



Some Chemical Properties of Watermelon Seeds and the Effect of Roasting Process on the Oxidation of Watermelon Seed Oil

Deniz Köçeroğlu^{1,a}, Tahir Yücel^{1,b}, Emre Bakkalbaşı^{2,c,*}, İsa Cavidoğlu^{2,d}

¹Food Engineering Department, Institute of Science, Van Yüzüncü Yıl University, 65080 Van, Turkey

²Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Van Yüzüncü Yıl University, 65080 Van, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Research Article</i></p> <p>Received : 09/02/2020 Accepted : 13/06/2020</p> <p>Keywords: Chemical composition Oxidation Roasting Watermelon seed Peroxide value</p>	<p>Turkey is among the world's leading countries in terms of production and consumption of dried fruits and nuts and several dried fruit and nut products are used as snack foods in Turkey. Watermelon seed is one of these snack foods. In this study, some chemical compounds of watermelon seeds, consumed as a snack, supplied from Mardin, Diyarbakır and Batman were determined. In addition, the effects of different roasting temperatures (140, 160 and 180°C) during 60 min on the oxidative stability of watermelon oil were investigated in watermelon seeds obtained from Batman. It was determined that the content of dry matter, ash, oil, protein, total tocopherol and total phenolics of watermelon seeds varied between 95.39 and 95.58%, 3.10 and 3.38%, 51.65 and 52.75%, 32.76 and 34.87%, 360.12 and 393.16 mg/kg, 427.75 and 478.80 mg GAE/kg oil-free, respectively. The fatty acid composition of watermelon seeds showed that it is an important source of linoleic acid (60.74%) which is an essential fatty acid and also contained a high amount of oleic acid (20.48%). It was concluded that the roasting process did not affect the fatty acid composition of watermelon seeds, and the peroxide values slightly varied between 1.57-3.0 meq O₂/kg oil. On the contrary, the effect of roasting temperature on the peroxide values of the samples was found statistically significant. While the values of K₂₃₂ ranged from 2.54 to 4.01 during roasting, K₂₆₈ values of the samples roasted changed from 4.99 to 5.04. K₂₃₂ and K₂₆₈ values of sample roasted at 180°C were statistically different from those roasted at 140°C and 160°C. As a result of the study, it was determined that watermelon seeds contained significant amounts of linoleic acid, the essential fatty acid, and that the roasting process to in the oil oxidation parameters.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(6): 1341-1347, 2020

Karpuz Çekirdeklerinin Bazı Kimyasal Özellikleri ve Kavurma İşleminin Karpuz Çekirdeği Yağının Oksidasyonu Üzerine Etkisi

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Araştırma Makalesi</i></p> <p>Geliş : 09/02/2020 Kabul : 09/02/2020</p> <p>Anahtar Kelimeler: Karpuz çekirdeği Kavurma Kimyasal Bileşim Oksidasyon Peroksit değeri</p>	<p>Türkiye kuruyemiş üretimi ve tüketimi açısından dünyanın önde gelen ülkeleri arasında yer almakta ve birçok ürün kuruyemiş olarak kullanılmaktadır. Bu ürünlerden biri de karpuz çekirdeğidir. Bu çalışmada Mardin, Diyarbakır ve Batman illerinden temin edilen ve çerezlik olarak tüketilen karpuz çekirdeklerinin bazı kimyasal bileşenleri belirlenmiştir. Ayrıca Batman ilinden temin edilen karpuz çekirdekleri 140, 160 ve 180°C'de 60 dakika boyunca kavurulmuş ve kavurma işleminin karpuz çekirdeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Karpuz çekirdeklerinin kuru madde, kül, yağ, protein, toplam tokoferol ve toplam fenolik madde miktarlarının sırasıyla %95,39-95,58, %3,10-3,38, %51,65-52,75, %32,76-34,87, 360,12-393,16 mg/kg ve 427,75-478,80 mg GAE/kg yağsız kısım aralıklarında değiştiği tespit edilmiştir. Karpuz tohumlarının yağ asidi bileşimi incelendiğinde ise elzem yağ asidi olan linoleik asit açısından (%60,74) önemli bir kaynak olduğu ve oleik asidi de (%20,48) yüksek miktarda içerdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada karpuz çekirdeklerinin yağ asidi bileşiminin kavurma işleminden etkilenmediği ve peroksit sayısının ise 1,57-3,0 meq O₂/kg yağ olarak dar bir aralıkta değiştiği gözlenmiştir. Buna karşın kavurma sıcaklığının, örneklerin peroksit değeri üzerindeki etkisi istatistik açıdan önemli bulunmuştur. K₂₃₂ değerleri örneklerde kavurma süresince 2,54 ile 4,01 arasında değişirken, K₂₆₈ değerleri ise 4,99 ile 5,04 arasında değişmiştir. 180°C'de kavurulmuş örneklerin K₂₃₂ ve K₂₆₈ değerleri 140 ve 160°C'de kavurulmuş olanlardan istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Çalışma sonucunda karpuz çekirdeklerinin elzem yağ asidi olan linoleik asidi önemli miktarlarda içerdiği ve kavurma işleminin yağ oksidasyon parametrelerinde düşük düzeylerde değişimlere neden olduğu tespit edilmiştir.</p>

