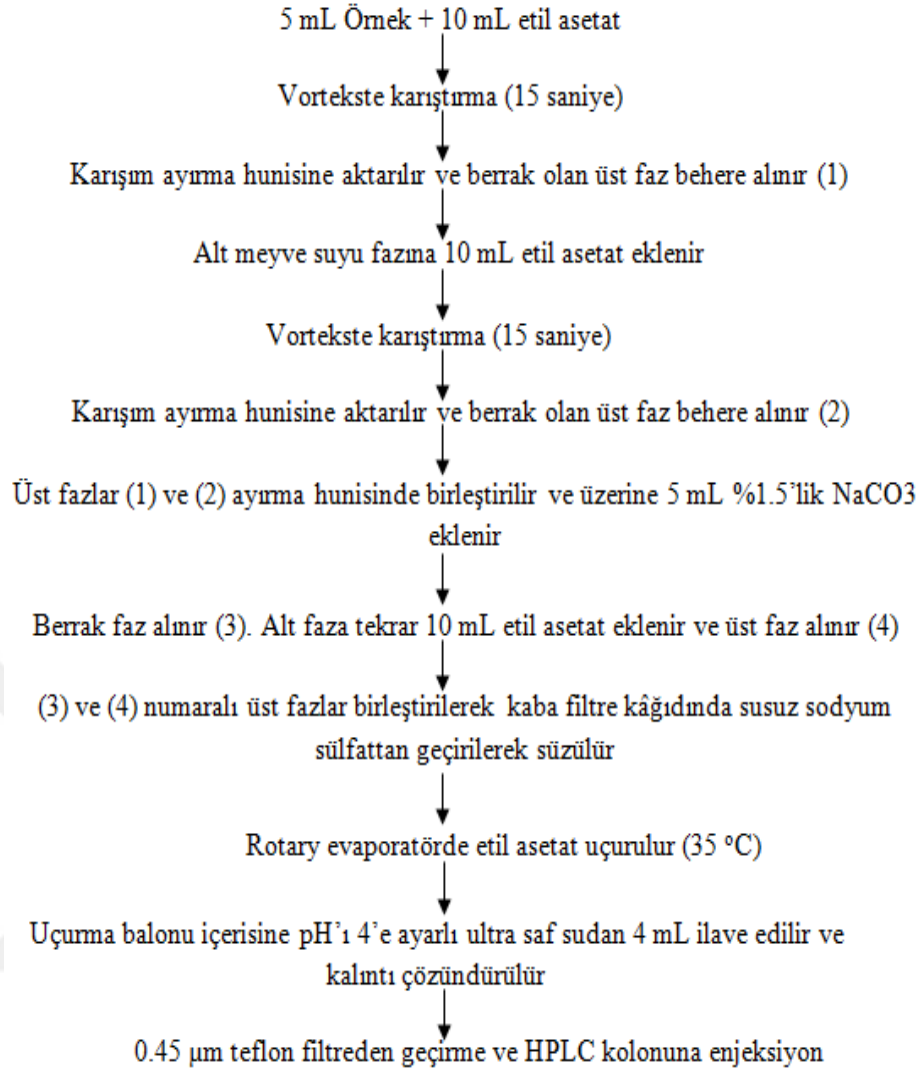
Dalga boyu: 285 nm

Kolon: ACE 5 C18 250*4.6 mm

Kolon sıcaklığı: 30°C

Dedektör: Foto Diyod Dedektör (PDA)

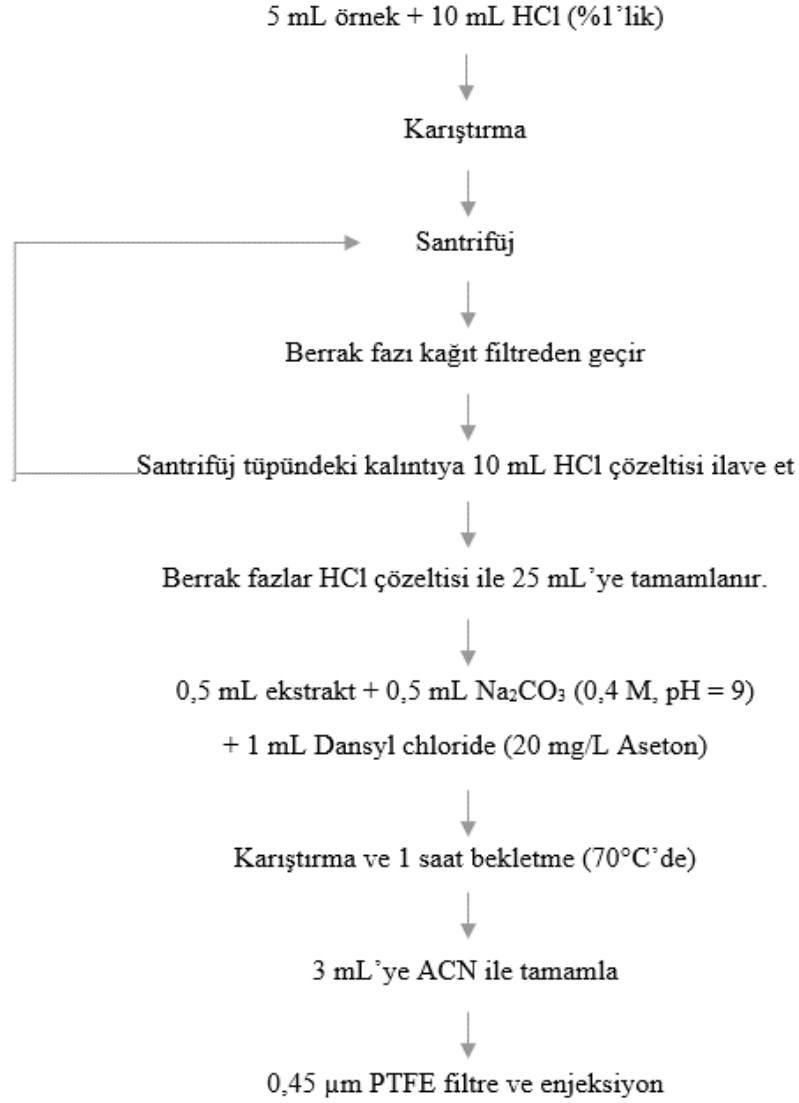
HMF tayininde kullanılan yöntem Şekil 11’de verilmiştir. Piklerin tanımlanması, enjeksiyonu gerçekleştirilen standart maddelere ait alıkonma süreleri ve spektrumlar göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar µg/L cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.7. Hidroksimetilfurfural tayin yöntemi

Amino Asit Kompozisyon Analizi

Karpuz suyu örneklerinde amino asit analizi Sherovski ve arkadaşları (2018) tarafından uygulanan yöntemin modifikasyonu ile yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya, 2006) kullanılarak yapılmıştır (EK D). Yöntem basamakları Şekil 3.8.'de verilmiştir. Piklerin tanımlanması, enjeksiyonu gerçekleştirilen standart maddelere ait alıkonma süreleri ve spektrumlar göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. Kromatografi koşulları, aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.8. Karpuz suyunda amino asit analizi

Kromatografi koşulları:

Akış hızı: 1 mL/dk

Kolon sıcaklığı: 30°C

A fazı: 10 mM sodyum asetat (%5 ACN'de çözülmüş (pH=6.3))

B fazı: ACN

Yağ Asidi Kompozisyon Analizi

Yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla örneklerdeki yağ asitlerinin metil esterleri oluşturulmuş ve gaz kromatografisinde (GC) analizler gerçekleştirilmiştir (EK E).

Etil asetat ilavesi ile örneklerden elde edilen ekstraktlara *n*-hekzan eklenerek ve 2 N KOH (metanolde çözülmüş) eklenip hızlı bir şekilde karıştırılmasıyla türevlendirme (metilleme) gerçekleştirilmiştir. Fazlar net bir şekilde ayrıldıktan sonra metil esterlerini içeren üst faz şırınga

yardımıyla alınmış ve PTFE filtreden geçirildikten sonra viallenmiştir (AOCS, 1989). Garde-Cerdan ve ark., (2007) tarafından uygulanan kromatografi koşulları analizlerde kullanılmıştır. Analizler, Agilent GC-MS/MS (7890B GC -7010B MS), alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapiler Agilent J&W DB-WAX kolonu (60mx0.25 µm x0.25 µm) ile otomatik örnekleyici (Gerstel, Almanya) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı, 1 dk boyunca 50°C'de tutulduktan sonra, 25°C/dk hızla 200°C'ye yükseltilmiş, 10 dk beklemenin ardından 3°C/dk hızla 230°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 18 dk süresince bekletilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 250°C ve 300°C olarak ayarlanmıştır. Örnek miktarı 1 µL ve taşıyıcı gazın (helyum) akış hızı 1 mL/dk, split oranı ise 1:40 olarak belirlenmiştir. Yağ asitleri, FAME'nin (yağ asidi metil esteri) alıkonma sürelerinin standart 37 bileşenli FAME karışımı ile karşılaştırılması yoluyla belirlenmiştir. Sonuçlar “% yağ asidi” cinsinden verilmiştir.

Aroma Maddeleri Analizi

Karpuz sularında kötü kokudan sorumlu olduğu bildirilen aroma bileşikleri, katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) yöntemi ile sıvı-sıvı (SPE) ve çözgen destekli aroma ekstraksiyonu (SAFE) yöntemine kıyasla daha iyi ve hızlı ekstrakte edilebilmektedir (Yang ve ark., 2020; Liu ve ark., 2019). Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda Liu ve ark., (2018) tarafından uygulanan SPME yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır. Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda, “Agilent 7890B GC” Marka alev iyonlaşma dedektörlü (FID) gaz kromatografisine bağlı Gerstel otomatik örnekleme sistemi kullanılmıştır. 1 cm ve 50/30 µm Divinilbenzen/Karboksen/Polidimetilsiloksan kaplı fiber kullanılarak 30 dk boyunca karpuz suyu örneği (3 mL) aroma maddeleri, ekstrakte edilmiştir. Fiber üzerinde adsorbe edilen aroma maddeleri, gaz kromatografisine bağlı enjeksiyon bloğuna 5 dk boyunca (250 °C) desorbe edilmiştir. Daha sonra enjeksiyon gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisinde aroma maddelerinin ayrımında DB-Wax (60 m x 0.25 mm i.dx 0.25 µm, J&W Scientific-Folsom, USA) polar kolonu kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı 40 °C'de 4 dakika beklemeden sonra dakikada 3 °C artırılarak 90 °C'ye, sonra dakikada 4 °C artırılarak 130 °C'ye çıkarılmış bu sıcaklıkta 4 dakika bekledikten sonra da dakikada 5°C artırılarak sıcaklık 240 °C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 8 dakika bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum (He, 1 mL/dk) kullanılmıştır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250°C'dir. Uçucu maddelerin miktar tayini iç standart yöntemine göre yapılmış ve iç standart olarak 2-metil-3-heptanon (41.57 µg/mL) kullanılmıştır (Nuzzi ve ark., 2008; Yang ve ark., 2020).

Aroma maddelerinin tanımlanmasında; belirtilen gaz kromatografisine bağlı marka kütle spektrometresi (Agilent 7010B MS) kullanılmıştır (EK F). Enjektör tipi ve sıcaklık programı gaz kromatografisi ile aynı koşulları taşımaktadır. Kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 230°C, kuadropol sıcaklığı 150°C tutularak, 1 saniye aralıklarla 30-600 kütle/yük (m/z) arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanımlanması, alıkonma süresi göz önüne alınarak ve standardı olmayan bileşikler için kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle/yük

karşılaştırılması (NIST 14.0) yoluyla yapılmıştır. Alıkonma indeksi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (Eşitlik 6).

$$RI = 100n + 100 \frac{t_a - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (6)$$

Aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanması:

Piklerin tanımlanmasından sonra aroma maddelerinin miktarlarını hesaplamak için, iç standart yöntemi ve aşağıdaki formül kullanılarak miktarlar hesaplanmıştır. Hesaplama tentatif olarak yapılmış, her bir bileşiğin cevap faktörü 1 olarak alınmıştır (Darıcı, 2017).

$$C_i = (A_i/A_{st}) \times C_{st} \times RF \times HF \quad (7)$$

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standartın pik alanı

C_{st} : İç standartın konsantrasyonu ($41.57 \mu\text{g/mL}$)

RF : Cevap faktörü (1)

HF : Hesaplama faktörü (örnek miktarının L'ye çevrilmesi için faktör: 10)

Mikrobiyolojik Analizler

Mikrobiyolojik analizler ısıtılma işlemin optimize edildiği bölümde elde edilen karpuz sularında uygulanmıştır. Toplam aerobik bakteri sayısının belirlenmesi için Plate Count Agar (PCA) besiyeri kullanılarak, $35-37^\circ\text{C}$ 'de 48 saat inkübasyon ile sonrasında 30–300 arası koloni bulunduran petrilerde sayım yapılmıştır. Maya ve küf sayımında besiyeri olarak Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol (DRBC) Agar kullanılmıştır ve $22-25^\circ\text{C}$ 'de 5 gün inkübasyon yapılmıştır. Süre sonunda 10 ila 150 koloninin olduğu petri kutularında sayım yapılmış ve örnekte bulunan maya ve küf sayısı hesaplanmıştır (Halkman ve Doğan, 1998; Cemeroğlu, 2013; Özaydın ve Özçelik, 2016).

Koliform ve *E.coli* analizi için 3M Petrifilm (*E.coli*/Koliform Count Plate 6404) ve Chromocult Coliform Agar (ReadyPlate 55KIT CCA) kullanılmıştır. Öncelikle 3M Petrifilm'in üst tabakası kaldırılarak 1/10 oranında seyreltilmiş numunedan 1 mL alınmış ve alt tabakanın ortasına yerleştirilmiştir. Daha sonra üst tabaka dikkatlice kapatılmış ve yayıcı tabakanın düz tarafı kullanılarak numune yayılmıştır. Jelin katılaşması için en az bir dakika beklenmiş ve ardından $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 'de 48 saat inkübe edilmiştir. İlk 24 saatte gaz oluşturan kırmızı koloniler koliform olarak değerlendirilmiş, 48 saat sonunda ise gaz oluşturan mavi-lacivert koloniler *E.coli* olarak sayılmıştır. ReadyPlate 55KIT CCA kullanılarak yapılan analizler kitin kullanım talimatlarına göre gerçekleştirilmiştir (ReadyPlate 55KIT CCA ISO9308).

Duyusal Analiz

Karpuz sularının tat, koku, renk ve genel beğeni açısından duysal özellikleri değerlendirilmiştir (Şekil 3.9.). Ayrıca koku profil analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10.) (Lawless ve Heymann, 2010). Örneklerin duysal olarak değerlendirilmesinde, her bir özellik için grafik skala (10 cm) yöntemi kullanılmıştır. Paneller, Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Duyusal Analiz Laboratuvarı'nda, 12 deneyimli panelist tarafından gerçekleştirilmiştir (EK C). Panelistlerin Çizelge 3.10'da verilen tanımlayıcıları tanımları amacıyla referanslar hazırlanarak panelistlere sunulmuştur. Eğitim aşamasından sonra panelistler tarafından örnekler değerlendirilmiştir.

Yalnızca çalışmanın optimizasyon kısmında (Bölüm 1) gerçekleştirilen duysal analizlerde, kontrol örneği ile farklı ısı işlem koşullarında üretilen karpuz suları, toplamda 18 örnekten oluşacağı için panelistlerin değerlendirmelerinin mümkün olmayacağı öngörülmüştür. Bu nedenle tekerrürlü olan üretimlere ait karpuz suları (aynı ısı işlem koşulları uygulanan) birleştirilerek panelistlere sunulmuştur. Böylece, duysal analizlerde örnek sayısı 10'a düşürülmüştür.

Çizelge 3.10. Karpuz suyunun duysal analizlerinde kullanılan lezzet tanımlayıcıları (Yang ve ark., 2020a)

Tanımlayıcı	Karakteristik
Salatalık	Taze salatalık
Çimen	Yeni kesilmiş çimen
Meyvemsî	Taze meyve kokuları karışımı
Çiçeksi	Hafif çiçek kokusu
Yağimsî	Bitkisel ve hayvansal yağlar
Pişmiş	Yüksek sıcaklıkta pişmiş koku
Yeşilimsî	Taze bitki kokusu

Ad-Soyad :	Tarih :
Örnek No :	
Aşağıda verilen skalalardaki duyusal karakteristikler soldan sağa doğru artmaktadır. Örneklerin karakteristiklerini, skalada uygun gördüğünüz yere "X" işareti koyarak değerlendiriniz.	
ZayıfKuvvetli RENK KOKU TAT GENEL İZLENİM	

Şekil 3.9. Duyusal analiz genel formu

Ad-Soyad:	Tarih:
Örnek No:	
Aşağıda verilen skalalarda tanımlayıcıların kuvveti soldan sağa doğru artmaktadır. Örneklerin koku karakteristiklerini, skalada uygun gördüğünüz yere "X" işareti koyarak değerlendiriniz.	
Zayıf	Kuvvetli
Salatalık	
Çimen	
Meyvemsi	
Çiçeksi	
Yağımsı	
Pişmiş	
Yeşilimsi	

Şekil 3.10. Koku karakteristikleri analiz formu

İstatistiksel Değerlendirme

Karpuz sularına ait analiz sonuçları, SPSS paket programı (v.20.0, SPSS Inc., Chicago, IL) kullanılarak tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir. Aynı program kullanılarak çalışmanın ısıtma işlem optimizasyonu kısmında (Bölüm 1) analiz sonuçlarına Pearson korelasyon testi uygulanarak “koku” ve “genel izlenim” ile önemli düzeyde ilişkiye sahip olan kalite özellikleri belirlenmiştir.

Farklı uçucu aroma bileşikleri ile kalite özellikleri arasındaki ilişkiyi kurmak amacıyla yapılan analizlerde; Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (PLS-R: Partial Least Squares Regression) modeli (Algorithm: Fast, Stop Conditions: Fixed Number = 4/5, Cross-validation: Jackknife (LOO), Variables: Center: Yes / Reduce: Yes, Confidence interval (%): 95) ve Temel Bileşen Analizi (PCA Type: Correlation, Filter Factors Maximum Number = 4/5, Standardisation: (n), Type of Biplot: Distance Biplot / Coefficient = Automatic) için XLSTAT yazılımı (sürüm 2020.3.1.3, Addinsoft, Paris, Fransa) kullanılmıştır. Kısmi en küçük kareler regresyon (PLSR- Partial Least Squares Regression) analizinde de aynı program ile karpuz sularının karakteristiğini gösteren bileşikler ile ilişkili olan duyuşal tanımlayıcılar belirlenmiştir. Bu regresyon modellemesi ile duyuşal tanımlayıcılar ve kimyasal karakterizasyon arasında nicel olarak bir ilişki ortaya konulması amaçlanmıştır (Carmona-Escutia ve ark 2023; Lawless ve Heymann, 2010; Darıcı, 2017).



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. BÖLÜM 1 - Isıl işlemin optimizasyonu

4.1.1. Giriş

Karpuz, likopen ve amino asitler gibi biyoaktif bileşen içeriği, tadı ve rengi nedeniyle tüketiciler tarafından tercih edilen bir sebzedir. Ancak, karpuz suyu üretiminde uygulanan ısı işlem taze karpuz aroması üzerinde değişikliklere neden olmaktadır. Bu nedenle, karpuz suyunun (%100) diğer meyve suları gibi tüketime hazır bir ticari içecek olarak pazarlanması yaygın değildir. Bununla birlikte, karpuz suyu yüksek pH'ı ve yüksek su aktivitesi nedeniyle mikroorganizmaların gelişimi için elverişli bir ortamdır ve mikrobiyal inaktivasyonun sağlanması için ısı işlem uygulaması gereklidir. Karpuz suyunun üretimi sırasında koku ve diğer duyuşal özelliklerindeki istenmeyen değişimler, depolama süresince de devam etmektedir. Karpuz suyunda bulunan aroma bileşikleri üzerinde, (yeterli mikrobiyal inaktivasyon sağlayan) vurgulu elektrik alan, yüksek basınç ve ısı işlemin etkileri değerlendirildiğinde, ısı işlem uygulanan örneklerin taze örneğe en yakın özellikte olduğu bildirilmiştir (Aganovic ve ark., 2017).

Karpuz suyu aromasında meydana gelen değişimlerin, işleme sırasında oksijen miktarındaki artış, enzim aktivitesi veya protein denatürasyonu ile ilgili olabileceği bildirilmiştir (Aganovic ve ark., 2017; Bhattacharjee ve ark., 2019). Karpuz suyunda çözgen destekli aroma buharlaştırma (SAFE) ve katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) ile gaz kromatografisi-olfaktometri-kütle spektrometrisi (GC-O-MS) kombinasyonu kullanılarak belirlenen 47 bileşik arasında heksanal, nonanal ve (E)-2-nonenal karpuz suyu kokusunu oluşturan temel aroma bileşikleri olarak kabul edilirken, ısı işlem gören karpuz suyunda istenmeyen koku ile ilişkilendirilen bileşikler arasında aseto-fenon, dekanal ve (E)-2-dekenal yer almıştır (Liu ve ark., 2018a; Yang ve ark., 2021). Aroma bileşiklerinin salınımını veya oluşumunu/bozunmasını etkileyebilecek faktörlerinin anlaşılması, gıda sistemlerinde aroma salınımının takibi için önemlidir (Schober ve Peterson, 2004). Bu açıdan, likopen, yağ asidi, amino asit ve enzim aktivitesi gibi faktörlerin yanı sıra işleme sırasındaki sıcaklık, süre, oksijen maruziyeti vb. dış faktörlerin etkilerini değerlendirmek de önemlidir. Bu faktörlerden en önemlileri arasında, uygulanan ısı işlemin sıcaklık ve süresi yer almaktadır (Wang ve ark., 2018).

Çalışmanın bu kısmında, ısı işlem koşullarının karpuz suyunun “koku”su ve “koku”/”genel izlenim” ile ilişkili bazı aroma öncülü olabileceği bildirilen bileşikler üzerine etkilerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Ayrıca, karpuz suyunda önemli bir sorun olan aroma/duyuşal kalite açısından daha tercih edilebilir bir karpuz suyu elde etmek için ısı işlem koşulları, aroma öncül maddeler de göz önüne alınarak optimize edilmiş ve bazı kalite özelliklerinin ısı işlem koşullarına bağlı değişimi matematiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen modellerin validasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu kısmında, üretilen karpuz suları ve optimum ısı işlem koşulları mikrobiyal güvenlik açısından da değerlendirilmiştir.

4.1.2. Sonuçlar ve Tartışma

Karpuz suyunda tüketicilerin genel beğenisinin artırılması amacıyla aroma analizi, duyu analizi ve bunlarla ilişkili kalite analizleri (amino asit analizi, yağ asidi analizi, likopen ve HMF analizleri), pH ve mikrobiyolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler arasında pH ve mikrobiyolojik analizler, ürünün mikrobiyal açıdan güvenliğinin değerlendirilmesi için gerçekleştirilmiştir. Amino asit, yağ asidi, likopen ve HMF analizleri ise duyu özelliklerinden “koku”/“genel beğeni” ile ilişkili olanların belirlenerek optimizasyon çalışmasına dâhil edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Pearson korelasyon testine tabi tutulmuş ve “koku” ya da “genel izlenim” değerleri ile önemli düzeyde korelasyona sahip olduğu belirlenen kalite özellikleri optimizasyona kısıt koşul olarak dâhil edilmiştir. Çalışmanın bu kısmı, “4.1.2.c. Optimum koşul” başlığı altında daha detaylı olarak açıklanmıştır.

Karpuz sularının pH (3.81-3.97) ve titrasyon asitliği (%0.286 - 0.474 sitrik asit) sonuçları EK G’de verilmiş olup, suda çözünür kuru madde içeriğinin %8.3 – 9.4 aralığında olduğu belirlenmiştir. Üretilen karpuz sularında asitlik düzenlemesi yapıldığı için, tüm örneklerin pH değerleri 4.5’ten düşüktür. Bu nedenle, karpuz sularına pastörizasyon uygulanması yeterli bulunmuştur.

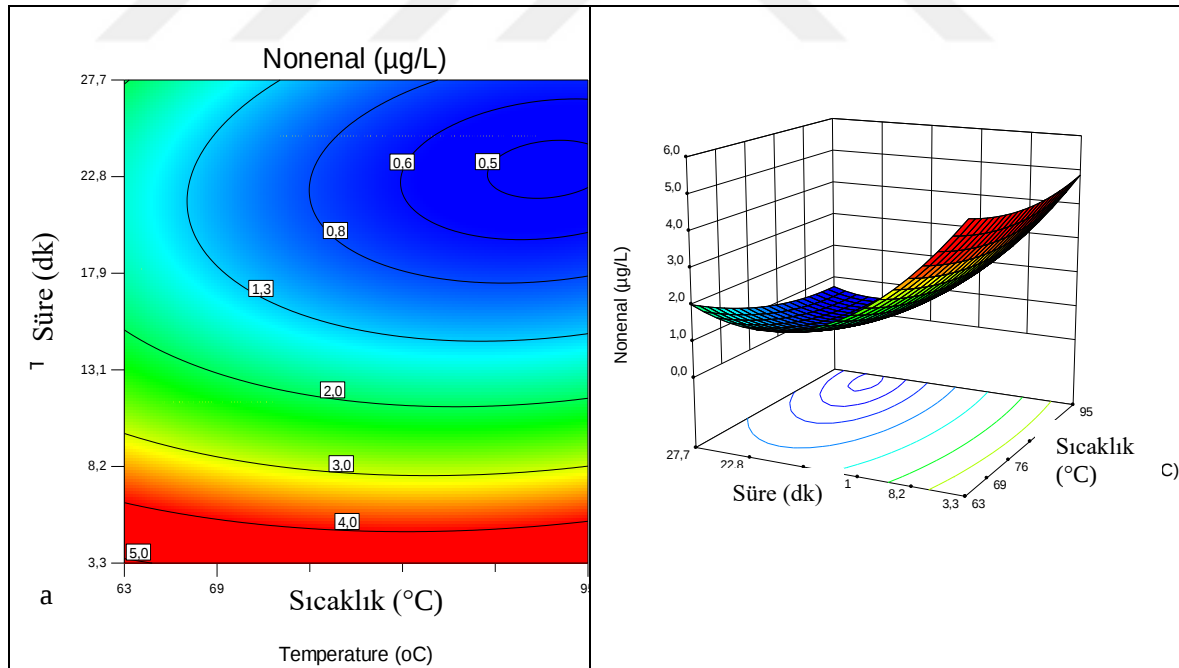
Bir ürünün rengi, tüketicinin dikkate aldığı birinci kalite faktörüdür ve bir içeceğin kabulü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Karpuz sularında gerçekleştirilen renk analizi sonuçları EK H’de verilmiştir. Kontrole kıyasla ısıtma işlemi uygulanan örneklerin L^* değerlerinde artış (%108’e kadar), kırmızılığın bir ifadesi olan a^* değerlerinde ise azalma (-%58) meydana geldiği belirlenmiştir. a^* değerinde belirlenen azalma ısıtma işlemi etkisiyle meydana gelen likopen parçalanması ile ilişkili olabilir. Literatürde farklı çeşitteki karpuzlara ait L^* , a^* ve b^* değeri sırasıyla 33.4 - 45.3; 20.0 - 25.80 ve 9.4 – 12.1 aralıklarında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Perkins-Veazie ve ark., 2001). Yıkılmış (2020) kırmızı karpuz suyunun L^* ve a^* değerlerinde pastörizasyon işlemi sonrası önemli düzeyde bir değişim olmazken, b^* değerinde artış meydana geldiğini bildirmiştir. Bu durum, meyve sularında kırmızılık ve sarılıkta değişikliklere yol açan karotenoidlerin oksidasyonu/izomerizasyonunun bir sonucu olabilir (Adekunte ve ark., 2010). L^* değerlerindeki artışlar, yapıda bulunan kararsız parçacıkların çökmesinden, a^* değerlerindeki azalma ise, likopen parçalanması ve Maillard reaksiyon ürünlerinin oluşumundan kaynaklanmış olabilir (Tiwari ve ark., 2009). Farklı ısıtma koşullarında üretilen karpuz sularına ait amino asit, yağ asidi, HMF, furfural ve likopen, β -karoten analizlerinin sonuçları EK I-J-K’de verilmiştir.

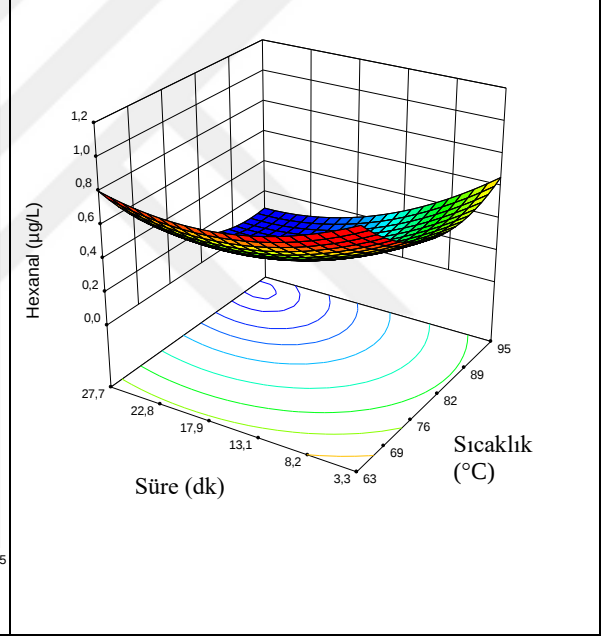
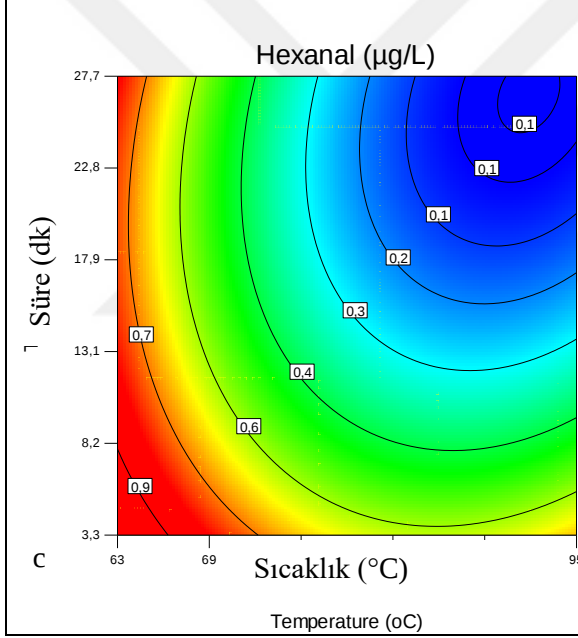
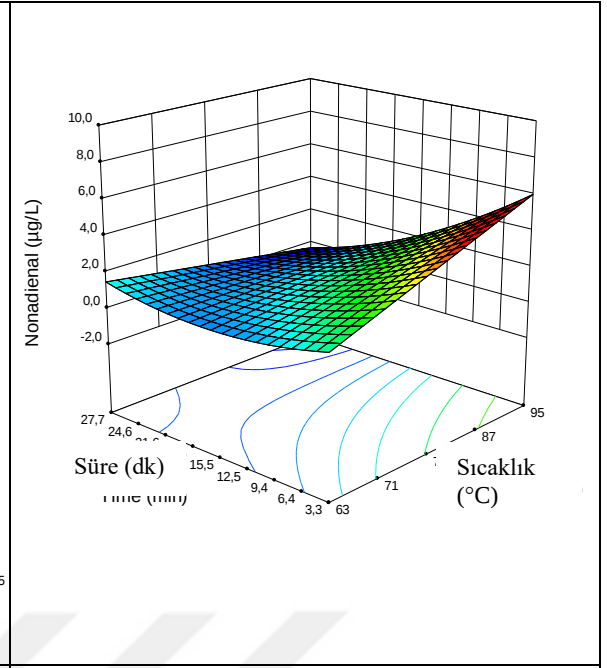
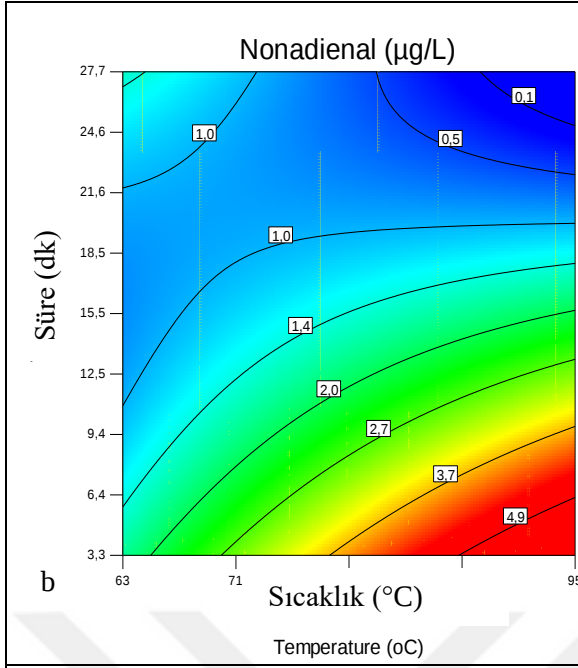
Aroma maddeleri

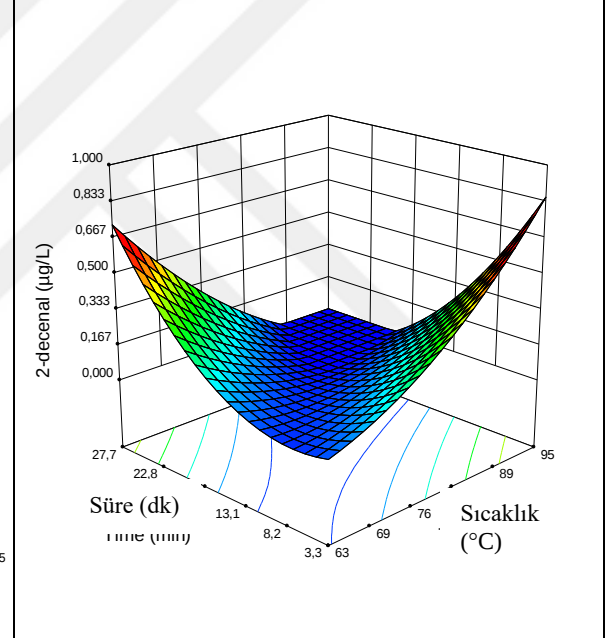
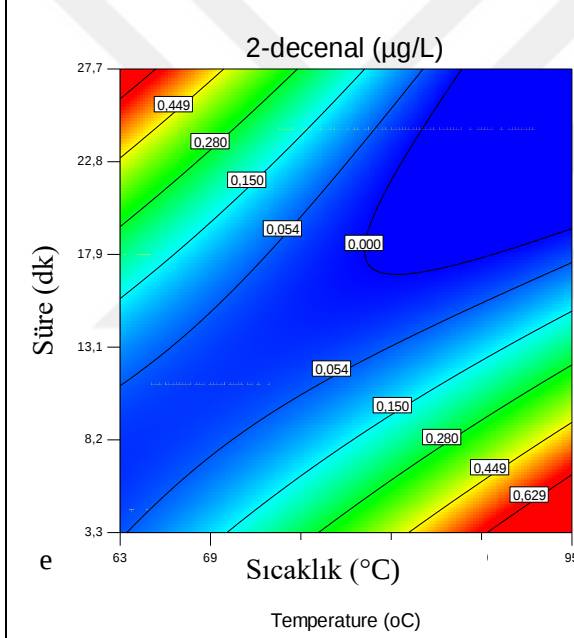
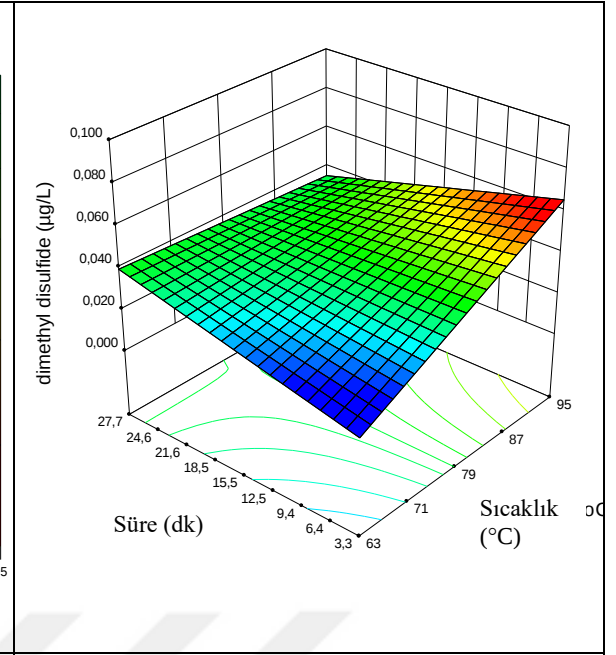
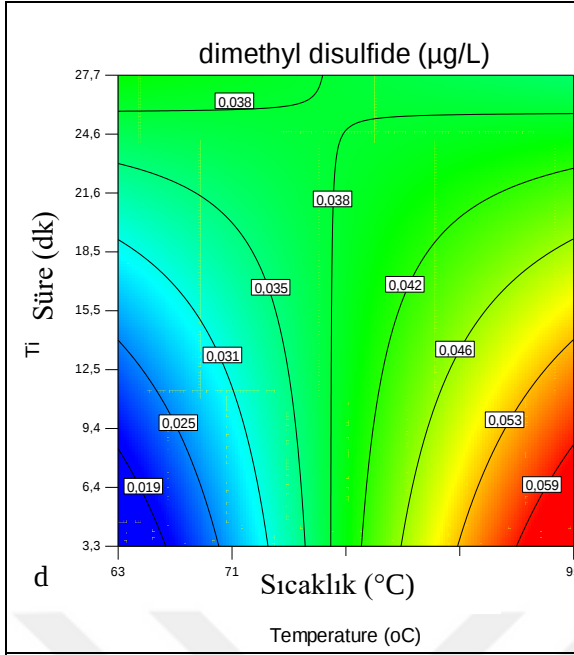
Farklı ısıtma koşulları uygulanarak üretilen örneklerde, toplam 39 aroma bileşiği belirlenmiş olup, bunların çoğunluğu (~%50) aldehytler olmak üzere alkoller ve esterler de mevcuttur. Ancak tüm bileşikler optimizasyon çalışmasına dâhil edilemeyeceği için literatürde karpuz suyunda karakteristik ((E)-2-nonenal, (E, Z)-2,6-nonadienal) ve istenmeyen kokudan sorumlu

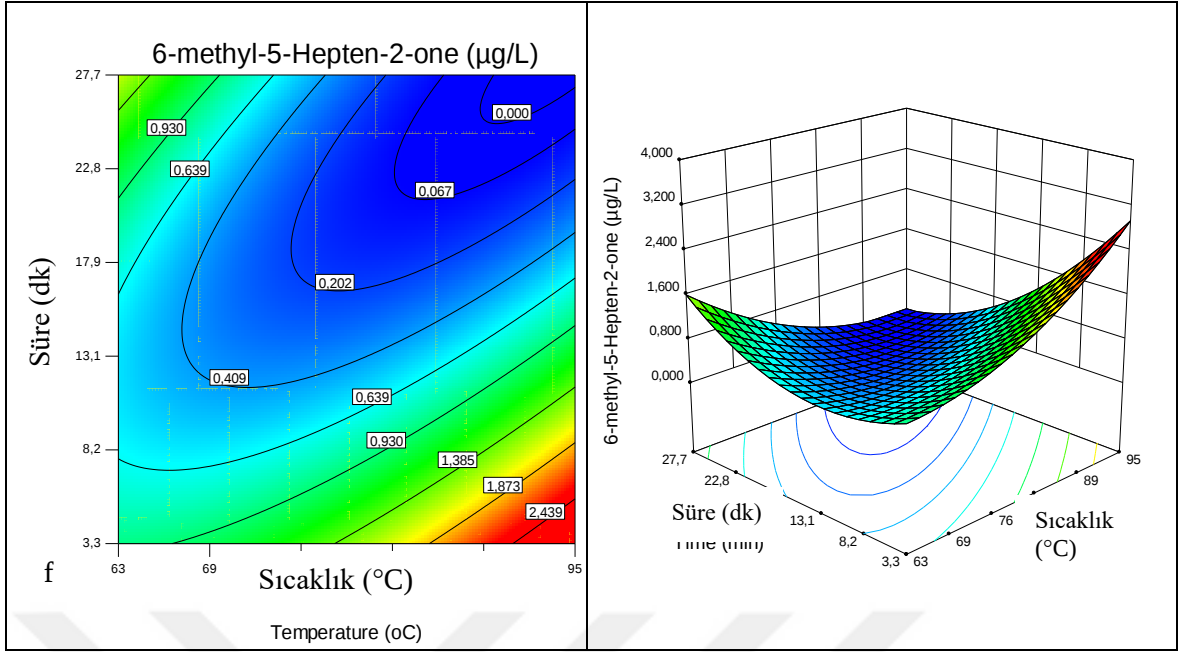
olduğu bildirilen bileşikler arasında yer alanlar, (2-dekenal (portakal), dimetil disülfid (pişmiş, patates, soğan, lahana, çürük), hekzenal ve 6-metil-5-hepten-2-on) tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir (EK L). Bu bileşikler arasından optimizasyon çalışmasına dâhil edilecek olanların seçimi Pearson korelasyon testi sonuçlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon çalışmasına dâhil edilmese de literatürde karakteristik/istenmeyen kokudan sorumlu olduğu bildirilen bileşiklerin konsantrasyonlarındaki ısıtma işlem koşullarına bağlı değişimler, 2 ve 3 boyutlu grafikler ile verilmiştir (Şekil 4.1.). Literatürde kötü kokudan sorumlu olduğu belirtilen bazı aroma bileşenleri (6-metil-5-hepten-2-on, (E)-2-dekenal, (E)-2-oktenol) ile duyu analizi sonucunda elde edilen “koku” puanları arasında Pearson korelasyon testine göre anlamlı bir korelasyon tespit edilmemiştir. Koku ile arasında korelasyon olduğu belirlenen aroma maddeleri (nonanal ve nonadienol) ise optimizasyon çalışmasına kısıt koşul olarak dâhil edilmiştir. Aroma maddelerinden 6-metil-5-hepten-2-on (yeşil, meyvemsi, çimen), dekanal (sabun, portakal kabuğu, don yağı), diizopropil disülfid, dimetil sülfid (lahana, kükürt, benzin) ve (E)-2-oktenol istenmeyen tat ve koku oluşturan bileşikler arasında yer almaktadır (Aboshi ve ark., 2020; Yang ve ark., 2020). Buna karşın, nonanal, (E)-2-nonanal (salatalık), (E,Z)-2,6-nonadienal, (Z,Z)-3,6-nonadienal, 1-nonanol, (Z)-6-nonen-1-ol, (Z)-nonen-1-ol, hekzenal, (E)-2-hekzenal, (E)-2-oktenal ve (Z)-3-nonen-1-ol, karpuz suyunun karakteristik aromasına katkıda bulunan bileşikler olarak tanımlanmıştır (Aboshi ve ark., 2020; Yang ve ark., 2020).









