ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Erdal AĞÇAM

HİDROSTATİK BASINÇ, ULTRASONİKASYON, ENZİMASYON ve ISITMA YÖNTEMLERİNİN SİYAH HAVUÇ POSASINDAN ANTOSİYANİNLERİN GERİ KAZANIMI ve KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2017

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROSTATİK BASINÇ, ULTRASONİKASYON, ENZİMASYON ve ISITMA YÖNTEMLERİNİN SİYAH HAVUÇ POSASINDAN ANTOSİYANİNLERİN GERİ KAZANIMI ve KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Erdal AĞÇAM

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 05/09/2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

……	……..	……..
Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ	Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU	Prof. Dr. Hüseyin AKILLI
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
…….	…….	
Prof. Dr. Medeni MASKAN	Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK	
ÜYE	ÜYE	

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi ve TÜBİTAK-BİDEB Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: ZF2014D1

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

HİDROSTATİK BASINÇ, ULTRASONİKASYON, ENZİMASYON ve ISITMA YÖNTEMLERİNİN SİYAH HAVUÇ POSASINDAN ANTOSİYANİNLERİN GERİ KAZANIMI ve KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Erdal AĞÇAM

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
Yıl: 2017, Sayfa: 634
Jüri : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Prof. Dr. Hüseyin AKILLI
: Prof. Dr. Medeni MASKAN
: Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK

Bu çalışmada, cevap yüzey yöntemi kullanılarak siyah havuç posası antosiyaninlerinin ve diğer biyoaktif bileşenlerinin geri kazanımı yüksek basınç, ultrasonikasyon, enzimasyon ve ısıtma yöntemlerinin koşulları için optimize edilmiştir. Bunun için antosiyanin analizlerinin yanı sıra önemli kalite analizleri de dahil toplamda 20 farklı bağımlı parametre matematiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen matematik modellerin validasyonu gerçekleştirilmiş ve hata düzeyleri % 10'un altında tespit edilmiştir. Meyve suyu artığı olan siyah havuç posasında yüksek miktarda ve beş farklı antosiyanin bileşen belirlenmiştir. Yüksek basınç, ultrasonikasyon, enzimasyon ve ısıtma koşulları için sırasıyla; basınç-sıcaklık-süre; ultrasound enerji yoğunluğu-sıcaklık; enzim konsantrasyonu-sıcaklık-süre ve sıcaklık-süre bağımsız değişkenleri araştırılmış ve optimum işlem koşulları sırasıyla; 50.0MPa-68.3^{o}C-0.6dakika; 219.7J/g-50^{o}C; 457.7mL/ton-54.0^{o}C-36.4dakika ve 64.2 ^{o}C-21.2dakika olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullar için ön görülen verimlilik düzeyleri antosiyanin bileşenler, toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde cinsinden sırasıyla; yüksek basınç için %56.8-%64.5-%45.1, termosonikasyon için %29.6-%37.2-%15.5, enzimasyon için %93.27-%78.5-%42.4 ve ısıtma için %79.3-%78.8-%55.3 olarak hesaplanmıştır. Siyah havuç posası ekstraktlarının kalite parametreleri de dikkate alındığında yöntemlerin sıralaması enzimasyon-yüksek basınç- termosonikasyon- ısıtma şeklinde olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Siyah havuç posası, cevap yüzey yöntemi ve optimizasyon, antosiyanin ekstraksiyonu, yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon, ısıtma

ABSTRACT

PhD THESIS

EFFECTS of HYDROSTATIC PRESSURE, ULTRASONICATION, EZYMATION and HEATING TREATMENTS on RECOVERY and QUALITY of ANTHOCYANINS from BLACK CARROT POMACE

Erdal AĞÇAM

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
Year: 2017, Pages: 634
Jury : Assoc. Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Prof. Dr. Hüseyin AKILLI
: Prof. Dr. Medeni MASKAN
: Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK

In this study, anthocyanins and other bioactive compounds of black carrot pomace were optimized by using response surface methodology for high pressure, ultrasonication, enzymation and heating conditions. In order to achieve that aim, anthocyanin analyzes as well as including important quality analyzes which are totally 20 dependent parameters were mathematically modeled. The validation studies of obtained mathematic models were carried out and error levels were determined below % 10. In the black carrot pomace which is waste of fruit juice was detected five different anthocyanin compounds with high amounts. Pressure-temperature-time; ultrasound energy density-temperature; enzyme concentration-temperature-time and temperature-time were studied as independent variables for high pressure, ultrasonication, enzymation and heating conditions, respectively and optimum processing conditions were calculated as 50.0MPa-68.3^{o}C-0.6min; 219.7J/g-50^{o}C; 457.7mL/ton-54.0^{o}C-36.4min and 64.2 ^{o}C-21.2min, respectively. For the optimum conditions, the predicted yield levels in terms of anthocyanin compounds, total monomeric anthocyanin and total phenolic were respectively calculated as %56.8-%64.5-%45.1 for high pressure, %29.6-%37.2-%15.5 for thermosonication, %93.27-%78.5-%42.4 for enzymation and %79.%78.8-%55.3 for heating. When the quality parameters of black carrot pomace extracts are also taken into consideration, order of extraction assistance techniques are ranked as enzymation-high pressure- thermosonication-heating.

Key Words: Black carrot pomace, response surface methodology and optimization, anthocyanin extraction, high pressure, thermosonication, ezymation, heating

