

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PORTAKAL SUYUNDA AMBERLİTE İLE ACILIĞIN
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşen NAS

(Y1413.040012)

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Gıda Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ

Aralık, 2016



T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

Yüksek Lisans Tez Onay Belgesi

Enstitümüz Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı Y1413.040012 numaralı öğrencisi **Gülşen NAS**'ın "**PORTAKAL SUYUNDA AMBERLITE İLE ACILIĞIN GİDERİLMESİ**" adlı tez çalışması Enstitümüz Yönetim Kurulunun 20.12.2016 tarih ve 2016/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **Başarılı** ile Tezli Yüksek Lisans tezi olarak **Kabul** edilmiştir.

Öğretim Üyesi Adı Soyadı

İmzası

Tez Savunma Tarihi :27/12/2016

1)Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ

2) Jüri Üyesi : Doç. Dr. Filiz ALTAY

3) Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYSAL

Not: Öğrencinin Tez savunmasında **Başarılı** olması halinde bu form **imzalanacaktır**. Aksi halde geçersizdir.

YEMİN METNİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Portakal Suyunda Amberlite ile Acılığın Giderilmesi” adlı çalışmanın baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. (27/12/2016)

Gülşen NAS

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bendenengin bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen en başta değerli tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Şükrü Karataş olmak üzere tüm hocalarıma, bu proje süresince büyük bir sabırla beni destekleyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Zeynep Tacer Caba ve Arş. Gör. Burcu Marangoz'a, tez çalışmamın tüm sürecinde desteğini benden hiç esirgemeyen arkadaşlarım Çiğdem Sökmen'e, Arş. Gör. Zeynep Hazal Tekin'e ve diğer arkadaşlarıma, son olarak da tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini bir an olsun esirgemeyen, varlıklarıyla beni onurlandıran, her zaman yanımda olan değerli aile bireylerime teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Aralık, 2016

Gülşen NAS

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	xi
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Turunçgiller	3
2.2 Portakal Suyunda Kalite Kriterleri	3
2.2.1 Renk ve görünüş.....	4
2.2.2 Bulanıklık ve stabilite	5
2.2.3 Lezzet ve tat	6
2.3 Portakal Suyunda Acılık Etmenleri	7
2.3.1 Flavonoidler ve limonoidler	7
2.3.1.1 Limonin	9
2.3.2 Kabuk yağı	11
2.4 Portakal Sularında Acılık Tayin Yöntemleri.....	12
2.4.1 Fizikokimyasal yöntemler.....	12
2.4.2 Biyoteknolojik yöntemler.....	15
3 MATERYAL VE METOT.....	19
3.1 Materyal.....	19
3.2 Kullanılan Malzemeler ve Metodlar.....	19
3.2.1 Kullanılan malzemeler	19
3.2.2 Metodlar	20
3.2.2.1 Portakal suyunun hazırlanması	20
3.2.2.2 Limonin miktarının belirlenmesi.....	22
3.2.2.3 Duyusal ve kimyasal analizler	23
3.2.2.4 Kinetik değerlerinin hesaplanması.....	24
4 BULGULAR.....	27
4.1 Limonin Çözeltisinin Regrasyon ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	27
4.2 Amberlite'ten Geçirilmiş Portakal Suyunun Limonin Miktarı	27
4.3 Limonin Miktarının Kinetik Değerlerinin Değerlendirilmesi	33
4.4 Q ₁₀ Değeri Sonuçları	35
4.5 Duyusal Analiz Sonuçları.....	36
5 TARTIŞMA ve SONUÇ	39
KAYNAKLAR	43
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

dk	: Dakika
µl	: Mikrolitre
pH	: Asitlik değeri
gr	: Gram
L	: Litre
mg	: Miligram
µm	: Mikrometre
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
° C	: Derece Santigrat
LAHL	: Limonat-A-Halka Laktonu
LG	: 17-β-d-glukopranosid
Rpm	: Revolution Per Minute
PE	: Pektinesteraz
ppm	: Parts per million
SÇKM	: Suda Çözünür Kuru Madde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Portakal Suyu ve Kabuğunda bulunan karotenoidler	5
Çizelge 2.2: Turunçgil sularında acılığın giderilmesi amacı ile kullanılan bazı adsorbantlar ve etki gösterdikleri acılık etmenleri	13
Çizelge 2.3: Limonoidlerin Parçalanmasını Sağlayan Bakteriler ve Oluşan Ürünler	16
Çizelge 4.1: Portakal Suyunun Adsorbent ile Limonin Acılığının Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklarda I. Denemede Gerçekleştirilen Analiz Sonuçları	28
Çizelge 4.2: Adsorbent Kullanılarak Portakal Suyunda Limonin Acılığının Giderilmesi İşleminde Farklı Sıcaklıklarda II. Denemede Yapılan Çalışmanın Sonuçları	29
Çizelge 4.3: Portakal Suyunda Acılığa Sebep Olan Limoninin Adsorbent ile Giderilmesinde I. Denemede Yapılan Suda Çözünür Kuru Madde Analiz Sonuçları.....	31
Çizelge 4.4: Adsorbent Kullanılarak Portakal Sularında Limonin Acılığının Giderilmesinde II. Denemeye Ait Suda Çözünür Kuru Madde Analiz Sonuçları.....	31
Çizelge 4.5: Portakal Suyunda Adsorbent ile Limonin Acılığının Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve I. Denemeye Ait Titrasyon Asitliği Analiz Sonuçları.....	32
Çizelge 4.6: Portakal Suyunun Adsorbent Kullanılarak Limonin Acılığının Giderilmesi İşleminde Farklı Sıcaklıklara ve II. Denemeye Ait Titrasyon Asitliği Analiz Sonuçları.....	32
Çizelge 4.7: Limonin Acılığının Portakal Suyunda Adsorbent uygulaması ile Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve I. Denemeye Ait pH Sonuçları ...	33
Çizelge 4.8: Portakal Suyunda Acılık Etmeni Olan Limoninin Adsorbent Yardımı ile Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve II. Denemeye Ait pH Sonuçları..	33
Çizelge 4.9: Portakal Suyunun I. Denemede Farklı Sıcaklıklara İlişkin Arrhenius Grafiği İçin Verileri.....	34
Çizelge 4.10: Portakal Suyunun II. Denemede Farklı Sıcaklıklara İlişkin Arrhenius Grafiği İçin Verileri.....	34
Çizelge 4.11: Farklı Sıcaklık ve Farklı Zamanlarda Elde Edilen Portakal Sularının Limonin Miktarlarına Ait Kinetik Veriler.....	35
Çizelge 4.12: Acılığı Giderilmiş ve Acılığı Giderilmemiş Portakal Sularında Yapılan Duyusal Analiz Sonuçları.....	36

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Turunçgil limonoidlerinin kimyasal yapıları (Maier ve ark., 1977).....	9
Şekil 2.2: Limoninin oluşum mekanizma (Canovas ve ark., 1997).....	10
Şekil 2.3: Limoninin Acılığa Sebep Olmayan Metabolitlerine Parçalanma Mekanizmaları.....	17
Şekil 3.1: Washington (navel) Portakalı.....	19
Şekil 3.2: HPLC Analizinde Kullanılan Şırınga Filtreleri.....	21
Şekil 3.3: Adsorbent Uygulaması İle Portakal Suyunda Limonin Acılığının Giderilmesi İçin Kurulan Sistem.....	22
Şekil 3.4: Agilent Technologies 1200 Series Marka HPLC.....	23
Şekil 4.1: Hazırlanan Limonin Çözeltisinin Regresyon Eğrisi ve Regresyon Denklemi.....	27
Şekil 4.2: I. Denemede Acılığ Giderilmiş Portakal Suyunun % Azalma Grafiği	29
Şekil 4.3 : II. Denemede Acılığ Giderilmiş Portakal Suyunun % Azalma Grafiği ..	30
Şekil 4.4: I. Denemede Limonin Acılığ Giderilen Portakal Sularının Arrhenius Grafiği.....	34
Şekil 4.5: II. Denemede Limonin Acılığ Giderilmiş Portakal Sularının Arrhenius Grafiği.....	35
EK A: Limonin Standartının 5 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	53
EK B: Limonin Standartının 10 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	54
EK C: Limonin Standartının 15 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	55
EK D: Limonin Standartının 20 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	56
EK E: Limonin Standartının 25 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	57
EK F: Limonin Standartının 30 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	58
EK G: Limonin Standartının 35 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	59
EK H: Limonin Standartının 40 ppm'lik Kromotogram Sonucu.....	60
EK I: I. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	61
EK J: I. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	62
EK K: I Denemede Amberlite ile 50°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	63
EK L: I. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	64
EK M: II. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	65
EK N: II. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	66
EK O: II. Denemede Amberlite ile 50°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	67
EK P: II. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu.....	68

EK R: I. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu	69
EK S: I. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu.....	70
EK T: I. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu	71
EK U: I. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu	72
EK V: II. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu.....	73
EK W: II. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu.....	74
EK X: II. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu.....	75
EK Y: II. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu.....	76
EK Z: Duyusal Değerlendirme Formu	77

PORTAKAL SUYUNDA AMBERLİTE İLE ACILIĞIN GİDERİLMESİ

ÖZET

Turunçgillerden elde edilen meyve sularında özellikle portakal suyunda, limoninden kaynaklı acılık oluşmakta ve bu acılık sektöründe önemli bir sorun teşkil etmektedir. Limonin, portakal suyunda acılığa sebep olan bileşen olarak bilinmekte ve bu acılık, portakal sularının duyuşal özelliklerini etkileyerek tüketicinin tercihini olumsuz yönde değiştirmektedir.

Washington (navel) portakallarından elde edilen portakal sularının acılığına sebep olan, meyvede bulunan limonoat A halkası laktondur. Portakalların sıkılmasıyla meyvede bulunan acı olmayan limonoat A-halkası lakton form değiştirerek limonine (Limonin A, D dilakton) dönüşür. Bu dönüşüm aynı zamanda portakal suyuna ısı işlem uygulanınca da meydana gelir.

Bu çalışmada “Amberlite XAD-7HP” adsorbent maddesi kullanılarak Washington (navel) cinsi portakallardan elde edilen portakal sularında limoninden kaynaklı acılığın giderilmesi için denemeler yapıldı ve bu esnada portakal suyunun bazı kimyasal özellikleri (pH, titrasyon asitliği, briks) üzerindeki değişimlere bakıldı. Bu adsorbentin acılığı başarılı bir şekilde giderildiği tespit edildi. Limoninden kaynaklı acılığın I. denemede 30 °C’de %90, II. denemede 40°C’de %96 oranında azalttığı gözlemlendi. Elde edilen bu bulgulara göre portakal suyunda amberlite reçinesi kullanılarak limonin acılığının azaltıldığı sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: *Washington (navel), acılık giderme, limonin, portakal suyu, amberlite*

REMOVAL OF BITTERNESS BY USING OF AMBERLITE IN ORANGE JUICES

ABSTRACT

The bitterness due to limonine in citrus juices, especially orange juice, is constituted as an important problem in food industry. Limonine is known as a bitter component and the bitterness changes the consumer opinion negatively by affecting organoleptic properties of orange juices.

Limonate A-ring lactone found in the the citrus fruit is reason of the bitter flavor in the orange juice produced from Washington (navel) orange. The nonbitter limonate A-ring lactone is converted to limonine (Limonine A, D dilaktone) by changing the form when squeezing orange fruits.

In this study, the removal of bitterness in Washington (navel) orange juice due to limonene was examined by using “Amberlite XAD-7HP” adsorbent. In the meanwhile, the changes on some chemical properties of orange juices such as (pH, titratable acidity, brix) were investigated. It had been determined that the adsorbent was successfully removed the bitterness in Washington navel orange juice. The results showed that bitterness caused from limonene was decreased as 90% at 30°C (first trial) and 96% at 40°C (second trial). According to obtained results, the bitterness of orange juice caused from limonene was decreased by using Amberlite XAD-7HP polymeric resin.

Key Words: *Washington (navel), removal bitterness, limonine, amberlite*

1 GİRİŞ

Dünyadaki turunçgil üretimi 2004 yılından itibaren yaklaşık olarak 108,1 milyon ton olduğu bildirilmekte ve turunçgiller içerisinde %58,28 oran payı ile portakal, 63 milyon ton miktarında üretilmektedir. Food Agriculture Organization (FAO) tarafından yapılan araştırmada; portakaldan sonra sırası ile; mandarin %20,54, limon %11,22, altıntop %4,51 ve diğer turunçgil çeşitleri %5,45 oranlarında üretildiği belirlenmiştir (FAO, 2003).

Türkiye’de ise; turunçgil üretim miktarı 2,41 milyon ton olup, dünya üretiminin %2,33’ünü oluşturmakta (FAO, 2005) ve 1,22 milyon ton ile portakal tüm üretimin yaklaşık yarısını (%50,60) kapsamaktadır. Diğer kısmını ise sırası ile; limon %22,20, mandarin %21,78, altıntop %5,39 ve diğer turunçgil çeşitleri %0,03 olarak sıralanmaktadır (FAO, 2005). Ülkemizdeki portakalların ortalama %50’ den fazlasını göbekli navel portakallar (Washington ve Thompson (navel) vb.), %10’unu Yafa portakal, %35-40 kadarını da diğer portakallar (yerli portakallar, Valensiya vs.) oluşturmaktadır (DİE, 2003; Altan, 1991).

Normal portakallar, göbekli portakal, kan portakalı ve şeker portakalları olmak üzere 4 grupta toplanan portakal çeşitleri ticari açıdan öneme sahiptir ve 100’ den fazla çeşidi tanımlanmıştır (Altan, 1991; Köksal, 1992; Kimball, 1999). Renk, askorbik asit içeriği, tat dengesi (kurumadde/asit oranı), acılık maddesi (limonoidler, flavonoidler), esansiyel yağ içeriği, çöken pulp miktarı ve bulanıklık gibi etmenler, portakallarda meyve suyunun nitelikleri açısından önemi olan özelliklerdir (Altan, 1983a, Altan, 1983b; Karabacak, 1995; Altan, 1991).

Bir limonoid olan limonin, Washington (navel) portakallarında, altıntoplarda, limonda ve bu meyvelerden üretilen meyve sularında farklı miktarlarda gözlemlenen, turunçgillerdeki tripenoid metabolizmasının ara ürünlerinden biridir (Altan, 1983b; Ting ve Attaway, 1971).

Limonin acılığı, 4-6 mg/L civarında portakal sularında algılanırken, 12-15 mg/L'den sonra hoş olmayan güçlü bir acılığa sebep olmakta ve Washington (navel) portakallarında meyve suyu yapımında, bu acılık önemli bir sorun teşkil etmektedir (Altan, 1983b; Chandler ve Nicol, 1975; Ting ve Attaway, 1971).

Tüketime sunulan özellikle portakal suyu olmak üzere tüm turunçgil sularında; acılığa sebep olan limoninin giderilmesi amacı ile, biyokimyasal, fizikokimyasal, kimyasal ve mikrobiyolojik yöntemlerle çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir (Manlan ve ark., 1990; Norman ve ark., 1990; Puri ve ark., 1996; Premi ve Hegde, 1998; Hernandez ve ark., 1992; Canovas ve ark., 1997; Canovas ve ark., 1998; Soares ve Hotchkiss, 1998, Braddock ve Cadwallader, 1992; Couture ve Rouseff, 1992).

Yapılan bu çalışmada, üstün niteliklere sahip olan ve ülkemiz üretiminin yarısından fazlasını oluşturan portakal meyvesinin, limonin acılığı sebebiyle meyve suyunda sorun oluşturan Washington (navel) portakallarında, limoninden kaynaklanan acılığın, Amberlite XAD-7HP'nin sahip olduğu alifatik yapısı sayesinde iyi bir adsorbent olduğu düşünüldü ve bu reçinenin seçilmesi uygun görülerek acılığın giderilmesi için çalışılarak, bu işlem esnasında portakal suyunda meydana gelen tat, aroma, pH, titrasyon asitliği, limonin miktarı gibi kalitatif özelliklerinin değişiminin portakal suyuna etkileri araştırılarak literatürlere katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Turunçgiller

Günümüzde en çok üretimi yapılan meyvelerden olan turunçgiller genel olarak Güneydoğu Asya Bölgesi'nde yetişmekte olduğu ve ağaç kavunu (*Citrus medica L.*), mandarin (*C. reticulata blanco*), şadok (*Citrus maxima L. osbeck*) olmak üzere üç temel türden ve aynı zamanda bu türler arasındaki etkileşimler ile oluştuğu belirlenmiştir (Barrett ve Rhodes 1976; FAO, 2011; Barkley ve ark., 2006; Federici ve ark., 1998; Nicolosi ve ark., 2000).

ABD, Çin, Brezilya, İspanya, Meksika, İtalya, Hindistan, Mısır, İran, Türkiye, Arjantin ve Pakistan, turunçgil meyveleri üretiminde dünyada önde olan ülkelerdir (FAO, 2003; FAO, 2005). Ülkemizde üretilen portakalların; %9,5'i meyve suyu üretiminde değerlendirilmekte (FAO, 2003) ve Çukurova yöresi ülkemizin portakal üretiminin yaklaşık %70'ini kapsamaktadır. Bu sebeple; turunçgil suyu işleme hattının da %70'ini oluşturmaktadır (DİE, 2004; Altan, 1991).

Portakal; dünya turunçgil üretiminde ilk sırada yer almakta, sofralık ve sanayiye yönelik kullanılabilmesi ile en önemli tür konumundadır (Uzun ve ark., 2013). Turunçgiller sınıfında yer alan portakal; mandarin ve şadok melezi olarak kabul edilmektedir (Barrett ve Rhodes, 1976; Scora, 1975). Portakallar; göbekli portakallar, normal portakallar, şeker portakalları ve kan portakalları olmak üzere 4 ana grupta toplanmış olup, 100'den fazla çeşidi tanımlanmıştır (Köksal, 1992; Altan, 1991; Kimball, 1999).

2.2 Portakal Suyunda Kalite Kriterleri

Portakal suyu; olgun portakalların tipik lezzetine sahip, turuncu renkte ve her türlü lezzet kusurlarından arınmış olmalıdır. Portakal suyunda; renk ve görünüş, bulanıklık ve stabilite, lezzet ve tat olmak üzere dikkat edilmesi gereken başlıca kalite kriterleri bulunmaktadır.

2.2.1 Renk ve görünüş

En önemli kalite ölçütlerinden biri olan portakal sularındaki renk özelliği, karotenoidler tarafından meyve suyu keseciklerinde bulunan ve flavedoya da rengini vermesiyle oluşan, koyu turuncu ve doğal parlak renk tercih edilmektedir (Kimball, 1991; Kealey ve Kinsella, 1979; Ting ve Rouseff, 1986).

Karotenoidler; hidrokarbonlar ve ksantofiller olmak üzere 2 sınıfa ayrılan, 9 veya daha fazla konjuge çift bağ içeren, 40 C atomlu, bitkiler tarafından oluşturulan pigmentlerdir (Jayaprakasha ve ark. 2001; Tan, 1988). Karbon ve hidrojen içeren hidrokarbonların başlıca örnekleri; α – β – γ karoten ve likopen olmak üzere havuç, kayısı ve kantalop kavununda α ve β karoten, domateste likopen, kırmızı biberde kapsantin, kabakta ve bal kabağında β karoten, turunçgil meyveleri ve mısırdaki lutein ve zeaksantin bulunmaktadır (Paiva ve Russeil 1999; von Elbe ve Schwartz 1996).

Karotenoid miktarları; turunçgillerin türüne, olgunluğuna, yetiştiği coğrafyaya, mevsimine bağlı olarak değişmekte ve portakal sularında, olgunlaşma mevsimi boyunca karotenoid miktarında artış devam etmektedir (Kealey ve Kinsella, 1979; Sinclair; 1961; Ting ve Rouseff, 1986).

α -karoten, β -karoten, γ -karoten, α -kriptoksantin, β -kriptoksantin, lutein, zeaksantin, antherksantin, ve violaksantin portakal sularındaki başlıca karotenoidler olarak bildirilmektedir (Çizelge 2.1). β -karoten ve β -kriptoksantin meyve suyuna ve kabuğa rengini veren esas pigmentlerdir (Ting ve Rouseff, 1986; Oliver ve Andreu, 2000; Kimball, 1991).

Çizelge 2.1: Portakal Suyu ve Kabuğunda bulunan karotenoidler (Kimball, 1991; Ting ve Rouseff, 1986; Oliver ve Andreu, 2000).

	Portakal Suyu	Portakal Kabuğu
	α - Karoten	
	β - Karoten	α - Karoten
	γ - Karoten	β - Karoten
Karotenoidler	α - Kriptoksantin	Apo-8' karotenol
	β - Kriptoksantin	β - Kriptoksantin
	Lutein	Lutein
	Zeaksantin	Violaksantin
	Antherksantin	
	Violaksantin	

2.2.2 Bulanıklık ve stabilite

Bulanıklık ve stabilite portakal sularında birçok etken tarafından etkilenmekte olup, birincil olarak meyve suyunun pektik madde içeriği ve kompozisyonundan ve bu maddelerin pektinesteraz etkinliğinden korunmasından ileri gelmektedir (Gökçe ve Altan, 1982; Krop, 1974).

Bulanık yapıyı sağlayan ve bulanıklık maddeleri olarak bilinen stabil süspansiyon parçacıkları, meyve suyunun görünümünde etkilidirler. Portakal suyunda; aroma ve rengi açısından da önemli sebeplerinden biri olan ve başlıca; peptik maddeler, proteinler ve lipitlerden (Baker ve Bruemmer, 1970; Scott ve ark. 1965) oluşan kimyasal yapılar; esas olarak amorf doku parçacıkları ile hesperidin kristalleri, kromoplastidler ve yağ damlacıklarından (Mizrahi ve Berk, 1970) oluşmakla beraber bulanık yapının birincil sebepleridir. Crandall ve ark. yaptıkları çalışmada; meyve sularına bulanıklık veren süspansiyon maddelerin oranlarını; %25 lipidler, %34 proteinler, %32 pektin ve %2 ya da daha az selüloz ve hemiselüloz olarak sıralamışlardır (Crandall ve ark., 1983).

Portakal suyunda bulunan pektik maddeler, hücre duvarı yapısında yer alan selüloz, hemiselüloz, lignin ve protein gibi bileşiklere farklı güçlerde bağlar ile tutunarak hücreleri bir arada tutmaktadırlar (Cemeroğlu, 1982; Ting ve Attaway, 1985). Hesperidin ise; meyve suyunun ekstraksiyonu sırasında çözünmez hale gelerek çökeltir ve bu durum meyve suyunun bulanıklığına neden olmaktadır (Kimball, 1991). Ancak portakal içeriğinde bulunan ve sıkılmasıyla

etkinlik gösteren pektinesteraz (PE) enzimi pektik maddelerin ester bağlarını hidrolizine ve bulanıklık stabilitesinin kaybolmasına neden olmaktadır. Bunu önleyebilmek için pektinesteraz enziminin ısı ile inaktive edilmesi gerektiği bildirilmektedir (Cemeroğlu, 1982; Altan, 1981).

Portakal sularında bulanıklık açısından bir diğer önemli özellik ise; parçacıkların çökerek tabanda tortu yapma eğilimlerinin koloidal maddeler ile çökmesi engellenerek bu parçacıkların askıda tutulmasının sağlanması ve kolloid polidispers bir yapı oluşturmasıdır (Cemeroğlu, 1982).

2.2.3 Lezzet ve tat

Bir gıdanın tüketilmesiyle; koklama, tatma, görme, dokunma ve işitme gibi tüm duyu organlarının katılımıyla algılanan özelliğe lezzet (flavor) adı verilmektedir (Lindsay, 1996). Gıdanın tüketilmesi esnasında çok sayıda kimyasal uyarıcılar ortaya çıkmaktadır (Karadeniz, 2000).

Portakal suyunun aromasını sağlayan maddelerin çoğu kabuk yağı kaynaklı ve lipit karakterli olmakla beraber, birçok uçucu madde ile ortaklaşa oluşturulan ve acılık, ekşilik ve tatlılık ön planda olan olgulardır. 1995 yılında yapılan araştırmada; portakaldaki lipid fraksiyonunun %90'ından fazlasını d-limonen tarafından oluşturduğu bildirilmektedir (Altan, 1995).

Portakal sularının zengin içeriklerinde toplam kuru maddenin yaklaşık olarak %75-85'ini glikoz, fruktoz, sakkaroz gibi karbonhidrattan oluşmaktadır (Cemeroğlu ve Karadeniz, 2001; Ting ve Rouseff, 1986). Meyve sularında acılık meyveden kaynaklı olabildiği gibi işleme esnasında da hatalı proseslerden dolayı oluşabilmektedir (Lee ve Kim, 2003). Washington (navel) portakallarında sıkılma işlemlerinden birkaç saat sonra belirgin bir acılık oluşmaktadır (Altan, 1983).

Portakal sularında tat dengesi çözünür kuru maddenin asit içeriğine bölünmesi ile bulunmaktadır. Bu veri meyve olgunluğunun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmakta ve aynı zamanda tatlılık-ekşilik derecesini belirtmektedir (Sinclair, 1961, Kimball, 1991; Ting ve Attaway; 1985).

2.3 Portakal Suyunda Acılık Etmenleri

Washington (navel) portakalından elde edilen sularda, bekleme ile oluşan acılaşmayla ilgili iki farklı görüş vardır (Blundstone ve ark. 1971); birincisi, acı öğenin çözünürlüğüne bağlı olarak oluşan fiziksel bir değişim kabul edilmesi, ikincisi ise; meyvede bulunan acı olmayan öncül maddenin sıkılmasıyla acı bileşiğe dönüşmesine neden olan kimyasal bir değişim olarak belirtilmektedir.

Fiziksel değişimde en önemli örneklerinden biri; limoninin az çözünürlüğünden dolayı ısıtılması ile veya uzun süre bekletilmesi ile konsantrasyon artışı gözlenmesi ve acı bir tat oluşturması verilmektedir. Kimyasal değişimde ise pH önemli bir etkiye sahiptir. Bütün meyvenin içeriğindeki öncül maddelerin asit karakterli meyve ile teması olmadığından dolayı tepkime meydana gelmez iken; sıkılma sonrasında elde edilen suyun içeriklerinde bulunan öncül maddelerin asit karakterli meyveler ile teması sonucunda gerçekleştirdikleri tepkimeler sonucunda acılık oluşmaktadır (Blundstone ve ark. 1971).

Yapılan çalışmalarda; acılıkta bir diğer önemli etken ise kabuk yağı olarak bildirilmektedir. Portakal kabuğunda bulunan ve portakal suyuna karakteristik aromasını veren citronellal, neral, geranial, carvone, nootkatone, alfa sinensal ve beta sinensal bileşenlerinden sinensallar portakal suyuna acı, tatlı veya keskin tat verdikleri belirtilmektedir (Kealey ve Kinsella, 1979; Cemeroğlu ve Karadeniz, 2001; Jia, 1997).

Diğer bir taraftan turunçgil meyvelerinde flavonoidler ve limonoidler olmak üzere kimyasal bakımdan farklı iki tip acılık ögesi belirlenmiştir (Altan, 1983a; Altan, 1983b; Albach ve Redman, 1969).