Şekil 4.1. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin (E)-2-nonenal (R^2 : 0.9511, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9289, Tahmini- R^2 : 0.8537); (E,Z)-2,6-nanodienal (R^2 : 0.8883, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8375, Tahmini- R^2 : 0.7202); hekzanal (R^2 : 0.9159, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8776, Tahmini- R^2 : 0.7726); dimetil disülfid (R^2 : 0.2598, Düzeltilmiş- R^2 : 0.0890, Tahmini- R^2 : -0.2278); 6-methyl-5-hepten-2-one (R^2 : 0.9223, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8869, Tahmini- R^2 : 0.7714); ve (E)-2-dekenal (R^2 : 0.8750, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8182, Tahmini- R^2 : 0.6115) üzerine etkisi

(E)-2-nonenal konsantrasyonu (0.64 – 11.18 $\mu\text{g/L}$), kısa süreli (<9 dk) ısıtma uygulanan karpuz sularında daha yüksek olup, işlem süresi arttıkça (E)-2-nonenal içeriğinde azalma belirlenmiştir. Ancak, sabit ısıtma süresi boyunca sıcaklığın 63°C'den 95°C'ye kadar artışı, nonenal konsantrasyonu üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Bu nedenle karpuz suyunda karakteristik kokudan sorumlu aroma maddelerinden biri olduğu bildirilen (E)-2-nonenal ısıtma süresinden, sıcaklığa kıyasla daha çok etkilenmiştir. Liu ve ark (2019), farklı sıcaklıklarda (50-90°C) ısıtma uygulanan karpuz sularının (E)-2-nonenal içeriğinin (74- 164 $\mu\text{g/L}$) sıcaklık artışı ile 70°C'ye kadar önemli düzeyde artarken 70°C'nin üzerine çıkıldıkça konsantrasyonunun azaldığını bildirmişlerdir. Isıtma işleminden (90°C - 60 s) sonra taze karpuz suyundan (E)-2-nonenal konsantrasyonunun sadece %30'u korunmuştur (Liu ve ark., 2019). Benzer sonuçlar, karpuz suyunda belirlenen (E,Z)-2,6-nonadienal konsantrasyonu (0.22 – 8.63 $\mu\text{g/L}$) için de geçerlidir. Yaklaşık olarak 15 dk'dan uzun ısıtma işlemlerde sıcaklık (63-95°C), (E,Z)-2,6-nonadienal konsantrasyonu üzerinde etkili olmamıştır. Öte yandan, 15 dk'dan kısa süreli ısıtma işlemlerde sıcaklığın artışı (63°C'den 90°C'ye), (E,Z)-2,6-nonadienal konsantrasyonunda artış ile sonuçlanmıştır. Çalışılan sıcaklık ve süre aralıklarında, sıcaklığın (E,Z)-2,6-nonadienal üzerindeki etkisi, (E)-2-nonenal üzerindeki etkisine kıyasla daha belirgindir. Liu ve ark (2019) ise sürenin 60 s olduğu durumda ısıtma sıcaklığının artışı ile (E,Z)-2,6-nonadienal konsantrasyonunun (56 - 123 $\mu\text{g/L}$) önce artış (70°C'ye kadar) sonra azalma gösterdiğini saptamışlardır.

Karpuz sularında belirlenen hekzanal konsantrasyonu (0.10 – 4.84 µg/L), beklenildiği gibi ısıtım süre ve sıcaklığında meydana gelen artışla parçalanmaya uğrayarak azalma göstermektedir (Şekil 4.2.c.). Ancak, çalışma kapsamında değerlendirilen sıcaklık (63-95°C) ve süre (3.3-27) aralıklarında, sıcaklığın hekzanal konsantrasyonu üzerindeki etkisi ısıtım süresinin etkisinden daha belirgindir. Sabit bir ısıtım süresinde sıcaklığın artışı hekzanal konsantrasyonunda 7 kata kadar azalma ile sonuçlanabilmektedir. Hekzanal konsantrasyonunun ısıtım sıcaklık ve süresinin artışına bağlı olarak azalması, linoleik asidin enzimatik oksidasyonu sonucunda meydana geldiği bilinen bu bileşiğin (Kiritsakis, 1998) oluşumundan sorumlu enzimlerin ısıtım etkisiyle inaktive olmasından kaynaklanmış olabilir. Ancak hem hekzanal hem de linoleik asidin ısıtım koşullarına bağlı değişimi ile “koku”nun değişimi arasında anlamlı korelasyon belirlenmemiştir. Hekzanal konsantrasyonunun ısıtım koşullarına bağlı değişim deseni, (E)-2-nonenal’inki ile benzerlik göstermektedir. (E)-2-nonenal de linoleik asidin bazı enzimatik oksidasyon basamaklarına uğraması sonucunda meydana gelen aroma maddeleri arasındadır (Genther, 2010). Bu durum, söz konusu aroma maddelerinin ısıtım koşullarına bağlı değişiminin, enzim aktivasyonundan kaynaklandığı görüşünü destekler niteliktedir. Dima ve ark (2014) mini-karpuzlarda hekzanal konsantrasyonunu 0.305-0.325 µg/L olarak bildirmişlerdir.

Dimetil disülfid konsantrasyonu (0.01 – 0.44 µg/L), 15 dk’dan kısa süre boyunca uygulanan ısıtım işlemlerde sıcaklığın artışına bağlı olarak artış göstermiştir. Daha uzun süren ısıtım uygulamalarında ise sıcaklığın dimetil disülfid konsantrasyonuna belirgin bir etkisi söz konusu değildir. Ancak dimetil disülfid konsantrasyonunun ısıtım koşullarına bağlı değişimi için R^2 değerleri (R^2 : 0.2598, Düzeltilmiş- R^2 : 0.0890, Tahmini- R^2 : 0.2278) oldukça düşüktür. Dimetil disülfidin, ısıtım olarak işlenmiş kavun suyunda baskın pişmiş tada katkıda bulunduğu bildirilmiştir (Luo ve ark., 2018; Pang ve ark., 2019). Bazı çalışmalarda, dimetil disülfid oluşumu ile metiyonin arasında bir ilişki bildirilmiş olsa da (Luo ve ark., 2018), bu çalışmada böyle bir ilişkinin varlığı belirlenmemiştir. Dimetil disülfid, (E)-2-dekenal ve 6-metil-5-hepten-2-on literatürde karpuz suyundaki istenmeyen koku ile ilişkilendirilmektedir. Dimetil disülfidin aksine 2-dekenal ve 6-metil-5-hepten-2-on konsantrasyonlarının sıcaklıkla olan değişimleri birbirleri ile benzerlik göstermiştir. Ancak, yaklaşık olarak 15 dk’dan kısa süren ısıtım işlemlerde sıcaklık artışı (63°C’den 90°C’ye), söz konusu üç aroma maddesinde de artışa neden olmuştur (Şekil 4.1.d,e,f).

Elde edilen sonuçlar, (E)-2-dekenal konsantrasyonunun 15 dk’dan kısa süreli ısıtım uygulamalarında sıcaklığın artışı ile 75°C’den daha düşük sıcaklık uygulamalarında ise süre artışı ile birlikte artma eğilimi gösterdiğini ortaya koymuştur. Fakat iki ısıtım parametresinin birlikte artırılması durumunda ise (E)-2-dekenal konsantrasyonu üzerinde belirgin bir etki olmadığı saptanmıştır. (E)-2-dekenal, oksidasyonun bir belirteci olarak kullanılabilir ve oleik asidin reaksiyona uğraması sonucu oluşmaktadır (Antonis ve ark., 2004). ısıtım parametrelerinin artırılması durumunda, oleik asidin oksidasyonundan sorumlu olabilecek bazı enzimlerin inaktivasyonuna bağlı olarak (E)-2-dekenal oluşumu sınırlandırılmış olabilir.

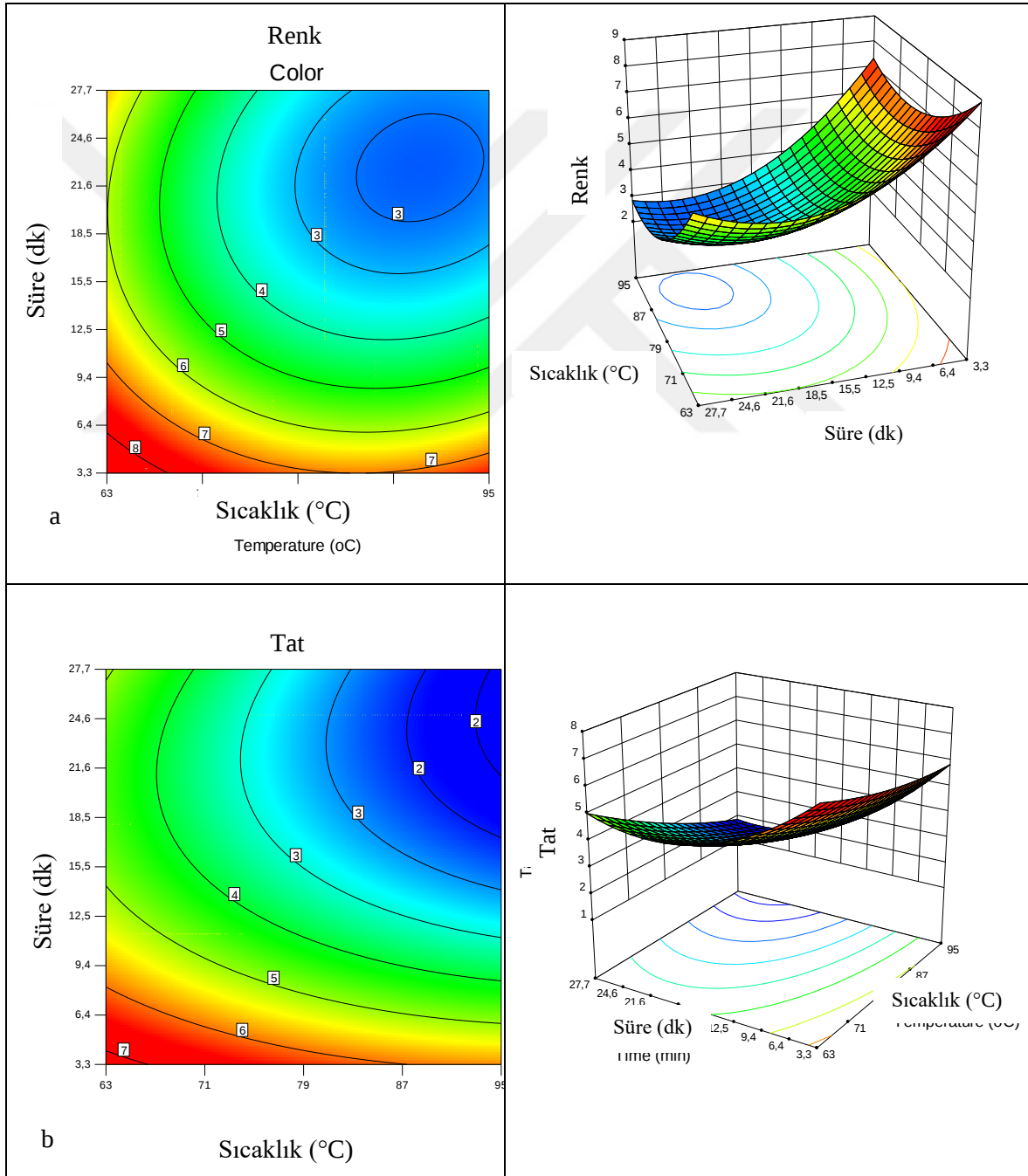
Karpuz sularında belirlenen 6-metil-5-hepten-2-on konsantrasyonunun ısıtma işlem sıcaklık ve süresine bağlı değişimi Şekil 4.1.f.'de verilmiştir. 6-metil-5-hepten-2-on ile 2-dekenal bileşiklerinin ısıtma işlem sıcaklık ve süresine bağlı değişimleri birbiri ile benzerlik göstermiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük süre uygulamasının (95°C - 3 dk) karpuz sularında en yüksek 6-metil-5-hepten-2-on konsantrasyonuna neden olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıktaki (95°C) 20 dk'dan uzun süreli ısıtma işlemleri ise 6-metil-5-hepten-2-on konsantrasyonunda azalma ile sonuçlanmıştır. Düşük 6-metil-5-hepten-2-on içeriğine sahip karpuz suyu elde edilebilmesi için yaklaşık olarak 75°C'den düşük sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulanması gerekmektedir. 6-metil-5-hepten-2-on (istenmeyen tat), nonanal ve hekzanal (karakteristik tat), lipid oksidasyonundan, özellikle oto ve enzimatik oksidasyon sonucu oluşan uçucu bileşiklerdir (Yang ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2019). 6-metil-5-hepten-2-on, halkalı olmayan bir norisoprenoid olup, likopenden veya diğer halkasız tetraterpenoidlerden meydana gelebilmektedir (Lewinsohn ve ark., 2005b). Isıtma işlem uygulanan karpuz sularında ısıtma işlem sıcaklığının artışı ile 6-metil-5-hepten-2-on konsantrasyonunda (17 – 55 µg/L) da artış olduğu bildirilmiştir (Liu ve ark., 2019). Ancak bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu durumun yaklaşık olarak 13 dk'dan uzun süre boyunca gerçekleştirilen ısıtma işlem uygulamaları için geçerli olmadığını göstermektedir.

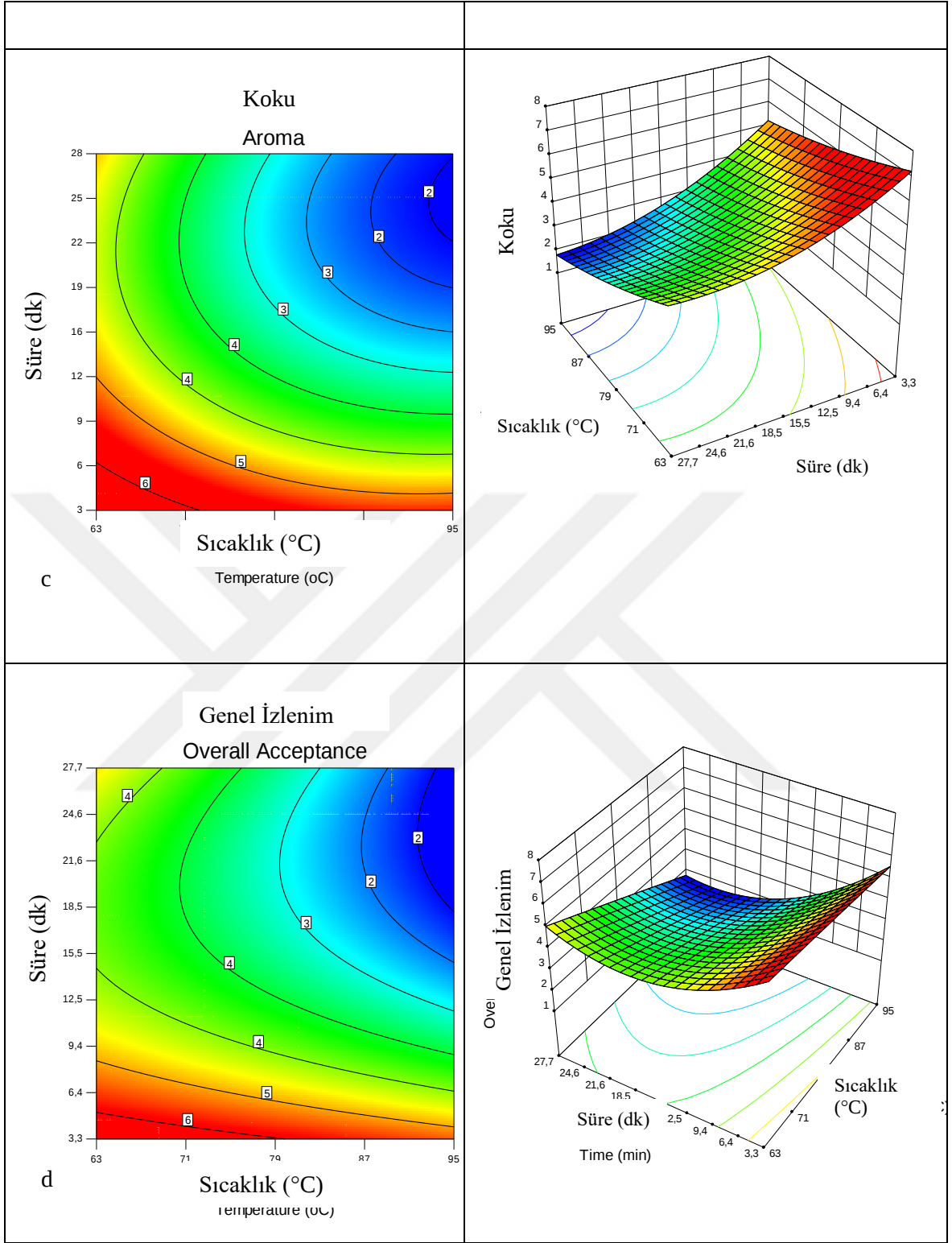
Isıtma işlemi, karpuz sularındaki ester, asit ve keton konsantrasyonlarını artırırken, aldehytlerin konsantrasyonunu azaltıcı etki göstermektedir (Wang ve ark., 2018). Ancak bu çalışmada elde edilen sonuçlar, hem karakteristik aroma bileşenlerinin hem de istenmeyen koku ile ilişkili bazı bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda uzun süreli ısıtma uygulaması sırasında azaldığını göstermiştir. Ancak meydana gelen bu azalmalar arasında istenen aroma maddelerinin azalma miktarının istenmeyenlere kıyasla daha yüksek miktarda olması, aromayı olumsuz etkiliyor olabilir. Bu durum, lipolitik enzimlerin inaktivasyonu sonucunda oksidasyona bağlı olarak meydana gelen aroma bileşiklerinin düşük miktarda olması ve/veya aroma kaybının artışı ile ilişkili olabilir.

Duyusal Özellikler

Uygulanan ısıtma işlemlerin karpuz suyu duyusal kalitesi üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2. ve Çizelge 4.1.'de verilmiştir. 79°C'de 1 dk boyunca işlem gören karpuz suyu, değerlendirilen tüm duyusal özellikler bakımından en yüksek puanları alırken, en yüksek sıcaklık uygulaması en düşük puanları almıştır. Yüksek sıcaklıkta uzun süreli ısıtma işlem uygulanan karpuz suları (95°C-27.7 dk) en düşük genel izlenim değerine sahiptir (Çizelge 4.1.). Sıralama testi de ısıtma işlem süresinin duyusal özellikler üzerindeki etkisini göstermiştir (Şekil 4.1.). Karpuz suyunun değerlendirilen tüm duyusal özellikleri, ısıtma işlem süresi veya sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Koku puanının ısıtma işlem koşullarına bağlı değişim eğilimi, karpuz suyu karakteristik aromasından sorumlu aroma bileşiklerinden bazıları olan nonanal, nonadien-1-ol, hekzanal ve (E,Z)-3,6-nanadien-1-ol ile büyük ölçüde benzerlik göstermiştir. Bu durum, söz konusu sonuçların ısıtma işlem koşullarıyla değişimleri arasında pozitif ilişki olması ihtimaline işaret etmektedir. Ancak (E)-

2-dekenal ve dimetil disülfid ısıtıl işlem koşulları ile koku değişiminde tamamen ters bir değişim göstermemiştir (Şekil 4.1.). Gıdaların albenisine ilişkin beklentilerin çoğunlukla renklerine, özellikle de lezzetle ilişkilendirilen kırmızı renklere dayandığı bilinmektedir. Renk, genel lezzete ilişkin duyuusal değerlendirmeleri ve dolayısıyla gıda tercihlerini etkilemektedir (Koch, 2003). Duyusal analizlerle elde edilen veriler de bu durumu doğrulamaktadır (Şekil 4.2.). Sıralama testi sonuçlarına göre de en çok tercih edilen karpuz suyu 79°C-1 dk ısıtıl işlem uygulanan olmuştur. Başka bir çalışmada, duyuusal analiz sonuçları, ısıtıl işlem sonrasında sıcaklık arttıkça karpuz benzeri tadın azaldığını, istenmeyen tadın arttığını ve rengin de önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir (Liu ve ark., 2019).





Şekil 4.2. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin renk (R^2 : 0.9195, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8829, Tahmini- R^2 : 0.8240), tat (R^2 : 0.9321, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9012, Tahmini- R^2 : 0.8214), koku (R^2 : 0.9562, Düzeltilmiş- R^2 : 0.9363, Tahmini- R^2 : 0.9133), genel izlenim (R^2 : 0.9156, Düzeltilmiş- R^2 : 0.8773, Tahmini- R^2 : 0.7999) üzerine etkisi



Sıcaklık	Süre
79.0	1.0
63.0	3.3
60.0	15.5
95.0	3.3
98.0	15.5
95.0	27.7

Şekil 4.3. Sıralama testi sonuçları

Farklı koşullardaki ısıt işlemlerin uygulandığı karpuz sularının aroma karakteristikleri (salatalık, çimen, meyvemsi, çiçeksi, yağimsi, pişmiş ve yeşil) de değerlendirilmiştir (Çizelge 4.1.). Isıt işlemin, (hekzanal varlığından kaynaklanabilen) çimen ve yeşilimsi aroma dışındaki özellikler üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Şekil 4.1.c.'de görüldüğü gibi ısıt işlemin etkisi ile oluşan hekzanal konsantrasyonundaki değişim, duyusal analizde (çimen ve yeşilimsi koku karakteristiklerinde meydana gelen değişimler göz önüne alındığında) tespit edilememiştir. En büyük fark “çiçek” ve “meyvemsi” kokulara ait sonuçlarda belirlenmiştir. Koku dâhil değerlendirilen tüm duyusal özellikler açısından en yüksek puanı alan karpuz suyu (79°C - 1 dk), salatalık, meyvemsi ve çiçek kokularının en yüksek, pişmiş kokunun ise en düşük oranda hissedildiği örnektir. Bu durum dimetil disülfid (pişmiş kokudan sorumlu) konsantrasyonundaki değişimden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, ısıt işlemin karpuz suyundaki ana uçucu bileşikleri (nonanal, (E)-2-nonenal, (E,Z)-2,6-nonadienal, 1-nonanol, (Z)-3-nonen-1-ol, (E,Z)-2,6-nonadien-1-ol ve 6-metil-5-hepten-2-on) büyük ölçüde değiştirmedeği, ancak dimetil sülfid ve metiyonalin ısıt işlem görmüş karpuz suyunda arttığı da bildirilmiştir (Aboshi ve ark., 2020).

Çizelge 4.1. Karpuz sularının duyuşal özellikleri ve koku karakteristikleri

Isl İşlem			Duyusal Özellikler				Koku Karakteristikleri					
Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Renk	Koku	Tat	Genel izlenim	Salatalık	Çimen *	Meyvemsi	Çiçeksi	Yağmırsı	Pışmırsı	Yeşil*
79	15.5	3.3±2.7 ^b	3.1±2.4 ^{bc}	3.6±2.2 ^{cde}	3.6±2.2 ^{cd}	3.7±2.0 ^{abc}	2.8±2.3	3.0±2.2 ^{cd}	2.5±1.7 ^{bcd}	3.0±2.4 ^{ab}	4.7±2.8 ^b	3.6±2.9
95	27.7	3.6±2.5 ^b	2.3±2.2 ^c	2.2±1.5 ^e	2.1±1.2 ^d	2.5±2.1 ^{bc}	2.3±2.6	1.6±2.2 ^d	1.3±2.0 ^d	3.3±2.9 ^{ab}	6.8±3.0 ^a	2.6±3.1
79	1.0	8.0±2.5 ^a	6.8±2.2 ^a	7.5±1.5 ^a	7.2±1.2 ^a	4.4±2.1 ^a	3.0±2.6	6.6±2.2 ^a	4.8±2.0 ^a	1.6±2.9 ^b	1.7±3.0 ^c	3.3±3.1
98	15.5	3.2±2.6 ^b	2.6±2.3 ^c	2.5±1.9 ^e	2.1±1.3 ^d	2.2±2.2 ^c	2.0±2.1	1.2±1.3 ^d	1.2±1.4 ^d	4.0±3.2 ^a	7.1±1.8 ^a	1.8±2.2
79	30	3.8±2.1 ^b	3.0±2.1 ^c	3.1±2.4 ^{de}	3.4±2.1 ^{cd}	3.1±1.7 ^{abc}	3.5±2.0	2.9±2.3 ^{cd}	2.1±1.7 ^{cd}	2.4±2.0 ^{ab}	5.7±2.3 ^{ab}	3.4±2.4
63	27.7	6.0±2.2 ^a	4.9±2.1 ^{ab}	5.4±2.0 ^{bc}	5.8±1.9 ^b	4.0±2.2 ^{abc}	2.5±2.2	4.7±2.9 ^{bc}	3.5±2.7 ^{abc}	1.5±1.8 ^b	2.6±1.9 ^c	2.7±1.3
95	3.3	7.7±1.6 ^a	4.9±2.1 ^{ab}	4.7±2.4 ^{bcd}	5.0±2.0 ^{bc}	4.7±2.4 ^a	3.5±2.2	4.7±2.7 ^{bc}	4.3±2.7 ^{ab}	1.3±0.8 ^b	1.8±1.0 ^c	3.6±2.0
63	3.3	8.0±2.6 ^a	6.1±2.4 ^a	6.3±2.0 ^{ab}	6.3±2.1 ^{ab}	4.1±2.4 ^{ab}	2.8±2.4	5.8±1.9 ^{ab}	4.2±2.5 ^{ab}	1.6±2.6 ^b	2.4±2.2 ^c	3.0±2.1
60	15.5	7.2±1.7 ^a	5.7±2.3 ^a	5.2±2.2 ^{bc}	5.5±2.1 ^b	4.3±1.9 ^{ab}	3.6±2.7	4.9±2.7 ^{abc}	3.3±2.3 ^{abc}	1.1±0.6 ^b	2.2±1.8 ^c	4.0±2.5

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harflerle gösterilen ortalama değerler arasında önemli düzeyde fark bulunmaktadır ($p<0.05$).

* Örnekler arasında önemli düzeyde fark bulunmamaktadır ($p>0.05$).

Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu

Optimizasyon çalışması için ısıl işlem uygulanmış örneklerle amino asit, yağ asidi, HMF, likopen, aroma, duyuşsal ve mikrobiyolojik analizler uygulanmıştır. Tez çalışmasının temel amacı gereği, karpuz suyunda genel beğeni ve bunu en çok etkileyen duyuşsal özellik olan “koku”nun iyileştirilmesi için, elde edilen sonuçlar Pearson korelasyon testine tabi tutulmuş ve "koku" ve/veya "genel izlenim" ile anlamlı pozitif/negatif ilişki gösteren kalite özellikleri, optimizasyon çalışmasına kısıt koşul olarak dâhil edilmiştir (Çizelge 4.2.). Optimizasyon çalışmasının amacı, öncelikle karpuz suyu üretiminde uygulanması şart olan ısıl işlemin “koku” / “genel izlenim” ve onlarla ilişkisi belirlenen kalite özellikleri üzerindeki etkisini en aza indirmektir. Aroma ile ilişkisi önemli bulunan kalite kriterleri HMF (-0.576), lösün (0.500), likopen (0.539), nonanal (0.524) ve nonadienol (0.506) olarak belirlenmiştir (EK M). Ek olarak, linolenik asit ile “genel beğeni” arasında negatif korelasyon (-0.483) belirlenmiştir. Deneysel verilerin modellenmesi için izlenen yöntem “3.2.2. Isıl İşlem Koşullarının Optimizasyonu” başlığı altında verilmiştir. Isıl işlem parametrelerinin deneme desenlerinde aldıkları değerler programın ürettiği α -değeri ile kodlanmış ve istatistiki analizler bu kodlanmış değer üzerinden gerçekleştirilmiştir. Modellerin ve modelleri oluşturan terimlerin önem derecesi varyans (ANOVA) analizine göre belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Optimizasyon çalışmasında kullanılan kısıt koşullar

Kısıt koşullar		Önem düzeyi
Koku	En yüksek	*****
Hidroksimetilfurfural	En düşük	*****
Likopen	En yüksek	*****
Nonadienol	En yüksek	*****
Nonanal	En yüksek	*****
Linolenik asit	En düşük	**
Lösün	En yüksek	***

Karpuz sularına ait HMF değerleri (Çizelge 4.3.) farklı matematiksel modeller ile test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.4.’te görülmektedir. Analiz sonucunda en uygun modelin ikili etkileşim modeli olduğu belirlenmiştir. Modele ait R^2 , düzeltilmiş- R^2 ve tahmini- R^2 değerleri sırasıyla 0.9985, 0.9978, 0.9957’dir ve uyum eksikliği testi sonucu ise önemsiz bulunmuştur ($p=0.1007$) (Çizelge 4.4.).

Çizelge 4.3. Farklı ısıtım işlem uygulamalarının karpuz suyu hidroksimetilfurfural (HMF) içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	HMF (µg/L)
1	Merkez	79	15.5	9
2	Eksen	79	1.0	6
3	Merkez	79	15.5	10
4	Eksen	79	30.0	18
5	Merkez	79	15.5	9
6	Eksen	79	1.0	5
7	Faktöriyel	63	27.7	2
8	Eksen	60	15.5	2
9	Faktöriyel	63	3.3	1
10	Faktöriyel	95	3.3	28
11	Merkez	79	15.5	8
12	Eksen	79	30.0	18
13	Faktöriyel	95	27.7	49
14	Eksen	60	15.5	2
15	Eksen	98	15.5	46
16	Merkez	79	15.5	10
17	Eksen	98	15.5	45

Çizelge 4.4. Farklı ısıtım işlem uygulamalarının karpuz suyu hidroksimetilfurfural içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R²	Düzeltilmiş R²	Tahmini R²	Yorum
<i>Lineer</i>	< 0.0001	0.8342	0.8105	0.7495	
<i>2FI</i>	< 0.0001	0.8580	0.8252	0.7537	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.1007</u>	<u>0.9985</u>	<u>0.9978</u>	<u>0.9957</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0.0197	0.9985	0.9974	0.9715	

Isıtım işlem uygulanan karpuz sularında belirlenen HMF içerikleri için ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları, Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Bu modele ait tüm terimler, istatistiki açıdan önemlidir ($p < 0.1$).

Çizelge 4.5. Karpuz suyu hidroksimetilfurfural içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	4237.41	5	847.48	1464.43	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	3267.54	1	3267.54	5646.24	< 0.0001	
t	272.73	1	272.73	471.28	< 0.0001	
Tt	100.88	1	100.88	174.32	< 0.0001	
T^2	591.08	1	591.08	1021.38	< 0.0001	
t^2	11.09	1	11.09	19.16	0.0011	
Kalıntı	6.37	11	0.58			
Uyum Eksikliği	3.32	3	1.11	2.91	0.1007	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	3.04	8	0.38			
Düzeltilmiş Toplam	4243.77	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	184.57	1	7.87	167.25	201.89	
T	-5.30	1	0.19	-5.73	-4.88	
t	-1.88	1	0.17	-2.25	-1.51	
Tt	0.026	1	1.953E-3	0.021	0.030	
T^2	0.038	1	1.199E-3	0.036	0.041	
t^2	9.013E-3	1	2.059E-3	4.481E-3	0.014	

Karpuz suyuna uygulanan ısı işlem koşullarına bağlı olarak hidroksimetilfurfural konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$HMF (\mu g/L) = 184.5697 - 5.3037 * T - 1.8801 * t + 0.0258 * T * t + 0.0383 * T^2 + 0.0090127 * t^2$$

Eşitlikte yer alan *HMF*, *T* ve *t* terimleri sırasıyla hidroksimetilfurfural konsantrasyonu, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz sularında belirlenen linolenik asit içerikleri farklı matematiksel modeller ile test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.6.'de görülmektedir. Analiz sonucunda en uygun modelin ikinci dereceden model olduğu belirlenmiştir. Modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9669, 0.9518, 0.9237'dir ve uyum eksikliği testi sonucu ise önemsiz bulunmuştur ($p=0.6184$) (Çizelge 4.7.).

Çizelge 4.6. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu linolenik asit içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Linolenik asit içeriği (A)
1	Merkez	79	15.5	39
2	Eksen	79	1.0	21
3	Merkez	79	15.5	37
4	Eksen	79	30.0	24
5	Merkez	79	15.5	35
6	Eksen	79	1.0	18
7	Faktöriyel	63	27.7	12
8	Eksen	60	15.5	24
9	Faktöriyel	63	3.3	13
10	Faktöriyel	95	3.3	27
11	Merkez	79	15.5	32
12	Eksen	79	30.0	26
13	Faktöriyel	95	27.7	37
14	Eksen	60	15.5	20
15	Eksen	98	15.5	41
16	Merkez	79	15.5	37
17	Eksen	98	15.5	41

Çizelge 4.7. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu linolenik asit içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R²	Düzeltilmiş R²	Tahmini R²	Yorum
<i>Lineer</i>	0.0001	0.5217	0.4533	0.3046	
<i>2FI</i>	< 0.0001	0.5420	0.4363	0.0889	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.6184</u>	<u>0.9669</u>	<u>0.9518</u>	<u>0.9237</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0.7188	0.9727	0.9514	0.9251	

Söz konusu ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Tüm terimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.1$).

Çizelge 4.8. Karpuz suyu linolenik asit içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	1.422E+9	5	2.844E+8	64.18	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	7.158E+8	1	7.158E+8	161.56	< 0.0001	
t	5.133E+7	1	5.133E+7	11.59	0.0059	
Tt	2.991E+7	1	2.991E+7	6.75	0.0248	
T^2	7.663E+7	1	7.663E+7	17.30	0.0016	
t^2	6.146E+8	1	6.146E+8	138.72	< 0.0001	
Kalıntı	4.874E+7	11	4.431E+6			
Uyum Eksikliği	9.260E+6	3	3.087E+6	0.63	0.6184	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	3.948E+7	8	4.935E+6			
Düzeltilmiş Toplam	1.471E+9	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	-94407.46	1	21774.11	-1.423E5	-46482.96	
T	2501.66	1	532.61	1329.41	3673.92	
t	1160.34	1	465.23	136.39	2184.30	
Tt	14.04	1	5.40	2.15	25.93	
T^2	-13.80	1	3.32	-21.10	-6.50	
t^2	-67.10	1	5.70	-79.64	-54.56	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Karpuz suyuna uygulanan ısı işlem koşullarına bağlı olarak linolenik asit konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$LA (mA) = -94407.4639 + 25016.645 * T + 1160.3430 * t + 14.0368 * T * t - 13.7997 * T^2 - 67.1022 * t^2$$

Eşitlikte yer alan LA, T ve t terimleri sırasıyla linolenik asit, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz suyunun nonadienol içeriğinin, ısı işlem koşullarına bağlı değişimi farklı matematiksel modeller ile test edilmiştir. Nonadienol içeriğindeki değişimin açıklanması için en uygun modelin ikinci dereceden model olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.9.). Modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9795, 0.9702, 0.9451'dir ve uyum eksikliği testi sonucu ise önemsiz bulunmuştur ($p=0.1526$) (Çizelge 4.10.).

Çizelge 4.9. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu nonadienol içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Nonadienol içeriği (ND, µg/L)
1	Merkez	79	15.5	1.3
2	Eksen	79	1.0	2.4
3	Merkez	79	15.5	1.1
4	Eksen	79	30.0	0.7
5	Merkez	79	15.5	1.0
6	Eksen	79	1.0	2.5
7	Faktöriyel	63	27.7	1.2
8	Eksen	60	15.5	1.0
9	Faktöriyel	63	3.3	1.9
10	Faktöriyel	95	3.3	2.5
11	Merkez	79	15.5	0.9
12	Eksen	79	30.0	0.6
13	Faktöriyel	95	27.7	0.2
14	Eksen	60	15.5	1.0
15	Eksen	98	15.5	0.7
16	Merkez	79	15.5	0.9
17	Eksen	98	15.5	0.7

Çizelge 4.10. Farklı ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyu nonadienol içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	Yorum
<i>Lineer</i>	< 0.0001	0.7318	0.6935	0.5540	
<i>2FI</i>	0.0001	0.8253	0.7850	0.6580	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.1526</u>	<u>0.9795</u>	<u>0.9702</u>	<u>0.9451</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0.0304	0.9796	0.9636	0.6433	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Farklı koşullarda ısıtma işlem uygulanan karpuz sularında belirlenen nonadienol içerikleri için ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları Çizelge 4.11.'de verilmiştir. T^2 hariç tüm terimler istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.1$).

Çizelge 4.11. Karpuz suyu nonadienol içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	7.30	5	1.46	105.07	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	0.10	1	0.10	7.20	0.0213	
t	5.35	1	5.35	385.31	< 0.0001	
Tt	0.70	1	0.70	50.18	< 0.0001	
T^2	0.032	1	0.032	2.27	0.1597	
t^2	0.98	1	0.98	70.34	< 0.0001	
Kalıntı	0.15	11	0.014			
Uyum Eksikliği	0.071	3	0.024	2.31	0.1526	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	0.082	8	0.010			
Düzeltilmiş Toplam	7.45	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	-1.26	1	1.22	-3.94	1.43	
T	0.071	1	0.030	5.484E-3	0.14	
t	0.025	1	0.026	-0.032	0.083	
Tt	-2.143E-3	1	3.025E-4	-2.809E-3	-1.477E-3	
T^2	-2.803E-4	1	1.858E-4	-6.892E-4	1.287E-4	
t^2	2.676E-3	1	3.190E-4	1.974E-3	3.378E-3	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Karpuz suyuna uygulanan ısı işlem koşullarına bağlı olarak nonadienol konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$ND (\mu g/L) = -1.2579 + 0.07113 * T + 0.02530 * t - 0.0021431 * T * t - 0.0028025 * T^2 + 0.0026758 * t^2$$

Eşitlikte yer alan ND, T ve t terimleri sırasıyla nonadienol konsantrasyonu, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz sularında belirlenen nonanal içeriklerinin ısı işlem koşullarına bağlı değişimi farklı matematiksel modeller ile test edilmiştir (Çizelge 4.12.). Analiz sonucunda en uygun modelin ikinci dereceden model olduğu belirlenmiştir. Modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9765, 0.9658, 0.9311'dir ve uyum eksikliği testi sonucu ise önemsiz bulunmuştur ($p=0.1918$) (Çizelge 4.13.).

Çizelge 4.12. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu nonanal içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Nonanal içeriği (N, µg/L)
1	Merkez	79	15.5	1.4
2	Eksen	79	1.0	5.6
3	Merkez	79	15.5	1.2
4	Eksen	79	30.0	1.7
5	Merkez	79	15.5	1.5
6	Eksen	79	1.0	6.3
7	Faktöriyel	63	27.7	1.9
8	Eksen	60	15.5	2.1
9	Faktöriyel	63	3.3	5.8
10	Faktöriyel	95	3.3	6.0
11	Merkez	79	15.5	1.5
12	Eksen	79	30.0	0.9
13	Faktöriyel	95	27.7	0.6
14	Eksen	60	15.5	2.0
15	Eksen	98	15.5	1.1
16	Merkez	79	15.5	0.8
17	Eksen	98	15.5	0.9

Çizelge 4.13. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu nonanal içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R²	Düzeltilmiş R²	Tahmini R²	Yorum
<i>Lineer</i>	< 0.0001	0.6593	0.6106	0.4858	
<i>2FI</i>	< 0.0001	0.6676	0.5909	0.3079	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.1918</u>	<u>0.9765</u>	<u>0.9658</u>	<u>0.9311</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0.1318	0.9819	0.9678	0.7970	

Karpuz sularının nonanal içerikleri için ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Çizelge 4.14.'te de görüldüğü gibi tüm terimler istatistiki açıdan önemlidir ($p < 0.1$).

Çizelge 4.14. Karpuz suyu nonanal içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	65.76	5	13.15	91.39	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	1.15	1	1.15	8.00	0.0164	
t	43.25	1	43.25	300.51	< 0.0001	
Tt	0.56	1	0.56	3.88	0.0745	
T^2	0.78	1	0.78	5.42	0.0399	
t^2	20.78	1	20.78	144.38	< 0.0001	
Kalıntı	1.58	11	0.14			
Uyum Eksikliği	0.68	3	0.23	2.01	0.1918	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	0.90	8	0.11			
Düzeltilmiş Toplam	67.34	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	14.89	1	3.92	6.25	23.53	
T	-0.21	1	0.096	-0.42	-6.701E-4	
t	-0.40	1	0.084	-0.59	-0.22	
Tt	-1.919E-3	1	9.737E-4	-4.062E-3	2.244E-4	
T^2	1.393E-3	1	5.980E-4	7.656E-5	2.709E-3	
t^2	0.012	1	1.027E-3	0.010	0.015	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Karpuz suyuna uygulanan ısı işleme koşullarına bağlı olarak nonanal konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$N (\mu g/L) = +14.8912 - 0.2120 * T - 0.4045 * t - 0.0019186 * T * t + 0.0013928 * T^2 + 0.0123 * t^2$$

Eşitlikte yer alan *N*, *T* ve *t* terimleri sırasıyla nonanal konsantrasyonu, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz sularına ait koku değerlerinin değişimi matematiksel modeller ile test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.15.'te verilmiştir. En uygun model olduğu belirlenen ikinci dereceden modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9631, 0.9463, 0.8405 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.16.).

Çizelge 4.15. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu koku değerleri üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Koku (K)
1	Merkez	79	15.5	3.1
2	Eksen	79	1.0	6.8
3	Merkez	79	15.5	3.1
4	Eksen	79	30.0	3.0
5	Merkez	79	15.5	3.1
6	Eksen	79	1.0	6.8
7	Faktöriyel	63	27.7	4.9
8	Eksen	60	15.5	5.3
9	Faktöriyel	63	3.3	6.1
10	Faktöriyel	95	3.3	4.9
11	Merkez	79	15.5	3.1
12	Eksen	79	30.0	3.0
13	Faktöriyel	95	27.7	2.3
14	Eksen	60	15.5	5.3
15	Eksen	98	15.5	2.6
16	Merkez	79	15.5	3.1
17	Eksen	98	15.5	2.6

Çizelge 4.16. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu koku değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	Yorum
<i>Lineer</i>	0.7362	0.6985	0.6234	
<i>2FI</i>	0.7491	0.6913	0.5477	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.9631</u>	<u>0.9463</u>	<u>0.8405</u>	<i>Önerilen</i>
<i>Kübik</i>	0.9911	0.9842	0.6823	

Karpuz suyu koku değerlerinin değişimi için en uygun olduğu belirlenen ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları Çizelge 4.17.'de verilmiştir. Söz konusu modele ait tüm terimler istatistiki açıdan önemlidir ($p<0.1$).

