

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PEMBE GREYFURT SUYU VE DOMATES PULPUNDA
LİKOPEN VE β -KAROTENİN ISIL STABİLİTELERİ**

Hanim SEVİNDİK

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2007**

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN danışmanlığında, Hanım SEVİNDİK tarafından hazırlanan **“Pembe greyfurt suyu ve domates pulpunda likopen ve β -karotenin ısı stabilitiesi”** adlı tez çalışması 02/10/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr.Mehmet ÖZKAN
Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Üye : Prof.Dr.Feryal KARADENİZ
Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Üye : Prof.Dr.Vural GÖKMEN
Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PEMBE GREYFURT SUYU VE DOMATES PULPUNDA LİKOPEN VE β -KAROTENİN ISIL STABİLİTELERİ

Hanim SEVİNDİK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN

Pembe renkli greyfurt suyu ve domates pulpunda yoğun olarak bulunan likopenin 80°C, 95°C ve 110°C sıcaklıklardaki ısıl stabilitesi belirlenmiştir. Likopenin ısıl stabilitesinin belirlenmesi bu projenin temel amacı olmakla birlikte, likopen tayini için elde edilen ekstraktlarda aynı anda β -karoten tayini de yapılmış ve böylece β -karotenin ısıl stabilitesi de saptanmıştır. Bu amaçla, belirli sıcaklıkta sabit tutulan su ya da yağ banyosunda greyfurt suyu ve domates pulplarından belirli periyotlarda örnek alınmış ve bu örneklerdeki likopen ve β -karoten miktarları yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle belirlenmiştir.

Her iki üründe de, likopen ve β -karotenin ısıl degradasyonunun birinci derece kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Kinetik veriler, uygulanan sıcaklık arttıkça, her iki bileşenin degradasyon hızının arttığını göstermektedir. D ve $t_{1/2}$ değerleri kıyaslandığında, greyfurt suyunda likopenin stabilitesinin, domates pulpundakine göre çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşın, aynı sıcaklık aralığında; likopenin greyfurt suyunda, domates pulpundakine göre sıcaklık değişimlerinden çok daha fazla etkilendiği belirlenmiştir. Bu durum, greyfurt suyunda likopen için hesaplanan daha yüksek Q_{10} ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinden anlaşılmaktadır. Likopende olduğu gibi, β -karotenin de greyfurt suyundaki stabilitesinin domates pulpundakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, greyfurt sularında β -karotenin, domates pulpundakine göre sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilendiği saptanmıştır. Bu durum, greyfurt suyunda β -karoten için 80°–110°C sıcaklık aralığında hesaplanan daha yüksek Q_{10} değerinden anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, CIE L^* , a^* , b^* , C^* ve h° renk değerleri kullanılarak, her iki örneğin ısıtılması süresince renklerdeki değişim de belirlenmiştir. Isıtma sıcaklığı ve süresi arttıkça, tüm örneklerin renklerdeki kırmızının payı azalmıştır. Bu durum, ısıtma sıcaklık ve süresi arttıkça; a^* değerinin azalması, buna karşın h° değerinin artması ile ortaya konulmuştur. Isıtma süresince örneklerde; a^* değerindeki azalma ve h° değerindeki artış, likopen konsantrasyonundaki azalma ile yüksek korelasyon göstermiştir. Ayrıca, domates pulpunda hem b^* ve hem de h° değerindeki artış; buna karşın, greyfurt suyunda h° değerindeki artış ile β -karoten konsantrasyonundaki azalma arasında yüksek korelasyon saptanmıştır.

2007, 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: Likopen, β -karoten, ısıl stabilite, pembe greyfurt, domates pulpu, reflektans renk değerleri

ABSTRACT

Master Thesis

THERMAL STABILITIES OF LYCOPENE AND β -CAROTENE IN PINK GRAPEFRUIT JUICE AND TOMATO PULP

Hanim SEVİNDİK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Mehmet Özkan

Thermal stabilities of lycopene and β -carotene in tomato pulp and pink grapefruit juice were studied at 80°C, 95°C and 110°C. While the primary purpose of this study was to determine the thermal stability of lycopene, the analysis of β -carotene was also carried out in the same extracts containing lycopene and in this way, the stability of β -carotene was also determined. At regular time intervals, tomato pulp and grapefruit juice samples were removed from water or oil baths and the contents of heated and cooled tubes were analyzed for lycopene and β -carotene contents by high performance liquid chromatography (HPLC).

Analysis of kinetic data suggested a first-order reaction for the thermal degradation of lycopene and β -carotene in both tomato pulp and pink grapefruit juice. Kinetic data also showed that thermal degradation rates of lycopene and β -carotene increased with increasing temperature. Comparison D and $t_{1/2}$ values revealed that thermal stability of lycopene in grapefruit juice was much higher than lycopene in tomato pulp. In contrast, in the same temperature range, lycopene in grapefruit juice was more sensitive to temperature changes than lycopene in tomato pulp, as indicated by higher Q_{10} and activation energy values (E_a). Similar results were obtained for β -carotene, indicating that thermal stability of β -carotene in grapefruit juice was much higher than β -carotene in tomato pulp. Moreover, β -carotene in grapefruit juice was more sensitive to temperature elevations than β -carotene in tomato pulp, as indicated by higher Q_{10} values at 80°C–110°C.

CIE L^* , a^* , b^* , C^* and h° color values were used to track the color changes in tomato pulp and grapefruit juice during heating. Redness of both samples decreased with increasing temperature and time. The decrease in redness was shown by the decrease in a^* values and increase in h° values. High correlations were found between a^* and h° values and lycopene contents of both tomato pulp and grapefruit juice during heating. Moreover, high correlations were found between the increase in both b^* and h° values and decrease in β -carotene content of tomato pulp, while the same correlation was only found between h° values and β -carotene content of grapefruit juice.

2007, 52 pages

Key Words: Lycopene, β -carotene, thermal stability, pink grapefruit, tomato pulp, reflectance color values

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol göstererek destek olan Sayın hocam Doç Dr. Mehmet Özkan'a, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bekir Cemeroğlu'na, çalışmalarım sırasında büyük yardımını gördüğüm ve her zaman yanımda olan sevgili dostum Araş.Grv. Oktay Yemiş'e, iş hayatında olduğu kadar tez çalışmalarım sırasında da bana destek olan Hakkı Demirtaş'a, tüm dostlarıma ve her türlü fedakarlığı gösteren biricik aileme özellikle sevgili kardeşim Hilal'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, "Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Müdürlüğü" tarafından desteklenen "Greyfurt Suyu ve Domates Pulpunda Likopenin Yüksek Sıcaklıklardaki Isıl Stabilitesi" konulu ve 2004.07.45023 No'lu proje tarafından desteklenmiştir.

Hanim SEVİNDİK

Ankara, Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1 Materyal	22
3.1.2 Kimyasallar.....	22
3.2 Yöntem	22
3.2.1 Isıtma deneyleri	22
3.2.2 Fiziksel analizler	23
3.2.2.1 Suda çözünür kuru madde tayini	23
3.2.2.2 pH tayini.....	24
3.2.2.3 Reflektans renk ölçümleri	24
3.2.3 Kimyasal analizler.....	24
3.2.3.1 Titrasyon asitliği tayini	24
3.2.3.2 Likopen ve β -karotenin HPLC yöntemiyle belirlenmesi	25
3.2.4 Kinetik katsayıların hesaplanması	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	31
4.1 Greyfurt Suyu ve Domates Pulpunun Briks ve pH Değerleri.....	31
4.2 Likopen Miktarındaki Değişmeler	31
4.3 β -karoten Miktarındaki Değişmeler	37
4.4 Reflektans Renk Değerlerindeki Değişimler	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ.....	52

SİMGELER DİZİNİ

Bx	Briks (suda çözünen kuru madde)
D	Desimal azalma süresi
Dak	Dakika
E _a	Aktivasyon enerjisi
h	Saat
k	Reaksiyon hız sabiti
k _o	Frekans faktörü
ppm	Parts per million (mg kg ⁻¹)
s	Saniye
TIT	Thermal Inactivation Tubes (Isıl inaktivasyon tüpü)
UHT	Ultra High Temperature
Q ₁₀	Sıcaklığın 10°C arttırılmasıyla reaksiyon hızının artış katsayısı
t _{1/2}	Yarılanma süresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İzopren ünitesi.....	4
Şekil 2.2 Likopen (ψ , ψ -Karoten): yapısı ve numaralandırılması.....	4
Şekil 2.3 β -karoten (β , β -karoten): yapısı ve numaralandırılması.....	4
Şekil 2.4 Meyve ve sebzelerin yapısında doğal olarak bulunan bazı all- <i>trans</i> karotenoidlerin kimyasal yapısı	5
Şekil 2.5 Likopenin geometrik izomerleri	7
Şekil 2.6 Domates tozu üretimi ve depolanması sırasında likopenin parçalanma mekanizmaları	9
Şekil 4.1 Likopen standart eğrisi.....	31
Şekil 4.2 Domates pulpundan elde edilen ekstraktaki β -karoten (1) ve likopen (2) piklerini gösteren kromatogram (ısıtmadan önce).....	32
Şekil 4.3 Greyfurt suyundan elde edilen ekstraktaki β -karoten (1) ve likopen (2) piklerini gösteren kromatogram (ısıtmadan önce)	32
Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun likopen içeriğindeki azalmalar	35
Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının likopen azalmalar	36
Şekil 4.6 β -karoten standart eğrisi.....	37
Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun β -karoten içeriğindeki azalmalar	40
Şekil 4.8 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının β -karoten içeriğindeki azalmalar	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı kurutma yöntemleri ile kurutulan domateslerin all- <i>trans</i> ve <i>cis</i> -izomer içerikleri	10
Çizelge 2.2 Kurutma sırasında domateslerde likopen kayıpları.....	12
Çizelge 2.3 Çeşitli domates ürünlerinin depolanmasında likopen kayıpları.....	15
Çizelge 2.4 Domates ve greyfurt ürünlerinin ısıtılması sırasında likopen kayıpları.....	19
Çizelge 2.5 100°C’de ısıtılan domates pulplarında likopen kaybı üzerine farklı atmosferik koşulların etkisi.....	20
Çizelge 2.6 Domates pulpunda likopen kaybı üzerine aydınlatma ve sıcaklığın birlikte etkisi (3 h)	21
Çizelge 3.1 Greyfurt suyu ve domates pulpuna uygulanan ısıtılma işlem sıcaklık ve süreleri.....	23
Çizelge 4.1 Greyfurt suyu ve domates pulpunun briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri.....	31
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun likopen içerikleri	33
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının likopen içerikleri.....	33
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda ısıtılan domates pulpu ve greyfurt sularında likopenin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler.....	316
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun β-karoten içerikleri.....	318
Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının β-karoten içerikleri	318
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda ısıtılan domates pulpu ve greyfurt sularında β-karotenin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler.....	319
Çizelge 4.8 80°C’de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri.....	42
Çizelge 4.9 95°C’de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri.....	42
Çizelge 4.10 110°C’de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri.....	42
Çizelge 4.11 80°C’de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri	43
Çizelge 4.12 95°C’de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri	43

Çizelge 4.13 110°C'de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri	43
Çizelge 4.14 Likopen miktarı ile a^* ve h° renk değerleri arasındaki ilişki.....	44
Çizelge 4.15 β -karoten miktarı ile b^* ve h° renk değerleri arasındaki ilişki	45

1. GİRİŞ

Aseptik proseslerin hızla gelişmesi ve bu alanda etkin sistemlerin işletmelerde yer almasıyla günümüzde meyve ve sebze suları ve diğer içecekler lamine edilmiş karton kutularda ambalajlanmaya başlanmıştır. Bu teknik ayrıca meyve pulpları, salça, puding gibi viskoz ürünlerde de gittikçe artan oranlarda uygulanmaktadır. Aseptik dolumda UHT (Ultra High Temperature) sterilizatörlerinde, ürün sıcaklıkları 130°C–140°C’ye kadar ulaşmaktadır. Ancak uygulama süresi kısalsa da yüksek sıcaklıklara maruz kalan ürünlerde pigmentlerin parçalanması sonucu renk bozulması gibi bazı olumsuzluklar görülebilmektedir. Diğer yandan hazır çorbalarda bulunan “domates tozunun” üretiminde kullanılan domates pulpu, salça gibi yarı sıvı ürünlerin kurutulmasında valsli kurutucular kullanılmakta ve bu ürünler de yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Kurutma işlemi sırasında, domates pulpu ile kaplanan valslerin yüzeyinde sıcaklık 100°C’nin üzerinde, genellikle de 150°C’ye kadar ulaşabilmektedir.

Pembe renkli greyfurt suyunda ve domates ürünlerinde pembe-kırmızı renk, önemli bir kalite kriteridir. Bu ürünlerin karakteristik renkleri esas olarak likopen kaynaklanmaktadır. Likopenin, meyve ve sebzelere sadece renk yönünden çekicilik kazandırmadığı ayrıca, beslenme ve sağlık üzerine de yararlı etkileri olduğu son yıllardaki çalışmalarla ortaya konmuştur. Son zamanlarda yapılan epidemiyolojik çalışmalar, likopen alımı ve kan serum likopen düzeyi ile prostat, akciğer, deri kanseri gibi bazı kanser türleri riskinin azalışı arasında önemli bir ilişki olduğunu göstermiştir. Yapılan araştırmalara göre likopen konsantrasyonu arttıkça likopenin koruyucu etkisinin de arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle; likopen konsantrasyonu yüksek, domates püresi, ketçap gibi domates bazlı gıdaları tüketmek bu hastalıklara karşı daha iyi korunmayı sağlamaktadır.

Likopen; yüksek sıcaklık, ışık, oksijen, pH ve yüksek yüzey aktivitesi gibi karotenoidlerin parçalanmasına neden olduğu bilinen çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenmektedir. Bu nedenle meyve ve sebzelerdeki likopen içeriğinin ve bu ürünlerin işlenmesinde ve depolanma aşamasında likopenin parçalanıp

kaybolmamasına özen gösterilmekte ve likopenin bu ürünlerdeki stabilitesinin önemi giderek artmaktadır.

Bu çalışma ile, pembe renkli greyfurt suyu ve domates pulpunda yoğun olarak bulunan likopenin, aseptik dolum tekniğinde ve kurutma sırasında uygulanan yüksek proses sıcaklıklarındaki ısı stabilitesi belirlenmiştir. Likopenin ısı stabilitesinin incelenmesi; bu çalışmanın temel amacı olmakla birlikte, yukarıda açıklanan nedenlerle β -karotenin ısı stabilitesi de saptanmıştır. Bu çalışmada elde edilen kinetik bulguların ilgi ile karşılanacağı ve bu alanda bilime, uygulamaya katkılar sağlayabileceği umulmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Birçok meyve ve sebzenin sarı-kırmızı renkleri karotenoid bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Karotenoidler, klorofillerden sonra doğada en yaygın bulunan pigment grubunu oluşturlar ve hücre içinde kloroplastlardan meydana gelen kromoplastlarda yer alırlar. Meyvelerin yapılarında, meyve daha ham iken bulunmalarına rağmen, renkleri klorofiller tarafından maskelenmektedirler. Meyveler olgunlaştıkça baskın olan klorofil parçalanmakta ve böylece karotenoidler ortaya çıkmaktadır.