2.3.1 Flavonoidler ve limonoidler

Flavonoidler, $C_6-C_3-C_6$ karakteristik karbon iskeletine sahiptirler ve flavonoidlerin C_6 kısımları aromatik halkalar olup, özel tipini C_3 karbon zincirinin strüktürel özellikleri ve oksitlenme düzeyleri belirler (Horowitz, 1961). Halka yapılarına göre; flavonoller, flavonlar, flavanonlar, kateşinler, antosiyaninler ve izoflavonoidler gibi doğada 4000'den fazla flavonoid tanımlanmıştır (Hollman ve ark., 1996).

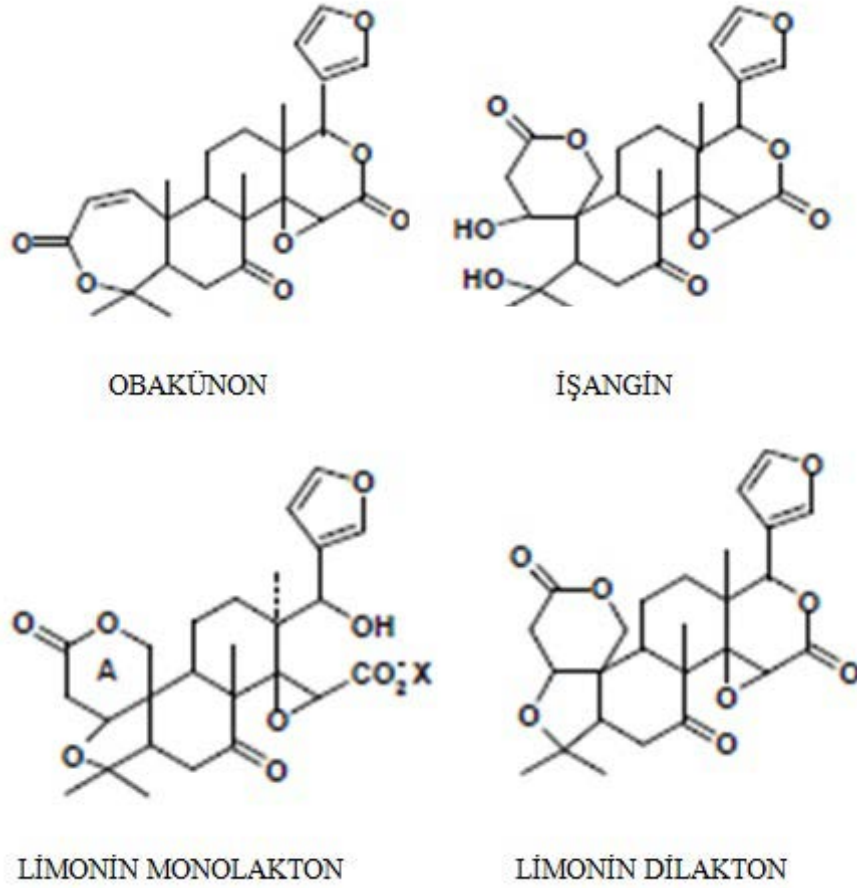
Turunçgillerde bulunan flavonoidler; en çok tangeritin ve nobiletin gibi başka meyvelerde bulunmayan flavononlar başta olmak üzere, flavon, flavonal ve antosiyanlar olarak sıralanmaktadır. Turunçgillerde bulunan flavonoidler çoğunlukla ramnoz ve glikoz yapıdan oluşan glikozid biçimindedirler (Hollman ve ark., 1996).

Turunçgil üzerine yapılan çalışmalarda; neohesperidin, poncirin ve naringin acılık veren flavonoidler olarak sayılmaktadır. Portakal, mandarin, turunç gibi meyvelerde yaygın olarak bulunan hesperidinin izomeri neohesperidin, alkol ve suda çözünebilen, turunç ve ponderosa limonlarında bulunan bir flavon glikozittir. Molekül esasına göre naringenin ile karşılaştırıldığında neohesperidinin acılığı 1/10'u kadardır. Poncirin ise; altıntopların kabuğunda ve meyve suyunda bulunan bir flavon glikozittir (Altan, 1983a).

Diğer bir taraftan *Rutaceae* ve *Meliaceae* familyalarına ait bitkilerde bulunan limonoidler, yüksek düzeyde oksitlenmiş triterpenoidlerdir. Limoninin 1841 yılında karakterize edilmesiyle turunçgillerde belirlenen limonoidler, 1938 yılında navel portakallarında limonin olarak izole edilmiş ve 1949 yılında ise acılık etmeni olduğu bildirilmiştir (Emerson, 1949; Higby, 1938).

Limonoid glikozidler ve limonoid aglikonlar şeklinde meydana gelen turunçgil limonoidleri, limonoid aglikonlarının, limonoid glikozitlere, meyvenin olgunlaşması aşamasında, glikozide olması ile oluştukları bildirilmektedir (Fong ve ark., 1992; Fong ve ark., 1993; Hasegawa ve ark., 1989; Maier ve ark., 1977; Ozaki ve ark., 1992). Limonoid aglikonlarının sebep olduğu acılık doğal bir yol olan glikozidasyon olayı "*UDP-D-glikozid: limonoid glikosiltransferaz*" enzimi ile katalizlenerek giderilmektedir (Fong ve ark., 1993).

Furan halkası ve en az bir lakton halkası taşıyan ve turunçgillerde doğal olarak bulunun limonoidler; *limonin*, *obakünon (obacunone)*, deasetilnomilin (*deacetylnomilin*), *işangin (ichangin)*, *limonin monolakton* ve *deoksilimonin (deoxylimonin)* şeklinde sıralanmaktadır (Şekil 2.1.) (Maier ve ark., 1977).

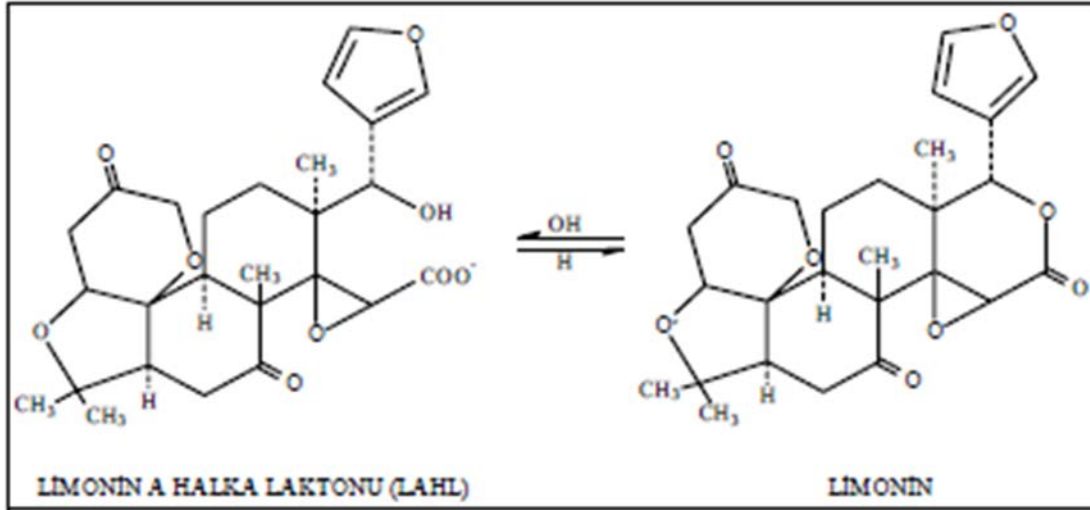


Şekil 2.1: Turunçgil limonoidlerinin kimyasal yapıları (Maier ve ark., 1977)

2.3.1.1 Limonin

Bir triterpenoid oksidasyon ürünü olan limoninin yapısında; bir furan halkası, bir keton grubu, bir epoksi grubu ve iki lakton grubu bulunmaktadır (Altan, 1983b; Hasegawa ve ark., 1982).

Limonoid, limonat-A-halka laktonu (LAHL) (limonin mono lakton) formunda ve turunçgillerde kesecikler içerisinde hücre sitoplazmasında nötral pH'da bulunmaktadır (Aksay ve Ünal, 2002). Meyve suyu üretiminde keseciklerin parçalanması sonucunda asidik bir ortamda limonin dilaktone dönüşür (Şekil 2.2.) (Canovas ve ark., 1997; Hasegawa ve ark., 1982).



Şekil 2.2: Limoninin oluşum mekanizma (Canovas ve ark., 1997)

Portakallardaki tek acılık ögesi olan limonin en çok navel portakallarında bulunmakta ve yeni sıkılan portakallarda olmamasına karşın, birkaç saat bekleme süresi ve/veya ısıtma sonucunda acılık oluşmaktadır (Altan 1983a).

Limoninin yapısının ortaya çıkarılması, 1960 yıllarında kimyasal yöntemler ve “*X-ray crystallography*” (X ışını yardımı ile kristal şekillerini nasıl yapıldığını belirleyen bilim dalı) tekniği ile beraber kullanılmasına dayanmaktadır (Arigoni ve ark.,1960; Hasegawa ve ark., 2000; Barton ve ark., 1961).

Limonin, C₂₆H₃₀O₈ kapalı formülüne sahip, erime noktası 290–292 °C ve molekül ağırlığı 470,52 g olan, beyaz kristal yapıya sahip bir maddedir (Şekil 2.2). Limonin; aseton, benzen ve alkolde çözünebilirken, petrol eterinde kısmen de olsa çözünmekte (Higby, 1938; Higby, 1941) suda ise çok düşük miktarda (6 mg/L) çözünmektedir (Chandler ve Robertson, 1983). Limonin, toprak alkali metalleri ile birlikte tatsız tuzlar oluşturur ve bu tuzlar pH 6-7’nin altında, acı forma sahip olan dilaktona dönüşmektedir (Higby, 1938; Higby, 1941).

Portakal sularında, acılık sebebi olan limonin, 4-6 mg/L civarında hissedilebilir, 12-15 mg/L’den itibaren ise portakal sularında hoş olmayan kuvvetli acı bir tada sebep olur (Chandler, Nicol, 1975; Guadagni, Maier ve Turnbaugh, 1976). Limoninin; su içeriğindeki eşik değeri 1 ppm’dir. Greyfurt sularında limonin miktarı için izin verilen değer 5 ppm’dir (Barmore ve ark., 1986).

Hasegawa ve arkadaşlarının 1991 yılında yaptıkları araştırmada; navel portakallarının olgunlaşma ve gelişme sürelerinde 17-β-d-glukopranosid (LG),

LAHL ve limonin miktarlarındaki değişimlere bakmıştır. LG miktarındaki artış ve LAHL miktarındaki azalış ile meyvenin olgunlaşma ve gelişme süresinin sonlarına doğru eş zamanlı meydana geldiğini göstermiş, navel portakal sularının limonin miktarının belli oranda arttığı ve sonrasında sabitlendiğini tespit etmiştir.

Diğer taraftan; Premi ve arkadaşlarının 1994 yılında yaptıkları çalışmada, kinnow mandalinalarında çekirdek, meyve suyu ve kabukta naringin ve limonin miktarlarını incelemiş, limonin ve naringin değerlerinin en yüksek kabukta olduğunu belirlemiştir.

2.3.2 Kabuk yağı

Flavedoda bulunan yağ kesecikleri portakal kabuk yağının kaynağıdır ve endüstride distilasyonla veya soğuk presle ayrılır. 1 kg olgun portakaldan yaklaşık olarak 2,5 g kabuk yağı elde edilmekle beraber meyve sularında ve karbonatlı içeceklerde aroma arttırıcı olarak kullanılmaktadır (Kealey ve Kinsella, 1979).

111 uçucu bileşimi belirlenmiş portakal kabuk yağının içinde 26 alkol, 5 asit, 16 ester, 25 aldehit, 31 hidrokarbon ve 6 keton olduğu belirlenmekle birlikte kabuk yağının %1,5'ini oluşturan uçucu olmayan bileşikler içinde kumarin, flavonoid, mum ve tokoferol bulunduğu bildirilmektedir (Kimball, 1991).

Kabuk yağları, portakalların karakteristik aromasını sağlar, aldehit ve siklik alkollerden oluşur ve bazen farklı işlem basamaklarında oksitlenerek ürüne hoş olmayan tat sağlayabilmektedir (Altan, 1991; Kealey ve Kinsella, 1979).

Turunçgil yağlarının başlıca bileşeni hidrokarbon olan d-limonendir. Monoterpen bileşiklerden olan d-limonen portakallarda suda çözünen aromanın %90'ından fazlasını oluşturmakta ve okside bileşikler için lezzet taşıyıcısı görevini üstlenmektedirler. Yapılan araştırmalarda fazla miktardaki d-limonenin dilde yanık yağ etkisi bıraktığı bildirilmekte ve bu sebepten dolayı turunçgil sularının sahip olduğu yağ seviyesi önemli bir kalite kriteridir (Kimball, 1991; Kealey ve Kinsella, 1979). Alfa terpinol, portakal sularında bulunmayan ve d-limonenin oksidasyonu ile oluşarak portakal suyuna küflü veya bayat bir koku vermektedir (Sheung, 1995; Kealey ve Kinsella, 1979).

Temel sesquiterlerden olan “valensen (valencen)”, portakal kabuk yağlarında diğer kabuk yağlarından farklı olarak bulunmaktadır. Kaliforniya Valensiya portakallarının sahip olduğu valensen ve farklı hidrokarbonların miktarı, Florida Valensiya türünden daha yüksektir (Kealey ve Kinsella, 1979). Kabuk yağı kalitesini etkileyen önemli bileşiklerden olan oktanal, dekanal ve linalooldür. Linalool, olgun meyvelerde miktarsal olarak daha azdır (Kealey ve Kinsella, 1979; Jia, 1997; Sheung, 1995).

Aroma bileşiklerinden olan sitral, limon yağına hoş bir aroma kazandırırken, portakal kabuk yağında az miktarda bulunmaktadır. Navel portakal kabuk yağındaki sitral miktarı, valensiya portakal kabuk yağına göre daha fazladır.

2.4 Portakal Sularında Acılık Tayin Yöntemleri

Turunçgillerdeki acılık etmenleri olan limonin ve naringin maddelerinin uzaklaştırılması için uygulanan yöntemler fizikokimyasal ve biyoteknolojik olarak iki gruba ayrılmaktadır.

2.4.1 Fizikokimyasal yöntemler

Limonin, narengin ve diğer maddelerin sebep olduğu acılığın uzaklaştırılması işleminde değişik adsorbantların kullanımı, ultrafiltrasyon, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ve farklı reçinelerden yararlanılmaktadır ve bu adsorbantlar Çizelge 2.2’de gösterilmektedir (Aksay ve Ünal, 2002).

Çizelge 2.2: Turunçgil sularında acılığın giderilmesi amacı ile kullanılan bazı adsorbantlar ve etki gösterdikleri acılık etmenleri (Aksay ve Ünal, 2002)

Kullanılan Adsorbant	Etki Ettiği Acılık Etmeni
β-siklodekstrin polimerleri	Naringin
	Limonin
	Nomilin
	Naringenin
	Kumarin
Polistren divinil benzen	Naringin
	Limonin
	Neohesperidin
	Narirutin
Selüloz mono fosfat	Naringin
Polistren iyon değiştirici reçine	Limonin
Florisil (aktif magnezyum)	Naringin
	Limonin
Diatome toprağı	Limonin
Naylon (naylon-6 ve naylon-66)	Naringin
Poliamid reçine	Limonin
Selüloz tri asetat	Limonin

Acılık giderme amaçlı tercih edilen adsorbentler genellikle polisitirol bazlı reçinelerdir. Bu reçinelerden en önemlileri stiren divinilbenzen (SDVB) bazlı reçineler olup, yuvarlak yapıda tanecikler halinde sünger özelliği olan gözenekli bir yapıya sahiptirler (Matthews ve Ark., 1990; LaFlamme ve Weinand, 1993). SDVB bazlı reçinelerden, "Amberlite XAD-7HP" ve homologları, özellikle naringin, limonin hesperidin gibi birçok fenolikleri Van-Der-Waals kuvveti etkisi ile adsorbe ve desorbe edebildiği bilinmektedir (LaFlamme ve Weinand, 1993). Couture ve Rousseff (1992) tarafından anyon ve nötral değiştirici reçineler kullanarak turunç (*Citrus aurantium*) sularında yapılmış olan acılık giderme çalışmalarında, "Amberlite XAD-16'nın limonin acılığını %100 giderebildiği belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada da, navel portakal sularının

“Amberlite XAD-7” reçine kolonundan geçirilmesi sonucunda portakal sularındaki limonin düzeyinin %93 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Wilson ve Ark., 1989).

Acılık giderme amacı ile kullanılan stiren divinilbenzen reçineleri, ABD Gıda ve İlaç Bakanlığı “FDA 21CFR 177.2710” da da tanımlandığı gibi üretime yardım amaçlı kullanılan madde kategorisinde bulunmaktadır. XAD-16, XAD-7, Duolite S866 ve S861 gibi nötral reçineler, gıdaya temas için ABD Gıda ve İlaç Bakanlığı tarafından belirlenmiş maddeler için gerekli koşulları sağlamış olduğundan kullanılmaya başlanmıştır (Johnson ve Chandler, 1985). Fakat bu reçinelerin, Avrupa Birliği’nde satılan turunçgil sularında acılık giderme amacı ile kullanılmasına izin verilmemektedir. Bundan dolayı, özellikle İspanya ve İtalya’da olmak üzere bu amaca yönelik çalışmalara başlanmıştır. Yakın zamanda, Avrupa Birliği tarafından bu yöntemin kabul edilmesi durumu ve gelişen ülkelerde ucuz meyve suyu içeceklerine olan isteğin artması nedeniyle, acılık gidermenin, dünya çapında yayılacağı şüphesiz belirtilmektedir. (Shaw ve Ark.,2000).

Lee ve Kim tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada; ultrafiltrasyon+polistren divinil benzen ile konsantre kırmızı greyfurt sularında acılık giderilmesi denenmiş ve sonuç olarak greyfurt suyundaki acılık %80-90 oranında azaltmış, kullanılan bu adsorbantın çapraz bağ oranları, spesifik yüzey alanları ve gözenek çapları gibi fiziksel özellikleri ile limonin ve naringini adsorbe etme özelliği arasında lineer bir ilişki olduğu bildirilmiştir. Naringin uzaklaştırma etkinliğinin %36’dan %90’a kadar yükselip, çapraz bağ oranının %16’dan %50’ye çıktığının görülmesi, çapraz bağa sahip divinilbenzen-stren kompleksinde acılığı giderme işleminde aynı etkiyi gösterdiğini ortaya koymaktadır (Norman ve Kimball, 1990).

Mishra ve Kar (2003), greyfurt sularında acılığı azaltmak amacı ile güçlü bazik özelliği olan iyon değiştirici olan Amberlit IR 400 ve asidik özellikte iyon değiştirici olan Amberlit IR 120 gibi ucuz olan reçineler kullanılmışlardır ve sonuç olarak; Amberlit IR 120, Amberlit IR 400’e göre %10 daha az oranla acılığı azaltmıştır.

Amberlite XAD16 (Premi ve ark., 1994) ve Amberlite XAD4 (Wilson ve ark., 1989) reçineleri kullanılmasıyla turunçgil sularının acılığının giderilme işlemi

ile birlikte, meyve sularında düşük maliyetli üretimin sağlanabileceği bildirilmiştir. Hidrofilik adsorbent içeren kolondan geçirilen navel portakal ekstraktlarının limonin miktarında düşüşün gerçekleştiği ve meyve suyunun kimyasal yapısında negatif değişikliğin olmadığı belirlenmiştir (Kimball, 1990).

Turunçgil ürünlerinde acılık etmeni olan limonin, naringin ve nomilinin acılığının giderilmesi için β -siklodekstrin polimerleri (Wagner ve ark., 1988; Mishra ve Kar, 2003; Wilson ve ark., 1989) ve türevleri (maltozil- β -siklodekstrin vb.) kullanılmıştır (Kodama, 1992).

Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu acılık gidermede kullanılan diğer bir yöntem olmakla beraber 3000-6000 psi arasındaki basınçta ve 30-60° C arasındaki sıcaklıklarda, 1,5 saatlik bir ekstraksiyon sonucunda limonin miktarında %25 oranında azalma gözlemlenmiştir. 1987 yılında Kimball tarafından yapılan bir araştırmada 4000 psi basınç ve 40 ° C sıcaklıkta 4 saat uygulanan ekstraksiyon sonunda limonin miktarının 17,6 ppm'den 6,9 ppm'e düştüğü gözlemlenmiştir (Kimball, 1987).

Turunçgil sularında fizikokimyasal yöntemlerle acılık gidermede kullanılan bu yöntemde; adsorbsiyon sırasında meyve sularının kimyasal yapısı az da olsa etkilenmesi, tat, renk ve besin kaybının yanı sıra kullanılan bazı materyallerden meyve suyuna bir kontaminasyon oluşması dezavantajlar arasında yer almaktadır. Ayrıca; kesikli sistemde çalışıldığında verim kaybı ve zaman kaybı olmaktadır (Aksoy ve Ünal, 2002).

2.4.2 Biyoteknolojik yöntemler

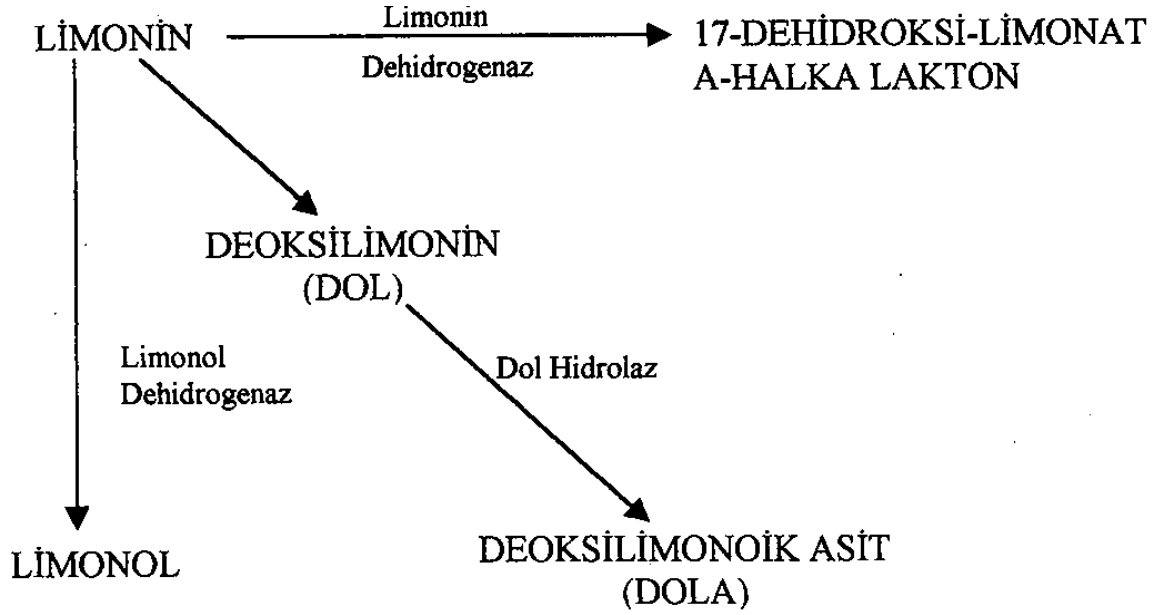
Turunçgil sularında acılığa sebep olan etmenlerin enzimler veya mikroorganizmaların kullanılması ile kısmen veya tamamen parçalanarak acılığını kaybetmesi için geliştirilen yöntemlere biyoteknolojik yöntemler denmektedir. Turunçgil meyvelerinin sahip olduğu limonoidleri parçalayan mikroorganizmaların kullanımına 1970'lerde başlanmış ve parçalanma sonucu oluşan ürünler Çizelge 2.3'de acılığın giderilmesindeki mekanizma da Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Aksoy ve Ünal, 2002).

Çizelge 2.3: Limonoidlerin Parçalanmasını Sağlayan Bakteriler ve Oluşan Ürünler (Ekici ve Veliöğlu, 2004)

Bakteri	Parçalanma Ürünleri
<i>Arthrobacter globiformis II</i>	17-dehidrolimonoid, 7-hidrolimonoid
<i>Pseudomonas 321-18</i>	Deoksilimonoid, 17-dehidrolimonoid
<i>Corynebacterium fascians</i>	17-dehidrolimonoid, trans-19-HBA
<i>Arthrobacter sp.</i>	Deoksilimonoid
<i>Arthrobacter globiformis</i>	17-dehidrolimonoid
<i>Bacterium 342-152-1</i>	17-dehidrolimonoid, Deok-silimonoid

Limoninin sebep olduğu acılığın giderilmesinde *Pseudomonas*, *Arthrobacter globiformis* 321-18 bakteri izolatları (Hasegawa ve ark., 1982), *Corynebacterium fascians* (Ribeiro ve ark., 2003), *Acinetobacter calcoaceticus* (Ribeiro ve ark., 2003), *Rhodococcus fascians* (Manjon ve ark., 1991; Canovas ve ark., 1998) bakterileri kullanılmaktadır (Puri ve ark., 1996b). Hindistan'da üretilen kinnow mandalina sularının limonin ve naringin miktarının azaltılmasında lezzet, konsistens ve renk üzerinde hiç olumsuz etki göstermeyen biyoteknolojik yöntemlerin kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Acılık etmenlerinin turunçgil sularından uzaklaştırılmasında doğrudan meyve suyu ve model substrat üzerinde immobilize ve serbest enzim sistemlerinin kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Limonin acılığının giderilmesi için limonin-D halka lakton hidrolaz (limonin dehidrojenaz), naringin acılığının giderilmesi için naringinaz enzimi kullanılır. Nominin acılığının giderilmesi amacı ile immobilize enzimlerden serbest nomilin asetil liyaz kullanılmıştır (Aksay ve Ünal, 2002).



Şekil 2.3: Limoninin Acılığa Sebep Olmayan Metabolitlerine Parçalanma Mekanizmaları

2003 yılında yapılan bir çalışmada; selüloz asetat filmi ve immobilize edilmiş naringinaz kullanılarak turunçgil sularının ambalajlanmasında depolama esnasında limonin sentezine bağlı gelişen acılığın önlendiği bildirilmektedir (Mishra ve Kar, 2003).

Limonoid glikozid grubundan acılığa sebep olan bir etmen de nomilindir. Nomilin asetil-liyaz enzimi *Corynebacterium fascians*'dan izole edilip nomilini obakunona çevirerek acılığı giderir. Optimum pH'ı 8,5 olduğunda endüstride kullanımı pek uygun değildir (Herman ve ark., 1985).