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmanın amacı; ülkemizde yetiştiriciliği yapılan ve meyve-sebze suyu işleme sanayimizde yoğun işlenen siyah havucun artan posasından antosiyaninlerin geri kazanımı için yüksek basınç, ultrasonikasyon, enzimasyon ve ısıtma yöntemlerinin etkinliğini belirlemektir. Ayrıca bu yöntemlerle elde edilen ekstraktların pH, toplam asitlik, toplam kuru madde, toplam fenolik, toplam monomerik antosiyanin ve antosiyanin bileşenleri, renk, antosiyanin parçalanma ölçütleri ve antioksidan aktivite gibi önemli olan kalite parametreleri cevap yüzey yöntemi ile matematiksel olarak modellenmiş, yöntemlere ilişkin ekstraksiyon koşulları optimize edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yüksek basınç destekli ekstraksiyon için optimum koşullar 50.0 MPa, 68.3 ^{o}C ve 0.6 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda işlem görmüş siyah havuç posasından elde edilen ekstraktlarda, titrasyon asitliği (TA) değerlerinin kontrole göre % 18.91 ve toplam kuru madde (TKM) değerlerinin % 28.82 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için yüksek basınç koşullarında elde edilen verimlilik % -13.80-93.71 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 93.71 ile S3KGGS için elde edileceği tespit edilmiştir. S3KGG geri kazanımı optimum yüksek basınç koşullarında kontrole göre % 13.80 düzeyinde daha az belirlenecektir. Toplam monomerik antosiyanin (TMA) ve toplam fenolik (TF) için verimlilik değerleri sırasıyla, % 64.51 ve % 45.06 olarak hesaplanmıştır. Ekstraktlar için bir diğer önemli kalite kriteri olan antioksidan aktivite (AA) değeri için kontrol örneğine göre % 20.23 düzeyinde artma gerçekleşecektir. pH değerinin % 0.37 ile azalacağı öngörülmektedir. Renk değerlerinin kontrole göre % 2.45-17.95 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 17.95 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinin değişimine bakıldığında ise % 9.73-86.45 gibi geniş bir aralıkta artacaktır. Parçalanma ölçütlerinden en büyük artış % 86.45 ile renk yoğunluğu (RY) için hesaplanmıştır.

Termosonikasyon destekli ekstraksiyon için optimum koşullar 219.7 J/g ve 50 ^{o}C olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda işlem görmüş siyah havuç posasından elde edilen esktraktlarda, TA değerlerinin kontrole göre % 21.64 ve TKM değerlerinin % 11.32 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için termosonikasyon koşullarında elde edilen verimlilik % 23.89-37.79 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 37.79 ile S3KG için elde edileceği tespit edilmiştir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 37.20 ve % 15.48 olarak hesaplanmıştır. AA değeri için kontrol örneğine göre % 3.56 düzeyinde artma gerçekleşeceği ve pH değerinin % 1.26 ile azalacağı öngörülmektedir. Renk değerlerinin kontrole göre % 11.42-25.16 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 25.16 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinden RY ve polimerik renk (PR) sırasıyla, % 28.83 ve % 18.56 düzeyinde artacakken polimerik renk oranı (PRO) değeri için % 8.59 düzeyinde bir azalış gerçekleşeceği tespit edilmiştir.

Enzim destekli ekstraksiyon için optimum koşullar 54.0 ^{o}C, 457.7 mL/ton ve 36.4 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda işlem görmüş siyah havuç posasından elde edilen ekstraktlarda, TA değerlerinin kontrole göre % 29.53 ve TKM değerlerinin % 41.52 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için enzimasyon koşullarında elde edilen verimlilik % 54.71-234.81 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 234.81 ile S3KG için elde edileceği tespit edilmiştir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 78.49 ve % 42.36 olarak hesaplanmıştır. pH değerinin % 3.34 ile azalacağı öngörülmektedir. Ekstraktlar için bir diğer önemli kalite kriteri olan AA değeri için kontrol örneğine göre % 10.16 düzeyinde azalma gerçekleşecektir. Benzer durum renk parametrelerinin renk değerleri için de söz konusudur. Renk değerlerinin kontrole göre % 11.79-29.68 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 29.68 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinin değişimine

bakıldığında ise RY'nin % 81.33 gibi yüksek bir düzeyde artacakken PR ve PRO değerlerinin sırasıyla % 24.91 ve % 55.60 azalacağı tespit edilmiştir.

Isıtma destekli ekstraksiyon için optimum koşullar 64.2 ^{o}C ve 21.2 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu koşullarda ısıtılmış siyah havuç posasından elde edilen ekstraktlarda, TA değerlerinin kontrole göre % 22.77 ve TKM değerlerinin % 38.13 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için ısıtma koşullarında elde edilen verimlilik % 42.18-178.94 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 178.94 ile S3KG için elde edileceği tespit edilmiştir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 75.76 ve % 50.28 olarak hesaplanmıştır. Ekstraktların AA değeri için kontrol örneğine göre % 13.21 düzeyinde azalma model tarafından öngörülmektedir. Renk değerlerinin kontrole göre % 15.81-40.25 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 40.25 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinin değişimine bakıldığında ise hepsi için % 15.67-65.09 arasında artış olacağı tespit edilmiştir.

Yöntemlerin genel anlamda siyah havuç posası antosiyaninlerini geri kazanma yetkinlikleri enzimasyon>ısıtma>yüksek basınç>termosonikasyon şeklinde sıralanmıştır. Siyah havuç konsantresi ticaretinde parçalanma ölçütleri sık yapılan bir analiz olup ürüne uygulanan işlemlerin şiddeti ve depolama süresi hakkında fikir veren önemli parametrelerdir. Parçalanma ölçütleri de dikkate alındığında sıralama enzimasyon>yüksek basınç>termosonikasyon>ısıtma şeklinde olmuştur.

TEŞEKKÜR

Akademik hayatımın başladığı günden beri desteklerini hiç esirgemeyen, her daim yanımda olan, karşılaştığım bütün zorluklarda güler yüzü ve sabrı ile bana örnek olup yol gösteren, bu tezin oluşmasında büyük katkıları olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ'a,

Tezimin değerlendirmesini gerçekleştiren, sağladıkları büyük katkılarla tezimi daha güçlü kılan değerli tez jürisi Hocalarım olan; Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU, Prof. Dr. Hüseyin AKILLI, Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK ve Prof. Dr. Medeni MASKAN'a,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve emekli olana kadar tez çalışmama sağladığı katkılardan ötürü değerli Hocam Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU'na,

Bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, sağladıkları maddi ve manevi desteklerle her daim yanımda olan kıymetli AİLEM'e,

Tez çalışmam süresince yaşadığım her türlü zorluk ve sıkıntıya göğüs germemde hep yanımda olan kıymetli eşim SİBEL ile aramıza yeni katılan ve varlığı ile motivasyonumu hep diri tutan oğlum ERDEM'e,

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Süleyman POLAT, Arş. Gör. Burcu DÜNDAR ve Meyve-Sebze İşleme Teknolojisine mensup diğer dostlarıma,