^a koceroغلudeniz@gmail.com

^b <https://orcid.org/0000-0002-6215-5185>

^c ebakkalbasi@gmail.com

^d <https://orcid.org/0000-0001-9913-1091>

^e tahiryucel@yyu.edu.tr

^f <https://orcid.org/0000-0003-0688-9499>

^g <https://orcid.org/0000-0001-7896-5871>



Giriş

Anavatanının Güney Afrika olduğu düşünülen Karpuz (*Citrullus lanatus*) kabakgiller (*Cucurbitaceae*) familyasında yer alan ve dünyanın özellikle sıcak ve ılıman bölgelerinde yetişen tek yıllık bir bitkidir (Wehner, 2008). Dünyada domatesten sonra en çok üretilen ikinci sebze olan karpuzun üretiminde Çin 70 milyon ton ile dünya rekoltesinin %66'sını üretirken, ikinci sırada 4 milyon ton ile Türkiye (Dünya rekoltesinin %3,8'i) gelmektedir (Anonim, 2015).

Dünyada karpuz üretiminin çok büyük kısmı taze meyve olarak tüketilirken, meyvenin suyu; jöle, reçel, sos ve salataların yapımında, meyve kabuğu ise turşu ve reçel yapımında kullanılmaktadır. Karpuz çekirdekleri ise günümüzde Hindistan ve bazı Afrika ülkelerinde yağ üretiminde tercih edilirken, Ortadoğu ve çeşitli Asya ülkelerinde çekirdekleri tuzlama ve kavurma sonrası atıştırılabilir olarak da tüketilmektedir (Dias ve Rezende, 2010; Wani ve ark., 2011). Çekirdekler protein ve yağ açısından zengin bir kaynak olup %25,2-37,0 protein ve %37,8-45,4 yağ içermektedirler (Ziyada ve Elhussien, 2008). Yüksek yağ içeriğine sahip olması, karpuz çekirdeği yağının bitkisel yağ olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır (Anhwange ve ark., 2010). Karpuz çekirdeği yağı, özellikle yüksek miktarda doymamış yağ asitleri içerir. Baboli ve Kordi, (2010) yaptıkları çalışmada karpuz çekirdeği yağında toplam doymamış yağ asidi oranını %81,60 olarak, yağ asitleri dağılımını ise %68,30 linoleik, %13,30 oleik, %11,40 palmitik ve %7,00 stearik asit olarak tespit etmişlerdir. Yüksek doymamış yağ asitlerinin yararlı olan HDL kolesterolünü arttırdığı, buna karşın kötü kolesterol olan LDL'yi azalttığı bilinmektedir (Njuguna ve ark., 2014).

Ülkemizde kurutulmuş veya kavurularak tüketime sunulan meyveler kuruyemiş olarak adlandırılırlar. Türkiye kuruyemiş üretimi ve tüketimi açısından dünyanın önde gelen ülkeleri arasında yer almaktadır (Garipoğlu, 2006). Ülkemizde ayçiçeği çekirdeği, kabak çekirdeği, fındık, yer fıstığı, Antep fıstığı en çok talep gören kuruyemişler arasında yer almaktadır. Bu ürünlerin yanında yine birçok ürün kuruyemiş olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri de karpuz çekirdeğidir. Karpuz çekirdeği Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu bölgesinde eskiden beri çerez olarak yaygın bir şekilde tüketilen geleneksel bir üründür (Gökseven, 2013). Sağlık üzerine olumlu etkileri olduğu düşünüldüğü için bu ürüne olan ilgi her geçen gün artmış ve çerez olarak karpuz çekirdeği ülke genelinde satılmaya başlanmıştır. Çerezlik karpuz çekirdekleri genellikle iri taneli olup, haşlandıktan veya odun ateşinde kavrulduktan sonra çerez olarak tüketilmektedir. Kavurma yüksek sıcaklıkta yapılan bir uygulama olup genellikle ürünlere istenen renk, tat ve aromayı kazandırmak için yapılmaktadır (Im ve ark., 1995). Ancak uygulanan yüksek sıcaklığın birçok kimyasal değişime neden olduğu da bilinmektedir. Kavurma özellikle yağ içeren gıdaların stabilitesi üzerine farklı etkilere sahip olmaktadır. Kavrulmuş keten tohumunun daha hızlı okside olmasına karşın fıstığın oksidatif stabilitesinin artan kavurma sıcaklık ve süresiyle arttığı bildirilmiştir (Cammerer ve Kroh, 2009). Jannat ve ark (2013) kavrulmuş susam çekirdeklerinde hem γ -

tokoferolün hem de toplam fenolik madde içeriğinin artan kavurma sıcaklık ve süresiyle arttığını bildirmişlerdir.

