GÜFBED/*GUSTIJ* (2017) 7 (2): 153-167
Araştırma/*Research*

Turunçgil Kabuklarının Biyoaktif Bileşenleri ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi

Melih GÜZEL[1*], Özlem AKPINAR[2]
[1]*Gümüşhane Üniversitesi, Şiran Mustafa Beyaz Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 29700, Gümüşhane*
[2]*Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 60000, Tokat*

Geliş tarihi/*Received* 15.12.2016
Düzeltilerek geliş tarihi/*Received in revised form* 17.04.2017
Kabul tarihi/*Accepted* 10.05.2017

Öz
Meyve ve sebzelerde bulunan biyoaktif bileşenlere karşı ilgi, bu maddelerin insanları bazı hastalıklara karşı korumaya yardımcı olabilmesinden dolayı giderek artmaktadır. Bu kimyasalların, oksidatif stres sonucunda hücrelerde meydana gelen serbest radikal zararını azaltabildiği ve kanser, kardiyovasküler hastalık, obezite ve diğer hastalıklar gibi büyük kronik tabloların risklerini azaltması ile bağlantılı olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada turunçgil kabuklarının biyoaktif bileşenleri ve antioksidan özellikleri incelendi. Turunçgil kabukları limon (Citrus limon), portakal (Citrus sinensis), mandalina (Citrus reticulata) ve greyfurt (Citrus paradisi) meyvelerinden elde edildi. Toplam karotenoid, beta karoten, askorbik asit, antosiyanin, toplam fenolik ve flavonoid içerikleri ve toplam antioksidan aktiviteleri TEAC, FRAP ve DPPH metotlarına göre kolorimetrik yöntemler kullanılarak belirlendi. Mandalina kabuklarının karotenoid bileşikler, limon kabuklarının askorbik asit, greyfurt ve limon kabuklarının fenolik bileşikler açısından zengin olduğu ve mandalina ile portakal kabuklarına göre daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: *Antioksidan, Ekstraksiyon, Fenolik, Fitokimyasal, Turunçgil Kabukları*

Determination of Bioactive Compounds and Antioxidant Activities of Citrus Peels

Abstract
Bioactive compounds present in fruits and vegetables are receiving increased because they may help the protect humans against some diseases. These chemicals can reduce the free radicals damage caused to the cells, as a result of oxidative stress and they have been linked to reductions in the risk of major chronic diseases such as cancer, cardiovascular disease, obesity and other disease. In the present study, the bioactive compounds and antioxidant properties of citrus peels were examined. Fruit peels were obtained from lemon (Citrus limon), orange (Citrus sinensis, mandarin (Citrus reticulata) and grapefruit (Citrus paradisi). Total carotenoid, beta carotene, ascorbic acid, anthocyanin, total phenolic and flavonoid content were determined using colorimetric methods. The total antioxidant activities were analysed according to TEAC, FRAP and DPPH methods. It was found that mandarin and lemon peels were rich in carotenoid compounds and ascorbic acid, respectively while grapefruit and lemon peels were rich in phenolic compounds and had higher antioxidant activities than mandarin and orange peels.

Keywords: *Antioxidant, Citrus Peels, Extraction, Phenolic, Phytochemical*

[*] Melih GÜZEL, melihguzel010@hotmail.com, Tel: (0456) 233 10 00-3608

DOI: http://dx.doi.org/10.17714/gufbed.2017.07.010 ISSN: 2146-538X http://dergipark.gov.tr/gumusfenbil

1. Giriş

Atık "ihtiyaçlarımızı karşılamak üzere kullandığımız maddelerin, o an için kullanılmayan veya kullanıldıktan sonra atılan kısmı" olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2011). Bunlar endüstriyel, tarımsal ve evsel atıkları kapsamaktadır. Nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşmenin hızlanması ile çevreye gelişi güzel bırakılan atık miktarı ve türü her geçen gün artmaktadır. Bundan dolayı özellikle katı atıklar günümüzün en önemli çevre sorunlarından birisi haline gelmiştir. Yoğun bir emek ve yüksek maliyetler ile yetiştirilen bir bitkinin, sadece tüketilen kısmının alınıp geri kalanının atılması, emeğin ve girdilerin de çöpe atılması anlamına geldiğinden (Alkaya vd., 2010), atıkların değerlendirilmesi günümüzün önemli konularından birisidir. Önemli bir ekonomik değeri olmasa da, tarımsal sanayi atıklarının bir kısmı hayvan yemi veya gübre olarak kullanılabilirken, çekirdek, meyve-sebze kabukları, kök, bitki kabuğu ve yaprakları gibi meyve-sebze atıkları çoğunlukla atılmakta, bu durum gıda ve tarım sektöründe ciddi bir atık problemi oluşturmaktadır (Ashoush ve Gadallah, 2011).

Meyve-sebze kabukları fitokimyasallar olarak adlandırılan ve sağlığa çeşitli olumlu etkileri bulunan polifenol, karotenoid gibi biyoaktif bileşenler açısından zengindir (Larrauri vd., 1999; Wolfe vd., 2003; Moon ve Shibamoto, 2009; Anonim, 2014b). Kabukların, meyve-sebzelerin diğer fraksiyonlarından daha fazla biyolojik aktiviteye sahip olmasından dolayı (Lim vd.,2006) bunların değerlendirilmesi konusunda araştırmaları yoğunlaşmıştır. Bitkilerin sekonder bir metoboliti olan fenolik bileşikler; antioksidan, anti-alerjik, antimutajen, antikanserojen, kan şekerini düşürücü, kolesterol düşürücü, anti-inflamatuvar, antimikrobiyal ve sakinleştirici özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir (Friedman ve Levin, 2009). Şimdiye kadar yapılan çalışmalar da, gıda işleme sonucu oluşan atık kütlenin, doğal antioksidanların ucuz ve güvenilir kaynağı olan fenolik bileşenlerin elde edilmesi için önemli bir potansiyel kaynak olduğu ve meyve kabuklarının meyvenin kendisi de dahil olmak üzere çok daha fazla miktarda antioksidan özelliğe sahip fitokimyasal maddeler ihtiva ettiği göstermiştir (Wolfe vd., 2003; Gorinstein vd., 2004; Lim vd., 2006; Ghasemi vd., 2009; Goulas ve Manganaris, 2012).

Turunçgiller *Rutaceae* familyasının Aurantoideae alt-familyasına ait bir meyve grubudur. Birçok türü olmasına rağmen, ülkemizde en fazla tarımı yapılan turunçgiller sırasıyla, *Citrus limon* (limon), *Citrus sinensis* (portakal), *Citrus reticulata* (mandalina) ve *Citrus paradisi* (greyfurt)'dir (Anonim, 2016). TUİK verilerine göre 2015 yılında Türkiye'de üretilen limon miktarı 750.550 ton, mandalina miktarı 1.156.365 ton, portakal miktarı 1.816.798 ton, greyfurt miktarı ise 250.025 tondur. Limon üretiminde Türkiye, dünyada 7., greyfurt üretiminde ise 6. sırada yer almaktadır (Anonim, 2015). Turunçgillerin yenilen kısmının haricinde, büyük oranda kabuk ve çekirdeklerden oluşan atık kısmı halk arasında çeşitli hastalıkların tedavisinde (diyabet, yüksek tansiyon gibi.) kullanılmaktadır (Oboh ve Ademosun, 2012). Yapılan çalışmalarda kabukların toplam fenolik madde, mineral madde ve vitamin içeriğinin meyve ve meyve suyundan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Belitz ve Grosch, 1999; Anonim, 2014b).