Çizelge 4.17. Karpuz suyu koku değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	36.48	5	7.30	57.34	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	10.82	1	10.82	85.04	< 0.0001	
t	17.07	1	17.07	134.14	< 0.0001	
Tt	0.49	1	0.49	3.85	0.0755	
T^2	1.28	1	1.28	10.07	0.0089	
t^2	7.85	1	7.85	61.67	< 0.0001	
Kalıntı	1.40	11	0.13			
Uyum Eksikliği	1.40	3	0.47			
Saf Hata	0.000	8	0.000			
Düzeltilmiş Toplam	37.88	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	20.85	1	3.69	12.72	28.97	
T	-0.32	1	0.090	-0.52	-0.12	
t	-0.20	1	0.079	-0.38	-0.029	
Tt	-1.797E-3	1	9.155E-4	-3.812E-3	2.184E-4	
T^2	1.784E-3	1	5.623E-4	5.465E-4	3.022E-3	
t^2	7.582E-3	1	9.655E-4	5.457E-3	9.707E-3	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Karpuz suyuna uygulanan ısı işlem koşullarına bağlı olarak koku değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$K = +20.8457 - 0.3203 * T - 0.2021 * t - 0.0017966 * T * t + 0.0017841 * T^2 + 0.0075818 * t^2$$

Eşitlikte yer alan *K*, *T* ve *t* terimleri sırasıyla koku puanı (0-10), sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz sularının likopen içeriklerindeki değişimin açıklanabilmesi için test edilen farklı matematiksel modellere ait sonuçlar, Çizelge 4.18’de verilmiştir. Analiz sonucunda en uygun modelin ikinci dereceden model olduğu belirlenmiştir. Modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9762, 0.9654, 0.9391 olarak ve uyum eksikliği testi sonucu önemsiz bulunmuştur ($p=0.5875$) (Çizelge 4.19.).

Çizelge 4.18. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu likopen içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Likopen içeriği (Lyc, mg/L)
1	Merkez	79	15.5	5.8
2	Eksen	79	1.0	9.6
3	Merkez	79	15.5	6.0
4	Eksen	79	30.0	5.0
5	Merkez	79	15.5	5.9
6	Eksen	79	1.0	8.5
7	Faktöriyel	63	27.7	9.6
8	Eksen	60	15.5	12.7
9	Faktöriyel	63	3.3	12.1
10	Faktöriyel	95	3.3	11.3
11	Merkez	79	15.5	5.5
12	Eksen	79	30.0	5.1
13	Faktöriyel	95	27.7	8.8
14	Eksen	60	15.5	11.3
15	Eksen	98	15.5	10.6
16	Merkez	79	15.5	6.5
17	Eksen	98	15.5	10.9

Çizelge 4.19. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu likopen içeriği değerlerine ilişkin model istatistik sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R²	Düzeltilmiş R²	Tahmini R²	Yorum
<i>Lineer</i>	< 0.0001	0.2049	0.0913	-0.1589	
<i>2FI</i>	< 0.0001	0.2049	0.0214	-0.4726	
<i>İkinci dereceden</i>	<u>0.5874</u>	<u>0.9762</u>	<u>0.9654</u>	<u>0.9391</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0.7894	0.9809	0.9660	0.9409	

Karpuz suyu likopen içeriğindeki değişimi açıklayan ikinci dereceden model parametrelerine ait istatistik çıktıları Çizelge 4.20.'de verilmiştir. *Tt* hariç tüm terimler istatistiki açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.1$).

Çizelge 4.20. Karpuz suyu likopen içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	114.10	5	22.82	90.35	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	2.14	1	2.14	8.46	0.0142	
t	21.81	1	21.81	86.35	< 0.0001	
Tt	1.225E-3	1	1.225E-3	4.850E-3	0.9457	
T^2	90.07	1	90.07	356.62	< 0.0001	
t^2	3.58	1	3.58	14.19	0.0031	
Kalıntı	2.78	11	0.25			
Uyum Eksikliği	0.57	3	0.19	0.68	0.5874	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	2.21	8	0.28			
Düzeltilmiş Toplam	116.88	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	104.89	1	5.20	93.44	116.33	
T	-2.39	1	0.13	-2.67	-2.11	
t	-0.29	1	0.11	-0.53	-0.045	
Tt	8.983E-5	1	1.290E-003	-2.749E-003	2.929E-003	
T^2	0.015	1	7.922E-4	0.013	0.017	
t^2	5.123E-3	1	1.360E-3	2.129E-3	8.117E-3	

T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

Karpuz suyuna uygulanan ısı işlem koşullarına bağlı olarak likopen konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$Lyc (mg/L) = +104.8859 - 2.39468 * T - 0.2892 * t + 0.000089832 * T * t + 0.0150 * T^2 + 0.005123 * t^2$$

Eşitlikte yer alan *Lyc*, *T* ve *t* terimleri sırasıyla likopen konsantrasyonu, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Karpuz sularının lüsin içeriği matematiksel modeller ile test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21.'de verilmiştir. Analiz sonucunda en uygun olanın lineer model olduğu belirlenmiştir. Söz konusu modele ait R^2 , $düzeltilmiş-R^2$ ve $tahmini-R^2$ değerleri sırasıyla 0.9481, 0.9407, 0.9225 olarak ve uyum eksikliği testi sonucu ise önemsiz bulunmuştur ($p=0.7089$) (Çizelge 4.22.).

Çizelge 4.21. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu lösün içeriği üzerine etkisi

<i>Desen</i>		<i>Bağımsızlar</i>		<i>Cevap</i>
Deneme	Uzay Tipi	Sıcaklık (T, °C)	Süre (t, dk)	Lösün içeriği (Leu, mg/100 mL)
1	Merkez	79	15.5	0.8
2	Eksen	79	1.0	1.0
3	Merkez	79	15.5	0.8
4	Eksen	79	30.0	0.5
5	Merkez	79	15.5	0.7
6	Eksen	79	1.0	1.0
7	Faktöriyel	63	27.7	0.6
8	Eksen	60	15.5	0.8
9	Faktöriyel	63	3.3	0.9
10	Faktöriyel	95	3.3	0.9
11	Merkez	79	15.5	0.7
12	Eksen	79	30.0	0.6
13	Faktöriyel	95	27.7	0.6
14	Eksen	60	15.5	0.7
15	Eksen	98	15.5	0.8
16	Merkez	79	15.5	0.7
17	Eksen	98	15.5	0.8

Çizelge 4.22. Farklı ısıt işlem uygulamalarının karpuz suyu lösün içeriği değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model	Uyum Eksikliği (p-Değeri)	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	Yorum
<i>Lineer</i>	0.7089	0.9481	0.9407	0.9225	<i>Önerilen</i>
<i>2FI</i>	0.6523	0.9497	0.9381	0.9099	
<i>İkinci dereceden</i>	0.4468	0.9516	0.9296	0.8739	
<i>Kübik</i>	0.3972	0.9611	0.9309	0.7838	

Karpuz sularındaki lösün içeriğinin ısıt işlem koşullarına bağlı değişimini açıklayan lineer modele asit istatistik çıktıları Çizelge 4.23.'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Karpuz suyu lösün içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerinin istatistik çıktıları

ANOVA Çıktıları						
Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri	Yorum
Model	0.25	2	0.12	127.97	< 0.0001	<i>önemli</i>
T	1.151E-3	1	1.151E-3	1.20	0.2916	
t	0.24	1	0.24	254.73	< 0.0001	
Kalıntı	0.013	14	9.580E-4			
Uyum Eksikliği	4.275E-3	6	7.125E-4	0.62	0.7089	<i>Önemli değil</i>
Saf Hata	9.138E-003	8	1.142E-003			
Düzeltilmiş Toplam	0.26	16				
Terim	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek	
Sabit	0.92	1	0.051	0.81	1.03	
T	6.832E-4	1	6.234E-4	-6.539E-4	2.020E-3	
t	-0.013	1	8.169E-4	-0.015	-0.011	

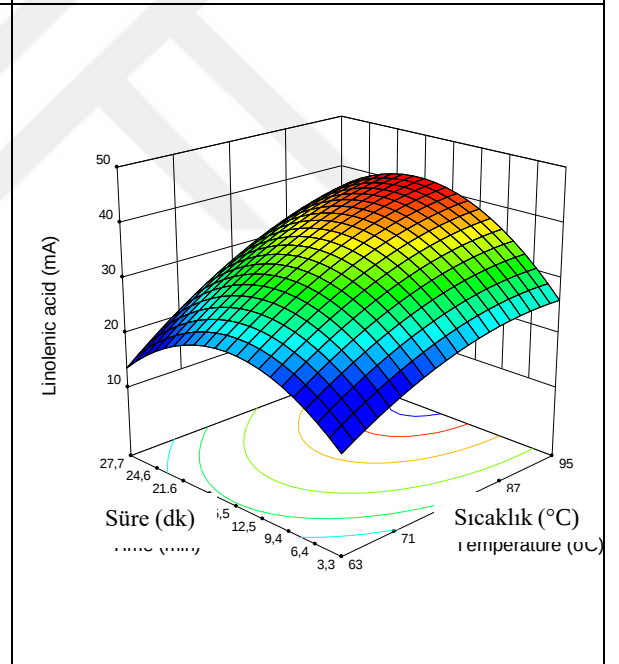
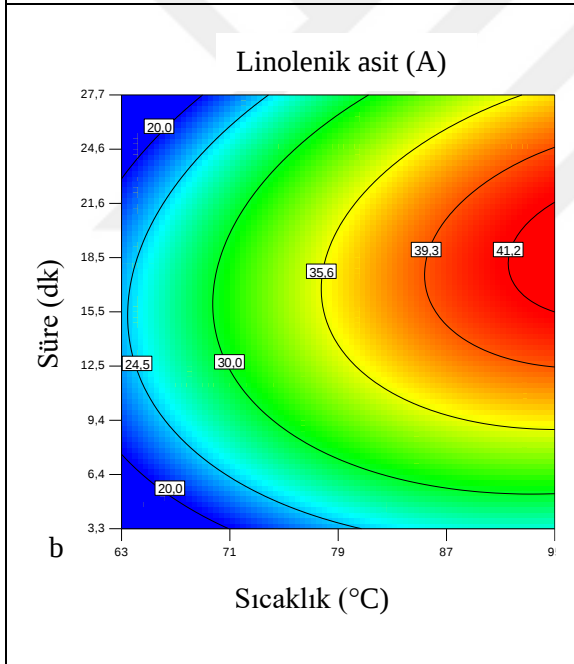
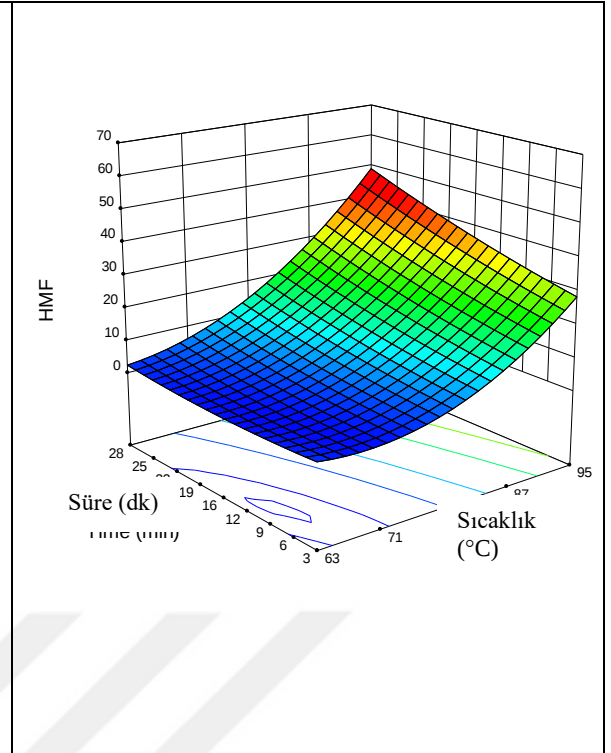
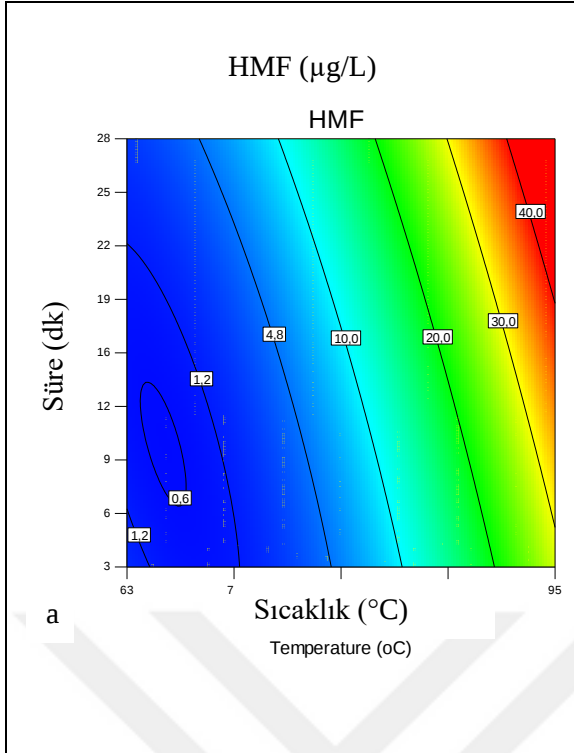
T:Sıcaklık (°C), t:süre (dk)

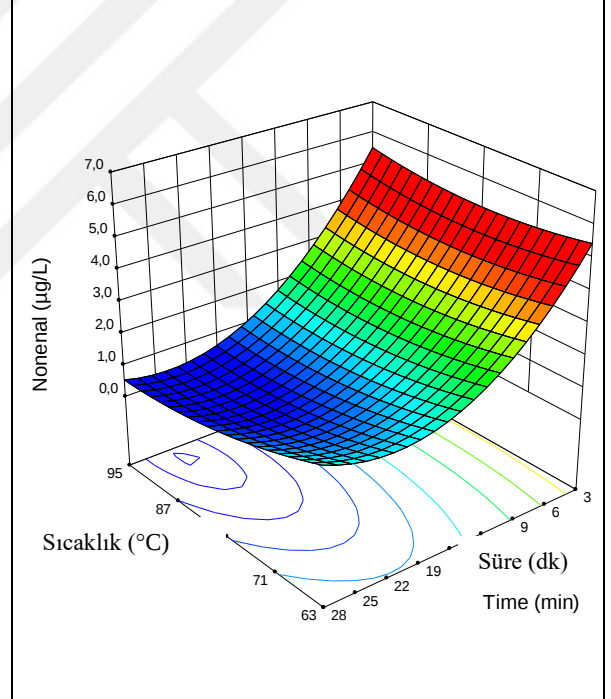
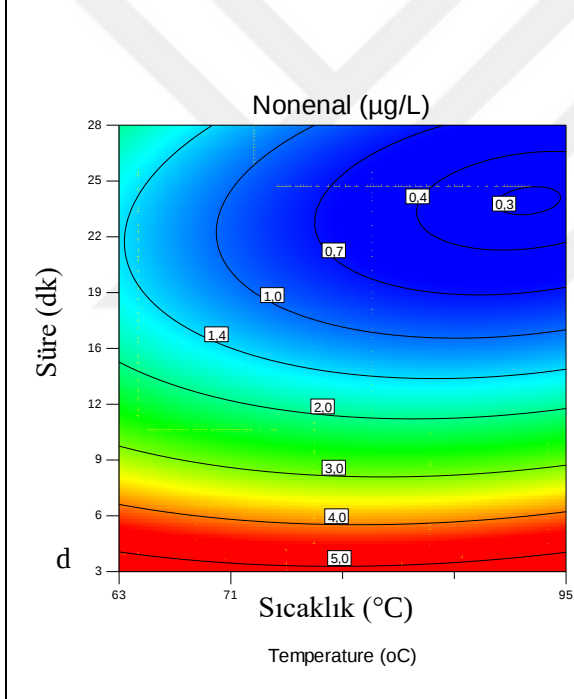
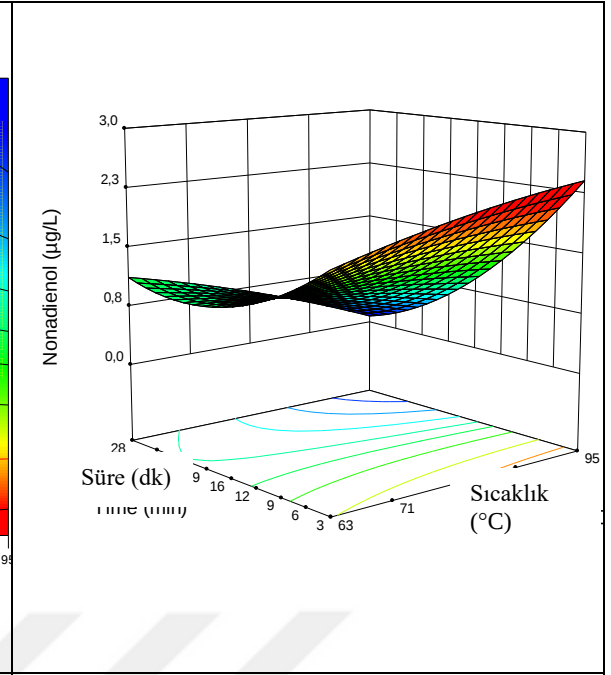
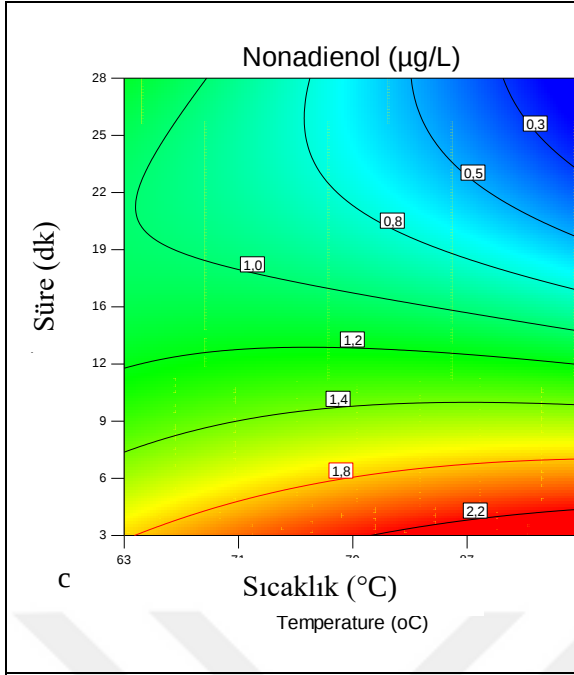
Karpuz suyuna uygulanan ısıtma işlem koşullarına bağlı olarak lösün konsantrasyonu değişimini açıklayan matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

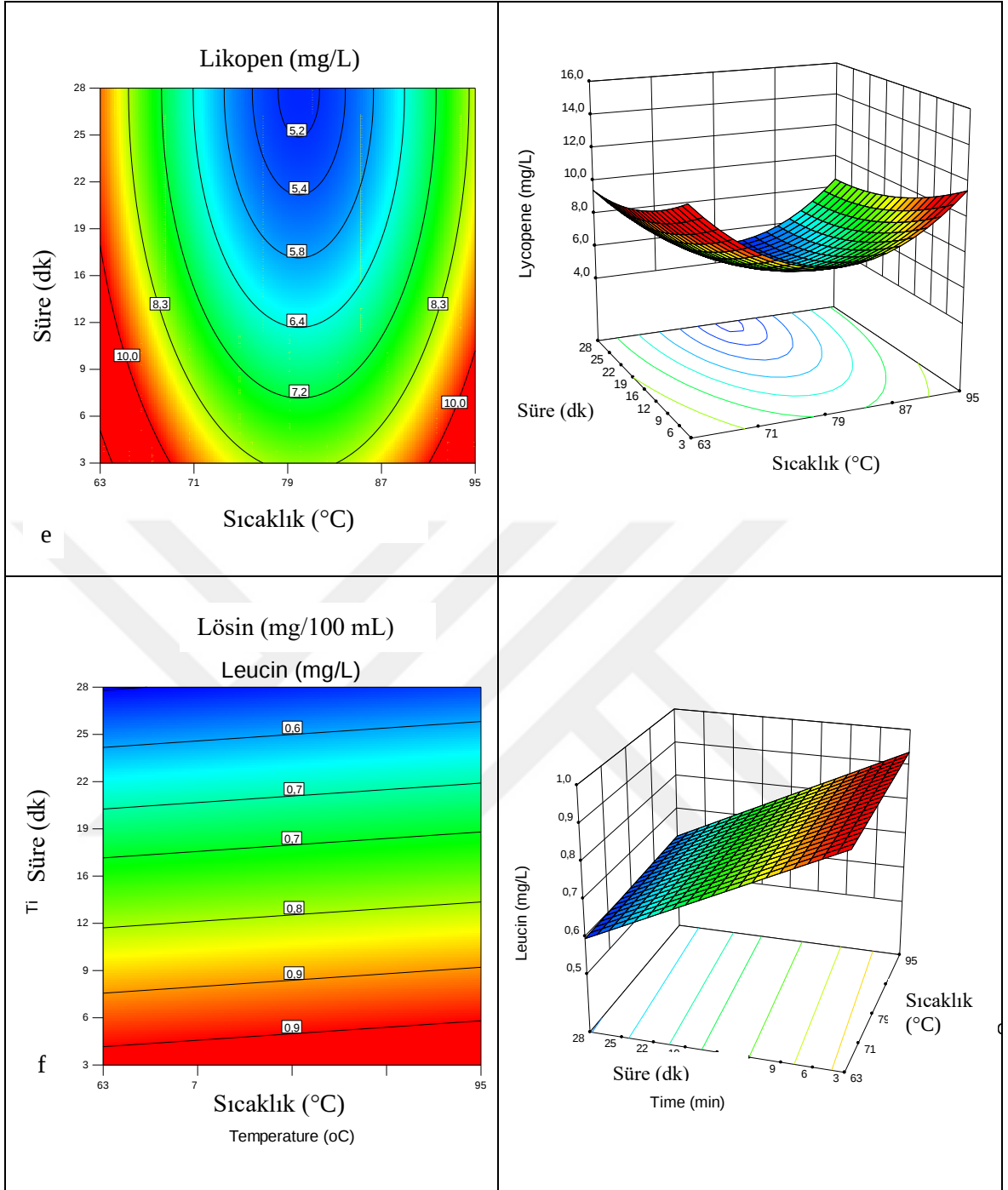
$$Leu \left(\frac{mg}{100 mL} \right) = +0.9155 + 0.000068318 * T - 0.0130 * t$$

Eşitlikte yer alan *Leu*, *T* ve *t* terimleri sırasıyla lösün, sıcaklık (°C) ve süreyi (dk) ifade etmektedir.

Elde edilen eşitlikler yardımıyla oluşturulan, HMF, linolenik asit, nonadienol, nonenal, likopen ve lösün ile ısıtma işlem koşulları arasındaki ilişkiyi ortaya koyan 2 ve 3 boyutlu grafikler Şekil 4.3'te verilmiştir.







Şekil 4.4. Isıl işlem sıcaklık ve süresinin hidroksimetilfurfural (HMF) (a), Linolenik asit (b), (E,Z)-3,6-nonadienol (c), (E)-2-nonenal (d), likopen (e) ve lösin (f) üzerine etkileri

Karpuz suyunun HMF içeriği (1.11-49.67 µg/L), özellikle 80°C'nin üzerindeki pastörizasyon uygulamalarında, ısıl işlem süre veya sıcaklığı arttıkça artmıştır (Şekil 4.4.a.). 63-73°C arasındaki sıcaklık değişimi, ısıl işlem süresi 28 dk'ya kadar uzatılsa dahi HMF içeriği üzerinde büyük bir etki göstermemektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklar (>80°C) söz konusu olduğunda, ısıl işlem sıcaklığının HMF konsantrasyonu üzerindeki etkisi, sürenin etkisine kıyasla daha belirgindir. HMF ve “koku”nun ısıl işlem koşullarına bağlı değişiminin ters yönde olması, aroma değişikliklerinin üzerinde Maillard reaksiyonlarının da etkisi olabileceğini göstermektedir. Aldehitler, doymamış yağ

asitlerinin oksidasyonu, Maillard reaksiyonları, Strecker parçalanması, aldol kondenzasyonu, melanoid katalizli yüksek alkollerin oksidasyonu ve aldehitlerin ikincil oto-oksidasyonu gibi yollarla oluşabilmektedir (Baert ve ark., 2012). Ek olarak, Maillard reaksiyon hızı, pH 4-6 aralığında azalmaktadır ve bu çalışmada kullanılan örneklerin pH değeri 3.9'dur. Bu nedenle, Maillard reaksiyonunda oluşan bileşiklerden biri olan HMF, örneklerin koku puanı ile (Pearson korelasyon testine göre) negatif korelasyona sahip olsa da, kokuda meydana gelen değişim yalnızca Maillard reaksiyonu ile ilişkilendirilen aldehit oluşumuna bağlı olmayabilir.

Karpuz suyunun linolenik asit içeriği (12.40-40.68 A), belirli bir seviyeye kadar ısıtılma işlem süresi veya sıcaklık arttıkça, artış göstermiştir (Şekil 4.4.b.). Ancak 18 dk'dan daha uzun süreli ısıtılma işlemlerinde miktarının azaldığı belirlenmiştir. Sabit sıcaklıkta, ısıtılma işlem süresinin artışı linolenik asit miktarında azalma ile sonuçlanmaktadır. Bu durum, ısıtılma işlemin linoleik asitten linolenik asit oluşumunun meydana gelmesini sağlayan desaturaz enzimlerinin aktivitesi sınırlandırması ile ilişkili olabilir. En yüksek linolenik asit içeriği, yaklaşık 95°C'de 20 dk işlem gören karpuz suyunda tespit edilmiştir. Linolenik asidin karpuzda en yüksek oranda bulunan doymamış yağ asidi olduğu ve %17.5 oranında bulunduğu rapor edilmiştir (Moussa ve ark., 2013). Linoleik ve linolenik asit enzimatik reaksiyonlar sonucunda oluşan uçucu bileşiklerin en önemli öncül maddeleri arasındadır. Linolenik asidin enzimatik oksidasyonu ile 13-hidroperoksi linolenik asit, aldehit liyaz enziminin aktivitesi ile (Z)-3-hekzenal (onu takiben 1-heksanol) oluşabilmektedir (Kiritsakis, 1998; Angerosa ve ark., 2004).

Likopen içeriği (4.98-12.12 mg/L), ısıtılma işlem süresi arttıkça azalma göstermiştir (Şekil 4.4.e.). Öte yandan, kısa süreli uygulamalarda sıcaklık 80°C'ye ulaşana kadar azalmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise artış göstermiştir. Süre sabit tutulduğunda, sıcaklığın artışı (80°C'ye kadar) likopen konsantrasyonunda önce azalmaya, sonra tekrar artışa neden olmuştur. Yüksek likopen içeriğine sahip karpuz suyunun elde edilebilmesi için düşük sıcaklık-süre (~63°C- 3 dk) ya da yüksek sıcaklık-düşük süre (~95°C-3 dk) kombinasyonlarının uygulanması gerekmektedir. Bu açıdan duyu analizi ile elde edilen "renk" değerlerinin ısıtılma işlem koşulları ile değişimi de likopen içeriğinin değişimi ile benzerlik göstermiştir (Şekil 4.2.a.). Elde edilen likopen içeriği değerlerinin, ısıtılma işlem sırasında meydana gelen likopen degradasyonu, izomerizasyonu ve likopenin matriksten daha etkili şekilde ekstraksiyonun sağlanabilmesi gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki ısıtılma işlem, hücre duvarlarını parçalayarak matriksten daha fazla likopen salınımına neden olabilmektedir (Shi ve ark., 2008).

Karpuz sularında lüsin konsantrasyonu, ısıtılma işlem süresi arttıkça önemli ölçüde azalma göstermiştir (Şekil 4.3.). ısıtılma işlem süresinin lüsin konsantrasyonu üzerindeki etkisi, ısıtılma işlem sıcaklığına kıyasla daha belirgindir. Kısa süreli (<5 dk) ısıtılma işlem uygulanan karpuz sularının, en yüksek lüsin içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Üzüm suyunda yapılan bir çalışmada, pastörizasyon sonrasında histidin ve asparajin konsantrasyonlarının azaldığı, ancak toplam serbest amino asit içeriği ve toplam yağ asidi içeriğinin önemli ölçüde değişmediği bildirilmiştir (Garde-

Cerdán ve ark., 2007). Amino asitler ve doymamış yağ asitlerinin yer aldığı üretim sürecinde gerçekleşen yan reaksiyonlar, duyu kusurlara neden olabilmektedir. Ürün sıcaklığı arttıkça bu olumsuz etkiler daha belirgin hale gelmektedir (Garde-Cerdán ve ark., 2007). Ancak, karpuz suyunun lösün içeriği üzerindeki sıcaklık etkisi belirgin değildir. Genel olarak değerlendirildiğinde, nonadienol, nonenal ve lösün için işlem koşulları arasında en belirgin faktör ısı işlem süresi iken, HMF, linolenik asit ve likopen içeriği üzerinde sıcaklığın daha önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir.

Design-Expert programının merkezi kompozit tasarımı tarafından önerilen ve istenebilirlik değerleri 0.844'ün üzerinde olan sıcaklık-süre kombinasyonları Çizelge 4.26'da verilmiştir. Önerilen ısı işlem koşulları belirlenirken, optimizasyon çalışmasında, kimyasal analiz sonuçları göz önüne alınmıştır. Ancak, söz konusu koşulların etkisi, mikrobiyolojik açıdan da değerlendirilmiştir. Program tarafından önerilen sonuçlara ait istenebilirlik değerlerinin birbirine yakın olması ve mikrobiyoloji açısından en düşük riski taşıması göz önüne alındığında, optimum ısı işlem koşulu olarak **84°C - 1 dk** kombinasyonu çalışmanın ilerleyen kısımlarında uygulanmak üzere seçilmiştir (Çizelge 4.24.). Optimum koşulların mikrobiyolojik açıdan değerlendirmesi, "**Mikrobiyolojik yük**" başlığı altında daha detaylı verilmiştir. Optimum koşullar pastörizasyon parametreleri olarak uygulandığında, HMF, linolenik asit, nonadienol, nonenal, koku, likopen ve lösün içerikleri sırasıyla 9.605 µg/L, 20.604 A, 2.584 µg/L, 6.36 µg/L, 6.19, 9.004 mg/L ve 0.96 mg/100 mL olarak tespit edilmiştir.

Validasyon:

Elde edilen modelleri doğrulamak için karpuz suyuna optimum ısı işlem koşulları uygulanmıştır. Tahmini ve deneysel bulgular Çizelge 4.24.'te verilmiştir. Sonuçlar, hata değerlerinin (%0.2-8.7) %10'dan yüksek olmaması nedeniyle kabul edilebilir olarak değerlendirilmiştir (Ağçam ve ark., 2017). Sonuç olarak, optimum ısı işlem koşulları uygulanabilir ve elde edilen modeller, ısı işlem görmüş karpuz suyunun kalitesini tahmin etmede kullanılabilir.

Çizelge 4.24. Optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen cevap değerleri validasyon çalışması çıktıları

	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	HMF (µg/L)	Linolenik asit (A)	Nonadienol (µg/L)	Nonanal (µg/L)	Aroma	Likopen (mg/L)	Lösın (mg/100 mL)	İstenilebilirlik değeri
1	64.5	1.0	1.732	11.502	2.052	6.501	7.303	12.415	0.946	0.952
2	78.9	1.0	4.840	19.262	2.468	6.296	6.346	8.805	0.956	0.863
3	79.6	1.0	5.384	19.488	2.485	6.301	6.319	8.788	0.957	0.860
4	83.9	1.0	9.605	20.604	2.584	6.360	6.188	9.004	0.960	0.844

Validasyon Çıktıları

	Cevaplar		Hata (%)
	Tahmini	Deneyssel	
Hidroksimetilfurfural (mg/L)	9.61	8.86	8.44
Linolenik asit (A)	20.60	20.65	0.22
Nonadienol (µg/L)	2.58	2.47	4.69
Nonanal (µg/L)	6.36	6.97	8.74
Koku	6.19	6.68	7.37
Likopen (mg/L)	9.00	9.70	7.17
Lösın (mg/L)	0.96	1.00	3.83

Mikrobiyolojik yük

Karpuz suyunun üretiminde mikrobiyal açıdan gıda güvenliği temel endişelerden biridir. Bu nedenle, toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB), maya, küf, koliform ve *E. coli* sayımları yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.25.'te verilmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılma uygulanan karpuz sularında, TMAB <0 ile 2.8×10^1 arasında değişirken, toplam maya ve küf gelişimi örneklerin büyük çoğunluğunda tespit edilememiştir. Koliform ve *E. coli* gelişimi ise kontrol dâhil tüm ısıtılma işlem görmüş karpuz sularında tespit edilmemiştir.

Çizelge 4.25. Karpuz sularına ait mikrobiyolojik analiz sonuçları

Örnek	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Mikroorganizma (kob/mL)				
			TMAB	Maya	Küf	Koliform	<i>E.coli</i>
Kontrol	-	-	600	90	2	TE	TE
1	79	15.5	TE	TE	TE	TE	TE
2	79	1	16	6	TE	TE	TE
3	79	15.5	6	TE	TE	TE	TE
4	79	30	4	TE	TE	TE	TE
5	79	15.5	1	TE	TE	TE	TE
6	79	1	18	16	TE	TE	TE
7	63	27.7	8	TE	TE	TE	TE
8	60	15.5	28	TE	TE	TE	TE
9	63	3.3	14	3	1	TE	TE
10	95	3.3	3	TE	TE	TE	TE
11	79	15.5	1	TE	TE	TE	TE
12	79	30	4	TE	TE	TE	TE
13	95	27.7	TE	TE	TE	TE	TE
14	60	15.5	2	8	TE	TE	TE
15	98	15.5	TE	TE	TE	TE	TE
16	79	15.5	TE	TE	TE	TE	TE
17	98	15.5	TE	TE	TE	TE	TE

TE:Tespit edilemedi.

Tez çalışması kapsamında üretilen karpuz sularının pH değeri 3.9 seviyesine kadar sitrik asit ilavesi ile düşürülmüştür. Bu nedenle, yüksek asitli gıda (pH<4.0) olarak sınıflandırılmaktadır. Spor oluşturmeyen bakteriler (*Lactobacillus* ve *Leuconostoc* spp.), küfler ve mayaların yüksek asidik gıdaların bozulmasında önemli olduğu bildirilmiştir (Stumbo, 2013). Daha dirençli maya ve bakteriler için, D_{66} değeri 1.00 dk olarak belirlenmiş ve bu değer, pastörizasyon işlemleri için genellikle yeterli kabul edilmektedir (Stumbo, 2013). Karpuz, toprağa yakın yerde yetiştiği için, işleme sırasında *Salmonella* spp., *E. coli* O157 ve *Listeria monocytogenes* gibi patojenlerle yüksek düzeyde kontaminasyon meydana gelebilmektedir (Bhattacharjee ve ark., 2019). Düşük asitli gıdalarda belirli ısıtma işlem yöntemleri kullanılmasına rağmen, meyve suları gibi yüksek asitli

gıdalarda pastörizasyon yeterli olduğu için ısıtım işlem yöntemleri genellikle önemli olarak görülmemektedir. Isıtım işlemine tabi tutulan karpuz sularının (pH 5.76) raf ömrünün, 90°C'de 1 dk işlem görmesi durumunda kontrol grubuna kıyasla 6-7 günden >91 güne kadar uzatıldığı bildirilmiştir (Mosqueda-Melgar ve ark., 2008). FDA tarafından açıklanan sınırlamalara göre ise, meyve sularında pastörizasyon işlemi için hedef patojen yükünde 5-log azalmanın sağlanması gerektiği rapor edilmiştir (USFDA, 2002).

Karpuz ürünlerinde belirlendiği bildirilen patojenler ve *D* değerleri, Çizelge 4.26. ve Çizelge 4.27'de verilmiştir. Düşük asitli gıdalarda (pH>4.5) belirli normlar kullanıldığı halde, meyve suları gibi yüksek asitli gıdalarda, pastörizasyon yeterli olduğu için ısıtım işlem koşulları aynı ölçüde önemli görülmemektedir (Cemeroğlu, 2013). Ayrıca, kontrole kıyasla 90°C'de 1 dk ısıtım işlemine maruz bırakılan karpuz sularının (pH 5.76) raf ömrünün 6-7 gün'den >91 gün'e uzatıldığı bildirilmiştir (Mosqueda-Melgar ve ark., 2008).

Çizelge 4.26. Karpuz ürünlerinde belirlenen patojenler

Ürün	Patojen	Kaynak
Karpuz suyu	<i>Salmonella</i>	Fernandez Escartin ve ark., 1989
Karpuz küpleri	<i>Escherichia coli</i> O157:H7	Del Rosario ve Beuchat, 1995
Karpuz pulpu	<i>Listeria monocytogenes</i>	Penteado ve Leitao, 2004

Çizelge 4.27. Karpuzda tespit edilen patojenlerin *D* değerleri

Patojen	pH	<i>D</i> değeri (dk)	Kaynak
<i>Salmonella</i>	>4.5	5.3 (<i>D</i> ₅₇)	Sharma ve ark., 2005
<i>Escherichia coli</i> O157:H7		23.1 (<i>D</i> ₅₇)	
<i>Listeria monocytogenes</i>		3.9 (<i>D</i> ₅₆)	

Söz konusu patojenlerin aynı sıcaklıktaki *D* değerleri karşılaştırıldığında termal direnci en yüksek olanın *E. coli* olduğu belirlenerek pH değeri 3.9 olarak ayarlanan karpuz sularında pastörizasyon uygulaması için hedef mikroorganizma olarak seçilmiştir. Hedef mikroorganizmanın termal direnç parametreleri Çizelge 4.28.'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Karpuz suyu pastörizasyonunda hedef mikroorganizmanın termal direnç parametreleri (Mazotta, 2001)

Hedef Mikroorganizma	Meyve Suyu	D değeri (dk)			z değeri (°C)
		56 (°C)	58 (°C)	60 (°C)	
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	Portakal	11.0	3.2	1.7	4.9

Optimum koşullar (84°C-1dk), *E. coli* popülasyonunda hedeflenen 5-log azalma için yeterli görülmektedir. Aşağıda verilen eşitlik (Eşitlik 7) kullanılarak D_{84} değeri 0.001 s ($\ll 1$ dk) olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle, optimizasyon çalışmasıyla belirlenen ısı işlem koşulları, pastörizasyon için yeterlidir. İstenebilirlik değeri daha yüksek olan 65°C-1 dk kombinasyonu (Çizelge 4.24.) ise *E. coli* popülasyonunda hedeflenen 5-log azalma için yeterli değildir. Bu nedenle, program tarafından önerilen çözümlerden 84°C-1dk uygulaması, optimum koşul olarak belirlenmiştir.

$$\frac{D_1}{D_2} = 10^{\frac{T_2 - T_1}{z}} \quad (7)$$

Aroma Maddelerine Ait Sonuçların Redaksiyonu

Aroma maddeleri sonuçları değerlendirilirken, daha doğru bir değerlendirme yapılabilmesi için iki farklı yöntem uygulanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında kısıt koşulların fazla sayıda olması elde edilecek modellerin performansının ve cevap olarak belirlenen optimum koşullara ait istenebilirlik değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, ısı işlemin optimizasyonu kısmında, elde edilen aroma analizi sonuçları arasında literatürde karpuz suyunun karakteristik ya da kötü kokusundan sorumlu olduğu bildirilen aroma maddeleri ile “koku”/”genel izlenim” arasında (Pearson korelasyon testine göre) korelasyon belirlenen aroma maddeleri dikkate alınmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda aroma maddelerinden nonenal-(0.524), ve nonadienol-(0.506) optimizasyon çalışmasına kısıt koşul olarak dâhil edilmiştir.

Çalışmanın ısı işlem optimizasyonu sonrasındaki kısımda ise (Bölüm 2 – 3 – 4), analiz sonuçları ile ilgili değerlendirmelerin daha sağlıklı yürütülebilmesi için ısı işlemden etkilendiği belirlenen aroma maddeleri saptanmıştır. Bunun için optimizasyon çalışmasında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ısı işlem uygulamalarına maruz bırakılan karpuz sularının aroma analizi sonuçları göz önüne alınmıştır. 17 farklı uygulamanın yer aldığı üretimler arasında ısı işlem yoğunluğu düşük – orta – yüksek olacak şekilde (Çizelge 4.29.) tekerrürlü üretimler belirlenmiştir. Bu üretimler sonrasında miktarının kademeli olarak artış ya da azalma gösterdiği belirlenen aroma maddeleri, çalışma kapsamında farklı üretim uygulamaları ve amino, yağ asidi, likopen, HMF ile aroma maddeleri ilişkilerinin araştırıldığı bölümlerde (Bölüm 2 – 3 – 4) analizlere dâhil edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirilirken tekerrürlerin ortalaması göz önüne alınmıştır. Böylece gerçekleştirilen sadeleştirme ile sonuçlar daha sağlıklı yorumlanabilmektedir.

Çizelge 4.29. Isıl işlemin etki ettiği aroma maddelerinin belirlenmesinde kullanılan karpuz suyu üretimlerine ait sıcaklık-süre değerleri

	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Run
Düşük	79	1	2 ve 6
Orta	79	30	4 ve 12
Yüksek	98	15.5	15 ve 17

Hekzanal, 6-metil-5-hepten-2-on, nonanal, (Z)-6-nonen-1-ol, (E)-2-octenal, 7-metil-, asetat 4-oktanol, desil asetat, 2-nonin-1-ol, (E)-2-nonenal, nonanoik asit etil ester, 2-nonin-1-ol, (E, Z)-2,6-nonadienal, (E)-2-dekenal, 1-nonanol, (Z)-3-nonen-1-ol, 6-(E)-nonen-1-ol, E,Z-3,6-nonadien-1-ol, 4-okzononanal, hekzadekanoik asit etil ester, 2-bütil-1-oktanol, (E,Z)-2,6-nonadienal, trans-2-nonenal, Z-6-nonenal ile 2,5-dimetil-4-hekzen-3-ol, 6-metil-5-hepten-2-on, dimetil trisülfid, dimetil disülfid ve 2-pentil-furan maddelerinin ısıtılma işleminden etkilendiği belirlenmiştir. Bu maddelerden, farklı üretim uygulamaları gerçekleştirilen örneklerde tespit edilenler, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde (Bölüm 2 – 3 – 4) dikkate alınmıştır. Bunlara ek olarak literatürde karpuz suyu karakteristik kokusu ya da karpuz suyunda istenmeyen kokudan sorumlu olduğu bildirilen az sayıda aroma maddeleri arasından örneklerde belirlenenler de sonuçların değerlendirilmesi kısmında dikkate alınmıştır.