Tez çalışmamın bir kısmını gerçekleştirmem için bana fırsat vererek laboratuvar imkanlarını sunan Ohio Devlet Üniversitesi (ABD) Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümünden Prof. Dr. V. M. (Bala) BALASUBRAMANIAM ve ekibine,

ABD'nin Ohio Devlet Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümünde yaptığım 12 aylık araştırma süresince beni 2214-A bursu ile destekleyerek mesleki farkındalığımın gelişmesinde büyük katkıları olan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığına,

Ohio Devlet Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümüne referans mektubu yazarak kabul edilmemi sağlayan ve her daim desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK'e,

Çalışma boyunca siyah havuç, siyah havuç posası ve enzim preparatlarını temin eden TARGID A.Ş.'ye ve deneyimlerini paylaşan teknik yönetimine,

Destek ve katkılarından dolayı; Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ XL
SİMGELER ve KISALTMALAR LII
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7
2.1. Siyah Havuç 7
2.1.1. Siyah Havuç Antosiyaninleri 9
2.2. Yüksek Basınç Destekli Ekstraksiyon 14
2.3. Ultrasound Destekli Ekstraksiyon 19
2.4. Enzim Destekli Ekstraksiyon 29
2.5. Isıtma Destekli Ekstraksiyon 42
3. MATERYAL ve METOT 45
3.1. Materyal 45
3.1.1. Siyah Havuç Posası 45
3.1.2. Enzim Preparatları 47
3.1.3. Analizlerde Kullanılan Kimyasallar 48
3.2. Metot 48
3.2.1. Siyah Havuç Posası Karışımının Hazırlanması 48
3.2.2. Siyah Havuç Posası Karışımının Yüksek Basınç Uygulamaları 49
3.2.3. Siyah Havuç Posası Karışımının Termosonikasyonu 52
3.2.4. Siyah Havuç Posası Karışımının Enzimasyonu 54

3.2.5. Siyah Havuç Posası Karışımının Isıtma Uygulamaları 56
3.2.6. Deneme Desenlerinin Belirlenmesi ve İstatistiki Analizi 58
3.2.6.1. Yüksek Basınç Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri..... 60
3.2.6.2. Termosonikasyon Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri..... 61
3.2.6.3. Enzimasyon Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri..... 62
3.2.6.4. Isıtma Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri..... 62
3.2.7. Modellerin Validasyonu..... 63
3.2.8. Ekstraktlara Uygulanan Analizler..... 64
3.2.8.1. Ekstraktların pH Analizi 65
3.2.8.2. Ekstraktların Titrasyon Asitliği (TA) Analizi..... 65
3.2.8.3. Ekstraktların Toplam Kuru Madde (TKM) Analizi 65
3.2.8.4. Ekstraktların Antosiyanin Bileşenlerinin Analizi..... 65
3.2.8.5. Ekstraktların Toplam Monomerik Antosiyanin (TMA) İçeriğinin Analizi..... 66
3.2.8.6. Ekstraktların Toplam Fenolik Madde (TF) Analizi 68
3.2.8.7. Ekstraktların Antioksidan Aktivite (AA) Analizi 69
3.2.8.8. Ekstraktların Renk Analizi 69
3.2.8.9. Ekstraktların Antosiyanin Parçalanma Ölçütlerinin Analizi 71
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... 75
4.1. Yüksek Basınç Uygulamalarının Bulguları 75
4.1.1. Yüksek Basınç Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi..... 75
4.1.2. Yüksek Basınç Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi 80
4.1.3. Yüksek Basınç Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi..... 85
4.1.4. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGG Üzerine Etkisi..... 90
4.1.5. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KG Üzerine Etkisi..... 96
4.1.6. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGS Üzerine Etkisi..... 103

4.1.7. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGF İçeriği Üzerine Etkisi 110
4.1.8. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGK İçeriği Üzerine Etkisi 115
4.1.9. Yüksek Basınç Uygulamalarının TMA İçeriği Üzerine Etkisi 121
4.1.10. Yüksek Basınç Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi 126
4.1.11. Yüksek basınç uygulamalarının AA üzerine etkisi 133
4.1.12. Yüksek Basınç Uygulamalarının L* Değeri Üzerine Etkisi 139
4.1.13. Yüksek Basınç Uygulamalarının a* Değeri Üzerine Etkisi 146
4.1.14. Yüksek Basınç Uygulamalarının b* Değeri Üzerine Etkisi 153
4.1.15. Yüksek Basınç Uygulamalarının C* Değeri Üzerine Etkisi 159
4.1.16. Yüksek Basınç Uygulamalarının Hue* Değeri Üzerine Etkisi 165
4.1.17. Yüksek Basınç Uygulamalarının ΔE* Değeri Üzerine Etkisi 171
4.1.18. Yüksek Basınç Uygulamalarının RY Değeri Üzerine Etkisi 177
4.1.19. Yüksek Basınç Uygulamalarının PR Değeri Üzerine Etkisi 184
4.1.20. Yüksek Basınç Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi 191
4.1.21. Yüksek Basınç Modellerinin Validasyonu 197
4.1.22. Yüksek Basınç Koşullarının Optimizasyonu 199
4.2. Termosonikasyon Uygulamalarının Bulguları 210
4.2.1. Termosonikasyon Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi 210
4.2.2. Termosonikasyon Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi 216
4.2.3. Termosonikasyon Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi 222
4.2.4. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGG İçeriği Üzerine Etkisi 229
4.2.5. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KG İçeriği Üzerine Etkisİ 234
4.2.6. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGS İçeriği Üzerine Etkisi 240