2. Amaç

Turunçgillerin yenilen kısmının haricinde meyve ağırlıklarının %30-60 oranında bulunan (Turhan vd., 2006; Yaman, 2012; Pinzon vd., 2013) kabuklardan, şimdiye kadar yapılan çalışmalarda önemli düzeyde esansiyel yağ, polisakkarit, şeker ve insan sağlığı açısından antioksidan özelliklere sahip önemli fitokimyasalları içerdiği saptanmıştır (Turhan vd., 2006; Wilkins vd., 2007; Wang vd., 2008; Al-Saadi vd., 2009; Yapo, 2009; Janati vd., 2012; Oboh ve Ademosun, 2012; Fidrianny vd., 2014; Canan vd., 2016). Ancak bu atıkların ekonomik ve etkili bir şekilde katma değeri daha yüksek bir ürüne dönüştürülerek uygun bir endüstri dalında kullanılabilmesi için, hala araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın amacı,

Türkiye'de önemli düzeyde tarımı yapılan turunçgil (portakal, mandalina, greyfurt, limon) meyvelerinin kabuklarında bulunan biyoaktif bileşenlerini belirleyerek karşılaştırmalı olarak birbirlerine karşı üstünlüklerini ortaya koymak ve antioksidan özelliğe sahip fenolik bileşiklerin ekstrak-siyonu için uygun koşulları belirlemektir.

3. Gereç ve Yöntem

3.1. Materyal

Kullanılan turunçgil kabukları; limon *(Citrus limon)*, portakal *(Citrus sinensis)*, mandalina *(Citrus reticulata)* ve greyfurt *(Citrus paradisi)* meyvelerinden elde edildi. Kabuklar doğrayıcı vasıtasıyla parçalanıp, 60°C'de etüvde kurutulduktan sonra öğütüldü. Örnekler kullanılıncaya kadar 4°C'de depolandı.

2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu (ABTS), 2,4,6-tripiridil-s-triazin (TPTZ), 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (Trolox), 2-(3,4-Dihidroksifenil)-3,5,7-trihidroksi-4H-l-benzopiran-4-bir dihidrat (Quercetin), β-karoten, askorbik asit ve butilhidroksitoluen (BHT) Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, ABD)'den, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit (gallik asit) Alfa Aesar (Almanya)'dan, Folin–Ciocalteu reaktifi, demir(III) klorit hekzahidrat, potasyum persülfat, furfural, Merck KGaA (Almanya)'dan satın alınmıştır. Kullanılan diğer kimyasallar analitik standartta Sigma (Sigma Chemical Company, MO, ABD) ve Merk (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Kuru madde, nem ve kül analizi

Öğütülmüş turunçgil kabuklarının nem ve kül içerikleri gravimetrik olarak (AOAC, 1989), toplam yağ içeriği ise ankom yağ ekstraksiyon cihazı (Ankom XT10 Extractor, New York, ABD) ile gravimetrik olarak AOAC 920.39 metodu kullanılarak belirlendi.

3.3. Toplam Karotenoid ve β-karoten Miktarları

Öğütülmüş turunçgil kabuklarının toplam karotenoid miktarları Luterotti ve Kljak (2010)'a göre belirlendi. Öncelikle 2 g örneğe 10 mL %75'lik aseton ilave edilerek öğütüldü ve daha sonra 10 mL %75'lik aseton çözeltisi daha ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece bekletilen örneklere, 5 mL hekzan ilave edildikten sonra 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra 30 mL hekzan/aseton/etanol (2:1:1) karışımı ilave edilerek, sırasıyla önce 5 dakika karıştırıldı, daha sonra 30 dakika çalkalandı. Organik tabakanın ayrışmasını sağlamak için, 5 mL su ilave edilen karışım 5 dakika daha karıştırıldı, 10 dakika 3000 rpm'de santrifüj edildi ve ilk hekzan fazı ayrıldı. Daha sonra 15 mL hekzan geri kalan materyale ilave edildi ve karışım sırasıyla önce 5 dakika karıştırıldı, daha sonra 30 dakika çalkalandı. İkinci prosedür iki kez daha tekrarlanarak toplam dört kez ekstraksiyon gerçekleştirildi ve ekstraktların absorbans değerleri spektrofotometrede (Perkin Elmer UV/Vis spectrometer, Lambda EZ 201, Washington, ABD) 450 nm'de hekzana karşı ölçüldü. Toplam karotenoid miktarı $\varepsilon_{1cm}^{1\%}$=2500 dL g^{-1} cm^{-1} hekzanda karotenoid karışımı için absorbsiyon katsayısı kullanılarak hesaplandı.

Öğütülmüş turunçgil kabuklarının β-karoten miktarlarının belirlenmesi Sanusi ve Adebiyi (2009) tarafından önerilen yönteme göre, β-karoten standardı kullanılarak yapıldı. 0.6 g örnek, 6 mL %0.1 etanolik BHT (bütil hidroksi toluen) karıştırıldı ve 5 dakika 85°C'deki su banyosunda bekletildikten sonra üzerine 0.5 mL %80'lik potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ilave edildi. 85°C'deki su banyosunda 10 dakika bekletilen örnekler, 5 dakika karıştırıldı ve soğutularak üzerlerine 3 mL soğuk deiyonize su ve 3 mL hekzan ilave edildi. Üstte oluşan ve karotenoid içeren organik tabaka test tüpüne aktarıldı, alttaki tabaka ise uzaklaştırıldı. Ekstraktın absorbansı 450 nm'de spektrofotometrede hekzana karşı okundu.

3.4. Toplam Askorbik Asit Miktarları

Öğütülmüş turunçgil kabuklarının, toplam askorbik asit değerleri spektrofotometrik olarak L-askorbik asit standardı kullanarak belirlendi. Örnek hazırlamak için 10 g örnek 90 g stabilizan çözeltisiyle (%0.4'lük okzalik asit) homojenize edildikten sonra filtre edildi. İki ayrı deney tüpünden birincisine 9 mL saf su + 1mL örnek, ikincisine 9 mL boya çözeltisi (2,6-dikloroindofenol, Na tuzu) + 1mL örnek konuldu; 518 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçüldü (Hışıl, 2004).

3.5. Atıklardan Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu

Öğütülmüş turunçgil kabuklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için, örnekler etanol ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Örnekler (0.5 g) 20 mL %0 (su), %25, %50 ve %75'lik etanol çözeltileri ile 30 dakika boyunca 60°C'de çalkalamalı su banyosunda ekstrakte edildi ve 5500 rpm devirde, 10 dakika santrüfüj edildikten sonra filtrasyon işlemi ile ayrıldı. Ekstraktlar analizleri yapılana kadar -18°C'de muhafaza edildi.

3.6. Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarları

Toplam monomerik antosiyanin tayininde pH diferansiyel yöntemi uygulandı (Fuleki ve Francis, 1968). Ekstraktlardan 10'ar mL alınarak; 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri ile pH'ları 1.0 ve 4.5'a ayarlandı. Hacmi 50 mL ye tamamlanan bu örnekler, 4°C'de 2 saat bekletildi. pH 1.0 ve pH 4.5 için hazırlanan her iki örneğin de 516 nm'de ve bulanıklık unsurlarının tespiti için de 700 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü. Toplam antosiyanin konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.