Düşük-Orta-Yüksek ısıtılma işlem uygulamaları sonucunda ısıtılma işlem yoğunluğunun artışına bağlı olarak azalma/artış gösterdiği belirlenen aroma maddeleri Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Farklı yoğunluktaki ısıt işlemler uygulamaları sonucunda tutarlı değişim gösterdiği belirlenen aroma maddeleri

	Isıt işlem		
	Düşük	Orta	Yüksek
Dimetil disülfid	0.030±0.202	0.036±0.028	0.040±0.013
Hekzanal	0.633±0.112	0.279±0.018	0.216±0.032
2,5-dimetil 4-hekzen-3-ol /3-bromo-hekzan	0.049±0.005	0.051±0.005	0.056±0.010
2-pentil-furan	0.343±0.007	0.375±0.020	1.050±0.014
(E)-2-nonenal	1.947±0.017	nd	nd
(E,Z)-2,6-nonadienal	0.078±0.005	nd	nd
2-bütül-1-oktanol	1.054±0.406	nd	nd
6-metil-5-hepten-2-on	0.275±0.002	0.339±0.263	0.860±0.286
dimetil trisülfid	0.031±0.022	0.045±0.042	0.074±0.065
nonanal	5.497±5.773	2.124±1.987	1.010±0.004
(Z)-6-nonen-1-ol	0.144±0.051	0.062±0.030	nd
(E)-2-oktenal	0.144±0.061	0.066±0.031	nd
4-oktanol, 7-metil-, asetat	0.258±0.116	0.143±0.086	nd
desil asetat	0.362±0.086	0.221±0.071	nd
(Z)-6-nonenal	4.405±4.992	0.405±0.039	0.387±0.178
2-nonin-1-ol	0.118±0.056	nd	nd
benzil klorit/hidrazinkarboksili asit,			
fenilmetil ester	0.145±0.070	nd	nd
(E)-2-nonenal	4.052±2.234	1.729±1.113	1.053±0.139
etil ester nonanoik asit	0.093±0.009	nd	nd
2-nonin-1-ol	0.052±0.008	0.101±0.050	nd
(E),cis-2,6-nonadienal	3.242±2.166	1.118±0.635	0.773±0.281
(E)-2-dekenal	0.281±0.275	0.191±0.166	0.104±0.040
1-nonanol	0.476±0.152	0.175±	0.078±0.008
cis-3-nonen-1-ol	4.639±2.173	2.118±0.148	1.044±0.203
6-(Z)-nonen-1-ol	0.131±0.031	0.046±0.009	nd
E,Z-3,6-nonadien-1-ol	1.846±0.850	0.386±0.097	0.344±0.119
4-okzononanal	0.116±0.034	nd	nd
hekzadekanoik asit etil ester	1.699±1.333	0.212±0.003	0.141±0.011

nd: Belirlenemedi

4.1.3. Sonuç

Karpuz suyunun aroma bileşenleri bazı çalışmalarda belirlenmiş olsa da, karakteristik aroma bileşenlerini ve ilgili bazı kalite faktörlerini dâhil ederek ısıtma işlemin optimizasyonu, tüketici açısından karpuz suyu kalitesini artırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Hidroksimetilfurfural, lösin, likopen, nonenal ve nonadienol konsantrasyonlarının, duyu analiziyle elde edilen "koku" değerleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Ancak, bu bileşikler ısıtma işlem koşullarından farklı şekillerde etkilenmektedir. Tüm duyu özellikler (renk, tat, aroma, genel izlenim), ısıtma işlem koşullarından benzer şekilde etkilenirken, ısıtma işlem nedeniyle aroma bileşiklerinde (nonenal, nonadienol, heksanal, dimetil disülfid, 6-metil-5-hepten-on, 2-dekenal) meydana gelen değişiklikler birbirinden farklılık göstermektedir. Isıtma işlem, çimen ve yeşilimsi kokular dışında, aroma karakteristikleri (salatalık, çimen, meyvemsi, çiçeksi, yağlı, pişmiş ve yeşil) üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmuştur. Optimizasyon çalışması sonucunda, "koku"/"genel izlenim" ile ilişkili bileşiklerin tahmin edilen konsantrasyonları göz önünde bulundurularak dört farklı sıcaklık ve süre kombinasyonu belirlenmiştir. Gıda güvenliği endişelerini ortadan kaldırmak amacıyla, karpuz suyu için pastörizasyon koşulları olarak 84°C ve 1 dk uygulaması optimum koşul olarak belirlenmiştir (istenebilirlik değeri=0.844). Gelecek çalışmalarda, karpuz suyunun duyu özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlenen bileşiklerin etkilerini ortadan kaldırmak için üretim adımlarında değişiklikler yapılabilir. Böylece karpuz suyu üretimi artırılabilir ve karpuz suyu tüketimi teşvik edilebilir.

4.2. BÖLÜM 2 – Aminoasit-Aroma İlişkisi ve Reçine Uygulamalarının Etkisi

4.2.1. Giriş

Karpuz, Cucurbitaceae familyasına ait dünya genelinde taze tüketimi yaygın olan, özellikle sıcak ve ılıman bölgelerde yetişen bir sebzedir. Bitkisel metabolitler, karpuz tat ve aromasına önemli katkılarda bulunmaktadır. Birincil metabolitler, özellikle şekerler ve organik asitler, tatlı ve ekşi tatların oluşumunda önemlidir. Yağ asitleri ve amino asitler ise meyve aromasında yer alan aroma öncül maddeleri olmaları nedeniyle meyve kalite özellikleriyle de ilişkilidir (Gonda ve ark., 2010; Song ve Bangerth, 2003). Aroma bileşiklerinin oluşumunda önemli rol oynayan aroma öncül maddeler arasında yer alan amino asitlerin, karpuzdaki toplam miktarı yaklaşık olarak 150 mg/100 g'dır (Du ve ark., 2022). L-izolösin, L-lösin, L-valin, L-metiyonin ve L-fenilalanin gibi amino asitler kavunlarda transaminasyon mekanizmaları yoluyla aroma bileşiklerine dönüşebilmektedir (Gonda ve ark., 2010). Amino asitler ve bunların biyosentetik ara maddeleri, bitki uçucularının biyosentezinde öncül rol oynamaktadır. Farklı bitkiler, spesifik biyolojik ihtiyaçlarını karşılamak için farklı biyosentetik yollar kullanmaktadır (Maoz ve ark., 2022). Amino asit türevi aroma maddeleri biyosentezinin karakterizasyonundaki ilerlemelere rağmen, bu reaksiyonlara ilişkin veriler henüz başlangıç aşamasındadır. Bitkilerde aroma maddelerinin oluşumuna katkıda bulunan amino asitler, dallı zincirli amino asitler (L-lösin, L-izolösin ve L-valin),

L-metiyonin ve aromatik amino asitler (temel olarak L-fenilalanin aynı zamanda L-triptofan ve L-tirozin) dâhil olmak üzere esansiyel amino asitlerdir. Amino asitler, aynı zamanda polifenol oksidaz kaynaklı esmerleşme reaksiyonlarının substratlarıdır (Mertens ve ark., 2019). Esterler, alkoller, asitler ve aldehitler de dâhil olmak üzere alifatik seri veya aromatik grupların bazı bileşikleri, amino asitlerin metabolizmasında ürün veya ara ürünlerdir, genellikle hayvanlarda ve bitkilerde protein yapıları şeklinde, diğer makromoleküllere veya serbest amino asitlere bağlı olarak bulunurlar. Sıcaklık, zaman, basınç ve substrat, işleme ve depolama koşullarındaki farklılıklar, amino asit ve protein yapılarında farklı değişimlerin meydana gelmesine neden olmaktadır (Zeng ve ark., 2022).

Reçine ile amino asitlerin giderimi veya ayrıştırılması uygulanan bir teknik olmakla birlikte, amino asitlerin çözeltideki formuna ve pH koşullarına bağlıdır. Genellikle, amino asitlerin iyonik formları (katyonik veya anyonik) uygun iyon değişim reçinesi ile etkili bir şekilde ayrılabilir. Amino asitlerin izoelektrik noktaları, belirli pH aralıklarında nasıl davranacaklarını göstermekte ve özellikle saflaştırma çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Meyve sularındaki amino asitler, ortamın pH değerine bağlı olarak farklı yükler taşımaktadır. Ortamın pH değerinin, amino asitin izoelektrik noktasının üzerinde olduğu durumlarda, amino asit negatif yüklü ve altında olduğu durumlarda ise pozitif yüklüdür. İyon değiştirici reçineler, meyve sularındaki amino asitlerin belirli yüklerini çekerek onları uzaklaştırmaktadır. Çalışma kapsamında da kullanılan katyon değiştirici reçineler, pozitif yüklü amino asitleri (örneğin, arjinin) bağlayabilmektedir. Amino asitlerin pI değerleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, karpuz sularında başlangıçta yaklaşık 5.2 olan pH değeri, aspartik asit ve glutamik asit hariç tüm amino asitlerinin izoelektrik noktalarının altındadır. Bu nedenle karpuz suyunda yalnızca aspartik asit ve glutamik asit negatif yüklüdür. Arjinin, histidin, sistein ve tirozin ise pH değeri 3.9 olan (karpuz suyunun son pH'ı) ortamda pozitif yüklüdür. Bu durum “3.2.3. Reçine Uygulaması” başlığı altında detaylandırılmıştır.

Gıda ürünlerine ait duyuşsal verilerin değerlendirilmesinde kemometrik yöntemler, yani çok değişkenli istatistiksel analizler, büyük bir uygulanma alanı bulmuştur. Genel olarak çok değişkenli istatistiksel analizler, örnek-tanımlayıcı matrisinden verileri alarak bu verilerin anlaşılır bir şekilde ifade edilmesini sağlamaktadır. Temel Bileşen Analizi (PCA) ve En Küçük Kareler Analizi (PLS) bu analizler arasında yer almaktadır. Örneğin PCA, duyuşsal tanımlayıcılar ile örnekler arasındaki karşılıklı ilişkiyi grafiksel olarak ifade edebilmektedir (Lawless ve Heymann, 2010). Bunların yanında, elde edilen duyuşsal verilerin, kimyasal veriler ile ilişkilendirilmesi (korelasyon) ile ilgili çalışmalarda ise PLS, Çoklu Faktör Analizi (MFA), Genelleştirilmiş Procrustes Analizi (GPA) gibi yöntemler kullanılmaktadır (Aznar ve ark., 2003; Robinson ve ark., 2011; 2012; Hjelmeland ve ark., 2013). PLS regresyonu, Temel Bileşen Analizleri ve Çoklu Regresyonların kombine edilmesi ve genelleştirilmesi ile oluşan bir tekniktir. Bu teknikte bağımsız (açıklayıcı-X verileri) veri setleri kullanılarak bağımlı (cevap-Y verileri) veri grubu tahmin edilmeye çalışılmaktadır. PLS regresyon yönteminin, duyuşsal analiz çalışmalarında iki farklı veri grubunu ilişkilendirmek için sıklıkla kullanılan bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Jaeger ve ark., 2013).

Karpuz sularının kokusunun ve kokusuna etki eden bazı öncül maddelerin duyuşal özellikler ile ilişkisinin ortaya konulması oldukça önemli ve istenmeyen kalite değişimlerinin önüne geçilmesi için faydalı olacaktır. Çalışmanın bu bölümünde, karpuz suyu aroma ve/veya tadını etkileme potansiyeli bulunan ana metabolitlerden amino asitlerin, aroma maddeleri ve duyuşal özellikler ilişkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Ayrıca bazı reçine uygulamalarının (R1, R2 ve R3) karpuz suyunda amino asit giderimi ve bahsedilen özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, çalışma kapsamında üç farklı reçine kullanılarak karpuz suları üretilmiş ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ise PCA ve PLS-R gibi istatistiksel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

4.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı uygulamaların etkisini belirlemek üzere üretilen ve optimum koşullarda ısıt işleme maruz bırakılan karpuz suyu örneklerine ait amino asit içerikleri (arjinin, aspartik asit, glutamik asit, serin, treonin, glisin, alanin, prolin, valin, metiyonin, izolösin, lösin, triptofan+sistein, fenilalanin, histidin ve tirozin) Çizelge 4.31.'de verilmiştir. Örneklerde belirlenen amino asitler arasında arjininin en yüksek konsantrasyona (6.21-36.4 mg/100 mL) sahip olduğu, onu glutamik asit ve alaninin takip ettiği, en düşük miktardaki amino asitin ise glisin (0.15-0.52 mg/100 mL) olduğu görölmektedir. Elde edilen sonuçlara benzer şekilde, karpuz çekirdeği tozlarında en yüksek miktarda bulunan amino asidin arjinin olduğu, ancak onu sırasıyla glutamik asit, glisin ve alanin'in takip ettiği bildirilmiştir (El-Adawy ve Taha, 2001). Aspartik asit (%7), glutamik asit (%38), treonin (%4), alanin (%20) ve lösin (%8) konsantrasyonları ısıt işlem (84°C-1 dk) sonrasında artış gösterirken, arjinin (-%14), valin (-%14), izolösin (-%6) ve fenilalanin (-%5) konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir. Tarazona-Díaz ve ark., (2017) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da karpuz suyundaki L-sitrulin (arjinin öncül maddesi) miktarının ısıt işlem sonrasında uygulama koşullarından bağımsız olarak azalma gösterdiği ve bu azalmanın depolamada meydana gelenden daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bazı amino asitlerin sıcaklık artışıyla birlikte formik, asetik ve propiyonik asitler gibi düşük moleküler ağırlıklı karboksilik asitler oluşturacak şekilde parçalanması söz konusu olabilmektedir (Sereewatthanawut ve ark., 2008). Fakat amino asit kaybı, esas olarak meyve suyunda doğal olarak bulunan glikoz ile Maillard reaksiyonuna atfedilmektedir. Odriozola-Serrano ve ark (2013), domates ve çilek sularında ısıt işlem sonrasında (90°C-1 dk) bazı serbest amino asitlerde azalma, bazılarında önemli olmayan düzeyde değişim ve valin konsantrasyonunda ise artış olduğunu bildirmişlerdir. Amino asit konsantrasyonlarındaki ısıt işlem sonrası artışlar, amino asitlerin serbest hale geçişi ile ilişkilendirilmektedir.

Çizelge 4.31. Karpuz sularının serbest amino asit içerikleri

	Örnekler									
	KT	KI	R1	R2	R3	G1	G2	Q1	Q2	A
Arjinin	36.374±16.92 ^a	31.469±3.84 ^{ab}	6.206±0.08 ^d	24.161±0.76 ^c	21.301±2.66 ^c	31.623±3.26 ^{ab}	35.490±2.56 ^a	30.552±1.26 ^{ab}	22.635±3.09 ^c	27.036±1.30 ^{bc}
Aspartik asit	6.444±0.97 ^a	6.872±0.63 ^a	0.446±0.12 ^c	2.296±0.17 ^b	3.661±0.22 ^b	3.549±0.27 ^b	7.422±0.15 ^a	6.355±0.59 ^a	3.389±0.28 ^b	0.457±0.01 ^c
Glutamik asit	6.232±2.26 ^d	8.594±1.59 ^c	1.449±0.06 ^e	9.375±1.63 ^{bc}	12.747±1.15 ^a	8.077±1.53 ^{cd}	13.591±0.57 ^a	9.851±1.14 ^{bc}	6.059±0.64 ^d	11.494±0.59 ^{ab}
Serin	3.349±0.73 ^b	3.430±0.18 ^b	4.259±0.39 ^a	3.132±0.24 ^b	3.710±0.28 ^{ab}	2.451±0.21 ^c	3.354±0.53 ^b	2.404±0.03 ^c	2.085±0.24 ^c	3.706±0.18 ^{ab}
Treonin	0.962±0.42 ^{bcd}	1.002±0.03 ^{bc}	0.689±0.21 ^{cde}	0.597±0.18 ^{cde}	1.698±0.19 ^a	0.802±0.09 ^{bcd}	1.108±0.36 ^b	1.110±0.19 ^b	0.561±0.07 ^{de}	0.387±0.01 ^e
Glisin	0.255±0.11 ^c	0.242±0.05 ^c	0.517±0.08 ^a	0.455±0.02 ^{ab}	0.403±0.08 ^b	0.208±0.09 ^c	0.256±0.03 ^c	0.227±0.02 ^c	0.151±0.02 ^c	0.212±0.02 ^c
Alanin	3.730±0.53 ^c	4.486±0.26 ^{bc}	5.752±0.72 ^a	4.572±1.09 ^{bc}	5.560±0.55 ^a	4.486±0.70 ^{bc}	5.557±0.32 ^a	5.014±0.17 ^{ab}	3.650±0.25 ^c	4.612±0.01 ^{bc}
Prolin	1.513±0.33 ^{cd}	1.474±0.23 ^{cd}	2.326±0.26 ^a	2.068±0.21 ^{ab}	2.053±0.23 ^{ab}	1.674±0.57 ^{cd}	1.900±0.20 ^{abc}	1.594±0.09 ^{bcd}	1.351±0.11 ^d	1.666±0.07 ^{bcd}
Valin	1.560±0.09 ^{bc}	1.344±0.09 ^{bcd}	2.381±0.38 ^a	1.146±0.28 ^d	2.086±0.28 ^a	1.467±0.21 ^{bcd}	1.622±0.11 ^b	1.526±0.05 ^{bc}	1.232±0.13 ^{cd}	1.605±0.10 ^{bc}
Metionin	0.859±0.02 ^b	0.745±0.08 ^b	1.145±0.27 ^a	0.128±0.02 ^c	0.790±0.09 ^b	0.734±0.08 ^b	0.712±0.01 ^b	0.849±0.07 ^b	0.661±0.07 ^b	0.733±0.02 ^b
İzölösün	1.823±0.17 ^b	1.705±0.13 ^{bc}	2.287±0.22 ^a	0.618±0.19 ^d	2.298±0.28 ^a	1.746±0.06 ^{bc}	1.779±0.08 ^{bc}	2.011±0.05 ^{ab}	1.505±0.25 ^c	1.851±0.08 ^b
Lösün	1.064±0.20 ^{bc}	1.141±0.12 ^b	1.476±0.39 ^a	0.313±0.07 ^d	1.027±0.14 ^c	1.065±0.16 ^{bc}	1.040±0.08 ^c	1.055±0.11 ^{bc}	1.049±0.19 ^{bc}	1.033±0.0 ^c
TS**	0.411±0.06 ^c	0.543±0.03 ^c	0.630±0.34 ^c	0.552±0.01 ^c	0.924±0.17 ^b	0.886±0.17 ^b	1.197±0.08 ^a	0.565±0.04 ^c	0.578±0.01 ^c	1.229±0.05 ^a
Fenilalanin	3.296±0.24 ^{abc}	3.122±0.25 ^{bc}	3.303±0.59 ^{abc}	0.120±0.03 ^d	3.688±0.22 ^a	2.843±0.12 ^c	3.036±0.13 ^{bc}	3.505±0.0.5 ^{ab}	2.927±0.21 ^c	3.199±0.16 ^{bc}
Histidin	2.168±0.19 ^a	1.914±0.22 ^a	0.586±0.04 ^b	1.795±0.44 ^a	0.949±0.81 ^b	1.980±0.03 ^a	1.996±0.04 ^a	2.229±0.03 ^a	2.073±0.13 ^a	2.138±0.02 ^a
Tirozin	1.928±0.16 ^a	1.806±0.04 ^a	0.562±0.08 ^c	0.604±0.02 ^c	0.525±0.26 ^c	0.392±0.05 ^c	0.362±0.01 ^c	1.830±0.44 ^a	0.996±0.29 ^b	0.437±0.01 ^c

^{a-e} Aynı saurdaki farklı harflerle gösterilen ortalama değerler istatistiksel olarak önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05). ±Standart sapma

* KT: ısl işlem görmemiş kontrol, KI: ısl işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısl işlem, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısl işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir. **TS:triptofan ve sistein

Reçine uygulamalarının (R1, R2 ve R3) amino asit konsantrasyonları üzerine etkisi, amino asitlerin ve reçinelerin yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Isıl işlemin karpuz suyundaki arjinin konsantrasyonunda (6.21 – 36.37 mg/100 mL), azalmaya (-%14) neden olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.31.). L-arjinin esmerleşmeye yüksek oranda katkı sağlayan amino asitlerden biridir (Wolfson ve ark., 1974). Isıl işlem uygulamasıyla meydana gelen esmerleşme reaksiyonları, arjinin miktarında azalmaya neden olabilmektedir. R1, R2 ve R3 reçinelerinin uygulanması karpuz suyu arjinin konsantrasyonunda sırasıyla %83, 34 ve 41 oranlarında azalma ile sonuçlanmıştır. Kullanılan reçineler, güçlü asidik katyon değiştiriciler olduğu için elde edilen sonuçlar beklenildiği gibidir. Bir başka çalışmada, hem anyon hem de katyon değiştirici reçinelerin sırayla uygulanmasının, amino asit konsantrasyonunun (%98) ve esmerleşmenin azaltılması için uygulanabilir bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Buedo ve ark., 2021). Reçine uygulamaları, ısıl işleme kıyasla arjinin içeriğinde daha fazla azalmaya neden olmuştur.

Asidik amino asitler grubunda yer alan aspartik asit (0.45 – 7.42 mg/100 mL) ve glutamik asit (1.45 – 13.59 mg/100 mL) konsantrasyonları, ısıl işlem uygulaması sonrasında artış (sırasıyla %7 ve %38) göstermiştir. Isıl işlem uygulaması ile peptitler ya da proteinlerde meydana gelen degradasyon nedeniyle bazı amino asitlerin miktarında artış söz konusu olabilmektedir (Hunsakul ve ark., 2021). Bu artışa, asparajinin parçalanması, aspartik asit ve amonyak veren asit hidrolizi veya orta/ileri Maillard reaksiyon aşamalarında bir amino grubunun kaybı da neden olabilmektedir (Buedo ve ark., 2001). Reçine uygulamaları, genel olarak aspartik asit içeriğinde azalmaya neden olurken reçine uygulamalarının etkileri kendi arasında değerlendirildiğinde en yüksek azalmaya R1 reçinesinin (-%93) neden olduğu ve onu R2'nin (-%64) takip ettiği belirlenmiştir. R2 ve R3 uygulamaları sonrasında glutamik asit içeriği ise karpuz suyu sırasıyla %13 ve 181 oranında artış göstermiştir. Kullanılan reçineler, katyonik iyon değiştirici reçinelerdir. Bu nedenle, negatif yüklü aspartik asit ve glutamik asit miktarının azalması beklenmekle birlikte R2 ve R3 uygulamaları sonrasında meydana gelen glutamik asit miktarındaki artış, reçine uygulamasından bağımsız olarak glutamin parçalanması, yüksek molekül ağırlıklı peptitlerin bozunması veya diğer kimyasal reaksiyonlar gibi "bağlı" amino asitlerin serbest hale geçmesi ile açıklanabilir. Bir başka çalışmada, katyon değişim reçinesi ile muamele edilmiş portakal suyunun, depolama sırasında enzimatik olmayan esmerleşmeyi azaltma etkisi araştırılmış ve ısıl işleme tabi tutulduğunda, reçine ile muamele edilen portakal suyunun, kontrole kıyasla önemli ölçüde daha düşük amino asit kayıpları gösterdiği bildirilmiştir (Juyal ve Sharma, 2014). Reçine ile muamele edilen suyun yalnızca %3.1 amino asit kaybı gösterirken, kontrol örneğinde %6.7 kayıp olduğu bildirilmiştir. Reçine uygulaması, amino asitlerin termal stabilitesinde artışa neden olabilmektedir. Isıl işlem öncesinde reçine uygulaması gerçekleştirilen R2 ve R3 örneklerindeki glutamik asit miktarının KI'ya kıyasla daha yüksek olmasında bu durumun da etkisi olabilir.

Serin ve treonin, pH 3.9-5.2 olan ortamda yüksüz olan amino asitlerdendir. Karpuz sularının serin konsantrasyonu (2.09 – 4.26 mg/100 mL) ısıt işlem uygulaması sonrasında %2 oranında artarak önemli düzeyde değişim göstermemiştir. Ancak R1 ve R3 uygulamaları sonrasında, miktarında artış (sırasıyla %27 ve %11 oranlarında) olduğu belirlenmiştir.

R gruplarının (yan zincir) polar olmayan yapısından dolayı hidrofobik olarak nitelendirilen amino asitler, alanin, valin, lösin, izolösin, metiyonin, fenilalanin, triptofan ve prolin karpuz suyunda yüksüzdür. Glisin (0.15 – 0.52 mg/100 mL), alanin (3.65 – 5.75 mg/100 mL) ve prolin (1.35 – 2.33 mg/100 mL) konsantrasyonları Çizelge 4.28.'de verilmiştir. Bu üç amino asitin miktarında reçine uygulaması sonrasında meydana gelen en yüksek artış (sırasıyla %100, 77 ve 54 oranında), R1 uygulanan örneklerde belirlenmiştir. Amino asitlerin katyonik iyon değiştirici reçine ile etkileşimindeki farklılıklar, izoelektrik noktaları, yan zincir gruplarının özellikleri, moleküler boyut ve yapı, reçinenin yüzey özellikleri gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanabilmektedir. Bu faktörlerin her biri, amino asitlerin reçineye bağlanma kapasitesini ve bağlanma gücünü etkilemektedir. Buna ek olarak, söz konusunu amino asitlerin konsantrasyonlarında meydana gelen artışlar (%23 - %100 aralığında değişen oranlarda) reçineler tarafından meyve suyundan uzaklaştırılan diğer maddelerle ilişkili olabilir.

Isıt işlem uygulaması, örneklerde dalı zincirli yapıdaki amino asitler (izolösin (-%6) ve valin (-%14)) ve metiyonin (-%13) miktarında azalmaya neden olmuştur. R1 reçine uygulaması ise lösin, izolösin, valin ve metiyonin konsantrasyonlarında %26-%53 aralığında değişen oranlarda artışa neden olmuştur. R1 uygulaması sonrasında meydana gelen artışlar, R3 uygulamasına kıyasla daha yüksek orandadır. Diğer yandan hidrofobik özelliğe sahip olan R2 uygulaması, bu amino asitlerin miktarının azalması (-%26-%85) ile sonuçlanmıştır. R2 uygulaması sonrasında söz konusu amino asitler arasında en fazla azalma metiyonin içeriğinde (-%85) meydana gelirken onu lösin (-%71), izolösin (-%66) ve valin (-%26) takip etmiştir.

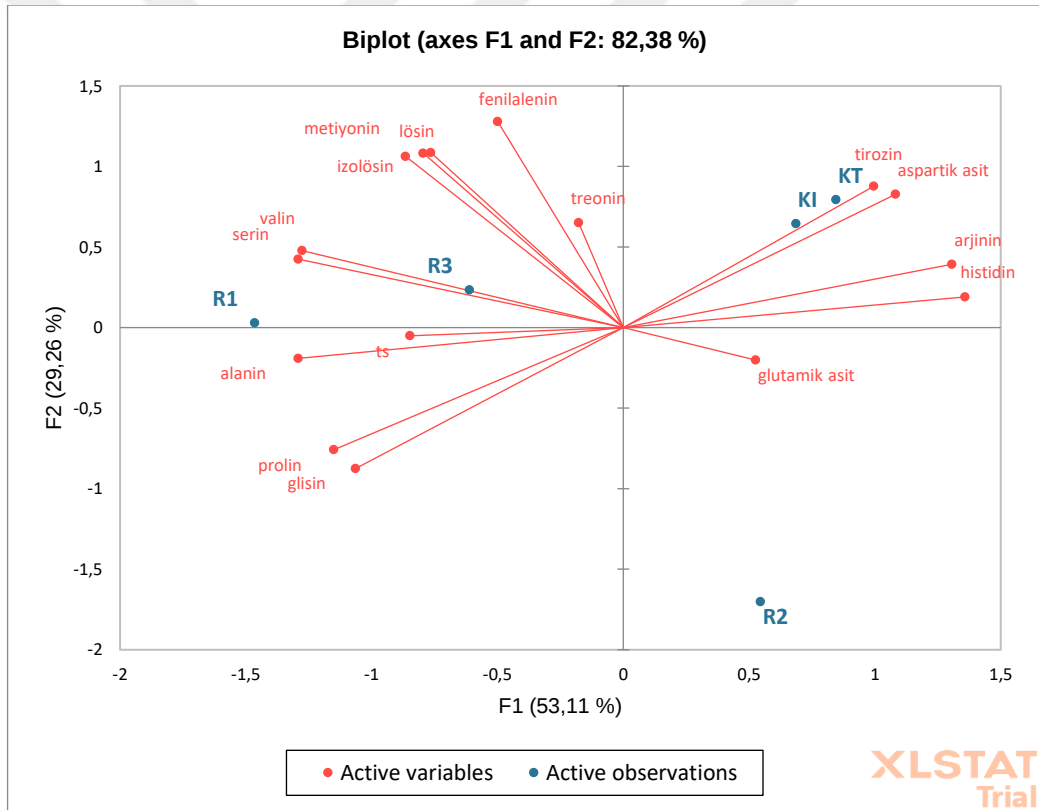
Isıt işlem uygulaması karpuz suyunda belirlenen aromatik amino asitlerin ((histidin (0.59 – 2.23 mg/100 mL), tirozin (0.39 – 2.02 mg/100 mL), fenilalanin (0.12 – 3.69 mg/100 mL)) miktarında önemli olmayan düzeyde azalmaya neden olmuştur. Isıt işlem sonrasında histidin, tirozin ve fenilalanin içeriklerindeki azalmalar sırasıyla %12, %6 ve %5 oranlarındadır. Fenilalanin non-polar, tirozin ve histidin polar amino asitlerdir. Tüm reçine uygulamaları, polar amino asitlerin (tirozin ve histidin) konsantrasyonunda azalma ile sonuçlanmıştır. Tirozin ve histidinin net yüklerinin de pozitif olması nedeniyle bu beklenen bir durumdur.

Çalışmanın bu kısmında, çalışma planı gereği reçine uygulamalarının amino asitler üzerine etkisinin incelenmesine odaklanılmıştır. Ancak, hidroksil radikalleri (-OH) ve süperoksit anyonları (O_2^-) gibi oksijen radikalleri, amino asit ve proteinleri olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle, antioksidan ilavesi ve azot altında ısıt işlem uygulanan örnkelerde de amino asit analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.31.'de verilmiştir. Oksijen radikalleri amino asitlerde değişikliklere yol açarak parçalanmaya ve proteolitik bozunmaya karşı duyarlılığın artmasına neden

olabilmektedir. Triptofan, tirozin, histidin ve sistein bu radikallerin oksidasyonuna karşı özellikle duyarlıdır (Davies, 1987). Ancak antioksidan ilavesi ya da azot altında ısıl işlem uygulamalarının TS, tirozin ve histidin üzerinde bu doğrultuda bir etkisi saptanamamıştır. Antioksidan ilaveleri aromatik amino asitlerin miktarı bakımından değerlendirildiğinde, histidin konsantrasyonunda önemli düzeyde bir değişim belirlenememiştir. TS (triptofan ve sistein) miktarı, gallik asit ilavesi ve azot altında ısıl işlem uygulaması ile önemli düzeyde korunmuştur ($p<0.05$). Tirozin miktarında ise anlamlı bir değişim tespit edilememiştir.

Reçine uygulaması ile üretilen karpuz sularının amino asit içeriği

PCA, yüksek boyutlu veri setindeki değişkenlerin toplam varyansını en iyi şekilde açıklayan bileşenleri ortaya çıkarmakta ve bu bileşenler arasındaki ilişkileri analiz etmektedir. Aynı zamanda, veri setinin genel yapısını anlamak için kullanılmaktadır. Bu amaçla, kontrol örnekleri ve reçine uygulanan karpuz sularına ait amino asit sonuçlarına, PCA uygulanmıştır (Şekil 4.5.).



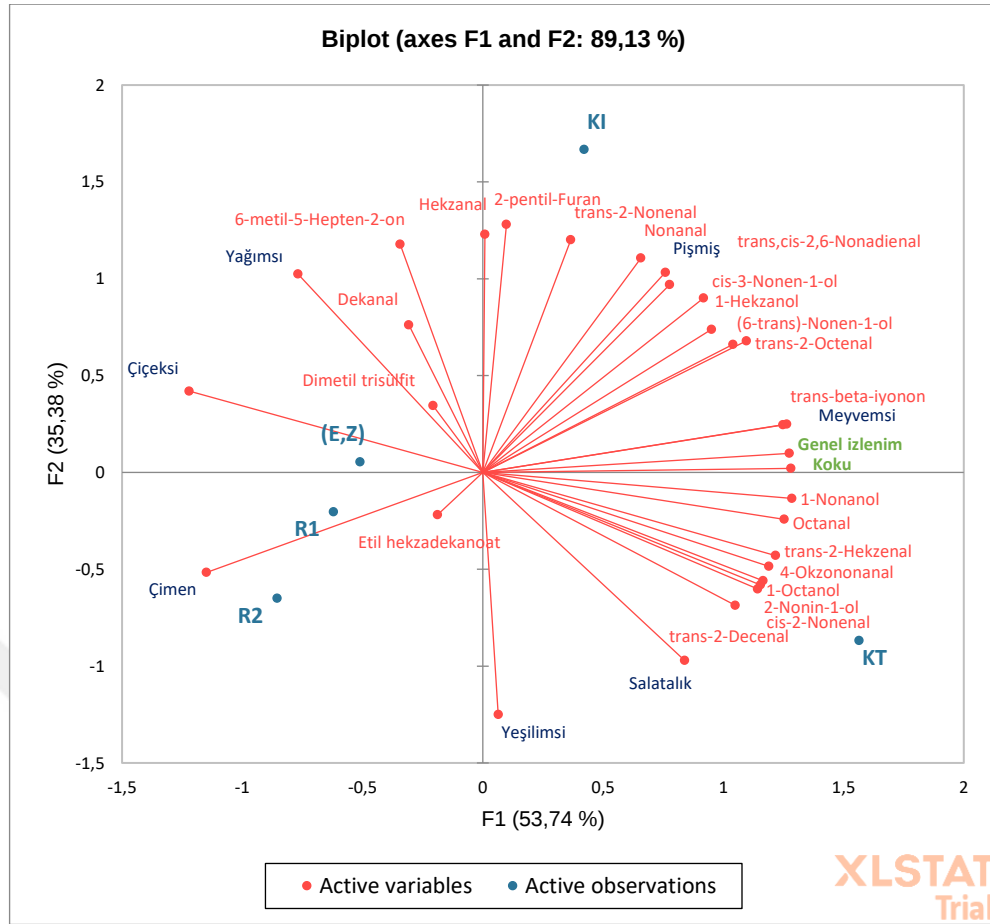
Şekil 4.5. Karpuz sularına ait amino asit verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafiği
 * KT: ısıl işlem görmemiş kontrol, KI: ısıl işlem uygulanan kontrol, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıl işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Temel bileşen analizine göre, PC1 bileşeni %53.11, PC2 bileşeni %29.26, PC3 bileşeni %16.36 ve PC4 bileşeni %1.26 oranında varyansı açıklamaktadır. Toplamda iki bileşenle varyans %82 oranında açıklanmaktadır.

Elde edilen grafik incelendiğinde valin ile serin; izolösin/lösin ile metiyonin konsantrasyonları arasında yüksek pozitif korelasyon olduğu görülmektedir. Valin/serin ve arjinin/histidin ise negatif korelasyona sahiptir. Karpuz sularında belirlenen prolin ile glisin miktarları da pozitif korelasyona sahiptir. Alanin, serin, valin ve arjinin konsantrasyonlarındaki değişimin açıklanmasına PC1 (F1); metiyonin, lösin, izolösin ve fenilalanin konsantrasyonlarındaki değişimin açıklanmasına ise PC2 (F2); daha çok katkı sunmaktadır. Treonin ve glutamik asit gibi merkezi noktaya yakın değişkenler ise, veri kümesindeki varyans üzerinde daha az etkiye sahiptir. Örneklerin konumları incelendiğinde, beklenildiği üzere KI ve KT kontrol örneklerinin benzer amino asit profillerine sahip olduğu, reçine uygulanan diğer örneklerin (R1, R2 ve R3) amino asit profillerinde ise değişim meydana geldiği ifade edilebilir. KT örneğinde baskın olan amino asitlerin miktarında reçine uygulamaları birlikte genel olarak, özellikle R2 örneğinde, azalma meydana geldiği ifade edilebilir. R1 ve R3 birbirine daha benzer amino asit profiline sahipken R2 diğer örneklerden ayrılmaktadır. Elde edilen PCA grafiğine göre amino asit içeriği bakımından KT örneğine en yakın olan reçine uygulanmış karpuz suyu örneğinin R3 olduğu belirlenmiştir. Şeftali ve portakal suyu gibi meyve sularında da katyon değişim reçinelerinin uygulanması ile (toplam) amino asit içeriğini etkili bir şekilde azaltıldığı ve böylece ürün stabilitesini arttırılarak depolama sırasında esmerleşme reaksiyonlarını azalttığı bildirilmiştir (Buedo ve ark., 2000; Juyal ve Sharma, 2014).

Aroma maddeleri ile duyuşal özellikler arasındaki ilişki

Reçine uygulamaları ile elde edilen karpuz sularında belirlenen aroma maddeleri ve örneklere ait duyuşal analiz sonuçları (koku karakteristikleri) (EK O) arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi amacıyla uygulanan PCA analizine ait grafik Şekil 4.6.'da verilmiştir. Yüksek (98°C-15.5 dk), orta (79°C-30 dk) ve düşük (79°C-1 dk) yoğunlukta ısıtıl işlem uygulanan karpuz sularının aroma maddelerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve tutarlı artış/azalma gösteren aroma maddeleri belirlenerek PCA analizine dâhil edilmiştir. Bu aroma maddelerine ek olarak, literatürde karpuz suyunun karakteristik ya da kötü kokusundan sorumlu olduğu bildirilen bazı aroma maddeleri de PCA'ya dâhil edilmiştir.



Şekil 4.6. Karpuz sularının aroma maddeleri ve duysal özelliklerine ait temel bileşen analizi (PCA)

* KT: ısıt işlem görmemiş kontrol, KI: ısıt işlem uygulanan kontrol, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıt işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Temel bileşen analizine göre PC1 bileşeni %53.74, PC2 bileşeni %35.39, PC3 bileşeni %9.27 ve PC4 bileşeni %1.60 oranında varyansı açıklamaktadır. Toplamda iki bileşen ile varyans %89 oranında açıklanmaktadır. Birbirine yakın olan gözlemler, değişkenler açısından benzer profillere sahip olduklarını göstermektedir. Aynı zamanda, değişkenlerin gözlemlerle olan konumu, bu değişkenlerin o gözlemler üzerindeki etkisini gösterebilmektedir. R1, R2 ve R3 örnekleri kontrol örneklerine kıyasla birbirlerine yakın konumlanmıştır.

“Koku” ve “genel izlenim” ile “meyvemsi” ve “salatalık” koku karakteristikleri arasında pozitif ilişki olduğu belirlenmiştir. “Çimen”, “çiçeksi” ve “yağimsı” koku karakteristikleri ile ise “genel beğeni” arasında negatif korelasyon bulunmaktadır. Belirlenen faktörlerin değişimine diğer aroma bileşiklerine kıyasla daha düşük oranda katkısı bulunsa da dimetil trisülfid, dekanal ve 6-metil-5-hepten-2-on bileşikleri (istenmeyen kokudan sorumlu) ile “yağimsı” koku arasında pozitif ilişki belirlenmiştir.

“Pişmiş” koku ise beklenildiği gibi KI örneğinde en yüksek miktardadır ve 2-pentilfuran/hekzanal ile arasında pozitif ilişki olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra ısıt işlemle birlikte nanonal ve (E)-2-nonenal gibi bazı karpuz suyu karakteristik kokusundan sorumlu

bileşiklerin miktarında artışa neden olabileceği de görülmektedir. Literatürde de UHT ve LTLT işlemlerinin, tipik karpuz kokusu için çok önemli olan (E)-2-nonenal, (E,Z)-2,6-nonadienal ve 1-nonenal gibi karakteristik karpuz aroması bileşiklerinin korunmasında etkili olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2018). Diğer yandan, ısıtma işlemi istenmeyen bileşiklerin oluşumuna da yol açabilir. (E)-2-dekenal, oktanol ve dekanal gibi bileşiklerin, termal olarak işlenmiş karpuz suyunda aromanın bozulmasına katkıda bulunan ana maddeler olduğu da bir başka çalışmada ifade edilmiştir (Yang ve ark., 2020).

Beta-iyonon ile “meyvemsi” koku arasında güçlü pozitif korelasyon olduğu belirlenmiştir. Bir başka çalışmada da beta-iyonon gibi bazı terpenoidlerin, çiçeksi ve meyvemsi kokulara katkıda bulunabileceği bildirilmiştir (Du ve ark., 2022).

Literatürde karpuz suyunun kokusuna pozitif etki ettiği bildirilen (Beaulieu ve Lea, 2006), ancak elde edilen sonuçlara göre ısıtma işlemi miktarının arttığı belirlenen 6-metil-5-hepten-2-on, “koku” ve “genel beğeni” ile negatif korelasyon göstermiştir. Bu bileşik, R2 örneğinde en düşük düzeyde bulunmaktadır.

KT örneğinde yüksek olduğu ve “genel beğeni” ile pozitif korelasyona sahip olan “salatalık” kokusunun ise KI örneğinde en düşük düzeyde bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle, salatalık kokusunun ısıtma işlemi etkisiyle kaybolduğu ve diğer üretim uygulamalarının bu kaybı azaltıcı etkisi olduğu ifade edilebilir.

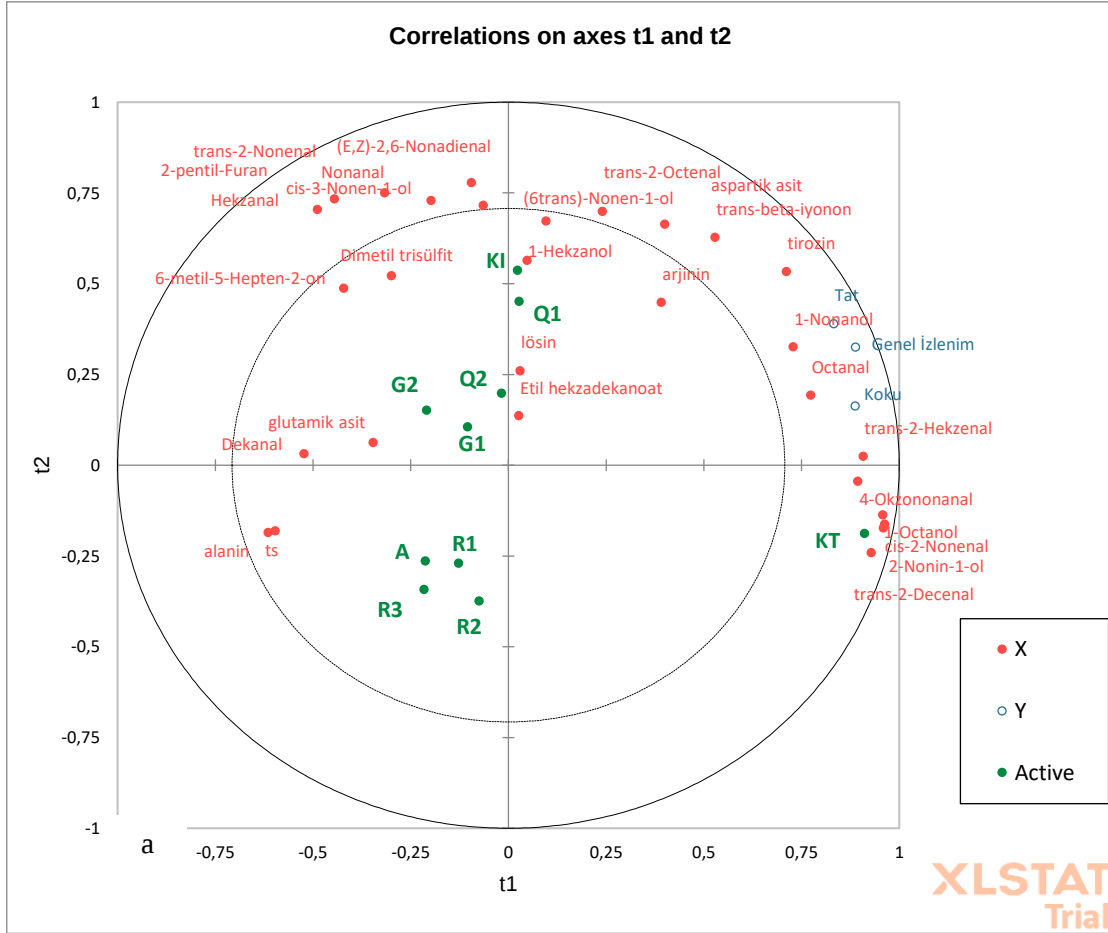
Reçine uygulanan örnekler için veriler kullanılarak elde edilen PCA grafikleri (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6) birlikte değerlendirildiğinde, KT ve KI örneklerinin amino asit profili bakımından benzerlik gösterse de aroma profili bakımından oldukça farklı olduğu görülmektedir. Aroma profili bakımından reçine uygulaması gerçekleştirilen örnekler, KI örneğine kıyasla taze örneğe (KT) daha benzer özelliktedir (Şekil 4.6.).