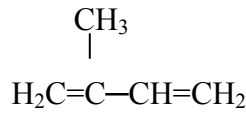
Karotenoidler, karotenler ve ksantofiller olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Karotenler, yapılarında karbon ve hidrojen içeren hidrokarbonlardır. Başlıca karotenler; β -karoten ve α -, γ - ve ξ - izomerleri ile likopendir. Buna karşın ksantofiller, yapılarında karbon ve hidrojene ek olarak oksijen de içeren karoten türevleridir. Bu gruba örnek olarak; lutein, kapsantin ve zeaksantin verilebilir. Yapısında halka içermeyen likopen, karotenoid pigmentlerin prototipidir. Diğer karotenoidler; likopenin hidrojenasyonu, dehidrojenasyonu, halka oluşturmaları ve oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir (Cemeroğlu vd. 2004). Bunun yanı sıra, zincir yapıya karbon eklenmesi (homo-karotenoidler) ya da çıkarılması (apo-karotenoidler) sonucunda da farklı yapıda ksantofilik karotenoidler meydana gelmektedir.

Karotenoidlerin renkleri, molekülün yapısında bulunan çok sayıdaki konjuge C=C çift bağlarından kaynaklanır. Karotenoid bileşikte konjuge çift bağların sayısı arttıkça renk koyulaşır. Örneğin, yapısında 9 tane konjuge çift bağ içeren β -karoten'in rengi sarı-turuncu iken, yapısında 11 tane konjuge çift bağ içeren likopenin rengi kırmızıdır (Özkan ve Cemeroğlu 1997). Domates, pembe renkli greyfurt ve karpuz gibi birçok meyve ve sebzenin karakteristik kırmızı rengi, likopeniden kaynaklanmaktadır. Likopen birçok meyve ve sebzenin yapısında yer almasına rağmen en fazla domates ve domates ürünlerinde bulunur. 1903 yılında, Schunck, domateslerde yoğun olarak bulunan bu pigmentin, havuçlarda bulunan karotenlerden farklı bir absorpsiyon spektrumuna sahip

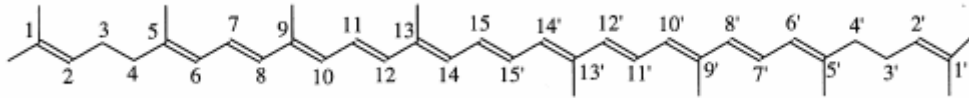
olduğunu göstermiş ve bu pigmente likopen adını vermiştir (Nguyen and Schwartz 1999).

Likopen; simetrik bir düzleme sahip olup, alifatik, yani düz zincirli, bir hidrokarbondur. Diğer karatonoidler gibi likopen; tetraterpen ($C_{40}H_{64}$) yapıda olup, 8 tane izopren (C_5H_8) ünitesinin birleşmesinden meydana gelmektedir. Şekil 2.1’de bir izopren ünitesinin yapısı gösterilmiştir.

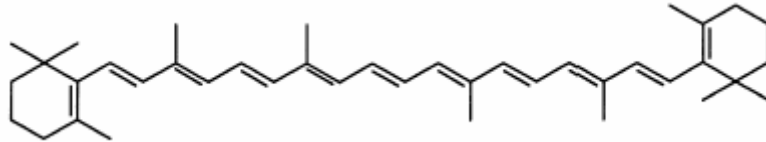
Likopen, yapısında 11 tane konjuge ve 2 tane konjuge olmayan toplam 13 tane çift bağ içermekte ve β -iyonon halkası içermemektedir (Şekil 2.2). Buna karşın, β -karoten yapısında 9 tane konjuge ve 2 tane konjuge olmayan toplam 11 tane çift bağ ve 2 tane de β -iyonon halkası içermektedir (Şekil 2.3). Meyve ve sebzelerin yapısında yaygın olarak bulunan bazı önemli karotenoid bileşiklerin kimyasal yapıları Şekil 2.4’de verilmiştir.



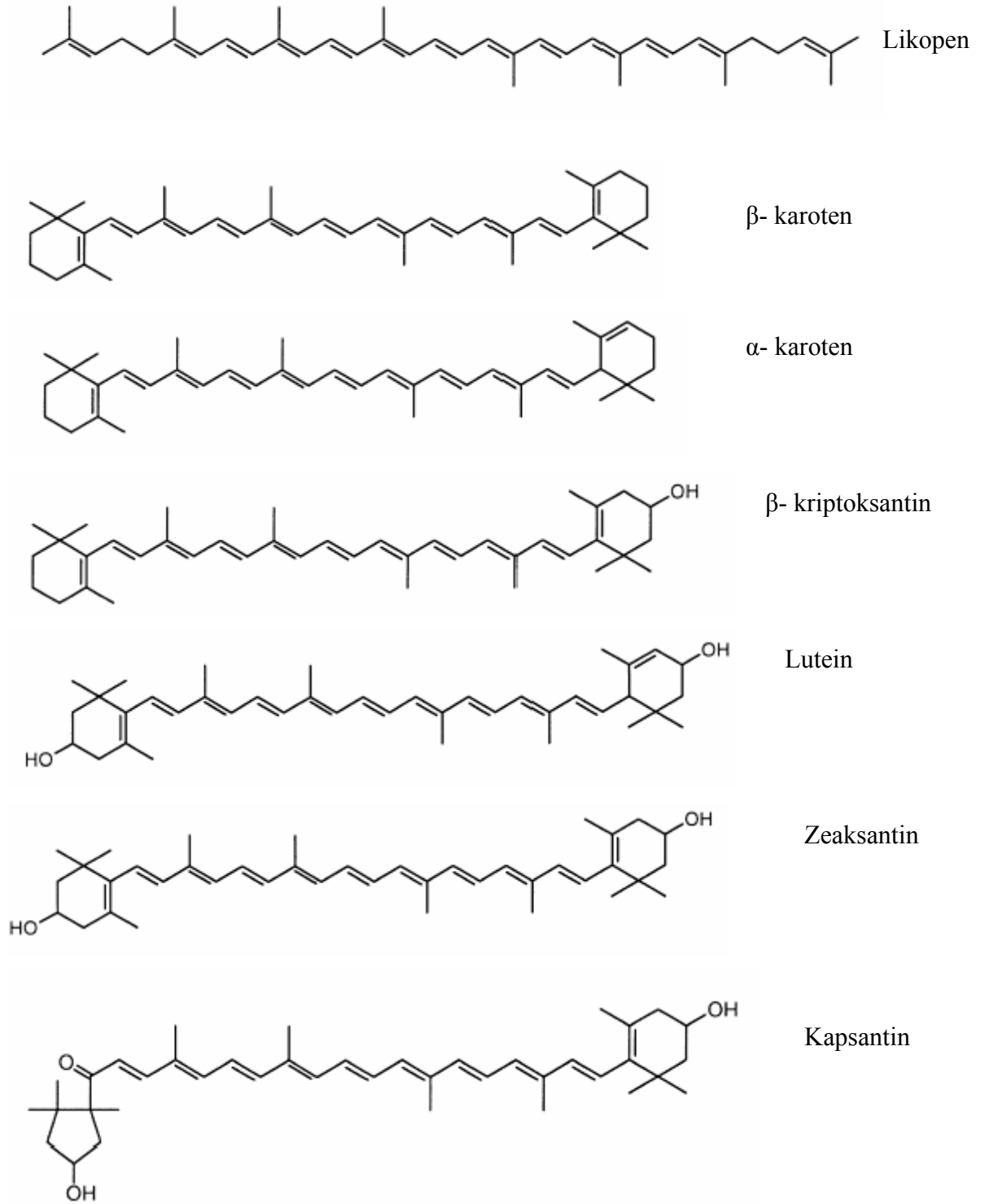
Şekil 2.1 İzopren ünitesi



Şekil 2.2 Likopen (ψ , ψ -Karoten): yapısı ve numaralandırılması



Şekil 2.3 β -karoten (β , β -karoten): yapısı ve numaralandırılması



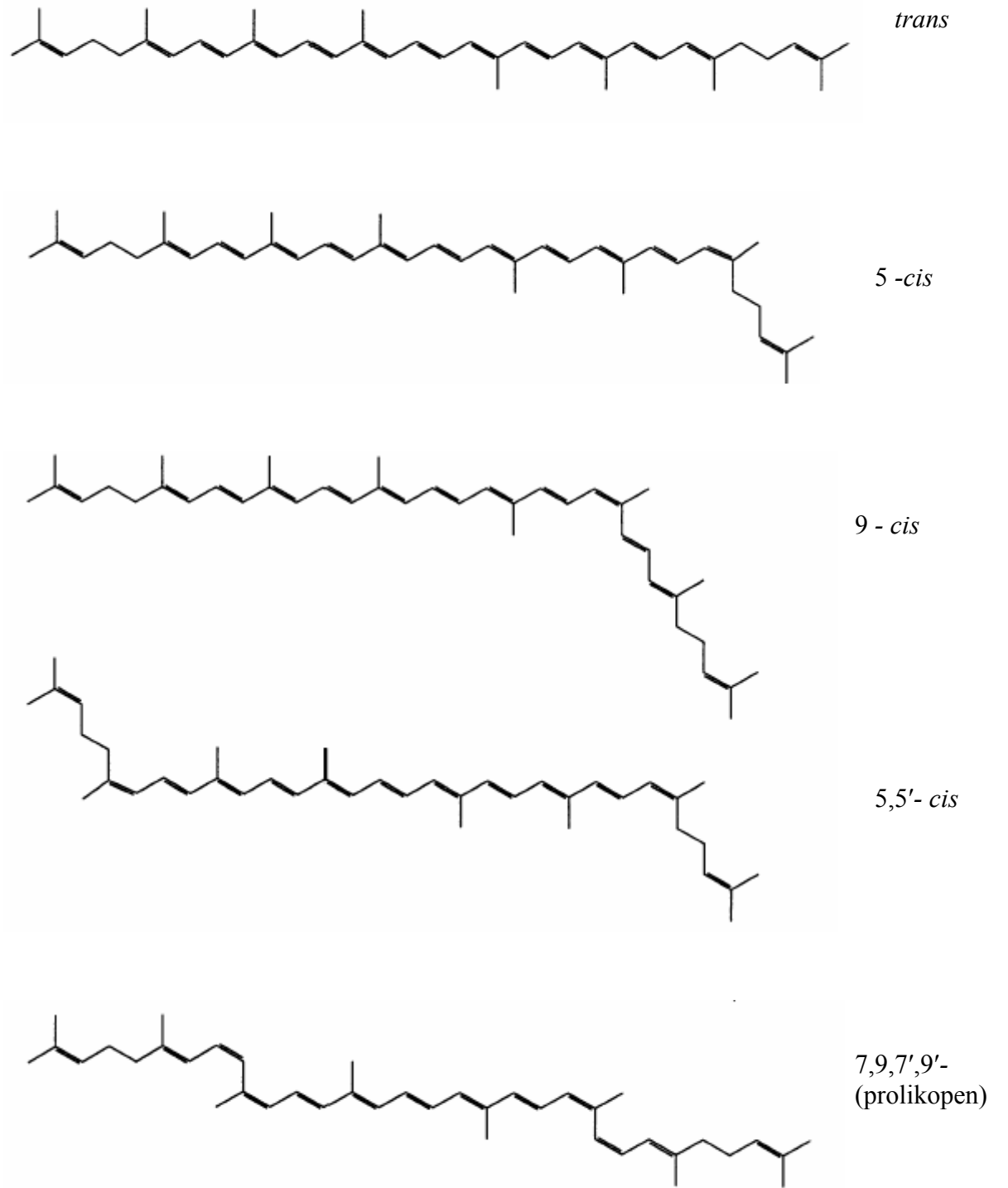
Şekil 2.4 Meyve ve sebzelerin yapısında doğal olarak bulunan bazı *all-trans* karotenoidlerin kimyasal yapıları (Oliver and Palou 2000)

Likopenin, *all-trans*, *mono-cis* ve *poli-cis* formları gibi çeşitli geometrik izomerleri bulunmaktadır (Şekil 2.5). Likopen doğal olarak *all-trans* formda bulunur (Shi and Maguer 2000). Ancak likopen; ışık ve ısı gibi çeşitli faktörlerin etkisiyle *trans* formdan *mono* veya *poli-cis* forma izomerize olur (Nguyen and Schwartz 1999). Bu geometrik izomerler içinde, termodinamik olarak en stabil olanı *all-trans* izomeridir. *Cis* izomerleri, *all-trans* formdan daha polardır ve kristalizasyona daha az eğilimlidir. Bununla birlikte, *cis* izomerleri yağ ve hidrokarbon çözücülerde *all-trans* izomerden daha iyi çözünürler.

Likopen 11 adet konjuge çift bağ içermesi nedeniyle, teorik olarak $(2)^{11}$ adet geometrik konfigürasyonu bulunmaktadır. Ancak, doğada sadece 72 adet likopen *cis* izomeri bulunmaktadır (Lee and Chen 2002). *Cis* izomerin maksimum absorbands gösterdiği dalga boyu ($\lambda_{maks.}$) görünür bölgeden UV bölgesine kaydığı için likopenin kırmızı renk yoğunluğu azalmaktadır. Bir *trans* formun, *cis* izomerizasyonu sonucunda gözlenen farklılıklardan bazıları; renk yoğunluğunda azalma, erime noktasında düşmedir (Kırca ve Özkan 2003).

Likopen ve β -karotenin molekül ağırlığı, 536.85 g/mol'dür. Hem likopen ve hem de β -karoten, lipofilik olduğu için kloroform, hekzan, benzen ve petrol eter gibi organik solventlerde çözünürken; su, etanol ve metanol gibi polar solventlerde çözünmezler.