$A = (A_{516} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{516} - A_{700})_{pH4.5}$

Toplam antosiyanin $(mg/l)=[(A)\times(10^3)\times(MW)\times(DF)]/[(\varepsilon)\times(L)]$

A: absorbans, MW: Siyanidin-3-glikozitin molekül ağırlığı = 445.2, DF: seyreltme faktörü, ε: Siyanidin-3-glikozitin molar absorbsivitesi = 29.600, L: küvet optik yolu = 1 cm.

Toplam antosiyanin miktarının farklı örneklerde karşılaştırılmasını kolaylaştırmak amacı ile yöntemde; siyanidin-3-glukozit üzerinden hesaplama yapıldı (Damar, 2010).

3.7. Toplam Flavonoid Miktarları

Turunçgil kabuk ekstraklarının toplam flavonoid miktarlarının belirlenmesi Li ve ark. (2015)'a göre, quercetin standardı kullanılarak yapıldı. 0.5 mL ekstrakt ve standart çözeltilere 2 mL saf su ve 0.15 mL %5'lik $NaNO_2$ ilave edilerek karıştırıldı. 5 dakika bekleme sonunda 0.15 mL %10'luk $AlCI_3$ ilave edildi ve tekrar 5 dakika beklendi. Örnekler 1 mL 1 M NaOH ile karıştırıldıktan sonra, 15 dakika oda sıcaklığında inkübe edildi ve süre sonunda 415 nm'de spektrofotometrede okuması yapılarak toplam flavonoid miktarları belirlendi. Sonuçlar mg quercetin eşdeğeri (QE)/g kurutulmuş kabuk olarak ifade edildi.

3.8. Toplam Fenolik Madde Tayini

Turunçgil kabuk ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri, 2 N Folin-Ciocalteu fenol ayıracı kullanılarak Singleton vd., (1965) tarafından tanımlanan yöntemin modifiye edilmesi ile belirlendi ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri olarak ifade edildi. 2 N Folin-Ciocalteu fenol ayıracı (100 µl), örnek (100 µl) veya standart gallik asit çözeltileri (100 µl) ve 2.3 mL saf su ve 1 mL %7'lik sulu sodyum karbonat çözeltisi karıştırılarak ve oda sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra 750 nm dalga boyundaki absorbansları ölçüldü ve sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE) /g kurutulmuş kabuk olarak hesaplandı.

3.9. Antioksidan Aktivite Tayini

Turunçgil kabuk ekstraktarının antioksidan aktivite tayini aşağıdaki 3 yöntemle belirlendi.

3.9.1. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi

Örneklerin troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi (TEAC) Re ve ark. (1999) tarafından açıklanan yönteme göre yapıldı. Öncelikle 7 mM sulu 2,2'- azino- bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) çözeltisi ve 2.45 mM sulu potasyum persülfat çözeltisi karışımı (1/1, v/v) 16 saat süreyle oda sıcaklığında karanlık bir ortamda reaksiyona bırakılarak ABTS radikal katyonu (ABTS'+) stok çözeltisi elde edildi. Analizler öncesinde ABTS'+ stok çözeltisi 20 mM sodyum asetat (pH 4.5) ile seyreltilerek 734 nm dalga boyundaki absorbansı 0.7'ye ayarlandı (ABTS'+ çalışma çözeltisi). ABTS'+ çalışma çözeltisi (2.9 mL) ve hidrolizatlar (0.1 mL) veya troloks standart çözeltileri karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi ve 734 nm dalga boyundaki absorbansları ölçüldü ve örneklerin TEAC değerleri μmol troloks eşdeğeri (TE)/g kurutulmuş kabuk olarak hesaplandı.

3.9.2. Demir (III) İndirgeme Antioksidan Gücü

Örneklerin demir (III) indirgeme antioksidan gücü (FRAP) tayini Benzie ve Strain (1996) tarafından tanımlanan yönteme göre yapıldı. Önce 30 mM sodyum asetat (pH 3.6) tampon çözeltisi, 20 mM sulu demir (III) klorür çözeltisi ve 10 mM sulu 2,4,6-tripiridil-S-triazin (TPTZ) çözeltisi 10/1/1 oranında karıştırılarak FRAP çalışma çözeltisi hazırlandı. FRAP çalışma çözeltisi (2.9 mL) ve hidrolizatlar (100 μl) veya troloks standart çözeltileri (100 μl) karıştırıldı ve oda sıcaklığında 30 dakika bekletildikten sonra 593 nm dalga boyundaki absorbansları ölçüldü ve örneklerin FRAP değerleri μmol TE/g kurutulmuş kabuk olarak hesaplandı.

3.9.3. Radikal Süpürme Aktivitesi

Örneklerin radikal süpürme aktivitesi (DPPH) Brand-Williams ve ark. (1995) tarafından açıklanan yönteme göre yapıldı. 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) çalışma çözeltisi (1.95 mL) ve hidrolizatlar (50 μl) veya troloks standart çözeltileri (50 μl) karıştırıldı ve oda sıcaklığında 10 dk bekletildikten sonra 517 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü. Örneklerin DPPH değerleri μmol TE/g kurutulmuş kabuk olarak hesaplandı.

3.10. İstatistiksel Analiz

SPSS (IBM, Statistics 22,New York, ABD) istatistiksel bilgisayar programı sonuçları analiz etmek amacıyla kullanılmış ve analiz sonuçlarının varyans analizleri (ANOVA) yapılarak, gruplar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile istatistiksel olarak %95 güven aralığında değerlendirildi.

4. Bulgular ve Tartışma

Kurutulmuş turunçgil kabuklarının kurumadde, kül ve yağ içerikleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Bütün atıkların aynı koşullarda ön işlem (60 ˚C'de kurutma ve öğütme) görmesine rağmen; limon ve greyfurt kabuklarının kurumadde içeriklerinin, mandalina ve portakal kabuklarının kurumadde oranlarına nazaran daha fazla olduğu belirlendi. Portakal kabuğu ile yapılan bir çalışmada kurumadde içeriği (%88.14) sonuçlarımıza benzerdir (Al-saadi vd., 2009). Kül miktarı bir gıdada mineral maddenin bir göstergesidir (Acquistucci vd., 1991) ve en fazla kül oranına %4.79 ile limon kabuğunun sahip olduğu saptandı. Diğer turunçgil kabukların kül içeriklerinin ise, istatistiki olarak birbirinden farklı olmadığı ($p>0.05$); ancak limon kabuklarından daha düşük olduğu bulundu. Daha önceki çalışmalarda portakal kabuğunun kül içeriğinin (%5.34) (Al-saadi vd., 2009) çalışmamızda bulunan sonuçlardan daha yüksek, limon kabuğunun (%2.04) (Mohammed vd., 2013) ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada ise portakal, limon ve greyfurt türlerinin kül içeriklerinin %1.7-7.3 arasında değiştiği rapor edilmiştir (Ali vd., 2010).