Enzim aktivitesinin incelenmesinde immobilizasyon teknikleri uygunken, acılık giderme kinetiği daha yavaş olduğu için büyük ölçekli üretimlerde kullanılması uygun olmamakla beraber, optimum şartların değişmesi durumunda immobilize enzimin inaktivasyonuna ve kolondan yıkanmasına sebep olabilmektedir. Diğer bir taraftan; limonin ve naringinin uzaklaştırılmasında turunçgil sularının pulplu yapısı engel olmakta ve bu sorun işlem öncesinde durultma ile giderilerek çözülebilmektedir. Son olarak da; basınç düşüşü, kolonda birikim olması gibi problemler, bazı parametrelerin bilinmesi ve doğru akış debisinin bulunmasını gerektirmektedir. Tüm bu bahsi geçen etmenler aynı zamanda biyoteknolojik yöntemlerin dezavantajları arasında yer almaktadır (Aksay ve Ünal, 2002).

3 MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Limonin içeriğinin bulunması ve limonin acılığının adsorbent ile giderilmesi amacı ile yapılan bu çalışmada “Washington (navel)” cinsi portakal numuneleri (Şekil 3.1.) 2015 turunçgil sezonunda İstanbul ili, Sefaköy- Beşyol ilçesi “Heybe Ekonomik Market” inden temin edilerek, İstanbul Aydın Üniversitesi Gıda Mühendisliği - Enstrumental Analiz Laboratuvar’ına getirildi ve uygulanması gereken analizlere kadar +4°C sıcaklığındaki buzdolabında (Bosch) muhafaza edildi.



Şekil 3.1: Washington (navel) Portakalı

3.2 Kullanılan Malzemeler ve Metodlar

3.2.1 Kullanılan malzemeler

Kimyasallar

Analizlerde kullanılan kimyasallar; Limonin (Santa Cruz Biotechnology, 1180-71-8), Asetonitril (HPLC’de kullanılmak üzere uygun saflıkta, (Merck, 1.00030.2500)), Metanol (HPLC’de kullanılmak üzere uygun saflıkta (Merck, 1.06009.2511)), Tetrahidrafuran (HPLC’de kullanılmak üzere uygun saflıkta

(Merck, 1.08114.2500)), Ultra saf su (HPLC’de kullanılmak üzere uygun saflıkta) şeklinde sıralanmaktadır.

Çözeltiler:

HPLC ile yapılan analiz esnasında kullanılan mobil faz ve limonin standartı çözeltiler;

- **Mobil Faz:** 65 birim Ultra Saf Su, 17,5 birim Asetonitril ve 17,5 birim Tetrahidrafuran karışımı 3-4 gün bekletildikten sonra vakum filtrasyon ile süzüldü ve ultra sonik banyodan geçirilerek içerisindeki baloncuklar uzaklaştırıldı.
- **Limonin Standartı:** 5 mg limonin tartılıp 2 ml asetonitrilde çözüldürüldükten sonra metanolla balon jode 100 ml tamamlanarak, 50 mg/L’lik stok çözelti elde edilmiş ve hazırlanan stok çözelti mobil fazla 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg/L’ ye seyreltildi (Şekil 4.2.).

Ekipman ve Malzeme:

- HPLC (Agilent Technologies 1200 Series); kullanılan kolon (Agilent Zorbax SB-C₁₈, 5 µm gözenek çaplı, 4,6 mm x 250 mm)
- Santrifüj (Hettich, Rotofix 32A)
- Su Banyosu (Bandelin Sonorex)
- 0,45 µm çaplı şırınga filtresi (Syringe Filter)
- 10 ml’lik şırınga (Set Inject)

3.2.2 Metodlar

Portakal suyunda adsorbent uygulaması ile limonin acılığının giderilmesi analizleri Shaw ve Wilson (1984) ve FMC (2001)’e tarafından belirlenen yöntemlere göre uygulandı. Portakal suyunda limonin acılığının uygun adsorbent ile giderilmesinde, Amberlite XAD-7HP (Sigma-Aldrich, 101503324) adlı reçine kullanıldı ve bu reçinenin limonin acılığının gidermesi için değişik sıcaklıkların (30°C, 40°C, 50°C ve 60°C) etkisi incelendi.

3.2.2.1 Portakal suyunun hazırlanması

Portakal suyu eldesinde; portakallar sapı ve yapraklarından ayrıldıktan sonra yıkanarak ortadan ikiye kesildi. Portakal sıkacağı (Süper mikser) kullanılarak suyunun çıkarılması sağlandı. Portakal suyunun kaba pulplarından ayrıştırılması

amacı ile 1 mm'lik plastik elekten geçirildi. Elde edilen portakal suları 95°C' de 15 saniye süre ile ısıtılma tabii tutuldu (Stuart SWBD, Water Bath) ve oda sıcaklığına soğutuldu. Isıtılma işlem görmüş portakal sularına bekletilmeden limonin, suda çözünür kuru madde (°briks), pH ve titrasyon asitliği analizleri yapıldı.

Portakal suyunda limonin acılığının giderilmesi çalışması sırasında, portakal suları santrifüjde (Hettich, Rotofix 32A), 4000 rpm (devir/dk) hızla 10 dakika santrifüjlenerek serum ve pulp kısmının ayrılması sağlandı. Serum kısmı ayrılan portakal sularının başlangıçtaki limonin miktarı HPLC'de belirlendi(Çizelge 4.1). Santrifüj sonrası serum kısmından 100 ml alındı ve adsorbent içeren, çapı 1 cm, uzunluğu 30 cm ve hacmi 30 ml olan geri soğutucu kolondan (Borucam), peristaltik pompa (Aqua TEC1) ile ayarlanan 0,2 ml/dk akış hızı ve farklı sıcaklıklar (30°C, 40°C, 50°C ve 60°C) ile sisteme verildi. Geri soğutucu kolonundaki sıcaklık kontrolü su banyosu (Julabo F12) ile sağlandı(Şekil 3.3.). Böylece farklı sıcaklık uygulanarak serum kısmının sahip olduğu acılığının adsorbent yardımı ile giderilmesi araştırıldı. Kolondan çıkan portakal suyu bekletilmeden 0,45µm'lik şırınga filtrelerinden geçirildikten sonra 20 µL alınarak HPLC (Agilent Technologies 1200 Series)'ye enjekte edildi.



Şekil 3.2: HPLC Analizinde Kullanılan Şırınga Filtreleri

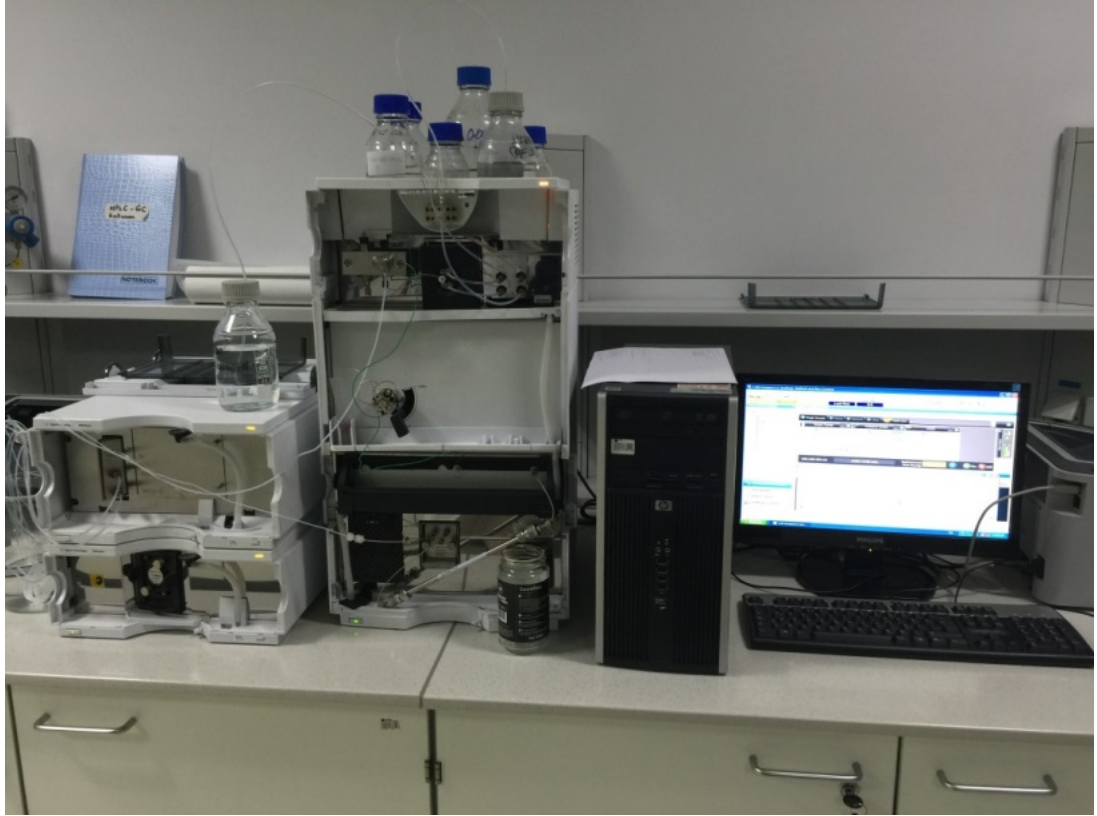


Şekil 3.3: Adsorbent Uygulaması İle Portakal Suyunda Limonin Acılığının Giderilmesi İçin Kurulan Sistem

Portakal suyunda limonin acılığının adsorbent kullanılarak giderilmesi için yapılan çalışmada, uygulanan her sıcaklık için 3'er kez işlem tekrarlandı ve her tekrarda limonin miktarı ve diğer kimyasal özellikleri, acılığı giderilmiş portakal suyu ve acılığı giderilmemiş portakal suyu için 3 paralel olacak şekilde analiz edildi.

3.2.2.2 Limonin miktarının belirlenmesi

Standart kalibrasyon eğrisi oluşturmak için hazırlanmış olan standart limonin çözeltisi $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülüne göre seyreltikten sonra (5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 35 mg/L, 40 mg/L), seyreltilmiş her çözeltiden 20 μ L alınarak HPLC (Agilent Technologies 1200 Series)'ye enjekte edildi (Şekil 3.4). Enjeksiyon sonrası kromotogram sonuçları çıktı olarak alındı ve değerlendirilmeleri yapıldı (EK A-Y). Analiz bitiminden sonra HPLC mobil faz yardımı ile temizlendi.



Şekil 3.4: Agilent Technologies 1200 Series Marka HPLC

HPLC analiz koşulları:

- **Kolon:** Agilent Zorbax SB-C₁₈, 5 µm gözenek çaplı, 4,6 mm x 250 mm
- **Mobil Faz:** 65 birim Ultra Saf Su, 17,5 birim Asetonitril ve 17,5 birim Tetrahidrafuran
- **Sistemin Akış Hızı:** 1 ml/dk
- **Dalga Boyu:** 207 nm
- **Analiz Süresi:** 5 dakika

3.2.2.3 Duyusal ve kimyasal analizler

Titrasyon asitliği

TS 1125 ISO 750 ‘Meyve ve Sebze Ürünleri – Titre Edilebilir Asitlik Tayini’ne göre yapıldı (Anonim, 2002). Ön işlemlerden geçmiş portakal suyundan 25 mL alınarak 250 mL’ye seyreltildikten sonra 50 mL seyreltilmiş portakal suyundan alınıp üzerine 0.25-0.5 mL fenolfitaleyn ilave edilerek ayarlı NaOH çözeltisi ile 30 saniye rengini koruyan kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar titre edildi.

Suda çözüdür kurumadde

Suda Çözüdür Kurumadde (SÇKM) miktarı, Abbe refraktometresi (Reichert, Mark III, 1310499) ile ölçüldü ve sonuçlar °briks olarak ifade edildi (Cemeroğlu, 1992).

pH analizi

pH ölçümleri, sıkılıp pulplarından ayrılan ve ısıt işlemden geçirilen portakal suyu kullanılarak pH metre (inoLab WTW pH 720) ile tespit edildi (IFFJP, 1992).

Duyusal analiz

Portakal suyunda limonin acılığının giderilmesi işleminde portakal suyu örneklerinin duysal özellikleri üzerindeki değışimleri tespit etmek amacıyla, hem acılığı giderilmiş hem de acılığı giderilmemiş portakal suyu örneklerinin, 10 kişinin bulunduğu bir panelist grubu eşliğinde “Renk-Görünüm” ve “Acılık Durumu” göz önünde bulundurularak Ek Z’deki duysal değerlendirme formuna göre sıralama testinin yapılması sağlandı (Altuğ, 1993; Canbaş, 1998).

İstatistiksel değerlendirme

Portakal suyunun limonin miktarındaki azalma denemelerinden elde edilen datalar, SPSS-19 istatistiksel analiz programı (Statistical Package for the Social Sciences) ile varyans analizine tabi tutuldu, fark görülen datalar ANOVA Duncan çoklu karşılaştırma metodu ile belirlendi.

İstatistiksel değerlendirmenin bitiminde, 0.05 güven aralığına göre birbirinden önemli derecede farkı bulunan datalar, ilgili çizelgelerde farklı harflerle işaretlenerek gösterildi (Çizelge 4.1-4.8).

3.2.2.4 Kinetik değerlerinin hesaplanması

Reaksiyon hız sabiti k’nın hesaplanması

Reaksiyon hız sabiti olan k’nın hesaplanabilmesi için, HPLC’de belirlenen limonin değışimleri y eksenine, sıcaklık değerleri de x eksenin yerleştirilerek, eğriye göre lineer regrasyon analizi yapıldı ve eğrinin denklemi hesaplandı. Bu işlem farklı sıcaklık uygulanarak limonin miktarındaki değışimi için yapılarak, elde edilen regrasyon denklemi ile eğim bulunarak reaksiyon hız sabiti hesaplandı (Aslanova, 2005).

Sıfırıncı dereceden olan reaksiyonlarda; $k = \text{Eğim}$

Birinci dereceden olan reaksiyonlarda; $k = \text{Eğim} \times (2,303)$

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Arrhenius denklemi kullanılarak, sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine etkisi olan aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı (House, 1997).

$$k = A x e^{(-E_a/RxT)}$$

A= Frekans Faktörü (Moleküllerin Birbirine Çarpma Hızı)

k= Reaksiyon Hız Sabiti

R= Gaz Sabiti (1,987 cal/mol.K)

T= Sıcaklık (Kelvin)

E_a = Aktivasyon Enerjisi (cal/mol veya J/mol)

Reaksiyonda k değerinin ln'leri alınarak grafiğin y eksenine, bu değerlere karşılık olan sıcaklık değerleri ise Kelvin' e çevrilip resiprokali (1/T) de x eksenine yazılarak doğrusal eğri oluşturuldu. Regrasyon analizi oluşturulan eğriye uygulandı, grafiğin eğimi ile gaz sabiti çarpılarak da aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı (House, 1997; Aslanova, 2005).

$$\ln k = - E_a/RT + \ln A$$

$$\ln k = -(E_a/R).(1/T)+ \ln A$$

Q₁₀ değerlerinin bulunması

Reaksiyonun sıcaklığa olan bağlılığını gösteren Q₁₀ değeri belirtilen formül ile belirlendi (Aslanova, 2005).

$$Q_{10} = (k_2/k_1)10^{(T_2-T_1)}$$

T₁, T₂: Reaksiyon sıcaklıkları (K)

k₁: T₁ sıcaklığının bulunduğu reaksiyonun hız sabiti

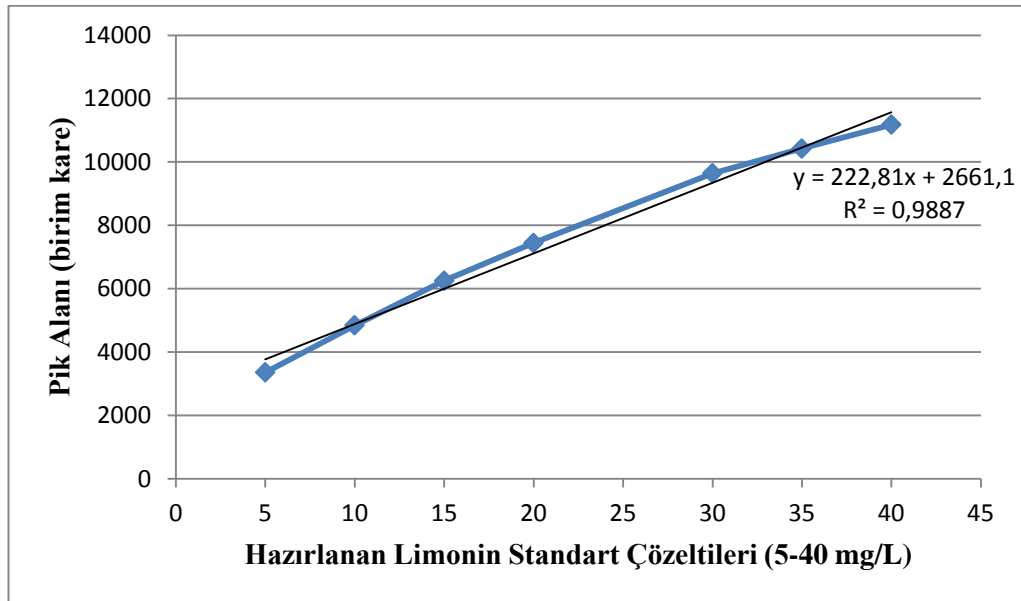
k₂: T₂ sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonun hız sabiti

4 BULGULAR

Portakal suyunda adsorbent uygulaması ile limonin acılığının giderilmesi çalışmasında, acılığı giderilmiş portakal suyu ile acılığı giderilmemiş portakal suyunda yapılan analizlerin uygulanabilmesi ve duyarlılığı ile ilgili bulgulara bu bölümde yer verildi.

4.1 Limonin Çözeltisinin Regrasyon ve Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Acılığı giderilmiş ve acılığı giderilmemiş portakal sularının HPLC’de analizi yapılmadan önce farklı konsantrasyonlarda limonin standartı hazırlanıp, kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.1’de belirtildi.



Şekil 4.1: Hazırlanan Limonin Çözeltisinin Regresyon Eğrisi ve Regresyon Denklemi

4.2 Amberlite'ten Geçirilmiş Portakal Suyunun Limonin Miktarı

Portakal suyunun limonin acılığının adsorbent kullanılarak giderilmesi sonrası acılığı giderilmiş portakal suyu ve acılığı giderilmemiş portakal suyu örnekleri HPLC’de analiz edildi. Farklı denemelerde (I. Deneme ve II. Deneme) ve farklı

sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C ve 60°C) yapılan çalışmanın sonuçları ve SPSS programı kullanılarak yapılan istatistiksel analizleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verildi. I. denemede 30°C’de %90 azalma, 40°C’de %89 azalma, 50°C’de %80 azalma ve 60°C’de de %47 azalma görüldü. Amberlite’ten geçen portakal suyunun I. denemede farklı sıcaklıklar uygulanarak limonin acılığının giderilmesi işleminde 30°C’deki işleminin diğer sıcaklıklardan önemli derecede farklı olduğu gözlemlendi (p<0,05). 40°C, 50°C, 60°C’de yapılan işlemlerin önemli derecede farklar oluşturmadığı tespit edildi (p>0,05). II. denemede ise 30°C’de %45 azalma, 40°C’de %96 azalma, 50°C’de %84 azalma ve 60°C’de de %80 azalma görüldü. II. denemede yapılan çalışmada ise 40°C uygulandığında amberliteten geçen portakal suyunun diğer sıcaklık uygulamalarından önemli derecede farklı olduğu sonucuna varıldı (p<0,05). 30°C, 50°C, 60°C’de yapılan işlemlerin önemli derecede farklar oluşturmadığı tespit edildi (p>0,05).

Çizelge 4.1: Portakal Suyunun Adsorbent ile Limonin Acılığının Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklarda I. Denemede Gerçekleştirilen Analiz Sonuçları

I. Deneme		
Sıcaklık (°C)	Portakal suyunun Limonin Miktarı(ppm)	Amberlite’den Geçen Portakal Suyunun Limonin Miktarı(ppm)
30	3,2 ^a	1,46 ^a ± 1,16
40	9,8 ^c	7,98 ^b ± 0,24
50	8,2 ^b	7,93 ^b ± 0,41
60	8,5 ^b	8,07 ^b ± 0,44

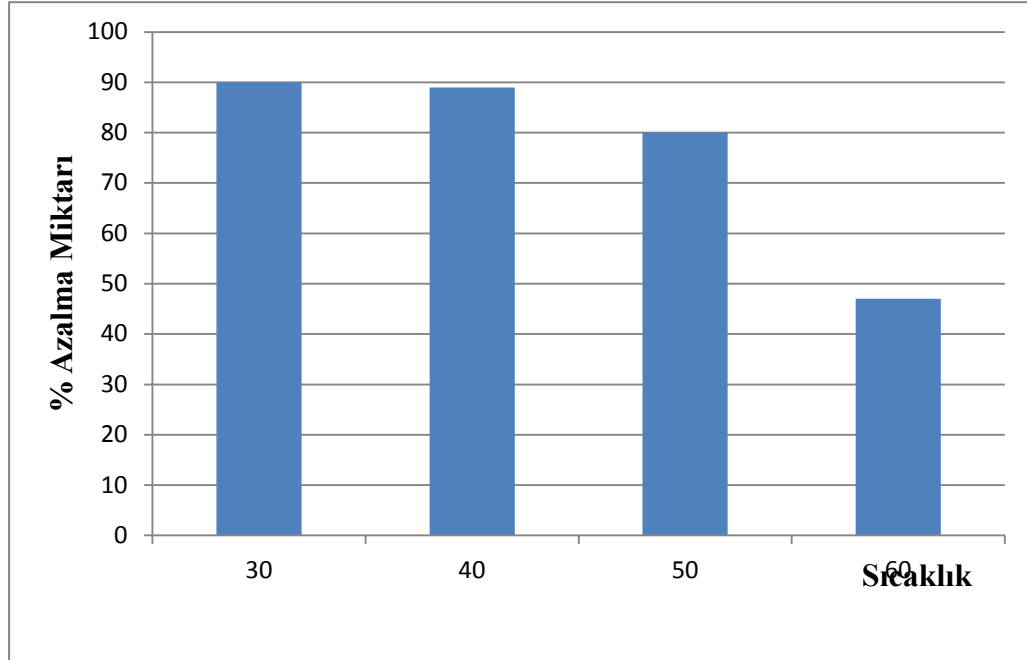
* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını (p>0,05) ifade eder.

Çizelge 4.2: Adsorbent Kullanılarak Portakal Suyunda Limonin Acılığının Giderilmesi İşleminde Farklı Sıcaklıklarda II. Denemede Yapılan Çalışmanın Sonuçları

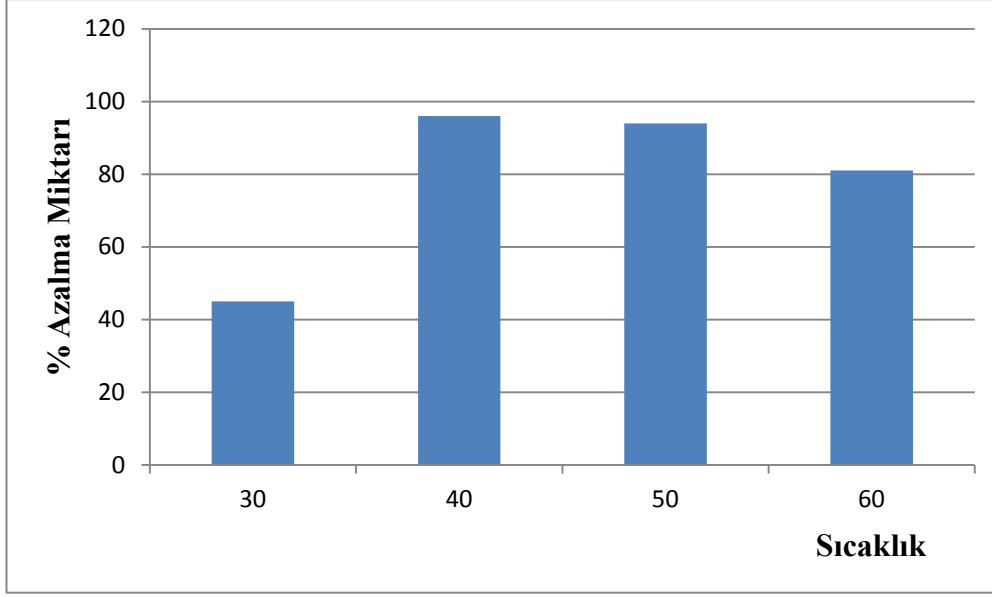
II. Deneme		
Sıcaklık (°C)	Portakal suyunun Limonin Miktarı(ppm)	Amberlite'den Geçen Portakal Suyunun Limonin Miktarı(ppm)
30	11 ^a	9,8 ^b ± 0,84
40	11,4 ^a	5,4 ^a ± 0,59
50	11 ^a	10 ^b ± 0,84
60	12,5 ^b	10 ^b ± 0,43

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını ($p>0,05$) ifade eder.

Ayrıca Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de bulunan I. Deneme ve II. denemede acılığı giderilmiş portakal suyunun % azalma eğrileri I. deneme için Şekil 4.2’de II. deneme için Şekil 4.3’de verildi. Uygulanan farklı sıcaklıklarda limonin miktarındaki yüzde azalma oranının I. denemede en çok 30°C’de olduğu belirlendi.



Şekil 4.2: I. Denemede Acılığı Giderilmiş Portakal Suyunun % Azalma Grafiği



Şekil 4.3 : II. Denemede Acılığı Giderilmiş Portakal Suyunun % Azalma Grafiği

II. denemede yapılan adsorbent ile farklı sıcaklıklarda acılığın giderilmesi çalışmasında yüzde limonin miktarındaki azalmanın 40°C’de en yüksek oranda olduğu gözlemlendi. Acılığa bağlı olarak elde edilen azalma sonuçlarının farklılıklarının portakal sularının içermiş olduğu limonin miktarının farklılığından kaynaklı olduğu sonucuna varıldı.

Adsorbent kullanılarak portakal suyunun acılığına sebep olan limoninin giderilmesi çalışmasında kullanılan portakal suyunun farklı denemelerde ve farklı sıcaklıklarda adsorbent maddeyle muamele edilerek acılığı giderilmiş portakal suyunun suda çözünür kuru madde analizi sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verildi. Çizelge 4.3’de ve Çizelge 4.4’de görüleceği üzere SÇKM değerlerinin zamanla arttığı, adsorbent uygulamasından sonra da bariz bir değişim gözlemlenmediği görüldü. İki denemede de sıcaklığın yapılan kuru madde analiz sonuçlarında önemli farklılıklar oluşturmadığı gözlemlendi ($p>0,05$). TS 1535/Nisan 2003 Portakal Suyu Standardına göre portakal sularının suda çözünür kuru madde miktarı en az %11 olmalıdır (Anon., 1997). Yapılan çalışmada elde edilen değerlerin standarta uygun olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.3: Portakal Suyunda Acılığa Sebep Olan Limoninin Adsorbent ile Giderilmesinde I. Denemede Yapılan Suda Çözünür Kuru Madde Analiz Sonuçları

I. Deneme

Sıcaklık (°C)	Portakal suyu(Briks)	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu(Briks)
30	11,5± 0.0 ^a	11,4± 0.05 ^a
40	11,5± 0.0 ^a	11,5± 0.05 ^a
50	11,5± 0.0 ^a	11,5± 0.0 ^a
60	11,5± 0.0 ^a	11,5± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını ($p>0,05$) ifade eder.