4.2.7. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGF İçeriği Üzerine Etkisi 246
4.2.8. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGK İçeriği Üzerine Etkisi 252
4.2.9. Termosonikasyon Uygulamalarının TMA İçeriği Üzerine Etkisi 259
4.2.10. Termosonikasyon Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi..... 266
4.2.11. Termosonikasyon Uygulamalarının AA Üzerine Etkisi..... 272
4.2.12. Termosonikasyon Uygulamalarının L* Değeri Üzerine Etkisi ... 278
4.2.13. Termosonikasyon Uygulamalarının a* Değeri Üzerine Etkisi.... 284
4.2.14. Termosonikasyon Uygulamalarının b* Değeri Üzerine Etkisi ... 289
4.2.15. Termosonikasyon Uygulamalarının C* Değeri Üzerine Etkisi... 295
4.2.16. Termosonikasyon Uygulamalarının Hue* Değeri Üzerine Etkisi 301
4.2.17. Termosonikasyon Uygulamalarının ΔE* Değeri Üzerine Etkisi 308
4.2.18. Termosonikasyon Uygulamalarının RY Üzerine Etkisi..... 313
4.2.19. Termosonikasyon Uygulamalarının PR Üzerine Etkisi 319
4.2.20. Termosonikasyon Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi..... 325
4.2.21. Termosonikasyon Modellerinin Validasyonu 331
4.2.22. Termosonikasyon Koşullarının Optimizasyonu 334
4.3. Enzimasyon Uygulamalarının Bulguları..... 343
4.3.1. Enzimasyon Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi 343
4.3.2. Enzimasyon Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi..... 350
4.3.3. Enzimasyon Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi 357
4.3.4. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGG Üzerine Etkisi 363
4.3.5. Enzimasyon Uygulamalarının S3KG Üzerine Etkisi 370
4.3.6. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGS Üzerine Etkisi 376

4.3.7. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGF Üzerine Etkisi 382
4.3.8. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGK Üzerine Etkisi 388
4.3.9. Enzimasyon Uygulamalarının TMA Üzerine Etkisi 394
4.3.10. Enzimasyon Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi 400
4.3.11. Enzimasyon Uygulamalarının AA Üzerine Etkisi 406
4.3.12. Enzimasyon Uygulamalarının L* Üzerine Etkisi..... 413
4.3.13. Enzimasyon Uygulamalarının a* Üzerine Etkisi 419
4.3.14. Enzimasyon Uygulamalarının b* Üzerine Etkisi 425
4.3.15. Enzimasyon Uygulamalarının C*Üzerine Etkisi 431
4.3.16. Enzimasyon Uygulamalarının Hue* Üzerine Etkisi..... 437
4.3.17. Enzimasyon Uygulamalarının ΔE* Üzerine Etkisi 443
4.3.18. Enzimasyon Uygulamalarının RY Üzerine Etkisi..... 449
4.3.19. Enzimasyon Uygulamalarının PR Üzerine Etkisi 455
4.3.20. Enzimasyon Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi 463
4.3.21. Enzimasyon Modellerinin Validasyonu 470
4.3.22. Enzimasyon Koşullarının Optimizasyonu..... 473
4.4. Isıtma Uygulamalarının Bulguları 480
4.4.1. Isıtma uygulamalarının pH üzerine etkisi 480
4.4.2. Isıtma uygulamalarının TA üzerine etkisi..... 482
4.4.3. Isıtma uygulamalarının TKM üzerine etkisi 487
4.4.4. Isıtma uygulamalarının S3KGG üzerine etkisi 492
4.4.5. Isıtma uygulamalarının S3KG üzerine etkisi 497
4.4.6. Isıtma uygulamalarının S3KGGS üzerine etkisi 502
4.4.7. Isıtma uygulamalarının S3KGGF üzerine etkisi 507
4.4.8. Isıtma uygulamalarının S3KGGK üzerine etkisi 512
4.4.9. Isıtma uygulamalarının TMA üzerine etkisi 517
4.4.10. Isıtma uygulamalarının TF üzerine etkisi..... 522
4.4.11. Isıtma uygulamalarının AA üzerine etkisi 527

4.4.12. Isıtma uygulamalarının L* değeri üzerine etkisi 532
4.4.13. Isıtma uygulamalarının a* değeri üzerine etkisi 537
4.4.14. Isıtma uygulamalarının b* değeri üzerine etkisi 542
4.4.15. Isıtma uygulamalarının C* değeri üzerine etkisi 547
4.4.16. Isıtma uygulamalarının Hue* değeri üzerine etkisi 552
4.4.17. Isıtma uygulamalarının ΔE* değeri üzerine etkisi 557
4.4.18. Isıtma uygulamalarının RY değeri üzerine etkisi 562
4.4.19. Isıtma uygulamalarının PR üzerine etkisi 568
4.4.20. Isıtma uygulamalarının PRO değeri üzerine etkisi 575
4.4.21. Isıtma Modellerinin Validasyonu 580
4.4.22. Isıtma koşullarının optimizasyonu 583
4.5. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Verimlilik Düzeylerinin Karşılaştırılması ... 590
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 599
KAYNAKLAR. 605
ÖZGEÇMİŞ..... 631
EKLER..... 632

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 2.1. Antosiyanidinlerin yapıları 10
Çizelge 2.2. Ultrasoundların endüstriyel amaçlı başlıca uygulamaları 21
Çizelge 2.3. Meyve suyu sanayisinde kullanılan temel enzimler 36
Çizelge 3.1. Yüksek basınç uygulamasının bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler 61
Çizelge 3.2. Termosonikasyonun bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler 61
Çizelge 3.3. Enzimasyonun bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler 62
Çizelge 3.4. Isıtma uygulamalarının bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler 63
Çizelge 3.5. Antosiyanin bileşenlerin analizinde mobil faz gradient akış programı 66
Çizelge 4.1. Yüksek basınç koşullarının pH değeri üzerine etkisi 75
Çizelge 4.2. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 76
Çizelge 4.3. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 77
Çizelge 4.4. Farklı yüksek basınç koşullarının TA değeri üzerine etkisi 80
Çizelge 4.5. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 81

Çizelge 4.6. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 82
Çizelge 4.7. Yüksek basınç koşullarının TKM değeri üzerine etkisi 85
Çizelge 4.8. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 86
Çizelge 4.9. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 87
Çizelge 4.10. Yüksek basınç koşullarının S3KGG içeriği üzerine etkisi 90
Çizelge 4.11. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 91
Çizelge 4.12. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 92
Çizelge 4.13. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 93
Çizelge 4.14. Yüksek basınç koşullarının S3KG içeriği üzerine etkisi 97
Çizelge 4.15. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 98
Çizelge 4.16. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 99