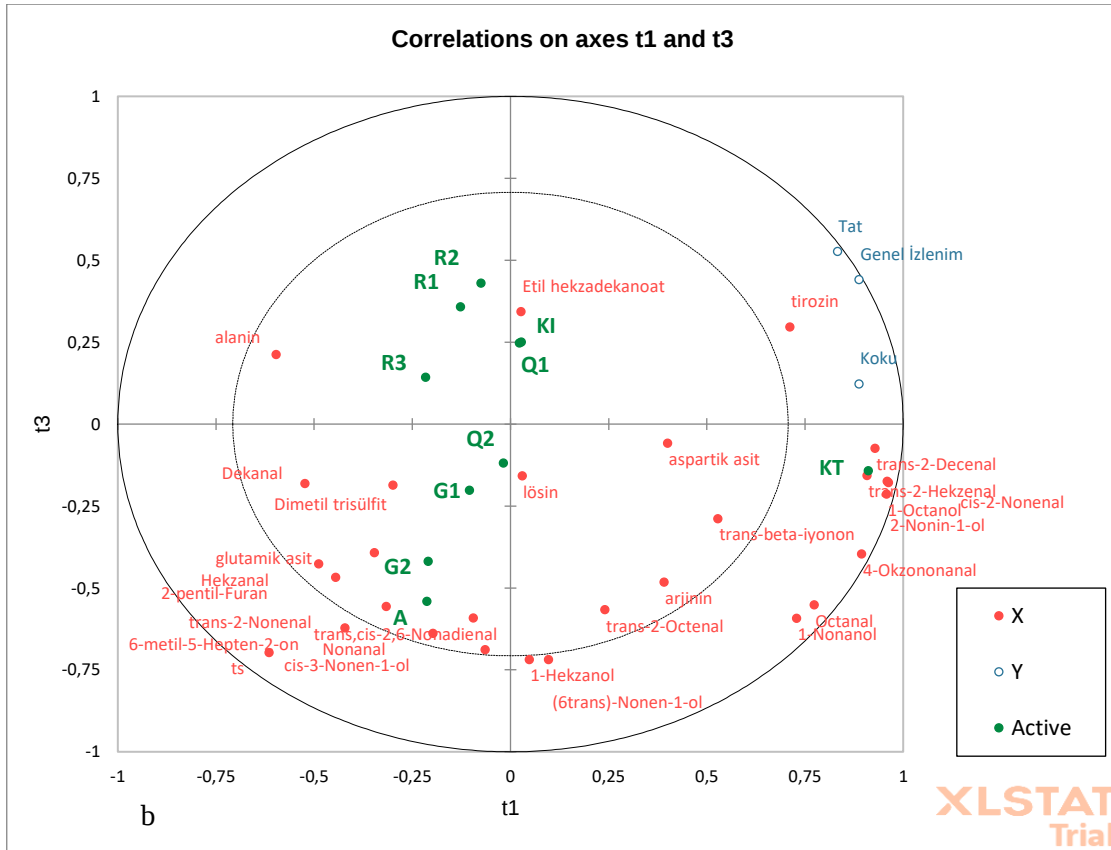
Amino asitler ile aroma maddeleri ve duyu özellikleri arasındaki ilişki

Kimyasal analizler (amino asit ve aroma analizi) ile duyu analiz sonuçları (genel değerlendirme) arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla elde edilen verilere kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi uygulanmıştır (Şekil 4.7.). Duyu analiz sonuçları X verisi, amino asit ve aroma maddelerine ait sonuçlar (EKP) ise Y verisi olacak şekilde PLS-R analizi uygulanmıştır. Örneklemin daha geniş olması durumunda varyansın daha iyi açıklanabileceği göz önüne alınarak reçine uygulamalarının yanı sıra antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma işlemi uygulanan örnekler için analiz sonuçları da örneklerde tespit edilen aroma maddeleri ile amino asit miktarları arasındaki ilişkinin açıklanması bakımından faydalı olacağı için PLS-R analizine dâhil edilmiştir.

Modelin tahminleme gücünün göstergesi olan Q^2 değeri başlangıçta 0.64 iken, uyum iyiliğinin tahminini gösteren R^2Y tek bileşenli model için 0.76, R^2X ise 0.33 olarak belirlenmiştir. R^2X dört bileşenli modelde 0.83'e yükselmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, bazı amino asitler ile duyuşal özellikler arasında anlamlı ilişkiler bulunmaktadır. Karpuz sularında belirlenen aroma maddeleri ile amino asitler arasındaki ilişki PLS-R grafiğine göre değerlendirildiğinde, glutamik asit ile dekanal, lösin ile etil hekzadekanoat, arjinin ile (E)-beta-iyonon, aspartik asit ile (E)-2-oktanal ve (E)-6-nonen-1-ol arasında pozitif korelasyon olduğu görülmektedir.





Şekil 4.7. Karpuz sularına ait kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi grafikleri (a) t1 ve t2 için (b) t1 ve t3 için

* KT: ısıtılmış işlem görmemiş kontrol, KI: ısıtılmış işlem uygulanan kontrol, Q100-200: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G100-200: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtılmış işlem, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıtılmış işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

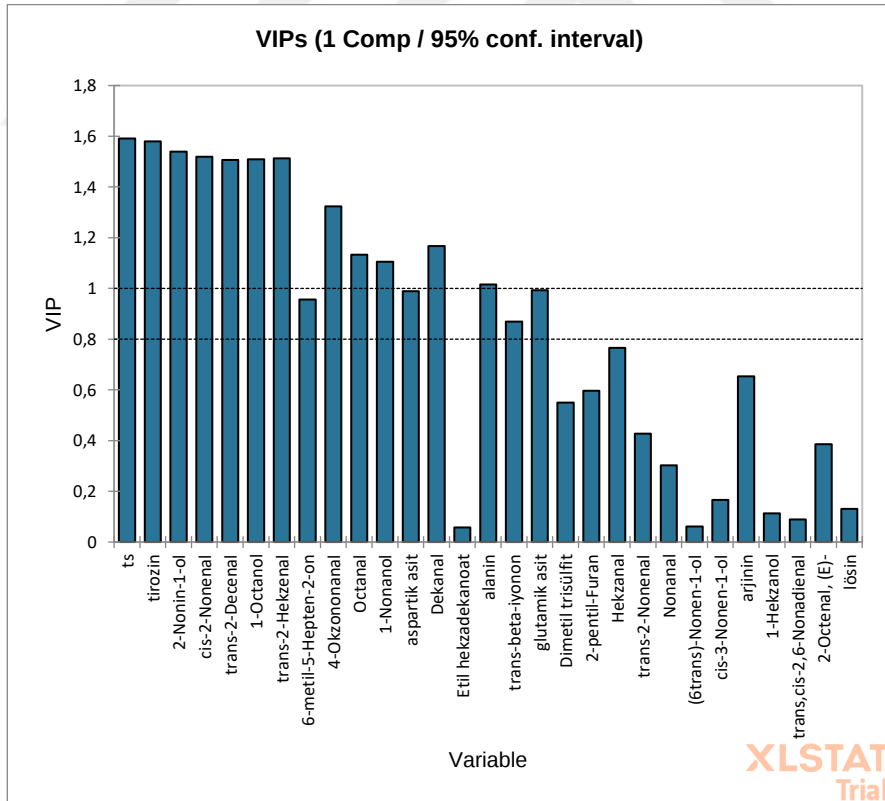
Tirozin ile 2-pentyl-furan arasında negatif korelasyon mevcuttur (Şekil 4.6.b). Bu durum, bazı amino asitlerin esmerleşme reaksiyonlarının substratları olarak görev alması ile açıklanabilir. Meyvelerdeki aromatik uçucu maddelerin kaynaklarından biri olarak bildirilen alanin (Perez ve ark., 1992) ile 2-pentil-furan ve hekzanal arasında negatif korelasyon belirlenmiştir. Ayrıca bu aroma maddeleri ile eksenlerin pozitif bölgesinde yer alan aroma maddeleri arasında negatif korelasyon bulunmaktadır. Etil heksadekanoat ile arjinin ve lösin arasında negatif korelasyon saptanmıştır (Şekil 4.6.b.). Bu durum lösinin meyve aroma maddelerinden esterlerin sentezi için temel öncülleri olmasından kaynaklanmış olabilir (Dixon ve Hewett, 2000; Lukić ve ark., 2012). (E)-2-oktenal'in özellikle aspartik asit olmak üzere tirozin ve arjinin ile pozitif korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Pomelo örneğinde yapılan bir çalışmada da (E)-2-oktenal ve dekanal'in amino asitler ile pozitif korelasyon gösterdiği bildirilmiştir (Zhu ve ark., 2020).

Veri setlerindeki varyansın açıklanmasına büyük oranda katkı sağlamasalar da lösin ve etil heksadekanoat arasında negatif korelasyon olduğu görülmektedir. Literatürde kavunlarda izolösin'in düz zincirli propanoat esterine dönüştüğü bildirilmiştir (Gonda ve ark., 2010). Lösin, "meyvemsi" koku ile korelasyona sahip olduğu belirlenen aroma maddelerinden (E)-2-oktenal, oktenal ve 1-

nonanol ile ise pozitif korelasyon göstermiştir. Dallanmış zincirli amino asitler, meyvemsi notalara olumlu katkıda bulunan uçucu maddelerin oluşumuna dâhil olabilmektedir (Gonda ve ark., 2010).

Duyusal özelliklerden tat, koku ve genel izlenim birbirleri ve tirozin ile pozitif korelasyon göstermektedir. Aynı zamanda, merkezden uzaklıkları göz önüne alındığında bu özelliklerin aroma maddeleri ile güçlü bir ilişkiye sahip olduğu ifade edilebilir. “Koku” ile tirozin arasında pozitif, glutamik asit arasında negatif bir ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 4.7.b.). Tirozin, arjinin ve aspartik asit ile “tat” arasında pozitif korelasyon belirlenmiştir (Şekil 4.7.a.). Bir başka çalışmada da aspartik asit ve glutamik asidin tat ile pozitif yönde ilişkili olduğu bildirilmiştir (Kumar ve ark., 2011).

Örneklerin koku puanlarındaki değişimi açıklamak için amino asitlerin ve aroma maddelerinin değişken önem değerleri (VIP: Variable Importance for the Projection) PLS-R modeli kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4.8.). Dört amino asit (alanin, tirozin, glutamik asit ve ts) ve 11 aroma maddesinin VIP değerlerinin 0.8’den büyük olduğu ve bu maddelerin örnekler arasındaki koku farklılıklarının açıklanmasına katkıda bulunabileceği belirlenmiştir (Li ve ark., 2022). Söz konusu aroma maddeleri 2-nonin-1-ol, (Z)-2-nonenal, (E)-2-dekenal, 1-oktanol, (E)-2-hekzenal, 6-metil-5-hepten-2-ol, 4-okzononanal, oktanal, 1-nonanol, dekanal ve (E)-beta-iyonon’dur.



Şekil 4.8. Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1)

Bazı amino asitler acı, tatlı ve umami tatlara katkıda bulunabilmektedirler. Karpuzda en baskın amino asitler olan arjinin acı tat ile ilişkilendirilmiştir. Ancak, karpuz suyunda belirlenen arjinin konsantrasyonu, suda arjinin için algılama eşiği olan 435.5 mg/100 mL konsantrasyonunun altında kalmıştır. Karpuz sularında belirlenen diğer temel amino asitler (fenilalanin, izolösin, valin, lösin, metiyonin, histidin ve lizin) de potansiyel olarak acı tatlara sahiptir, ancak bunların konsantrasyonları da eşik değerlerinin altındadır. Tatlı tat ile ilişkili dört amino asidin (alanin, serin, prolin ve glisin) konsantrasyonları da benzer şekilde eşik değerlerinin altındadır (Du ve ark., 2022).

Yapılan bir çalışmada amino asit kompozisyonunun aroma kompozisyonundaki varyansın yüksek bir kısmını açıkladığı ve iki değişken grubu arasındaki ilişkinin çok değişkenli olduğu bildirilmiştir (Hernandez-Orte ve ark., 2002). Bir başka çalışmada gerçekleştirilen PLS analizine göre ise treonin, fenilalanin ve aspartik asit, fermantasyon işleminde elde edilen aromatik bileşikler üzerinde en fazla etkiye sahip olan amino asitlerdir. Duyusal açıdan bakıldığında, şaraplarda yapılan bir çalışmada, panelistler daha fazla amino asit içeren şaraplarda, çiçek kokusu artarken kükürt kokusunun önemli ölçüde azaldığını bildirilmişlerdir (Hernandez-Orte ve ark., 2006).

PLS analizi sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, ele alınan özellikler (amino asit, duyusal, aroma bileşenleri) bakımından taze örneğe en yakın sonuç veren uygulama, R2 reçinesidir.

4.2.3.Sonuç

Isıl işlem sonrasında karpuz suyunun kokusunda meydana gelen istenmeyen değişimlerin, karpuz sularındaki amino asit içeriği ile ilişkisi belirlenmiştir. Aroma öncül maddeler arasında yer alan amino asitlerin (arjinin, aspartik asit, glutamik asit, serin, treonin, glisin, alanin, prolin, valin, metionin, izolösin, lösin, fenilalanin, histidin ve tirozin), duyusal analiz sonucunda elde edilen “koku” ve “genel beğeni” puanları ile ilişkisi bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Bu amaçla reçine uygulamalarının etkileri de değerlendirilmiştir. 1-Nonanal, (E)-2-hekzanal ve oktanal bileşikleri “koku” ve “genel beğeni” ile yüksek pozitif ilişki göstermiştir. Alanin konsantrasyonu ile “koku” ve “genel beğeni” arasında ise negatif korelasyon bulunmaktadır.

Reçine uygulanan örnekler amino asit kompozisyonları açısından değerlendirildiklerinde taze (KT) ve ısıtılmış işlem uygulanan (KI) karpuz sularından oldukça farklı oldukları görülmektedir. Ancak bu örnekler aroma profili açısından değerlendirildiğinde taze örneğe en yakın aroma profiline sahip olanın R3 örneği olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, karpuz suyunda ısıtılmış işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen kokunun azaltılması amacıyla çalışma kapsamında kullanılan reçineler arasından R3’in uygulanması tercih edilebilir. Ancak amino asitlerin de analize dâhil edildiği durumda R2 reçinesinin KT örneğine en benzer özellikte olduğu ifade edilebilir. Buna ek olarak söz konusu analizlerin sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde R1, R2 ve R3 örnekleri arasında çok büyük bir fark bulunmamaktadır. Aynı durumda, antioksidan ilave edilen örneklerden Q1’in, KI örneğine çok benzer özellikte olduğu belirlenmiştir. Azot uygulaması (A) ise, amino asit profilleri de analize dâhil edildiği için, reçine uygulamalarına kıyasla KT örneğine yakın özellikte karpuz suyu

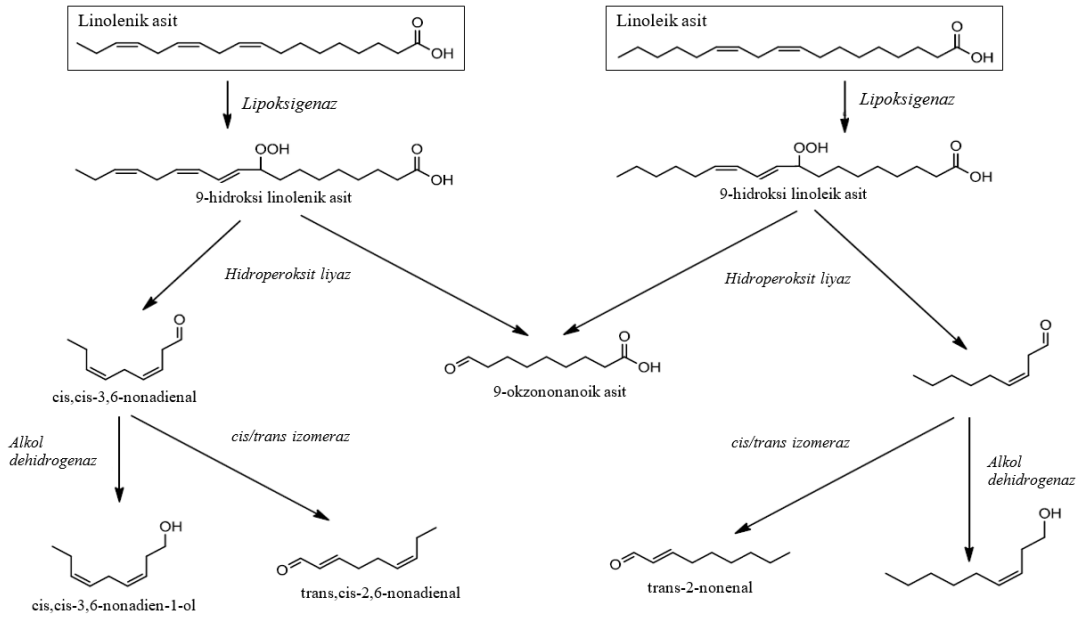
elde etmek konusunda daha başarılı değildir. Sonuç olarak, araştırılan reçineler arasından, R2 reçinesinin uygulanması önerilmekle birlikte, ileriki çalışmalarda, bu uygulamaya ek olarak farklı özellikte reçine uygulamaları da gerçekleştirilebilir.

4.3. BÖLÜM 3 – Yağ asitleri-Aroma İlişkisi ve Uygulamaların Etkisi

4.3.1.Giriş

Karpuz, genellikle sofralık olarak tüketilen, karpuz suyuna işlenerek tüketilmesi oldukça kısıtlı olan ve bir sebzedir. Karpuzlarda dokunun fiziksel olarak kesilmesiyle başlayan enzimatik reaksiyonlar, aromayı etkileyebilmektedir. Endüstriyel boyutta karpuz suyu üretiminin oldukça az olmasının temel sebeplerinden biri, işlendikten sonra ürünün aromasında meydana gelen istenmeyen değişimlerdir. Taze karpuzda baskın aroma bileşikleri C6 ve C9 aldehitler ve alkoller olarak bilinmektedir. Hekzenal, 6-metil-5-hepten-2-on, (*E*)-2-oktenal, 4-nonenal, (*Z*)-6-nonenal, nonanal, (*Z*)-3-nonen-1-ol, (*E,Z*)-2,6-nonadienal, (*Z,Z*)-3,6-nonadien-1-ol, (*E*)-2-nonenal ve 1-nonanol'ün mevcut uçucu maddelerin toplamının %77.3 - %81.6'sını oluşturduğu bildirilmiştir (Beaulieu ve ark., 2006).

Yağ asitleri, aroma öncül maddeleri olmaları nedeniyle meyve kalite özellikleriyle ilişkilidir (Gonda ve ark., 2010; Song ve Bangerth, 2003). Yağ asitlerinin reaksiyona uğraması sırasında çoğunlukla bazı dallı zincirli alkoller, aldehitler, ketonlar ve esterler meydana gelebilmektedir. Meyve ve sebzelerdeki taze koku, yağ asitlerinin lipoksigenaz ya da hidroperoksit liyaz tarafından oksidasyon, ayrışma ve dehidrojenasyon yoluyla karşılık gelen aldehitlere ve alkollere dönüştürülmesi ve esterler vb. bileşiklerin oluşumundan kaynaklanabilmektedir (Pei ve ark., 2023). Meyve ve sebzelerde lipid oksidasyonu, bir lipoksigenaz sisteminden kaynaklanmakta ve liyaz (hidroperoksit liyaz) (Gallaird ve ark., 1978) tarafından parçalanarak ve C6 ve C9 aldehitlerinin oluşumu ile sonuçlanan bazı hidroperoksitlerin oluşumunu içermektedir (Tressl ve ark., 1981). Söz konusu aldehitler, karşılık gelen alkollerine de indirgenebilmektedir. Linoleik asit ve linolenik asitlerden enzimatik reaksiyonlarla karpuzlarda belirlenen bazı aroma bileşikleri oluşabilmektedir (Şekil 4.9.) (Genther, 2010).



Şekil 4.9. Karpuzda ait aroma bileşiklerinin oluşumunda bazı biyokimyasal yollar (Genther, 2010)

Karpuz çekirdeği yağının %78.4'ü doymamış yağ asitleri ve %59.6'si linoleik asitten (18:2) oluşmaktadır. Karpuz çekirdeği yağındaki baskın yağ asidi, linoleik asittir ve onu oleik, palmitik, stearik asitler takip etmektedir (El Adaway ve Taha, 2001). Linoleik ve linolenik asit konsantrasyonundaki azalma durumunda aldehit içeriğinde artış olduğu model sistemlerde belirlenmiştir. (*E*)-2-nonenal ve *E,Z*-2,6-nonadienal gibi aldehitlerin oluşumu oksijen varlığında artış göstermiştir. Buna karşılık, bu aldehitlerin oluşumu, azot atmosferinde karıştırılarak veya karıştırılmadan ve proteinler ayrıştırılmadan önce bütün salatalığın ısıtılması (veya haşlanması) durumunda engellenmiştir (Hatanaka ve ark., 1975). Bu nedenle, aldehitlerin oksijen varlığında linoleik ve linolenik asitten enzimatik olarak oluşması beklenmektedir. Cis-3-doymamış aldehitler ilk olarak linolenik ve linoleik asitten oluşmakta ve bu bileşikler kararsız doğası nedeniyle kolaylıkla izomerleri olan trans-2-aldehitlere dönüşebilmektedir. Cis-3-aldehitlerin doymamış yağ asitlerinden oluşması, taze salatalık homojenatından elde edilen uçucu özütlerde (*Z*)-3-nonenal, (*Z,Z*)-3,6-nonadienal ve bunların ilgili C9-okso asitlerin tanımlanmasıyla doğrulanmıştır (Hatanaka ve ark., 1975). Uçucu aroma bileşiklerinden aldehitler, ketonlar, alkoller ve esterler lipoksijenaz etkisi ile lipid oksidasyonundan açığa çıkmaktadır. Özellikle koku eşik değerleri düşük olan ve karpuzda da bulunan aldehitler; (*E*)-2-nonenal, nonanal, hekzanal ve oktanal, önemli uçucu aroma bileşiklerinin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu aldehitler çoğunlukla çimen, mantar veya narenciye kokularına sahiptir (Birch ve ark., 2014, Zehentbauer ve Grosch 1998).

Lipit oksidasyonu ile uçucu aroma bileşiklerinin oluşmasında, oksijen varlığı önemli bir faktördür. Lipoksijenazlar, lipidleri aldehitlere ve ketonlara dönüştürmek için oksijene ihtiyaç duymaktadır (Prost ve ark., 2012). Söz konusu uçucu aroma bileşiklerinin oluşumu çoklu doymamış yağ asitlerinin (esas olarak linoleik ve linolenik asit), ortamda eğer oksijen bulunuyorsa oksijenle

tepkimeye girmesi ve peroksidasyon ile başlamaktadır (Birch ve ark., 2014; Maraschin ve ark., 2008). Sonrasında oksijenin kullanılmasıyla, hidroperoksit oluşmaktadır. Üretilen hidroperoksitler kararsızdır ve hızlı bir şekilde birkaç ikincil peroksit ürününe ayrılan serbest radikallere ayrılmaktadır. Linoleik ve linolenik asidin peroksidasyon işleminden sonra kararsız olan hidroperoksidasyon bileşikleri, özellikle ısı işlem sırasında uçucu aldehit bileşiklerine dönüşmektedir (Prost ve ark., 2012). Aldehitlerin oksidasyonu ile ise asitler ve esterler oluşabilmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde, ısı işlem uygulanan karpuz sularının aromasına etki etmesi muhtemel yağ asitlerinin, karpuz suyu aroma maddeleri ve duyuşal özellikler (koku, genel izlenim) ile ilişkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Buna ek olarak, literatür doğrultusunda yağ asitlerinin karpuz suyu aromasına etki mekanizması göz önüne alınarak oksidasyon reaksiyonlarını engelleme potansiyeli bulunan iki farklı üretim uygulamasının (antioksidan ilavesi ve azot gazı altında ısı işlem) yağ asidi-aroma maddeleri-duyuşal özellikler üzerine etkileri ortaya konulmuştur. Bu üretim uygulamalarında iki farklı yolla oksidasyon reaksiyonlarının baskılanması hedeflenmiştir. Bu iki yöntemden ilkinde antioksidan ilavesi (gallik ve kumarik asit) ile oksidasyon reaksiyonlarına alternatif bir substrat ortama ilave edilmesinin, ikincisinde ise ortamdan oksijenin uzaklaştırılmasının (azot gazı altında ısı işlem) etkileri test edilmiştir.

4.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı uygulamaların etkisini belirlemek üzere üretilen ve optimum koşullarda ısı işleme maruz bırakılan karpuz suyu örneklerine ait yağ asidi kompozisyonları, Çizelge 4.28.'de verilmiştir. Tüm örneklerde en yüksek oranda bulunan yağ asidi linoleik asittir (%27.86-37.65) ve bunu sırasıyla palmitik asit (%22.98-24.63) ve linolenik asit (%13.82-18.72) takip etmektedir.

Isı işlem uygulaması linoleik asit, oleik asit ve stearik asit içeriğinde önemli düzeyde azalmaya (~% 2) neden olmuştur ($p < 0.05$). Isı işlem, yağ asidi bileşimini önemli ölçüde etkileyerek, trans yağ asitleri ve lipit oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açarken, çoklu doymamış yağ asitlerinin de parçalanmasına neden olabilmektedir.

Palmitik ve stearik asit içerikleri bakımından antioksidan ilavesi ve azot altında ısı işlem uygulanan örnekler ile KI örnekleri karşılaştırıldığında uygulamaların önemli düzeyde bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Karpuz suyu örneklerinin oleik asit içeriklerinde ısı işlem sonrasında meydana gelen azalma ise tüm antioksidan ilavesi (G v Q) ve azot altında ısı işlem uygulamaları ile önlenebilmiştir ($p < 0.05$).

Karpuz sularında belirlenen yağ asitleri arasında en yüksek miktarda olan linoleik içeriği de genel olarak oleik asit içeriklerine ait sonuçlarla benzerlik göstermiştir. Fakat, karpuz suyunun linolenik asit içeriği üzerinde gerçekleştirilen farklı üretim uygulamalarının istatistiksel olarak önemli düzeyde bir etkisi belirlenememiştir.

İyon değişim reçineleri, meyve sularında asitliği azaltmak için yağ asidi içeriğini uzaklaştırarak veya istenen amaca bağlı olarak daha kontrollü bir şekilde değiştirmek için kullanılabilir. Reçine uygulamaları sonrasında, yağ asitlerinin içeriklerinin değişimleri farklılık göstermiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde uygulanan reçinelerin yağ asidi içerikleri üzerindeki etkisinin reçine tipinden bağımsız olduğu, fakat yağ asidi çeşidine bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir (Çizelge 4.32.). Belirlenen yağ asitleri arasında en yüksek miktarda olan linoleik asit içeriği tüm reçine uygulamaları sonrasında azalma göstermiştir.

Çizelge 4.32. Karpuz suyu örneklerinde belirlenen yağ asitleri ve dağılımı (%)

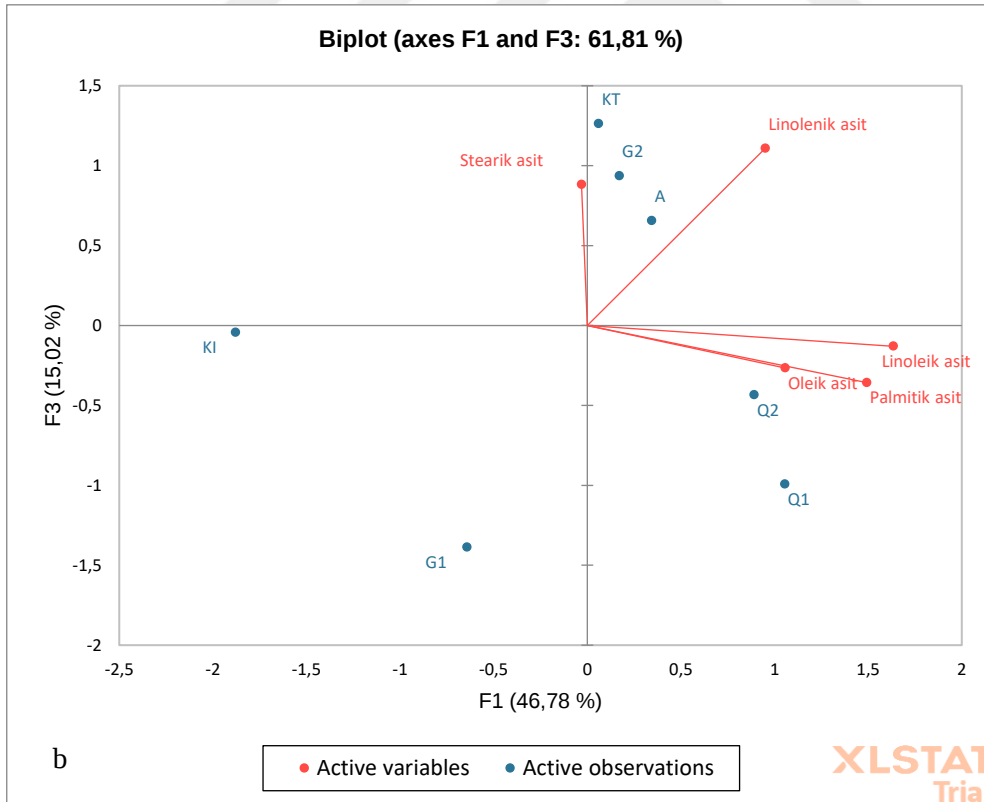
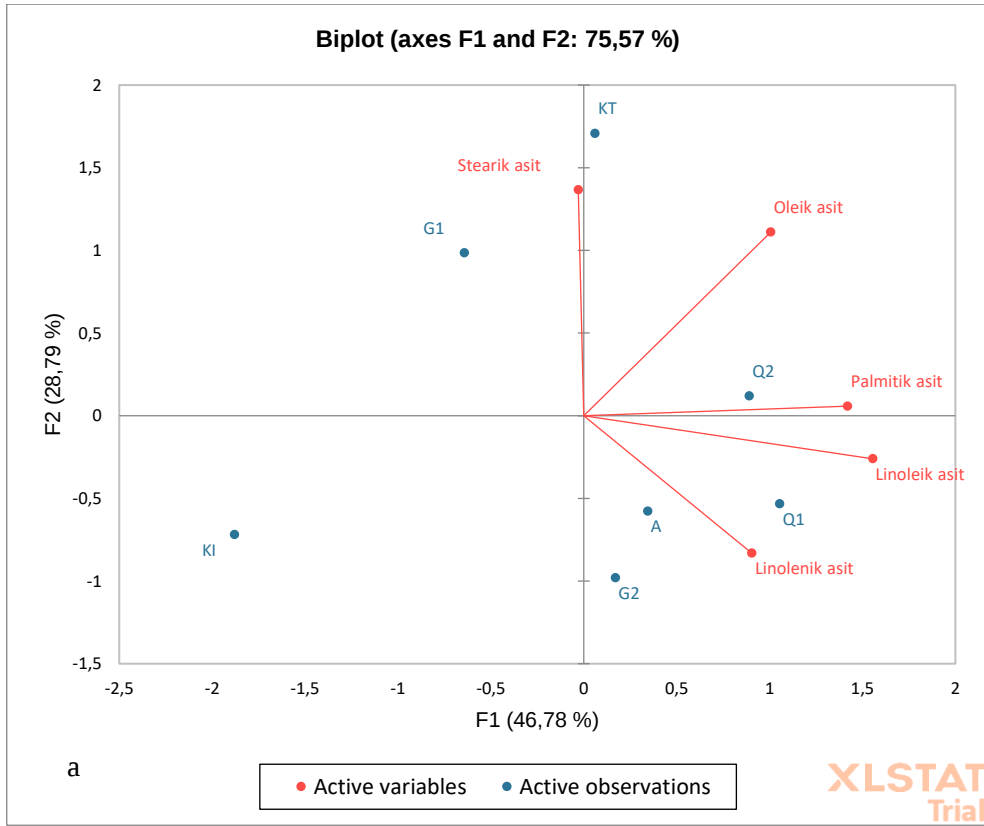
	Palmitik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit	Linolenik asit
KT	23.749±0.61 ^b	6.668±0.45 ^c	14.819±0.73 ^a	37.003±0.64 ^{ab}	18.268±0.57 ^a
KI	22.980±0.72 ^b	4.412±0.43 ^d	13.090±0.68 ^b	35.438±0.34 ^b	18.033±0.06 ^a
G1	23.275±0.19 ^b	4.700±0.29 ^d	14.914±0.96 ^a	36.714±1.03 ^{ab}	17.729±0.34 ^a
G2	23.584±1.21 ^b	4.469±0.29 ^d	13.921±0.67 ^a	37.617±0.57 ^{ab}	18.740±0.42 ^a
Q1	24.480±1.04 ^b	4.146±0.56 ^d	14.372±0.74 ^a	38.686±1.06 ^a	18.316±0.11 ^a
Q2	24.630±0.62 ^b	4.681±0.28 ^d	14.706±0.70 ^a	37.590±0.51 ^{ab}	18.399±0.22 ^a
A	23.461±0.38 ^b	4.376±0.28 ^d	14.533±0.28 ^a	37.651±0.61 ^{ab}	18.715±0.30 ^a
R1	32.252±1.25 ^a	9.109±0.94 ^b	13.273±1.27 ^b	31.679±2.08 ^c	13.823±0.90 ^b
R2	33.638±2.43 ^a	12.789±1.57 ^a	11.791±1.70 ^b	27.912±1.90 ^d	18.198±2.38 ^a
R3	33.951±0.50 ^a	7.423±1.00 ^{bc}	13.458±0.74 ^b	27.856±1.02 ^d	18.647±1.40 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harflerle gösterilen ortalama değerler istatistiksel olarak önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05). ±Standart sapma

* KT: ısıtma işlemi görmemiş kontrol, KI: ısıtma işlemi uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm galik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtma işlemi, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıtma işlemi uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma işlemi ile üretilen karpuz sularının yağ asidi içerikleri

Veri setinin genel yapısını görselleştirmek ve örneklerin yağ asidi kompozisyonları açısından benzerliklerini değerlendirmek amacıyla yağ asidi sonuçlarına PCA uygulanmıştır (Şekil 4.10.). Bu analize oksidasyonu sınırlandırmak amacıyla gerçekleştirilen üretim uygulamaları (antioksidan ilaveleri ve azot altında ısıtma işlemi) ve kontrol örneklerine ait sonuçlar dâhil edilmiştir.



Şekil 4.10. Karpuz sularına ait amino asit verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafiği (a) F1 ve F2 (b) F1 ve F3

* KT: ısıtılmış işlem görmemiş kontrol, KI: ısıtılmış işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtılmış işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Temel bileşen analizine göre, PC1 bileşeni %46.78, PC2 bileşeni %28.79, PC3 bileşeni %15.02 ve PC4 bileşeni %7.48 oranında varyansı açıklamaktadır. Toplamda 5 bileşen ile varyans %100 oranında açıklanmaktadır.

Yağ asidi kompozisyonları bakımından örnekler karşılaştırıldığında KI'nın diğerlerinden farklı özellikte olduğu görülmektedir. G2 ve A örnekleri ise KT örneğine diğerlerine kıyasla daha benzer yağ asidi kompozisyonuna sahiptir ve bu uygulamalarda linolenik asit içeriği, diğerlerine göre daha yüksektir. Q1 ve Q2 uygulamaları ise oleik, linoleik ve palmitik asit içeriği bakımından diğerlerine kıyasla daha zengindir. Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtılma işlem uygulamaları, yağ asidi kompozisyonu bakımından ısıtılma işlem uygulanan örnekten belirgin farklılıklar göstermiştir. Bu açıdan, yağ asitlerinden kaynaklanan koku değişimi üzerinde gerçekleştirilen uygulamaların etkisi söz konusudur.

Yağ asitleri ile aroma maddeleri ve duyu özellikler arasındaki ilişki

Kimyasal analizler (yağ asidi ve aroma analizi) ile duyu analiz sonuçları (genel izlenim ve koku) arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla elde edilen verilere kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi uygulanmıştır (Şekil 4.10.). Duyu analiz sonuçları X verisi, yağ asidi ve aroma maddelerine ait sonuçlar ise Y verisi olarak belirlenmiştir. Örneklemin daha geniş olması durumunda varyansın daha iyi açıklanabileceği göz önüne alınarak antioksidan ve azot altında ısıtılma işlem uygulamalarının yanı sıra reçine uygulanan örnekler için analiz sonuçları da örneklerde tespit edilen aroma maddeleri ile yağ asidi miktarları arasındaki ilişkinin açıklanması bakımından faydalı olacağı için PLS-R analizine dâhil edilmiştir.

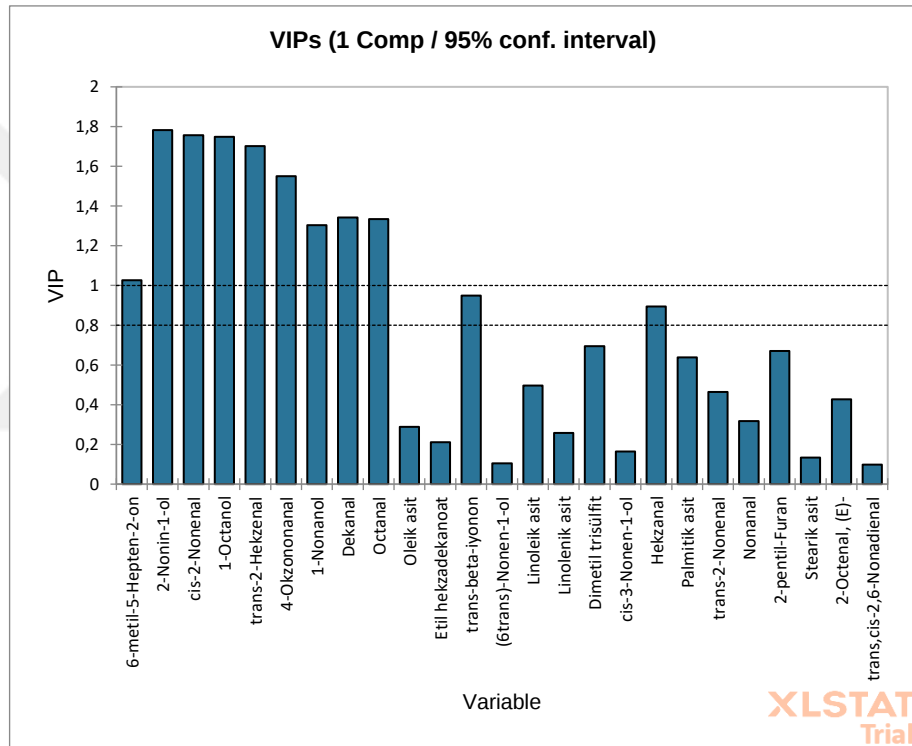
Modelin tahminleme gücünün göstergesi olan, ve kullanılan program ile elde edilen değerler olan, Q^2 değeri 0.53 iken, uyum iyiliğinin tahminini gösteren R^2Y tek bileşenli model için 0.67, R^2X ise 0.31 olarak belirlenmiştir. R^2X dört bileşenli modelde 0.89'a yükselmiştir.

Oleik, linoleik ve linolenik asit PLS-R grafiğinde, palmitik ve stearik asit ile her iki eksene göre de ters konumlanmıştır (Şekil 4.10.). Aroma maddelerinden (E)-2-oktenal ve trans-beta-iyonon ile oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit arasında pozitif korelasyon mevcuttur. Söz konusu aroma maddeleri ile palmitik ve stearik asit arasında ise negatif korelasyon belirlenmiştir.

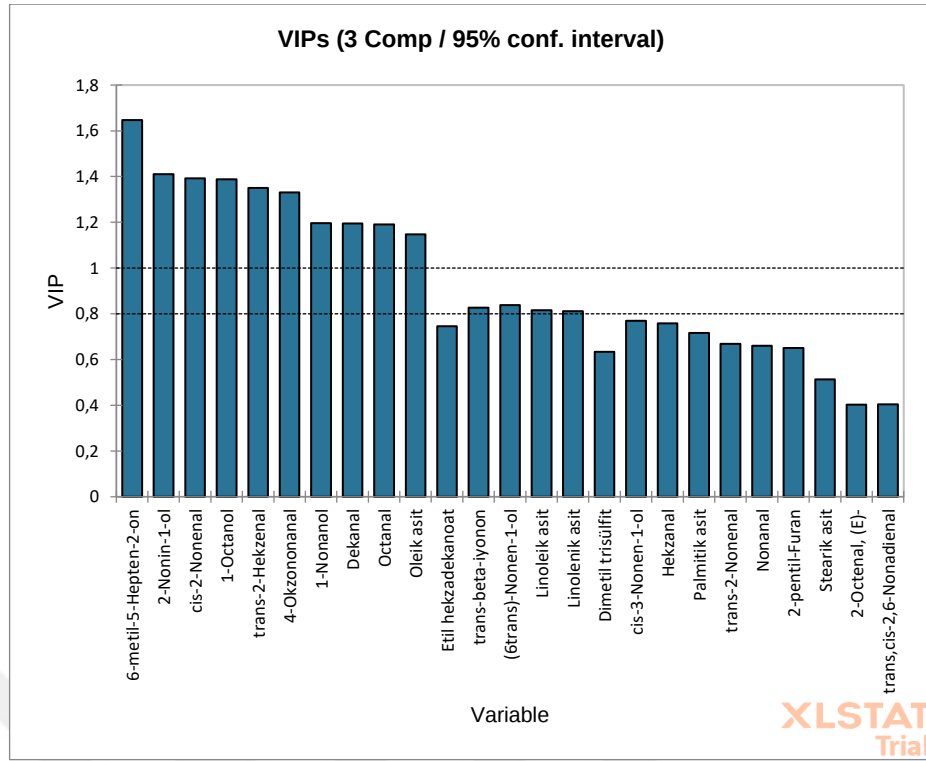
Meyve ve pişmiş koku ile ilişkilendirilen 2-pentilfuran, karpuz suyunda da tespit edilmiştir. 2-pentilfuran ile linoleik asit arasında ise negatif korelasyon olduğu görülmektedir. Bu durum, 2-pentilfuran'ın, linoleik asidin lipit oksidasyon ürünü olan (E)-2-nonenal'den ısıtılma işlem sırasında oluşmasından kaynaklanmış olabilir (Adams ve ark., 2011, Birch ve ark., 2014). (E)-2-nonenal de benzer şekilde linolenik asit ile negatif korelasyon göstermiştir.