Yağ içeriği en yüksek turunçgil kabuğunun; %2.48 ile limon olduğu bunu greyfurt, portakal ve mandalina kabuğunun takip ettiği gözlendi (Tablo 1). Turunçgil kabuk yağı gerek gıda endüstrisinde, gerekse diğer

endüstri kollarında (kozmetik, eczacılık, parfümeri ve kimya endüstrisi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle de limon kabuğu yağının gıda ve içecek endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır (Turhan vd., 2006). İncelenen kabuklar arasından limon kabuklarının gerek yağ, gerekse mineral madde bakımından diğerlerine göre daha zengin olduğu belirlendi. Daha önceki çalışmalarda portakal, limon ve greyfurt türlerinin yağ içeriklerinin (%1.2-2.1) (Ali vd., 2010) çalışmamızda bulunan sonuçlara benzer olduğu; ancak bir başka çalışmada portakal kabuğunun yağ içeriğinin (%10) (Osarumwense vd., 2013) çalışmamızda bulunan sonuçtan daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Narenciye kabuklarının kül ve yağ içeriklerinin literatür çalışmalarındaki farklar, meyvelerin yetiştirilme koşulları, cins düzeyindeki farklar, hasat zaman farkları ve kabuk soyma işlemlerindeki farklılıklar gibi pek çok koşuldan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Turunçgil kabuklarının kurumadde, kül ve yağ içerikleri

	Kurumadde (%)	Kül (%)	Yağ (%)
Limon	90.97±0.00[a]	4.79±0.07[a]	2.48±0.03[a]
Mandalina	88.64±0.73[b]	3.84±0.01[b]	1.63±0.01[d]
Portakal	89.04±0.26[b]	3.86±0.04[b]	1.74±0.01[c]
Greyfurt	90.13±0.04[a]	3.79±0.01[b]	2.21±0.02[b]

[a, b, c, d] Aynı sütunda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Turunçgil kabuklarının toplam karotenoid, ß-karoten ve toplam askorbik asit miktarları Tablo 2'de verilmektedir. Karotenoidler klorofilden sonra doğada en yaygın olarak bulunan renk pigmentleridir ve pek çok fizyolojik işlevleri vardır. Serbest radikalleri etkili bir şekilde nötralize ederek, bağışıklık sistemini güçlendirmektedir (Stahl ve Sies, 1996). Karotenoidler arasında provitamin A aktivitesine sahip olan β-karotenin, beslenme fizyolojisi açısından ayrı bir önemi vardır ve birçok meyve ve sebzenin yapısında bulunmaktadır (Garcia ve Baret, 2005). Askorbik asit ise, vitamin aktivitesi ile önemli bir besin öğesi olması yanında, kuvvetli antioksidan özellikleri nedeniyle de önem taşımaktadır. Turunçgil kabuklarının toplam karotenoid içeriklerinin 8.65-18.22 ppm arasında değiştiği, mandalina kabuğunun diğer kabuklara kıyasla daha fazla karotenoid içerdiği, bunu sırasıyla greyfurt, portakal ve limon kabuklarının izlediği belirlendi. Bu sonuçlara paralel olarak, en yüksek ß-karoten içeriğinin mandalina kabuğunda saptandı. Kabukların toplam askorbik asit içerikleri ise 251.70-1374.15 ppm aralığında, limon kabuğunun ise askorbik asit içeriğinin diğer kabuklara nazaran daha fazla olduğu ve bunu mandalina, portakal ve greyfurt kabuklarının takip ettiği belirlendi. Daha önceki çalışmalarda portakal, limon ve greyfurt kabuklarının ß-karoten içeriklerinin 0.13-2.10 ppm ve askorbik asit içeriklerinin ise 425-650 ppm (Ali vd., 2010) arasında değiştiği belirtilmiştir. Önceki çalışmalarda kabukların karotenoid içeriklerinin, ekstraksiyon koşulları ve çözücü çeşidine göre oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir Örneğin çeşitli portakal türü kabuklarının etanol ekstraksiyonu ile 21-37 mg/100g (Fidrianny vd., 2014), N-hekzan ekstraksiyonu ile 509.5 mg/100 g (Fidrianny ve Sukrasno, 2015) olarak belirtilmiştir. Mohammed ve ark. (2013) tarafından limonun askorbik asit içeriği ise 700 ppm olarak rapor edilmiştir.

Turunçgil kabuklarından, fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimini artırmak için farklı polaritelerde ekstaksiyon çözücüleri kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, organik çözücülerin yanı sıra fenolik bileşiklerin hidrofobik ve hidrofilik özelliklerinden dolayı, farklı oranlarda etanol/su veya metanol/su karışımlarının ekstraksiyon verimine etkileri araştırılmaktadır (Li vd., 2006; Lee vd., 2010; Tumbas vd., 2010; Cheigh vd., 2012; Dent vd., 2013; Garmus vd., 2014; Paula vd., 2014; Fathordoobady vd., 2016; Waszkowiak ve Swiglo, 2016).

Tablo 2. Turunçgil kabuklarının toplam karotenoid, ß-karoten ve toplam askorbik asit miktarları

	Toplam Karotenoid (ppm)	ß-karoten (ppm)	Askorbik Asit (ppm)
Limon	8.65±0.09^{d}	4.57±0.018^{d}	1374.15±32.07^{a}
Mandalina	19.83±0.00^{a}	44.04±0.01^{a}	682.54±16.03^{b}
Portakal	13.33±0.00^{c}	43.31±0.018^{c}	433.11±16.03^{c}
Greyfurt	18.22±0.37^{b}	20.80±0.22^{b}	251.70±16.03^{d}

$^{a, b, c, d}$ Aynı sütunda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Bu çalışmada farklı oranlarda etanol/su karışımları ekstraksiyon için kullanılmış olup, toplam fenolik madde içeriği basit, güvenilir ve tekrarlanabilir yöntem olan Folin-Ciocalteu yöntemine göre değerlendirildi (Okan vd., 2013). Denenen ekstraksiyon koşullarında en fazla fenolik maddenin mandalina, portakal ve greyfurt kabuklarında %25, limon kabuğunda ise %0-25 etanol konsantrasyonunda elde edildiği saptandı (Tablo 3). Genel olarak, %25 etanol konsantrasyonuna kadar, ekstrakte edilen fenolik madde oranının arttığı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise sonra azaldığı gözlendi. İncelenen kabuklar arasında en yüksek fenolik madde içerdiğinin greyfurt kabuğunda 160.59 mg GAE/g (%25 etanol konsantrasyonu ile ekstraksiyon) en fazla olduğu, bunu limon mandalina ve portakal kabuğunun izlediği saptandı. Daha önce literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; limon, tatlı portakal ve mandalina kabukları ile yapılan bir çalışmada, kabuklara sonikasyon uygulaması sonucunda elde edilen toplam fenolik madde içeriklerinin sırasıyla 74.80 mg GAE/g, 66.36 mg GAE/g ve 58.68 mg GAE/g olarak bulunmuş (Londono vd., 2010); portakal kabuklarının aseton ile ekstraksiyonunda toplam fenolik madde içeriğinin 10.5 mg GAE/g ve etil asetat ekstraksiyonunda ise 6.8 mg GAE/g olduğunu saptanmıştır (Oboh ve Ademosin, 2012). Farklı tatlı portakal çeşitleri ile yapılan bir başka çalışmada ise kabuklar farklı çözücülerle (hekzan, etil asetat ve etanol) muamele edilmiş ve elde edilen ekstraktlarda en yüksek fenolik madde verimi etanollü ekstraktlarında (8.85-10.08 g GAE/100 g) saptanmıştır (Fidrianny vd., 2014). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, literatürde bulunan toplam fenolik değerlerinden daha yüksek olarak bulundu ve özellikle %25 etanol çözeltisinin fenolik maddelerin ekstraksiyonu için oldukça etkili bir çözücü olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 3. Turunçgil kabuk ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri

mg GAE/g	%0 Etanol Eks.	%25 Etanol Eks.	%50 Etanol Eks.	%75 Etanol Eks.
Limon	128.17±1.94^{aA}	124.17±0.74^{bA}	110.48±5.81^{bB}	99.43±1.19^{bC}
Mandalina	110.91±1.94^{bA}	113.01±0.15^{cA}	111.64±2.68^{bA}	94.17±3.57^{bB}
Portakal	82.69±1.34^{cC}	90.38±0.30^{dA}	87.33±1.04^{cB}	67.12±1.04^{cD}
Greyfurt	81.24±0.37^{cD}	160.59±0.15^{aA}	152.80±2.23^{aB}	141.33±3.28^{aC}