Çizelge 4.4: Adsorbent Kullanılarak Portakal Sularında Limonin Acılığının Giderilmesinde II. Denemeye Ait Suda Çözünür Kuru Madde Analiz Sonuçları

II. Deneme

Sıcaklık (°C)	Portakal suyu(Briks)	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu(Briks)
30	12,1± 0.0 ^a	12± 0.0 ^a
40	12,1± 0.0 ^a	12± 0.0 ^a
50	12,1± 0.0 ^a	12,1± 0.05 ^a
60	12,1± 0.0 ^a	12± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını ($p>0,05$) ifade eder.

Portakal suyunda adsorbent yardımı ile acılığa neden olan limoninin uzaklaştırılması çalışmasında kullanılan portakal suyunun farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş portakal sularının titrasyon asitliği sonuçları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verildi. Adsorbent uygulaması ile farklı sıcaklıklarda acılık giderme işleminde farklı denemelerdeki titrasyon asitliği değerinin zamanla azaldığı Çizelge 4.5'de ve Çizelge 4.6'da gözlemlendi. Sıcaklık uygulaması ile asitlik değerlerinin değiştiği gözlemlendi. I. ve II. denemelerde sıcaklığın yapılan titrasyon asitliği analiz sonuçlarında önemli farklılıklar oluşturmadığı gözlemlendi ($p>0,05$). TS 1535/Nisan 2003 Portakal Suyu Standardına göre portakal sularının susuz sitrik asit cinsinden değeri en az 7,0 g/L olmalıdır

(Anon., 1997). Bu farklılığın farklı derim zamanlarına ait portakalların içerdiği asitliğin farklılığından kaynaklandığı düşünüldü.

Çizelge 4.5: Portakal Suyunda Adsorbent ile Limonin Acılığının Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve I. Denemeye Ait Titrasyon Asitliği Analiz Sonuçları

I. Deneme		
Sıcaklık (°C)	Portakal suyu	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu
30	1,43± 0.0 ^a	1,40± 0.0 ^a
40	1,43± 0.0 ^a	1,40± 0.0 ^a
50	1,43± 0.0 ^a	1,39± 0.0 ^a
60	1,43± 0.0 ^a	1,40± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını (p>0,05) ifade eder.

Çizelge 4.6: Portakal Suyunun Adsorbent Kullanılarak Limonin Acılığının Giderilmesi İşleminde Farklı Sıcaklıklara ve II. Denemeye Ait Titrasyon Asitliği Analiz Sonuçları

II. Deneme		
Sıcaklık (°C)	Portakal suyu	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu
30	1,33± 0.0 ^a	1,30± 0.0 ^a
40	1,33± 0.0 ^a	1,30± 0.0 ^a
50	1,33± 0.0 ^a	1,29± 0.0 ^a
60	1,33± 0.0 ^a	1,29± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını (p>0,05) ifade eder.

Son olarak acılığı giderilmiş ve acılığı giderilmemiş portakal sularında pH analizi yapıldı ve sonuçlar Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de gösterildi. Yapılan bu çalışma sonucunda pH değişiminin zamanla ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirlendi. İki denemede de sıcaklığın yapılan pH analiz sonuçlarında önemli farklılıklar oluşturmadığı gözlemlendi (p>0,05). TS 1535/Nisan 2003 Portakal Suyu Standardına göre portakal sularının pH değeri açısından standartta herhangi bir sınırlama bulunmamaktadır (Anon., 1997).

Çizelge 4.7: Limonin Acılığının Portakal Suyunda Adsorbent uygulaması ile Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve I. Denemeye Ait pH Sonuçları

I. Deneme

Sıcaklık (°C)	Portakal suyu	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu
30	3,35± 0.0 ^a	3,42± 0.0 ^a
40	3,34± 0.0 ^a	3,40± 0.0 ^a
50	3,34± 0.0 ^a	3,40± 0.0 ^a
60	3,35± 0.0 ^a	3,41± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını ($p>0,05$) ifade eder.

Çizelge 4.8: Portakal Suyunda Acılık Etmeni Olan Limoninin Adsorbent Yardımı ile Giderilmesinde Farklı Sıcaklıklara ve II. Denemeye Ait pH Sonuçları

II. Deneme

Sıcaklık (°C)	Portakal suyu	Amberlite'den Geçen Portakal Suyu
30	3,40± 0.0 ^a	3,42± 0.0 ^a
40	3,40± 0.0 ^a	3,41± 0.0 ^a
50	3,40± 0.0 ^a	3,41± 0.0 ^a
60	3,41± 0.0 ^a	3,42± 0.0 ^a

* Aynı sütunda gösterilen aynı harfler portakal suyundaki limonin miktarındaki farkın ANOVA Duncan testine göre istatistiksel olarak önemli olmadığını ($p>0,05$) ifade eder.

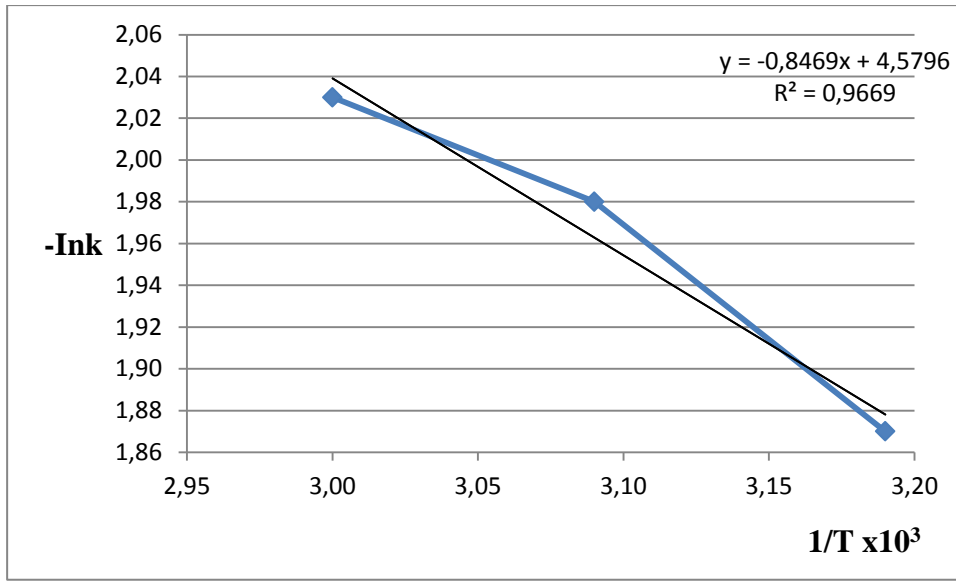
4.3 Limonin Miktarının Kinetik Değerlerinin Değerlendirilmesi

Portakal suyunda Amberlite ile limonin acılığının giderilmesinde farklı sıcaklıklar kullanılarak, portakal suyunun limonin miktarının önceki ve sonraki konsantrasyon değerleri ppm cinsinden hesaplanıp yapılan işlemler sonucunda k sabiti bulunarak grafiği çizildi. Grafik çizildikten sonra regrasyon katsayısı hesabı ve determinasyon (R^2) değerlerinin kıyaslanması yapıldı. Yapılan bu hesaplamalar sonucunda sıcaklık ile beraber k değerinin de arttığı Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da gözlemlendi.

Çizelge 4.9: Portakal Suyunun I. Denemede Farklı Sıcaklıklara İlişkin Arrhenius Grafiği İçin Verileri

I. Deneme

Sıcaklık (°C)	K	k	-lnk	1/Tx10 ³
40	313	6,49	1,87	3,19
50	323	7,28	1,98	3,09
60	333	7,63	2,03	3,00

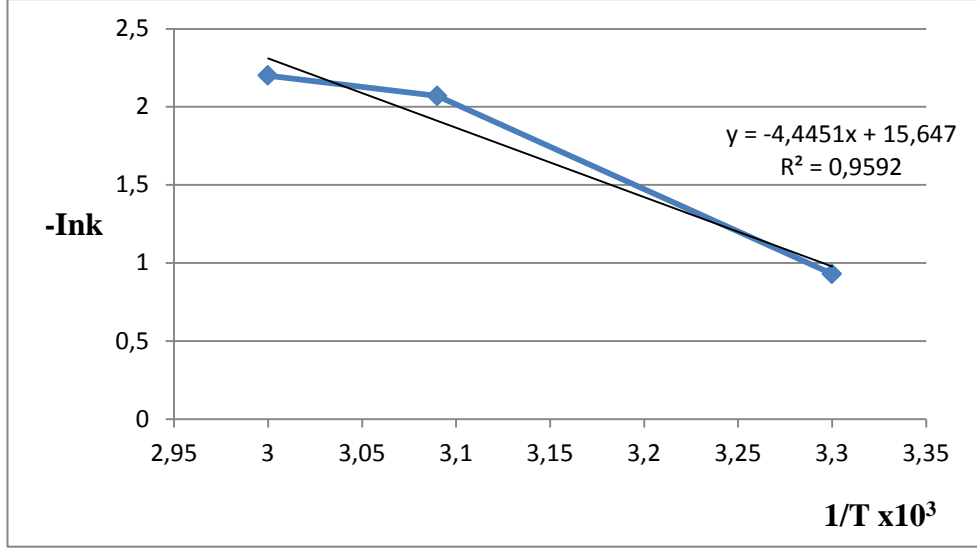


Şekil 4.4: I. Denemede Limonin Acılığı Giderilen Portakal Sularının Arrhenius Grafiği

Çizelge 4.10: Portakal Suyunun II. Denemede Farklı Sıcaklıklara İlişkin Arrhenius Grafiği İçin Verileri

II. Deneme

Sıcaklık (°C)	K	k	-lnk	1/Tx10 ³
40	313	2,55	0,93	3,19
50	323	8	2,07	3,09
60	333	9,09	2,2	3,00



Şekil 4.5: II. Denemede Limonin Acılığı Giderilmiş Portakal Sularının Arrhenius Grafiği

4.4 Q₁₀ Değeri Sonuçları

Aktivasyon enerjileri belirlenen portakal sularının 40-60°C aralığındaki reaksiyon hızının sıcaklığa olan etkisi açıklanırken, Q₁₀ değerleri de 40-50°C ve 50-60°C arasında hesaplandı ve sıcaklığın etkisine bakıldı, sonuçlar Çizelge 4.11'de gösterildi.

Çizelge 4.11: Farklı Sıcaklık ve Farklı Zamanlarda Elde Edilen Portakal Sularının Limonin Miktarlarına Ait Kinetik Veriler

	E _a		Q ₁₀	
	kcal/mol	kJ/mol	40-50 °C	50-60 °C
I. Deneme	1,68	7,02	0,79	1,05
II. Deneme	8,83	36,90	3,13	4,13

Elde edilen portakal sularının farklı sıcaklıklar uygulanarak limonin miktarındaki değişimleri incelendi ve buna bağlı olarak aktivasyon enerjileri I. deneme için 1,68 kcal/mol, II. deneme için ise 8,83 kcal/mol olarak bulundu.

Aktivasyon enerjisinin yüksek olması tepkimenin daha zor başlayıp daha yavaş ilerleyeceğini gösterir. Yani II. denemede elde edilen portakal sularının aktivasyon enerjisi I. denemeye göre daha yüksek olduğu için daha yavaş bir tepkime olacağı sonucu görüldü.

Q_{10} değerleri ise I. deneme için 0,79-1,05, II. deneme için ise 3,13-4,13 arasında değişim gösterdi. Q_{10} değerleri sıcaklıklar arasındaki artışın 1,3 kat olduğu gözlemlendi. Çıkan sonuçlar doğrultusunda Q_{10} değerinin aktivasyon enerjisi yani E_a değeri ile doğru orantılı olduğunu gösterdi.

4.5 Duyusal Analiz Sonuçları

Isıl işlem uygulanan portakal sularının acılığı Amberlite XAD-7HP yardımı ile giderildi, acılığı giderilmiş ve acılığı giderilmemiş portakal sularının, “Acılık Durumu” ile “Renk ve Görünüm” açısından duyusal analize (Ek-Z) tabi tutuldu ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verildi.

Çizelge 4.12: Acılığı Giderilmiş ve Acılığı Giderilmemiş Portakal Sularında Yapılan Duyusal Analiz Sonuçları

Ürünün Özellikleri	Sıra No	Acılığı Giderilmemiş Portakal Suyu	Acılığı Giderilmiş Portakal Suyu			
			Amberlite XAD-7HP			
			30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Acılık	1			9	10	8
	2	2	8	1		2
	3	8	2			
	4					
Renk- Görünüm	1	8	9	10	10	9
	2	2	1			1
	3					
	4					

Çizelge 4.12’de görülen; duyusal analize katılmış 10 panelistin tamamı, acı olan portakal suyu örneğini (ısıl işlemden sonra tattırılmış portakal suyu) diğer örneklerden (adsorbentten geçirilerek acılığı giderilmiş portakal suları) rahatlıkla ayırt etti ve bunun acı fakat tüketilebilir olduğunu belirtti. Acılığı giderilmiş portakal sularında ise, panelistler tarafından herhangi bir acılık, tat değişikliği ve belirsiz düzeyde acılığa sahip olduğu tespit edildi. Renk ve

görünüm açısından ise; tüm portakal suyu örneklerinin kendine özgü renkte ve bulanıklıkta olduğu belirlendi.

5 TARTIŞMA ve SONUÇ

Limonin, meyve suyunun üretimi esnasında sahip olduğu keseciklerin parçalanması sonucu asidik bir ortamda limonin dilaktona dönüşmektedir (Hasegawa ve ark., 1982; Canovas ve ark., 1997). Turunçgil çeşitlerinden olan navel portakallarında acılığa sebep tek etken madde olan limonin, taze sıkılmış portakal sularında pek görülmesine de, bekleme süresine bağlı olarak veya ısı işlem sonucunda istenmeyen acı bir tat oluşturmaktadır (Altan, 1983a).

Acılık etmeni olarak bilinen limonin, portakal sularında 4-6 mg/L konsantrasyona sahip olduğu zamanda hissedilebilir, 12-15 mg/L'nin üzerinde hoş olmayan, istenmeyen acı bir tada sebebiyet verir (Guadagni, Maier ve Turnbaugh, 1976; Chandler, Nicol, 1975). Bu tat sonucunda portakal sularında limonine bağlı oluşan bu acılık, ürünün pazarlamasında ciddi problemlere sebep olmaktadır.

Portakal sularında acılığını gidermek amacı ile adsorbent olarak kullanılan Amberlite XAD-7HP, sahip olduğu alifatik yapısı nedeniyle iyi bir adsorbent özelliği taşımakta, fiziksel ve termal kararlılık gösterdiği için tercih edilmektedir.

Yapılan bu çalışmada, Washington (navel) cinsi portakallardan elde edilen portakal sularında acılığa sebep olan limonin maddesinin adsorbent uygulamasıyla farklı sıcaklıklarda acılığının giderilmesi gerçekleştirilmiş, I. denemede 30°C' de %90, 40°C' de %89, 50°C' de %80, 60°C' de %47 oranında azalma, II. denemede 30°C' de %45, 40°C' de %96, 50°C' de %84, 60°C' de %80 oranla portakal sularının acılığının giderildiği belirlendi.

2003 yılında Lee ve Kim tarafından yapılmış olan çalışmada, konsantre kırmızı greyfurt suyunda ultrafiltrasyon+polistren divinil benzen kullanılarak acılık giderme işlemi denenmiş, kırmızı greyfurt sularının acılığının %80-90 oranında azaldığı görülmüştür. Tercih edilen bu adsorbantın çapraz bağ oranları, gözenek çapları ve spesifik yüzey alanları gibi fiziksel özellikleri sayesinde limonini

adsorbe etme ile lineer bir ilişkisi olduğu saptanmıştır (Lee ve Kim, 2003). Yapılan çalışmada portakal suyunun burada kullanılan yöntemden farklı bir yöntem ve adsorbent ile acılığın I. denemede %90, II. Denemede ise %96 oranında giderildiği tespit edildi. Bu çalışma literatürde belirtilen çalışmadan farklı metodla uygulanmasına rağmen benzer sonuçlar çıkararak acılığın giderildiği sonucuna varıldı.

Aggarwol ve Sandhu (2004)'un yapmış olduğu çalışmada, kinnow mandalinalarından elde edilen meyve sularında dört farklı hidrokollid (akasya zamkı, CMC, sodyum aljinat ve pektin) farklı konsantrasyonlarda (0,025-2.0 g/kg) kullanılmış ve limonin miktarındaki değişim organoleptik olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen sonuçlara göre en yüksek verimi CMC'de (7,63 g/kg), ardından sodyum aljinat, pektin ve akasya zamkı (7,38 g/kg) takip etmektedir. Yapılan kontrollerde CMC ve sodyum aljinatın kullanılan diğer materyallere göre %28 oranında etkili olduğu gözlemlenmiştir (Aggarwol ve Sandhu, 2004). Yapılan bu çalışma sonucunda literatürdeki çalışmaya göre daha verimli bir sonuç elde edildiği gözlemlendi.

Kola ve Ark. (2010)'nın yapmış olduğu çalışmada Washington (navel) cinsi portakallardan elde edilen portakal sularında farklı adsorbentler kullanılarak (Amberlite XAD16 ve Dowex Optipore L285), farklı sıcaklıklarda (20°C, 35°C ve 50°C'de) ve farklı akış hızlarında (5 BV,10 BV ve 15 BV) portakal sularına ısıtma işlemi uygulanmış ve HPLC'de limonin miktarlarındaki değişim incelenmiş ve bu çalışmada farklı derim zamanlarına ait Washington (navel) cinsi portakallar toplanmış ve bunların limonin içeriklerinin 2,63-10,67 ppm, asitlik değerlerinin 0,9-1,5, pH değerlerinin 3,1-3,5, SÇKM değerlerinin 10,3-14,4 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. Kullanılan adsorbent maddelerinden Amberlite XAD-16 ve Dowex Optipore L285' in limonin acılığını başarılı bir şekilde giderdiği görülmüştür. Limonin içeriğinde Amberlite XAD-16 için %97-100, Dowex Optipore L285 için %95-99 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir (Kola ve ark., 2010). Yapılan çalışmada kullanılan adsorbentin (Amberlite XAD-16) farklı bir formu kullanılarak (Amberlite XAD-7HP) portakal suyunun acılığının I. Denemede 30 °C'de %90, II. denemede 40°C'de %96 oranla azaldığı tespit edildi. Yapılan çalışmada farklı formda adsorbent kullanılmasına rağmen yaklaşık sonuçlar elde edildi. Ayrıca

Q_{10} değerinin aktivasyon enerjisi yani E_a değeri ile doğru orantılı olduğunu saptanarak tepkimelerin II. denemede daha yavaş olduğu sonucuna varıldı.

1992 yılında Hernandez ve Ark. sıcaklığın limonin miktarındaki değişimi üzerine çalışma yapmış, uyguladıkları sıcaklıkların (13°C, 27°C ve 48°C) limonin miktarında önemli oranda bir değişme olmadığı saptanmıştır. Kolonun içindeki reçinelerin etkinliğinin dşuk sıcaklıkta (13°C) daha hızlı azaldığı belirtilmiştir. 1993 yılında LaFlamme ve Weinand yaptığı başka bir çalışmada Hernandez ve Ark.'nın tersine acılığa sebep olan limoninin giderilmesinde sıcaklıkla ilişkili olduğu saptanmıştır (Hernandez ve ark., 1992). Yapılan çalışmada uygulanan farklı sıcaklıkların acılık oranlarındaki değişimi farkedilebilir şekilde değiştirdiği tespit edildi. LaFlamme ve Weinand ile uyum içinde olunduğu sonucuna varıldı.

Couture ve Rouseff (1992), LaFlamme ve Weinand (1993), Mozaffar ve Ark. (2000), Johnson ve Chandler (1985; 1988) ve Hernandez ve Ark. (1992)'nin yapmış oldukları çalışmalarda, acılığa sebep olan limoninin giderilmesinde kullanılan adsorbent madde Amberlite XAD-16' nın (Amberlite XAD-16HP' nin homoloğu) diğer adsorbent ve reçinelere nazaran (Dowex, b-Siklodekstrin, IRA, polistiren divinilbenzen vb.) daha etkili ve başarılı olduğunu göstermiştir (Couture ve Rouseff, 1992; LaFlamme ve Weinand, 1993; Mozaffar ve ark., 2000; Johnson ve Chandler, 1985; 1988; Hernandez ve ark., 1992). Farklı formda kullanılan adsorbentin (Amberlite XAD-7HP) burada kullanılan adsorbente kıyasla (Amberlite XAD-16) hemen hemen aynı oranda acılığı giderdiği görüldü.

Amberlite XAD-4 (Wilson ve ark., 1989) ve Amberlite XAD-16 (Premi ve ark., 1994) reçinelerinin turunçgil sularında hem acılığı gidermede hem de dşuk maliyetli meyve suyu üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir. Navel portakal ekstraktları hidrofilik adsorbent içeren kolondan geçirilerek limonin miktarının düşürülmesi sağlanmış, bunun yanında meyve suyunun kimyasal yapısında herhangi negatif bir değişikliğe rastlanmadığı belirtilmiştir (Wilson ve ark., 1989; Premi ve ark., 1994; Kimball, 1990). Yapılan alışmada Amberlite XAD-7HP' nin de portakal suyunda limoninden kaynaklı acılığı giderdiği gözlemlendi. Ayrıca yapılan diğer kimyasal analizlerin sonucunda portakal suyunun

formunda bariz bir değişime sebep olmadığı belirlendi. Bu araştırmanın yapılan diğer çalışmalar ile uyum içinde olduğu belirlendi.

Kimball (1987)'in yapmış olduğu çalışmada acılık giderme yöntemi olarak süperkritik CO₂ ekstraksiyonu kullanmıştır. Ekstraksiyon 1,5 saat sürmüş ve bu sürenin sonunda limonin miktarı 30-60°C arasındaki sıcaklıklarda, 3000-6000 psi basınçlar arasında %25 oranında azaltılmıştır. Bu değerlerin içinde en yüksek verimi 40°C'de 4000 psi basınçta 4 saatlik çalışma sonunda elde etmiş ve limonin oranının 17,6 ppm' den 6,9 ppm'e düştüğünü tespit etmiştir (Kimball, 1987). Bu alışma ile kıyaslama yapıldığında, reçine kullanılarak limonin acılığının giderilmesi, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu yapılarak acılık giderilmesi işlemine göre daha ekonomik olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Aksay, S. ve Ünal, M. Ü.** (2002). Turunçgil Sularında Acılık Etmenleri ve Giderilmesinde Kullanılan Yöntemler. *Gıda* 27 (6), 481-488.
- Albach, R. F.; Redman, G. H.**, (1969). Composition and Inheritance of Flavanones in Citrus Fruit. *Phytochemistry*, 8:127-143.
- Altan, A.**, (1981). Pastörize Portakal Suyu Üretiminde Ticari Pektinaz Preparatları Kullanılarak Verşm ve kaliteyi İyileştirme Olanakları Üzerinde Bir Araştırma. Ç. Ü. Ziraat Fakültesi Gıda ve Bilimi ve Teknolojisi. Doktora Tezi.
- Altan, A.**, (1983a). Turunçgil Sularında Acılık Ögesi olarak naringin. *Gıda* 1, 29-32.
- Altan, A.**, (1983b). Turunçgil Sularında Acılık Ögesi Olarak Limonin. *Gıda Dergisi* 8 (3) 125-128.
- Altan, A.**, (1991). Çukurove Bölgesinde Yetiştirilen Portakal Çeşitlerinin Meyve Suyuna İşlenmeye Uygunluk Durumları. Çukurova I. Tarım Kongresi, 302-315, ADANA.
- Altan, A.**, (1995). Çukurova Bölgesinde Yetiştirilen Beş Portakal Çeşidinin Meyve Suyu Teknolojisi Bakımından Önemli Bazı Özellikleri. *Gıda Dergisi* 20 (4):215–225.
- Altuğ, T.**, (1993). Citrus Bitterness, Begone!. *Agricultural Research*, Aug95, Vol. 43 Issue 8, p22.
- Anonim**, (1995). Citrus Bitterness, Begone!. *Agricultural Research*, Aug95, Vol. 43 Issue 8, p22.
- Anonim**, (1997). TS 3633, Elma Suyu Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim**, (2001a). DOWEX Ion Exchange Resins, Juice Enhancement by Ion Exchange and Adsorbent Technologies, Dow Liquid Separations. Edited by; P. R. Ashurst, Dow Chemical Company, Midland, USA.
- Anonim**, (2001b). Membrane-Based Process for Debittering Citrus Juice. SBHTI, USDA Sample Proposal..
- Arigoni, D.; Barton, D. H. R.; Corey, E. J.; Jeger, O.; Cagliotti, L.; Dev, S.; Ferrini, P. G.; Glazier, E. R.; Melera, A.; Pradhan, S. K.; Schaffner, K.; Sternhell, S.; Templeton, J. E.; Tobinaga, S.**, (1960). *Experientia*, 1960, 16, 41.
- Aslanova, D.** (2005). *Reçel Üretimi ve Depolaması Sürecinde HMF oluşum kinetiği*, (yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Baker R. A. Bruemmer J. H.** (1970). Cloud Stability in the Absence of Various Orange Juice Components. *The Citrus Industry* 51:6-11
- Barkley NA, Roose ML, Krueger RR, Federici CT.** (2006). Assessing genetic diversity and population structure in a citrus germplasm collection utilizing simple sequence repeat markers (SSRs). *Theor. Appl. Genet.* 112: 1519–1531.