(E)-6-nonenal-1-ol, nonanol ve oktanol ile oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit arasında pozitif korelasyon olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.11.). Başka bir deyişle, (E)-6-nonenal-1-ol, nonanol ve oktanol düzeyleri yüksek olduğunda, oleik, linoleik ve linolenik asit seviyeleri de yükselme eğilimindedir. (E)-6-nonenal-1-ol, nonanol ve oktanol gibi, sebze ve meyvelerde bulunan alkollerin

Örneklerin koku puanlarındaki değişimin açıklanmasına katkı sağlayan yağ asitleri ve aroma maddelerinin değişken önem değerleri (VIP: Variable Importance for the Projection) Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. PLS-R analizi sonucunda Bileşen 1'e ait VIP değerleri, örneklerdeki değişkenlerin modele katkısını ve önemini göstermektedir. VIP değerleri, hangi değişkenlerin (örneğin bileşiklerin ya da parametrelerin) Bileşen 1 (F1) üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğunu belirlemek için kullanılmaktadır (Şekil 4.12.). Yüksek VIP değerleri, ilgili değişkenin modele olan katkısının büyük olduğunu, dolayısıyla analiz açısından önemli bir değişken olduğunu belirtmektedir. Belirlenen yağ asitleri arasında oleik, linoleik ve linolenik asitin VIP değerlerinin (Bileşen 3-F3) 0.8 sınırının üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu yağ asitlerinin, “koku” değişiminin açıklanmasına en fazla katkı sunan yağ asitleri olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.12. Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1)



Şekil 4.13. Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 3)

4.3.3.Sonuç

Isıl işlem sonrasında karpuz suyunun kokusunda meydana gelen istenmeyen değişimlerin, karpuz sularındaki yağ asitleri ile ilişkisi araştırılmıştır. Antioksidan ilavesi ve azot gazı altında ısıl işlem uygulamalarının yağ asidi içeriği, aroma profili ve duyuşal özellikler üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Karpuz suyunda ısıl işlem uygulamasından sonra oleik ve linoleik asit miktarlarında azalma belirlenmiştir.

Antioksidan ilavesi ve azot gazı altında ısıl işlem uygulanan örnekler yağ asidi kompozisyonları bakımından değerlendirildiğinde ısıl işlem uygulanan örneğin (KI), kontrol (KT) de dâhil olmak üzere diğer tüm örneklerden belirgin bir şekilde farklılık gösterdiği belirlenmiştir. G2 ve A uygulamaları ise taze karpuz suyu örneğine benzer yağ asidi profiline sahiptir.

Yağ asitleri, aroma maddeleri ve duyuşal özelliklerin dâhil edildiği analiz sonuçları incelendiğinde ise Q1 ve G1 örneklerinin, taze karpuz örneğine en yakın özellikte olduğu ifade edilebilir. Bu nedenle, oksidasyon sınırlandırılması amacıyla uygulanan üretim uygulamaları arasından antioksidan ilavesinin, azot gazı altında ısıl işleme kıyasla aroma ve duyuşal özellikler (koku ve genel beğeni) bakımından daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Antioksidan ilave miktarının artması yağ asidi kompozisyonu açısından olumlu sonuç verebilse de, koku ve aroma maddeleri bakımından karpuz suyunda istenmeyen değişimlere neden olabilmektedir. Buna ek olarak, oleik, linoleik ve linolenik asidin karpuz suyu aroma-yag asidi ilişkisinin açıklamasına katkı sunarken, palmitik ve stearik asit içeriklerinin etkilerinin önemli düzeyde olmadığı ortaya konulmuştur. Karpuz suyunda ısıl işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen kokunun azaltılması

amacıyla çalışma kapsamında gerçekleştirilen uygulamalar arasından düşük seviyelerde gallik ya da kumarik asit ilavesi (G1 ya da Q1) tercih edilebilir.

4.4. BÖLÜM 4 –Likopen/Hidroksimetilfurfural-Aroma İlişkisi ve Farklı Uygulamaların Etkisi

4.4.1.Giriş

Önemli likopen kaynaklarından biri olan karpuzun likopen içeriği karpuzun çeşidine, yetiştirme yöntemine ve ölçüm yöntemine göre değişim göstermekle birlikte kırmızı meyve etli karpuzlarda 33 - 255.47 µg/g taze ağırlık aralığındadır (Noh ve ark., 2020). Likopen, karpuzdaki baskın karotenoiddir. Karpuzdaki likopen seviyeleri, çeşide bağlı olmakla birlikte β -karoten seviyelerinden genellikle 10 ila 20 kat daha yüksektir (Perkins-Veazie ve ark., 2006). Bazı durumlarda, orta düzeyde termal işlem (pastörizasyon gibi) karpuz suyundaki likopen konsantrasyonunu artırabilir. Bu artış daha fazla likopen oluşumundan değil, hücre duvarlarının ve zarlarının parçalanmasından kaynaklanmakta ve bu da likopenin ekstraksiyonu için daha erişilebilir olmasını sağlamaktadır. Isıl uygulamalar ayrıca likopenin doğal trans formundan cis formlarına izomerizasyonuna neden olabilmekte ve cis formunun insan vücudu tarafından daha kolay emilimi gerçekleştirilebilmektedir (Dewanto, 2002). Karotenoid miktarındaki değişimlerin karpuzun norisopren ve monotergen bileşikleri üzerinde etkileri bulunmaktadır (Lewinsohn ve ark., 2005). Hekzanal, nonanal ve 6-methyl-5-hepten-2-on'un likopen parçalanması sonucu olduğu bildirilmekle birlikte hekzanal ve nonanal aynı zamanda lipid oksidasyonu sonucunda da oluşabilmektedir. Bu nedenle 6-metyl-5-hepten-2-on, geranial ve 2,3-epoksi-geranial bileşiklerinin likopen oksidasyonunun indikatörü olarak seçilmesi daha uygundur (Kobori ve ark., 2014). Literatürde, likopenin oksidatif bozunmasının ürünleri olarak tanımlanan başlıca uçucu bileşikler 6-metil-5-hepten-2-on, sitral, geranial ((E)-3,7-dimetil-2,6-oktadienal) ve neraldir (cis-3,7-dimetil-2,6-oktadienal). Bu bileşikler, sıklıkla likopenin gıda kaynaklarının uçucu bileşikleri olarak da bildirilmektedir. Öncül madde-ürün ilişkisine dair doğrudan kanıt sağlanan, ayrıca likopenin enzimatik ve enzimatik olmayan oksidasyonunun aynı yolları izleyebileceği bildirilen çalışmalar mevcuttur (Kobori ve ark., 2014). Ancak, yapılan çalışmalar ile tanımlanan uçucu maddelerin oluşumunu açıklamaya yardımcı olabilecek ara bileşikler tespit etmek güçtür. Hızla başka maddelere dönüşmüş olabilecekleri için çalışma koşulları altında benimsenen yöntemlerle bazı aroma maddelerinin tespit edilememektedir.

Hidroksimetilfurfural (HMF), meyve suları da dâhil olmak üzere gıdaların ısıtılması ve depolanması süresince meydana gelen Maillard reaksiyonu veya şekerlerin karamelizasyon reaksiyonları sırasında oluşan bir ara üründür. Heksoz şekerlerinin 1,2-enolizasyonu, dehidratasyonu ve siklizasyon reaksiyonları ve Maillard reaksiyonu sırasında Amadori ürünü bozunumu veya asidik koşullar altında şekerlerin doğrudan dehidratasyonu sonucu oluşmaktadır (Göncüoğlu ve Gökmen,

2013). HMF'nin varlığı, işlem sıcaklığı ve depolama koşulları ile ilişkili olduğu için genellikle meyve suyunun kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (Li ve ark., 2019). Maillard reaksiyonunun ara ürün olarak HMF oluşumunun yanı sıra bazı aroma bileşiklerinin oluşumuna da neden olması söz konusudur. Bu bileşikler, özellikle karamelizasyon, Maillard reaksiyonu ve askorbik asit bozunması gibi süreçlerden kaynaklanmaktadır. Nar suyu gibi bazı meyve sularında HMF, antosiyaninler gibi temel aromatik bileşiklerin parçalanmasına neden olarak ürün rengini de etkilemektedir (Türkyılmaz ve ark., 2023).

Çalışmanın bu bölümünde karpuz suyunun aroma maddelerinin oluşumunda etkili olan likopen ve karpuz suyu kalite göstergelerinden biri olan HMF içeriklerinin karpuz suyu duyuusal özellikleri (koku, renk ve genel beğeni) ve aroma maddeleri üzerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca reçineden geçirme, antioksidan ilavesi, azot altında ısıtma işlem uygulamalarının karpuz suyunda belirlenen söz konusu bileşenler üzerine etkisi PCA ve PLS-R gibi istatistiksel analiz yöntemlerinden yararlanılarak ortaya konulmuştur.

4.4.2. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı uygulamaların etkisini belirlemek üzere üretilen ve optimum koşullarda ısıtma işlemine maruz bırakılan karpuz suyu örneklerine ait HMF (0.0326 – 0.0725 mg/L), furfural (0.0380 – 0.0934 mg/L), likopen (16.45 – 37.49 mg/L) ve β -karoten (1.251 – 2.360 mg/L) içerikleri Çizelge 4.33.'te verilmiştir. Taze örneğe kıyasla ısıtma işlem uygulanan örneklerin HMF ve furfural içeriklerinde artış (sırasıyla %122 ve %51) meydana gelmiştir ($p<0.05$). KT en düşük HMF içeriğine sahip olduğu belirlenen örnekler arasındayken, furfural içeriği bakımından en düşük değere sahip olan örneklerin reçine uygulananlar (R2 ve R3) olduğu görülmektedir. Çalışma kapsamında kullanılan reçine tipinin HMF içeriği üzerinde önemli düzeyde bir etkisi belirlenememekle birlikte, furfural içeriğinin düşürülmesi bakımından R2 ve R3 etkili olmuştur. R1, gözenek yapısı ve kimyasal yapısı nedeniyle furfuralı seçici şekilde tutmakta yetersiz kalmış olabilir. Bu durum, reçineler ile furfural ya da furfural oluşumu ile ilişkili maddeler (amino asit) arasında gerçekleşen interaksiyondan da kaynaklanmış olabilir. R1, R2 ve R3 reçineleri KI'ya kıyasla sırasıyla %58, %54 ve %51 oranında HMF içeriğinde azalmaya neden olmuş; en yüksek azalmayı R1 sağlamıştır. Furfural ve HMF'nin uzaklaştırılması için iyon değişim reçineleri üzerine yapılan bazı çalışmalarda, bu bileşiklerin reçineler tarafından etkili bir şekilde tutulabildiği bildirilmiştir (Nilvebrant ve ark., 2001). İyon değişim reçineleri kullanılarak furfural ve HMF'nin %53 ile %99 arasında değişen oranlarda uzaklaştırılması mümkündür (Mancilha ve Karim, 2003).

Antioksidan ilaveleri, karpuz suyunda ısıtma işlem uygulanan örneğe kıyasla HMF (-%28-46) ve furfural (-%7-21) miktarlarının azalması ile sonuçlanmıştır. Antioksidan ilave miktarının artmasıyla da, karpuz sularında ısıtma işlem süresince oluşan HMF ve furfural miktarında azalma meydana gelmiştir (Çizelge 4.33.). Ancak, özellikle klorojenik asit gibi fenolik asitler, fruktozun ısıtılması sırasında HMF oluşumunu önemli ölçüde arttırmaktadır. Bir çalışmada, HMF oluşumunun

fruktozun tek başına ısıtılması durumuna kıyasla klorojenik asit ile ısıtıldığında %49.4, aspartik asit ile ısıtıldığında ise %9'a kadar artış gösterdiği bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2016). Bu artış, fenolik asitlerin 3-deoksoson oluşumunu teşvik ederek HMF üretimini hızlandırması ve aynı zamanda HMF'nin başka yollarla parçalanmasını engelleyerek daha fazla HMF birikimine neden olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, bu durum ısıtılma işlem uygulamaları ve Maillard reaksiyonu sırasında daha da belirgin hale gelmektedir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara göre, söz konusu artışın gerçekleşmemesi ilave edilen fenolik asit miktarının bu artışa neden olacak düzeyde olmaması ile ilişkili olabilir. Zhang ve ark., (2016) da klorojenik asit ilavesinin HMF artışına neden olduğu tespitinde bulunsalar da yaklaşık 175 ppm klorojenik ilavesinin ($pH_{\text{ortam}}=5.5$) HMF üzerinde önemli düzeyde değişime neden olmadığını bildirmişlerdir.

Azot altında ısıtılma işlem uygulanan örneklerde, yalnızca ısıtılma işlem uygulananlara kıyasla örneklerin HMF ve furfural içerikleri daha düşük seviyededir. Elde edilen sonuçlar HMF ve furfural içerikleri açısından değerlendirildiğinde, reçine uygulamaları (özellikle R2 ve R3) ile en düşük HMF/furfural oluşumunun sağlanmasının mümkün olacağı ifade edilebilir.

Çizelge 4.33. Karpuz suyu örneklerinde belirlenen hidroksimetilfurfural, furfural, β -karoten ve likopen içerikleri (mg/L)

	HMF	Furfural	Likopen	β -karoten
KT	0.0326 $\pm$ 0.004 ^d	0.0617 $\pm$ 0.002 ^{cd}	37.489 $\pm$ 1.646 ^a	2.360 $\pm$ 0.093 ^a
KI	0.0725 $\pm$ 0.005 ^a	0.0934 $\pm$ 0.003 ^a	34.397 $\pm$ 1.458 ^b	1.708 $\pm$ 0.001 ^{bc}
G1	0.0472 $\pm$ 0.004 ^{bc}	0.0848 $\pm$ 0.005 ^b	36.445 $\pm$ 1.777 ^{ab}	2.274 $\pm$ 0.237 ^a
G2	0.0392 $\pm$ 0.005 ^{cd}	0.0734 $\pm$ 0.028 ^{bc}	36.543 $\pm$ 1.881 ^{ab}	2.327 $\pm$ 0.307 ^a
Q1	0.0520 $\pm$ 0.008 ^b	0.0870 $\pm$ 0.005 ^b	34.246 $\pm$ 2.929 ^b	1.251 $\pm$ 0.149 ^d
Q2	0.0456 $\pm$ 0.008 ^{bc}	0.0738 $\pm$ 0.006 ^{bc}	31.497 $\pm$ 2.555 ^c	1.500 $\pm$ 0.092 ^c
A	0.0349 $\pm$ 0.010 ^d	0.0623 $\pm$ 0.004 ^{cd}	37.346 $\pm$ 2.438 ^a	2.169 $\pm$ 0.240 ^a
R1	0.0305 $\pm$ 0.003 ^d	0.0581 $\pm$ 0.016 ^d	29.635 $\pm$ 1.843 ^c	1.523 $\pm$ 0.076 ^c
R2	0.0335 $\pm$ 0.005 ^d	0.0448 $\pm$ 0.008 ^e	24.667 $\pm$ 1.790 ^d	1.171 $\pm$ 0.232 ^d
R3	0.0354 $\pm$ 0.005 ^d	0.0380 $\pm$ 0.002 ^e	16.451 $\pm$ 1.650 ^e	1.763 $\pm$ 0.116 ^b

^{a-g} Aynı sütundaki farklı harflerle gösterilen ortalama değerler istatistiksel olarak önemli düzeyde birbirinden farklıdır ($p<0.05$). $\pm$ Standart sapma

*KT: ısıtılma işlem görmemiş kontrol, KI: ısıtılma işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtılma işlem, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıtılma işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

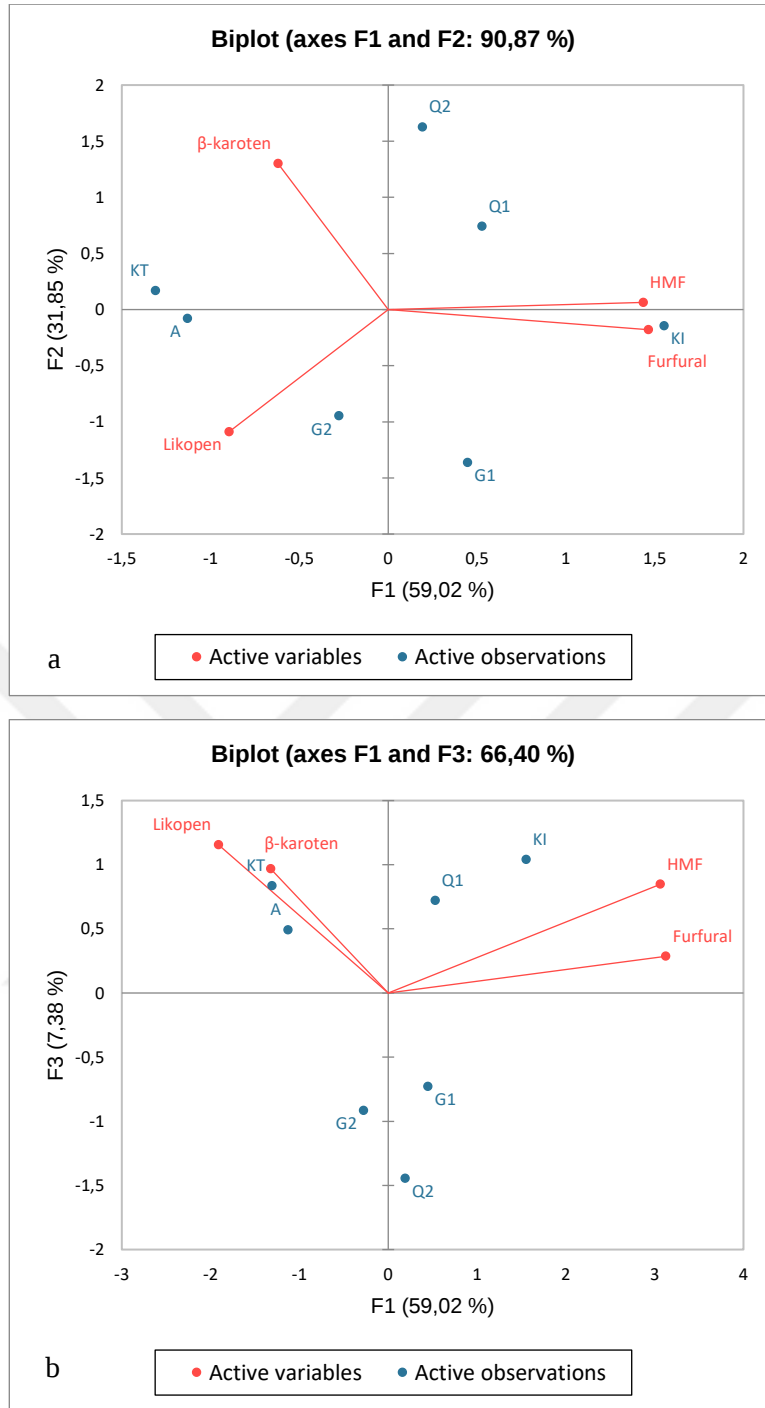
Likopen kaynağı olarak bilinen karpuzda ortalama likopen miktarı, 48.7 mg/kg yaş ağırlık (Perkins-Veazie ve ark., 2001) ve β -karoten miktarı ise ortalama 2 mg/kg olarak bildirilmiştir (Perkins-Veazie ve Collins, 2004). Karpuz sularına ait en yüksek likopen ve β -karoten içerikleri taze örneklerde belirlenmiştir ve literatür ile uyumludur. Farklı uygulamaların likopen ve β -karoten üzerine etkisi değerlendirildiğinde, azot altında ısıtılma işleminin (A) söz konusu karotenoidleri koruyucu

etki gösterdiği ifade edilebilir. Isıl işlem etkisi ile likopen ve β -karoten içeriklerinde meydana gelen azalma (sırasıyla %11 ve %28), reçine uygulamaları ile daha belirgin hale gelmiştir. Likopen polar olmayan bir karotenoiddir. Bu nedenle, iyon değiştirici reçine ile doğrudan iyonik bir etkileşim kurması beklenmemektedir. Ancak reçinenin yüzeyinde genellikle zayıf ve spesifik olmayan sınırlı düzeydeki bağlanmaların meydana gelmesi ile karpuz suyundaki miktarları azalma (-%14-%52) göstermiş olabilir.

Antioksidan madde olarak ilave edilen gallik asit, miktardan bağımsız olarak β -karoten (%1-%4 azalma) üzerinde likopene kıyasla daha koruyucu etki göstermiştir. Karpuzun likopen kaynağı olarak görülmesi nedeniyle likopen üzerinden değerlendirme yapılacak olursa, karpuz suyunda mevcut olan likopenin stabilitesinin artırılması için azot altında ısıl işlem ya da gallik asit ilavesi uygun yöntemler olarak değerlendirilebilir. Gallik asit, kumarik aside kıyasla yaklaşık 10 kata kadar daha fazla indirgeyici ya da pro-oksidan aktivite gösterebilmektedir (Rufian-Henares ve ark., 2006). Elde edilen sonuçlar da bu durumu destekler niteliktedir.

Karpuz sularının furfural bileşikleri ve karotenoid bileşen içerikleri

Veri setinin genel yapısını görselleştirmek ve örneklerin furan aldehytleri (hidroksimetilfurfural, furfural) ve karotenoid bileşenler (likopen ve β -karoten) açısından benzerliklerini değerlendirmek amacıyla elde edilen sonuçlara PCA uygulanmıştır (Şekil 4.14.). Bu analize, çalışma planı gereği, oksidasyonu sınırlandırmak amacıyla gerçekleştirilen üretim uygulamaları (antioksidan ilaveleri ve azot altında ısıl işlem) ve kontrol örneklerine ait sonuçlar dâhil edilmiştir. Reçine uygulamaları, furfural bileşikleri ya da karotenoid bileşenlerin giderimi gibi bir amaçla gerçekleştirilmediği için dâhil edilmemiştir.



Şekil 4.14. Karpuz sularına ait hidroksimetilfurfural, furfural, likopen ve β -karoten verilerinin temel bileşen analiz (PCA) grafikleri (a) F1 ve F2 (b) F1 ve F3

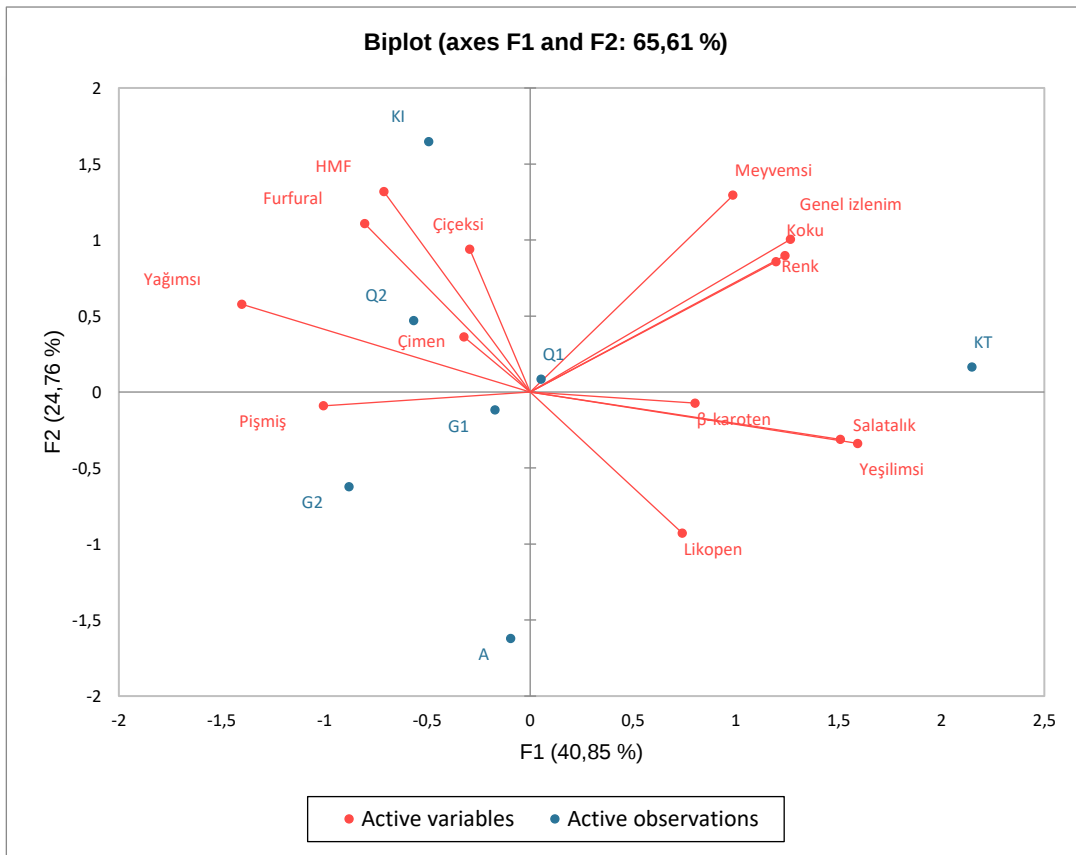
* KT: ısıt işlem görmemiş kontrol, KI: ısıt işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıt işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Temel bileşen analizine göre PC1 bileşeni %59.02, PC2 bileşeni %31.85, PC3 bileşeni %7.38 ve PC4 bileşeni %1.75 oranında varyansı açıklamaktadır. Grafikler incelendiğinde, likopen ile β -karoten arasında anlamlı bir ilişkinin mevcut olmadığı, ancak furfural bileşikleriyle karotenoid bileşen içeriklerinin değişimi arasında negatif korelasyon olduğu görülmektedir (Şekil 4.14.).

Analize dâhil edilen özellikler bakımından örnekler karşılaştırıldığında ise KT ve KI'nın birbirine ters olarak konumlandığı bu nedenle analize dâhil edilen özellikler bakımından belirgin farklılık gösterdikleri belirlenmiştir. KT örneğine en benzer karotenoid bileşen ve furfural bileşikler içeriğine sahip olan örnek ise A örneğidir. Bu açıdan, likopenin kaynaklanan aroma değişimi üzerinde azot altında ısıtma işlem uygulamasının olumlu etkisi söz konusu olabilir.

Furfural bileşikler ve karotenoid bileşenler ile koku karakteristikleri arasındaki ilişki

Karpuz suyu örneklerinin HMF, furfural, likopen ve β -karoten içerikleri ile koku karakteristikleri, “genel izlenim”, “koku” ve “renk” arasındaki ilişkilerin anlaşılabilmesi ve görselleştirilmesi için PCA gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15.).



Şekil 4.15. Karpuz sularına ait hidroksimetilfurfural, furfural, likopen, β -karoten ve koku karakteristiklerinin temel bileşen analiz (PCA) grafikleri

* KT: ısıtma işlem görmemiş kontrol, KI: ısıtma işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtma işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

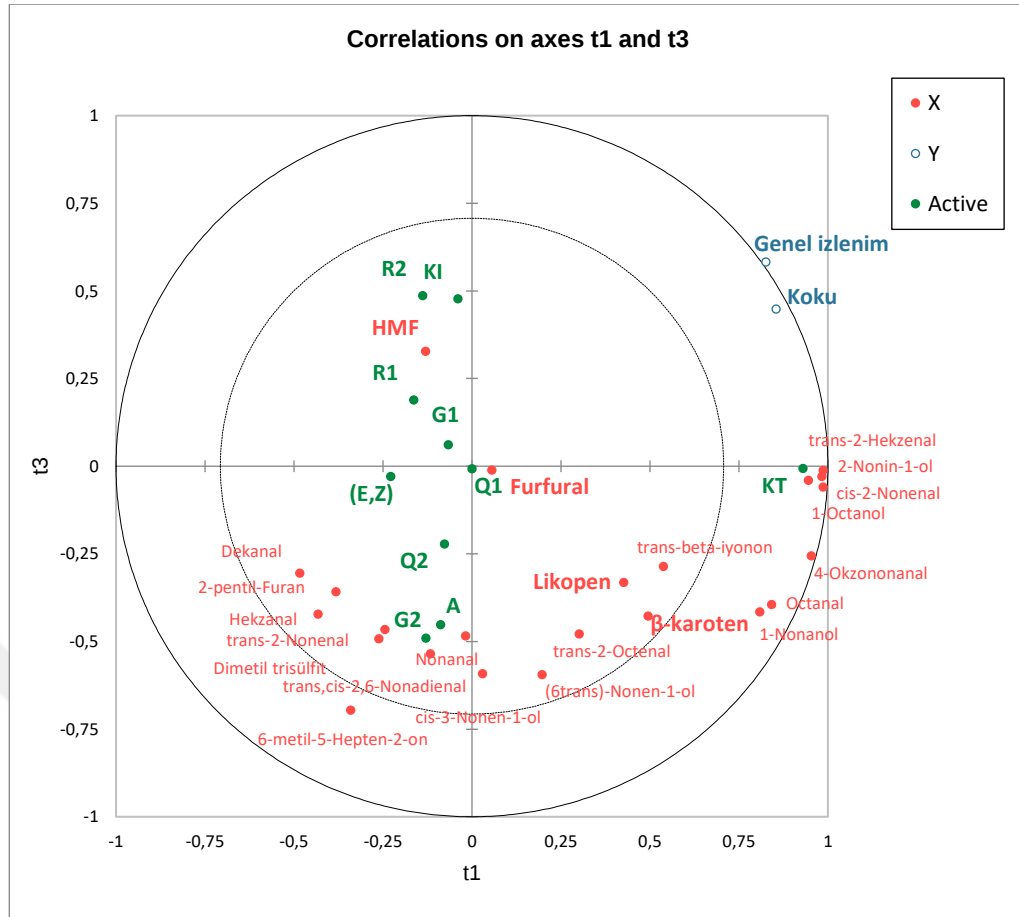
Karpuz suyuna ait koku tanımlayıcılarının dâhil edildiği temel bileşen analizine göre, PC1 bileşeni %40.85, PC2 bileşeni %24.76, PC3 bileşeni %15.34 ve PC4 bileşeni %11.21 oranında varyansı açıklamaktadır. Toplamda 2 bileşen ile varyans %66, 4 bileşen ile %93 oranında açıklanmaktadır. Elde edilen grafik değerlendirildiğinde, HMF ve furfural arasında pozitif korelasyon olduğu ancak bu bileşikler ile likopen ve β -karoten arasında negatif korelasyon olduğu

görülmektedir. Likopen ve β -karoten içeriği yüksek olan karpuz suyu örneklerinin daha iyi “koku” ve “genel izlenim” özelliklerine sahip olduğu, buna karşılık HMF/furfural içeriği yüksek olan örneklerin duyuşal açıdan daha düşük kalitede olduğu ifade edilebilir. “Koku” ve “genel izlenim” ile “meyvemsi” koku arasında pozitif ilişki bulunmaktadır. “Pişmiş”, “yağımsı” ve “çiçeksi” “kokular ile HMF ve furfural içeriği yüksek olan karpuz sularında daha belirgindir. Analize dâhil edilen özellikler bakımından, KT örneğine en yakın özellikle olan örnek Q1’dir. Azot uygulaması gerçekleştirilen örnek ise diğer tüm örneklerden farklı bir noktada konumlanmakla birlikte, KI örneğine en az benzer durumda olmaktadır. “Çimen” kokusu, “genel izlenim” açısından en fazla olumsuz etki yaratan koku karakteristiklerindendir. Ayrıca beklenildiği gibi, “renk” ile likopen ve β -karoten arasında pozitif, HMF ve furfural arasında ise belirgin bir negatif ilişki olduğu belirlenmiştir.

Furfural bileşikleri ve karotenoid bileşenler ile duyuşal özellikler/aroma maddeleri arasındaki ilişki

Karpuz sularında belirlenen hidroksimetilfurfural, furfural, likopen, β -karoten ve aroma maddeleri ile duyuşal analiz sonuçları (genel izlenim ve koku) arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla elde edilen verilere kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi uygulanmıştır. Duyuşal analiz sonuçları X verileri, kimyasal analizlere ait sonuçlar ise Y verileri olarak seçilmiştir. Örneklemin daha geniş olması durumunda varyansın daha iyi açıklanabileceği göz önüne alınarak çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm üretim uygulamalarına ait analiz sonuçları, araştırılan özellikler arasındaki muhtemel ilişkilerin açıklanması bakımından faydalı olacağı için PLS-R analizine dâhil edilmiştir (Şekil 4.16.).

Modelin tahminleme gücünün göstergesi olan Q^2 değeri, tek bileşen için 0.36 iken, uyum iyiliğinin tahminini gösteren R^2Y tek bileşenli model için 0.71, R^2X ise 0.34 olarak belirlenmiştir. Üç bileşenli model için ise bu değerler sırasıyla 0.53, 1.0 ve 0.86’ye yükselmiştir.



Şekil 4.16. Karpuz sularına ait kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi grafikleri (t1 ve t3 için)

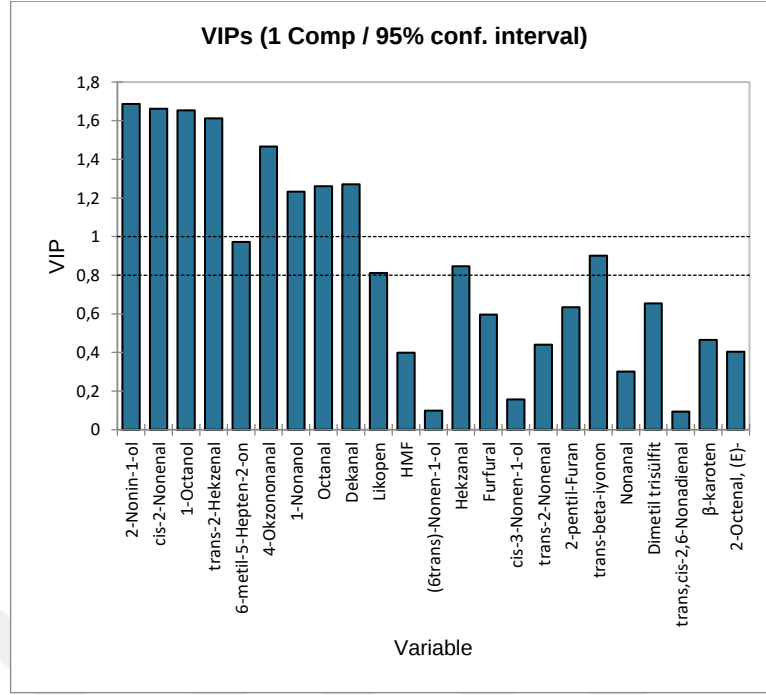
* KT: ısıtılmış işlem görmemiş kontrol, KI: ısıtılmış işlem uygulanan kontrol, Q1-2: 100 ve 200 ppm kumarik asit ilaveli, G1-2: 100 ve 200 ppm gallik asit ilaveli, A: azot gazı altında ısıtılmış işlem, R1: LX100, R2:LSF90 ve R3: Dowex reçinelerinden geçirildikten sonra ısıtılmış işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

Furfural içeriğindeki değişim, PLS-R analizi ile elde edilen bileşenler ile yüksek oranda açıklanamazken HMF için aynı durum söz konusu değildir (Şekil 4.16.). Şekil 4.16.'da görüldüğü gibi grafiğin ikinci bölgesinde yer alan HMF ile genel izlenim/koku arasında anlamlı bir korelasyon belirlenmemiştir. Ancak HMF ile furfural arasında yüksek pozitif korelasyon mevcuttur ($p=0.801$). Diğer yandan HMF ile nonanal (0.554), hekzenal (0.614), (E)-2-oktenal (0.535), (E,Z)-2,6-nonadienal (0.617) ve (Z)-3-nonen-1-ol (0.516) arasında pozitif korelasyon belirlenmiştir. HMF ile dekanal ve 2-pentil-furan arasında da pozitif korelasyon belirlenmiştir. PLS-R analizine dâhil edilen özellikler bakımından KI örneğine en yakın örnek, R2 olarak belirlenmiştir. G2 ve A örnekleri ise KI örneğine ters konumlanarak söz konusu özellikler bakımından benzerlik taşımamaktadır. Azot altında ısıtılmış işlem uygulaması ile antioksidan ilavelerinin yüksek dozları (Q2 ve G2) karpuz suyunun furfural bileşikleri ve karotenoid bileşenler açısından benzer sonuç vermiştir.

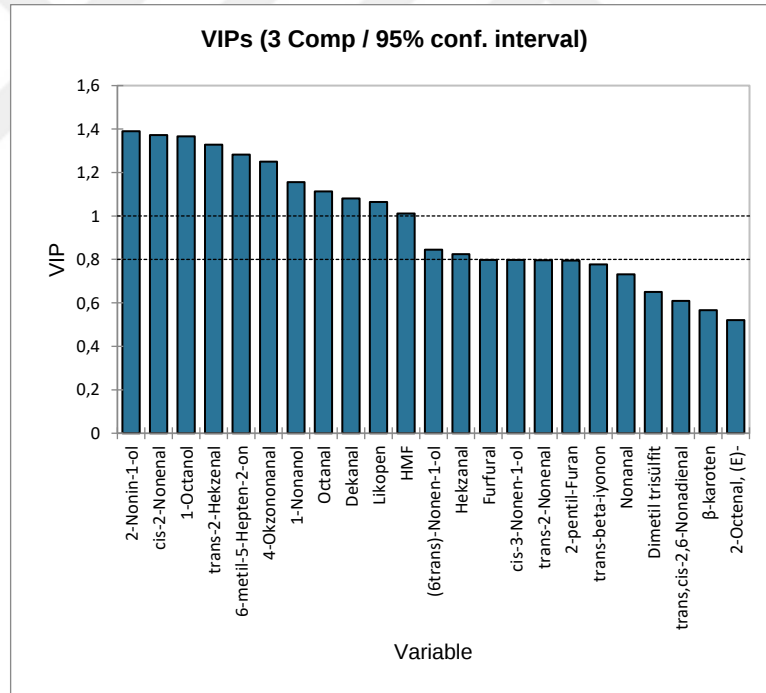
Karpuz sularının likopen ve β -karoten içeriklerindeki değişim yüksek pozitif korelasyona sahiptir (Şekil 4.15.). Duyusal özelliklerden “genel izlenim” ve “koku” ile bu iki karotenoid bileşenin değişimi arasında ise belirgin olmasa da negatif bir ilişki söz konusu olabilir. Bu durum likopen ve β -karoten’nin parçalanması durumunda kötü kokudan sorumlu bazı aroma maddelerinin oluşma ihtimaline işaret etmektedir. Dekanal, 2-pentil-furan ve dimetil trisülfid kötü kokudan sorumlu olması muhtemel aroma maddeleridir ve genel izlenim/koku ile belirgin bir negatif korelasyona sahiptirler. Elde edilen sonuçlara göre, likopen parçalanması sonucu oluşan aroma bileşiklerinden biri olan 6-metil-5-hepten-2-on (Goa ve ark., 2008) ile likopen içeriğinin değişimi arasında belirgin bir korelasyon saptanamamıştır.

Trans- β -iyonon ile β -karoten miktarı arasında yüksek pozitif korelasyon belirlenmiştir. β -karoten ve trans- β -iyonon arasındaki ilişki, β -karotenin oksidatif parçalanmasına dayanmakta ve β -karotenin oksidatif parçalanması sonucunda trans- β -iyonon oluşmaktadır (Lewinsohn ve ark., 2005). Bu nedenle, β -karoten miktarı ne kadar fazlaysa, oksidatif parçalanma sonucu oluşan trans- β -iyonon miktarı da o kadar fazla olması beklenebilir. Ancak uygulanan işlemlerin (reçine uygulamaları) β -karoten miktarını azaltması durumunda, bu azalma trans- β -iyonon oluşumunu da sınırlayabilir. Dolayısıyla trans- β -iyonon ve β -karoten miktarı arasındaki ilişki reçine uygulamasından etkilenmiş olabilir. Özellikle R2 örneklerinde, β -karoten ve buna bağlı olarak trans- β -iyonon konsantrasyonu düşüktür.

PLS-R analizinin çıktılarından biri olan bağımsız değişkenlere ait VIP değerleri, bağımsız değişkenlerin modele olan katkı ve önem derecesini gösteren istatistiksel bir metriktir. VIP değerleri, hangi değişkenlerin modelde daha etkili olduğunu belirlemek için kullanılmaktadır. Analize dâhil edilen özelliklerin VIP değerleri Şekil 4.16. (Bileşen 1-F1) ve Şekil 4.17. (Bileşen 3-F3)’de verilmiştir. VIP değeri 1’in üzerinde olan aroma maddelerinin, likopen ve HMF’nin, “koku” ve “genel izlenim” üzerindeki etkisi diğerlerinden daha yüksektir (Şekil 4.17.). Bu durumun oluşmasında, panelistlerin “genel izlenim” değerlendirmesini gerçekleştirirken karpuz suyu rengini de göz önüne almalarının ve söz konusu bileşiklerin karpuz suyu rengi ile ilişkisinin etkisi olabilir. Ayrıca, HMF’nin (VIP:1.01) etkisi furfurala, likopenin (VIP:1.06) etkisi ise β -karotene kıyasla daha yüksektir (Şekil 4.18.).



Şekil 4.17. Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 1)



Şekil 4.18. Karpuz suyu örnekleri ait PLS-R analizi ile elde edilen VIP değerleri (Bileşen 3)

4.2.3. Sonuç

Isıl işlem ve depolama sırasında karpuz suyunun kokusunda meydana gelen istenmeyen değişimlerin, karpuz sularında belirlenen furfural bileşikler (HMF ve furfural) ve karotenoid bileşenler (likopen ve β -karoten) ile ilişkisi araştırılmıştır. Antioksidan ilavesi ve azot gazı altında ısıtma uygulamalarının söz konusu özellikler üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Karpuz

suyunda ısıtıl işlem uygulaması, HMF ve furfural içeriğinde artışa, likopen ve β -karoten üzerinde ise önemli düzeyde azalmaya neden olmuştur. Antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtıl işlem uygulamalarının HMF/furfural ve likopen/ β -karoten üzerindeki etkilerinin ters yönde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenlerle, araştırılan özellikler bakımından gallik asit ilavesi ya da azot altında ısıtıl işlem uygulamalarının karpuz suyu üretim basamaklarına entegre edilmesi önerilmektedir. Reçine uygulamaları ise HMF ve likopen içeriği bakımından olumlu sonuç vermemiştir.

Azot altında uygulanan ısıtıl işlem, likopen ve β -karoten üzerinde koruyucu etki göstermiştir. Antioksidan maddeler olarak gallik asit ve kumarik asit ilaveleri değerlendirildiğinde ise gallik asit ilavesi ile β -karoten daha iyi korunmuş, kumarik asit ilavesinin likopenin korunmasında daha etkili olduğu belirlenmiştir. Likopen içeriği yüksek olan karpuz suları, “koku” ve “genel izlenim” bakımından diğer örneklerle kıyasla yüksek puan almaktadır. Bu nedenle, likopenin stabilitesini sağlamak karpuz suyu üretiminde tükHMFetici beğenisi açısından da önem arz etmektedir.