Yapılan kaynak taraması sonucunda kavurmanın karpuz çekirdeklerinin kimyasal bileşimi üzerine özellikle de yağ ve oksidasyonu üzerine etkisini gösteren herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada Diyarbakır, Mardin ve Batman illerinde çekirdeği için üretilen karpuz örneklerinden elde edilen çekirdeklerin bazı kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi ile farklı sıcaklık derecelerinde (140, 160 ve 180°C) ve sürelerinde (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 dakika) yapılan kavurma işleminin karpuz çekirdeği yağında meydana getirdiği değişikliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmada kullanılan karpuz çekirdekleri 2016 yılında Güneydoğu Anadolu bölgesinin Mardin, Batman ve Diyarbakır illerindeki üreticilerden temin edilmiştir. Meyveden ayrılan karpuz çekirdekleri güneşte kurutulmuştur. Laboratuvara getirilen karpuz çekirdeği örnekleri analiz edilinceye kadar -26°C'de derin dondurucuda (Şenocak, D405 DF) muhafaza edilmişlerdir. Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Whitehouse Station, NJ, ABD) ve Sigma (Saint Louis, MO, ABD) firmalarından temin edilmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada 3 farklı ilden temin edilen kurutulmuş karpuz çekirdeklerinin kabukları elle uzaklaştırıldıktan sonra içlerinin kuru madde, kül, protein, toplam yağ, yağ asidi bileşimi, peroksit, konjuge dien, konjuge trien, tokoferol, toplam fenolik madde içeriği ve DPPH radikal sönmüleme aktiviteleri saptanmıştır. Ayrıca Batman ilinden temin edilen karpuz çekirdekleri 3 farklı sıcaklıkta (140, 160 ve 180°C) kavrulmuş ve yapılan kavurma işleminin karpuz çekirdeklerinin yağ asidi, peroksit sayısı, konjuge dien ve konjuge trien içerikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

Karpuz Çekirdeklerinin Kavrulması

Bu amaçla yaklaşık 600 g karpuz çekirdeği ince bir tabaka (5 mm) halinde etüv (Memmert, UN55, Almanya) tepsisine yayılmış ve 60 dakika süresince 140, 160 ve 180°C'de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma süresince her 5 dakikada bir örnek alınmış ve alınan bu örneklerden elde edilen yağlarda peroksit sayısı, konjuge dien ve konjuge trien analizleri yapılmıştır. Bunların yanı sıra başlangıçtaki ve kavurma işlemi sonundaki örneklerin yağ asidi dağılımları da belirlenmiştir.

Toplam Kuru Madde, Kül, Protein ve Yağ Analizleri

Karpuz çekirdeği içlerinde toplam kuru madde, kül, protein (Nx6.25) ve yağ analizleri AOAC (2000)'e göre yapılmıştır.

Yağ Ekstraksiyonu

Karpuz çekirdeği yağının yağ asidi bileşimi, peroksit değeri, konjuge dien ve trien değerlerinin belirlenmesi için karpuz çekirdeklerinden soğuk ekstraksiyon yöntemi ile yağ elde edilmiştir. Yaklaşık 50 g parçalanmış çekirdek üzerine 230 mL heksan eklenerek dairesel çalkalayıcıda (Heidolph, Unimax 1010, Almanya) 220 rpm'de 120

dakika süresince çalkalanmıştır. Süre sonunda kap içeriği filtre kağıdından süzülerek, elde edilen filtratın çözücüsü rotary evaporatörde (IKA, RV-10, Almanya) uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karpuz çekirdeği yağları amber renkli şişelerde -18°C'de analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiştir.

Yağ Asidi Dağılımı

Karpuz çekirdeklerine ait yağ asidi dağılımının belirlenmesi için örneklerden yağ asidi metil esterleri IUPAC Method 2.301'e göre hazırlanmıştır (IUPAC, 1991). Örneklerin yağ asidi bileşimi FID dedektör ile donatılmış Agilent 6890N Model (Santa Clara, CA, ABD) gaz kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Analiz JW scientific DB 23 (30m×0,25 mm id×0,25µm film kalınlığı) kolon kullanılarak 1:100 split oranı ile yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum 0,9 mL/dk akış oranında kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu, kolon fırını ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla, 230, 190 ve 240°C dir.

Tokoferoller

Karpuz çekirdeği yağında tokoferol içeriğinin belirlenmesi için soğuk ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağlar uygun oranda n-hekzan ile seyreltilmiş ve daha sonra 0,45 µm PTFE filtreden geçirilerek HPLC'ye enjekte edilmiştir (AOCS, 1993). Çalışmada DAD dedektöre sahip Shimadzu marka LC-20A/Prominence yüksek basınç sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Tokoferol izomerlerinin ayrımı normal faz LiChrosorb Si60 (250 X 4mm ID, partikül boyutu 5µm) kolonu ile 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mobil faz olarak hekzan:izopropil alkol (99:1), 1 mL/min (izokratik akış) akış oranında kullanılmıştır. Okumalar 295 nm'de yapılmıştır.

Peroksit Sayısı

Soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağlarda peroksit sayısı titrasyon yöntemi ile AOCS metot Cd 8-53'e göre yapılmış ve sonuçlar meq O₂/kg yağ olarak verilmiştir (AOCS, 1989).

Konjuge Dien ve Trien Tayini

Konjuge dien ve trien içeriği AOCS Official Method Ch 5-91'e göre belirlenmiştir. Uygun miktarda yağ örneği izooktanla seyreltilip konjuge dienler için 232 nm'de konjuge trienler için 268 nm'de absorpsanları okunarak belirlenmiştir (AOCS, 1997).