Çizelge 4.17. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 100
Çizelge 4.18. Yüksek basınç koşullarının S3KGGS içeriği üzerine etkisi..... 104
Çizelge 4.19. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 105
Çizelge 4.20. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 106
Çizelge 4.21. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriği için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 107
Çizelge 4.22. Yüksen basınç koşullarının S3KGGF içeriği üzerine etkisi..... 110
Çizelge 4.23. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 111
Çizelge 4.24. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları..... 112
Çizelge 4.25. Yüksek basınç koşullarının S3KGGK içeriği üzerine etkisi 116
Çizelge 4.26. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 117
Çizelge 4.27. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3GGK içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 118
Çizelge 4.28. Yüksek basınç koşullarının TMA içeriği üzerine etkisi..... 121

Çizelge 4.29. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 122
Çizelge 4.30. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının toplam monomerik antosiyanin içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 123
Çizelge 4.31. Yüksek basınç koşullarının TF içeriği üzerine etkisi 127
Çizelge 4.32. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 128
Çizelge 4.33. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 129
Çizelge 4.34. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için terimi azaltılmış 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 130
Çizelge 4.35. Yüksek basınç koşullarının AA değeri üzerine etkisi 133
Çizelge 4.36. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 134
Çizelge 4.37. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 135
Çizelge 4.38. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 136
Çizelge 4.39. Yüksek basınç koşullarının L* değeri üzerine etkisi..... 140

Çizelge 4.40. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 141
Çizelge 4.41. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 142
Çizelge 4.42. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 143
Çizelge 4.43. Yüksek basınç koşullarının a* değeri üzerine etkisi 147
Çizelge 4.44. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 148
Çizelge 4.45. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 149
Çizelge 4.46. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 150
Çizelge 4.47. Yüksek basınç koşullarının b* değeri üzerine etkisi 154
Çizelge 4.48. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 155
Çizelge 4.49. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 156
Çizelge 4.50. Yüksek basınç koşullarının C* değeri üzerine etkisi 159

Çizelge 4.51. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 160
Çizelge 4.52. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 161
Çizelge 4.53. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 162
Çizelge 4.54. Yüksek basınç koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi 166
Çizelge 4.55. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları..... 167
Çizelge 4.56. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 168
Çizelge 4.57. Yüksek basınç koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi 171
Çizelge 4.58. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 172
Çizelge 4.59. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 173
Çizelge 4.60. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 174
Çizelge 4.61. Yüksek basınç koşullarının RY değeri üzerine etkisi..... 178

Çizelge 4.62. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 179
Çizelge 4.63. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 180
Çizelge 4.64. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 181
Çizelge 4.65. Yüksek basınç koşullarının PR değeri üzerine etkisi 185
Çizelge 4.66. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 186
Çizelge 4.67. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 187
Çizelge 4.68. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 188
Çizelge 4.69. Yüksek basınç koşullarının PRO değeri üzerine etkisi 192
Çizelge 4.70. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 193
Çizelge 4.71. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 194
Çizelge 4.72. Yüksek basınç koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları 198

Çizelge 4.73. Yüksek basınç koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri 201
Çizelge 4.74. Yüksek basınç koşulları için hedefler doğrultusunda optimum çözümler ve istenebilirlik değerleri 202
Çizelge 4.75. Yüksek basınç uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması 204
Çizelge 4.76. Termosonikasyon koşullarının pH üzerine etkisi 210
Çizelge 4.77. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 211
Çizelge 4.78. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 212
Çizelge 4.79. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 213
Çizelge 4.80. Termosonikasyon koşullarının TA üzerine etkisi 216
Çizelge 4.81. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 217
Çizelge 4.82. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 218
Çizelge 4.83. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 219

Çizelge 4.84. Termosonikasyon koşullarının TKM üzerine etkisi 222
Çizelge 4.85. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 223
Çizelge 4.86. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 225
Çizelge 4.87. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 226
Çizelge 4.88. Termosonikasyon koşullarının S3KGG üzerine etkisi 229
Çizelge 4.89. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 230
Çizelge 4.90. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 231
Çizelge 4.91. Termosonikasyon koşullarının S3KG üzerine etkisi 234
Çizelge 4.92. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 235
Çizelge 4.93. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 236

Çizelge 4.94. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 237
Çizelge 4.95. Termosonikasyon koşullarının S3KGGS üzerine etkisi..... 240
Çizelge 4.96. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 241
Çizelge 4.97. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 242
Çizelge 4.98. Termosonikasyon koşullarının S3KGGF üzerine etkisi..... 246
Çizelge 4.99. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 248
Çizelge 4.100. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 249
Çizelge 4.101. Termosonikasyon koşullarının S3KGGK üzerine etkisi 253
Çizelge 4.102. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 254
Çizelge 4.103. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 255
Çizelge 4.104. Siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 256

Çizelge 4.105. Termosonikasyon koşullarının TMA üzerine etkisi 260
Çizelge 4.106. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 261
Çizelge 4.107. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 262
Çizelge 4.108. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 263
Çizelge 4.109. Termosonikasyon koşullarının TF üzerine etkisi 266
Çizelge 4.110. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 267
Çizelge 4.111. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 268
Çizelge 4.112. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 269
Çizelge 4.113. Termosonikasyon koşullarının AA üzerine etkisi 272
Çizelge 4.114. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 273

Çizelge 4.115. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 274
Çizelge 4.116. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 275
Çizelge 4.117. Termosonikasyon koşullarının L* değeri üzerine etkisi 278
Çizelge 4.118. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 279
Çizelge 4.119. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 281
Çizelge 4.120. Termosonikasyon koşullarının a* değeri üzerine etkisi 284
Çizelge 4.121. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 285
Çizelge 4.122. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* parametrelerin istatistik çıktıları değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış 286
Çizelge 4.123. Termosonikasyon koşullarının b* değeri üzerine etkisi 290
Çizelge 4.124. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 291
Çizelge 4.125. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 292

Çizelge 4.126. Termosonikasyon koşullarının C* değeri üzerine etkisi 295
Çizelge 4.127. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 296
Çizelge 4.128. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 298
Çizelge 4.129. Termosonikasyon koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi 301
Çizelge 4.130. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 302
Çizelge 4.131. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 303
Çizelge 4.132. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue*değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 304
Çizelge 4.133. Termosonikasyon koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi 308
Çizelge 4.134. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 309
Çizelge 4.135. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 310
Çizelge 4.136. Termosonikasyon koşullarının RY değeri üzerine etkisi 314