Karpuz sularında belirlenen HMF ile nonanal, hekzanal, (E)-2-octenal, (E,Z)-2,6-nonadienal ve (Z)-3-nonen-1-ol arasında pozitif korelasyon varlığı söz konusudur. Gallik asit ilavesi ve azot altında ısıtıl işlem uygulamaları furfural bileşikler, likopen, β -karoten, aroma maddeleri ve duyu özellikler bakımından yalnızca ısıtıl işlem uygulanan örnekten farklılık göstermiştir. G1 ve Q2 örnekleri de taze karpuz suyuna en yakın özellikte olan örneklerdir. Karpuz suyunda bulunan likopen ve β -karoten’nin parçalanması ile kötü kokudan sorumlu bazı aroma maddelerinin oluşumu meydana gelebilmektedir. 6-metil-5-hepten-2-on ile likopen içeriğinin değişimi arasında belirgin bir korelasyon saptanamasa da trans- β -iyonon ile β -karoten miktarı arasında pozitif korelasyon belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, likopen/ β -karoten ve HMF/furfural konsantrasyonları açısından taze örneğe en yakın sonucun elde edilmesini sağlayan azot uygulamasıdır. Ancak, değerlendirilmelere aroma maddelerinin de dâhil edilmesi durumunda Q2 ve G2 uygulamaları da öne çıkmaktadır. Bu açıdan, nispeten yüksek dozdaki antioksidan ilaveleri karpuz suyunda “genel izlenim” ve “koku”nun iyileştirilmesi için üretiminde önerilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan çalışmada, bulanık karpuz suyunda ısıtma işlemi ile bazı duyu özellikleri ve koku üzerinde meydana gelen olumsuz değişimlerin sınırlandırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, çalışma dört bölüme ayrılmış ve her bölümde farklı açıdan amaca hizmet etmesi muhtemel ve sanayi ölçekli üretimlerde kolaylıkla uygulanabilecek üretim modifikasyonlarının (optimum ısıtma işlemi, reçine uygulaması, antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma işlemi) söz konusu kalite özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, “koku” ve “genel izlenim” ile ilişkili olabileceği ön görülen aroma öncül maddelerin, farklı üretim uygulamalarına bağlı değişimleri belirlenmiştir. Aşağıda elde edilen sonuçlar, her bölüm için maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

Bölüm 1

- Öncelikle ısıtma işlemi koşullarının bazı duyu kalite özellikleri ve bu özellikler ile ilişkili karpuz suyu bileşenleri üzerine etkisi ortaya konulmuş ve optimize edilmiştir. “Koku” ve “koku” ya da “genel izlenim” ile ilişkisi olduğu belirlenen özelliklerin (HMF, linolenik asit, nonadienol, nonenal, likopen ve lösin) kısıt koşul olarak belirlenmesi ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucu, 84°C – 1 dk optimum ısıtma işlemi koşulları olarak belirlenmiştir (istenebilirlik değeri: 0.844).
- Optimum ısıtma işlemi koşulları ve karpuz suyu bileşenlerinin ısıtma işlemi koşullarına bağlı değişimini ifade eden matematiksel modeller elde edilmiş ve bu modeller valide edilmiştir (Hata oranı $\leq$ %8.7).
- Karpuz suyunda karakteristik kokudan sorumlu aroma maddelerinden biri olduğu bildirilen (*E*)-2-nonenal konsantrasyonu, kısa süreli ısıtma uygulamalarında (<9 dk) daha yüksektir. Sürenin artmasına bağlı olarak miktarı azalmaktadır. (*E*)-2-nonanal, sıcaklığa kıyasla ısıtma işlemi süresinden daha çok etkilenmiştir.
- Sıcaklığın hekzanal konsantrasyonu üzerindeki etkisi, sürenin etkisinden daha belirgindir ve artışı hekzanal konsantrasyonunun 7 kata kadar azalmasına neden olabilmektedir.
- 6-metil-5-hepten-2-on ile 2-dekenal bileşiklerinin ısıtma işlemi sıcaklık ve süresine bağlı değişimleri birbiri ile benzerlik göstermiştir. 75°C’den düşük sıcaklıklardaki ısıtma işlemi uygulanması düşük 6-metil-5-hepten-2-on içeriği (<0.93 µg/L) ile sonuçlanmaktadır.
- Karpuz suyunda HMF oluşumu üzerinde, sıcaklığın etkisi sürenin etkisinden daha belirgindir.
- Karpuz suyunun HMF içeriği ile "koku" arasında negatif ilişki belirlenmiştir.
- Linolenik asit içeriği, 63°C’deki ısıtma işlemi uygulamalarında, yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanan karpuz suyu örneklerinininkine kıyasla daha düşüktür. Süreye kıyasla ısıtma işleminin linolenik asit üzerindeki etkisi daha belirgindir.

- Karpuz suyunda likopenin korunması için düşük sıcaklık-süre (~63°C- 3 dk) ya da yüksek sıcaklık-düşük süre (~95°C-3 dk) kombinasyonlarının uygulanması gerekmektedir.
- Lösin konsantrasyonu, ısıt işlem süresinden, sıcaklığa kıyasla daha yüksek oranda etkilenmiştir. Düşük süreli ısıt işlem uygulanan karpuz sularında lösin içeriği daha yüksektir.
- Nonadienol, nonenal ve lösin üzerinde ısıt işlem süresinin etkisi, HMF, linolenik asit ve likopen içeriği üzerinde ise sıcaklığın etkisi daha belirgindir.

Bölüm 2

- Örneklerde belirlenen amino asitler arasında arjinin en yüksek konsantrasyona (6.21-36.4 mg/L) sahiptir. Glutamik asit ve alanin bunu takip etmektedir. En düşük miktardaki amino asit ise glisin (0.15-0.52 mg/L).
- KT’de baskın olan amino asitlerin miktarında ısıt işlemle birlikte genel olarak, özellikle de R2 uygulamasında, azalma meydana geldiği ifade edilebilir.
- Reçine uygulamaları (-%34-83), ısıt işleme (-%14) kıyasla arjinin içeriğinde daha fazla azalmaya neden olmuştur.
- Aspartik asit, treonin, histidin, tirozin ve lösin konsantrasyonları da reçine uygulamaları ile azalmıştır.
- R1 ve R3 birbirine daha benzer amino asit profiline sahipken R2 diğer örneklerden ayrılmaktadır.
- Reçine uygulamaları, amino asitlerin termal stabilitesinde artışa neden olabilmektedir.
- “Pişmiş” koku, beklenildiği gibi KI örneğinde en yüksek miktardadır. “Pişmiş” koku ile 2-pentilfuran ve 1-hekzanol arasında (istenmeyen kokudan sorumlu) pozitif ilişki olduğu saptanmıştır.
- 6-metil-5-hepten-2-on bileşiği, “koku” ve “genel beğeni” ile negatif korelasyon göstermiştir ve R2 örneğinde en düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir.
- KT örneğinde yüksek olan ve “genel beğeni” ile pozitif korelasyona sahip olan “salatalık” kokusunun, KI örneğinde en düşük düzeyde bulunduğu saptanmıştır. Reçine uygulanan örneklerde ise kontrol örneklerine kıyasla «çimen» ve «çiçeksi» kokular daha baskındır.
- Aroma maddelerinin konsantrasyonları bakımından reçine uygulaması gerçekleştirilen örnekler (R1-R2-R3), ısıt işlem uygulanan kıyasla taze örneğe daha benzer özelliktedir.
- Reçine uygulamaları, aroma maddeleri ve duyu özellikleri üzerinde olumlu etki sağlamış ve bu özellikler bakımından taze karpuz suyuna daha yakın özellikte pastörize karpuz suları üretilmiştir.
- Karpuz sularında belirlenen aroma maddeleri ile amino asitler arasındaki ilişki PLS-R grafiğine göre değerlendirildiğinde, arjinin ve tirozin ile dekanal, alanin ile hekzanol ve (E)-2-oktenal, glutamik asit ile oktanal ve (E)-2-hekzanal arasında negatif korelasyon olduğu belirlenmiştir.

- “Koku” ile arjinin arasında pozitif ilişki olduğu belirlenmiştir.
- Reçine uygulanan örnekler aroma maddeleri açısından değerlendirildiğinde taze örneğe en yakın aroma profiline sahip olanın R3 örneği olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, karpuz suyunda ısıtma işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen kokunun azaltılması amacıyla R3’ün uygulanması tercih edilmelidir.
- Ancak amino asitlerin de analize dâhil edildiği durumda, R2 reçinesinin KT örneğine en benzer özellikte olduğu ifade edilebilir.

Bölüm 3

- Karpuz sularında en yüksek yağ asidi linoleik asittir (27.86-37.65 mg/L) ve onu sırasıyla palmitik asit (22.98-24.63 mg/L) ve linolenik asit (13.82-18.72 mg/L) takip etmektedir.
- Karpuz suyu örneklerinin oleik asit içeriklerinde ısıtma işlem sonrasında meydana gelen azalma, antioksidan ilavesi ve azot altında ısıtma işlem uygulamaları ile önlenmiştir.
- Linoleik asit içeriği, genel olarak oleik asit içeriklerine ait sonuçlarla benzerlik göstermiştir.
- Yağ asidi kompozisyonu bakımından, G2 ve A örnekleri, KT örneğine benzerlik göstermiştir.
- “Pişmiş” koku ile ilişkilendirilen 2-pentilfuran ile linoleik asit arasında negatif korelasyon olduğu belirlenmiştir. Bu durum, 2-pentilfuran’ın, linoleik asidin lipit oksidasyon sonucu oluşmasından kaynaklanmış olabilir.
- Dekanal, nonanal, hekzanal ve (E)-2-nonenal’in söz konusu yağ asitleri ile negatif korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Hekzanal ve (E)-2-nonenal’in linoleik asitten, (E)-2-hekzenal ve (E,Z)-2,6-nonadienal’in ise linolenik asitten kaynaklandığını bildirilmiştir (Genther, 2010). Dekanal ise lipoksigenazın oleik asit üzerindeki etkisi sonucunda meydana gelmiş olabilir.
- Belirlenen yağ asitleri arasında oleik, linoleik ve linolenik asit karpuz suyunda “koku” değişiminin açıklanmasına en fazla katkı sunan yağ asitleri olduğu belirlenmiştir. Bu üç yağ asidi arasından ise oleik asit en yüksek etkiye sahiptir.
- Gallik asit ilavesi (G2) ve azot gazı altında ısıtma işlem (A), yağ asidi içeriği bakımından taze örneğe yakın özellikte karpuz suyu üretimi için uygulanabilir.
- Antioksidan ilavesinin, azot gazı altında ısıtma işlemine kıyasla aroma maddeleri ve bazı duyu özellikler (koku ve genel beğeni) bakımından daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.
- Antioksidan ilave miktarının artması, yağ asidi kompozisyonu açısından olumlu sonuç vermekle birlikte ilave miktarlarının artışı, koku ve aroma maddeleri bakımından karpuz suyunda istenmeyen değişimlere neden olabilmektedir.
- Karpuz suyunda ısıtma işlem sonrasında meydana gelen istenmeyen kokunun azaltılması amacıyla, gallik ya da kumarik asit ilavesinin düşük miktarları (G1 ya da Q1) tercih edilebilir.

Bölüm 4

- Çalışma kapsamında kullanılan reçineler, HMF oluşumunda azalmaya (-%51-58) neden olmuştur.
- Reçine seçiminin HMF içeriği üzerinde önemli düzeyde bir etkisi belirlenememekle birlikte, furfural içeriğinin düşürülmesi bakımından R2 ve R3 etkili olmuştur.
- Antioksidan ilave miktarının artmasıyla, karpuz sularında ısıtma işlemi süresince oluşan HMF ve furfural miktarında azalma meydana gelmiştir.
- Likopen içeriği yüksek olan karpuz suları, “koku” ve “genel izlenim” bakımından diğer örneklerle kıyasla daha yüksek puan almaktadır.
- Karpuz sularının likopen ve β -karoten içeriklerindeki değişim, yüksek pozitif korelasyona sahiptir.
- Azot altında ısıtma işleminin likopen ve β -karoten içeriği üzerinde koruyucu (%75-99) etkisi olduğu belirlenmiştir.
- Isıtma işlemi etkisi ile likopen ve β -karoten içeriklerinde meydana gelen azalma (-%8-28), reçine uygulamaları ile daha belirgin hale gelmiştir.
- Antioksidan madde olarak ilave edilen gallik asit miktardan bağımsız olarak likopen ve β -karoten üzerinde kumarik asite kıyasla daha koruyucu etki göstermiştir.
- Karpuz suyunda mevcut olan likopenin stabilitesinin artırılması için, azot altında ısıtma işlemi (A) ya da gallik asit ilavesi (G1) uygulamaları tercih edilebilir.
- Dekanal, 2-pentil-furan ve dimetil trisülfid kötü kokudan sorumlu olması muhtemel aroma maddeleridir ve genel izlenim/koku ile zıt korelasyona sahip oldukları görülmüştür.
- Trans- β -iyonon ile β -karoten miktarı arasında pozitif korelasyon belirlenmiştir. β -karoten oksidatif olarak parçalandığında trans- β -iyonon oluşmaktadır.
- HMF'nin (VIP:1.01) “koku” puanlarının değişiminin açıklanmasına katkısı furfurale, likopenin (VIP:1.06) katkısı ise β -karotene kıyasla daha yüksektir.
- Likopen içeriği yüksek olan karpuz suları, “koku” ve “genel izlenim” bakımından diğer örneklerle kıyasla daha yüksek puan almaktadır. Bu nedenle, likopenin stabilitesini sağlamak karpuz suyu üretiminde tüketici beğenisi açısından da önemlidir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm üretim uygulamalarına ait analiz sonuçları değerlendirildiğinde,

Karpuz suyu üretiminde “koku” ve “genel beğeni” açısından düşük sıcaklık-düşük süre (~70°C - 5 dk) uygulamalarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ancak, bu özellikler ile ilişkili diğer özelliklerin ısıtma işlemi koşullarına bağlı değişimleri de göz önüne alındığında 84°C-1 dk karpuz suyu üretimi için optimum koşullar olarak belirlenen sıcaklık-süre kombinasyonları arasından uygulanmak üzere seçilmiştir.

Reçine uygulamalarının karpuz suyu üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, R2'nin tercih edilmesi önerilmektedir. Antioksidan ilaveleri karşılaştırıldığında, G1 ya da Q1 uygulamasının tercih edilmesi önerilmektedir. Azot uygulaması da bu karşılaştırmaya dâhil edildiğinde Q1 ya da A uygulaması tercih edilebilir. Tüm uygulamaların, karpuz suyunda araştırılan özellikler (amino asit, yağ asitleri, likopen, HMF, aroma maddeleri ve koku/genel izlenim) bakımından etkileri değerlendirildiğinde ise G1 ve R2 uygulamalarının ön plana çıkmaktadır.

İleriki çalışmalarda, gerçekleştirilen uygulamaların karpuz suyu depolama süresince anlamlı etkileri olup olmadığı araştırılabilir. Buna ek olarak, üretim uygulamalarının bileşenler üzerindeki etkilerinin, model sistemlerde değerlendirilmesi ve bu etkilerin matematiksel olarak modellenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Aboshi, T., Musya, S., Sato, H., and Ohta, T., 2020. Changes of volatile flavor compounds of watermelon juice by heat treatment. <https://doi.org/10.1080/09168451.2020.1787814>
- Adams, A., Bouckaert, C., Van Lancker, F., De Meulenaer, B., De Kimpe, N., 2011. "Amino acid Catalysis of 2-alkylfuran formation from lipid oxidation-derived α,β -unsaturated aldehydes", *J. Agric. Food Chem.*, 59 (20), 11058–11062
- Adekunte, A. O., Tiwari, B. K., Cullen, P. J., Scannell, A. G. M., and O'donnell, C. P., 2010. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. *Food chemistry*, 122(3), 500-507.
- Aganovic, K., Smetana, S., Grauwet, T., Toepfl, S., Mathys, A., Van Loey, A., and Heinz, V., 2017. Pilot scale thermal and alternative pasteurization of tomato and watermelon juice: An energy comparison and life cycle assessment. *J. Clean. Prod.* 141, 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.015>
- Agcam, E., Akyildiz, A., and Akdemir Evrendilek, G., 2014. Comparison of Phenolic Compounds of Orange Juice Processed by Pulsed Electric Fields (PEF) and Conventional Thermal Pasteurisation. *Food Chemistry*, 143:354-361.
- Aguiló-Aguayo, I., Montero-Calderón, M., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O., 2010a. Changes on flavor compounds throughout cold storage of watermelon juice processed by high-intensity pulsed electric fields or heat. *J. Food Eng.* 100, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.025>
- Aguiló-Aguayo, I., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O. 2009. Avoiding non-enzymatic browning by high-intensity pulsed electric fields in strawberry, tomato and watermelon juices. *Journal of Food Engineering*, 92(1), 37-43.
- Aguiló-Aguayo, I., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O., 2010b. Color and viscosity of watermelon juice treated by high-intensity pulsed electric fields or heat. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.12.004>
- Akyıldız, A., Öñür, E., Ağcam, E., Kirit, B. D., and Türkmen, F. U., 2022. Changes in quality parameters of orange juice deacidified by ion exchange resins. *Food Chemistry*, 375, 131837.
- Amelung W, and Zhang X., 2001. Determination of amino acid enantiomers in soils. *Soil Biol Biochem* 33:553–562. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00195-4)
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., and Montedoro, G.F., 2004. Volatile Compounds in Virgin Olive Oil: Occurrence and Their Relationship With The Quality, *Journal of Chromotography A*, 1054, 17-31.

- Anonim, 2023. USDA, Ekonomik Araştırma Servisi, Kayıp miktarına göre d zenlenmiş gıda erişilebilirlik verileri. <https://www.ers.usda.gov/data-products/chart-gallery/gallery/chart-detail/?chartId=58322>
- Antonis, K., Hernandez-M nozt, P., Coutelieres, F., and Selke, S. (2004). Oxidation-Derived Flavor Compounds as Quality Indicators for Packaged Olive Oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(3), 251–257. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0891-x>
- AOCS, Official Method Ce 1-62., 1989. Fatty acid composition in official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method
- Arslan, E., 2018. Narince  z m nden  zole Edilen Endojen Saccharomyces ve Non -Saccharomyces Mayaların Karışık ve Saf K lt rlerinin Beyaz şarap Aroması  zerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  ukurova Üniversitesi, Adana.
- Aznar, M., López, R., Cacho, J., and Ferreira, V., 2003). Prediction of Aged Red Wine Aroma Properties from Aroma Chemical Composition. Partial Least Squares Regression Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(9), 2700–2707. <https://doi.org/10.1021/JF026115Z>
- Baert, J. J., De Clippeleer, J., Hughes, P. S., De Cooman, L., and Aerts, G., 2012. On the origin of free and bound staling aldehydes in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 60, pp. 11449–11472. <https://doi.org/10.1021/jf303670z>
- Balta, M., Kirit, B. D., Ağcam, E., and Akyildiz, 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.
- Belitz, H. D., Grosch, W., and Schieberle, P., 2009). Food additives. *Food chemistry*, 429-466.
- Bezysov, A., Dubova, H., and Rogova, N., 2015. New Methods of Plant Selection for Food Aroma Recovery Aided by Oxidation Processes. *Acta Universitatis Cibiniensis - Series E: Food Technology*, 15. <https://doi.org/10.1515/aucft-2015-0011>
- Bhattacharjee, C., Saxena, V. K., and Dutta, S., 2019. Novel thermal and non-thermal processing of watermelon juice. *Trends in Food Science and Technology*, 93, 234-243.
- Birch, A. N., Petersen, M. A., and Hansen,  . S., 2014. Aroma of wheat bread crumb. *Cereal Chemistry*, 91(2), 105-114.
- Buedo, A. P., Elustondo, M. P., and Urbicain, M. J., 2000. Amino acid loss in peach juice concentrate during storage. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1(4), 281-288.
- Caris-Veyrat, C., Schmid, A., Carail, M., Bohm, V., and Bohm, B., 2003. Cleavage Products of Lycopene Produced by in Vitro Oxidations: Characterization and Mechanisms of Formation. <https://doi.org/10.1021/jf034735>

- Carmona-Escutia, R. P., Ponce-Alquicira, E., García-Parra, M. D., Villanueva-Rodríguez, S. J., and Escalona-Buendía, H. B., 2023. Changes in the Sensory Odor Profile during Chorizo Maturation and Their Relationship with Volatile Compound Patterns by Partial Least Square Regression (PLS). *Foods*, 12(5), 932.
- Cemeroğlu, B.S., 2013. Gıda Analizleri, Bizim Grup Basımevi, Ankara.
- Corzo-Martínez, M., Corzo, N., Villamiel, M., and Del Castillo, M. D., 2012. Browning reactions. *Food biochemistry and food processing*, 56-83.
- Cummins, P. M., Rochfort, K. D., and O'Connor, B. F., 2017. Ion-exchange chromatography: basic principles and application. *Protein chromatography: methods and protocols*, 209-223.
- Darıcı, M., 2017. Türkiye’de Farklı Coğrafi Yörelerde Üretilen Yerli Kalite Kırmızı Şarapların (Kalecik Karası, Öküzgözü, Boğazkere) Kimyasal ve Duyusal Tanımlayıcılarının Kemometrik Yöntemlerle Belirlenmesi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 285 s.
- da Silva, M. C. C., Viana, A. C., Carvalho, A. J. D. B. A., Pimentel, T. C., Magnani, M., and dos Santos Lima, M., 2024. Impact of sulfite use and acidification on chemical quality components in thermally processed watermelon juices. *Food Research International*, 180, 114088.
- David, L. N., and Michael, M. C., 2021. *Lehninger Principles of Biochemistry*. wh freeman.
- Davies, K. J., Delsignore, M. E., and Lin, S. W., 1987. Protein damage and degradation by oxygen radicals. II. Modification of amino acids. *Journal of Biological Chemistry*, 262(20), 9902–9907. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)48019-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)48019-2)
- de Mancilha, I. M., and Karim, M. N., 2003. Evaluation of ion exchange resins for removal of inhibitory compounds from corn stover hydrolyzate for xylitol fermentation. *Biotechnology progress*, 19(6), 1837-1841.
- Del Rosario, B.A., and Beuchat, L.R., 1995. Survival and growth of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 in cantaloupe and watermelon. *J. Food Prot.* 58, 105–107.
- Dima, G., Tripodi, G., Conduro, C., and Verzera, A., 2014. Volatile constituents of mini-watermelon fruits. *Journal of Essential Oil Research*, 26(5), 323-327.
- Dixon, J., and Hewett, E. W., 2000. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. *New Zealand journal of crop and horticultural science*, 28(3), 155-173.
- Du, X., Davila, M., Ramirez, J., and Williams, C., 2022. Free amino acids and volatile aroma compounds in watermelon rind, flesh, and three rind-flesh juices. *Molecules*, 27(8), 2536.
- Edwards, A.J., Vinyard, B.T., Wiley, E.R., Brown, E.D., Collins, J.K., Perkins-Andazie, P., Baker, R.A., and Clevidence, B.A., 2003. Consumption of watermelon juice increases plasma concentrations of lycopene and β -carotene in humans, *Journal of Nutrition*, 133:1043-1050.

- El-Adawy, T. A., and Taha, K. M., 2001. Characteristics and composition of watermelon, pumpkin, and paprika seed oils and flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(3), 1253–1259. <https://doi.org/10.1021/jf001117+>
- Ellis, A.C., Dudenbostel, T., and Crowe-White, K., 2019. Watermelon Juice: a Novel Functional Food to Increase Circulating Lycopene in Older Adult Women. *Plant Foods for Human Nutrition*, 74, 200–203. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00719-9>
- FAOSTAT, 2024. Production/Crops-Watermelon, <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>, Son Erişim Tarihi: 23 Ekim 2024.
- Fernandez Escartin, E., Castillo Ayala, A., and Saldana Lozano, J., 1989. Survival and growth of *Salmonella* and *Shigella* and sliced fresh fruit. *J. Food Prot.* 52, 471–472.
- Galdeano, M. C., dos Santos Gomes, F., Chávez, D. W. H., Almeida, E. L., Moulin, L. C., and Tonon, R. V., 2022. Lycopene-rich watermelon concentrate used as a natural food colorant: Stability during processing and storage. *Food Research International*, 160, 111691.
- Galliard, T., 1978. Lipolytic and lipoxygenase enzymes in plants and their action in wounded tissues. *Biochemistry of wounded plant tissues*, 155-201.
- Gao, H., Zhu, H., Shao, Y., Chen, A., Lu, C., Zhu, B., and Luo, Y., 2008. Lycopene accumulation affects the biosynthesis of some carotenoid-related volatiles independent of ethylene in tomato. *Journal of Integrative Plant Biology*, 50(8), 991-996.
- Garde-Cerdán, T., Arias-Gil, M., Marsellés-Fontanet, A. R., Ancín-Azpilicueta, C., and Martín-Belloso, O., 2007. Effects of thermal and non-thermal processing treatments on fatty acids and free amino acids of grape juice. *Food Control*, 18(5), 473-479.
- Genthner, E. R., 2010). Identification of key odorants in fresh-cut watermelon aroma and structure-odor relationships of cis, cis-3, 6-nonadienal and ester analogs with cis, cis-3, 6-nonadiene, cis-3-nonene and cis-6-nonene backbone structures (Doctoral dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign).
- Gernat, D.C., Penning, M.M., Swinkels, F.M., Brouwer, E.R., and Ottens, M., 2020. Selective off-flavor reduction by adsorption: A case study in alcohol-free beer. *Food Bioprocess Technology* 121, 91–104. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.007>
- Gonda, I., Bar, E., Portnoy, V., Lev, S., Burger, J., Schaffer, A. A., ... and Lewinsohn, E., 2010). Branched-chain and aromatic amino acid catabolism into aroma volatiles in *Cucumis melo* L. fruit. *Journal of experimental botany*, 61(4), 1111-1123.
- Gökmen, V., and Acar, J., 1999. Simultaneous determination of 5-hydroxymethylfurfural and patulin in apple juice by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 847, 69–74. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00133-8)
- Göncüoğlu, N., and Gökmen, V., 2013. Accumulation of 5-hydroxymethylfurfural in oil during frying of model dough. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, 413-417.

- Gün, M., 2019. Farklı Çeşitlere Ait Turunçgil Sularında Farklı Atmosfer Koşullarının Biyoaktif Bileşenler Üzerine Etkisinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Halkman AK, and Doğan H, 1998. Merck Gıda mikrobiyolojisi 98, Ankara.
- Hayoglu, I. A., and Fenercioglu, H. A., 1990. Research on the possibility of using watermelon in the fruit juice industry. *Gıda*, 15(6), 329-332.
- Hatanaka, A., Kajiwara, T., and Harada, T., 1975. Biosynthetic pathway of cucumber alcohol: trans-2, cis-6-nonadienol via cis-3, cis-6-nonadienal. *Phytochemistry*, 14(12), 2589-2592.
- Hernández-Orte, P., Ibarz, M. J., Cacho, J., and Ferreira, V., 2006. Addition of amino acids to grape juice of the Merlot variety: Effect on amino acid uptake and aroma generation during alcoholic fermentation. *Food Chemistry*, 98(2), 300-310.
- Hidalgo, F. J., and Zamora, R., 1993. Non-enzymatic Browning and Fluorescence Development in a (E)-4,5-Epoxy-(E)-2-heptenal/Lysine Model System. *Journal of Food Science*, 58(3), 667–670. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb04352.x>
- Hidalgo, F.J., and Zamora, R., 2004. Strecker-type degradation produced by the lipid oxidation products 4,5-epoxy-2-alkenals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 7126–7131. <https://doi.org/10.1021/jf048883r>
- Hjelmeland, A. K., King, E. S., Ebeler, S. E., and Heymann, H., 2013. Characterizing the Chemical and Sensory Profiles of United States Cabernet Sauvignon Wines and Blends. *American Journal of Enology and Viticulture*, 64(2), 169–179. <https://doi.org/10.5344/AJEV.2012.12107>
- Hui, Y. H., 2006. Food biochemistry and food processing. Ames, Iowa: Blackwell Pub. Professional.
- Jaeger, S. R., Mielby, L. H., Heymann, H., Jia, Y., and Frøst, M. B., 2013. Analysing conjoint data with OLS and PLS regression: A case study with wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(15), 3682–3690. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6194>
- Jeffery, J.L., Turner, N.D., and King, S.R., 2012. Carotenoid bioaccessibility from nine raw carotenoid-storing fruits and vegetables using an in vitro model. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 92, 2603–2610. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5768>
- Jungbauer, A., and Hahn, R., 2009. Ion-exchange chromatography. *Methods in enzymology*, 463, 349-371.
- Juyal, S., and Sharma, S. K., 2014). Effect of Cation Exchange Resin Treatment on Reduction of Non-Enzymatic Browning of Orange Juice and Semi-concentrates during Storage. *International Journal of Food and Fermentation Technology*, 4(1), 55. <https://doi.org/10.5958/2277-9396.2014.00006.3>
- Karipçin, M.Z., 2009. Yerli ve yabani karpuz genotiplerinde kuraklığa toleransın belirlenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- Kim, C. H., Park., M. K., Kim, S. K., and Cho, Y. H., 2014. Antioxidant capacity and anti-inflammatory activity of lycopene in watermelon, *International Journal of Food Science and Technology*, 49(9), 2083–2091.
- Kiritsakis, A.K., 1998. *Olive Oil. From The Tree to The Table*, 2nd Edition 348 s.
- Kobori, C. N., Wagner, R., Padula, M., and Rodriguez-Amaya, D. B., 2014. Formation of volatile compounds from lycopene by autoxidation in a model system simulating dehydrated foods. *Food research international*, 63, 49-54.
- Koch, C., and Koch, E.C., 2003. Preconceptions of Taste Based on Color. *The Journal of Psychology*, 137, 233–242. <https://doi.org/10.1080/00223980309600611>
- Lawless, H. T., and Heymann, H., 2010. *Sensory evaluation of food: principles and practices*. Springer Science and Business Media.
- Lee, H.S., and Castle, W.S., 2001. Seasonal changes of carotenoid pigments and color in Hamlin, Earlygold, and Budd Blood orange juices. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49, 877–882. <https://doi.org/10.1021/jf000654r>
- Lewinsohn, E., Sitrit, Y., Bar, E., Azulay, Y., Ibdah, M., Meir, A., Yosef, E., Zamir, D., and Tadmor, Y., 2005a. Not just colors - Carotenoid degradation as a link between pigmentation and aroma in tomato and watermelon fruit. *Trends in Food Science and Technology* 16, 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.04.004>
- Lewinsohn, E., Sitrit, Y., Bar, E., Azulay, Y., Meir, A., Zamir, D., and Tadmor, Y., 2005b. Carotenoid Pigmentation Affects the Volatile Composition of Tomato and Watermelon Fruits, As Revealed by Comparative Genetic Analyses. <https://doi.org/10.1021/jf047927t>
- Li, L., Guo, B., Feng, C., Liu, H., and Lin, D., 2022. Growth, physiological, and temperature characteristics in chinese cabbage pakchoi as affected by Cd-stressed conditions and identifying its main controlling factors using PLS model. *BMC Plant Biology*, 22(1), 571.
- Lim, T.K., 2015. *Edible Medicinal and Non Medicinal Plants*, Edible Medicinal and Non Medicinal Plants. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9511-1>
- Liu, Y., He, C.C., and Song, H. L., 2018. Comparison of fresh watermelon juice aroma characteristics of five varieties based on gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. *Food Res. Int.* 107, 119–129.
- Liu, Y., Hu, X., Zhao, X., and Song, H., 2012. Combined effect of high pressure carbon dioxide and mild heat treatment on overall quality parameters of watermelon juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 13, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2011.11.001>
- Liu, Y., Song, H., Yang, X., and He, C., 2019. Influence of multiple environmental factors on the quality and flavor of watermelon juice. *RSC Adv.* 9, 15289–15297. <https://doi.org/10.1039/c9ra01533g>

- Lukić, I., Miličević, B., Tomas, S., Radeka, S., and Peršurić, D., 2012). Relationship between volatile aroma compounds and sensory quality of fresh grape marc distillates. *Journal of the Institute of Brewing*, 118(3), 285–294. <https://doi.org/10.1002/jib.39>
- Luo, D., Pang, X., Xu, X., Bi, S., Zhang, W., and Wu, J., 2018. Identification of Cooked Off-Flavor Components and Analysis of Their Formation Mechanisms in Melon Juice during Thermal Processing. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b01019>
- Malviya, N., 2014. Isolation and Quantification of Lycopene from Watermelon, Tomato and Papaya. *Res. J. Recent Sci.* 3, 68–70.
- Maoz, I., Lewinsohn, E., and Gonda, I., 2022. Amino acids metabolism as a source for aroma volatiles biosynthesis. *Current opinion in plant biology*, 67, 102221.
- Maraschin, C., Robert, H., Boussard, A., Potus, J., Baret, J. L., and Nicolas, J., 2008. Effect of storage temperature and flour water content on lipids, lipoxygenase activity, and oxygen uptake during dough mixing. *Cereal chemistry*, 85(3), 372-378.
- Meléndez-Martínez, A. J., Vicario, I. M., and Heredia, F. J., 2007. Analysis of carotenoids in orange juice. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(7), 638-649.
- Mertens, N., Mai, F., and Glomb, M. A., 2019). Influence of nucleophilic amino acids on enzymatic browning systems. *Journal of agricultural and food chemistry*, 67(6), 1719-1725.
- Mosqueda-Melgar, J., Raybaudi-Massilia, R. M., and Martín-Belloso, O., 2008. Combination of high-intensity pulsed electric fields with natural antimicrobials to inactivate pathogenic microorganisms and extend the shelf-life of melon and watermelon juices. *Food Microbiology*, 25(3), 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.01.002>
- Moussa, T.A., Albishri, H., and Almaghrabi, O., 2013. Characterization and chemical composition of fatty acids content of watermelon and muskmelon cultivars in Saudi Arabia using gas chromatography/mass spectroscopy. *Pharmacogn. Mag.* 9, 58. <https://doi.org/10.4103/0973-1296.108142>
- Nawar, W. W., 1996. Lipids. In O. R. Fennema (Ed.), *Food Chemistry* (p. 255). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Naz, A., Butt, M. S., Sultan, M. T., Qayyum, M. M. N., and Niaz, R. S., 2014. Watermelon lycopene and allied health claims. *EXCLI journal*, 13, 650.
- Nilvebrant, N. O., Reimann, A., Larsson, S., and Jönsson, L. J., 2001. Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins. *Applied biochemistry and biotechnology*, 91, 35-49.
- Noh, J. J., Hur, O. S., Ro, N. Y., Lee, J. E., Hwang, A. J., Kim, B. S., ... and Assefa, A. D., 2020. Lycopene content and fruit morphology of red, pink, orange, and yellow fleshed watermelon (*Citrullus lanatus*) germplasm collections. *Korean Journal of Plant Resources*, 33(6), 624-637.

- Nuzzi, M., Lo Scalzo, R., Testoni, A., and Rizzolo, A., 2008. Evaluation of fruit aroma quality: comparison between gas chromatography–olfactometry (GC–O) and odour activity value (OAV) aroma patterns of strawberries. *Food analytical methods*, 1(4), 270-282.
- Odrizola-Serrano, I., Garde-Cerdán, T., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O., 2013. Differences in free amino acid profile of non-thermally treated tomato and strawberry juices. *Journal of food composition and analysis*, 32(1), 51-58.
- Oliveira, C.S., Gomes, F.S., Constant, L.S., Silva, L.F.M., Godoy, R.L.O., Tonon, R. V., and Cabral, L.M.C., 2016. Integrated membrane separation processes aiming to concentrate and purify lycopene from watermelon juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 38, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.09.025>
- Önür, E., 2014. Portakal Suyu Asitliğinin Azaltılmasında İyon Değiştirici Reçine Kullanımının Bazı Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Özaydın, A., and Özçelik, S., 2016. Farklı kurutma koşullarının bazı önemli armut çeşitlerinin mikrobiyolojik kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması. *Meyve Bilimi*, 3(1), 37-44.
- Pang, X., Zhang, Y., Qiu, J., Cao, J., Sun, Y., Li, H., and Kong, F., 2019. Coupled multidimensional GC and odor activity value calculation to identify off-odors in thermally processed muskmelon juice. *Food chemistry*, 301, 125307.
- Park., S.J., Lee, J.I., and Park., J., 2002. Effects of a combined process of high-pressure carbon dioxide and high hydrostatic pressure on the quality of carrot juice. *Journal of Food Science*, 67, 1827–1834. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb08730.x>
- Parker, J. K., Hassell, G. M., Mottram, D. S., and Guy, R. C., 2000. Sensory and instrumental analyses of volatiles generated during the extrusion cooking of oat flours. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(8), 3497-3506.
- Pei, L., Liu, W., Jiang, L., Xu, H., Liu, L., Wang, X., ... and Chen, J., 2023. Effect of high hydrostatic pressure on aroma volatile compounds and aroma precursors of Hami melon juice. *Frontiers in Nutrition*, 10, 1285590.
- Penteado, A.L., and Leitao, M.F.F., 2004. Growth of *Listeria monocytogenes* in melon, watermelon and papaya pulps. *Int. J. Food Microbiol.* 92, 89–94.
- Perez, A. G., Rios, J. J., Sanz, C., and Olias, J. M., 1992. Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(11), 2232-2235.
- Perkins-Veazie, P., and Collins, J. K., 2004. Flesh quality and lycopene stability of fresh-cut watermelon. *Postharvest Biology and Technology*, 31(2), 159-166.
- Perkins-Veazie, P., Collins, J. K., Davis, A. R., and Roberts, W., 2006. Carotenoid content of 50 watermelon cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(7), 2593-2597.

- Perkins-Veazie, P., Collins, J. K., Pair, S. D., and Roberts, W., 2001. Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(10), 983-987.
- Pico, J., Bernal, J., and Gómez, M., 2015. Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review. *Food Research International*, 75, 200-215.
- Poretta, S., Birzi, A., Ghizzoni, C., and Vicini, E., 1995. Effects of ultra high hydrostatic pressure treatments on the quality of tomato juice. *Food Chem.*, 52, 35–41
- Prost, C., Poinot, P., Rannou, C., Arvisenet, G., “Bread aroma”, (ed: Stanley P. Cauvain), *Breadmaking: Improving Quality*, 2nd edition, Cambridge: Woodhead Publishing, 523–561, (2012).
- Quek, S. Y., Chok, N. K., and Swedlund, P. 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5):386–392.
- Ramadan, M.F., 2019. Chemistry and Functionality of Fruit Oils: An Introduction, in: *Fruit Oils: Chemistry and Functionality*. Springer International Publishing, pp. 3–8. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12473-1_1
- Reed, G., 1966. *Enzymes in Food Processing* - Gerald Reed - Enzym. Food Process.
- Robinson, A. L., Adams, D. O., Boss, P. K., Heymann, H., Solomon, P. S., and Trengove, R. D., 2012. Influence of Geographic Origin on the Sensory Characteristics and Wine Composition of *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon Wines from Australia. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63(4), 467–476. <https://doi.org/10.5344/AJEV.2012.12023>
- Sabeetha, S., Amin, I., and Nisak, M.Y.B., 2017. Physico-chemical characteristics of watermelon in Malaysia (Nilai pemakanan dan ciri fiziko-kimia buah tembikai di Malaysia), *Journal of tropical agriculture and food science*, 45(2), 209-223.
- Sarry, J.E., and Günata, Z., 2004. Plant and microbial glycoside hydrolases: Volatile release from glycosidic aroma precursors. *Food Chemistry*, 87, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.003>
- Schneider, R., Baumes, R., Bayanove, C., and Razungles, A., 1998. Volatile compounds involved in the aroma of sweet fortified wines (Vins Doux Naturels) from Grenache Noir. *Journal of Agriculture and Food. Chemistry*, 46: 3230-3237.
- Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., and Baumes, R., 2001. Monoterpenic and Norisoprenoidic Glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. As Precursors of Odorants in Muscadet Wines, *Journal of Chromatography A*, 936, 145-157.

- Sereewatthanawut, I., Prapintip, S., Watchirarужи, K., Goto, M., Sasaki, M., and Shotipruk, A., 2008. Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology*, 99(3), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.03>
- Sharma, M., Adler, B.B., Harrison, M.D., and Beuchat, L.R., 2005. Thermal tolerance of acid-adapted and unadapted *Salmonella*, *Escherichia coli* O157:H7, and *Listeria monocytogenes* in cantaloupe juice and water-melon juice. *Lett. Appl. Microbiol.* 41, 448–453
- Sharma, S. K., Juyal, S., Rao, V. K., Yadav, V. K., and Dixit, A. K., 2014. Reduction of non-enzymatic browning of orange juice and semi-concentrates by removal of reaction substrate. *Journal of food science and technology*, 51, 1302-1309.
- Sherovski, P., Stefova, M., and Ristovska, N., 2018. Simultaneous RP-HPLC-dad determination of dansyl amino acids in chemically treated human hair. *Maced. Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 37, 135–144. <https://doi.org/10.20450/mjcce.2018.1594>
- Shi, J., Dai, Y., Kakuda, Y., Mittal, G., and Xue, S. J., 2008. Effect of heating and exposure to light on the stability of lycopene in tomato purée. *Food Control*, 19(5), 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.06.002>
- Song, J., and Bangerth, F., 2003. Fatty acids as precursors for aroma volatile biosynthesis in pre-climacteric and climacteric apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 30(2), 113-121.
- Stumbo, C., 2013. *Thermobacteriology in food processing*. Retrieved from [https://www.google.com/books?hl=tr&andlr=andid=U_zKBAAQAQBAJ&andpg=PP1&anddq=Stumbo,+C.+R.+\(2013\).+Thermobacteriology+in+food+processing.+Elsevier.andots=sE2hWJjKnC&andsig=TlasVNqc0S_Gp-gnSjYf8taiCe0](https://www.google.com/books?hl=tr&andlr=andid=U_zKBAAQAQBAJ&andpg=PP1&anddq=Stumbo,+C.+R.+(2013).+Thermobacteriology+in+food+processing.+Elsevier.andots=sE2hWJjKnC&andsig=TlasVNqc0S_Gp-gnSjYf8taiCe0)
- Sucan, M.K., and Russell, G.F., 2002. Effects of Processing on Tomato Bioactive Volatile Compounds. *ACS Symp. Ser.* 816, 155–172. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0816.ch012>
- Sukmanov, V., Marynin, A., Dubova, H., Bezusov, A., and Voskoboinik, V., 2016. Study of aroma formation from lipids of the fruit raw material. *Ukranian Food Journal*, 5, 629–643. <https://doi.org/10.24263/2304-974x-2016-5-4-3>
- Tadmor, Y., King, S., Levi, A., Davis, A., Meir, A., Wasserman, B., Hirschberg, J., and Lewinsohn, E., 2005. Comparative fruit colouration in watermelon and tomato, in: *Food Research International*. Elsevier, pp. 837–841. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.07.011>
- Tarazona-Díaz, M. P., Martínez-Sánchez, A., and Aguayo, E., 2017. Preservation of bioactive compounds and quality parameters of watermelon juice enriched with L-citrulline through short thermal treatment. *Journal of Food Quality*, (1), 3283054.