Metanolik Ekstraktların Eldesi

Toplam fenolik madde ve DPPH analizleri yağı uzaklaştırılmış karpuz çekirdeğinden elde edilen metanolik ekstraktlarda yapılmıştır. Yağı uzaklaştırılmış 5,0 g örnek üzerine 9,5 mL metanol eklenmiş ve tüm içerik homojenizatörde (Isolab, 621.11.001, Çin) 10.000 rpm'de 15 sn homojenize edilmiştir. Karışım daha sonra 2 saat 200 rpm'de oda sıcaklığında dairesel çalkalayıcıda (Heidolph, Unimax1010, Almanya) çalkalandıktan sonra 8000 g de 10 dakika 4°C'de santrifüj edilmiştir. Süpernatant ayrıldıktan sonra kalan posa ile bu işlemler 2 kez daha tekrarlanmıştır. Elde edilen süpernatantlar birleştirilerek 25 mL'ye tamamlanmış ve analiz edilinceye kadar -26°C'de muhafaza edilmiştir.

Toplam Fenolik Madde

Toplam fenolik madde tayini için metanolik ekstraktlar saf metanol ile uygun düzeyde seyreltilerek Singleton ve Rossi (1965)'e ait Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiştir. Sonuçlar gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak verilmiştir.

DPPH Serbest Radikal Giderme Aktivitesi

Metanolik ekstraktlarda DPPH analizi Pyo ve ark. (2004) tarafından önerilen yöntem kullanılarak yapılmıştır. 3,9 mL DPPH solüsyonu (0,025 g/L metanol) 0,1 mL metanolik ekstrakt ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 120 dakika süresince bekletilmiştir. Süre sonunda örnek absorpsanları 515 nm'de ölçülerek, DPPH radikalının inhibisyon aktivitesi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{(\text{Abs}_{\text{kontrol}} - \text{Abs}_{\text{örnek}})}{\text{Abs}_{\text{kontrol}}} \times 100 \quad (1)$$

İstatistiksel Analiz

Karpuz çekirdeklerinin farklı kavurma sıcaklıklarında elde edilen yağ asidi, peroksit sayısı ile konjuge dien ve trien değerlerini karşılaştırmak için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Varyans analizi sonucunda önemli bulunan farklılıkları saptamak için LSD çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Gerekli istatistiksel analizler SAS istatistik yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Farklı İllere Ait Karpuz Çekirdeklerinin Bazı Kimyasal Özellikleri

Karpuz çekirdeği örneklerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, çekirdek içlerinde en fazla bulunan bileşenin %51,64-52,75 ile yağ olduğu ve bunu %32,76-34,87 ile proteinin takip ettiği görülmektedir. Üç farklı ilden temin edilen örneklerin kuru madde, kül ve protein miktarlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Acar ve ark (2012), Konya ilinde yerel pazardan temin edilen karpuz ve yem karpuzu çekirdeklerinin yağ içeriklerinin sırasıyla, %52,34 ve %43,32 olduğunu bildirmişlerdir. Bizim çalışmamızdan elde edilen sonuçlar ile bu çalışmada bildirilen değerlerin uyumlu oldukları saptanmıştır.

Tokoferoller, sağlık üzerine olumlu etkilere sahip olmalarının yanı sıra işleme ve depolama esnasında ürünleri oksidasyona karşı korudukları için gıda maddelerinde yüksek düzeyde bulunmaları istenen bileşen grubudur. Karpuz çekirdeklerinin tokoferol sonuçları incelendiğinde baskın tokoferol türünün γ-tokoferol (351,92-383,11 mg/kg) olduğu görülmüştür. γ-tokoferol en yüksek Batman (383,11 mg/kg) ve Mardin (380,67 mg/kg) ilinden temin edilen çekirdeklere bulunurken, Diyarbakır ilinden temin edilen çekirdeklere 351,92 mg/kg düzeyinde saptanmıştır. δ-tokoferol bakımından üç örnekte de düşük içeriğe sahip bulunmuştur. Karpuz çekirdeklerinde α- and β-tokoferol izomerleri ise tespit edilememiştir. Toplam tokoferol miktarları ise 360,12 mg/kg (Diyarbakır) ile 393,16 mg/kg (Batman) arasında değişmiştir. Raziq ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, 4 farklı karpuz türünün çekirdek ham yağlarındaki toplam tokoferol miktarının 131,1-222,6 mg/kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. de Conto ve ark. (2011), karpuz çekirdeği yağının toplam tokoferol içeriğinin mekanik prosesle elde edilen yağda 73,19 mg/kg yağ ve kimyasal prosesle elde edilen yağda ise 65,19 mg/kg yağ olarak oldukça düşük düzeylerde bulunmuşlardır. Bildirilen çalışmalar ile karşılaştırıldığında örneklerin toplam tokoferol içeriklerinin bildirilen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar,

ülkemize ait karpuz çekirdeklerinin yüksek tokoferol içeriği ile hem beslenme hem de işleme ve depolamaya uygun çeşitler olduğunu göstermektedir.