Çizelge 4.137. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 315
Çizelge 4.138. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 316
Çizelge 4.139. Termosonikasyon koşullarının PR değeri üzerine etkisi 319
Çizelge 4.140. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 320
Çizelge 4.141. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 321
Çizelge 4.142. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 322
Çizelge 4.143. Termosonikasyon koşullarının PRO değeri üzerine etkisi 326
Çizelge 4.144. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 328
Çizelge 4.145. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 328
Çizelge 4.146. Termosonikasyon koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları 332
Çizelge 4.147. Termosonikasyon koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri 335

Çizelge 4.148. Termosonikasyon koşulları için hedefler doğrultusunda optimum çözümler ve istenebilirlik değerleri 336
Çizelge 4.149. Termosonikasyon uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması 337
Çizelge 4.150. Farklı enzimasyon koşullarının pH değeri üzerine etkisi 344
Çizelge 4.151. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 345
Çizelge 4.152. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 346
Çizelge 4.153. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 347
Çizelge 4.154. Farklı enzimasyon koşullarının TA değeri üzerine etkisi..... 351
Çizelge 4.155. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 352
Çizelge 4.156. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 353
Çizelge 4.157. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç ekstraktlarının TA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 354
Çizelge 4.158. Farklı enzimasyon koşullarının TKM değeri üzerine etkisi 358
Çizelge 4.159. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 359

Çizelge 4.160. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 360
Çizelge 4.161. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGG içeriği üzerine etkisi.... 364
Çizelge 4.162. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 365
Çizelge 4.163. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 366
Çizelge 4.164. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için terimi azaltılmış 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 367
Çizelge 4.165. Farklı enzimasyon koşullarının S3KG içeriği üzerine etkisi..... 371
Çizelge 4.166. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 372
Çizelge 4.167. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 373
Çizelge 4.168. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGS içeriği üzerine etkisi.. 377
Çizelge 4.169. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 378
Çizelge 4.170. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 379
Çizelge 4.171. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGF içeriği üzerine etkisi.. 383

Çizelge 4.172. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 384
Çizelge 4.173. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 385
Çizelge 4.174. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGK içeriği üzerine etkisi. 389
Çizelge 4.175. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 390
Çizelge 4.176. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 391
Çizelge 4.177. Farklı enzimasyon koşullarının TMA içeriği üzerine etkisi..... 395
Çizelge 4.178. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 396
Çizelge 4.179. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 397
Çizelge 4.180. Farklı enzimasyon koşullarının TF içeriği üzerine etkisi..... 401
Çizelge 4.181. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 402
Çizelge 4.182. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları..... 403
Çizelge 4.183. Farklı enzimasyon koşullarının AA değeri üzerine etkisi..... 407

Çizelge 4.184. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 408
Çizelge 4.185. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 409
Çizelge 4.186. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 410
Çizelge 4.187. Farklı enzimasyon koşullarının L* değeri üzerine etkisi 414
Çizelge 4.188. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 415
Çizelge 4.189. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 416
Çizelge 4.190. Farklı enzimasyon koşullarının a* değeri üzerine etkisi 420
Çizelge 4.191. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının a* sonuçları değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test 421
Çizelge 4.192. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 422
Çizelge 4.193. Farklı enzimasyon koşullarının b* değeri üzerine etkisi 426
Çizelge 4.194. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin sonuçları 427

Çizelge 4.195. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının b* istatistik çıktıları 428
Çizelge 4.196. Farklı enzimasyon koşullarının C* değeri üzerine etkisi 432
Çizelge 4.197. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 433
Çizelge 4.198. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 434
Çizelge 4.199. Farklı enzimasyon koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi 438
Çizelge 4.200. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 439
Çizelge 4.201. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 440
Çizelge 4.202. Farklı enzimasyon koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi 444
Çizelge 4.203. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 445
Çizelge 4.204. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 446
Çizelge 4.205. Farklı enzimasyon koşullarının RY değeri üzerine etkisi 450
Çizelge 4.206. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 451

Çizelge 4.207. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 452
Çizelge 4.208. Farklı enzimasyon koşullarının PR değeri üzerine etkisi 456
Çizelge 4.209. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 457
Çizelge 4.210. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 458
Çizelge 4.211. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 459
Çizelge 4.212. Farklı enzimasyon koşullarının PRO değeri üzerine etkisi 463
Çizelge 4.213. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 464
Çizelge 4.214. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 466
Çizelge 4.215. Enzimasyon koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları 471
Çizelge 4.216. Enzimasyon koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri 474
Çizelge 4.217. Enzimasyonun optimum koşullarına ilişkin sonuçlarının kontrol değerleri ile karşılaştırılması 476
Çizelge 4.218. Farklı ısıtma koşullarının pH üzerine etkisi 480

Çizelge 4.219. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 481
Çizelge 4.220. Farklı ısıtma koşullarının TA değerleri üzerine etkisi..... 482
Çizelge 4.221. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 483
Çizelge 4.222. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları . 484
Çizelge 4.223. Farklı ısıtma koşullarının TKM değerleri üzerine etkisi 487
Çizelge 4.224. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 488
Çizelge 4.225. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 489
Çizelge 4.226. Farklı ısıtma koşullarının S3KGG üzerine etkisi 492
Çizelge 4.227. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 493
Çizelge 4.228. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 494
Çizelge 4.229. Farklı ısıtma koşullarının S3KG üzerine etkisi 497
Çizelge 4.230. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 498

Çizelge 4.231. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 499
Çizelge 4.232. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGS üzerine etkisi 502
Çizelge 4.233. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 503
Çizelge 4.234. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 504
Çizelge 4.235. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGF üzerine etkisi 507
Çizelge 4.236. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 508
Çizelge 4.237. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 509
Çizelge 4.238. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGK üzerine etkisi 512
Çizelge 4.239. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 513
Çizelge 4.240. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 514
Çizelge 4.241. Farklı ısıtma koşullarının TMA üzerine etkisi 517
Çizelge 4.242. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 518