- Tarazona-Díaz, M.P., and Aguayo, E., 2013a. Influence of acidification, pasteurization, centrifugation and storage time and temperature on watermelon juice quality. *J. Sci. Food Agric.* 93, 3863–3869. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6332>
- Tarazona-Díaz, M.P., Alacid, F., Carrasco, M., Martínez, I., and Aguayo, E., 2013b. Watermelon juice: Potential functional drink for sore muscle relief in Athletes. *Jornal of Agriculture and Food Chemistry*, 61, 7522–7528. <https://doi.org/10.1021/jf400964r>
- Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., Muthukumarappan, K., and Cullen, P. J., 2009. Effect of sonication on orange juice quality parameters during storage. *International journal of food science and technology*, 44(3), 586-595.
- Tlili, I., Hdider, C., Lenucci, M. S., Riadh, I., Jebari, H., and Dalessandro, G., 2011. Bioactive compounds and antioxidant activities of different watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb.) Mansfeld) cultivars as affected by fruit sampling area, *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(3):307–314.
- Tressl, R., Bahri, D., and Engel, K. H., 1981. Lipid oxidation in fruits and vegetables.
- Türkyılmaz, M., Hamzaoğlu, F., Ünal, H., and Özkan, M., 2022. Influence of amino acid addition on the thermal stability of anthocyanins in pomegranate (*Punica granatum* L., cv. Hicaznar) and orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck, cv. Valencia) juice blend. *Food Chemistry*, 370, 131061.
- USFDA. U. S. Food and Drug Administration, Hazard analysis and critical control point (HACCP); Procedures for the safe and sanitary processing and importing of juice; Final rule (21 CFR 20), *Federal register*, vol. 66 (2001), 6137-6202
- Wache, Y., Lie Bosser-Deratuld, A.Ä., Lhuguenot, J.-C., and Belin, J.-M., 2003. Effect of cis/trans Isomerism of-Carotene on the Ratios of Volatile Compounds Produced during Oxidative Degradation. <https://doi.org/10.1021/jf021000g>
- Wang, Y., Li, W., Ma, Y., Zhao, X., and Zhang, C., 2018. Effect of Thermal Treatments on Quality and Aroma of Watermelon Juice. *Journal of Food Quality*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9242675>
- Wang, Y., Ma, Y., Zhao, X., and Zhang, C., 2017. Qualities and Aroma of Watermelon Juice during Storage at 4 °C 4, 572–579. <https://doi.org/10.2991/bbe-17.2017.91>
- Winterhalter, P., 1992. Oxygenated C-13 -Norisoprenoids, 98–115. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0490.ch009>
- Wolfram, M. L., Kashimura, N., and Horton, D., 1974. Factors affecting the maillard browning reaction between sugars and amino acids. Nonenzymic browning of dehydrated orange juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22(5), 796–800. <https://doi.org/10.1021/JF60195A040/ASSET/JF60195>

- Xisto, A.L.R.P., Boas, E.V. de B.V., Nunes, E.E., Federal, B.M.V.B., and Guerreiro, M.C., 2012. Volatile profile and physical, chemical, and biochemical changes in fresh cut watermelon during storage. *Food Sci. Technol.* 32, 173–178. <https://doi.org/10.1590/s0101-20612012005000020>
- Yajima, I., Sakakibara, H., Ide, J., Yanai, T., and Hayashi, K., 1985. Volatile Flavor Components of Watermelon (*Citrullus vulgaris*), *Agricultural and Biological Chemistry*, 49(11), 3145-3150.
- Yang, F., Liu, Y., Wang, B., Song, H., and Zou, T., 2021. Screening of the volatile compounds in fresh and thermally treated watermelon juice via headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography-olfactory-mass spectrometry analysis. *Lwt*, 137, 110478.
- Yang, S., L., Jaemin, L., Jaechul, L., and Jaehwan, 2007. Food Chemistry Effects of riboflavin-photosensitization on the formation of volatiles in linoleic acid model systems with sodium azide or D₂O 105, 1375–1381. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.05.002>
- Yang, X., Yang, F., Liu, Y., Li, J., and Song, H.L., 2020. Identification of Key Off-Flavor Compounds in Thermally Treated Watermelon Juice via Gas Chromatography–Olfactometry–Mass Spectrometry, Aroma Recombination, and Omission Experiments. *Foods* 9, 227. <https://doi.org/10.3390/foods9020227>
- Zappala, M., Fallico, B., Arena, E., and Verzera, A., 2005. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. *Food Control*, 16(3), 273- 277.
- Zehentbauer, G., and Grosch, W., 1998. Crust aroma of baguettes II. Dependence of the concentrations of key odorants on yeast level and dough processing. *Journal of Cereal Science*, 28(1), 93-96.
- Zeng X., Jiao D., Yu X, Chen L., Sun Y., Guo A., 2022, Effect of ultra-high pressure on the relationship between endogenous proteases and protein degradation of yesso scallop (*Mizuhopecten yessoensis*) adductor muscle during iced storage. *Food Chem X*.
- Zhang, J., Pan D., Zhou, G., 2019. The Changes of the Volatile Compounds Derived from Lipid Oxidation of Boneless Dry-Cured Hams During Processing. *Eur J Lipid Sci Technol* 121:. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900135>
- Zhang, Z., Zou, Y., Wu, T., Huang, C., Pei, K., Zhang, G., ... and Ou, S., 2016. Chlorogenic acid increased 5-hydroxymethylfurfural formation when heating fructose alone or with aspartic acid at two pH levels. *Food chemistry*, 190, 832-835.
- Zhao, W. L. P., and Gu, H., 2013. Studies on carotenoids in watermelon flesh, *Agricultural Sciences*, 4(7):13–20.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu DÜNDAR KIRIT, İlk ve Orta öğrenimini Adana’da tamamladı. 2010 yılında ÇEAŞ Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nü kazandı ve 2015 yılında bu bölümden mezun oldu. 2015 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlayarak, 2018 yılında yüksek lisans programından mezun oldu ve Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü’nde Doktora programına başladı. 2017 yılının Şubat ayından itibaren Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.





EKLER

EK A. Karpuz suyu üretim aşamalarına ait görseller



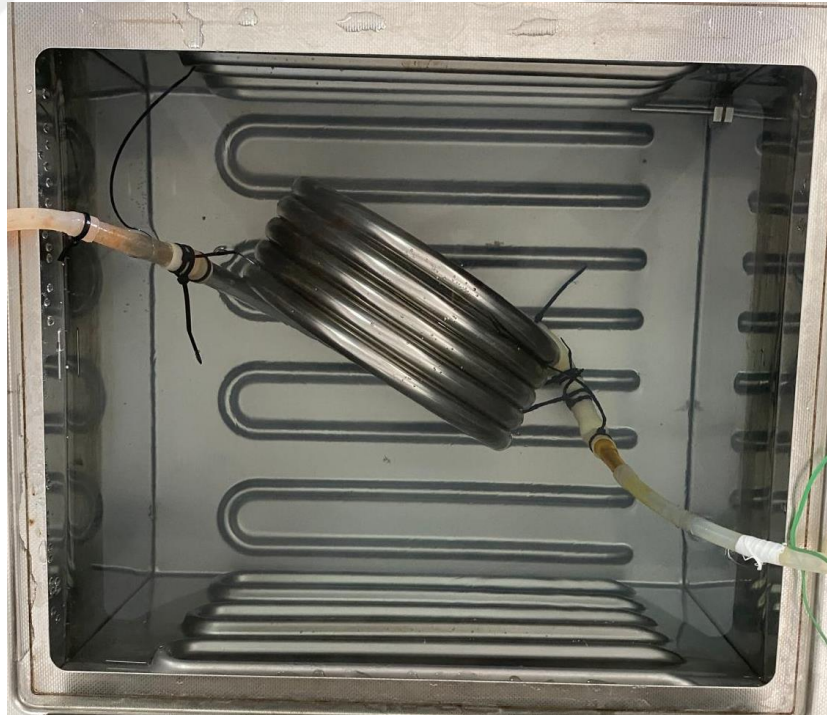
Karpuz suyu pH ayarlaması



Azot gazı altında ısıtım işlemi düzeni-1



Azot gazı altında ısıtım düzeneği-2



Sıcak su banyosu içerisindeki peristaltik boru



Reçine kolonları



Reçine uygulaması

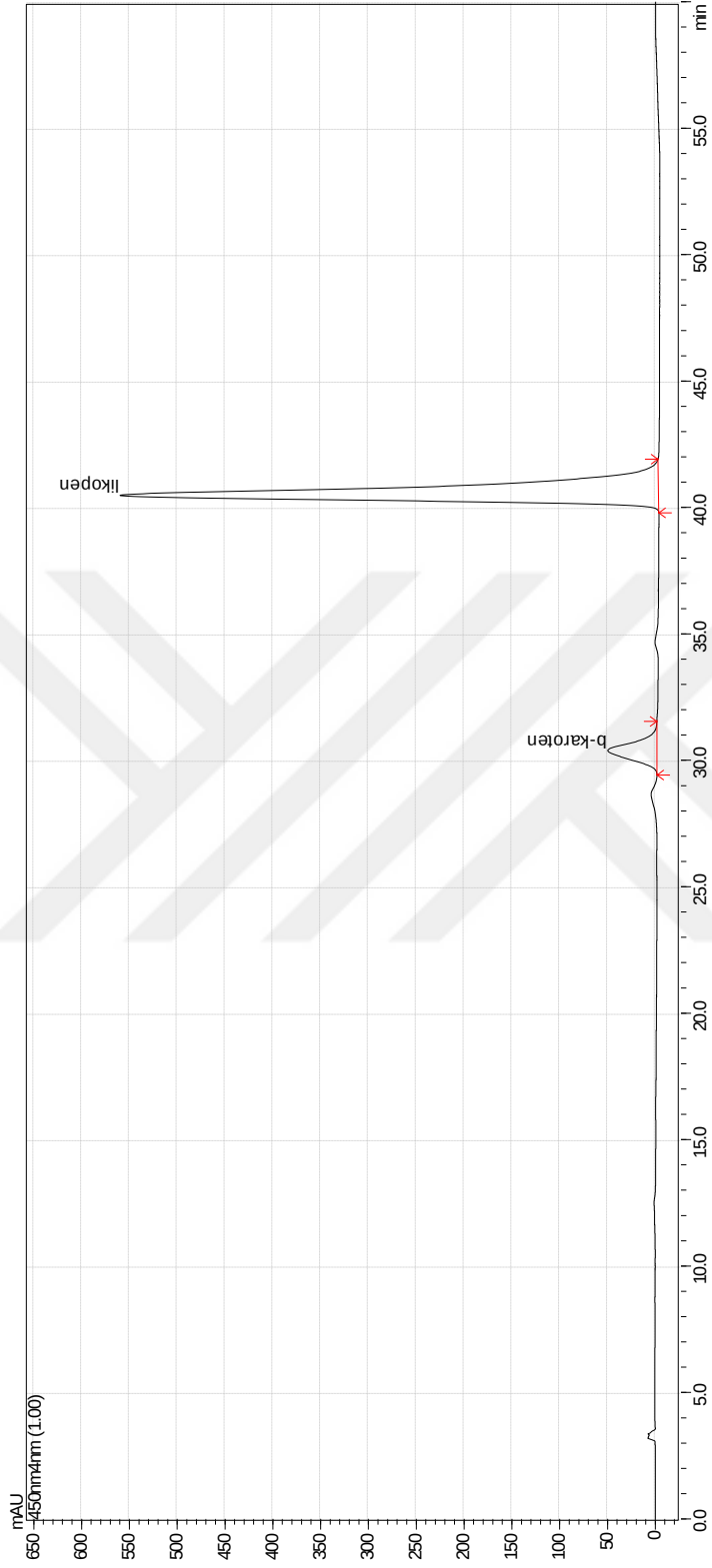


Çalışma kapsamında üretilen karpuz suları

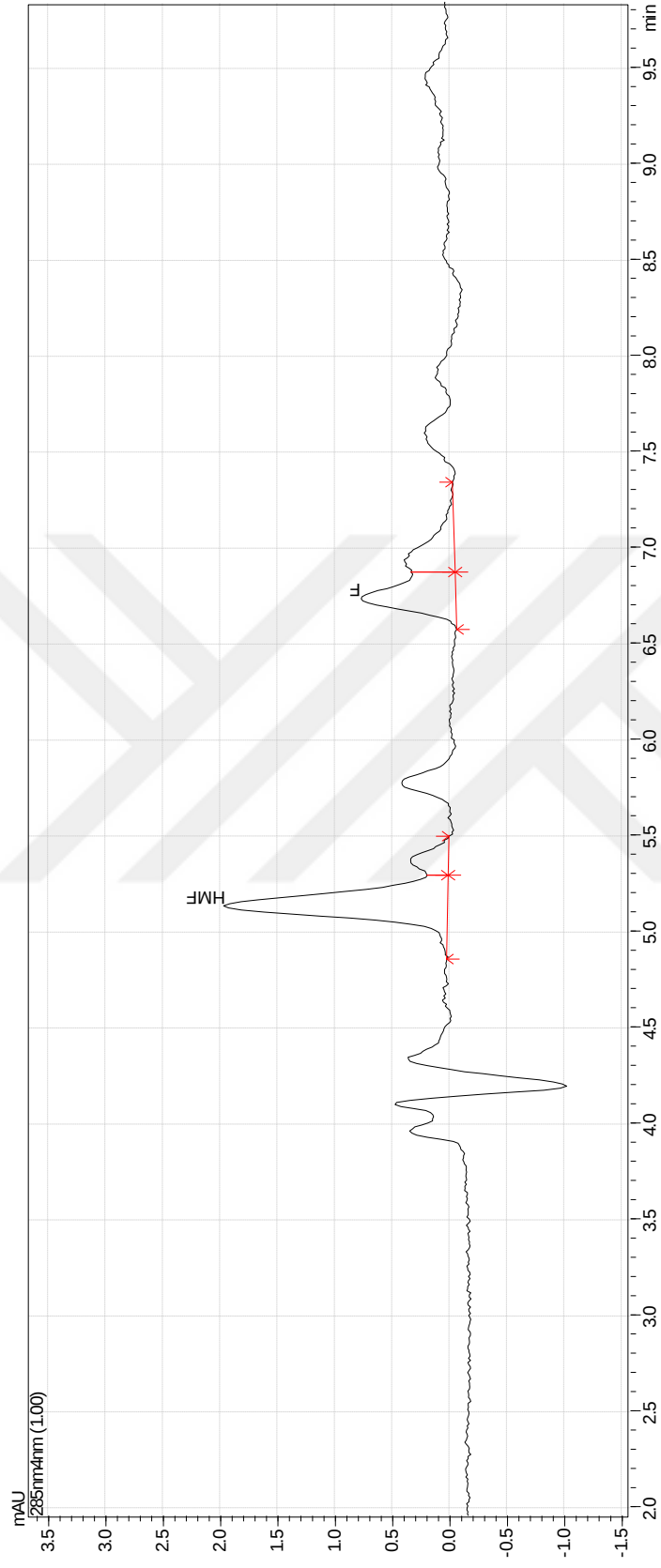


Karpuz suyu duyusal analizlerine ait görsel

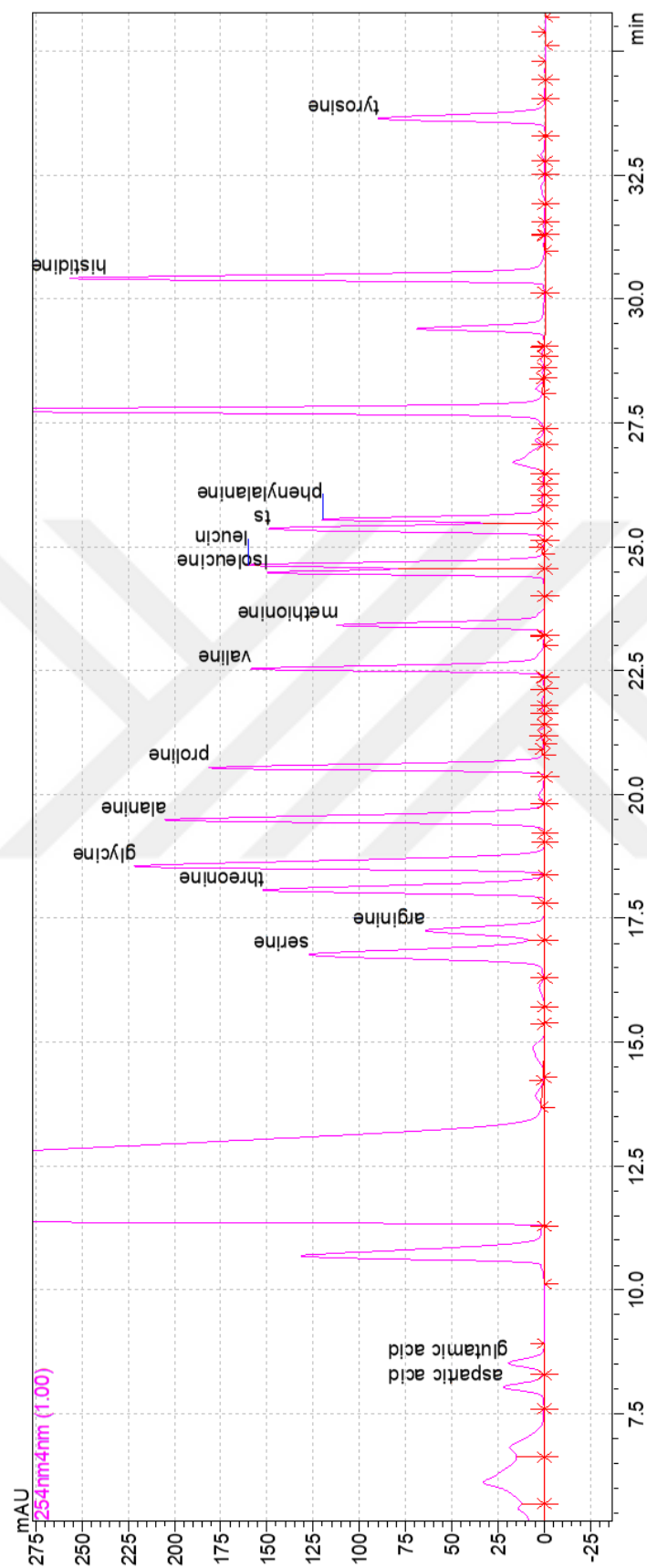
EK B. Karotenoid bileşen analizine ait HPLC kromatogramı



EK C. Hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfurala (F) ait HPLC kromatogramı

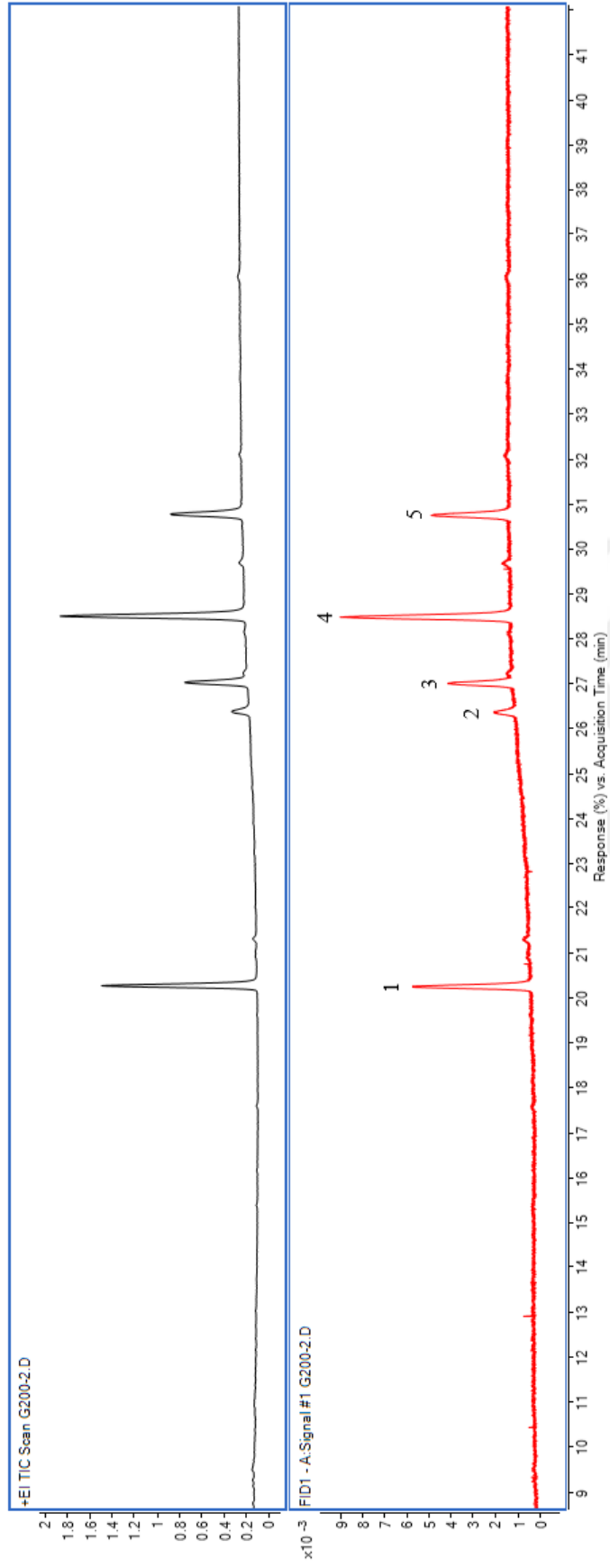


EK D. Amino asit analizine ait HPLC kromatogramı



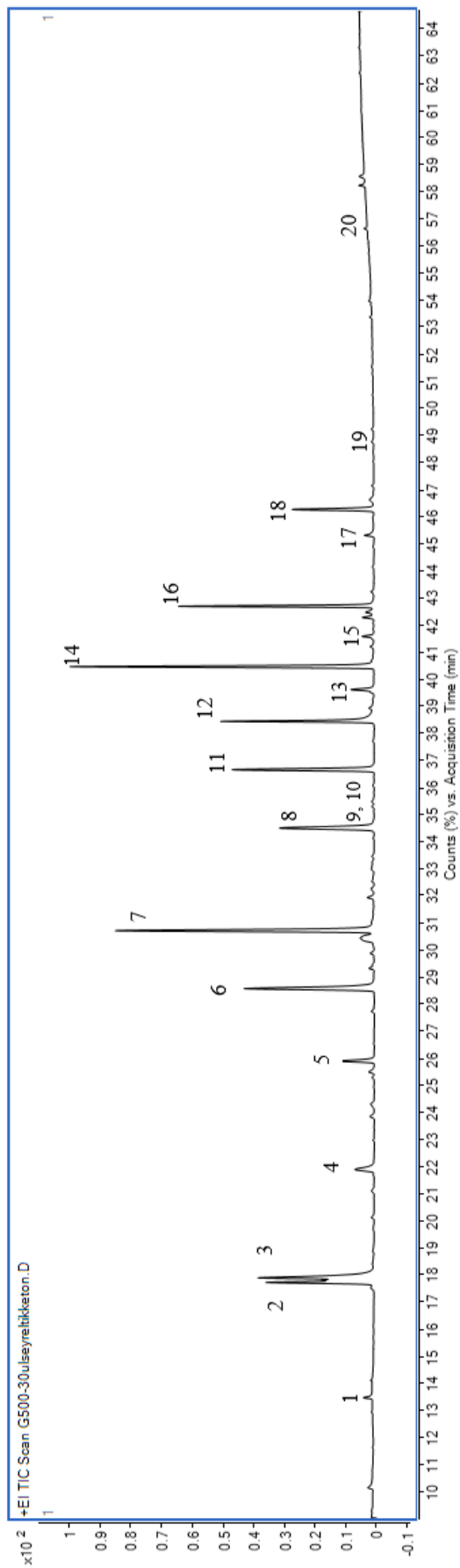
EK E. Yağ asitlerine ait GC kromatogramı

1:Palmitik asit, 2:Stearik asit, 3: Oleik asit, 4:Linoleik asit, 5:Linolenik asit.



EK F. Aroma bileşenlerine ait gaz kromatogramı

1: hekzanal, 2: 2-metil-3-Heptanon, 3: kloro-2-hidroksi-Propanoik asit, 4: 2-pentil-furan, 5: 5-Hepten-2-on, 6-metil-, 6: nonanal, 7: cis-6-nonenal, 8: trans-2-nonenal, 9: 1-oktanol, 10: 2-nonin-1-ol, 11: trans-2-nonenal 12 trans, cis-2,6-nonadienal: 13: 1-nonanol, 14: cis-3-Nonen-1-ol, 15: trans, trans-2,4-nonadienal, - 16: (trans, cis)-, 3,6-nonadien-1-ol, 17: 4-oksononanal, 18: 6,10-dimetil-(cis)-5,9-undekadien-2-on,; 19: trans-beta-ionon, 20: Heksadekanoik asit etil ester



Ek G. Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Duyusal Analiz Sonuçları

RUN	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	TA (%)	Briks	Aroma					Duyusal Analiz				
						Salatalık Çimen	Meyvemsi	Çiçeksi	Yağmsı	Pişmiş	Yeşilimsi	Renk	Koku	Tat	Genel İzlenim
K	-	-	3.81	0.404	9.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	79	15.5	3.88	0.403	9.3	2.8	3.0	2.5	3.0	4.7	3.6	3.3	3.1	3.6	3.6
2	79	1	3.87	0.397	9.2	3.0	6.6	4.8	1.6	1.7	3.3	8.0	6.8	7.5	7.2
3	79	15.5	3.86	0.433	9.2	2.8	3.0	2.5	3.0	4.7	3.6	3.3	3.1	3.6	3.6
4	79	30	3.85	0.314	8.3	3.1	2.9	2.1	2.4	5.7	3.4	3.8	3.0	3.1	3.4
5	79	15.5	3.83	0.319	8.6	2.8	3.0	2.5	3.0	4.7	3.6	3.3	3.1	3.6	3.6
6	79	1	3.85	0.376	8.4	4.4	6.6	4.8	1.6	1.7	3.3	8.0	6.8	7.5	7.2
7	63	27.7	3.86	0.326	8.9	4.0	4.7	3.5	1.5	2.6	2.7	5.6	4.9	5.4	5.8
8	60	15.5	3.97	0.391	9.1	4.3	4.9	3.3	1.1	2.2	4.0	7.2	5.7	5.2	5.5
9	63	3.3	3.85	0.332	8.6	4.1	5.8	4.2	1.6	2.4	3.0	6.0	6.1	6.3	6.3
10	95	3.3	3.85	0.378	9.1	4.7	4.7	4.3	1.3	1.8	3.6	7.7	4.9	4.7	5.0
11	79	15.5	3.85	0.303	8.4	3.7	3.0	2.5	3.0	4.7	3.6	3.3	3.1	3.6	3.6
12	79	30	3.83	0.334	8.7	3.1	2.9	2.1	2.4	5.7	3.4	3.8	3.0	3.1	3.4
13	95	27.7	3.85	0.380	8.5	2.5	1.6	1.3	3.3	6.8	2.6	3.6	2.3	2.2	2.1
14	60	15.5	3.89	0.305	8.4	4.3	4.9	3.3	1.1	2.2	4.0	7.2	5.7	5.2	5.5
15	98	15.5	3.85	0.410	8.7	2.2	1.2	1.2	4.0	7.1	1.8	3.2	2.6	2.5	2.1
16	79	15.5	3.84	0.450	8.9	3.7	3.0	2.5	3.0	4.7	3.6	3.3	3.1	3.6	3.6
17	98	15.5	3.84	0.409	9.1	2.2	1.2	1.2	4.0	7.1	1.8	3.2	2.6	2.5	2.1

EK H Optimizasyon Çalışmasında Üretilen Karpuz Sularının Renk Değerleri

Örnek	Sıcaklık	Süre	L^*	a^*	b^*
Kontrol	-	-	29.79	43.84	20.64
1	79	15.5	48.89	29.29	16.00
2	79	1.0	49.69	30.07	17.62
3	79	15.5	47.17	31.17	16.28
4	79	30.0	52.72	27.89	15.75
5	79	15.5	59.71	19.86	16.06
6	79	1.0	52.91	28.65	15.18
7	63	27.7	55.37	26.08	13.85
8	60	15.5	46.01	33.84	16.72
9	63	3.3	55.11	29.08	16.15
10	95	3.3	50.80	26.99	13.90
11	79	15.5	61.01	19.29	17.23
12	79	30.0	61.86	18.67	15.60
13	95	27.7	48.22	26.59	17.67
14	60	15.5	60.21	23.24	12.86
15	98	15.5	48.85	26.96	17.13
16	79	15.5	47.87	29.60	16.18
17	98	15.5	43.25	31.71	19.04

EK I Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Amino Asit Analizi Sonuçları (mg/100 ml)

RUN	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	serin	arjinin	treonin	glisin	alanin	prolin	valin	metiyonin	izolösin	lösin	ts	fenilalanin	histidin	tirozin
1	79	15.5	4.39	36.47	2.37	0.17	9.07	4.70	3.64	0.67	4.21	0.98	2.74	13.54	5.62	0.60
2	79	1	7.13	60.51	3.40	0.40	9.04	4.90	4.25	1.23	5.20	0.80	2.89	14.70	6.25	0.87
3	79	15.5	6.64	60.48	3.21	0.30	9.78	4.67	3.93	0.96	4.68	0.55	2.86	14.71	5.88	0.59
4	79	30	3.77	40.07	2.40	0.23	8.15	2.60	1.18	0.10	1.47	0.74	2.51	7.81	3.42	0.11
5	79	15.5	2.60	30.75	3.06	0.30	8.24	3.05	1.95	0.10	2.64	1.00	2.83	10.88	4.19	0.23
6	79	1	5.52	58.04	2.65	0.36	8.49	3.49	2.22	0.68	3.20	0.60	2.90	8.49	5.84	0.41
7	63	27.7	3.29	35.17	2.71	0.31	7.97	2.70	1.32	0.17	1.67	0.79	2.49	7.61	3.07	0.16
8	60	15.5	6.75	61.92	3.47	0.35	9.59	5.26	4.13	0.59	4.98	0.90	2.96	14.93	5.50	0.70
9	63	3.3	2.97	34.03	2.48	0.21	9.25	2.69	1.26	0.15	1.72	0.90	2.54	8.30	3.58	0.64
10	95	3.3	7.85	64.35	2.89	0.17	9.44	3.51	2.69	0.34	3.92	0.75	2.99	11.59	5.26	0.44
11	79	15.5	2.78	25.58	4.21	0.30	9.87	2.99	1.82	0.10	2.70	0.61	2.49	10.68	3.65	0.35
12	79	30	1.84	25.83	3.09	0.28	8.79	3.00	1.87	0.13	2.59	0.64	2.62	10.41	4.09	0.26
13	95	27.7	5.43	50.67	2.61	0.16	7.97	2.50	2.14	0.43	3.27	0.73	2.67	8.27	4.74	0.39
14	60	15.5	2.81	32.64	3.56	0.41	8.92	2.83	1.16	0.22	1.78	0.81	2.23	7.63	3.03	0.34
15	98	15.5	6.05	55.12	4.08	0.51	9.61	3.13	2.23	0.80	3.52	0.74	2.68	9.42	5.23	0.40
16	79	15.5	5.06	58.73	2.75	0.28	7.66	3.24	2.08	0.34	2.95	0.76	2.68	8.37	5.75	0.30
17	98	15.5	6.86	65.81	2.94	0.13	9.57	3.59	2.73	1.79	4.12	0.76	2.86	11.42	3.83	0.42

EK J Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Yağ Asidi Analizi Sonuçları (mA)

RUN	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Oleik asit	Linoleik asit	Linolenik asit
1	79	15.5	12156	198254	38726
2	79	1	13889	92168	21015
3	79	15.5	9186	96535	37383
4	79	30	7240	94528	23840
5	79	15.5	12218	102192	34875
6	79	1	6808	89187	18278
7	63	27.7	7970	57626	12395
8	60	15.5	14294	123371	24247
9	63	3.3	6272	26911	12911
10	95	3.3	10993	90189	26876
11	79	15.5	8675	90129	32421
12	79	30	16970	117301	25844
13	95	27.7	13002	107709	37298
14	60	15.5	5367	70718	19880
15	98	15.5	14389	102160	40678
16	79	15.5	11299	94317	36886
17	98	15.5	14389	102160	40678

EK K Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Furfural ve Karotenoid Bileşiklerine Ait Sonuçlar (mg/L)

RUN	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	HMF	furfural	β -karoten	likopen
1	79	15.5	0.004296	0.021488	0.57	5.8
2	79	1	0.002616	0.014072	0.58	15
3	79	15.5	0.004184	0.014232	0.19	6
4	79	30	0.004928	0.005904	1.79	5
5	79	15.5	0.004064	0.007512	0.13	5.9
6	79	1	0.001128	0.003832	0.61	8.5
7	63	27.7	0.002104	0.005272	1.39	9.6
8	60	15.5	0.001456	0.019288	0.98	18.7
9	63	3.3	0.000608	0.006552	1.46	10.4
10	95	3.3	0.002624	0.0062	0.68	11.3
11	79	15.5	0.003928	0.006528	1.28	5.5
12	79	30	0.003824	0.000696	1.89	5.1
13	95	27.7	0.060288	0.007168	0.44	8.8
14	60	15.5	0.001576	0.005576	1.36	7.1
15	98	15.5	0.037024	0.007504	0.57	10.6
16	79	15.5	0.02996	0.006304	0.41	6.9
17	98	15.5	0.039552	0.00904	0.51	10.9

EK L Optimizasyon Çalışmasında Elde Edilen Aroma Analizi Sonuçları

RU N	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	trans-2- onenal	Trans,cis-2,6- nonadienal	Trans,cis-3,6-nonadien-1- ol	Trans-2- dekenal	Heksana I	Dimetil disülfid	6-metil-5-hepten-2- on
1	79	15.5	1,3473	2,8517	1,0785	0,0599	0,3796	0,0341	0,0830
2	79	1	5,6317	4,7741	1,2452	0,0864	0,5539	0,0213	0,2736
3	79	15.5	1,1588	3,3225	2,9895	0,2738	0,3843	0,0000	0,3145
4	79	30	2,5162	1,1185	0,4540	0,3086	0,2661	0,0696	0,5255
5	79	15.5	3,5958	0,7838	1,2142	0,0000	0,1262	0,0479	0,4092
6	79	1	2,4723	1,7104	2,4469	0,4752	0,7116	0,0499	1,8605
7	63	27.7	1,8552	0,6796	1,7214	0,8408	0,7420	0,0413	2,5160
8	60	15.5	2,1214	1,1123	0,9869	0,0923	0,4500	0,0247	0,1092
9	63	3.3	9,0012	2,5110	3,5519	0,3222	1,7402	0,0628	4,2257
10	95	3.3	11,1847	8,6322	3,3556	1,6395	4,8435	0,4372	4,5424
11	79	15.5	1,4619	1,2041	0,9483	0,0000	0,2048	0,0724	0,1941
12	79	30	0,9417	0,2209	0,3174	0,0736	0,2911	0,0101	0,1531
13	95	27.7	0,6429	0,6574	0,4062	0,0000	0,1035	0,0481	0,3991
14	60	15.5	1,9928	0,5400	0,5846	0,1665	2,0810	0,0177	0,8641
15	98	15.5	1,1514	0,9716	0,4281	0,1325	0,2382	0,0492	0,6584
16	79	15.5	0,7740	0,4381	0,2876	0,0000	0,3353	0,0355	0,5578
17	98	15.5	0,9548	0,5742	0,2593	0,0761	0,1929	0,0308	1,0622

EK M. Optimizasyon çalışmasında elde edilen kalite özelliklerine uygulanan Pearson korelasyon testi sonuçları*

	Koku	Genel İzlenim
	Pearson Korelasyonu	Pearson Korelasyonu
HMF	-0.576	-0.679
Furfural	0.055	0.037
Serin	0.136	0.033
Arjinin	0.142	0.037
Treonin	-0.033	-0.105
Glisin	0.321	0.287
Alanin	0.069	-0.028
Prolin	0.264	0.247
Valin	0.121	0.093
Metiyonin	-0.003	-0.106
izolösin	0.060	-0.003
lösin	0.500	0.469
TS	0.103	0.075
Fenilalanin	0.063	0.057
Histidin	0.134	0.128
Tirozin	0.466	0.393
β -karoten	0.167	0.193
Likopen	0.539	0.408
Toplamaa	0.156	0.062
Nonanal	0.524	0.504
Nonadienal	0.346	0.348
Nonadienol	0.506	0.547
Oleik asit	-0.390	-0.443
Linoleik asit	-0.416	-0.402
Linolenik asit	-0.455	-0.483

*Mavi renk negatif, kırmızı renk pozitif korelasyonu, renk yoğunluğunun artışı korelasyonun artışı göstermektedir.

EK O. Farklı uygulamalarla üretilen karpuz sularına ait duyusal analiz sonuçları

	Genel							
	Koku	izlenim	Renk	Salatalık	Çimen	Meyvemsi	Çiçeksi	Yağimsı
KT	7.1	6.7	8.3	6.8	2.5	6.5	2.6	1.2
KI	5.5	5.6	7.3	4.4	2.4	6.1	2.8	2.9
G1	5.2	4.7	4.6	5.6	3.4	5.3	2.3	2.2
G2	4.4	4.2	4.9	4.3	2.5	4.4	2.8	2.6
Q1	4.4	5.5	5.7	5.2	3.2	5.3	2.1	1.6
Q2	4.9	4.6	4.8	5.2	3.5	5.7	3.1	2.4
A	3.7	3.9	5.0	5.4	2.2	4.5	2.1	1.9
R3	3.6	4.0	3.9	5.1	3.9	5.0	2.8	2.3

EK P. Farklı üretim uygulamaları ile üretilen karpuz sularında belirlenen aroma maddeleri

No	Koku tanımlayıcıları	RT	RI	OT (µg/kg)	Aroma maddeleri	Uygulamalar									
						KT	KI	R1	R2	R3	G1	G2	Q1	Q2	A
Aldehitler															
8	Mumsu, narenciye	23.80073	1325	0.7 ^[7]	Oktanal	0.155±0.06	0.081±0.01	0.050±0.01	0.042±0.01	0.069±0.02	0.087±0.01	0.102±0.01	0.078±0.01	0.091±0.03	0.069±0.01
1.0 ^[8]															
1436															
28.51257															
5.499±1.85															
4.798±0.24															
7.009±0.16															
5.743±0.68															
2.785±0.61															
1.159±0.22															
2.404±0.23															
5.740±0.39															
3.136±0.41															
Nonanal															

17	16	15	14	13	12	Alkoller				11	10	9
taze, bitkisel	Yeşil, taze biçilmiş çimen	Çimen, taze	Yeşil, bitkisel, hafif metalik	Yağlı, çimen	Çimen, taze, yeşil					-	Mumsu, narenciye	Yeşil, yağmsı, bitkisel
41.5118	40.38893	39.5474	35.39767	35.21947	26.47437					45.23485	32.90505	29.81405
1753	1721	1697	1599	1595	1386					1867	1541	1468
				14,2 ^[13]	4,0 ^[12]					0.5 ^[11]	0.18 ^[10]	0.12 ^[9]
(6(E))-Nonen-1-ol	cis-3-Nonen-1-ol	1-Nonanol	2-Nonin-1-ol	1-Oktanol	1-Hekzanol					4-Okzononanal	Dekanal	(E)-2-Oktenal
1.079±0.18	2.324±0.58	3.518±0.21	2.684±0.56	2.064±0.58	0.121±0.01					0.841±0.14	0.094±0.02	0.138±0.05
1.257±0.41	3.554±0.89	1.520±0.48	0.115±0.00	0.146±0.03	0.144±0.01					0.139±0.02	0.154±0.02	0.147±0.03
0.274±0.01	0.759±0.03	0.318±0.03	nd	0.038±0.00	0.075±0.01					0.084±0.01	0.130±0.00	0.081±0.01
0.032±0.01	0.095±0.03	0.052±0.01	nd	nd	0.008±0.00					0.004±0.00	0.087±0.01	0.060±0.02
0.458±0.03	1.443±0.13	0.455±0.04	nd	0.063±0.00	0.086±0.01					0.128±0.01	0.192±0.01	0.112±0.01
1.252±0.15	3.691±0.39	1.579±0.16	0.158±0.01	0.137±0.02	0.131±0.02					0.195±0.04	0.115±0.01	0.127±0.01
1.502±0.06	4.590±0.31	2.007±0.09	0.047±0.01	0.169±0.01	0.144±0.01					0.260±0.02	0.152±0.01	0.151±0.01
1.308±0.18	3.623±0.49	1.625±0.29	0.055±0.01	0.130±0.01	0.134±0.02					0.176±0.03	0.112±0.02	0.132±0.01
1.213±0.40	3.462±0.88	1.612±0.21	0.060±0.01	0.134±0.02	0.132±0.02					0.182±0.02	0.124±0.02	0.136±0.03
0.458±0.08	1.443±0.40	0.455±0.15	nd	0.063±0.01	0.170±0.03					0.128±0.01	0.192±0.02	0.112±0.02

Diğer					
22	Çiçeksi, odunsu	48.68778	21.0503	18	Soğan benzeri
21	meyvemsi, ferahlatıcı	25.83588	1265	19	Mumsu, hafif tatlı
20	Yeşil	1372			
19					
18					
17	(E)-beta-iyonon	0.125±0.02	0.062±0.01	16	Dimetil trisülfid
16	6-metil-5-Hepten-2-on	0.486±0.03	0.119±0.01	15	0.031±0.02
15		0.716±0.10	0.483±0.05	14	0.044±0.03
14		0.559±0.04	0.172±0.03	13	0.079±0.01
13		0.594±0.08	0.069±0.01	12	0.004±0.00
12		0.580±0.09	0.162±0.03	11	0.063±0.01
11		0.937±0.02	0.431±0.07	10	0.082±0.02
10		1.198±0.03	0.495±0.01	9	0.099±0.02
9		1.037±0.03	0.339±0.01	8	0.156±0.03
8		1.185±0.03	0.349±0.02	7	0.084±0.01
7		0.580±0.04	0.162±0.02	6	0.063±0.02

RT Alıkonma Süresini, RI Hesaplanan Kovats İndeksini, OT Koku Algılama Eşiğini (suda), KT işlenmemiş kontrolü, KI ısıtılmış işlem uygulanan kontrolü ve R1, R2 ve R3 sırasıyla LX100, LSF90 ve Dowex reçinelerinden geçtikten sonra ısıtılmış işlem uygulanan örnekleri temsil etmektedir.

1. Shimoda, M., Shigematsu, H., Shiratsuchi, H., and Osajima, Y., 1995. Comparison of the odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(6), 1616–1620.
2. Mulders, J. E., 1973. European Food Research and Technology. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 151, 310–317.
3. Karagül-Yüceer, Y., Vlahovich, K. N., Drake, M. A., ve Cadwallader, K. R., 2003. European Food Research and Technology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6797–6801.
4. Larsen, M., and Poll, L., 1990. European Food Research and Technology. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 191, 129–131.
5. Blank, I., Sen, A., and Grosch, W., 1992. European Food Research and Technology. *Food Chemistry*, 43, 337–343.
6. Guadagni, D. G., Buttery, R. G., and Harris, J., 1966. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 17, 142.
7. Buttery, R. G., and Ling, L. C., 1995. European Food Research and Technology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1878–1882.
8. Patton, S., 1964. European Food Research and Technology. *Food Science*, 29, 679–680.
9. Schnabel, K.-O., Belitz, H.-D., and von Ranson, C., 1988. European Food Research and Technology. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 187, 215–223.

10. Buttery, R. G., Black, D. R., Guadagni, D. G., Ling, L. C., Conolly, G., and Teranishi, R., 1974. European Food Research and Technology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22, 773–777.
11. Amore, J. E., and Ventstrom, D., 1966. European Food Research and Technology. *Journal of Food Science*, 31, 118–128.
12. Pyysalo, T., Suihko, M., and Honkanen, E., 1977. European Food Research and Technology. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 10, 36–39.
13. Adedeji, Hartman, Rosen, and Ho. 1991. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 1494–1497.
14. Moio, L., Langlois, D., Etievant, P., and Addeo, F., 1993. *Italian Journal of Food Science*, 3, 227–237.
15. Patton, S., 1964. *Food Science*, 29, 679–680.