Toplam fenolik ve DPPH miktarları değerlendirildiğinde Mardin bölgesinden temin edilen çekirdeğin en yüksek (478,80 mg GAE/kg yağsız kısım ve 15,04 % inhibisyon), Batman ilçesinden temin edilen çekirdeğin ise en düşük (427,75 mg GAE/kg yağsız kısım ve 10,26 % inhibisyon) değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar karpuz çekirdeklerinin önemli miktarda fenolik madde içerdiğini ve antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen toplam fenolik madde içeriği ile DPPH analizi sonuçlarının paralellik gösterdiği görülmektedir. Acar ve ark. (2012), karpuz ve yem karpuzu üzerinde yaptıkları çalışmada, karpuz çekirdeklerinde toplam fenolik madde içeriğini sırasıyla, 130 ve 240 mg GAE/kg arasında saptamışlardır. Çalışmamızda sonuçların yağsız kısımda verildiği göz önüne alınırsa, bulunan değerler Acar ve ark. (2012)'in yem karpuz çekirdeğinde bildirdikleri değer ile uyumludur.

Konjuge trien hariç çalışmada belirlenen parametrelerde şehirler arasındaki fark önemsiz çıkmıştır ($P>0,05$). Her üç ile ait konjuge trien değerleri ise birbirlerinden önemli düzeyde farklı bulunmuştur ($P<0,05$). Büyük oranda her üç ile ait değerler arasındaki farkın önemsiz çıkması, üç ilinde benzer coğrafik

özelliklere sahip olması ve çekirdeklik denilen geleneksel bir tohumun her üç ilçede kullanılması ile açıklanabilir.

Kavurma İşleminin Karpuz Çekirdeğinin Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Etkisi

Batman ilinden temin edilen taze ve üç farklı sıcaklıkta kavrulmuş karpuz çekirdeklerinin yağlarına ait yağ asitlerinin dağılımı Çizelge 2'de verilmiştir. Taze örneğe ait yağda en fazla bulunan yağ asidinin linoleik asit (%60,74) olduğu saptanırken, oleik asidin (%20,48) de yüksek düzeyde bulunduğu tespit edilmiştir. Toplam doymuş yağ asidi miktarı %18,13, toplam doymamış yağ asidi miktarı ise %81,53 olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda kavurma işlemi sonunda örneklerin yağ asidi dağılımında çok küçük değişimler görülmüştür. Başlangıç ile 140, 160 ve 180°C'de kavrulmuş karpuz çekirdeklerinin yağ asidi bileşimleri karşılaştırıldığında aradaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0,05$). Ziyada ve Elhussien (2008), yaptıkları çalışmada karpuz çekirdeklerinde linoleik asit miktarını %67,56 ve oleik asit miktarını %14,69 olarak, Baboli ve Kordi (2010) ise karpuz çekirdeklerinde linoleik asiti %68,03, oleik asidi ise %13,30 arasında bulmuşlardır. Bu çalışmada tespit edilen linoleik asit bildirilen değerlerden düşük bulunurken oleik asit yüksek bulunmuştur. Acar ve ark (2012) ise iki farklı çeşit karpuz çekirdeğinde linoleik ve oleik asit içeriklerini sırasıyla %63,19-72,03 ile %17,55-24,65 arasında bulmuşlardır.

Çizelge 1. Üç farklı ilden temin edilen karpuz çekirdeklerinin bazı kimyasal özellikleri

Table 1. Some chemical properties of watermelon seeds obtained from three different provinces

Özellikler	Mardin	Batman	Diyarbakır
Kuru Madde (%)	95,58	95,39	95,83
Kül (%)	3,10	3,38	3,11
Protein (%)	33,71	32,76	34,87
Yağ (%)	52,04	52,75	51,64
Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	1,81	1,57	1,54
Konjuge Dien (K ₂₃₂)	2,91	2,58	3,31
Konjuge Trien (K ₂₆₈)	2,59	4,99	3,84
γ-Tokoferol (mg/kg)	380,67	383,1	351,92
δ-Tokoferol (mg/kg)	9,94	10,04	8,20
Toplam Tokoferol (mg/kg)	390,61	393,16	360,12
Toplam Fenolik (mg GAE/kg yağsız kısım)	478,80	427,75	440,09
DPPH (% inhibisyon)	15,04	10,26	12,15

Çizelge 2. Batman ilinden temin edilen karpuz çekirdeklerinin başlangıç ve farklı sıcaklıklarda kavurma sonrası yağ asidi bileşimleri

Table 2. Fatty acid compositions of watermelon seeds obtained from Batman province at the beginning and after roasting at different temperatures