Likopen; uzun zincir şeklindeki asiklik, aşırı hidrofobik yapısı ve içerdiği konjuge çift bağ nedeniyle antioksidant aktivite göstermektedir. Likopenin antioksidant etkisi; serbest radikalleri ($R^\bullet$ ve $ROO^\bullet$) ve oksijenin aktif formlarını ($O_2^{\bullet-}$) bağlamaları ile açıklanmaktadır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, lipid peroksidasyonu sırasında likopen, α -karoten ve β -karotenin antioksidant aktiviteleri incelenmiş ve likopenin en yüksek antioksidant aktivite gösterdiği saptanmıştır (Anguelova and Warthesen 2000). Yapısında β -iyonon halkası içeren β -karoten ile kıyaslandığında, likopenin β -iyonon halkası içermemesi veya diğer bir deyişle β -iyonon halkasının açık olması nedeniyle, aktif oksijen türlerini daha etkin olarak tutabilmektedir. Ayrıca, konjuge çift bağ sayısı arttıkça oksijen tutma yeteneği de artmaktadır. Yapısında 11 tane konjuge çift bağ



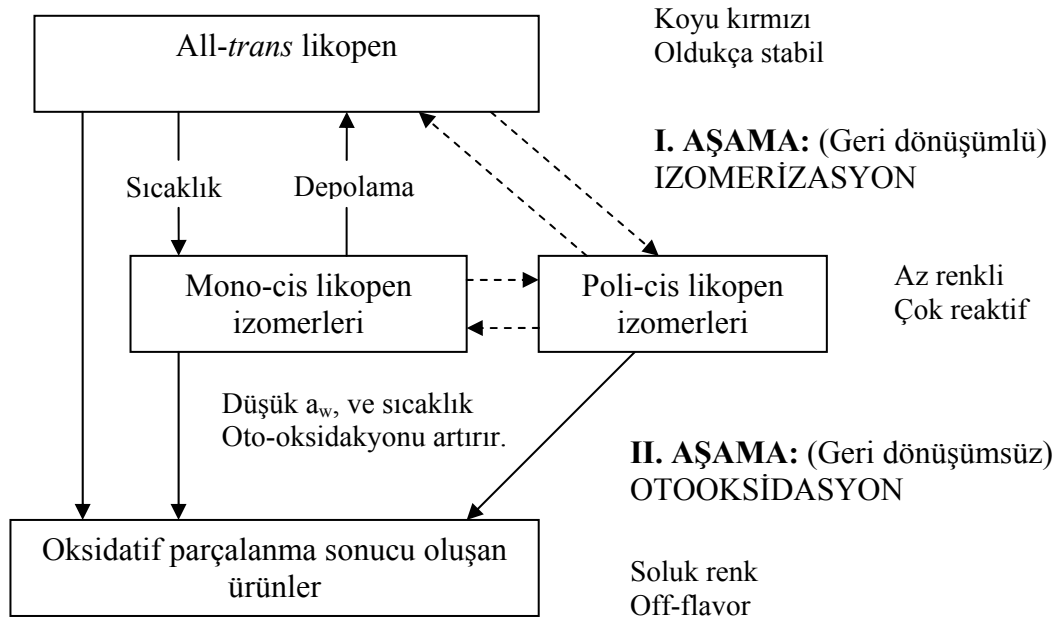
Şekil 2.5 Likopenin geometrik izomerleri (Ferruzzi et al. 2001)

içeren likopen, 9 tane konjuge çift bağ içeren β -karotene göre aktif oksijen türlerini çok daha etkin tutabilmektedir.

Karotenoidlerin önemli bir özelliği de, bazılarının provitamin A aktivitesi göstermeleridir. Bilindiği gibi, karotenoidler bitkiler ve mikroorganizmalar tarafından sentezlenebilmektedirler. Hayvanlar ise, karotenoidleri sentezleyemezler. Ancak, provitamin A aktivitesi gösteren karotenoidler ince bağırsaklarda enzimatik oksidasyonla Vitamin A'ya dönüştürülebilirler (Özkan 1996). Bir karotenoidin provitamin A aktivitesi gösterebilmesi için, yapısında en az 1 tane β -iyonon halka içermesi ve bu halkaya bağlı polien düz bir zincir içermesi gerekmektedir. Yapısında β -iyonon halka içermediği için likopen provitamin A aktivitesi göstermez. Buna karşın, yapısında 2 tane β -iyonon halka içeren β -karoten ise, yüksek düzeyde provitamin A aktivitesi içermektedir.

Likopen ve β -karoten yapılarında çok fazla sayıda çift bağ içermeleri nedeniyle, oksidasyona son derece duyarlıdırlar. Oksidasyon hızını artıran başlıca etkenler; hava, ışık ve ısıdır (Cemeroğlu vd. 2004). Daha önce de değinildiği gibi, likopen ve β -karoten değişimine neden olan diğer önemli bir reaksiyon da, *trans-cis* izomerizasyonudur.

Kurutma, ısıtma ve depolama gibi işlemler sırasında likopen ya izomerize ya da okside olmakta ve bunun sonucunda da likopen miktarında kayıp meydana gelmektedir. Boskovic (1979), domates tozlarının kurutulması ve depolanması sırasında likopen degradasyonunun 2 aşamada gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bu aşamalar Şekil 2.6'da şematik olarak verilmiştir. İlk aşamada, all-*trans* likopen geri dönüşümlü olarak, daha az renkli ve daha reaktif mono-poli *cis* formlara izomerize olmaktadır. İkinci aşamada ise, likopenin hem *trans* ve hem de birinci aşamada oluşan poli-*cis* izomerleri geri dönüşümsüz olarak okside olmaktadır. Likopenin oksidasyonu sonucunda, üründe renk kaybı meydana gelmekte ve off-flavor oluşmaktadır. Kurutma sırasında su aktivitesinin düşmesi ve özellikle depolama sırasında sıcaklığın artması oto-oksidasyon hızını artırmaktadır.



Şekil 2.6 Domates tozu üretimi ve depolanması sırasında likopenin parçalanma mekanizmaları (Boskovic 1979)

Likopenin stabilitesi üzerine yapılan çalışmalar, kurutma işlemi sırasında likopenin oldukça stabil olduğunu göstermiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar, Çizelge 2.1’de özetle verilmiştir. Shi *et al.* (1999) farklı kurutma yöntemleri ile domatesleri %50–55 ile %3–4 nem düzeyine kadar kurutmuşlar ve bu örneklerde all-*trans* ve *cis* izomerlerin miktarını belirlemişlerdir. Bu çalışmada domatesler; sıcak hava ile 95°C’de 6–10 h, vakum altında 55°C’de 4–8 h ve 65°Bx’teki sakaroz çözeltisi ile 25°C’de 4 h ozmotik olarak ve daha sonra da vakum altında 55°C’de 4–8 h süreyle kurutulmuşlardır. Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi, kurutma işlemi sırasında toplam likopen (yani all-*trans*) miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, en fazla likopen kaybı ve *cis* izomer oluşumu sıcak hava ile kurutulan domateslerde saptanmıştır. Buna karşın, ozmotik ve vakum kurutma birlikte uygulandığında, vakum ve sıcak hava ile kurutmaya göre daha az likopen ve *cis* izomer oluşumu gözlenmiştir. Bunun başlıca nedeni, ozmotik kurutma sırasında şeker çözeltisinin, oksijenin likopen ile temas etmesini engellemesi ve böylece likopen oksidasyonunu önlemesidir.

Çizelge 2.1 Farklı kurutma yöntemleri ile kurutulan domateslerin all-*trans* ve *cis*-izomer içerikleri (Shi *et al.* 1999)

Örnek	Toplam likopen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Likopen kaybı (%)	All- <i>trans</i> izomer (%)	<i>Cis</i> izomer (%)
Taze	75.5	0	100	0
Ozmotik kurutma	75.5	0	100	0
Ozmotik–vakumla Kurutma	73.7	2.4	93.5	6.5
Vakumla kurutma	73.1	3.2	89.9	10.1
Sıcak hava ile kurutma	72.6	3.9	84.4	16.6

Düşük kurutma sıcaklıklarında bile *cis* isomerlerin oluştuğu saptanmıştır. Domates salçasının köpük kurutma tekniği ile 50°C'nin altında düşük sıcaklıkta kurutulması sırasında all-*trans* likopenin %20'sinin *cis* izomere dönüştüğü saptanmıştır (Lovric *et al.* 1970). Kurutma sıcaklığının artması ile likopenin parçalanma hızı da artmaktadır. Zanoni *et al.* (1999) domatesleri ikiye bölerek 80°C ve 110°C sıcaklıklarda, nem miktarı yaklaşık %10 oluncaya kadar sıcak hava ile kurutmuşlardır. 80°C'de kurutulan domateslerde likopen miktarında belirgin bir değişiklik gözlenmezken, 110°C'de kurutulan domateslerde %12 düzeyinde bir azalma saptanmıştır.

Bazı çalışmalarda likopen ve β -karotenin degradasyonu üzerine farklı kurutma yöntemlerinin önemli etkisi olduğu saptanırken, bazı çalışmalarda böyle bir etkinin bulunmadığı saptanmıştır. Örneğin, havuçların kurutulmasında ılımlı sıcaklığın uygulandığı vakumlu kurutmada toplam karotenoid miktarında %54 kayıp saptanmışken, daha yüksek sıcaklığın uygulandığı mikrodalga kurutmada bu kayıp %63'e yükselmiştir (Park 1987). Buna karşın, domates pulpunun, dondurularak ve sıcak havada kurutulması (25°C, 50°C ve 75°C) sonunda, dondurularak kurutulan örneklerde likopen daha iyi korunsa da, iki yöntem arasında istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir (Sharma and Maguer 1996). Ancak dondurularak ve sıcak hava ile kurutulan örnekler kapalı kutularda (vakumsuz) oda sıcaklığında 4 ay depolandığında, dondurarak kurutulan örneklerdeki likopen kaybı %97 iken, sıcak hava ile kurutulan örneklerdeki likopen kaybı %73.3–%78.9 olarak saptanmıştır. Bu durum, dondurularak

kurutulan örneklerin sünger gibi gözenekli bir yapı kazanması ve bunun sonucunda da hava etkisine açılarak kolaylıkla oksidasyona uğraması ile açıklanmaktadır.

Domateslerin kurutulması sırasında likopen miktarındaki değişim üzerine yapılan başlıca çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu çalışmalar, kurutma işlemi sırasında likopen miktarında önemli bir değişim olmadığını, bir kısım all-*trans* likopenin *cis* izomere dönüştüğünü göstermektedir. Diğer bir ifade ile, domateslerin kurutulmasında likopen kaybı üzerine, oksidasyonun önemli bir etkisi bulunmazken, izomerizasyon reaksiyonlarının önemli etkisi bulunmaktadır.

Likopen kaybına neden olan diğer bir etken de, depolama koşullarıdır. Likopence zengin ürünlerin depolanması sırasında likopen miktarındaki değişimi gösteren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalara Çizelge 2.3’de özetle değinilmiştir. Likopen kaybı üzerine en önemli faktörlerin depolama sıcaklığı ve süresi ile hava ve ışık olduğu saptanmıştır. Nitekim, 6°C’de 6 hafta karanlıkta depolanmış domates tozlarında likopen miktarında %30 bir kayıp olduğu, buna karşın 45°C’de aynı süre yine karanlıkta depolanma durumunda likopen kaybının %60’lara ulaştığı saptanmıştır (Anguelova and Warthesen 2000). Depolama süresince, domates tozunda all-*trans* likopen miktarı azalırken, 5,5’-di-*cis* izomeri ile 5,6-dihidroksi-5,6-dihidrolikopen miktarları ise, artmaktadır. Oluşan bu ürünlerden, 5,6-dihidroksi-5,6-dihidrolikopen, likopenin oksidasyon ürünüdür. *Cis* izomer ile 5,6-dihidroksi-5,6-dihidrolikopen miktarlarının artması, likopenin parçalanmasında izomerizasyon ve otooksidasyon reaksiyonlarının birlikte etkili olduğunu göstermektedir. Buna karşın, -20°C’de depolanan karpuz pürelerinde *cis* izomer oluşumu gözlenmemiştir (Fish and Davis 2003). Bu çalışmada, -20°C’de 30 gün depolama sonunda, likopen miktarında %10 kayıp gözlenmiş ve depolama sıcaklığı azaldıkça likopenin daha stabil olduğu görülmüştür.

Likopen içeren taze havuçlar (*Daucus carota* L. var. Kintoki) üzerine yapılan bir çalışmada ise, 1°C’de ve %97 nem içeren ortamda 8 hafta depolama sonunda, likopen miktarında %60 gibi önemli bir kayıp gözlenmiştir (Miebach and Spiess 2003). Bu durum, likopenin stabilitesi üzerine depolama sıcaklık ve süresi dışında, bulunduğu ortamın da önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir.

Çizelge 2.2 Kurutma sırasında domateslerde likopen kayıpları

Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Likopen kaybı (%)	Kurutma yöntemi	Kaynak
Domates salçası	<50		%20 izomerizasyon	Köpük kurutma	Lovric <i>et al.</i> (1970)
Domates	95	6–10	3.9	Geleneksel kurutma	Shi <i>et al.</i> (1999)
	55	4–8	3.2	Vakum kurutma	
	25 + 55	4 + 4–8	2.4	Ozmotik + vakum kurutma	
Domates	80	7	kayıp gözlenmemiş		Zanoni <i>et al.</i> (1999)
	110	7	12		

Likopende olduğu gibi, β -karoten kaybı üzerine depolama sıcaklığının önemli bir etkisi bulunmaktadır. Nitekim, sterilize edilen domates sularının (121°C 40 s), 4°C , 25°C ve 35°C sıcaklıklarda 12 hafta depolanması sonunda, β -karoten miktarında 4.69, 4.87 ve $5.71 \mu\text{g g}^{-1}$ düzeyinde azalma saptanmıştır (Lin and Chen 2005). Bu çalışmada, *trans* likopen miktarındaki değişim de incelenmiş ve aynı depolama sıcaklıklarında *all-trans* likopen miktarında sırasıyla %80.1, %83.5 ve %92.1 düzeyinde azalma saptanmıştır. Bu çalışma, domates sularında β -karoten ve likopen kayıplarının yüksek depolama sıcaklıklarında arttığını ve likopenin stabilitesinin β -karotene göre daha az olduğunu göstermiştir.

Depolama süresi uzadıkça, likopen kaybı da artmaktadır. Nitekim, yarıya bölünerek kurutulmuş domatesler, öğütülerek toz haline getirildikten sonra, 37°C 'de ve karanlıkta, 90 gün süreyle depolanmıştır (Zanoni *et al.* 1999). 30 ve 90 gün depolama sonunda, likopen miktarında sırasıyla %50 ve %70 düzeyinde bir kayıp olduğu gözlenmiştir. 2°C 'de depolanan küp şeklinde doğranmış karpuzlarda ise, 4 gün depolama sonunda toplam likopen miktarında önemli bir değişim gözlenmezken, 7 gün depolama sonunda ise, çekirdekli ve çekirdeksiz karpuzlarda likopen miktarında sırasıyla %6 ve %11 kayıp gözlenmiştir (Perkins-Veazie and Collins 2004).