- Barmore, C. R.; Fisher, J. F.; Fellers, P. J.; Rouseff, R. L.,** (1986). Reduction of Bitterness and Tartness in Grapefruit Juice with Florisil. *J. Food Sci.*, 51 (2) 415-416,439.
- Barrett HC, Rhodes AM.** (1976). A numerical taxonomic study of affinity relationships in cultivated Citrus and its close relatives. *Syst. Bot.* 1: 105–136.
- Barton, D. H. R; Pradhan, S. K.; Sternhell, S.; Templeton, J. F.,** (1961). Triterpenoids. Parts XXV. The Constitution of Limonin and Related Bitter Principles. *J. Chem. Soc.*, 382, 255-275.
- Blundstone H. A. W.; Woodman J.S., Adams J. B.** (1971). Canned Citrus Products, In the Biochemistry of Fruits and Their Products, ed. By A.C. Hulme. Academic Press.
- Braddock, R. J.; Cadwallader, K. R.,** (1992). Citrus By-Products Manufacture for Food Use. *Food Technology*, February, 105-110.
- Canbaş, A.,** (1998). Duyusal Test Teknikleri. Ç. Ü. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Ders Notları (Yayınlanmamış).
- Canovas, M.; Garcia-Cases, L.; Iborra, J. L.,** (1997). Shifts in Metabolism and Morphology of *Rhodococcus fascians* when Debitting Synthetic Citrus Juices in the Absence of Aeration. *Biotechnology Letters*, Vol. 19, No: 12, December 1997, pp. 1181-1184.
- Canovas, M., Garcia- Cases, L. ve Iborra, J. L.** (1998). Limonin consumption at acidic pH values and absence of aeration by *Rhodococcus fascians* cells in batch and immobilized continuous systems. *Enzyme and Microbial Technology* 22, 111-116.
- Cemeroğlu, B.,** (1982). Meyve Suyu Üretim Teknoloğisi. Teknik Basım Sanayii, Ankara
- Cemeroğlu, B.,** (1992). Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Biltav Yayıncılık, Ankara.
- Cemeroğlu, B.; Karadeniz, F.,** (2001). Meyve ve Sebze İşleme Teknoloğisi, 2- .Meyve Suyu Üretim Teknoloğisi. Gıda Teknoloğisi Derneği Yayınları No: 25, ANKARA.
- Chandler, B. V.** (1971). Some solubility relationships of limonin. Reports of 10th Symp. Sci. And Tech. Com. of IFFJP, Palermo, April 1970.
- Chandler, B. V.; Nicol, K. J.,** (1975). Debitting Citrus Products with Enzymes, CSIRO Fd. Res. Q., 35, s. 79-88.
- Chandler, B. V.; Johnson, R. L.,** (1976). Contacting Citrus Juice with A Cellulose Ester Adsorbent to Remove Limonin. US Patent 3.989.854.
- Crandall, P. G.; Matthews, R. F.; Baker, R. A.,** (1983). Citrus Beverage Clouding Agents – Review and Status. *Food Technology*, 106-109.
- Couture, R.; Rouseff, R.,** (1992). Debitting and Deasitifying Sour Orange (*Citrus aurantium*) Juice Using Neutral and Anion Exchange Resins. *J. Food Sci.*, 57 (2) 380-384.
- DİE.,** (2003). Türkiye İstatistik Yıllığı-2003. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. Devlet İstatistik Enstitüsü Matbaası, Ankara.
- DİE.,** (2004). Tarımsal Yapı ve Üretim. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. Devlet İstatistik Enstitüsü Matbaası, Ankara.
- Emerson, O. H.,** (1949). The Bitter Principle of Navel Orange. *Food Technol.*, 1949, 3, 248-250.
- FAO.,** (2003). Citrus Fruit Fresh and Processed Annual Statistics. CCP: CI/ST/2000 Food and Agriculture Organization of the United Nations.

- FAO.**, (2005). FAO Statistical Database, FAOSTAT-Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations, <http://faostat.fao.org/faostat/collections?version=ext&hasbulk=0&subse t=agriculture>.
- Federici CT, Fang DQ, Scora RW, Roose M.** (1998). Phylogenetic relationships within the genus Citrus (Rutaceae) and related genera as revealed by RFLP and RAPD analysis. *Theor. Appl. Genet.* 96: 812–822.
- Fellers, P. J.**, (1989). A Review of Limonin in Grapefruit (*Citrus paradisi*) Juice, Its Relationship to Flavor and Effects to Reduce It. *J. Sci. Food Agric.*, 49: 389-404.
- FMC.**, (2001). Procedures For Analysis Of Citrus Products. Fmc Foodtech Citrus Systems. Lakeland, Florida, Usa.
- Fong, C. H.; Hasegawa, S.; Miyake, M.; Ozaki, Y.; Coggins, C. W.; JR.; Atkin, D. R.**, (1993). Limonoids and their Glucosides in Valencia Orange Seeds During Fruit Growth and Development. *J. Agric. Food Chem.*, 41 (1) 112-115.
- Gökçe K. ve Altan A.** (1982). Pastorize Portakal Suyu Üretiminde Pektinaz Kullanılması. I. Pektinazların Pektik maddeler ve Bulanıklık Üzerindeki Etkileri. *Doğa bilim Dergisi. Vet. Hay./tar. Or.* 6:147-157.
- Guadagni, D. P.; Maier, V. P.; Turnbaugh, J. G.** (1976). Effect of neodiosmin on threshold and bitterness of limonin in water and orange juice. *J. Food Sci.*, 41, 681-684.
- Hasegawa, S.; Bennett R. D.; Maier, V. P.**, (1972a). Metabolism of Limonin and Limonoate by Microorganisms: The Conversion to Nonbitter Compounds. *J. Agr. Food Chem.*, 20 (2) 435-437.
- Hasegawa, S., Patel, M. N. ve Snyder, R. C.** (1982). Reduction of limonin bitterness in navel orange juice serum with bacterial cells immobilized in acrylamide gel. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 30, 509-511.
- Hasegawa, S.; Maier, V. P.**, (1983). Solutions to the Limonin Bitterness Problem of Citrus Juices. Reprinted from *Food Technology*, p. 73-77.
- Hasegawa, S.; Herman, Z.; Ou, P.**, (1985a). *Phytochemistry*, 25:, 542-543.
- Hasegawa, S.; Bennett, R. D.; Herman, Z; Fong, C. H.; Ou, P.**, (1989). Limonoid Glucosides in Citrus. *Phytochemistry*, 28 (6) 1717-1720.
- Hasegawa, S.; Ou, P.; Fong; C. H.; Herman; Z.; Coggins; C. W. Jr.; Atkin, D. R.**, (1991). Changes in the Limonoate A-ring Lactone and Limonin 17 b-D-Glucopyranoside Content of Navel Oranges During Fruit Growth and Maturation. *J. Agric. Food Chem.*, 39: 262-265.
- Hasegawa, S.; Berhow, M. A.; Manners, G. D.**, (2000). Citrus Limonoid Research: An Overview. Citrus Limonoids: Functional Chemicals in Agriculture and Foods. Mark A. Berhow, Shin Hasegawa and Gary D. Manners, ACS Symposium Series, 758.
- Herman, Z., Hasegawa, S. ve Ou, P.** (1985). Nomilin acetyl- Lyase, a bacterial enzyme for nomilin debittering of citrus juices. *Journal of Food Science* 50, 118-120, 124.
- Hernandez, E.; Couture, R.; Rouseff, R.; Chen, C. S.; Barros, S.**, (1992). Evaluation of Ultrafiltration and Adsorption to Debitter Grapefruit Juice and Grapefruit Pulp Wash. *J. Food Sci.*, 57 (3) 664-670.
- Higby, R. H.**, (1938). The Bitter Constituents of Navel and Valencia Oranges. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (12) 3013-3018.

- Higby, R. H.**, (1941). Canning Navel Orange Juice. *Calif. Citrog.*, 26 (12) 360-382, USA.
- Hollman Pch, Hertog Mgl and Katan Mb.** (1996). Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chem.* 57(1): 43-46.
- Horowitz, R. M.**, (1961). The citrus flavonoids, In "The orange. Its Biochemistry and Physiology" ed. By W.B. Sinclair. Univ. Calif. Press., Berkeley, California.
- House, J. E.** (1997). *Principles of Chemical Kinetics*, Wm. C. Brown Publishers, s. 14-17, ABD.
- IFFJP**, (1992). Measurement of pH-Value. International Federation of Fruit Juice Producers. IFFJP, Analyses No: 11.
- Jyaprakasha Gk, Singh Rp and Sakariah, Kk.** (2001). Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. *Food Chem.* 73: 139-144.
- Jia, M.**, (1997). Effect of Pulsed Electric Field on Retaining Orange Juice Flavor Analyzed by Solid Phase Microextraction Gas Chromatography. Thesis the Ohio State Univ., 1997.
- Jimeno, A.; Manjon, A.; Canovas, M.; Iborra, J. L.**, (1987). Use of Naringinase Immobilized on Glycophase-coated Porous Glass for Fruit Juice Debitting. *Process Biochemistry*, Feb, 13-16.
- Johnson, R. L.; Chandler, B. V.**, (1982). Reduction of Bitterness and Asitivity in Grapefruit Juice by Adsorptive Processes. *J. Sci. Food Agric.*, 33: 287-293.
- Johnson, R. L.; Chandler, B. V.**, (1985). Ion Exchange and Adsorbent Resins for Removal of Asits and Bitter Principles from Citrus Juices. . *J. Sci. Food Agric.*, 36: 480-484.
- Johnson, R. L.; Chandler, B. V.**, (1988). Adsorptive Removal of Bitter Principles and Titratable Asit from Citrus Juices. *Food Technology*, May 1988, 130-137.
- Karabacak, N.**, (1995). Çukurova Bölgesinde Yetiştirilen Marsh Seedless ve Red Blush Altıntop Çeşitlerinin Narincin ve Toplam Flavonoid İçerikleri İle Çeşitli Faktörlerin Bunlar Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Karadeniz, F.** (2000). Lezzet algılama mekanizması. *Gıda* 25 (5), 317-324.
- Kealey, K. S.; Kinsella, J. E.**, (1979). Orange Juice Quality and Emphasis on Flavour Components. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 11: 1-40.
- Kimball, D. A.** (1987). Debitting of citrus juices us-ing supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Science* 52 (2), 481-482.
- Kimball, D. A. ve Norman, S.I.** (1990). Processing ef-fects during commercial debittering of Califor-nia navel orange juice. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 38, 1396-1400.
- Kimball, D. A.; Norman, S. I.**, (1990a). Changes In California Naval Orange Juice During Commercial Debitting. *J. Food Sci.*, Volume 55, No: 1, 273–274, 1990.
- Kimball, D. A.; Norman, S. I.**, (1990b). Processing Effects During Commercial Debitting of California Navel Orange Juice. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (6) 1396-1400.

- Kimball, D. A.**, (1991). Citrus Processing Quality Control and Technology. An AVI Book, Published by Von Nostrand Reinhold Newyork, USA.
- Kimball, D. A.**, (1999). Citrus Processing. A Complete Guide. A Chapman and Hall Food Science Book (Second Edition). Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland, 450 p., 1999.
- Kodama, M.** (1992). Bitterness reduction of syruped Iyo orange (Citrus iyo hort. Ex Tanaka) segments with addition of branched cyclodextrin. XIX. Utilization and processing of middle or late ripening variety citrus fruits. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology* [Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi] 39 (5), 446-450.
- Kola, O., C. Kaya, H. Duran and A. Altan**, (2010). Commercial debittering of California navel orange Removal of Limonin Bitterness by Treatment of Ion juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture, Exchange and Adsorbent Resins. Food Science and* 38: 1396-1400. *Biotechnology*, 19: 411-416.
- Köksal, İ.**, (1992). Meyve Suyu Endüstrisinde Kalite Kontrolü İçin Yapılan Analizler. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, ANKARA.
- Krop J. J. P.** (1974). The Mechanism of Cloud Loss Phenomena in Orange Juice. Agricultural Research Reports.830. Center for Agricultural Publishing and Decumantation. Wageningen, Netherlands.
- Laflamme, J.; Weinand, R.**, (1993). New Developments by the Combination of Membrane Filtration and Adsorption Technology. *Fruit Processing*, 9/93: 336-342.
- Lee, H. S. ve Kim, J. G.** (2003). Effects of debittering on red grapefruit juice concentrate. *Food Chemistry* 82, 177-180.
- Lindsay, R. C.** (1996). *Flavors*. in "Food Chemistry". Owen R. Fennema (Ed.) Marcel Dekker, Inc. New York. pp. 723-766.
- Maier, V. P.; Brewster, L. C.; Hsu, A. C.**, (1971). Development of Methods for Producing Nonbitter Navel Orange Juice. *Citrograph*, 56, 351, 373-375.
- Maier, V. P.; Brewster, L. C.; And Hsu, A. C.**, (1973). Ethylene Accelerated Limonoids Metabolism in Citrus Fruits: A Process for Reducing Juice Bitterness. *J. Agric Food Chem.*, 21: 490.
- Maier, V. P.; Bennett R. D.; Hasegawa, S.**, (1977). Limonin and Other Limonoids. In Citrus Science and Technology Vol. 1., Nagy S.; Shaw P.E.; Veldhuis M.K., (eds). AVI Publishing Co., Westport CT, 355-396.
- Manjon, A., Bastida, J., Romero, C., Jimeno, A. ve Iborra, J.L.** (1991). pH control of limonin debittering with entrapped *Rhodococcus fascians* cells. *Applied Microbiology Biotechnology* 35, 176-180.
- Manlan, M.; Matthews, R. F.; Rouseff, R. L.; Littell, R. C.; Marshall, M. R.; Moye, H. A.; And Teixeira, A. A.**, (1990). Evaluation of the Properties of Polystyrene Divinylbenzene Adsorbents for Debittering Grapefruit Juice. *J. Food Sci.*, 55 (2) 440-445, 449.
- Mishra, P. ve Kar, R.** (2003). Treatment of grapefruit juice for bitterness removal by Amberlite IR 120 and Amberlite IR 400 and alginate en-trapped naringinase enzyme. *Journal of Food Science* 68 (4), 1229-1233.
- Mizrahi S., Berk Z.** (1970). Physico- Chemical Characteristics of Orange Juice Cloud. *J. Sci.Fd. Agric.* 21: 250-253.
- Mozaffar, Z.; Miranda, R.; Saxena, V.**, (2000). High Throughput Debittering. US Patent 6.045.842.

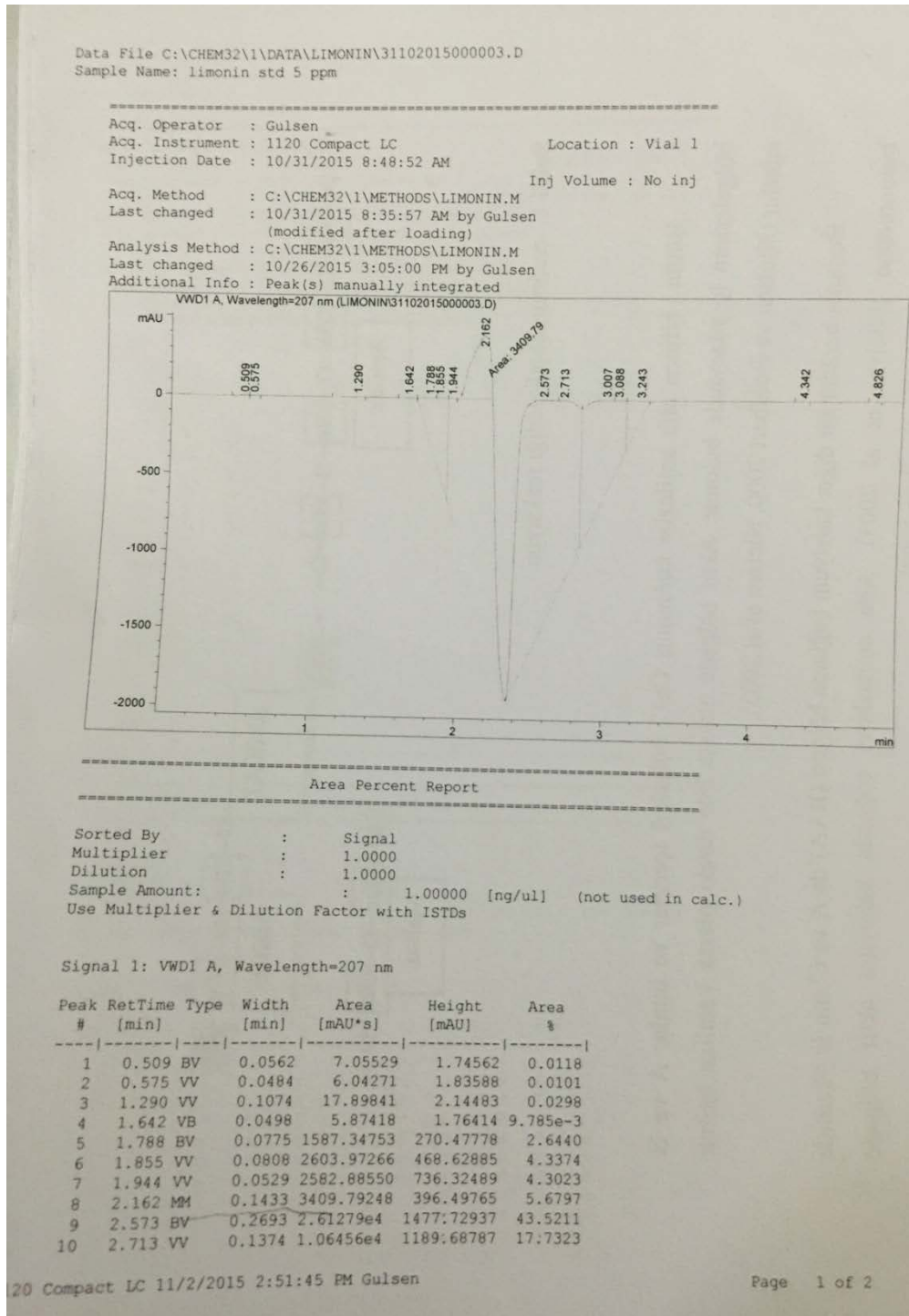
- Nicolosi E, Deng ZN, Gentile A, La Malfa S, Continella G, Tribulato E.** (2000). Citrus phylogeny and genetic origin of important species as investigated by molecular markers. *Theor. Appl. Genet.* 100: 1155–1166.
- Norman, S. I.; Stringfield, R. T.; Gopsill, C. C.,** (1990). Removal of Bitterness from Citrus Juices Using a Post-Crosslinked Adsorbent Resin. US Patent 4.965.083.
- Oliver, J.; Andreu, P.,** (2000). Chromatographic Determination of Carotenoids in Foods. *J. Chromatogr., A* 881 (2000) 543-555.
- Ozaki, Y.; Ayano, S.; Miyake, M.; Maeda, H.; Ifuku, Y.; Hasegawa, S.,** (1992). Limonoid Glucosides in Juices on Satsuma Mandarin (*Citrus unshiu* Marc.). *Biosci. Biotech. Biochem.* 56 (5) 836–837.
- Paiva Sar and Russell Rm.** (1999). B-karoten and other carotenoids in vivo and in vitro: An overview. *Methods Enzymol.* 38: 403-420.
- Premi B.R., Lal B. B. ve Joshi V. K.** (1994). Distribution pattern of bittering principles in kinnow fruit. *Journal of Food Science and Technology, India* 31 (2), 140-141.
- Premi, B. R.; Hegde, R. N.,** (1998). Solution to Bitterness in Citrus Juices. *Agricultural Tribune*, Saturday, September 26, 1998.
- Puri, M.,** (1984). Preparation of Citrus Juices, Concentrates and Dried Powders Which are Reduced in Bitterness. US Patent 4.439.458.
- Puri, M.; Marhawa, S. S.; Kothari, R. M.; Kennedy, J. F.,** (1996). Biochemical Basis of Bitterness in Citrus Fruit Juices and Biotech Approaches for Debittering. *Critical Reviews in Biotechnology*, 16 (2) 145-155.
- Puri, M., Marwaha S. S., Kothari R. M. ve Kennedy, J. F.** (1996b). Biochemical basis of bitterness in citrus fruit juice and biotech approaches for debittering. *Critical Reviews in Biotechnology* 16 (2), 145-155.
- Puri, M. ve Banerjee, U. C.** (2000). Production, purification, and characterization of the debittering enzyme naringinase. *Biotechnology Advances* 18, 207-217.
- Ribeiro, M. H. L., Silveira, D., Ebert, C. ve Ferreira-Dias, S.** (2003). Response surface of modelling of the consumption of bitter compounds from orange juice by *Acinetobacter calcoaceticus*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 21, 81-88.
- Scora RW.** (1975). On the history and origin of Citrus. *Bull. Torr. Bot. Club*, 102: 369–375.
- Scott W. C., Kew T. J., Veldhuis M. K.** (1965). Composition of Orange Juice Cloud, *J. Food Sci.* 30:833-837.
- Shaw, P. E.; Wilson, C. W.,** (1983). Debittering Citrus Juices with b-Cyclodextrin Polymer. *J. Food Sci.*, 48: 646-647.
- Shaw, P. E.; Wilson, C. W.,** (1984). A Rapid Method For Determination Of Limonin In Citrus Juices By High Performance Liquid Chromatography. *J. Food Sci.*, 49: 1216-1218.
- Shaw, P. E.; Bushlg, B. S.,** (1986). Selective Removal of Bitter Compounds from Grapefruit Juice and from Aqueous Solution with Cyclodextrin Polymers and with Amberlite XAD-4. *J. Agric. Food Chem.*, 34 (5) 837-840.
- Shaw, P. E.; Banes, L.; Milnes, B. A.; Agmon, G.,** (2000). Commercial Debittering Processes to Upgrade Quality of Citrus Juice Products. Citrus Limonoids Functional Chemicals in Agriculture and Food, ACS Symposium Series, 758: 120-131.

- Sheung, S. K.**, (1995). Sorbtion of Orange Juice Flavor Compound in to Polymeric Packaging Materials, Thesis, The Ohio State Üniv. Columbus 1995.
- Sinclair, W. B.**, (1961). The Orange. Its Biochemistry and Physiology. Univ. Of Calif. Press., Berkeley California, 435 p.
- Soares, N. F. F.; Hotchkiss, J. H.**, (1998). Naringinase Immobilization to Packaging Films for Reducing Naringin Concentration in Grapefruit Juice. *J. Food Sci.*, 63 (1) 61-65.
- Tan B.** (1988). Analytical and preparative chromatography of tomato paste carotenoids. *J. Food Sci. Food Agric.* 80(7): 880-912.
- Ting, S. V.; Attaway, J. A.**, (1971). Citrus Fruits, In "The Biochemistry of Fruits and Their Products" Volume 2., Ed. By Hulme, A. C. Academic Press, New York.
- Ting, S. V.; Attaway, J. A.**, (1985). Citrus Fruits (Chapter 3). Food Science and Technology, A Series of Monographs. Eds. By Hulme, A C.
- Ting, S. V.; Rouseff, R. L.**, (1986). Citrus Fruits and Their Products, Analysis Technology., Marcel Dekker, Inc., New York, 293 p.
- Tsen, H. Y.; Tsai, S. Y.**, (1988). Comparison of the Kinetics and Factors Affecting the Stability of Chitin Immobilised Naringinase from Two Fungal Source. *J. Ferment. Technol.*, 66 (2) 193-198..
- Tsen, H. Y.; Tsai, S. Y.; Yu, G. K.**, (1989). Fiber Entrapment of Naringinase from Penicillium sp. and Application to Fruit Juice Debittering. *J. Fermentation and Bioengineering*, 67 (3) 186-189.
- Tsen, H-Y.; Yu, G-K.**, (1991). Limonin and Naringin Removal from Grapefruit Juice with Naringinase Entrapped in Cellulose Triacetat Fibers. *J. Food Sci.*, 56 (1) 31-34.
- Uzun A., Seday U., Kafa G.** (2013). Bazı Turunçgil Anaçlarının „Valencia Late“ Portakalında Meyve Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri, 2148-0036, 1(1)
- Von-Elbe Jh and Schwartz Sj.** (1996). Colorants. In "Food Chemistry", or Fennema (ed). Chapter 10. pp. 651-722. University of Wisconsin-Madison. Marcel Dekker Inc., New York.
- Wagner, J. S., Wilson, C. W. ve Shaw, P.E.** (1988). Reduction of grapefruit bitter components in fluidised β -siklodextrin polymer bed. *Journal of Food Science* 53 (2), 516-518.
- Wilson, C. W., Wagner, C. J. Jr. ve Shaw, P. E.** (1989). Reduction of bitter components in grapefruit and navel orange juices with beta-cyclodextrin polymers or XAD resins in a fluidized bed process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37 (1), 14-18.