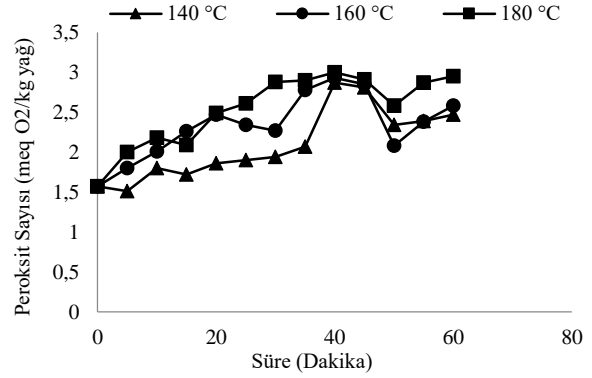
Yağ Asitleri (%)	Başlangıç	140°C	160°C	180°C
Palmitik asit (C 16)	10,27	10,18	9,66	10,24
Palmitoleik asit (C 16:1)	0,10	0,05	0,11	0,12
Stearik asit (C 18)	7,86	7,76	7,76	7,98
Oleik asit (C 18:1)	20,48	20,77	21,62	20,78
Linoleik asit (C 18:2)	60,74	60,76	60,34	60,40
Linolenik asit (C 18:3)	0,23	0,24	0,25	0,24
Toplam Doymuş YA	18,13	17,95	17,42	18,22
Toplam Doymamış YA	81,53	81,82	82,32	81,53
Toplam Tekli Doymamış YA	20,58	20,82	21,73	20,89
Toplam Çoklu Doymamış YA	60,97	61,00	60,60	60,64
Doymuş YA/Doymamış YA	0,22	0,22	0,21	0,22

Kavurma İşleminin Karpuz Çekirdeği Yağlarının Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkisi

Peroksit sayısı yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarının birincil ürünlerini temsil etmektedir ve ısıl işlemlere maruz kalan örneklerin kalitesi hakkında bilgi vermektedir (Vieira ve Regitano-D'arce, 1998). Batman ilinden temin edilen karpuz çekirdeklerinden farklı kavurma sıcaklıklarında elde edilen peroksit sayıları Şekil 1'de verilmiştir. Örneklerin başlangıç peroksit sayısı 1,57 meq O₂/kg yağ olarak bulunmuştur. Örneklerin peroksit sayıları 140, 160 ve 180°C'de kavurma sırasında zamanla artış göstermiştir. Tüm sıcaklık derecelerinde en yüksek peroksit sayısı 40. dakikada belirlenmiş olup 140, 160 ve 180°C'de sırasıyla 2,87, 2,93 ve 3,0 meq O₂/kg yağ olarak ölçülmüştür. Bu dakikadan sonra her üç sıcaklıktada örneklerin peroksit sayılarında önce azalma daha sonra tekrar bir artış tespit edilmiştir. Örneklerin peroksit sayılarındaki bu dalgalanma oksidasyon reaksiyonlarının gelişimi ile ilişkili olabilir. Oksidasyon bir çok iç ve dış faktörün etkilediği karmaşık bir reaksiyon olup bu süreçte birincil oksidasyon ürünleri olan peroksitler uygun bir konsantrasyona kadar artar ve bu konsantrasyona ulaştıktan sonra ikincil oksidasyon ürünlerini oluşturmak üzere parçalanmaya başlar (Adhvaryu ve ar., 2000; Guillen and Cabo, 2002). Kavurma süresince örneklerin peroksit sayılarında rakamsal olarak yüksek artışlar görülmemesine karşın süre ve sıcaklıklar arasındaki farklar istatistik açıdan önemli bulunmuştur (P<0,05). Acar ve ark. (2012) piyasadan temin ettikleri farklı karpuz çeşitlerini kurutma fırınında 45°C'de 24 saat kuruttuktan sonra çekirdeklerin yağlarının peroksit sayılarını 7,6-11,7 meq O₂/kg arasında bulduklarını bildirmişlerdir. Bildirilen değerler bizim çalışmamızda kavurma sırasında ulaşılan en yüksek peroksit sayısından bile daha yüksektir. Bu durumun piyasadan temin edilen örneklerin depolama ve nakliye koşulları ile uygulanan kurutma yönteminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

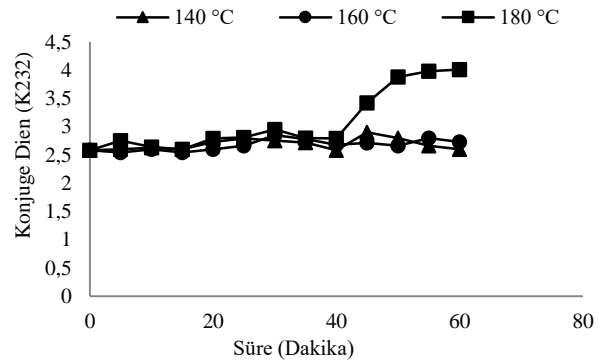
Çoklu doymamış yağ asitlerinde başlayan oksidasyonun birincil ürünü olan hidroperoksitler konjugasyona neden olur. Konjuge formda iki doymamış bağ arasında -CH- grubu yer alır ve çift bağlar bir atlayarak sıralanırlar. Konjuge yağ asitleri kimyasal tepkimelere çok daha yatkındırlar ve bu yağlarda çok daha fazla oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir. Konjuge yağ asitleri yemeklik bitkisel yağlarda normalde bulunmamakta, ancak oksidatif bozulma reaksiyonları sırasında bitkisel yağlarda oluşmaktadır. Farklı kavurma sıcaklıklarında elde edilen konjuge dien değerleri Şekil 2'de ve konjuge trien değerleri Şekil 3'de verilmiştir. Karpuz çekirdeği yağının başlangıç konjuge dien değeri 2,58 olarak saptanmıştır. 140 ve 160°C'de kavruan örneklerin konjuge dien değerleri kavurma süresince çok küçük artışlar göstermiş ve bunun sonucu olarak bu iki sıcaklıkta elde edilen değerler arasındaki fark önemsiz bulunmuştur (P>0,05). 180°C'de kavurma işlemi uygulanan örneklerin konjuge dien değerleri 40. dk ya kadar diğer sıcaklıklardakine benzer şekilde küçük değişimler gösterirken, bu dakikadan sonra hızlı bir artış göstermiş ve 60. dk'da 4,01 değerine ulaşmıştır. 180°C ile diğer sıcaklıklar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0,05). Ayrıca 180°C'de süreler arasındaki fark da istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0,05). Franklin ve ark. (2017) 152°C'de 15 dakika kavrulanmış