$^{a, b, c, d}$ Aynı sütunda, $^{A, B, C, D}$ aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Tablo 4 turunçgil kabuklarının farklı ekstraksiyon koşullarında flavonoid içeriklerini göstermektedir. Toplam flavonoid içeriği, turunçgil kabuk ektstraklarının polifenol içeriğini de yansıtmaktadır (Abozed vd., 2014) ve ekstraktlar da flavon ve flavonol yapısındaki maddelerin oranını göstermektedir (Özyurt, 2015). Epidemi-yolojik çalışmalar turunçgillerde bulunan flavonoidlerin güçlü antioksidan kapasitesine sahip olduğunu ve ayrıca antikanser, antiviral, antiinflamatuar gibi sağlık üzerine yararlı etkilerinin bulunduğunu ortaya koymuştur. Çalışmalar, şimdiye kadar 60'dan fazla flavonoid çeşidinin turunçgillerde bulunduğunu belirlemiştir. Bu bitkilerde bulunan flavonoidlerin genellikle flavanon glikozitler ve polimetoksile flavonlar yapısında olduğu saptanmıştır (Horowitz, 1961; Bocco vd., 1998; Ghasemi vd., 2009). Yine çalışmalar, turunçgil meyvelerindeki flavonoidlerin en fazla kabukta bulunduğunu göstermiştir (Manthey ve Grohmann, 1996; Guardia vd., 2001). Toplam flavonoid içeriğinin tayininde kullanılan yöntem alüminyum klorid ($AlCl_3$) ile ekstraktların çökelmesi ilkesine dayanmaktadır. Al^{3+} elektron transfer aracılığıyla flavonoidlerin keton ve hidroksi grupları bağlanarak yoğun sarı renk oluşturmakta ve oluşan renk yoğunluğu spektrofotometrede ölçülebilmektedir (Chang vd., 2002). İncelenen ekstraksiyon koşulları içerisinde, limon kabuğunun flavonoid içeriklerinin artan etanol konsantrasyonu ile arttığı ve %75 etanol konsantrasyonunda da en yüksek değere ulaştığı, mandalina, portakal ve greyfurt kabukları için ise %50 etanol konsantrasyonuna kadar arttığı belirlendi. Turunçgil kabukları arasında tüm etanol konsantrasyonlarında, greyfurt kabuklarının flavonoid içeriğinin en fazla olduğu, bunu sırasıyla limon, mandalina ve portakal kabuklarının izlediği belirlendi. Literaturde portakal ve greyfurt kabuklarının %80'lik aseton ile yapılan ekstraksiyonunda, toplam flavonoid madde içerikleri sırasıyla 1.3 mg/g ve 0.93 mg/g olarak rapor edilmiştir (Oboh ve Ademosin, 2012). Tatlı portakal kabuklarının toplam flavonoid içerikleri ile yapılan bir başka çalışmada ise denenen farklı çözücüler (hekzan, etil asetat ve etanol) arasında en fazla flavonoid bileşik ekstraksiyonuna etil asetat (3.37-9.94 g QE/100 g) ile ulaşıldığı, etanol ile elde edilenden (0.93-1.5 g QE/100 g) daha yüksek olduğu saptanmıştır (Fidrianny vd., 2014). %50'lik etanol konsantrasyonunun flavonoid bileşikleri ekstrakte etmekte etil asetat kadar başarılı olmasa da aseton ve %100'lük etil etanolden daha iyi olduğunu göstermektedir. Özellikle etanolün etil asetata göre daha düşük toksisitesinin olması ve çevreyi daha az kirletmesi nedeniyle turunçgil kabuklarından flavonoidleri ekstrakte etmede daha avantajlı bir çözücü olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmamızda katetonoid, askorbik asit, toplam fenolik ve flavonid için bulunan sonuçlar ile literatürde bulunan sonuçlar ile uyumlu olsa da bazı çalışma sonuçları ile de farklılıklar bulunmaktadır. Özellikle ekstraksiyon koşulları (çözücü, süre, sıcaklık..) meyvelerin yetiştirilme koşulları, hasat zamanı, cins düzeyindeki farklılıkların sonuçları etkilediği anlaşılmıştır.

Tablo 4. Turunçgil kabuk ekstraktlarının flavonoid içerikleri

mg QE/g	%0 Etanol Eks.	%25 Etanol Eks.	%50 Etanol Eks.	%75 Etanol Eks.
Limon	12.49 ± 0.06^{bC}	12.62 ± 0.26^{bC}	14.53 ± 0.07^{bB}	15.89 ± 0.03^{bA}
Mandalina	10.78 ± 0.01^{cB}	10.95 ± 0.14^{cB}	11.60 ± 0.11^{cA}	11.62 ± 0.11^{cA}
Portakal	8.19 ± 0.04^{dD}	9.34 ± 0.11^{dB}	9.58 ± 0.06^{dA}	8.84 ± 0.10^{dC}
Greyfurt	17.10 ± 0.05^{aD}	18.18 ± 0.12^{aC}	30.57 ± 0.05^{aA}	29.09 ± 0.10^{aB}

$^{a, b, c, d}$ Aynı sütunda, $^{A, B, C, D}$ aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Turunçgil kabuk ekstraktlarının toplam monomerik antosiyanin içerikleri Tablo 5'de gösterilmektedir Antosiyaninler çoğu bitkilerin kırmızıdan maviye kadar değişen renklerini oluşturan ve suda çözünen fenolik yapıdaki pigmentlerdir (Gao vd., 1997). Tablodan görüldüğü üzere turunçgil kabuklarının, toplam monomerik antosiyanin içeriklerinin artan etanol konsantrasyonu ile azaldığı ve incelenen ekstraksiyon koşullarında en yüksek antosiyanin içeriğinin su (%0 etanol) ile elde edilen ekstrakta olduğu belirlendi. Her ne kadar antosiyanin bakımından diğer meyve kabukları kadar (elma, üzüm, kiraz) (Wolfe vd., 2003; Chaovanalikit ve Wrolstad, 2004; Vieira ve ark, 2009; Souza vd., 2014), turunçgil kabukları zengin olmasa da, incelenen kabuklar arasında en yüksek antosiyanin içeriğinin greyfurt kabuğunda olduğu, bunu mandalina, portakal ve limon kabuğunun izlediği belirlendi.