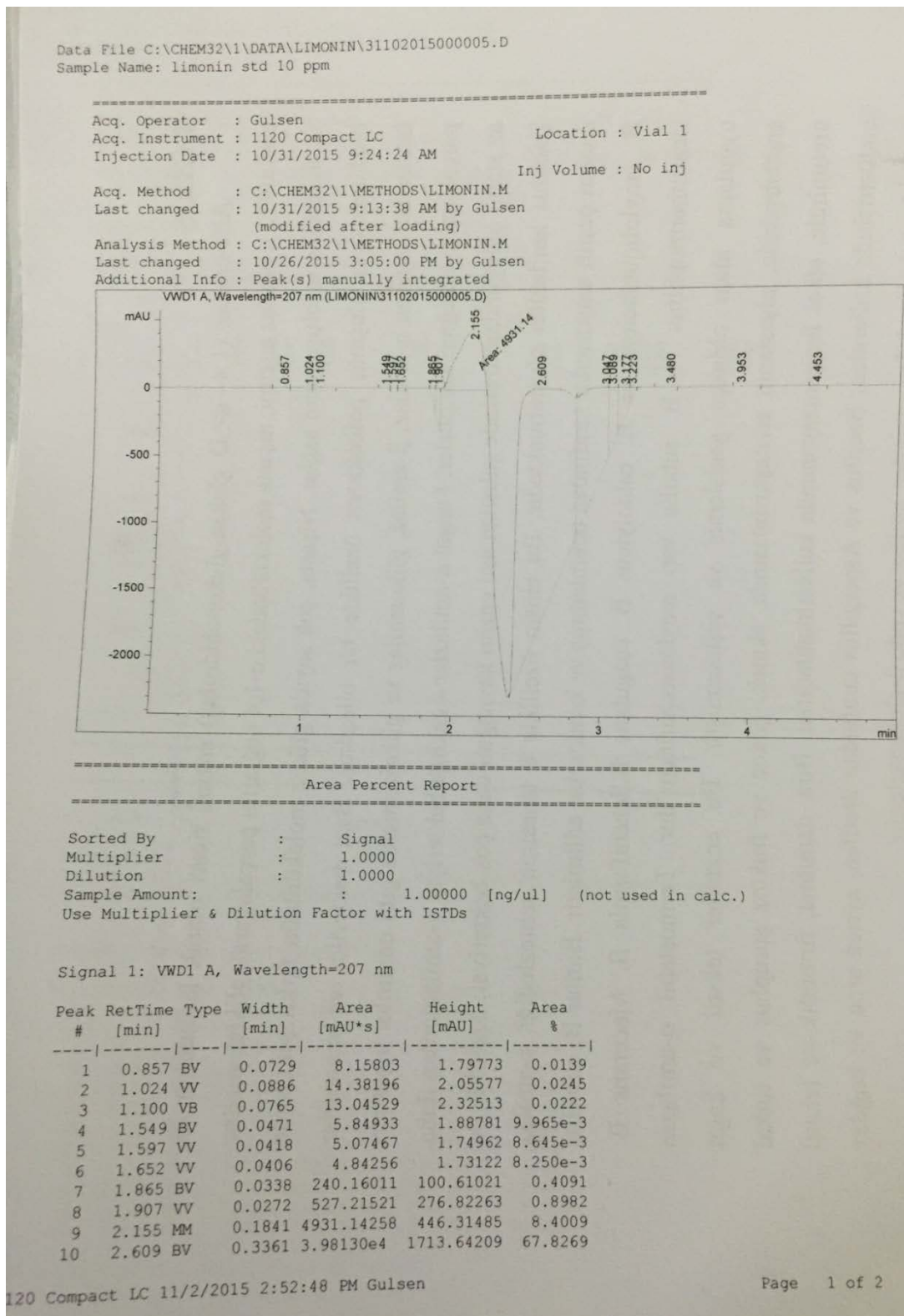
EKLER

- EK A:** Limonin Standartının 5 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK B: Limonin Standartının 10 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK C: Limonin Standartının 15 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK D: Limonin Standartının 20 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK E: Limonin Standartının 25 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK F: Limonin Standartının 30 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK G: Limonin Standartının 35 ppm'lik Kromotogram Sonucu
EK I: I. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK J: I. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK K: I. Denemede Amberlite ile 50°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK L: I. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK M: II. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK N: II. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK O: II. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK P: II. Denemede Amberlite ile 50°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK Q: II. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu
EK R: I. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu
EK S: I. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu
EK T: I. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu
EK U: I. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu
EK V: II. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu
EK W: II. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu
EK X: II. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu
EK Y: II. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu
EK Z: Duyusal değerlendirme Formu

EK A: Limonin Standartının 5 ppm'lik Kromotogram Sonucu



EK B: Limonin Standartının 10 ppm'lik Kromotogram Sonucu



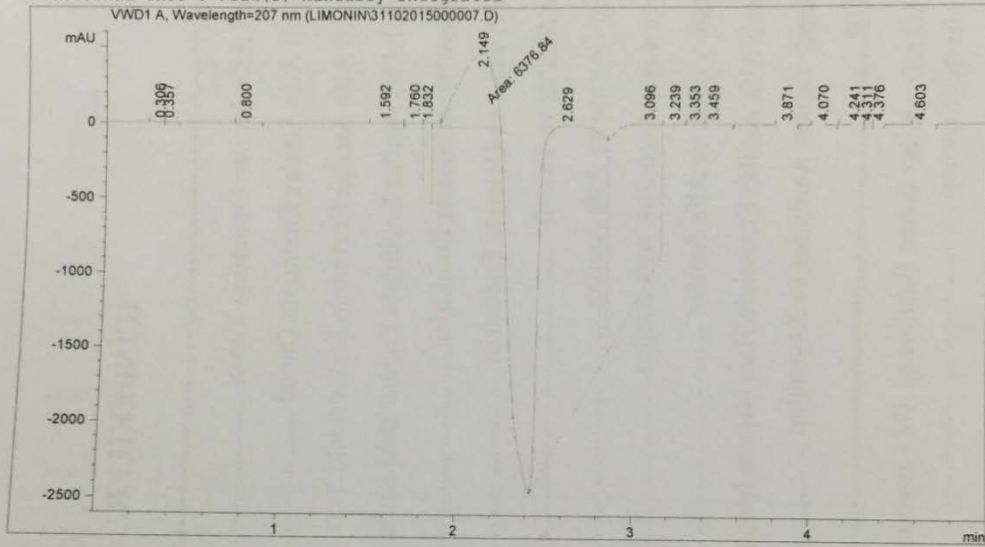
EK C: Limonin Standartının 15 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000007.D
 Sample Name: limonin std 15 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 10/31/2015 9:57:52 AM
Location        : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 9:46:13 AM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info: Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.306	BV	0.0505	6.19724	1.87738	7.145e-3
2	0.357	VV	0.0576	6.94551	1.85879	8.008e-3
3	0.800	VV	0.0832	14.13531	2.22273	0.0163
4	1.592	BB	0.0765	9.67637	1.77701	0.0112
5	1.760	BV	0.0849	1264.58301	217.40663	1.4580
6	1.832	VV	0.0425	1367.02991	462.30890	1.5761
7	2.149	MM	0.2227	6376.84082	477.14111	7.3521
8	2.629	BV	0.3208	4.54457e4	2009.62500	52.3959
9	3.096	VV	0.2600	2.18706e4	1020.82538	25.2153
10	3.239	VV	0.0985	5541.09473	714.41028	6.3885

120 Compact LC 11/2/2015 2:53:32 PM Gulsen

Page 1 of 2

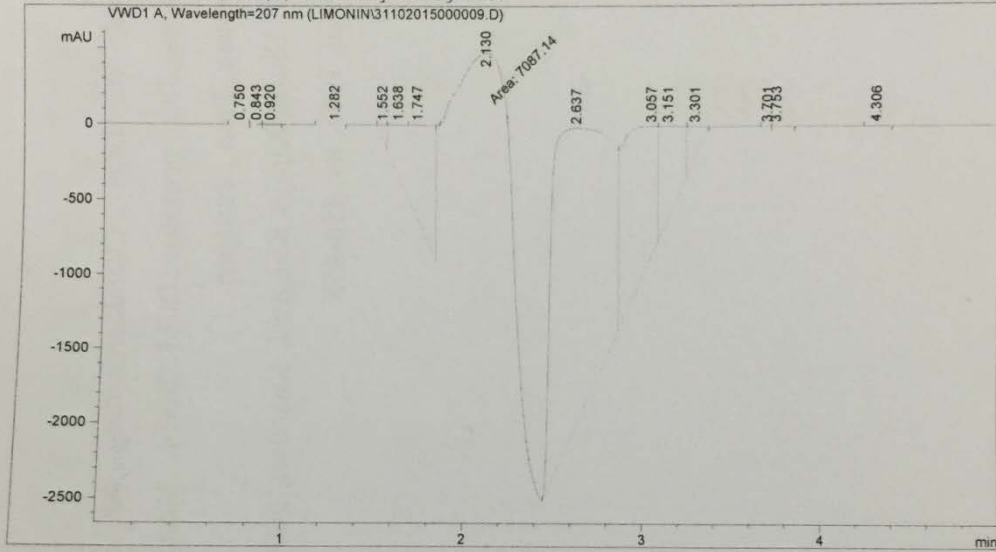
EK D: Limonin Standartının 20 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000009.D
 Sample Name: limonin std 20 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC           Location : Vial 1
Injection Date  : 10/31/2015 10:32:49 AM Inj Volume : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 10:22:30 AM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.750	BV	0.0622	9.80394	2.23528	0.0125
2	0.843	VV	0.0528	7.19109	1.91526	9.148e-3
3	0.920	VV	0.0812	9.91746	1.92291	0.0126
4	1.282	BV	0.0819	10.19448	1.83139	0.0130
5	1.552	BV	0.0442	283.89401	93.98524	0.3611
6	1.638	VV	0.0936	2262.37012	327.28125	2.8779
7	1.747	VV	0.1405	6400.86328	624.70325	8.1425
8	2.130	MM	0.2518	7087.13770	469.08405	9.0155
9	2.637	BV	0.3130	4.24897e4	1982.66174	54.0507
10	3.057	VV	0.2354	1.35488e4	861.88397	17.2353

1120 Compact LC 11/2/2015 2:54:24 PM Gulsen

Page 1 of 2

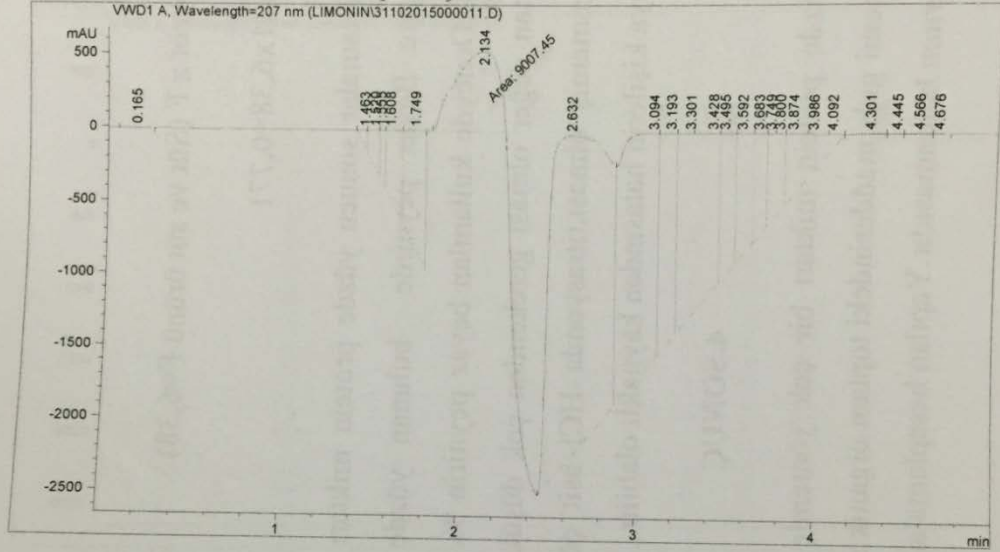
EK E: Limonin Standartının 25 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000011.D
 Sample Name: limonin std 25 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 10/31/2015 1:13:02 PM
Location        : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 12:51:57 PM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.165	VB	0.0923	13.52112	1.91737	9.714e-3
2	1.463	BV	0.0355	250.45274	114.72120	0.1799
3	1.520	VV	0.0543	982.38666	253.12309	0.7058
4	1.555	VV	0.0292	699.06366	337.39874	0.5022
5	1.608	VV	0.0889	3016.84082	463.61111	2.1674
6	1.749	VV	0.1112	6277.76807	802.70142	4.5102
7	2.134	MM	0.2815	9007.45215	533.21039	6.4713
8	2.632	BV	0.3053	4.78115e4	2219.55249	34.3497
9	3.094	VV	0.2378	2.39162e4	1560.22192	17.1824
10	3.193	VV	0.0820	8862.89063	1416.84106	6.3674

120 Compact LC 11/2/2015 2:55:29 PM Gulsen

Page 1 of 2

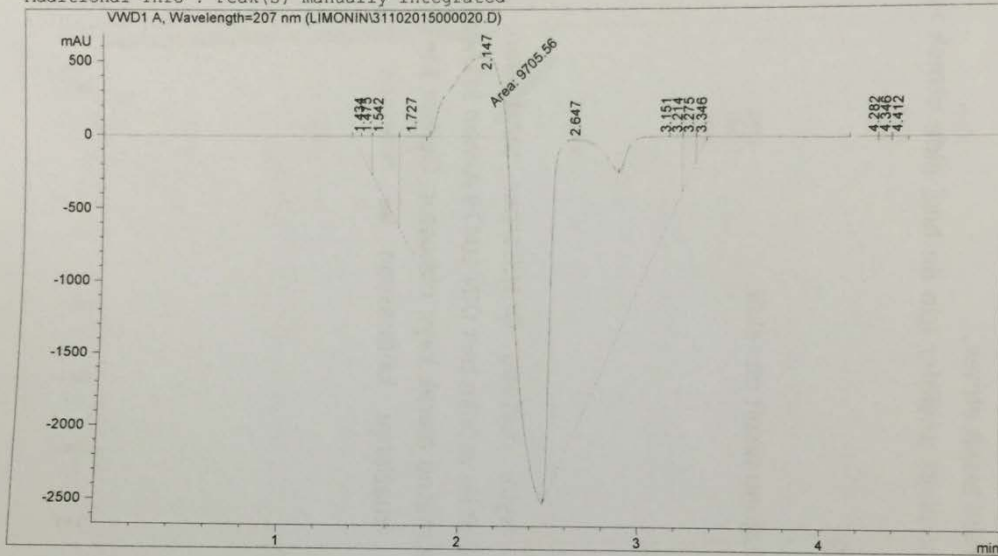
EK F: Limonin Standartının 30 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000020.D
 Sample Name: limonin std 30 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 10/31/2015 3:54:21 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 3:41:58 PM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info: Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.434	BV	0.0317	188.36362	92.76390	0.2306
2	1.475	VV	0.0516	684.43781	187.32285	0.8379
3	1.542	VV	0.1436	3982.62036	345.13187	4.8757
4	1.727	VV	0.1312	7300.13477	779.90295	8.9371
5	2.147	MM	0.3012	9705.56055	537.06274	11.8820
6	2.647	BV	0.3444	4.09436e4	2003.55640	50.1250
7	3.151	VV	0.2985	1.53532e4	627.47156	18.7961
8	3.214	VV	0.0607	2000.26135	451.75656	2.4488
9	3.275	VV	0.0556	1185.97009	284.94144	1.4519
10	3.346	VB	0.0481	300.43671	87.43645	0.3678

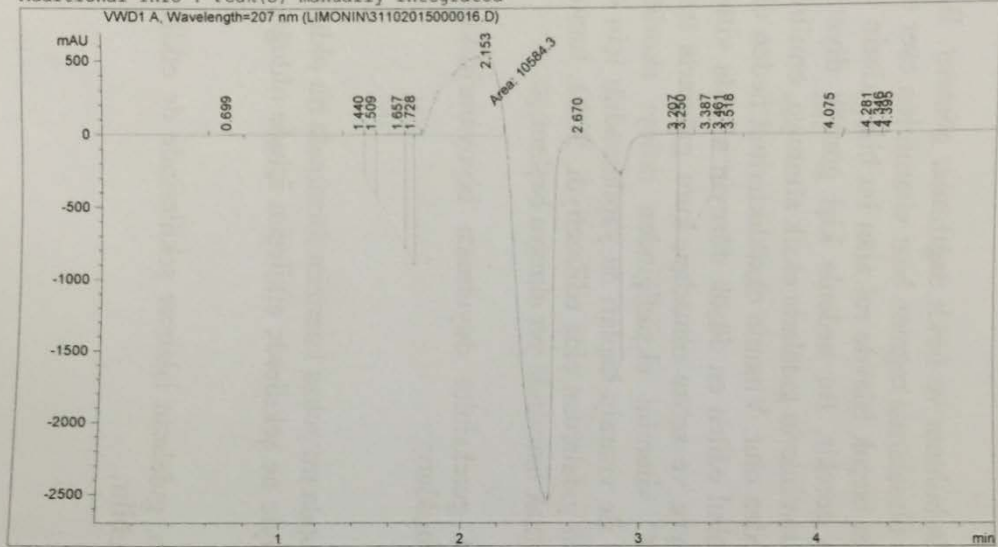
EK G: Limonin Standartının 35 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000016.D
 Sample Name: limonin std 35 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 10/31/2015 2:53:34 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 2:41:50 PM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.699	BV	0.1143	16.10909	1.91235	0.0164
2	1.440	BV	0.0666	967.79791	203.10858	0.9880
3	1.509	VV	0.0582	1358.94629	358.62436	1.3874
4	1.657	VV	0.1172	5885.31689	692.21136	6.0084
5	1.728	VV	0.0441	2632.44946	851.26416	2.6875
6	2.153	MM	0.3251	1.05843e4	542.56189	10.8056
7	2.670	BV	0.3299	4.43245e4	2103.11694	45.2516
8	3.207	VV	0.3049	2.27420e4	905.97357	23.2176
9	3.250	VV	0.0666	4123.72754	807.13428	4.2100
10	3.387	VV	0.0872	3035.08765	496.98819	3.0986

1120 Compact LC 11/2/2015 2:57:25 PM Gulsen

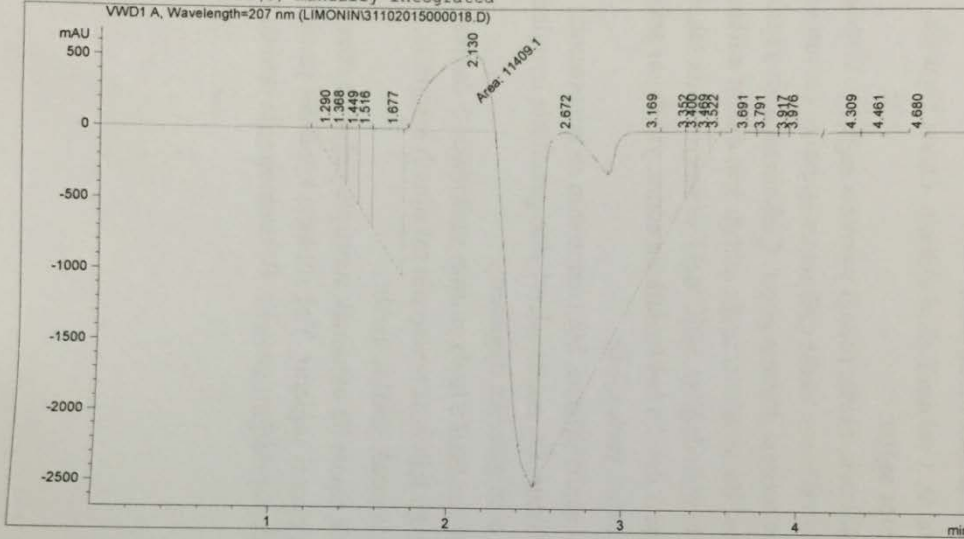
EK H: Limonin Standartının 40 ppm'lik Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\31102015000018.D
 Sample Name: limonin std 40 ppm

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 10/31/2015 3:24:21 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/31/2015 3:15:59 PM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier    : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

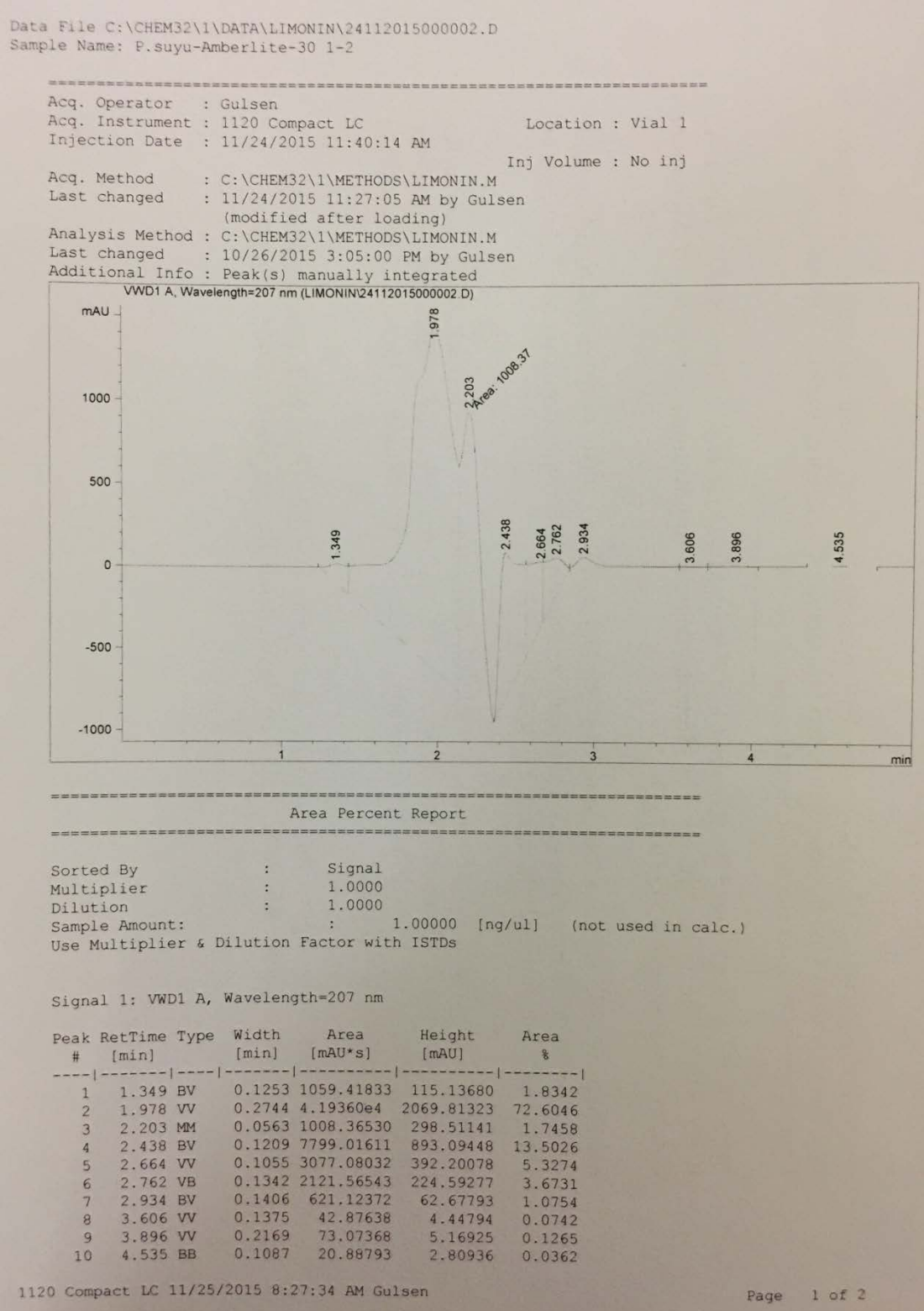
Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.290	BV	0.0663	777.63361	158.25038	0.7763
2	1.368	VV	0.0748	1658.04187	313.13931	1.6551
3	1.449	VV	0.0622	2029.30164	471.85526	2.0257
4	1.516	VV	0.0671	2958.80518	604.17157	2.9536
5	1.677	VV	0.1260	9165.62891	922.04761	9.1495
6	2.130	MM	0.3527	1.14091e4	539.10583	11.3890
7	2.672	BV	0.3186	4.32860e4	2107.28027	43.2099
8	3.169	VV	0.2664	2.03538e4	940.92969	20.3180
9	3.352	VV	0.1369	5547.69434	510.08661	5.5379
10	3.400	VV	0.0527	1483.73315	396.32816	1.4811

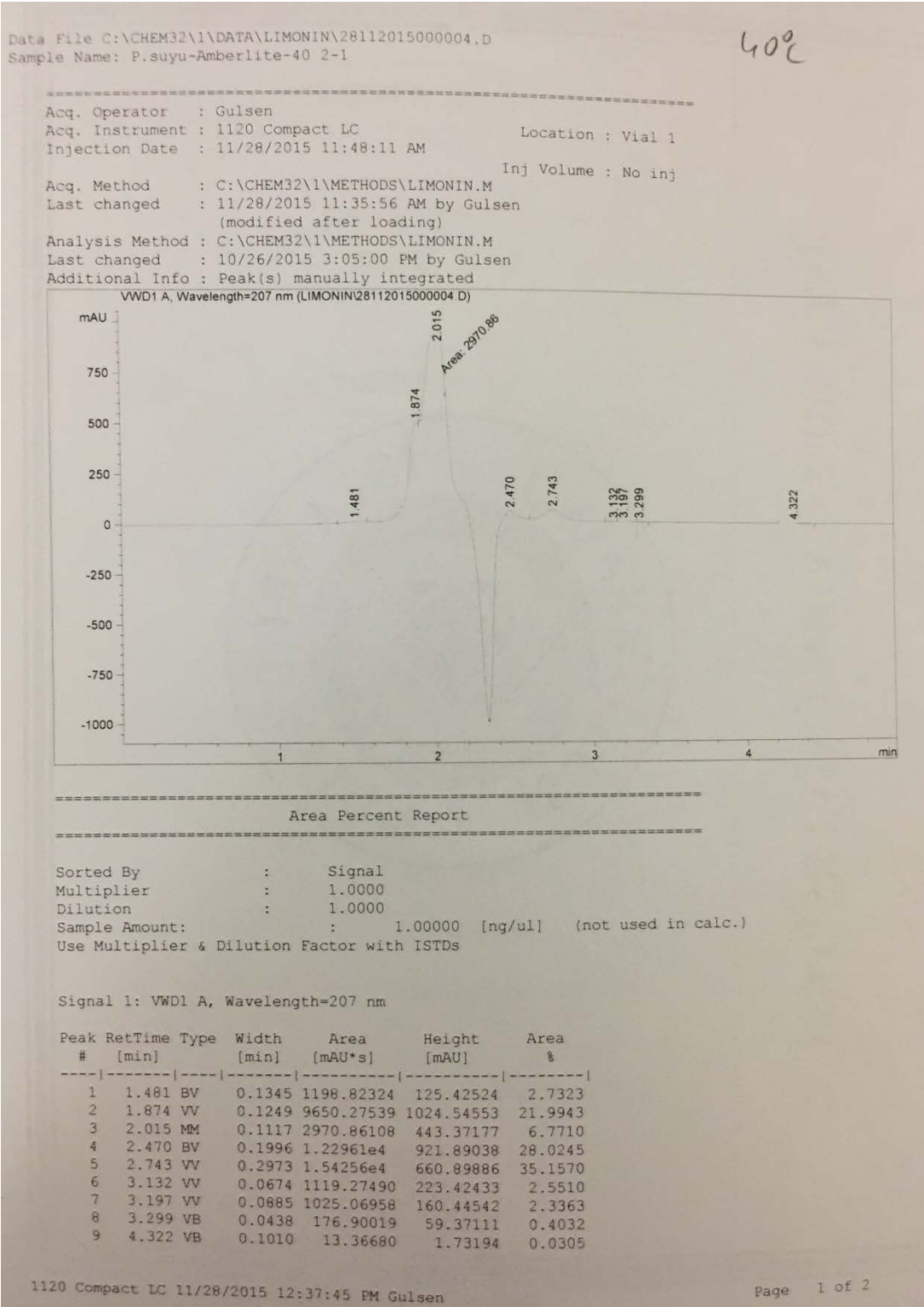
1120 Compact LC 11/2/2015 2:57:54 PM Gulsen

Page 1 of 2

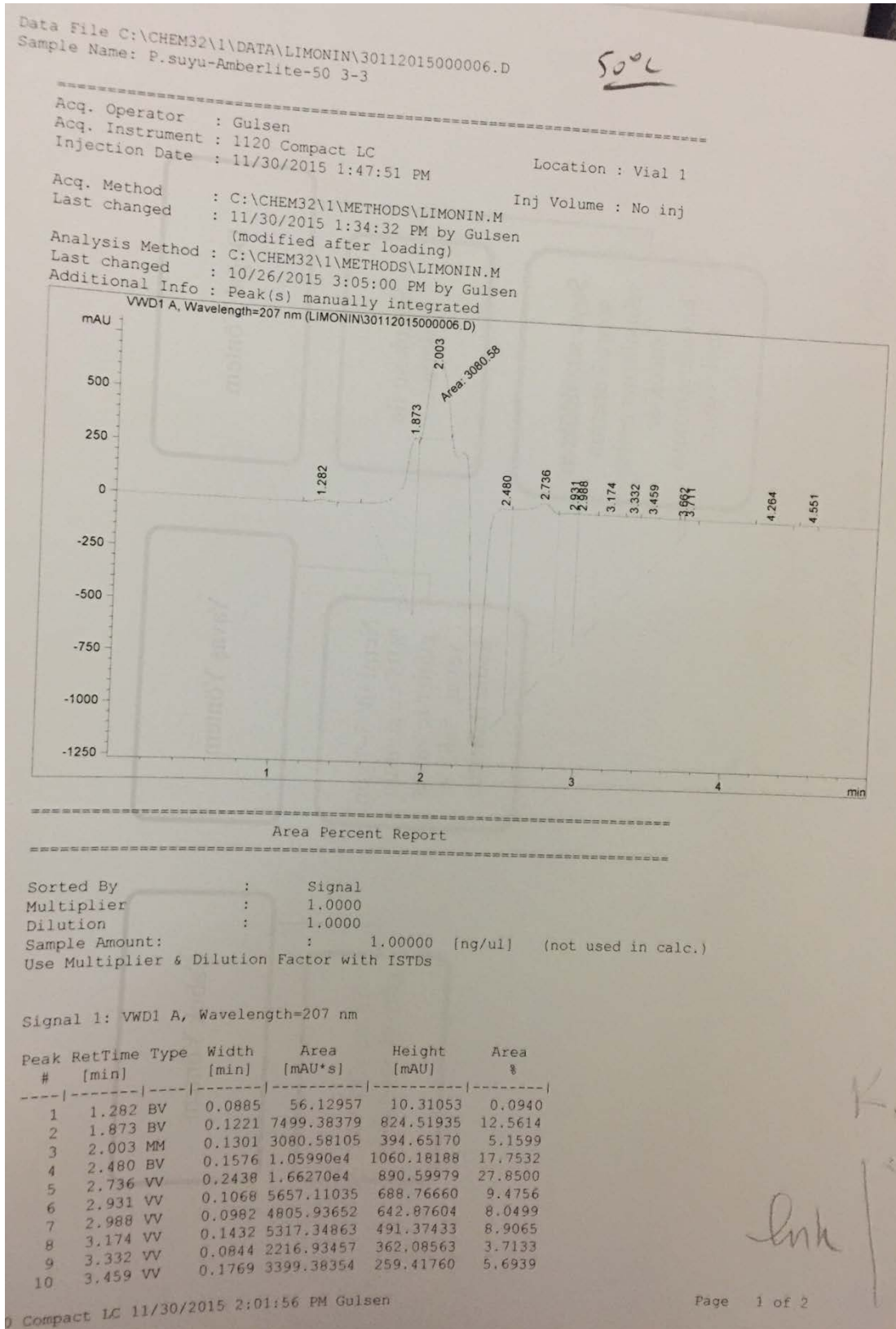
EK I: I. Denemede Amberlite ile 30°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