bademlerde konjuge dien değerini 0,216 olarak bulmuşlardır. Jung ve ark. (1997) soya fasulyesinin 130, 150 ve 170°C'de 15 dk süresince kavruşması sonucunda örneklerin konjuge dien ve trien değerlerinin sırasıyla 6,76-8,44 ve 0,78-1,83 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Değerler arasındaki farklılıklar örneklerin yağ asidi ve antioksidan bileşimlerindeki farklılıkların yanısıra uygulanan kavurma işlemlerinin süre, sıcaklık, karıştırma gibi parametrelerindeki farklılıklardan da kaynaklanabilir.



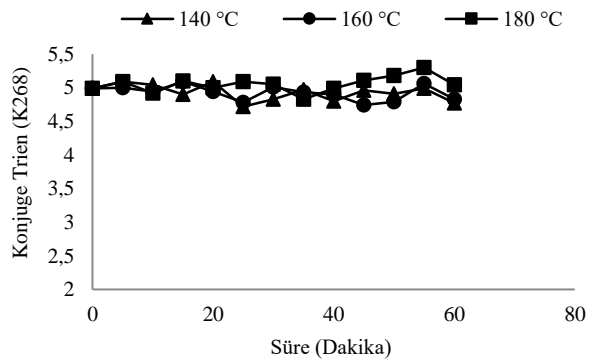
Şekil 1. Kavurma işleminin karpuz çekirdeği yağının peroksit sayısı üzerine etkisi.

Figure 1. The effect of roasting on the peroxide number of watermelon seed oil



Şekil 2. Kavurma işleminin karpuz çekirdeği yağının konjuge dien değeri üzerine etkisi

Figure 2. The effect of roasting on the conjugated diene value of watermelon seed oil



Şekil 3. Kavurma işleminin karpuz çekirdeği yağının konjuge trien değeri üzerine etkisi

Figure 3. The effect of roasting on the conjugated triene value of watermelon seed oil

Başlangıçta 4,99 olan örneklerin konjuge trien değerleri kavurma işlemi süresince çok dar bir aralıkta düzensiz değişimler göstermiştir. 140 ve 160°C’de kavruan örneklerin konjuge trien değerleri 60. dk’da sırasıyla 4,77 ve 4,83’e düşerken, 180°C’de 5,04’e yükselmiştir. Örneklerin 140 ve 160°C’de kavrulması sırasında elde edilen konjuge trien değerleri arasındaki farklılıklar istatistik açıdan önemsiz bulunurken ($P>0,05$), sınırlı değişime rağmen 180°C’de elde edilen değerler ile diğer sıcaklıklar arasındaki fark istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($P<0,05$).

Kavurma işleminde uygulanan en yüksek sıcaklık olan 180°C’de bile karpuz çekirdeği yağının peroksit sayısının ve konjugasyon düzeyinin küçük bir miktar artması, kavurma işleminde kalın tohum kabuğu ve antioksidan olarak yüksek tokoferol içeriğinin koruyucu etkileri ile açıklanabilir. Yoshida ve ark. (2006), kavurmanın kabak çekirdeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmada, kavurmanın kabak çekirdeği yağının oksidasyonunun birincil ürünü olan peroksit sayısı ve oksidasyon ikincil ürünlerini gösteren p-anisidin değeri üzerinde sadece küçük bir artışa neden olduğunu bildirmişlerdir.

Sonuç

Sonuç olarak, karpuz çekirdeklerinin elzem yağ asidi olan linoleik asidi yüksek düzeyde içerdiği tespit edilmiştir. Kavurma işleminin linoleik asit veya çoklu doymamış yağ asitleri içeriğini etkilemediği belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık ve sürelerde kavurulmuş karpuz çekirdeklerine ait yağların oksidasyon parametrelerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, karpuz çekirdeklerinin kalın kabuğu ile kabuk çekirdeği yağının yüksek tokoferol içeriğinin ürünü oksidasyondan koruduğu düşünülmektedir. Bu nedenle sağlıklı beslenme açısından çerez olarak karpuz çekirdeği tüketiminin tavsiye edilebileceği ve bu ürünün tüketiminin yaygınlaşması ile hem tüketici sağlığına hem de bölge ve ülke ekonomisine olumlu katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince desteklenmiştir (Proje No: FYL-2017-6644)