Likopenin izomerizasyonu ve oksidasyonu üzerine, hava ve ışık gibi faktörlerin de önemli etkileri bulunmaktadır. Köpük kurutma tekniği ile kurutulan domates tozlarının, 7 ay depolanması durumunda, 20°C 'de azot altında %30 düzeyinde likopen kaybı meydana gelirken, aynı sıcaklıkta normal atmosferik koşullarda bu kayıp %77'ye yükselmiştir. Aynı süre fakat 2°C 'de depolama sonunda, likopen kayıpları, azot ve normal atmosferik koşullarda sırasıyla %47 ve %91 olarak saptanmıştır (Lovric *et al.* 1970). Bu çalışmada, domates tozları renklerini 20°C 'de, 2°C 'ye göre daha iyi korumuştur. Bu durum, izomerizasyon reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmıştır. Farklı depolama koşullarında (vakum ve karanlıkta, karanlıkta ve normal atmosferde, ve ışık ve normal atmosferde) -20°C , 5°C ve 25°C sıcaklıklarda 60 gün süreyle depolanan domates pulplarında en fazla likopen kaybının (%77.6) 25°C 'de oksijen ve ışık bulunan ortamda depolanan örneklerde

olduğu saptanmıştır (Sharma and Maguer 1996). Buna karşın, en az likopen kaybı -20°C 'de vakum ve karanlıkta depolanan örneklerde meydana gelmiştir. Diğer bir çalışmada ise, domates suları 12 hafta süreyle 4°C , 25°C ve 35°C sıcaklıklarda karanlıkta ve 2500 lux ışık altında depolanmış ve 1 g domates pulpu temel alındığında, karanlıkta depolama durumunda likopen miktarlarında sırasıyla 68.1, 71.0 ve 78.3 μg düzeyinde kayıp gerçekleşirken, ışık altında bu kayıp sırasıyla 74.3, 72.2 ve 75.1 μg olarak bulunmuştur (Lin and Chen 2005). Bu çalışmalar, likopen kaybı üzerine oksijen ve ışığın birlikte önemli etkisinin olduğunu göstermektedir.

Likopen kaybı üzerine, ışığın ve ışınlamanın da önemli etkisi bulunmaktadır. Nitekim, likopen standardının 6 gün süre ile 25°C 'de 2000–3000 lux ışığına maruz bırakılması durumunda %94 düzeyinde likopen kaybı meydana gelmiştir (Lee and Chen 2002). Aynı zamanda, ışığa maruz bırakma süresi arttıkça, all-trans likopen miktarının da azaldığı saptanmıştır. Diğer bir çalışmada, pembe renkli greyfurtlar ^{137}Cs (sezyum-137) ışın kaynağı ile 0, 70, 200, 400 ve 700 Gy dozunda ışınlanmış ve ışılandıktan sonra, önce 4 hafta süreyle 10°C 'de ve daha sonra da 20°C 'de %90–95 bağıl nemde 1 hafta süreyle depolanmıştır (Patil *et al.* 2004). Bu çalışmada, 70 Gy'lik ışınlamaya maruz bırakılan greyfurtların 700 Gy düzeyinde ışınlananlara kıyasla daha fazla likopen içerdiği saptanmıştır.

Ambalaj materyalinin de likopen ve β -karoten kaybı üzerine etkisi bulunmaktadır. Nitekim, 38°Bx 'e kadar konsantre edilip, daha sonra -23°C 'de 12 ay süreyle plastik ambalajlarda depolanan greyfurt konsantrelerinde likopen ve β -karoten kaybı sırasıyla %20 ve %7 düzeylerinde saptanmıştır (Lee and Coates 2002). Buna karşın, metal kutularda depolanan örneklerde, daha az likopen kaybı gözlenmiştir. Plastik kutularda depolanan örneklerin CIE a^* değerinde azalma gözlenirken, b^* ve h° değerlerinde ise, artış gözlenmiştir. Bu durum, plastik kutularda depolanan greyfurt suyu konsantrelerinde, likopenin kaybına bağlı olarak kırmızılığın azaldığını göstermektedir.

Gıdaların depolanmasına dayalı olarak yapılan çalışmalar; gıdanın nem miktarı, ortamın bağıl nemi, depolama süre ve sıcaklığı, ambalaj materyalinin niteliği, gıdanın havaya veya ışığa maruz bırakılıp bırakılmaması gibi nedenlerin likopen kaybını etkilediğini

Çizelge 2.3 Çeşitli domates ürünlerinin depolanmasında likopen kayıpları

Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (ay)	Likopen kaybı (%)	Depolama şekli	Kaynak
Domates tozu	37	1	50	—	Zanoni <i>et al.</i> (1999)
	37	3	70	—	
Domates tozu	6	1.5	30	karanlıkta	Anguelova <i>et al.</i> (2000)
	45	1.5	60	karanlıkta	
Domates tozu	2	1	37–85.5	Azot–normal atm.	Lovric <i>et al.</i> (1970)
	20	1	46.3–90	Azot–normal atm	
Domates suyu	4	4	68.1 µg/g (azalma)	karanlıkta	Lin and Chen (2005)
	25	4	71.0 µg/g (azalma)	karanlıkta	
	35	4	78.3 µg/g (azalma)	karanlıkta	
	4	4	74.3 µg/g (azalma)	2500 lux ışık	
	25	4	72.2 µg/g (azalma)	2500 lux ışık	
	35	4	75.1 µg/g (azalma)	2500 lux ışık	
	4	4	54.5 µg/g (azalma)	konserve kutuda	
	25	4	57.3 µg/g (azalma)	konserve kutuda	
	35	4	54.7 µg/g (azalma)	konserve kutuda	

Çizelge 2.3 Çeşitli domates ürünlerinin depolanmasında likopen kayıpları (devamı)

Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre (ay)	Likopen kaybı(%)	Depolama şekli	Kaynak
Domates pulpu (lifçe zengin)	-20	2	16.2	Vakum-karanlık	Sharma and Maguer (1996)
	25	2	77.6	normal atm.-ışık	
	Oda sıc.	4	97	vakumsuz kutu (dond. kur.)	
	Oda sıc.	4	73.3-78.9	vakumsuz kutu (fırında kur.)	
Pembe greyfurt suyu	-23	12	20	—	Lee and Coates (2002)
Karpuz	-20	1	10	Dondurarak depolama	Fish and Davis (2003)
Karpuz	2	2 7	kayıp gözlenmemiş 6-11	kapaklı polien kutularda	Perkins-Veazie and Collins (2004)
Havuç	1	2	60	%97 nemli ortamda	Miebach and Spiess (2003)

göstermektedir. Depolama sonunda da likopenin parçalanması; izomerizasyon ve oto-oksidadasyonun birlikte etkisi ile gerçekleşmektedir. Kurutma sonunda likopen stabil kalmasına rağmen, kurutulup depolanan domates örneklerinde likopen stabil kalmamıştır. Yüksek sıcaklıklarda depolama, likopenin parçalanma hızını artırmıştır

Likopen ve β -karotenin parçalanmasına neden olan diğer bir etken de ısı uygulamalarıdır. Nitekim, likopen içeren model sistemlerin farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında, ısıtma sıcaklık ve süresine bağlı olarak likopen miktarında farklı oranlarda kayıp saptanmıştır (Lee and Chen 2002). 50°C’de ilk 12 h ısıtma sonunda all-*trans* likopen miktarında önemli bir azalma gözlenmezken; 100°C’de 2 h ısıtma sonunda %78, 150°C’de 8 dak. ısıtma sonunda ise, all-*trans* likopen miktarında %72 oranında kayıp bulunmuştur. Diğer taraftan 100°C’de atmosferik basınç altında 2 h ısıtılan domates pulpunda likopen miktarında, ancak %24 oranında bir kayıp gerçekleşmiştir (Sharma and Maguer 1996). Aynı şekilde, 90°C’de 160 dak., 95°C’de 51 dak. ve 100°C’de 15 dak. sterilize edilen domates pulplarında likopen miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir (Zanoni *et al.* 2003). 100°C’de 30 dak. (Nguyen *et al.* 2001) ve yine 100°C’de 4, 8 ve 16 dak. pişirilen domateslerin (Thompson *et al.* 2000) likopen içeriğinde de önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır. Nguyen *et al.* (2001), domateslerin su:zeytinyağı karışımında (80:20, w/w) 100°C’de ısıtma sonunda da ortamda yağ olmasına rağmen likopenin *cis* formunda bir artış olmadığını saptamışlardır.

Domateslerin ısıtılmasında likopen içeriğinde gözlenen bu durum, pembe greyfurt sularının ve likopen içeren havuçların ısıtılmasında da gözlenmiştir. Nitekim, Lee and Coates (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, 91°C’de 10 s süreyle pastörize edilen pembe greyfurt sularının likopen düzeyinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Aynı şekilde, farklı sıcaklıklarda (50°C–90°C) 15 dak. süreyle haşlanan havuçlardaki (*Daucus carota* L. var. Kintoki) likopen miktarında da bir değişme gözlenmemiştir (Miebach and Spiess 2003).

Görüldüğü gibi, likopenin model sistemlerde ve gıdalardaki stabilitesi birbirinden çok farklıdır. Bunun başlıca nedeni, canlı dokuların geçirgenliğinin sınırlı olması ve hücrede antioksidant aktivite gösteren maddelerin bulunmasıdır (Cemeroğlu vd. 2004).

Gıdaların ısıtılması sırasında likopenin stabilitesi ile ilgili yapılan çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 2.4'te verilmiştir. Ortamda metal iyonlarının (Cu^{+2} ve Fe^{+3}) bulunması likopen parçalanma hızını artırmaktadır. Nitekim, domates pulpunun 65°C ve 100°C 'de hekzan ve açık petrol çözeltisi içinde 3 h ısıtılması sonunda sırasıyla %15 ve %25 likopen kaybı gözlenmişken, ortama %0.1 oranında bakır stearat eklenmesi durumunda, likopen kaybı sırasıyla %54 ve %88.5'e yükselmiştir (Cole and Kapur 1957a).

Cole and Kapur (1957b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, serum içermeyen domates pulpu 100°C 'de farklı atmosferik ortamlarda ısıtılarak likopenin parçalanması incelenmiştir. Oksijen varlığında en fazla likopen kaybı meydana gelirken, aynı sıcaklıkta CO_2 atmosferinde, en az likopen kaybı gözlenmiştir (Çizelge 2.5). Gün ışığının da, likopen kaybını hızlandığı saptanmıştır. Bu çalışmada, ayrıca aydınlatma yoğunluğu ile sıcaklığın likopen kaybı üzerine birlikte etkisi de belirlenmiştir. Bu amaçla domates pulpu örnekleri; 60°C , 100°C ve 110°C 'lerde 50, 100 ve 150 ft-kandela ışık yoğunluğunda 3 h tutulmuştur. En fazla likopen kaybı 110°C 'de ve en yüksek ışık yoğunluğunda (150-ft kandela) ısıtılan örneklerde meydana gelmiştir (Çizelge 2.6). Bu çalışma, oksijen ve ışığın likopenin parçalanması üzerine önemli etkisinin olduğunu göstermiştir.

Sterilizasyon ve pastörizasyon dışında yapılan diğer ısıtma işlemleri sırasında da likopen miktarındaki değişim incelenmiştir. Domates pulpunun evaporasyonla konsantrasyonu sırasında önemli düzeyde likopen kayıpları saptanmıştır. Nitekim, vakum evaporatörde; 10°Bx , 15°Bx ve 20°Bx derecelerine kadar konsantre edilen ve yeniden başlangıç briksine (5°Bx) sulandırılarak, 121°C 'de 42 s süreyle pastörize edilen domates pulplarının likopen miktarlarında sırasıyla %11, %22 ve %57 oranında kayıp gözlenmiştir (Noble 1975).

Çizelge 2.4 Domates ve greyfurt ürünlerinin ısıtılması sırasında likopen kayıpları

Ürün	Sıcaklık (°C)	Süre	Likopen kaybı (%)	Kaynak
Likopen standardı	50	9 h	kayıp gözlenmemiş	Lee and Chen (2002)
	100	2 h	78	
	150	8 dak.	72	
Greyfurt suyu	91	10 s	kayıp gözlenmemiş	Lee and Coates (1999)
Domates suyu konsantresi (10°Bx)	121	42 s	11	Noble (1975)
Domates suyu konsantresi (15°Bx)	121	42 s	22	
Domates suyu konsantresi (20°Bx)	121	42 s	57	
Domates pulpu	90	160 dak.	kayıp gözlenmemiş	Zanoni <i>et al.</i> (2003)
	95	51 dak.	kayıp gözlenmemiş	
	100	15 dak.	kayıp gözlenmemiş	
Domates pulpu	65	3 h	15	Cole and Kapur (1957)
	100	3 h	25	
Domates pulpu	100	2 h	23	Sharma and Maguer (1996)
Domates	100	30 dak.	kayıp gözlenmemiş	Nguyen <i>et al.</i> (2001)

Çeşitli ısıtma işlemleri sırasında domateslerde likopenin stabilitesinin incelendiği bir başka çalışmada, domatesler su içinde 15 dak. kaynatılıp, 18 dak. süreyle pişirildikten sonra, zeytinyağı içinde 4 dak. kızartılmış ve 20°C’de zeytinyağı:sirke (75:25 v/v) içinde 20 dak. bekletilmiştir (Sahlin *et al.* 2004). Bu ısıtma işlemleri içinde en fazla likopen kaybının, kızartma işleminde (%48) meydana geldiği bulunmuştur. Zeytinyağı-sirke içinde bekletilen domateslerde de bir miktar likopen kaybı saptanmıştır

Çizelge 2.5 100°C’de ısıtılan domates pulplarında likopen kaybı üzerine farklı atmosferik koşulların etkisi (Cole and Kapur 1957b)

Koşul	Isıtma süresi (h)	Kayıp (%)
Karanlık ve CO ₂	0	0
	0.5	4.6
	1	4.9
	2	5.0
	3	5.1
Karanlık ve O ₂	0	0
	1	14.0
	2	23.7
	3	30.1
Gün ışığı ve CO ₂	0	0
	1	5.4
	2	8.6
	3	11.3
Gün ışığı ve O ₂	0	0
	1	15.1
	2	25.9
	3	33.1

Çizelge 2.6 Domates pulpunda likopen kaybı üzerine aydınlatma ve sıcaklığın birlikte etkisi (3 h) (Cole and Kapur 1957b)

Işık şiddeti (ft kandela)	Sıcaklık (°C)	Likopen kaybı (%)
100	60	18.9
150	60	23.3
50	100	31.3
100	100	34.9
150	100	38.6
50	110	50.0
100	110	53.9
150	110	58.3

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Domates, bu ürünün taze tüketim amacıyla yoğun olarak yetiştiği Ayaş bölgesinden temin edilmiştir. Etkin bir şekilde yıkanan domatesler, elekten geçirilerek kabuk ve tohumlardan ayrılarak kaba bir pulp elde edilmiştir. Greyfurtlar (Ruby red) ise, Ankara Büyükşehir Belediyesi Toptancı Hali'nden temin edilmiş, yıkandıktan sonra meyve suyu ekstraktöründe (Tefal, Fransa) sıkılarak meyve suyu elde edilmiştir.