EK J: I. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



EK K: I Denemede Amberlite ile 50°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



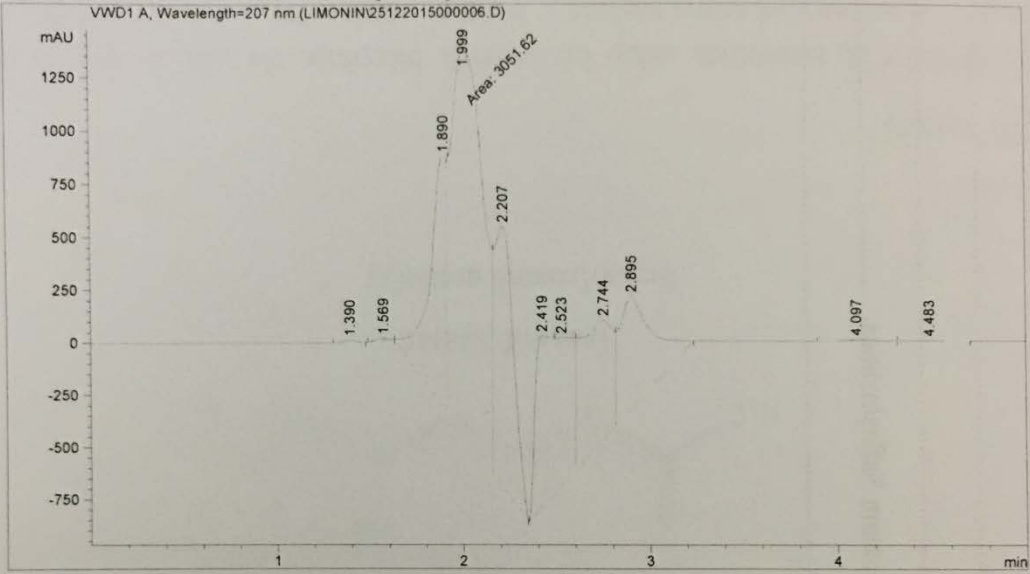
EK L: I. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\25122015000006.D
 Sample Name: P.suyu-Amberlite 4-3 60

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC
Injection Date  : 12/25/2015 3:52:42 PM
Location       : Vial 1
Inj Volume     : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 12/25/2015 3:37:27 PM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 12/2/2015 8:52:09 AM by kubra
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

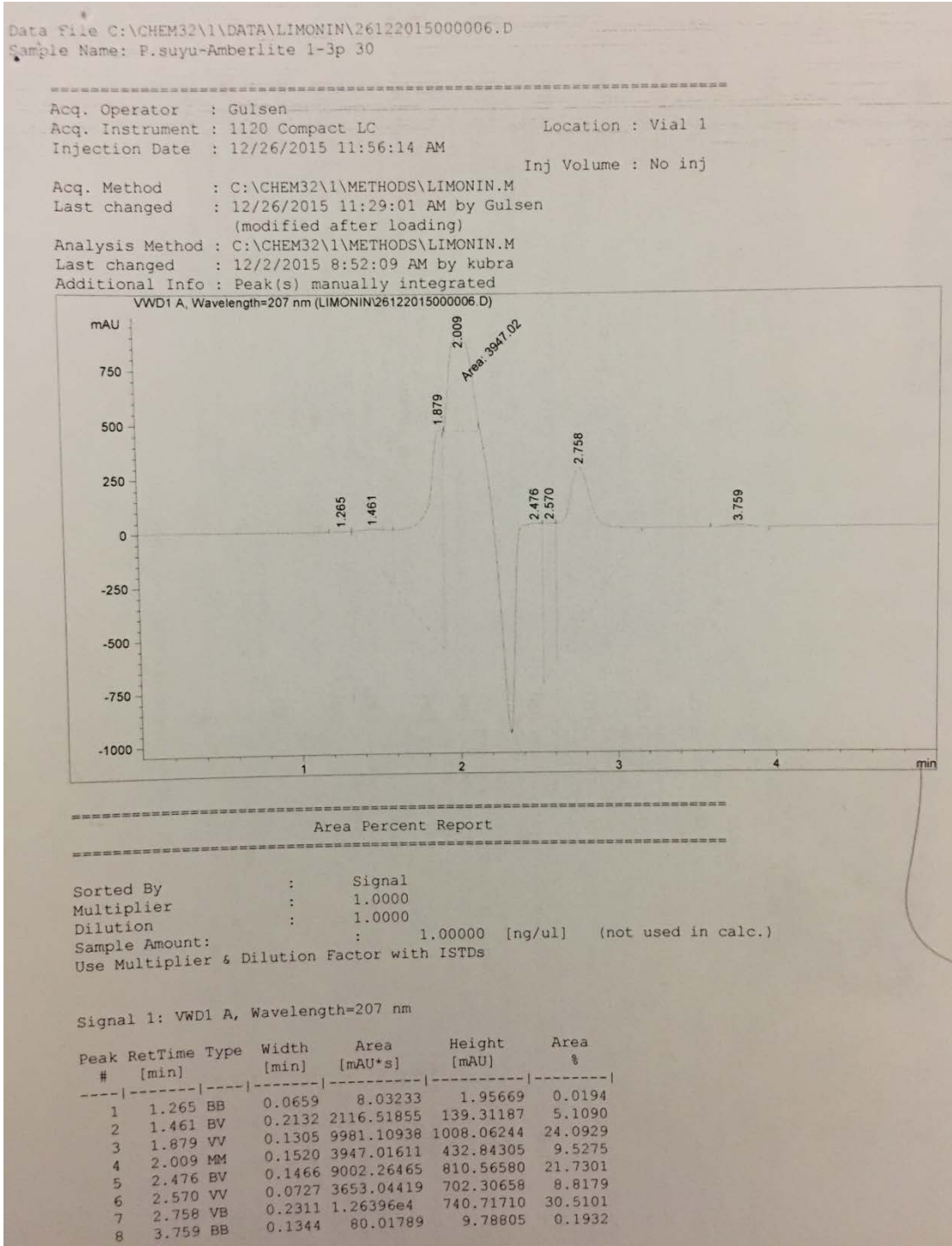
Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.390	BB	0.0698	49.93806	11.24477	0.1164
2	1.569	BB	0.0777	44.40248	9.47034	0.1035
3	1.890	BV	0.0862	7103.39648	1181.29919	16.5628
4	1.999	MM	0.1102	3051.62256	461.57138	7.1154
5	2.207	VB	0.1057	8760.78125	1236.21509	20.4273
6	2.419	BV	0.0959	5180.26123	817.28412	12.0787
7	2.523	VV	0.0881	4730.06689	706.88440	11.0290
8	2.744	VV	0.1688	7225.59131	574.20978	16.8477
9	2.895	VB	0.1668	6653.63623	539.79950	15.5141
10	4.097	BV	0.1609	66.97131	6.41029	0.1562

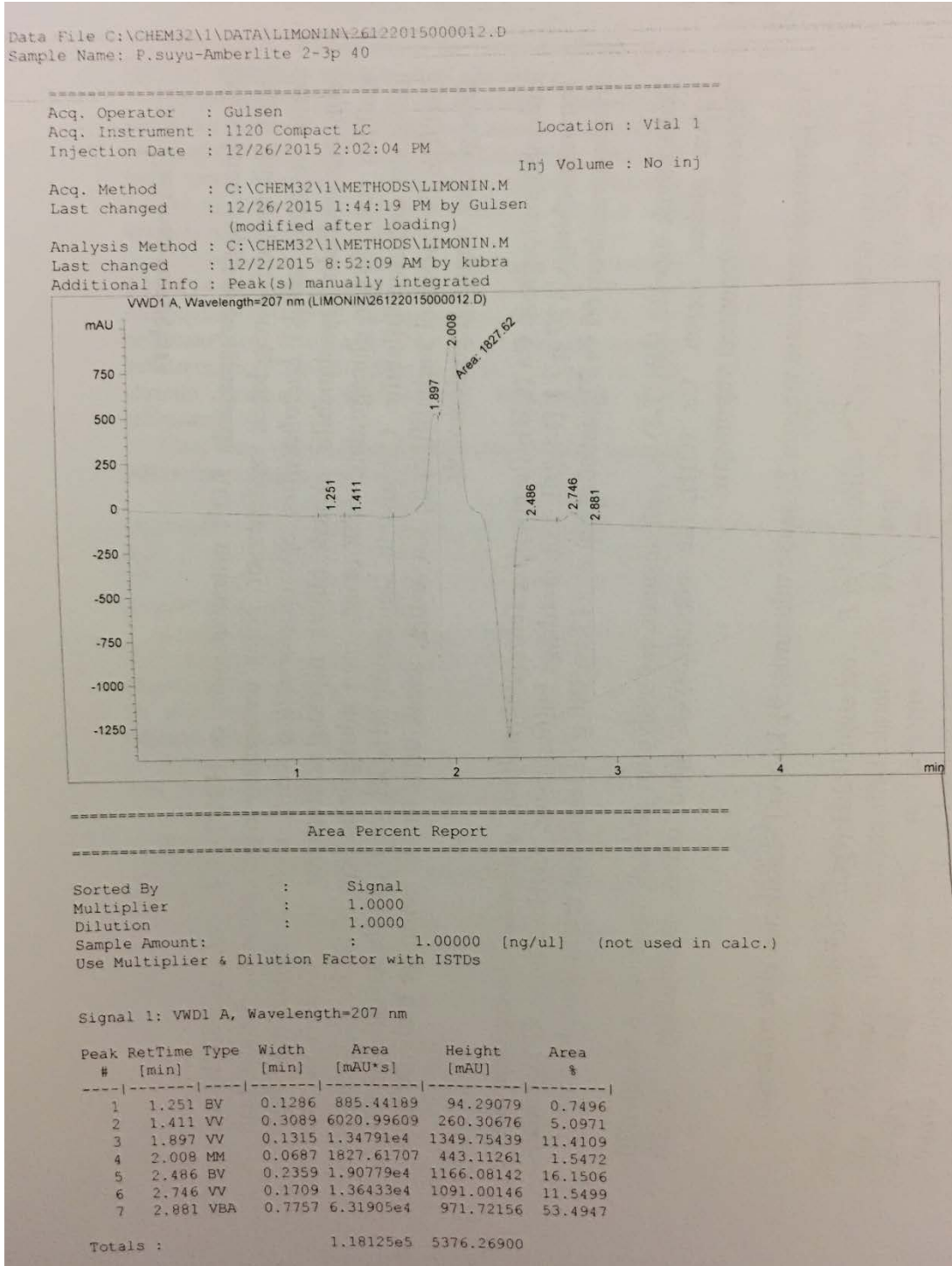
1120 Compact LC 12/25/2015 3:58:59 PM Gulsen

Page 1 of 2

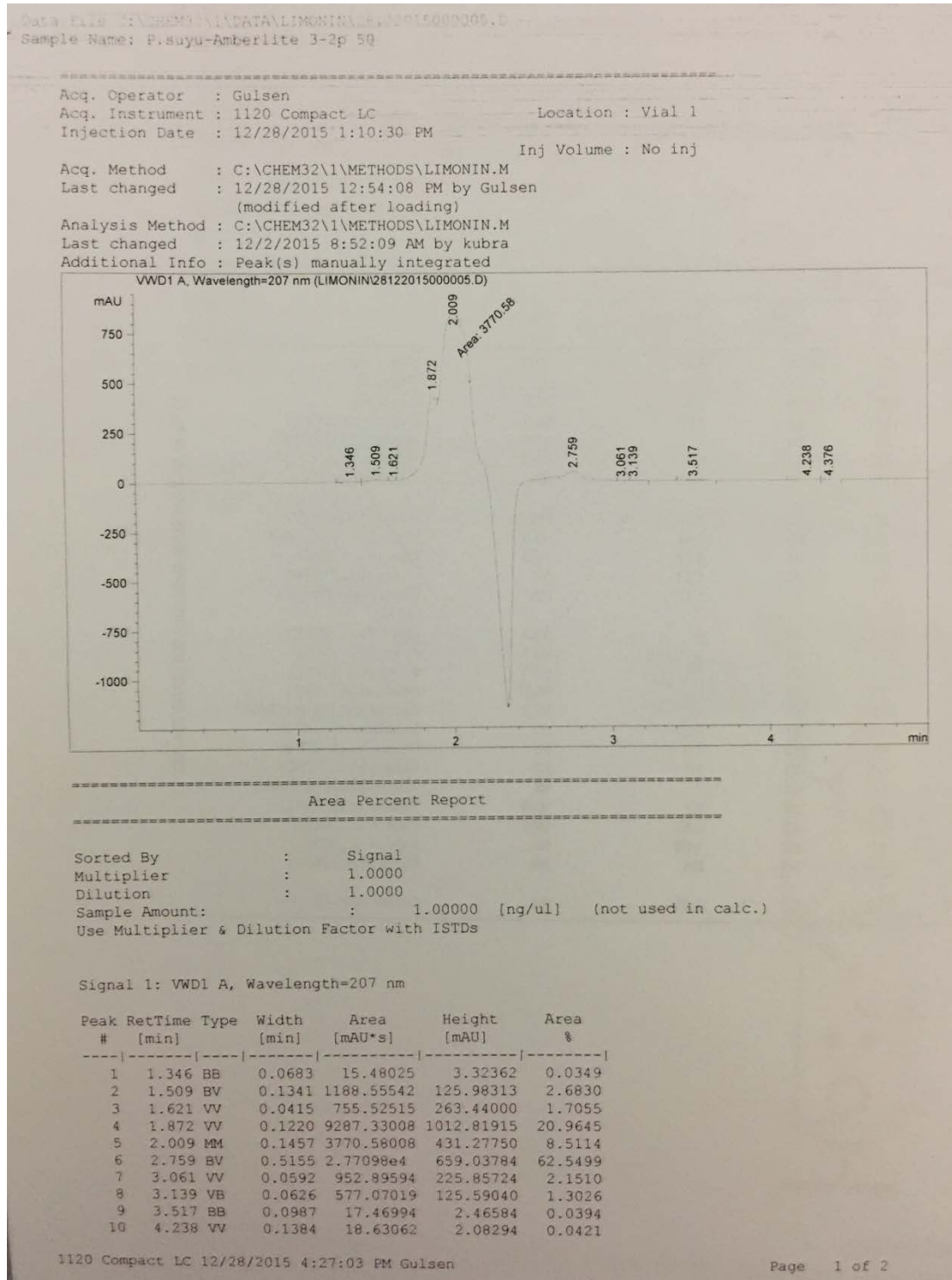
EK M: II. Denemede Amberlite ile 30°C’de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



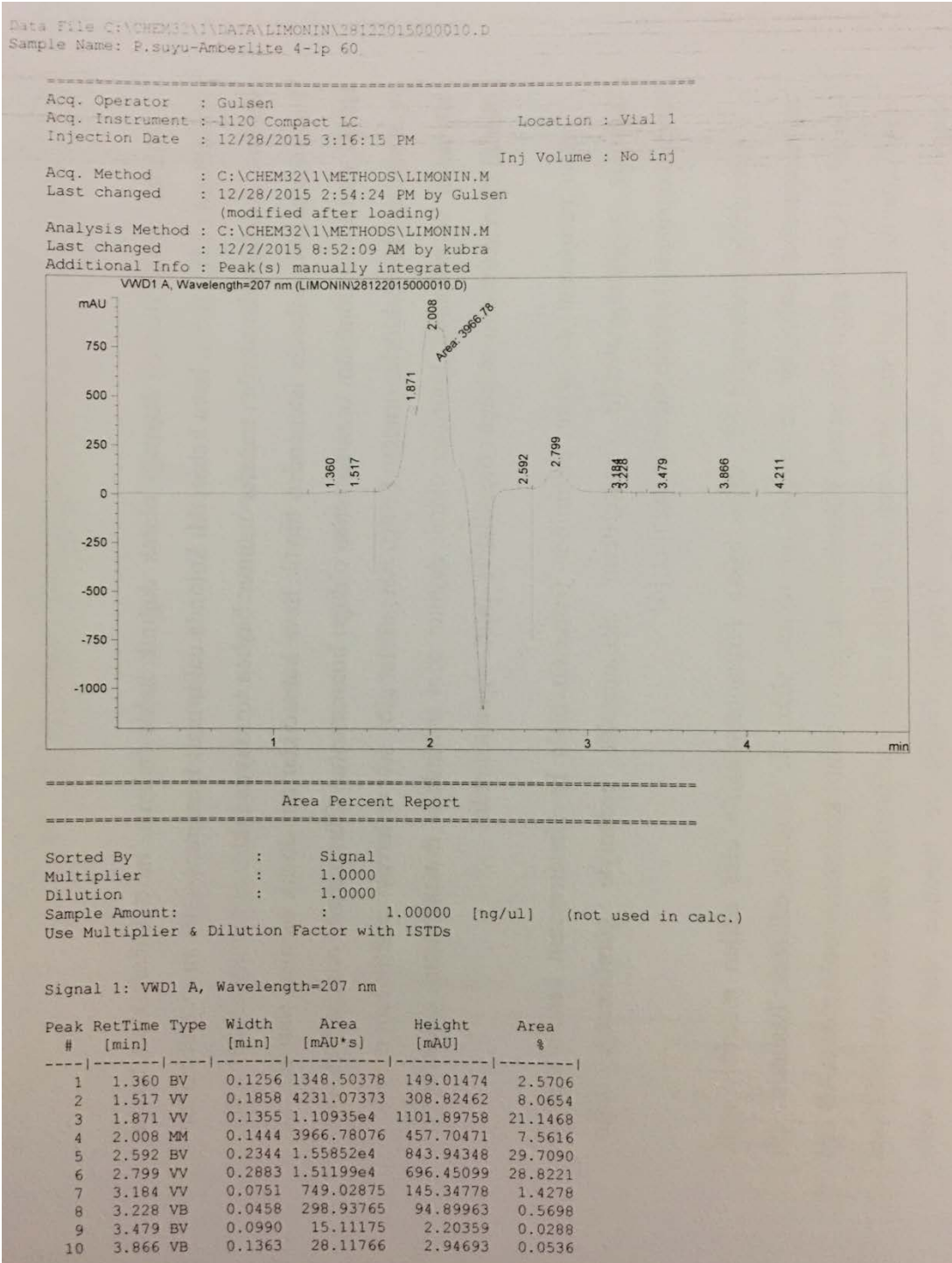
EK N: II. Denemede Amberlite ile 40°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



EK O: II. Denemede Amberlite ile 50°C’de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



EK P: II. Denemede Amberlite ile 60°C'de Süzülen Portakal Suyunun Kromotogram Sonucu



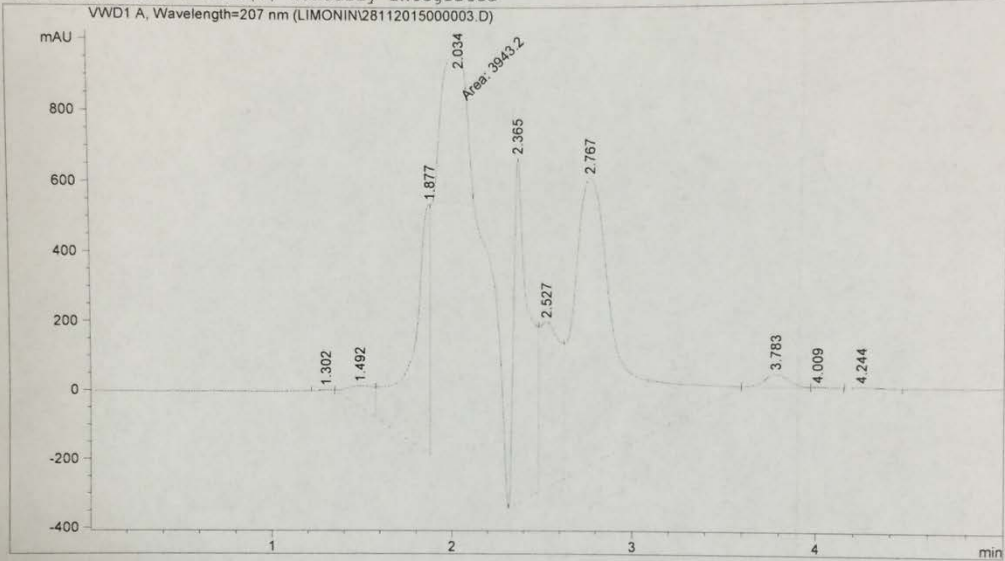
EK R: I. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu

Data File C:\CHEM32\1\DATA\LIMONIN\28112015000003.D
 Sample Name: P.suyu 2-3

```

=====
Acq. Operator   : Gulsen
Acq. Instrument : 1120 Compact LC           Location : Vial 1
Injection Date  : 11/28/2015 11:30:49 AM Inj Volume : No inj

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 11/28/2015 11:18:03 AM by Gulsen
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LIMONIN.M
Last changed   : 10/26/2015 3:05:00 PM by Gulsen
Additional Info : Peak(s) manually integrated
  