Tablo 5. Turunçgil kabuk ekstraktlarının toplam monomerik antosiyanin içerikleri

µg /g	%0 Etanol Eks.	%25 Etanol Eks.	%50 Etanol Eks.	%75 Etanol Eks.
Limon	22.87 ± 1.41^{dA}	13.92 ± 2.81^{cB}	12.93 ± 1.41^{dB}	3.98 ± 0.00^{dC}
Mandalina	479.24 ± 2.81^{bA}	83.52 ± 0.00^{aB}	49.71 ± 2.81^{bC}	11.93 ± 0.00^{bD}
Portakal	451.40 ± 2.81^{cA}	81.53 ± 2.81^{aB}	57.67 ± 2.81^{aC}	41.76 ± 2.81^{aD}
Greyfurt	14.62 ± 0.14^{aA}	61.65 ± 2.81^{bB}	41.76 ± 2.81^{cC}	7.95 ± 0.00^{cD}

$^{a, b, c, d}$ Aynı sütunda, $^{A, B, C, D}$ aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Tablo 6 turunçgil kabuklarının farklı etanol konsantrasyonlarında elde edilen ekstrakların, antioksidan kapasiteleri göstermektedir. Antioksidan kapasite birçok faktörden etkilendiğinden, değerlendirilmesinde birden fazla yöntem kullanılması gerekmektedir (Song vd., 2010). DPPH serbest radikallerini süpürme kapasitesi, antioksidan kapasiteyi ölçmede sıklıkla kullanılan bir yöntemdir ve menekşe rengindeki 2-2-difenil-1-pikrihidrazil radikalinin 2-2-difenil-1-pikrihidrazine dönüşümü esnasında kaybolan rengin spektrofotometrede ölçülmesine dayanmaktadır (Kumar vd., 2013). Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi ise mavi-yeşil renkli $ABTS^{\bullet+}$ radikal katyonunun renk kaybı esasına dayanmaktadır (Re vd., 1999). $ABTS^{\bullet+}$ radikali süpürme kapasitesi, hem lipofilik hem de hidrofilik özellikte olan bileşenlere uygulanabilen (Okan vd., 2013) ve gıdalarda *antioksidan aktivitesinin standardizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Prior* vd., *2005).* Demir indirgeme yöntemi ise antioksidan kapasitesi, antioksidan özelliğe sahip maddelerin ferrik iyonlarını (III) ferröz (II) iyonlarına indirgeme yeteneğine dayanmaktadır. Fenolik bileşiklerin demiri indirgemesine dayalı olarak değişen renk, antioksidan gücü hakkında bilgi vermektedir (Song vd., 2010).

Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi (TEAC), demir (III) indirgeme antioksidan gücü (FRAP) ve radikal süpürme aktivitesi (DPPH) yöntemlerine göre belirlenen antioksidan kapasiteleri karşılaştırıldığında; her üç yönteme göre en yüksek antioksidan kapasiteye sahip turunçgil kabuğunun limon kabuğu olduğu bunu greyfurt kabuğunun izlediği saptandı (Tablo 6). Ekstraksiyon için kullanılan etanol konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise %25'lik ve %50'lik etanol konsantrasyonunun antioksidan maddeye sahip bileşikleri izole etmekte daha iyi olduğu görüldü. Her ne kadar fenolik ve flavonoid bileşikler bakımından greyfurt kabuğu diğer turunçgil kabuklarına kıyasla daha zengin olsa da, limon kabuklarının içerdiği yüksek oranda askorbik asit, söz konusu kabukların antioksidan aktivitesini önemli derecede artırdığı belirlendi.

Literatürde, meyvelerin en yüksek antioksidan aktivite gösterdiği etanol konsantrasyonlarının meyve çeşidine göre farklılık gösterdiği belirtilmiştir. Örneğin limon kabuklarında

%50 (Diankov vd., 2011), rambutan kabuklarında %40, mangostan ve langsat kabuklarında %80 (Samuagam vd., 2013) ve çarkıfelek meyvesi (Wang vd., 2014), boğadikeni (Hijazi vd., 2015) ve boğadikeni için %40 etanol konsantrasyonunda gerçekleştiği bildirilmiştir. Ayrıca Singh ve Immanuel (2014) tarafından greyfurt, portakal ve limon kabuklarının antioksidan kapasiteleri (DPPH) karşılaştırılmış ve en yüksek antioksidan aktivitesine, çalışmamıza benzer olarak sırasıyla greyfurt, limon ve portakal kabuğunun sahip olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 6. Turunçgil kabuk ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri

μmol TE/g	%0 Etanol Eks.	%25 Etanol Eks.	%50 Etanol Eks.	%75 Etanol Eks.
FRAP				
Limon	46.43±1.38^{bC}	53.39±0.78^{aB}	59.17±1.02^{aA}	44.64±0.06^{aC}
Mandalina	36.95±0.36^{cC}	45.45±1.20^{bA}	41.50±0.78^{bB}	31.22±0.90^{bD}
Portakal	33.26±1.02^{dB}	36.78±0.36^{cA}	35.38±0.18^{cAB}	24.67±1.26^{cC}
Greyfurt	54.88±1.08^{aA}	55.31±1.20^{aA}	42.65±1.32^{bB}	41.63±2.16^{aB}
DPPH				
Limon	23.78±0.47^{aB}	24.63±0.52^{aAB}	25.62±0.68^{aA}	21.46±0.42^{aC}
Mandalina	19.02±0.00^{bB}	19.46±0.10^{bB}	20.90±0.47^{bA}	17.51±0.16^{bC}
Portakal	16.81±0.52^{cA}	17.88±0.89^{bA}	18.40±0.37^{cA}	16.15±1.25^{bA}
Greyfurt	18.14±1.36^{bcB}	24.89±0.99^{aA}	21.46±0.52^{bAB}	17.33±2.40^{bB}
TEAC				
Limon	89.76±2.53^{aB}	101.55±0.63^{aA}	92.30±0.63^{aB}	88.42±2.74^{aB}
Mandalina	55.88±0.63^{bC}	70.81±0.63^{cA}	62.30±0.84^{cB}	61.10±1.27^{bB}
Portakal	56.48±1.48^{bC}	72.90±1.48^{cA}	66.63±0.63^{bB}	63.64±3.17^{bB}
Greyfurt	88.12±1.06^{aA}	90.81±1.90^{bA}	65.58±0.00d^{bB}	64.84±1.90^{bB}

$^{a, b, c, d}$ Aynı sütunda, $^{A, B, C, D}$ aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$). Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Çalışmamızda katetonoid, askorbik asit, toplam fenolik ve flavonid, antosiyanin ve antioksidan kapasiteleri için bulunan sonuçlar ile literatürde bulunan sonuçlar ile uyumlu olsa da bazı çalışma sonuçları ile de farklılıklar olduğu görülmüştür. Özellikle ekstraksiyon koşullarının (çözücü, süre, sıcaklık gibi) meyvelerin yetiştirilme şartlarının, hasat zamanının, cins düzeyindeki farklılıkların sonuçlarda farklılıklara neden olduğu anlaşılmaktadır.

5. Sonuç

Önemli bir ekonomik değeri olmayan turunçgil kabukları; gerek gıda endüstrisinde, gerekse diğer endüstri kollarında (kozmetik, eczacılık, parfümeri ve kimya endüstrisi) kullanılabilecek, önemli oranda katma değeri yüksek fitokimyasal bileşiklerin üretimi için zengin bir kaynaktır. İncelenen kabuklar arasında, mandalina kabuklarının toplam karotenoid, beta karoten ve antosiyanin bakımından, limon kabuklarının ise askorbik asit ve mineral madde bakımından zengin olduğu saptandı. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda %25'lik ve %50'lik etanol konsantrasyonları denenen diğer etanol konsantrasyonlarına göre daha başarılı bulunmuştur. Bu koşullar altında yapılan ekstraksiyonlarda fenolik ve flavonoid içeriği en yüksek greyfurt kabuklarında bulundu bunu limon kabukları izlemiştir. Bu sonuçlara paralel olarak en yüksek antioksidan aktiviteye sahip kabuklarda, greyfurt ve limona aittir. Sonuç olarak bu çalışma ile incelenen kabuklar arasında greyfurt ve limon kabuklarının mandalina ve portakal kabuklarına göre gıdalarda kullanılabilecek doğal antioksidanların ucuz ve güvenilir

kaynağı olan fenolik bileşenlerin elde edilmesi için önemli bir potansiyel kaynak olduğu bulunmuştur.