3.1.1 Kimyasallar

HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) analizlerinde kullanılan β -karoten (C-4582) ve likopen (L-9879) standartları, Sigma firmasından (St. Louis, MO, A.B.D.) satın alınmıştır. Bu bileşiklerin materyallerden, ekstraksiyon ve HPLC ile analizlerinde, Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilen HPLC saflığında (HPLC grade) solventler kullanılmıştır. Diğer analizlerde; Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilen, ya analitik saflıkta ya da yüksek saflıkta (extra pure) kimyasallar kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Isıtma deneyleri

Bu amaçla, ısıya dayanıklı Pyrex camdan özel olarak yapılan "Termal İnaktivasyon Tüpleri (TİT)" kullanılmıştır. Greyfurt suyu ve domates pulpu için, iç çapı sırasıyla 7 ve 8 mm, çeper kalınlığı 1 mm ve uzunluğu 300 mm olan tüpler kullanılmıştır. Konsistensinin daha yüksek olması nedeniyle, domates pulpu için geniş çaplı (8 mm) tüplerin kullanılma zorunluluğu doğmuştur. Örnekler tüplere konulduktan sonra, tüplerin ağzı alevde kapatılmıştır. Her bir TİT tüpüne yaklaşık 7 mL örnek konulmuştur.

Bu şekilde hazırlanan TIT tüpleri, 95°C ve 110°C'deki ısıtma deneyleri için yağ banyosuna (Heto IBN 18, Birkerad, Danimarka); 80°C'deki ısıtma deneyleri için ise, su banyosuna (Memmert WB 14, Schwabach, Almanya) yerleştirilmiş ve ısınmaya bırakılmıştır. Çizelge 3.1.'de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıya arzedilen tüpler süratle buzlu su içinde soğutulmuştur. Isıtma deneyi, her bir sıcaklık ve sürede aynı örneği içeren 6 tane tüple yürütülmüş ve ısıtma sonunda tüplerin ağzı kesildikten sonra tüp içerikleri birleştirilerek tek bir örnek kitlesi oluşturulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulan bu örneklerin; önce reflektans spektrofotometresi kullanılarak renk değerleri ölçülmüş, bunu takiben örnekler likopen ve β -karoten analizine kadar -35°C'de dondurularak muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.1 Greyfurt suyu ve domates pulpuna uygulanan ısıtma sıcaklık ve süreleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	Süre (h)
Greyfurt suyu	80	0, 2.5, 5.5, 11.5 ve 14.0
	95	0, 1.5, 3.0, 4.5, 7.5 ve 10.0
	110	0, 1.0, 2.5, 4.0, 7.0 ve 10.0
Domates pulpu	80	0, 2.5, 5.5, 11.5 ve 14.0
	95	0, 3.0, 4.5, 7.5 ve 10.0
	110	0, 1.0, 2.5, 4.0 ve 7.0

3.2.2 Fiziksel analizler

3.2.2.1 Suda çözünür kuru madde tayini

Örneklerde suda çözünür kuru madde (briks) tayini dijital bir refraktometre (Atago Rx-7000 α , Tokyo, Japonya) kullanılarak saptanmıştır. Ölçümler 20°C'de yapılmıştır.

3.2.2.2 pH tayini

pH değeri; potansiyometrik olarak pH-metre (WTW Inolab Level 1, Weilheim, Almanya) ile saptanmıştır. pH ölçümleri, sıcaklığı önceden 20°C'ye getirilmiş örneklerde yapılmıştır.

3.2.2.3 Reflektans renk ölçümleri

Renk ölçümlerinde, reflektans spektrofotometresi (Minolta 3600d, Osaka, Japonya) kullanılmıştır. Domates pulpu ve greyfurt sularının renklerinin ölçümünde CIE L*a*b* sistemi kullanılarak L*, a* ve b* değerleri belirlenmiştir. Renk yoğunluğu (chroma, C*) ve renk tonu (hue, h°) değerleri ise, a* ve b* değerlerinden aşağıda verilen 3.1. ve 3.2. No'lu eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3.1.)$$

$$h^{\circ} = \arctan (b^*/a^*) \quad (3.2.)$$

Spektrofotometre, beyaz seramik plakaya karşı her kullanımdan önce standardize edilmiştir. Renk ölçümünde, 1 cm tabaka kalınlığı olan 35 mL hacimdeki quartz küvet kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak CIE tarafından belirlenen D65 ışıttıcısı (Illuminant D65) kullanılmıştır. Renk ölçümlerinde "Minolta CM-S100w SpectraMagic NX" 1.22 versiyonu bilgisayar programı kullanılmıştır. L*, a*, b*, C* ve h° değerlerine ilişkin aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri bu program kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.3 Kimyasal analizler

3.2.3.1 Titrasyon asitliği tayini

Titration asitliği, pH ile izlenerek yürütülen elektrometrik titrasyonla saptanmış olup, analizde IFJU (1968) tarafından önerilen işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla, 25 mL

örnek alınarak ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi ile ve pH metre yardımıyla, pH 8.1' e ulaşınca kadar titre edilmiştir. Titrasyon asitliği, tüm örneklerde susuz sitrik asit cinsinden "g/100 mL" olarak hesaplanmıştır.

3.2.3.2 Likopen ve β -karotenin HPLC yöntemiyle belirlenmesi

Domates pulpu ve greyfurt sularında likopen ve β -karoten miktarları, HPLC yöntemiyle 2 aşamadan (ekstraksiyon ile tanımlama ve hesaplama) oluşan bir uygulama sonunda belirlenmiş olup, bu aşamalar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Ekstraksiyon

Bu amaçla, Sadler *et al.* (1990) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Ancak, bu yöntemin ekstraksiyon öncesi örnek hazırlama aşaması modifiye edilerek uygulanmıştır. Bu amaçla, ısıtma denemelerinden önce domates pulpu ve greyfurt suları, bir homojenizatörde (IKA T25, Staufen, Almanya) 2 dak. süreyle 13,500 rpm'de parçalanarak homojen bir kitle elde edilmiştir. Bilindiği gibi, domatesler yüksek düzeyde pektin metilesteraz aktivitesi içermekte ve bu nedenle de pulpun kısa bir süre beklenmesi durumunda serum ayrılmakta ve homojenite bozulmaktadır. Bu nedenle, homojenize edilmiş örnek kitlesi bir vortekste (CAT, VM2, Staufen, Almanya) iyice karıştırıldıktan sonra süratle ekstraksiyon işlerinin yapıldığı santrifüj tüplerine aktarılmıştır.

Aynı sıcaklık ve sürede ısıtılmış tüplerdeki örnekler birleştirildikten sonra vortekste iyice karıştırılmıştır. Bu homojen kitleden domates pulpu için yaklaşık 1 g (± 0.001 g), greyfurt suyu için ise, yaklaşık 2 g (± 0.001 g) örnek doğrudan ekstraksiyonun yapıldığı polipropilenden yapılmış santrifüj tüplerine tartılmıştır. Böylece, tartılan örneğin tartım kabından santrifüj tüpüne aktarılması sırasında oluşabilecek kayıplar da önlenmiştir. Bu örnekler üzerine 25 mL ekstraksiyon çözeltisinden (hekzan:aseton:etanol, 50:25:25; v/v/v) eklenip, 220 rpm devirde yaklaşık 30 dak. süreyle kalıntı renksiz oluncaya kadar orbital çalkalayıcıda (Heidolph Unimax 2010, Schwabach, Almanya) çalkalanarak

ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Bu süre sonunda karışım üzerine faz ayırımını kolaylaştırmak amacıyla 5 mL damıtık su eklenerek, +4°C ve 11,000 x g'de 15 dak. süreyle santrifüj (Sigma 3K 15, Postfach, Almanya) işlemi yapılmıştır.

Karotenoidleri içeren hekzan fazından bir test tüpüne 2 mL alınarak azot gazı altında 40°C'de tüm kitle kuruyana kadar evaporasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kalıntı 200 µL tetrahidrofuran (THF, %0.01 bütillenmiş hidroksitoluen-BHT- içeren) içinde çözündürüldükten sonra 1800 µL metanol ile seyreltilmiştir. Elde edilen bu ekstrakt, 0.22 µm gözenek çapındaki teflon (PTFE, polytetrafloroetilen) filtreden (Sartorius AG, Goettingen, Almanya) filtre edilerek HPLC'nin oto-örnekleme ünitesinde kullanılan 2 mL'lik amber renkli cam şişelere alınmış ve bekletilmeden HPLC'ye enjekte edilmiştir. Her bir örnek için en az iki farklı ekstraksiyon yapılmıştır.

Tanımlama ve hesaplama

Likopen ve β-karotenin tanımlanması ve miktarlarının hesaplanmasında “yüksek performanslı sıvı kromatografisi” cihazından (HPLC, Agilent 1100 serisi, Waldbronn, Almanya) yararlanılmıştır. HPLC sistemi; 4'lü pompa (quaternary pump), UV dedektör, +4°C'ye inebilen soğutma sistemine sahip oto-örnekleyici (auto-sampler), gaz giderici (degasser) ve kolon fırınından (thermostatted column compartment) oluşmaktadır. Elde edilen kromatogramlar "ChemStation rev.A.06.03" yazılım programı ile değerlendirilmiştir.

Kromatografi koşulları

- **Kolon:** Ters faz C₃₀ kolonu (250 x 4.6, 5 µm) (Phenomenex, Los Angeles, CA, A.B.D)
- **Koruyucu kolon:** C₃₀ koruyucu kolon (10 x 4.6 mm, 5 µm) (Phenomenex, Los Angeles, CA, A.B.D)
- **Akış hızı:** 1.0 mL dak⁻¹
- **Elüsyon süresi:** 45 dak.

- **Enjeksiyon hacmi:** 100 µL
- **Dalga boyu:** 471 nm
- **Hareketli faz (mobile phase):** Methanol:tersiyerbütülmeter (68:32, v/v, %0.1 BHT içeren) karışımı. Tersiyerbütülmeterin uçucu olması nedeniyle bir süre sonunda iki solvent arasındaki oran değişmektedir. Bunu önlemek amacıyla, solventler farklı şişelere konulmuş ve kullanmadan hemen önce belirtilen oranda karıştırılarak sisteme verilmiştir. İzokratik akış söz konusudur.
- **Kolon sıcaklığı :** 30°C

Kromatogramdan elde edilen likopen ve β-karoten pikleri, standart maddelerin geliş süreleri ve UV spektrumlarının karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır. Örnekteki likopen ve β-karoten miktarları, bu bileşenlerin standartları ile hazırlanmış standart eğrilerden örneğin seyreltme oranları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

3.2.4 Kinetik katsayıların hesaplanması

Bu çalışmada, domates pulpu ve greyfurt suyundaki likopen ve β-karotenin kendi doğal ortamında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasındaki parçalanma kinetiği incelenmiştir. İncelenen tüm sıcaklıklarda hem likopen ve hem de β-karotenin degradasyonunun (parçalanma) birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştikleri belirlenmiştir. Bu nedenle birinci derece kinetik modele uygun reaksiyonları tanımlayan ve 3.3. No'lu diferansiyel eşitliğin integrali alınarak elde edilen 3.4. No'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = k C \quad (3.3.)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t \quad (3.4.)$$

Burada :

- C_0 : Likopen/ β -karotenin başlangıç konsantrasyonu ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$),
 C : Likopen/ β -karotenin t süre sonundaki konsantrasyonu ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$),
 k : Reaksiyon hız sabiti (h^{-1}),
 t : Süre (h).

Reaksiyon hız sabitleri ile diğer tüm kinetik parametrelerin hesaplanmasında Özkan ve Cemeroğlu (2005) tarafından verilen hesaplama yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması

Uygulanan her bir sıcaklık için likopen veya β -karoten kaybına ilişkin değerlerin doğal logaritmalarının ($\ln$) “y” eksenine, sürelerin ise, doğrudan “x” eksenine yerleştirilmesiyle, aritmetik ölçekli bir grafikte doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu eğriye doğrusal regresyon analizi uygulanarak eğrinin eşitliği hesaplanmış ve bu eşitlikteki eğim değeri 3.5. No’lu eşitlikte de görüldüğü gibi doğrudan reaksiyon hız sabitini (k) vermektedir.

$$\text{eğim} = k \quad (3.5.)$$

Yarı ömür süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması

Yarı ömür süresi, likopen veya β -karotenin %50’sinin kaybı için gerekli süre olup, 3.6. No’lu eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$t_{1/2} = -\ln (0.5) \times k^{-1} \quad (3.6.)$$

Desimal azalma (D) değerinin hesaplanması

“D” değeri, likopen veya β -karotenin %90 ının kaybı için gerekli süre olup, 3.7. No’lu eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$D = 2.303 \times k^{-1} \quad (3.7.)$$

Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyi, hem Q_{10} ve hem de aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanmasıyla belirlenmiştir. E_a değeri, Arrhenius eşitliği yardımıyla 3.8. No’lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$k = k_o \exp^{-E_a / RT} \quad (3.8.)$$

Hesaplamalarda 3.8. No’lu eşitliğin, 3.9. No’lu eşitlikte gösterilen formu kullanılmıştır:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_o \quad (3.9.)$$

Burada :

k : Hız sabiti (h^{-1}),

k_o : Frekans faktörü (h^{-1}),

E_a : Aktivasyon enerjisi ($kJ \text{ mol}^{-1}$),

R : Gaz sabiti ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T : Sıcaklık (K).