Kaynaklar

- Acar R, Özcan MM, Kanbur G, Dursun N. 2012. Some physico-chemical properties of edible and forage watermelon seeds. *Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31(4): 41-47.
- Adhvaru A, Erhan S, Liu Z, Perez J. 2000. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 364:87-97.
- Anhwange BA, Ikyenge BA, Nyiatagher DT, Ageh JT, 2010. Chemical analysis of *Citrullus lanatus*, *Cucumcropsis manni* and *Telfairia occidentalis* seed oils. *Journal of Applied Sciences Research*, 6(3): 265-268.
- IUPAC, 1991. International Union of Pure and Applied Chemistry Method No 2.301. In: Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives (7 th edn.), Blackwell Scientific, Oxford.

- Anonim, 2015. Yaş meyve ve sebze sektör raporu. TMMOB.
- AOAC, 2000. Official Methods of Analysis (17 th edition). Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- AOCS, 1989. Peroxide Value (Method No: Cd 8-53). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society, AOCS Press, Champaign.
- AOCS, 1993. Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Vegetable Oils and Fats by HPLC (Method No: Ce 8-89). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society, AOCS Press, Champaign.
- AOCS, 1997. Determination of Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption (Method No: Ch 5-91). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists’ Society, AOCS Press, Champaign.
- Baboli ZM, Kordi AAS, 2010. Characteristics and composition of watermelon seed oil and solvent extraction parameters effects. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 87: 667-671.
- Cammerer, B, Kroh, LW, 2009. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. *LWT Food Science and Technology*, 42: 545-549.
- de Conto LC, Gragnani MAL, Maus D, Ambiel HCI, Chiu MC, Grimaldi R, Gonçalves LAG, 2011. Characterization of crude watermelon seed oil by two different extractions methods. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 88: 1709-1714.
- Dias RCS, Rezende GM, 2010. Watermelon system production. EMBRAPA, ISSN 1807-0027.
- Franklin LM, Chapman DM, King ES, Mau M, Huang G, Mitchell AE. Chemical and Sensory Characterization of Oxidative Changes in Roasted Almonds Undergoing Accelerated Shelf Life. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65: 2549-2563.
- Garipoğlu H, 2006. Bazı Baharat ve Kuruyemişlerin Aflatoksin İçeriğinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 57 sayfa.
- Gökseven A. 2013. Çerezlik potansiyeli olan karpuz gen kaynaklarının verimliliği ile meyve tohum kalitesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 70 sayfa.
- Guillen MAD, Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77: 503-510.
- Im MH, Choi JD, Choi KS. 1995. The oxidation stability and flavor acceptability of oil from roasted soybean. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, 38: 425-430.
- Jannata B, Oveisib MR, Sadeghib N, Hajimahmoodib M, Behzadb M, Nahavandib B, Tehranib S, Sadeghic F, Oveisic M. 2013. Effect of Roasting Process on Total Phenolic Compounds and γ -tocopherol Contents of Iranian Sesame Seeds (*Sesamum indicum*). *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 12 (4): 751-758.
- Jung MY, Bock JY, Back SO, Lee TK, Kim JH. 1997. Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. *Food Chemistry*, 60:95-102.
- Njuguna DE, Wanyoko JK, Kinyanjui T, Wachira FN, 2014. Fatty acid residues composition in the de-oiled tea seed oil cakes. *Science Journal of Biotechnology*, 263: 1-3.
- Pyo YH, Lee TC, Logendra L, Rosen RT, 2004. Antioxidant activity and phenolic compounds of swiss chard (*Beta vulgaris* subspecies *cycla*) extracts. *Food Chemistry*, 85: 19-26.
- Raziq S, Anwar F, Mahmood Z, Shahid SA, Nadeem R, 2012. Characterization of seed oils from different varieties of watermelon [*Citrullus lanatus* (Thunb.)] from Pakistan. *Grasses Y Aceites*, 63: 365-372.

- Singleton VL, Rossi JA, 1965. Colorimetry of Total Phenolic with Phosphomolybdic -Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16: 144–158.
- Vieira TMFS, Regitano-D'arce MAB, 1998. Stability of oils heated by microwave: UV-Spectrophotometric Evaluation. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 18: 1-9.
- Wani AA, Sogi DS, Singh P, Wani IA, Shivhare US, 2011. Characterization and functional properties of watermelon (*Citrullus lanatus*) seed proteins. *Jornal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 113-121.
- Wehner TC, 2008. Watermelon. *Handbook of Plant Breeding; Vegetables I: Asteraceae, Brassicaceae, Chenopodiaceae, and Cucurbitaceae*. Springer Science and Business LLC, New York, USA.
- Yoshida H, Tomiyama Y, Hirakawa Y, Mizushina Y, 2006. Microwave roasting effects on the oxidative stability of oils and molecular species of triacylglycerols in the kernels of pumpkin (*Cucurbita* spp.) seeds. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 330–339.
- Ziyada AK, Elhussien SA, 2008. Physical and chemical characteristics of *Citrullus lanatus* Var. *Colocynthoide* seed oil. *Journal of Physical Science*, 19: 69-75.