6. Teşekkür

Bu proje Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:2015/128) tarafından desteklendi.

7. Kaynaklar

AACC, 2004. Aapproved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 11th Edition.

Abozed, S.S., El-kalyoubi, M., Abdelrashid, A., Salama, M.F., 2014. Total phenolic contents and antioxidant activities of various solvent extracts from whole wheat and bran. Annals of Agric Sci., 59(1):63–67.

Acquistucci, R., Bucci, R., Magri, A.D., Magri, A.R., 1991. Evaluation of the moisture and ash contents in wheat mills by multistep programmed thermogravimetry. Thermochimica Acta, 188(1): 51-62.

Ali, J., Abid, H., Hussain, A., 2010. Study of some macronutrients composition in peels of different citrus fruits grown in NWFP. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 32(1):83-86.

Al-Saadi, N.H.M., Ahmad, N.S., Saeed, S.E., 2009. Determination of some chemical compounds and the effect of oil extract from orange peel on some pathogens. Journal of Kerbala University, 7(2): 33-39.

AOAC, 1989. Officials Methods of Analysis, 72(3): 481-483.

Alkaya, E., Ergüder T.H. ve Demirer, G.N., 2010. Effect of operational parameters on anaerobic co-digestion of dairy cattle manure and agricultural residues: A case study for the Kahramanmaraş region in Turkey. Engineering in Life Sciences, 10(6):552–559.

Al-Saadi, N.H.M., Ahmad, N.S., Saeed, S.E., 2009. Determination of some chemical compounds and the effect of oil extract from orange peel on some pathogens. Journal of Kerbala University, 7(2):33-39.

Anonim, 2011. Aile ve tüketici hizmetleri, M.E.B. Çevre hizmetleri Modülü, Ankara. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/%C3%87evre%20Hizmetleri.pdf (25.07.2016).

Anonim, 2014b. Fruit peel nutrition facts. http://www.nutrition-and-you.com/fruit-peel.html (19.10.2014).

Anonim, 2015. Bitkisel Üretim İstatistikleri. http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18706. Erişim Tarihi: 16.Ağustos 2016.

Anonim, 2016. Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2015. http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18706 (16.08.2016).

Ashoush, I.S., Gadallah, M.G.E., 2011. Utilization of Mango Peels and Seed Kernels Powders as Sources of Phytochemicals in Biscuit. World Journal of Dairy & Food Sciences, 6 (1): 35-42.

Belitz, H.D., Grosch, W., 1999. Fruits and fruit products. In: Hadziyev D (ed) Food chemistry. Springern Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 748–799.

Benzie, I. F. F. Strain, J. J., 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. Analytical Biochemistry, 239: 70–76.

Brand-Williams, W., Cuvelier, M., Berset, C., 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. Food Science and Technology, 28: 25-30.

Bocco, A., Cuvelier, M.E., Richard, H., Berset, C., 1998. Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts. Agric. Food Chem. 46: 2123–2129.

Canan, İ., Gündoğdu, M., Seday, U., Oluk, C.A., Karaşahin, Z., Eroğlu, Ç.E., Yazıcı, E., Ünlü, M., 2016. Determination of antioxidant, total phenolic, total carotenoid, lycopene, ascorbic acid and sugar contents of Citrus species and mandarin hybrids. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 40: 894-899.

Chang, C. C., Yang M.H., Wen, H.M., Chern, J.C., 2002. Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. J. Food Drug Anal., 10: 178-182.

Chaovanalikit, A., Wrolstad, R. E., 2004. Total Anthocyanins and Total Phenolics of Fresh and Processed Cherries and Their Antioxidant Properties. Journal of Food Science, 69(1)–67-72.

Cheigh, C.I., Chung, E.Y., Chung, M.S., 2012. Enhanced extraction of flavanones hesperidin and narirutin from Citrus unshiu peel using subcritical water. J. Food Eng., 110: 472–477.

Damar, İ., 2010. Vişne Suyunun Antosiyanin Profili ve Antioksidan Kapasitesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Dent, M., Dragovi, D., Peni, M., Brncic, M., Bosiljkov, T., Levaj, B., 2013. The Effect of Extraction Solvents, Temperature and Time on the Composition and Mass Fraction of Polyphenols in Dalmatian Wild Sage (Salvia officinalis L.) Extracts. Food Technol. Biotechnol., 51(1) 84–91.

Diankov, S., Karsheva, M., Hinkov, I., 2011. Extraction of natural antioxidants from lemon peels. Kinetics and antioxidant capacity. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 46(3): 315-319.

Fathordoobady, F., Mirhosseini, H., Selamat, J., Manap, M.Y.A., 2016. Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from Hylocereus polyrhizus flesh and peel by supercritical fluid extraction and solvent extraction. Food Chemistry, 202:70-80.

Fidrianny, I., Harnovi, M., Insanu, M., 2014. Evaluation Of Antioxidant Activities From Various Extracts Of Sweet Orange Peels Using Dpph, Frap Assays And Correlation With Phenolic, Flavonoid, Carotenoid Content. Asian J Pharm Clin Res, 7(3):186-190.

Friedman, M., Levin, C., 2009. Analysis and biological activities of potato glycoalkaloids, calystegine alkaloids, phenolic compounds and anthocyanins. In J. Singh, & L. Kaur (Eds.) Advances in Potato Chemistry and Technology, pp. 127-161.

Fuleki, T., Francis, F., 1968. Quantitative methods for anthocyanins. J. Food Science, 33: 72-77.

Garcia, E.M., Barret, D., 2005. Assessing lycopene content in California processing tomatoes. Journal of Food Processing and Preservation, 30: 56-70.

Gao, L., Girard, B., Mazza, G., Reynolds, A.G., 1997. Changes in Anthocyanins and Color Characteristics of Pinot Noir Wines during Different Vinification Process. J. Agric. Food Chem., 45: 2003-2008.

Garmusa, T.T., Paviania, L.C., Queirogab, C.L. , Magalhãesb, P.M., Cabral, F.A., 2014. Extraction of phenolic compounds from pitanga (Eugenia uniflora L.)leaves by sequential extraction in fixed bed extractor usingsupercritical CO2, ethanol and water as solvents. J. of Supercritical Fluids 86: 4–14.

Ghasemi, K., Ghasemi, Y., Ebrahimzadeh, M.A., 2009. Antioxidant Activity, Phenol And Flavonoid Contents of 13 Citrus Species Peels And Tissues. Pak. J. Pharm. Sci., 22(3): 277-281.

Gorinstein, S., Zachwieja, Z., Katrich, E., Pawelzik, E., Haruenkit, R., Trakhtenberg, S. ve Martin-Belloso, O., 2004. Comparison of the contents of the main antioxidant compounds and the antioxidant activity of white grapefruit and his new hybrid. LWT – Food Sci. Tech., 37: 337-343.

Goulas, V. ve Manganaris, G.A., 2012. Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. Food Chem., 131:39-47.

Guardia, T., Rotelli, A.E., Juarez, A.O., Pelzer, L.E., 2001. Antiinflamatory properties of plant flavonoids.Effects of rutin, quarcetin and hesperidin on adjuvant arthritis in rat, Il Farmaco, 56(9):683-687.

Hışıl, 2004. Enstrümental gıda analizleri-laboratuar deneyleri. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın no:45, Bornova, İzmir.