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla, likopen ve β -karotenin parçalanma reaksiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinin (k) doğal logaritmaları (lnk) aritmetik ölçekli bir grafiğin “y” eksenine ve sıcaklık değerlerinin (Kelvin) resiprokali (1/T) aynı grafiğin “x” eksenine işlenerek, doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Arrhenius grafiği denilen bu eğriye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen eşitliğin eğimi ile gaz sabiti çarpılarak, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Q₁₀ değerlerinin hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığını gösteren diğer bir boyut olan Q₁₀ değeri, sıcaklığın 10°C yükseltilmesinin reaksiyon hızına etkisini gösteren bir kriter olup, 3.10. No'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Q_{10} = (k_2 / k_1)^{10 / (T_2 - T_1)} \quad (3.10.)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Greyfurt Suyu ve Domates Pulpunun Briks, pH ve Titrasyon Asitliği Değerleri

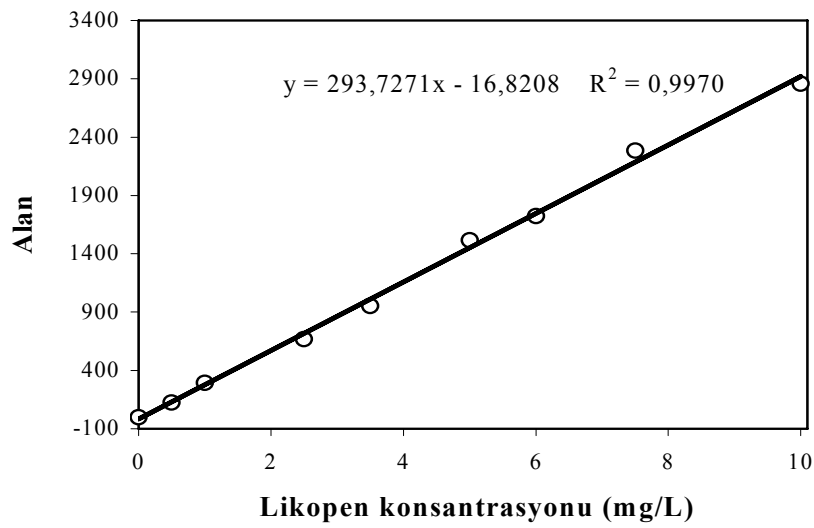
Greyfurt suyu ve domates pulpunda briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri saptanmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Greyfurt suyu ve domates pulpunun briks, pH ve titrasyon asitliği briks ve pH değerleri

Analitik özellik	Greyfurt suyu	Domates pulpu
Briks	11.22	5.67
pH	2.97	4.29
Titrasyon asitliği* (g/100 mL)	3.14	4.26

4.2 Likopen Miktarındaki Değişmeler

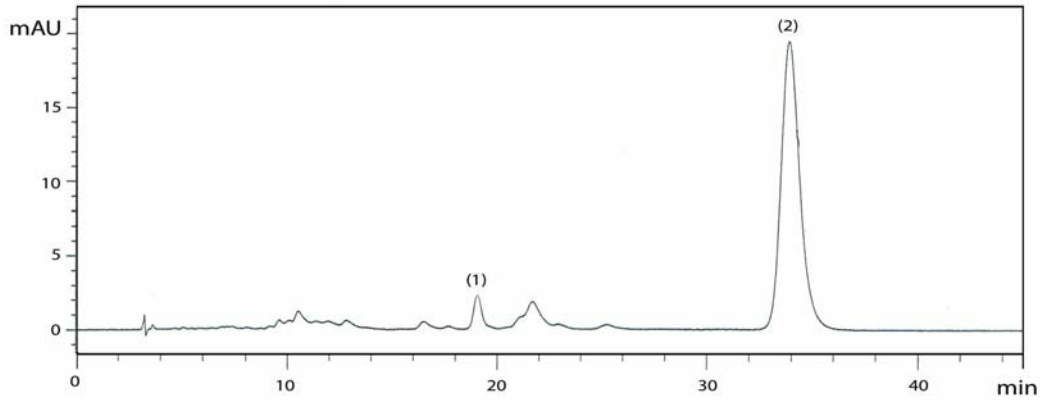
HPLC yöntemiyle likopen tayini için gerekli olan likopen standart eğrisi öncelikle saptanmış ve Şekil 4.1'de verilmiştir.



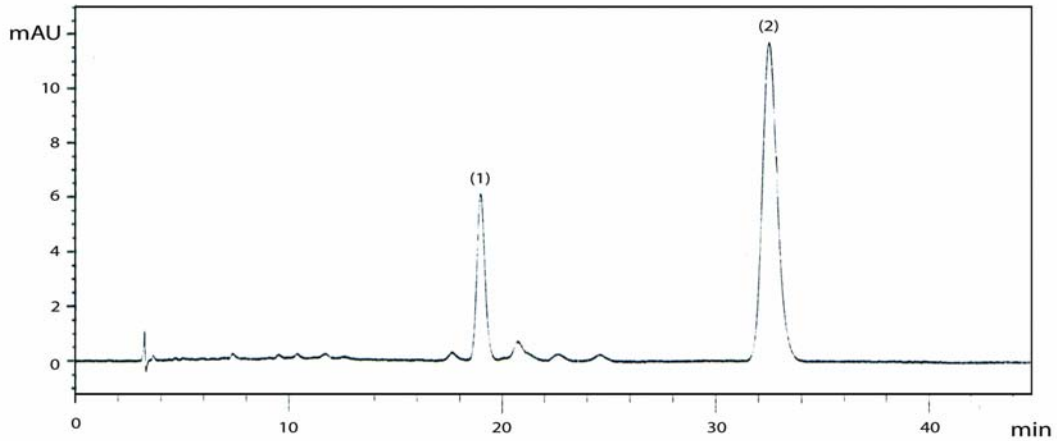
Şekil 4.1 Likopen standart eğrisi

Standart eğrinin oluşturulmasında analizde elde edilen verilere, doğrusal regresyon analizi uygulanmış ve eğriyi tamamlayan eşitlik belirlenmiştir. Bu eşitlik yardımıyla termal degradasyon denemelerinde örneklerin likopen içerikleri hesaplanmıştır.

Domates pulpu ve greyfurt suyu ekstraktlarından elde edilen kromatogramlardaki geliş süreleri; β -karoten için 19.0 dak., likopen için ise, 33.5 dak olarak bulunmuştur. Domates pulpu ve greyfurt suyunun ısıtılmalarından önceki β -karoten ve likopen içeriklerine ilişkin kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.2. ve 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Domates pulpundan elde edilen ekstraktaki β -karoten (1) ve likopen (2) piklerini gösteren kromatogram (ısıtmadan önce)



Şekil 4.3 Greyfurt suyundan elde edilen ekstraktaki β -karoten (1) ve likopen (2) piklerini gösteren kromatogram (ısıtmadan önce)

Domates pulpları ve greyfurt sularında likopenin degradasyonu 80°C, 95°C ve 110°C sıcaklıklarda belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar, sırasıyla Çizelge 4.2. ve 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun likopen içerikleri (mg 100 g⁻¹)

80°C		95°C		110°C	
Süre (h)	Likopen miktarı	Süre (h)	Likopen miktarı	Süre (h)	Likopen miktarı
0	5.21	0	5.21	0	5.21
2.5	4.85	3	3.33	1	3.23
5.5	3.02	4.5	2.47	2.5	2.92
11.5	1.86	7.5	2.65	4	2.07
14	1.48	10	1.65	7	1.41

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının likopen içerikleri (mg 100 g⁻¹)

80°C		95°C		110°C	
Süre (h)	Likopen miktarı	Süre (h)	Likopen miktarı	Süre (h)	Likopen miktarı
0	1.45	0	1.45	0	1.45
2.5	1.24	3	1.13	1	1.12
5.5	1.18	4.5	1.01	2.5	1.04
11.5	1.09	7.5	0.98	4	0.81
14	1.02	10	0.75	7	0.61

Isıtma da gecikme süreleri (lag period), tüplerin çaplarının küçük olması nedeniyle, son derece kısa olacağı varsayımı ile ihmal edilmiş, dikkate alınmamıştır.

Isıtma deneylerinden önce yapılan analizlerde, likopen miktarı domates pulpunda 5.21 mg 100 g⁻¹, buna karşın greyfurt suyunda ise, 1.45 mg 100 g⁻¹ olarak saptanmıştır. Bilindiği gibi, meyve ve sebzelerdeki karotenoid bileşiklerin miktarları; çeşit, tür, olgunluk, yetiştirme koşulları gibi çeşitli faktörlere göre değişebilmektedir (Shi and Maguer 2000). Bununla birlikte, çalışmamızda kullanılan domates pulpunun içerdiği

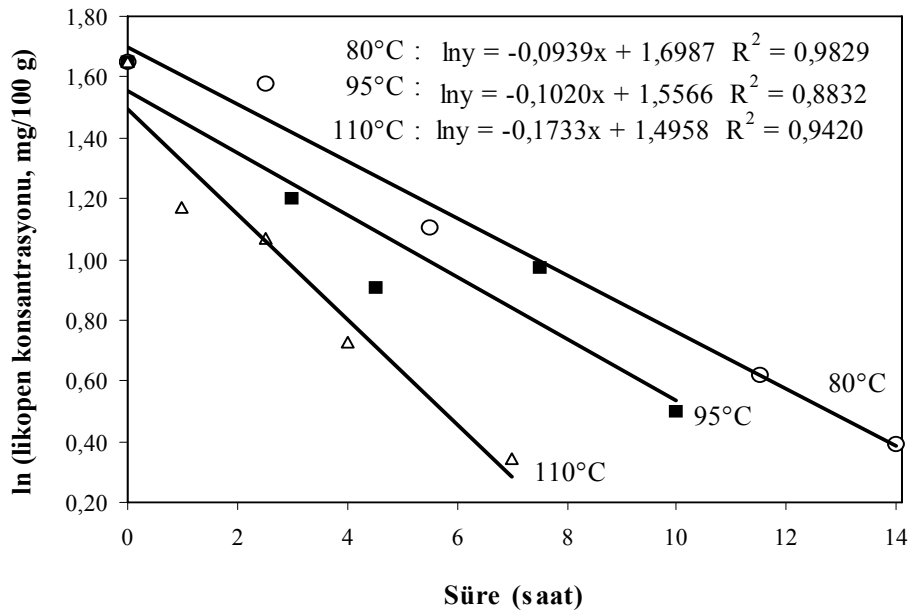
likopen miktarının literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu, buna karşın greyfurt suyunda bulunan likopen miktarının ise, literatürde verilen değerden daha düşük olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, olgun domateslerde taze ağırlık üzerinden 4.1–9.0 mg 100 g⁻¹ (Thompson *et al.* 2000), domates sularının 5.8–9.0 mg 100 g⁻¹ (Lindner *et al.* 1984), pembe renkli greyfurtların ise, 3.36 mg 100 g⁻¹ (Nguyen and Schwartz 1999) düzeyinde likopen içerdiği bildirilmektedir.

Her iki üründe de, likopenin ısıl degradasyonu birinci derece kinetik modele uygun olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.4 ve 4.5). Kinetik veriler incelenince (Çizelge 4.4), beklenildiği gibi sıcaklık yükseldikçe likopenin parçalanma hızının arttığı görülmektedir. Örneğin, domates pulpunda 80°C’de yarılanma süresi ($t_{1/2}$) 7.4 h iken, 110°C’de ise, bu değer 4.0’e düşmüştür. Hem $t_{1/2}$ ve hem de D değerlerinin azalması, likopenin stabilitesinin sıcaklığa bağlı olarak azaldığını göstermektedir. Domates pulpu ile kıyaslandığında, greyfurt suyundaki likopenin ısıl stabilitesinin çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Örneğin 80°C’de, greyfurt suyundaki likopenin yarılanma süresi 32.1 h iken, domates pulpunda aynı sıcaklıklarda bu değer 7.4 h olarak saptanmıştır.

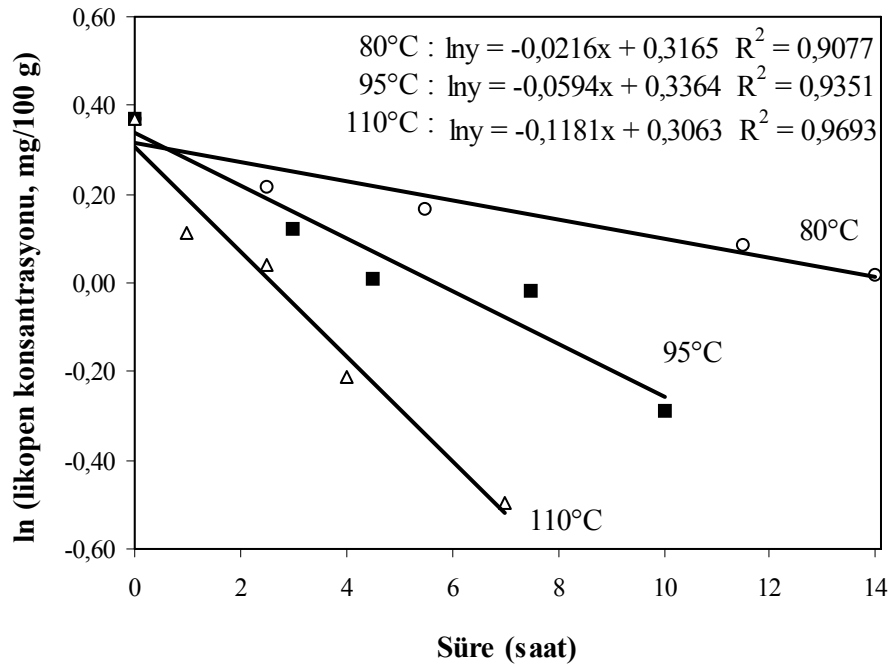
Tarafımızdan ortaya konan bulgular, literatür verileriyle uyum içinde bulunmaktadır. Nitekim likopenin ısıl degradasyonunun, domates pulpunda (Sharma and Maguer 1996) ve model sistemde (Lee and Chen 2002) birinci derece kinetik modele uyduğu gösterilmiştir. Buna karşın greyfurt konsantresinin (38°Brix) 12 ay depolanması süresince likopen kaybının sıfırıncı derece kinetik modele uyduğu gösterilmiştir (Lee and Coates 2002). Sharma and Maguer (1996), domates pulpunun 100°C’de ısıtılması sonucunda likopenin parçalanmasına ilişkin yarı ömür süresini 5 h olarak belirlemişlerdir. Tarafımızdan yürütülmüş bu çalışmada da benzer değerler elde edilmiştir. Nitekim 95°C ve 110°C’lerde likopenin parçalanmasına ilişkin yarı ömür süreleri sırasıyla; 6.8 ve 4.0 h olarak saptanmıştır. Lee and Chen (2002) ise, model sistemde 100°C ve 150°C’lerde ısıtma sonucu likopenin parçalanmasına ilişkin yarı ömür sürelerini sırasıyla; 0.93 ve 0.07 h olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada model sistem, ticari likopen standardının hekzan içinde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Bilindiği gibi, bileşenlerin stabilitesi, gıda ile model sistemler arasında büyük farklılıklar göstermektedir. Bu da gıdaların yapısında bulunan diğer bileşenlerin, çoğunlukla

koruyucu etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle Ribeiro *et al.* (2003), likopenin stabilitesinin gıdadan gıdaya büyük farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

Bu çalışma ile domates pulplarında, likopenin ısıl degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerji değeri (E_a); 22.7 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Sıcaklığın 80°C 'den 95°C 'ye artırılmasının, yani; 15°C yükseltilmesinin etkisi, sıcaklığın 95°C 'den 110°C 'ye yükseltilmesindeki etkiden daha az olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum iki sıcaklık aralığına ait, Q_{10} değerlerinin kıyaslanmasıyla görülebilmektedir (Çizelge 4.4). Greyfurt sularında ise; Q_{10} değerleri, 80°C – 95°C arasında 1.96 ve 95°C – 110°C arasında 1.58 olarak bulunmuştur. Domates pulpundan farklı olarak, greyfurt suyunda sıcaklığın 80°C 'den 95°C 'ye artırılmasının etkisi, sıcaklığın 95°C 'den 110°C 'ye yükseltilmesinde gerçekleşenden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca E_a değerleri kıyaslandığında da [63.8 kJ mol^{-1} (greyfurt suyu) $> 22.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (domates pulpu)], aynı sıcaklık aralığında (80°C – 110°C) likopenin, greyfurt suyunda domates pulpundakine göre sıcaklık değişimlerinden çok daha fazla etkilendiği görülmektedir.



Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun likopen içeriğindeki azalmalar



Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının likopen içeriğindeki azalmalar

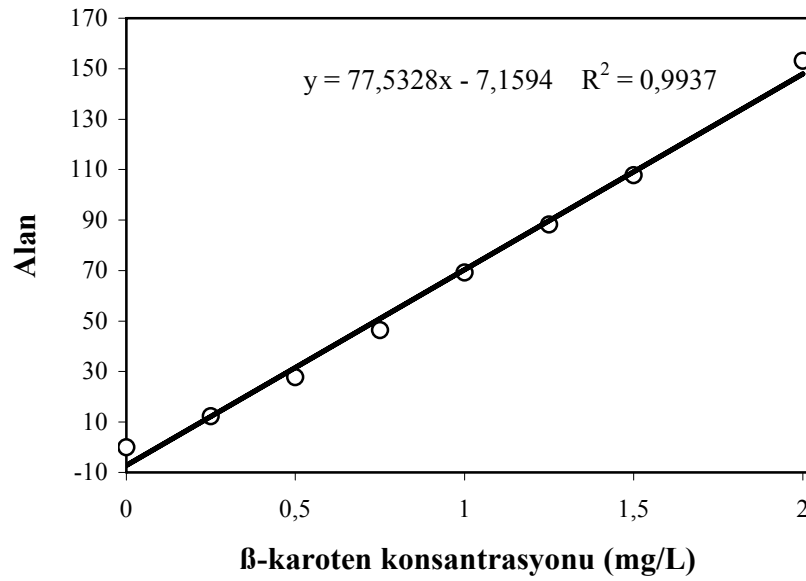
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan domates pulpu ve greyfurt sularında likopenin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^2$ (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	D (h)	Q_{10} (80°-95°C)	Q_{10} (95°-110°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)
<i>Domates pulpu</i>						
80	9.39 (0.9829)*	7.4	24.5			
95	10.20 (0.8832)	6.8	22.6	1.06	1.42	22.7
110	17.33 (0.9420)	4.0	13.3			
<i>Greyfurt suyu</i>						
80	2.16 (0.9077)	32.1	106.6			
95	5.94 (0.9351)	11.7	38.8	1.96	1.58	63.8
110	11.81 (0.9693)	5.9	19.5			

* Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

4.3 β -karoten Miktarındaki Değişmeler

HPLC yöntemiyle β -karoten tayini için gerekli bulunan standart eğri, likopende olduğu gibi öncelikle saptanmış ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu eğrinin oluşturulmasında analizde elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanmış ve eğriyi tanımlayan eşitlik belirlenmiştir. Bu eşitlik yardımıyla termal degradasyon denemelerinde örneklerin β -karoten içerikleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.6 β -karoten standart eğrisi

Domates pulplarında ve greyfurt sularında, likopenin degradasyonunun araştırılmasında olduğu gibi, β -karoten degradasyonu da 80°C, 95°C ve 110°C sıcaklıklarda belirlenmiş ve bu bileşenin analizlerine ilişkin elde edilen sonuçlar, sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Başlangıçta domates pulpunda β -karoten miktarı 1.09 mg 100 g⁻¹ olarak bulunmuştur. Buna karşın greyfurt suyunun β -karoten miktarı, 1.58 mg 100 g⁻¹ olarak saptanmıştır. 80°C'de ısıtmanın ilk 2.5 h'inde, 95°C'de ilk 3 h'inde ve 110°C'de ise, ilk 1 h'inde, β -karotenin hızla parçalanmakta olduğu, daha sonraki sürelerde parçalanma hızının düştüğü saptanmıştır. Bu nedenle β -karotenin parçalanmasının bifazik bir gelişme

gösterdiği sonucuna varılmıştır. Likopende olduğu gibi, β -karotenin de her iki üründe ısıl degradasyonu birinci derece kinetik modele uygun olarak gerçekleşmiş olduğu görülmektedir (Şekil 4.7 ve 4.8). Reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında, eğrilerin ikinci fazının eğimlerinden yararlanılmıştır.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulpunun β -karoten içerikleri ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$)

80°C		95°C		110°C	
Süre (h)	β -karoten miktarı	Süre (h)	β -karoten miktarı	Süre (h)	β -karoten miktarı
0	1.09	0	1.09	0	1.09
2.5	0.81	3	0.74	1	0.67
5.5	0.77	4.5	0.66	2.5	0.61
11.5	0.73	7.5	0.71	4	0.57
14	0.67	10	0.70	7	0.57

Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt suyularının likopen içerikleri ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$)

80°C		95°C		110°C	
Süre (h)	β -karoten miktarı	Süre (h)	β -karoten miktarı	Süre (h)	β -karoten miktarı
0	1.58	0	1.58	0	1.58
2.5	1.11	3	1.09	1	1.04
5.5	1.08	4.5	1.05	2.5	0.99
11.5	1.05	7.5	1.06	4	0.86
14	1.03	10	0.90	7	0.74

Domates pulpunun 95°C'de 3 h süreyle ısıtılmasında β -karotenin çok hızlı bir şekilde parçalanması ve daha sonraki sürelerde parçalanma hızının yavaşlaması nedeniyle, bu sıcaklık için reaksiyon hız sabiti hesaplanamamıştır. Monofazda tüm reaksiyon dikkate alınınca, reaksiyonun 80°C'den daha hızlı olduğu, buna karşın sadece ikinci faz dikkate alınınca sanki reaksiyon daha yavaşmış gibi bir durum ortaya çıkmaktadır. Hem belirtilen bu nedenle, ve hem de ikinci fazda elde edilen verilerin herhangi bir kinetik modele uymaması nedeni ile bu veriler değerlendirmeye alınmamıştır.

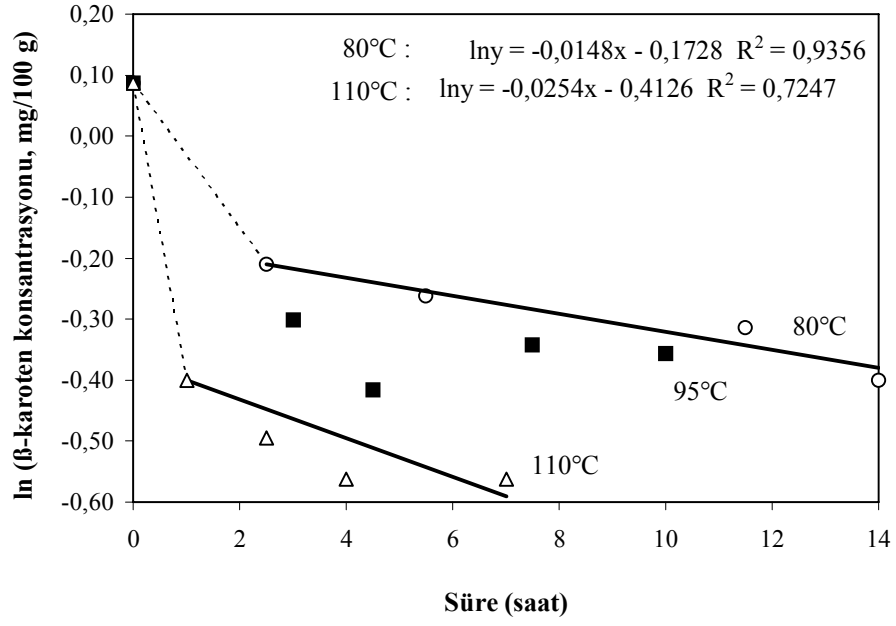
β -karotenin parçalanma hızı domates pulpunda, sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Ulaşılmış kinetik veriler incelenince (Çizelge 4.7), domates pulpunda 80°C'de yarı ömür süresi 46.8 h iken, 110°C' de ise, bu değer 27.3 h'e düşmüştür. Domates pulpu ile kıyaslandığında, greyfurt suyundaki β -karotenin ısıl stabilitesinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin β -karotenin parçalanmasına ilişkin yarı ömür süresi; 80°C'de, domates pulpunda 46.8 h iken, aynı değer greyfurt suyunda 113.6 h olarak bulunmuştur.

Greyfurt suyunda, β -karotenin ısıl degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerji değeri (E_a); 85.3 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.7). Sıcaklığın 80°C'den 95°C'ye artırılmasının etkisi, sıcaklığın 95°C'den 110°C'ye yükseltilmesinden daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum iki sıcaklık aralığına ait, Q_{10} değerlerinin kıyaslanmasıyla görülebilmektedir (Çizelge 4.7). β -karotenin, greyfurt sularında domates pulpundakine göre, sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilendiği saptanmıştır. Bu durum, greyfurt suyundaki β -karoten için 80°C–110°C sıcaklık aralığında hesaplanan daha yüksek Q_{10} değerinden (2.13>1.19) anlaşılmaktadır (Bu veri Çizelge 4.7'de verilmemiştir). E_a değerleri kıyaslandığında [(85.3 kJ mol⁻¹ (β -karoten) > 63.8 kJ mol⁻¹ (likopen)], greyfurt sularında β -karotenin, likopene göre sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilendiği sonucuna ulaşılmaktadır.

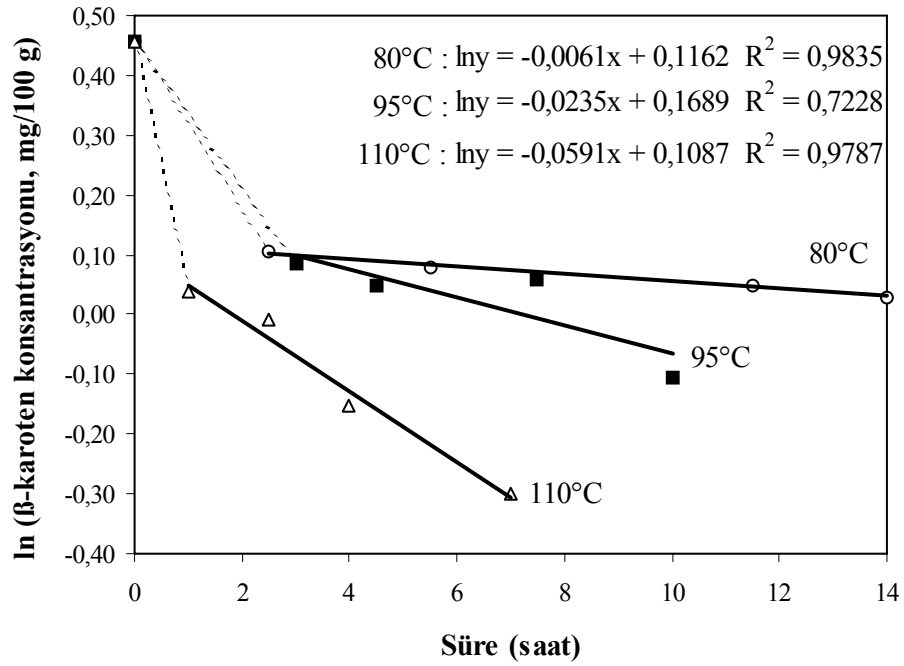
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda ısıtılan domates pulpu ve greyfurt sularında β -karotenin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^2$ (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	D (h)	Q_{10} (80°–95°C)	Q_{10} (95°–110°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)
<i>Domates pulpu</i>						
80	1.48 (0.9356)*	46.8	155.6			
95						
110	2.54 (0.7247)	27.3	90.7			
<i>Greyfurt suyu</i>						
80	0.61 (0.9835)	113.6	377.5			
95	2.35 (0.7228)	29.5	98.0	2.46	1.85	85.3
110	5.91 (0.9787)	11.7	40.0			

* Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).



Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş domates pulunun β -karoten içeriğindeki azalmalar



Şekil 4.8 Farklı sıcaklıklara arz edilmiş greyfurt sularının β -karoten içeriğindeki azalmalar

4.4 Reflektans Renk Değerlerindeki Değişimler

Greyfurt suyu ve domates pulpundaki likopen ve β -karotenin ısıl stabilitesi, bir taraftan ısıtma süresince likopen ve β -karoten kaybının izlenmesiyle belirlenmiş diğer taraftan periyodik olarak alınan örneklerde reflektans renk ölçümleri de yapılarak izlenmeye çalışılmıştır. Renk ölçümlerine ilişkin sonuçlar, greyfurt suyunda Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'da; domates pulpunda ise, Çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

Reflektans renk değerleri incelenince, ısıtma sıcaklık ve süresi arttıkça tüm örneklerde "L*" değerinin azaldığı, buna karşın, "h" değerinin arttığı görülmektedir. Isıtma ile L*" değerinin azalması örneklerin parlaklığının azalmasını, yani esmerleştiğini göstermektedir. Literatürde, hem ısıtma ve hem de depolama sırasında, birçok üründe oluşan esmerleşmenin izlenmesinde L* değerindeki azalışın dikkate alınması ve bu değer meyve ve sebze ürünlerinde esmerleşme indeksi olarak kullanılması önerilmektedir (Ramakrishnan and Francis 1973, Aguilera *et al.* 1987, Fontana *et al.* 1993, Lozano and Ibarz 1997). Buna karşın, "h°" değerlerindeki artma da, kırmızılığın azaldığını, yani likopenin parçalandığını göstermektedir.

Karotenoid konsantrasyonu ile renk değerleri arasında korelasyon kurulması amacıyla likopen konsantrasyonu a* ve h° değerlerine karşı, β -karoten konsantrasyonu ise, b* ve h° renk değerlerine karşı aritmetik ölçekli grafiğe aktarılmış ve verilere regresyon analizi uygulanmıştır. Likopen ve β -karoten miktarları ile renk değerleri arasındaki ilişkiyi tanımlayan eşitlikler ve bunlara ilişkin korelasyon katsayıları (r) sırasıyla; Çizelge 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. Çizelgelerde görüldüğü gibi hem domates pulplarında ve hem de greyfurt sularında, likopen konsantrasyonu ile a* ve h° değerleri arasında yüksek bir korelasyon saptanmıştır. Buna karşın, β -karoten konsantrasyonu ile sadece h° değeri arasında yüksek bir korelasyon saptanmıştır ($r > 0.940$).

Bilindiği gibi meyve ve sebzelerde karotenoid konsantrasyonu a*, b* ya da h° renk değerleri ile ilişkilendirilmektedir. Likopen konsantrasyonu ile a* renk değeri arasındaki ilişki; pembe greyfurt sularında (Lee 2000), kırmızı biberlerde (Ramakrishnan and Francis 1973) ve portakal sularında (Gullett *et al.* 1972) ortaya konulmuştur. Gullett *et*

al. (1972), h° değeri ile karotenoid konsantrasyonu arasında pozitif bir korelasyon olduğunu göstermiştir. β -karoten miktarı ile b^* değeri arasındaki ilişki ise, sarı patateslerde ortaya konulmuştur (Ameny and Wilson 1997).