```



Area Percent Report

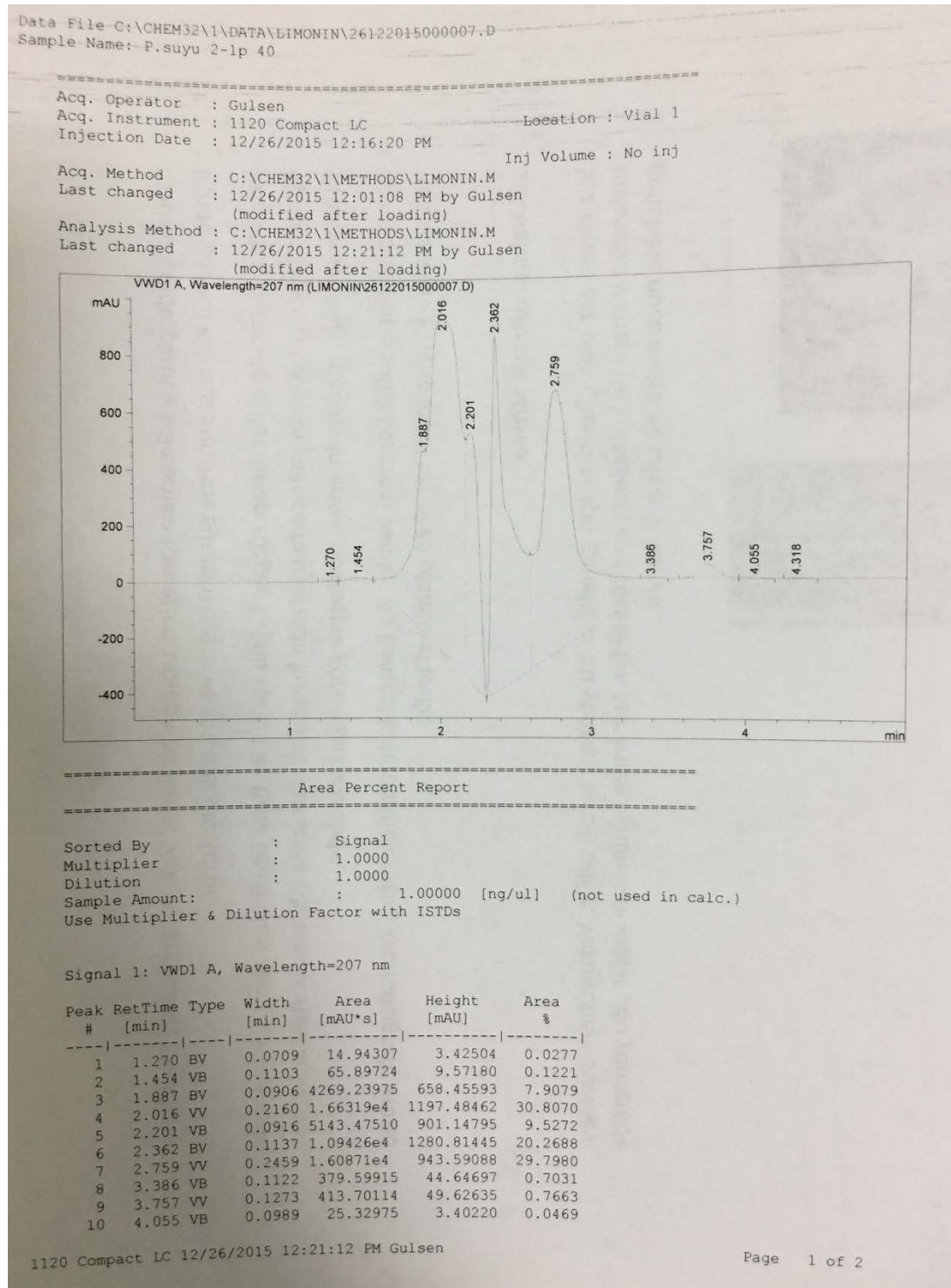
```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 1.00000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

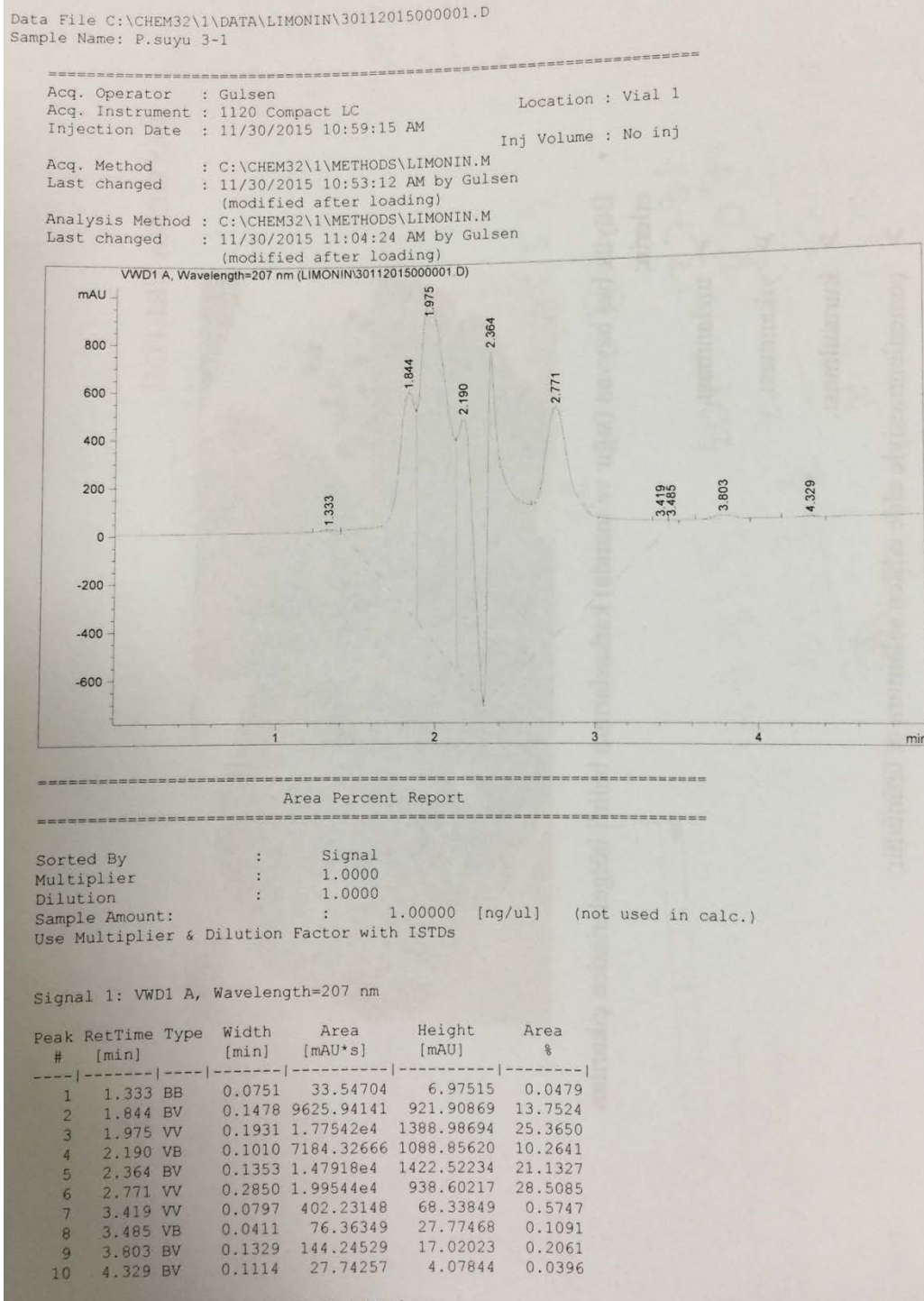
Signal 1: VWD1 A, Wavelength=207 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.302	BB	0.0760	8.12812	1.75587	0.0237
2	1.492	BV	0.1562	655.75903	62.12121	1.9087
3	1.877	VV	0.0924	4777.56006	722.35565	13.9056
4	2.034	MM	0.1574	3943.19946	417.57364	11.4771
5	2.365	BV	0.0802	5813.22021	994.82483	16.9200
6	2.527	VV	0.1101	3767.92798	482.72250	10.9669
7	2.767	VB	0.2597	1.50162e4	827.40698	43.7061
8	3.783	BV	0.1384	334.58301	37.74351	0.9738
9	4.009	VB	0.0958	15.50285	2.08281	0.0451
10	4.244	BB	0.1261	25.08587	2.78566	0.0730

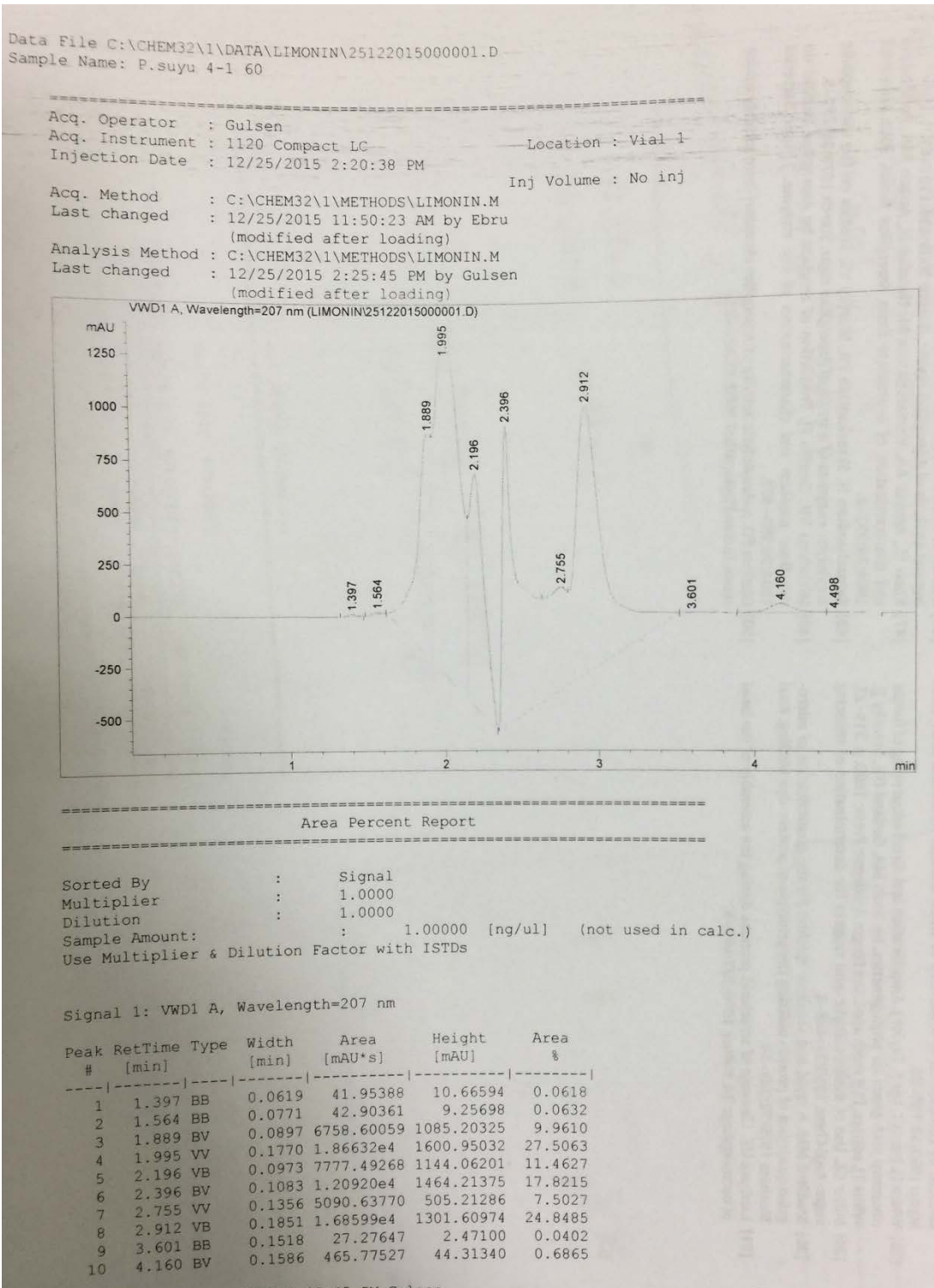
EK S: I. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu



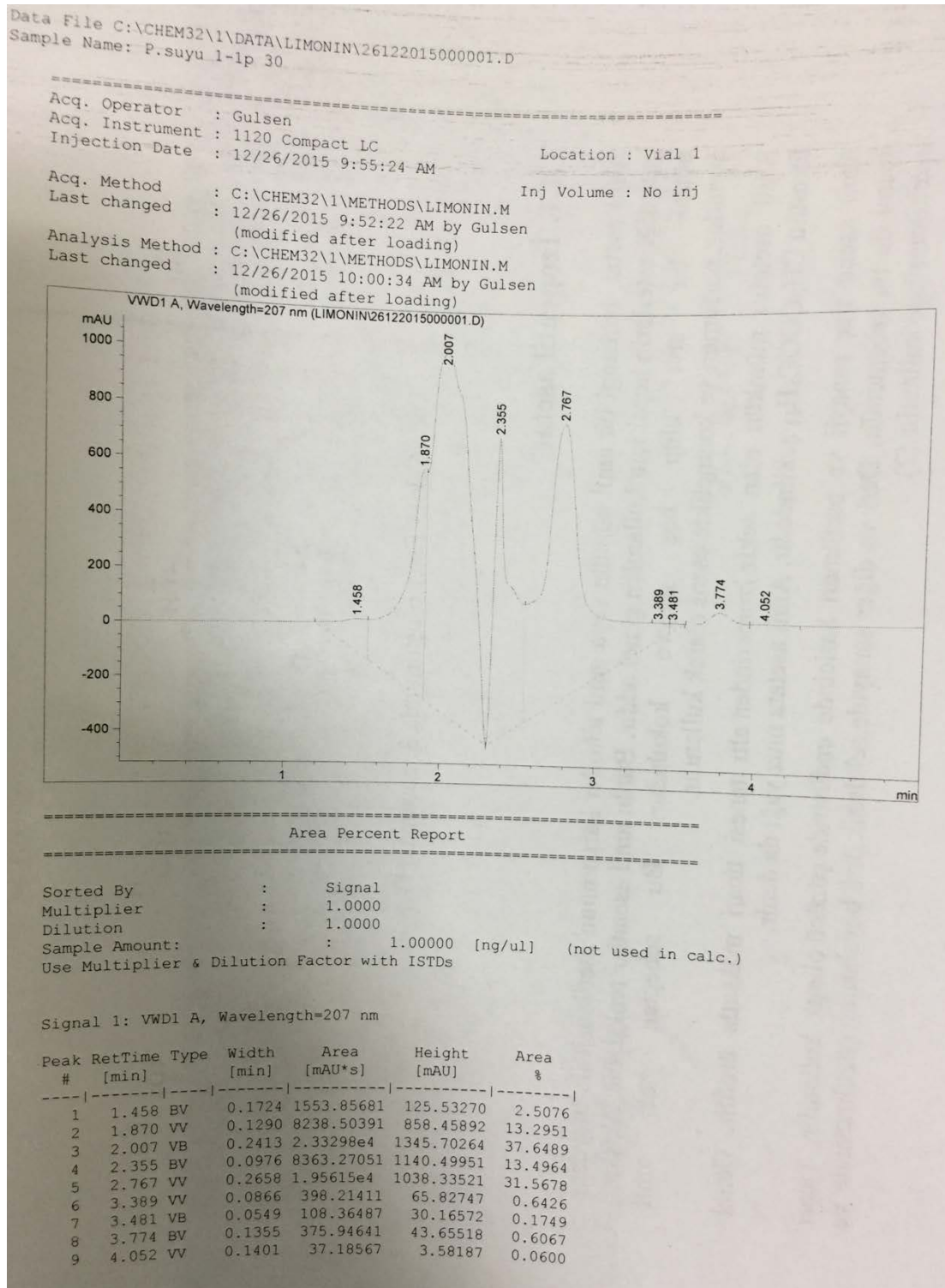
EK T: I. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu



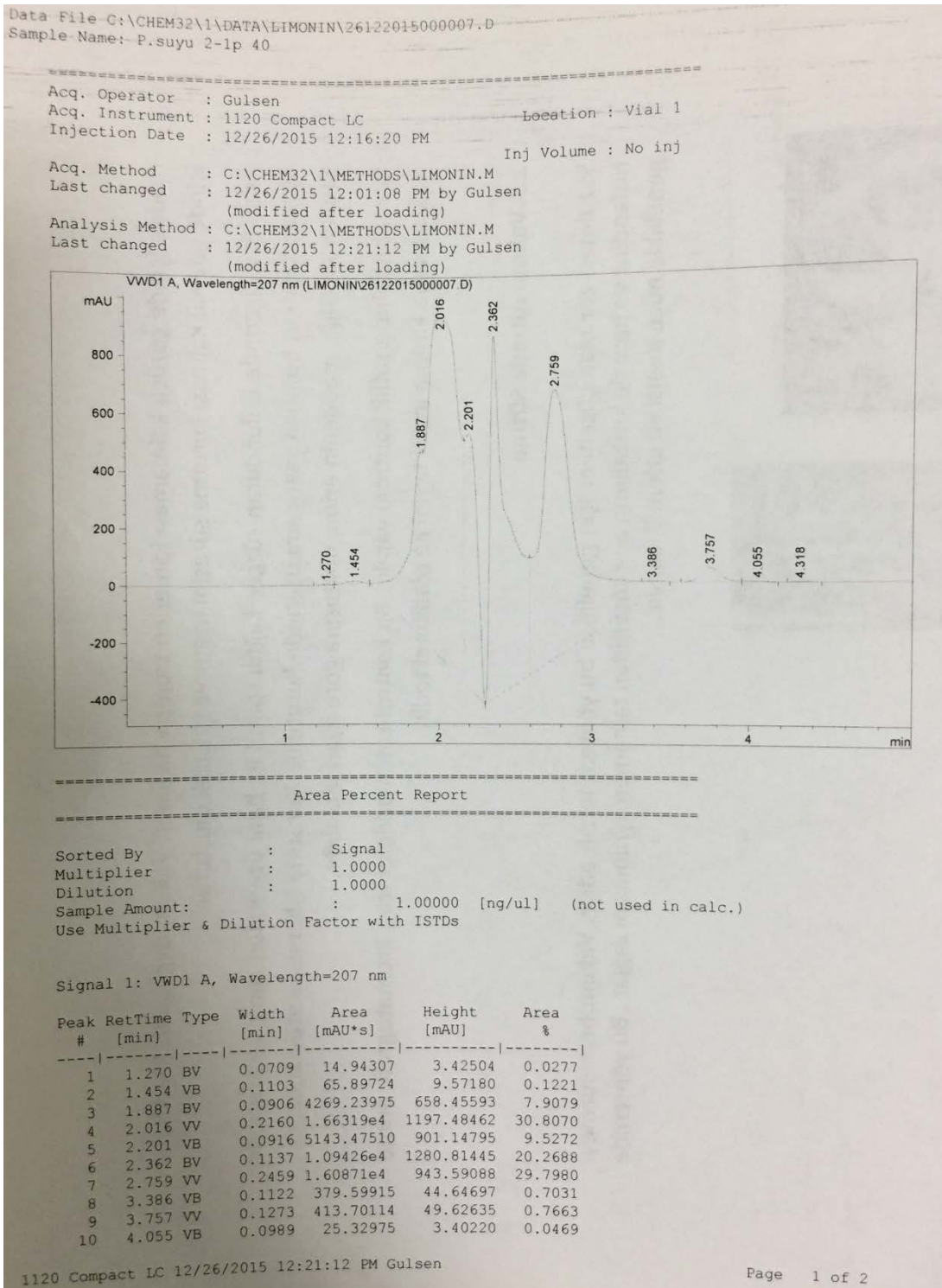
EK U: I. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu



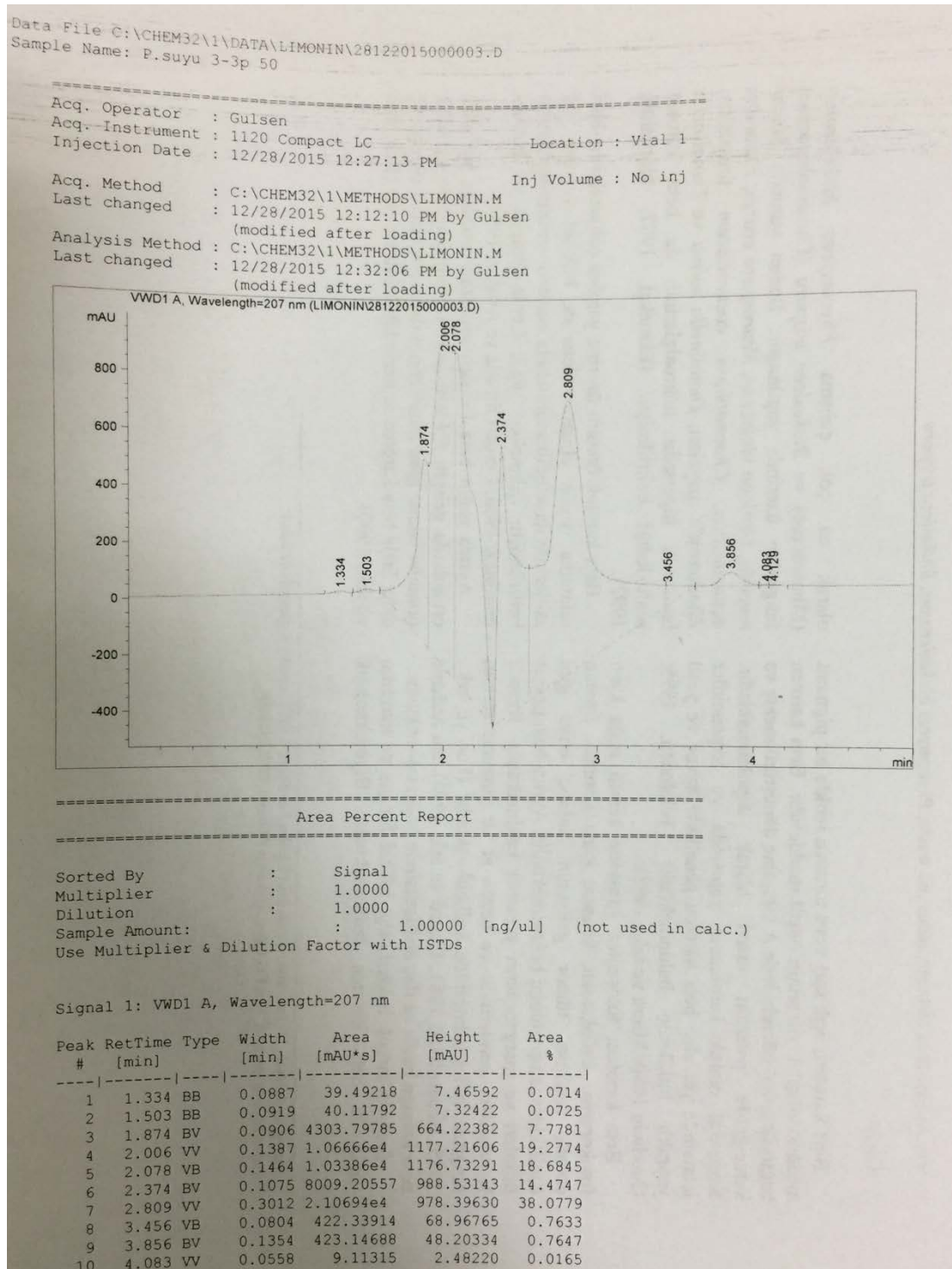
EK V: II. Denemedeki Portakal Suyunun 30°C'deki Kromotogram Sonucu



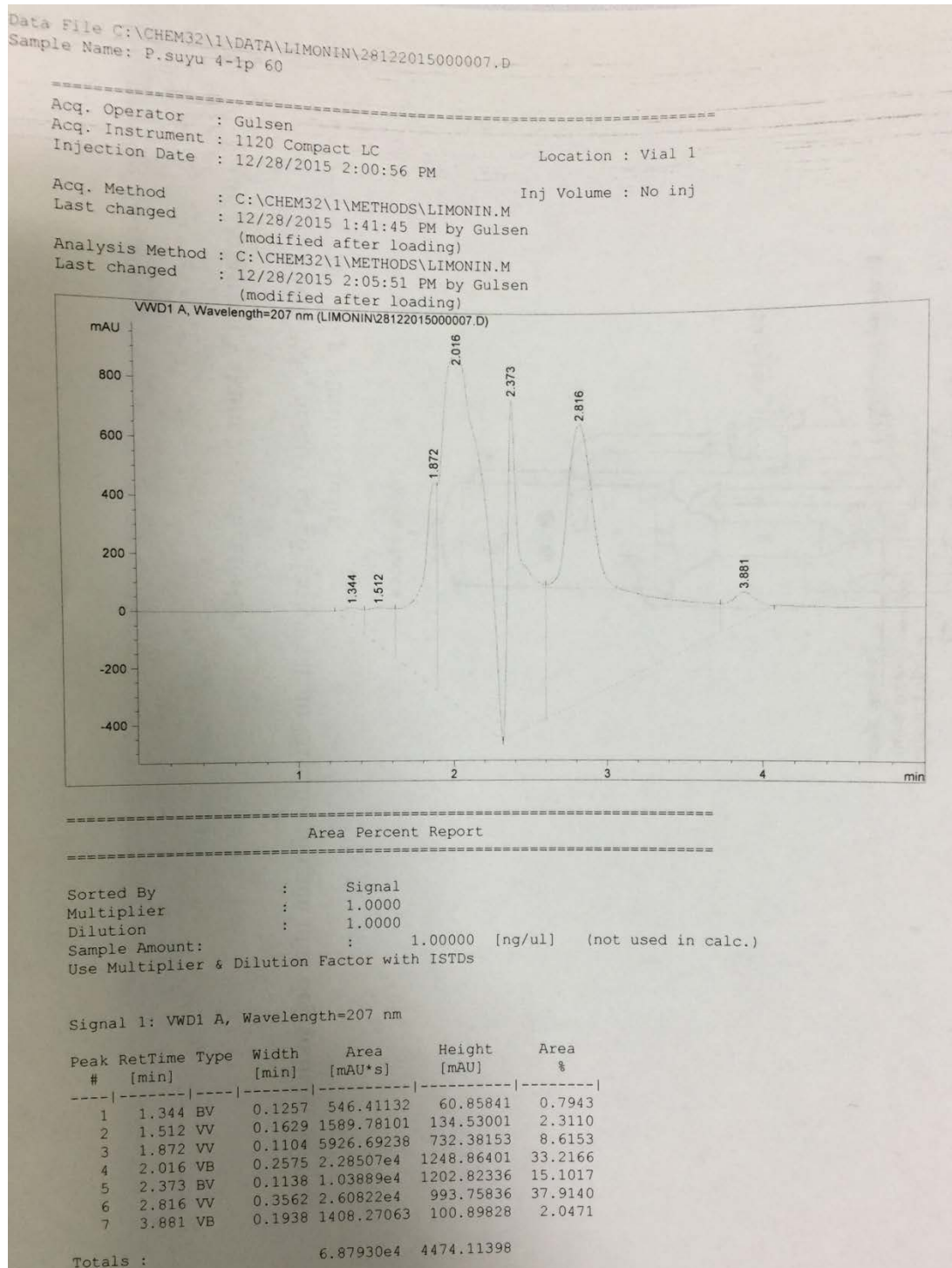
EK W: II. Denemedeki Portakal Suyunun 40°C'deki Kromotogram Sonucu



EK X: II. Denemedeki Portakal Suyunun 50°C'deki Kromotogram Sonucu



EK Y: II. Denemedeki Portakal Suyunun 60°C'deki Kromotogram Sonucu



EK Z: Duyusal Değerlendirme Formu

DUYUSAL DEğERLENDİRME KRİTERLERİ

(Sıralama Testi)

RENK ve GÖRÜNÜM

Parlak, kendine özgü renkte ve bulanık yapısını koruyan

Özgün rengini korumakla birlikte mat bir görünümde

Kısmi faz ayrılması (bulanıklık kaybı) ya da renk değişimi var

Belirgin bir şekilde pulp-serum ayrımı var

ACILIK DURUMU

Algılanabilen bir acılık yok

Belirsiz düzeyde acılığa sahip

Acı fakat tüketilebilir

Tüketilemeyecek düzeyde acı

DUYUSAL DEĞERLENDİRME FORMU
(Sıralama Testi)

Adı Soyadı :

Tarih :

Kod No :

Ürün : Portakal Suyu (acılığI giderilmiş ve giderilmemiş)

Açıklama : Sunulan örnekleri sıralama testine ait duyuusal değerdendirme kriterlerini dikkate alarak sıralayınız. Aynı kriterlere sahip olduğunu düşündüğünüz örnekleri aynı sırada değerdendiriniz.

Çizelge Z.1: Duyusal Analiz Çizelgesi

Ürün Özellikleri	Sıra No	Örnek Kodu
Renk ve görünüm	1	
	2	
	3	
	4	
Acılık Durumu	1	
	2	
	3	
	4	

Düşünceleriniz:

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Gülşen NAS
Doğum Tarihi : 17.11.1990
Doğum Yeri : Muğla/Fethiye
Lise : 2004-2008 Fethiye Mehmet Erdoğan Anadolu Lisesi
Lisans : 2009-2014 İstanbul Aydın Üniversitesi – **Gıda Mühendisliği**
Yüksek Lisans : 2014- İstanbul Aydın Üniversitesi – **Gıda Mühendisliği**

STAJ BİLGİLERİ:

- 07/2012 -07/2012** **Eurolab Gıda ve Lab. Hiz. Dış Tic. A.Ş**
Departman : Kimya ve Mikrobiyoloji Laboratuvarı
Pozisyon : Departman Sorumlusu
İş tanımı : Analiz Sorumlusu
- 08/2012 – 09/2012** **Eurolab Gıda ve Lab. Hiz. Dış Tic. A.Ş**
Departman : Kimya ve Mikrobiyoloji Laboratuvarı
Pozisyon : Departman Sorumlusu
İş tanımı : Analiz Sorumlusu
- 03/2013 – 06/2013** **Dogati Gıda-Çıtır Usta**
Departman : Üretim-Laboratuvar
Pozisyon : Departman Sorumlusu
İş tanımı : Gıda Üretimi ve Kontrol Edilmesi
- 09/2013 –09/2013** **Pelit Pastacılık ve Gıda Sanayi A.Ş. / Pelit Çikolata ve Gıda Sanayi A.Ş.**
Departman: Üretim
Pozisyon : Departman Sorumlusu
İş Tanımı: Gıda Üretimi ve Kontrolü

GÖREV ALDIĞI PROJELER

Kosgeb Ar-Ge, İnovasyon ve Endüstriyel Uygulama Destek Programı - Kırmızı Et Mamül Üretiminde Marinasyon İşleminin Hızlandırılarak Mikrobiyolojik Kalitenin İyileştirilmesi

Gıda Mühendisliği Tasarımı Dersi – Dondurma fabrikasının hammadde girişinden üretim aşamasına kadar olan tüm bölümlerinin tasarlanması, hesaplanması ve fizibilite raporunun hazırlanması

Lisans Bitirme Tez Konusu – Hardaliye Yapımı ve Antioksidan Aktivitesinin Değerlendirilmesi

Yüksek Lisans Bitirme Tez Konusu- Portakal Suyunda Amberlite ile Acılığın Giderilmesi

SERTİFİKALAR

- İstanbul Aydın Üniversitesi İngilizce Hazırlık Diploması
- İTÜ Geleneksel Gıda Kongresi-2012
- ISO 9001:2008 Kalite Yönetim Sistemleri,
- ISO 19011 İç Denetçi
- ISO 18001:2007
- ISO 14001:2004
- ISO 22000:2005 Gıda Güvenliği,

YABANCI DİL BİLGİSİ

İngilizce Okuma: iyi, Yazma: orta, Konuşma: iyi