Çizelge 4.243. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 519
Çizelge 4.244. Farklı ısıtma koşullarının TF üzerine etkisi 522
Çizelge 4.245. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 523
Çizelge 4.246. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 524
Çizelge 4.247. Farklı ısıtma koşullarının AA üzerine etkisi 527
Çizelge 4.248. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 528
Çizelge 4.249. Isılmış siyah havuç posası ekstraktlarının AA içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları . 534
Çizelge 4.250. Farklı ısıtma koşullarının L* üzerine etkisi..... 532
Çizelge 4.251. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 533
Çizelge 4.252. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 534
Çizelge 4.253. Farklı ısıtma koşullarının a* üzerine etkisi 537
Çizelge 4.254. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 538

Çizelge 4.255. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 539
Çizelge 4.256. Farklı ısıtma koşullarının b* üzerine etkisi 542
Çizelge 4.257. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 543
Çizelge 4.258. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 544
Çizelge 4.259. Farklı ısıtma koşullarının C* üzerine etkisi 547
Çizelge 4.260. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 548
Çizelge 4.261. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 549
Çizelge 4.262. Farklı ısıtma koşullarının Hue* üzerine etkisi 552
Çizelge 4.263. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 553
Çizelge 4.264. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 554
Çizelge 4.265. Farklı ısıtma koşullarının ΔE* üzerine etkisi 557
Çizelge 4.266. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 558

Çizelge 4.267. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 559
Çizelge 4.268. Farklı ısıtma koşullarının RY üzerine etkisi..... 562
Çizelge 4.269. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 563
Çizelge 4.270. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 564
Çizelge 4.271. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 565
Çizelge 4.272. Farklı ısıtma koşullarının PR üzerine etkisi 568
Çizelge 4.273. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 570
Çizelge 4.274. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 571
Çizelge 4.275. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 572
Çizelge 4.276. Farklı ısıtma koşullarının PRO üzerine etkisi 575
Çizelge 4.277. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları 576

Çizelge 4.278. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları 577
Çizelge 4.279. Isıtma koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon Çıktıları 581
Çizelge 4.280. Isıtma koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri 584
Çizelge 4.281. Isıtma uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması..... 586
Çizelge 4.282. Farklı ekstraksiyon yardımcı tekniklerin optimum koşullara göre hesaplanmış değişim oranlarının (%) karşılaştırması..... 592

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 2.1. Ham (sol) ve yüksek basınç uygulanmış (sağ) havuçların mikroskobik görüntüsü 19
Şekil 2.2. Kavitasyon kabarcıklarının oluşumu ve patlaması 22
Şekil 2.3. Katı faz sınırında kavitasyon olgusu 23
Şekil 2.4. Ultrasound destekli ekstraksiyonun prensipleri (S katı madde; A katı matriks; i ekstrakte edilmek istenen madde; B çözücü; M karışım; E ekstrakt; R kalıntı) 25
Şekil 2.5. Bitki hücresi ve hücre duvarının yapısı 30
Şekil 2.6. Bitki hücre duvarının şeması ve ayrıntılı gösterimi (Rodrigues, 2012) 31
Şekil 2.7. Pektin, selüloz ve hemiselülozun kimyasal yapısı 32
Şekil 2.8. Pektin molekülü ve dallı yapısı 33
Şekil 2.9. Pektolitik enzimler ve etki mekanizmaları 37
Şekil 3.1. Siyah havuç konsantresinin üretimi ve posanın elde edildiği aşamalar 46
Şekil 3.2. Siyah havuç posasının uygulama öncesi geçirildiği aşamaların görselleri 47
Şekil 3.3. Yüksek basınç uygulamalarının gerçekleştirildiği 5 L kapasiteli cihaz (Stansted Iso-Lab FPG11500, Stansted Fluid Power LTD, Stansted, Essex, UK) 50
Şekil 3.4. Yüksek basınç uygulamalarına ilişkin temsili basınç, sıcaklık ve süre ilişkisi grafiği (Deneme-3: 600 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10 dakika) 51
Şekil 3.5. Yüksek basınç uygulamalarına ilişkin ön hazırlık aşamalarının görselleri 52
Şekil 3.6. Ultrasound cihazının şematik gösterimi (1: ısıtmalı/soğutmalı su sirkülatörü, 2: ultrasound üretici, 3: sıcaklık ve enerji ölçer). 53

Şekil 3.7. Enzimasyon uygulamalarının gerçekleştirildiği deneme düzeneği 55
Şekil 3.8. Isıtma işlemi için kullanılmış ısı değiştirici düzenek (1: manyetik karıştırıcı; 2: peristaltik pompa; 3: suyu gömülü paslanmaz çelik ısı değiştirici; 4: soğutma sistemi). 56
Şekil 3.9. Siyah havuç posası karışımının ısı değiştiricide kalış süresi ile pompa deviri arasındaki ilişki 57
Şekil 3.10. Siyah havuç posası ekstraktlarının analizine ilişkin bir görsel 64
Şekil 3.11. Sabit bir L* değerinde a* ve b* renk değerlerinin trigonometrik düzlemi 70
Şekil 3.12. Ekstraktların antosiyanin parçalanma ölçütleri için uygulanan analiz aşamaları 73
Şekil 4.1. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) pH değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 350 MPa için) 79
Şekil 4.2. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 350 MPa için) 84
Şekil 4.3. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 400 MPa için) 89
Şekil 4.4. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) S3KGG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 60 ^{o}C için, C: P = 540 MPa için) 95

Şekil 4.5. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) S3KG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 200 MPa için) 102
Şekil 4.6. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) S3KGGS içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 200 MPa için) 109
Şekil 4.7. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) S3KGGF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t = 7.5 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 350 MPa için) 114
Şekil 4.8. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) S3KGGK içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t = 6 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 175 MPa için) 120
Şekil 4.9. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) TMA içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t = 5 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 200 MPa için) 125
Şekil 4.10. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) TF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 400 MPa için) 132
Şekil 4.11. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) AA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 75 ^{o}C için, C: P = 425 MPa için) 138

Şekil 4.12. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) L* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 40 ^{o}C için, C: P = 450 MPa için) 145
Şekil 4.13. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 400 MPa için) 152
Şekil 4.14. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) b* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =7.5 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 425 MPa için) 158
Şekil 4.15. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) C* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =15 dakika için, B: T = 75 ^{o}C için, C: P = 425 MPa için) 164
Şekil 4.16. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) Hue* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t = 10 dakika için, B: T = 65 ^{o}C için, C: P = 425 MPa için) 170
Şekil 4.17. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) ΔE* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =7 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 450 MPa için) 176
Şekil 4.18. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) RY değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =6 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 150 MPa için) 183