Çizelge 4.8 80°C'de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	38.15	10.78	10.26	14.88	43.57
2.5	37.61	11.78	14.21	18.45	50.35
5.5	35.99	10.61	13.00	16.78	50.79
8.5	35.17	10.59	12.76	16.59	50.30
11.5	34.11	9.86	11.83	15.40	50.18
14.0	33.31	9.13	10.91	14.22	50.07

Çizelge 4.9 95°C'de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	38.15	10.78	10.26	14.88	43.57
1.5	36.63	11.88	14.34	18.62	50.35
3.0	34.80	10.85	12.90	16.85	49.94
4.5	33.61	10.10	11.93	15.64	49.74
7.5	31.51	8.26	9.59	12.66	49.27
10.0	30.41	7.09	8.24	10.87	49.31

Çizelge 4.10 110°C'de ısıtılmış greyfurt sularının reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	38.15	10.78	10.26	14.88	43.57
1.0	33.52	10.22	11.95	15.72	49.47
2.5	29.80	7.01	7.88	10.54	48.33
4.0	27.80	5.09	5.35	7.39	46.44
7.0	27.39	4.60	4.99	6.79	47.37
10.0	27.13	4.80	4.89	6.85	45.56

Çizelge 4.11 80°C'de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	34.47	19.66	9.06	21.64	24.75
2.5	34.36	18.61	10.70	21.47	29.88
5.5	34.29	18.38	11.04	21.44	30.99
8.5	34.24	18.35	11.13	21.46	31.23
11.5	34.10	17.80	11.07	20.96	31.88
14.0	33.85	17.35	11.02	20.56	32.43

Çizelge 4.12 95°C'de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	34.47	19.66	9.06	21.64	24.75
1.5	34.45	18.50	11.65	21.86	32.20
3.0	34.25	18.18	11.67	21.60	32.71
4.5	33.78	17.25	11.44	20.70	33.55
7.5	33.15	16.05	10.99	19.46	34.39
10.0	33.12	15.74	11.09	19.26	35.17

Çizelge 4.13 110°C'de ısıtılmış domates pulpunun reflektans renk değerleri

Süre (h)	L*	a*	b*	C*	h°
0.0	34.47	19.66	9.06	21.64	24.75
1.0	33.94	18.37	12.32	22.12	33.85
2.5	32.95	16.06	11.67	19.85	36.01
4.0	32.38	15.26	11.50	19.11	37.01
7.0	30.61	11.55	9.36	14.87	39.03

Çizelge 4.14 Likopen miktarı ile a* ve h° renk değerleri arasındaki ilişki

Ürün	Sıcaklık (°C)	Renk değeri	Eğriyi tanımlayan eşitlik	Korelasyon katsayısı
Domates pulpu				
	80	a*	$y = 1.7850x - 29.49$	0.924
	95		$y = 0.7808x - 10.50$	0.934
	110		$y = 0.4189x - 3.81$	0.909
	80	h°	$y = -0.4638x + 17.19$	-0.842
	95		$y = -0.3058x + 12.88$	-0.961
	110		$y = -0.2535x + 11.62$	-0.978
Greyfurt suyu				
	80	a*	**	**
	95		$y = 0.1268x - 0.13$	0.827
	110		$y = 0.1034x + 0.23$	0.926
	80	h°	$y = -0.0449x + 3.39$	-0.827
	95		$y = -0.0755x + 4.71$	-0.795
	110		**	**

** : $r < 0.70$ olduğu için, eşitlikler ve korelasyon katsayıları verilmemiştir.

Çizelge 4.15 β -karoten miktarı ile b^* ve h° renk değerleri arasındaki ilişki

Ürün	Sıcaklık (°C)	Renk değeri	Eğriyi tanımlayan eşitlik	Korelasyon katsayısı (r)
Domates pulpu				
	80	b^*	$y = -0.1834x + 2.75$	-0.971
	95		$y = -0.1598x + 2.51$	-0.944
	110		**	**
	80	h°	$y = -0.0526x + 2.39$	-0.997
	95		$y = -0.0405x + 2.08$	-0.973
	110		$y = -0.0390x + 2.03$	-0.983
Greyfurt suyu				
	80	b^*	**	**
	95		**	**
	110		**	**
	80	h°	$y = -0.0745x + 4.82$	-0.981
	95		$y = -0.0898x + 5.48$	-0.935
	110		**	**

** : $r < 0.70$ olduğu için, eşitlikler ve korelasyon katsayıları verilmemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırmada ulaşılmış bulunan başlıca sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetle sunulmuştur:

1. Domates pulplarının ve pembe greyfurt sularının 80°C–110°C sıcaklıklarda ısıya arz edilmeleri sonucunda likopen ve β -karotenin degradasyonunun, literatürdeki bulgulara uygun olarak birinci derece kinetik modele uyduğu saptanmıştır.
2. Beklenildiği gibi, ısıtmada uygulanan sıcaklık yükseldikçe her iki üründe de likopen ve β -karotenin degradasyon hızının arttığı saptanmıştır. Bu durum her iki bileşen için hesaplanmış $t_{1/2}$ ve D değerlerinin karşılaştırılması ile kolaylıkla görülebilmektedir.
3. Hem likopenin ve hem de β -karotenin ısıl stabilitelerinin greyfurt suyunda domates pulpundakine göre çok daha yüksek olduğu saptanmıştır.
4. Greyfurt suyundaki likopenin, domates pulpundaki likopene göre; sıcaklık değişimlerinden çok daha fazla etkilendiği belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışının greyfurt suyunda likopenin degradasyon hızını daha fazla yükselttiği sonucuna ulaşılmıştır.
5. Her iki materyalin ısıtılması süresince, renkteki kırmızının payı azalmış; yani a^* değeri düşmüştür. Buna karşın, likopenin degradasyonunu gösteren diğer bir boyut olan h° değeri ise, ısıtma sıcaklık ve süresine bağlı olarak artmıştır.
6. Domates pulpu ve greyfurt suyunda likopen miktarı ile a^* ve h° değerleri arasında yüksek korrelasyon saptanmıştır.

7. Domates pulpunda β -karoten miktarı ile hem a^* ve hem de h° değerleri arasında; buna karşın greyfurt suyunda ise, β -karoten miktarı ile sadece h° değerleri arasında yüksek korrelasyon saptanmıştır.
8. Bu çalışmada elde edilen ve bu konuda çalışan araştırmacıların yararlanabileceği düşünülen çok önemli bir bulgu da şudur: Likopenin materyalden ekstraksiyonunu takiben stabilitesini hızla kaybetmesi nedeniyle, ekstrakt örneklerinin HPLC cihazına uygulanmasına kadar mutlaka -70°C ve altındaki sıcaklıklarda muhafaza edilmesine özen gösterilmelidir. Ayrıca, HPLC'de oto-örnekleyici kullanılması durumunda, bu düzeneğin mutlaka soğutma sistemi ile donatılmış olması ve oto örnekleyiciye de aynı anda az sayıda örnek konulması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aguilera, J.M., Oppermann, K. and Sanchez, F. 1987. Kinetics of browning of Sultana grapes. *Journal of Food Science*, 52, 990-993, 1025.
- Ameny, M.A. and Wilson, P.W. 1997. Relationship between Hunter color values and β -carotene contents in white-fleshed African sweetpotatoes (*Ipomoea batatas* Lam). *Journal of the Science Food and Agriculture*, 73, 301-306.
- Anguelova, T. and Warthesen, J. 2000. Lycopene stability in tomato powders. *Journal of Food Science*, 65(1), 67-70.
- Boskovic, A.M. 1979. Fate of lycopene in dehydrated tomato products: Carotenoid isomerization in food system. *Journal of Food Science*, 44(1), 84-86.
- Cemeroğlu, B. ve Özkan, M. 2004. Kurutma teknolojisi, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt II, Cemeroğlu, B. (ed), Başkent Kışe Matbaacılık, s. 479-618, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A. ve Özkan, M. 2004. Meyve ve sebzelerin bileşimi, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt I, Cemeroğlu, B. (ed), Başkent Kışe Matbaacılık, s. 1-188, Ankara.
- Cole, E.R. and Kapur, N.S. 1957a. The stability of lycopene.I. Degradation by oxygen. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 8, 360-365.
- Cole, E.R. and Kapur, N.S. 1957b. The stability of lycopene.II. Oxidation during heating tomato pulp. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 8, 366-368.
- Ferruzzi, G.M., Nguyen, L.M., Sander, C.L., Rock, L.C. and Schwartz, J.S. 2001. Analysis of lycopene geometrical isomers in biological microsamples by liquid chromatography with coulometric array detection. *Journal of Chromatography B*, 760(2), 289-299.
- Fish, W.W. and Davis, R.A. 2003. The effects of frozen storage conditions on lycopene stability in watermelon tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(12), 3582-3585.
- Fontana, A.J., Howard, L., Criddle, R.S., Hansen, L.D. and Wilhelmsen, E. 1993. Kinetics of deterioration of pineapple concentrate. *Journal of Food Science*, 58, 1411-1417.
- Gullett, E.A., Francis, F.J. and Clydesdale, F.M. 1972. Colorimetry of foods: orange juice. *Journal of Food Science*, 37, 389-393.
- IFJU. 1968. Analysen. Nr: 3. Internationale Fruchtsaft Union Juris Verlag. Zürich, İsviçre.

- Kırca, A. ve Özkan, M. 2003. Domateslerin işlenmesinde likopenin stabilitesi. Akademik Gıda, 1(4), 38-42.
- Lee, S.H. 2000. Objective measurement of red grapefruit juice color. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(5), 1507-1511.
- Lee, M.T. and Chen, B.H. 2002. Stability of lycopene during heating and illumination in a model system. Food Chemistry, 78(4), 425-432.
- Lee, S.H. and Coates, A.G. 1999. Thermal pasteurization effects on color of red grapefruit juices. Journal of Food Science, 64(4), 663-666.
- Lee, S.H. and Coates, A.G. 2002. Characterization of color fade during frozen storage of red grapefruit juice concentrates. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(14), 3988-3991.
- Lin, H.C. and Chen, H.B. 2005. Stability of carotenoids in tomato juice during storage. Food Chemistry, 90(4), 837-846.
- Lovric, T., Sablek, Z. and Boskovic, M. 1970. *Cis-trans* isomerisation of lycopene and colour stability of foam-mat dried tomato powder during storage. Journal of the Science Food and Agriculture, 21, 641-647.
- Lozano, J.E. and Ibarz, A. 1997. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating of high temperatures. Journal of Food Engineering, 31, 365-373.
- Miebach, M.E. and Spiess, L.E.W. 2003. Influence of cold storage and blanching on the carotenoid content of *Kintoki* carrots. Journal of Food Engineering, 56(2-3), 211-213.
- Nguyen, M., Francis, D. and Schwartz, S. 2001. Thermal isomerization susceptibility of carotenoids in different tomato varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 81, 910-917.
- Nguyen, L.M. and Schwartz, J.S. 1999. Lycopene: Chemical and Biological Properties. Food Technology, 53(2), 38-45.
- Noble, C.A. 1975. Investigation of the color changes in heat concentrated tomato pulp. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 23(1), 48-49.
- Oliver, J. and Palou, A. 2000. Chromatographic determination of carotenoids in foods. Journal of Chromatography A, 881(1-2), 543-555.
- Özkan, M. 1996. Kayısılatda karotenoid bileşikler ve dağılımık. Seminer. Ankara Üniversitesi, 16 s., Ankara.

- Özkan, M. ve Cemeroğlu, B. 1997. Karotenoidler: Özellikleri ve gıdalarda uygulanmaları. *Gıda Teknolojisi*, 2(11), 34-42.
- Özkan, M. ve Cemeroğlu, B. 2005. Isıl işlem sırasında gıda bileşenlerinin parçalanma kinetiği, *Gıda Mühendisliğinde Temel İşlemler*, Cemeroğlu, B. (ed.), s. 435-490, Başkent Klşe Matbaacılık, Ankara.
- Park, Y.W. 1987. Effect of freezing, thawing, drying, and cooking on carotene retention in carrots, broccoli and spinach. *Journal of Food Science*, 52(4), 1022-1025.
- Patil, S.B., Vanamala, J. and Hallman, G. 2004. Irradiation and storage influence on bioactive components and quality of early and late season 'Rio Red' grapefruit. *Postharvest Biology and Technology*, 34(1), 53-64.
- Perkins-Veazie, P. and Collins, K.J. 2004. Flesh quality and lycopene stability of fresh-cut watermelon. *Postharvest Biology and Technology*, 31(2), 159-166.
- Ramakrishnan, T.V. and Francis, F.J. 1973. Color and carotenoid changes in heated paprika. *Journal of Food Science*, 38, 25-28.
- Ribeiro, H.S., Ax, K., Schubert, H. 2003. Stability of lycopene emulsions in food systems. *Journal of Food Science*, 68(9), 2730-2734.
- Sadler, G., Davis, J. and Dezman, D. 1990. Rapid extraction of lycopene and β -carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruit homogenates. *Journal of Food Science*, 55, 1460-1461.
- Sahlin, E., Savage, P.G. and Lister, E.C. 2004. Investigation of the antioxidant properties of tomatoes after processing. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17(5), 635-647.
- Sharma, K.S. and Maguer, L.M. 1996. Kinetics of lycopene degradation in tomato pulp solids under different processing and storage conditions. *Food Research International*, 29(3-4), 309-315.
- Shi, J., Maguer, L.M., Kakuda, Y., Liptay, A. and Niekamp, F. 1999. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. *Food Research International*, 32(1), 15-21.
- Shi, J. and Maguer, L.M. 2000. Lycopene in tomatoes: Chemical and physical properties affected by food processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(1), 1-42.
- Thompson, K.A., Marshall, M.R., Sims, C.A., Wei, C.I., Sargent, S.A. and Scott, J.W. 2000. Cultivar, maturity and heat treatment on lycopene content in tomatoes. *Journal of Food Science*, 65(5), 791-795.

- Zanoni, A., Peri, C., Nani, R. and Lavelli, V. 1999. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. *Food Research International*, 31(5), 395-401.
- Zanoni, B., Pagliarini, E., Giovanelli, G. and Lavelli, V. 2003. Modelling the effects of thermal sterilization on the quality of tomato puree. *Journal of Food Engineering*, 56(2-3), 203-206.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hanim Sevindik

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 1978

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Keçiören Lisesi (1992–1995)

Önlisans : ODTÜ, Gıda Teknolojisi (1997–2001)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği
Bölümü (2001–2004)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (2004–....)

Çalıştığı Kurumlar

Opal Su ve Gıda Teknolojileri Ltd. Şti, Gıda Teknikeri (2002-2004)

Metro Grosmarket, İşletme Müdür Yardımcısı (2005–....)