Hijazi, A., Al Masri, D.S., Farhan, H., Nasser, M., Rammal, H., Annan, H., 2015. J Pharm Chem Biol Sci ,3(2):262-271.

Horowitz, R.M., 1961. The citrus flavonoids, The Orange;Its Biochemistry and Physiology, Sinclair, W.B.(Ed.)

Janati, S. S. F., Beheshti, H. R., Feizy, J., Fahim, N. K., 2012. Chemical Composition Of Lemon (Citrus Limon) And Peels Its Considerations As Animal Food. Gıda 37 (5): 267-271.

Kumar, P.S., Suresh. E., Kalavathy, K., 2013. Review on a potential herb Calotropis gigantea (L.) R. Br., Sch. Acad. J. Pharm., 2(2):135-143.

Larrauri, J. A., Ruperez, P., ve Saura-calixto, F.,1999. New approaches in the preparation of high dietary fibre from fruit by-products. Trends in Food Science and Technology, 29: 729–733.

Lee, Y.H., Charles, A.L., Kung, H.F., Ho, H.F., Huang, T.C., 2010. Extraction of nobiletin and tangeretin from Citrus depressa Hayata by supercritical carbon dioxide with ethanol as modifier. Ind. Crops Prod., 31: 59–64.

Li, B. B., Smith, B., Hossain, M., 2006. Extraction of phenolics from citrus peels. I. Solvent extraction method. Sep. Purif. Technol., 48: 182–188.

Li, Y., Ma, D., Sun, D., Wang, C., Zhang, J., Xie, Y., Guo, T., 2015. Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour, noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods. The crop journal 3: 328-334.

Lim, Y.Y., Lim T.T. ve Tee J.J., 2006. Antioxidant properties of guava fruit: comparison with some local fruits. Sunway Acad. J., 3: 9-20.

Londono, J.L., Lima, V.R., Lara, O., Gil, A., Pasa, T.B.C., 2010. Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method. Food Chem., 119: 81–87.

Luterotti, S., Kljak, K., 2010. Spectrophotometric Estimation of Total Carotenoids in Cereal Grain Products. Acta Chim. Slov. 57: 781–787.

Manthey, J.A., Grohmann, K., 1996. Consantrations of hesperidin and other orange peel flavonoids in citrus processing byproducts, J. Agric. Food Chem., 44:811-814.

Mohammed, A.M.A., Ibrahim, A.M.,, Omran, A.A., Mohamed, M.E., Elsheikh, S.E.M., 2013. Minerals content, essential oils composition and physicochemical properties of Citrus jambhiri Lush. (Rough Lemon) from the Sudan. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 9(1): 25-30.

Moon, J.K., Shibamoto T., 2009. Antioxidant assays for plant and food components. J. Agric. Food Chem., 57:1655–1666.

Oboh, G., Ademosun, A.O., 2012. Characterization of the antioxidant properties of phenolic extracts from some citrus peels. J Food Sci Technol 49(6): 729–736.

Okan, O.T., Varlıbaş, H., Öz, M., Deniz, İ., 2013. Antioksidan Analiz Yöntemleri ve Doğu Karadeniz Bölgesinde Antioksidan Kaynağı Olarak Kullanılabilecek Odun Dışı Bazı Bitkisel Ürünler. Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi, 13(1): 48-59.

Osarumwense, P.O., Okunrobo, L.O., Uwumarongie-ilori, E.G., 2013. Phytochemical screening, proximate and elemental analysis of Citrus sinensis peels (l.) Osbeck, J. Appl. Sci. Environ. Manage., 17: 47-50.

Özyurt, D., 2005. Toplam Flavonoid Miktarının Geliştirilen Spektrofotometrik Yöntem ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Paula, J.T., Paviani, L.C., Foglio, M.A., Sousa, I.M.O., Duarte, G.H.B., Jorge, M.P., Eberlin, M.N., Cabral, F.A., 2014. Extraction of anthocyanins and luteolin from Arrabidaea chica by sequential extraction in fixed bed using supercritical CO2, ethanol and water as solvents. The Journal of Supercritical Fluids, 86:100–107.

Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K., 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. J. Agric. Food Chem., 53: 4290–4303.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology and Medicine, 26: 1231–1237.

Samuagam, L., Sia, C.M., Akowuah, G.A., Okechukwu, P.N., Yim, H.S., 2013. The effect of extraction conditions on total phenolic content and free radical scavenging capacity of selected tropical fruits'peel. Health and the Environment Journal, 4(2):80-102.

Sanusi, R. A. ve Adebiyi, A. E., 2009. Beta Carotene Content of Commonly Consumed Foods and Soups in Nigeria. Pakistan Journal of Nutrition, 8(9): 1512-1516.

Singh, S., Immanuel, G., 2014. Extraction of antioxidants from fruit peels and its utilization in paneer. J Food Process Technol., 5:349.

Singleton, V.L., Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticuture, 16: 144-158.

Song, F., Parekh, S., Hooper, L., Loke, Y.K., Ryder, J.J., Sutton, A.J., Hing, C., Kwok, C.S., Pang, C., Harvey, I.,2010. Dissemination and publication of research findings: an updated review of related biases. Health Technology Assessment, 14:8.

Souza, V.R., Pereira, P.A.P., Silva, T.L.T., Lima, L.C.O., Pio, R., Queiroz F., 2014. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. Food Chemistry 156: 362–368.

Stahl, W., Sies, H., 1996. Perspective in biochemistry and biophysics. Archive of Biochemistry and Bıophysics. 336: 1-9.

Tumbas, V.T., Cetkovic, G.S., Djilas, S.M., Canadanovic-Brunet, J.M., Vulic, J.J., Knez, Z., 2010. Antioxidant activity of mandarin (Citrus reticulata) peel. Biblid., 40: 195–203.

Turhan, S., Üstün, N.Ş., 2006. Doğal antioksidanlar ve gıdalarda kullanımı. Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, 2006, Bolu.

Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M., 2006. Turunçgil kabuk yağlarının elde edilmesi ve gıda endüstrisinde kullanımı. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3:71-77.

Vieira, F. G. K., Borges, G. S. C., Copetti, C., Gonzaga, L. V., Nunes, E. C., Fett, R., 2009. Activity and contents of polyphenolic antioxidants in the whole fruit, flesh and peel of three apple cultivars. Archivos Latinoamericanos De Nutricion, 59(1):101-106.

Wang, Y.C., Chuang, Y.C., Hsu, H.W., 2008. The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. Food Chem., 106: 277–284.

Waszkowiak, K., Swigło, A.G., 2016. Binary ethanol–water solvents affect phenolic profile and antioxidant capacity of flaxseed extracts. Eur Food Res Technol., 242:777-786.

Wilkins, M.R., Widmer, W.W., Grohmann, K., 2007. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by Saccharomyces cerevisiae to produce ethanol. Process Biochemistry 42: 1614–1619.

Wolfe, K., Wu, X., Liu, R.H., 2003. Antioxidant Activity of Apple Peels. J. Agric. Food Chem., 51: 609-614.

Wong Y.S., Sia C.H., Khoo H.E., Ang Y.K., Chang S.K., Yim H.S., 2014. Influence of extraction conditions on antioxidant properties of passion fruit (Passiflora edulis) peel. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment, 13(3): 257-265.

Yapo, B. M., 2009. Biochemical Characteristics and Gelling Capacity of Pectin from Yellow Passion Fruit Rind as Affected by Acid Extractant Nature. J. Agric. Food Chem., 57: 1572–1578.