Şekil 4.19. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) PR değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =10 dakika için, B: T = 70 ^{o}C için, C: P = 350 MPa için) 190
Şekil 4.20. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), yüksek basınç (P) ve sürenin (t) PRO değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =13 dakika için, B: T = 75 ^{o}C için, C: P = 450 MPa için) 196
Şekil 4.21. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) pH değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 215
Şekil 4.22. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) TA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 221
Şekil 4.23. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) TKM değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 228
Şekil 4.24. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) S3KGG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 233
Şekil 4.25. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) S3KG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 239
Şekil 4.26. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 245

Şekil 4.27. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) S3KGGF içerikleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi 251
Şekil 4.28. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) S3KGGK içerikleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi 258
Şekil 4.29. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) TMA içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 265
Şekil 4.30. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) toplam fenolik içerikleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi..... 271
Şekil 4.31. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) AA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (b) grafiksel gösterimi..... 276
Şekil 4.32. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) L* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 283
Şekil 4.33. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) a* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi 288
Şekil 4.34. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) b* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 294
Şekil 4.35. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 300

Şekil 4.36. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi 307
Şekil 4.37. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) ΔE* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi 312
Şekil 4.38. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) RY değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 318
Şekil 4.39. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) PR değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 324
Şekil 4.40. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (E) PRO değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 330
Şekil 4.41. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) pH değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =35 dakika, B: K = 190 mL/ton, C: T = 38 ^{o}C için) 349
Şekil 4.42. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =90 dakika, B: K = 380 mL/ton, C: T = 50 ^{o}C için) 356
Şekil 4.43. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) TKM değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =60 dakika, B: K = 250 mL/ton, C: T = 42 ^{o}C için) 362

Şekil 4.44. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) S3KGG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =55 dakika, B: K = 375 mL/ton, C: T = 41 ^{o}C için) 369
Şekil 4.45. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) S3KG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =65 dakika, B: K = 275 mL/ton, C: T = 45 ^{o}C için) 375
Şekil 4.46. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) S3KGGS içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =50 dakika, B: K = 175 mL/ton, C: T = 42 ^{o}C için) 381
Şekil 4.47. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) S3KGGF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =60 dakika, B: K = 325 mL/ton, C: T = 43 ^{o}C için) 387
Şekil 4.48. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) S3KGGK içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =60 dakika, B: K = 250 mL/ton, C: T = 42 ^{o}C için) 393
Şekil 4.49. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) TMA içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =65 dakika, B: K = 275 mL/ton, C: T = 44 ^{o}C için) 399
Şekil 4.50. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) TF değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =65 dakika, B: K = 250 mL/ton, C: T = 44 ^{o}C için) 405

Şekil 4.51. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) AA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =50 dakika, B: K = 250 mL/ton, C: T = 32 ^{o}C için)..... 412
Şekil 4.52. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) L* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =90 dakika, B: K = 335 mL/ton, C: T = 35 ^{o}C için)..... 418
Şekil 4.53. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim (K) ve sürenin (t) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =60 dakika, B: K = 350 mL/ton, C: T = 30 ^{o}C için)..... 424
Şekil 4.54. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim (K) ve sürenin (t) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =70 dakika, B: K = 310 mL/ton, C: T = 37 ^{o}C için)..... 430
Şekil 4.55. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) C* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =70 dakika, B: K = 330 mL/ton, C: T = 37 ^{o}C için)..... 436
Şekil 4.56. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) Hue* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =35 dakika, B: K = 300 mL/ton, C: T = 36 ^{o}C için)..... 442
Şekil 4.57. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) ΔE* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =80 dakika, B: K = 250 mL/ton, C: T = 40 ^{o}C için)..... 448

Şekil 4.58. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) RY değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =40 dakika, B: K = 200 mL/ton, C: T = 40 ^{o}C için)..... 454
Şekil 4.59. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) PR değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =30 dakika, B: K = 200 mL/ton, C: T = 34 ^{o}C için)..... 462
Şekil 4.60. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T), enzim konsantrasyonu (K) ve sürenin (t) PRO değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: t =50 dakika, B: K = 200 mL/ton, C: T = 30 ^{o}C için)..... 469
Şekil 4.61. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) TA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 486
Şekil 4.62. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) TKM değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 491
Şekil 4.63. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KGG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 496
Şekil 4.64. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 501
Şekil 4.65. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi..... 506

Şekil 4.66. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KGGF içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 511
Şekil 4.67. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KGGK içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 516
Şekil 4.68. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) TMA içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 521
Şekil 4.69. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) TF içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 526
Şekil 4.70. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 531
Şekil 4.71. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) L* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 536
Şekil 4.72. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) a* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 541
Şekil 4.73. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) b* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 546
Şekil 4.74. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 551

Şekil 4.75. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) Hue* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 556
Şekil 4.76. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) ΔE* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 561
Şekil 4.77. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) RY değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 567
Şekil 4.78. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) PR değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 574
Şekil 4.79. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (T) ve sürenin (t) PRO değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi 579

SİMGELER ve KISALTMALAR

μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
2FI	İkili faktör etkileşim matematik modeli
A	Absorbans
AA	Antioksidan aktivite (%)
A_K	Kontrolün absorbans değeri
$A_Ö$	Örneğin absorbans değeri
CYY	Cevap yüzey yöntemi
d	Optimizasyon çalışmasına dahil edilen cevapların bireysel istenebilirlik değeri
D	Optimizasyon çalışmasına dahil edilen tüm cevapların genel istenebilirlik değeri
d/d	Birim dakikadaki devir
*DPPH**	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
E	Ultrasound enerji yoğunluğu (J/g)
F	Titrasyon çözeltisinin faktörü
g	Gram
GA	Güven aralığı
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
K	Enzim konsantrasyonu (mL/ton)
L	Litre
M	Posa karışımı miktarı (g)
m	Optimizasyon çalışmasına dahil edilen cevapların sayısı
$m_{eş}$	Milieşdeğer gram sayısı
mg	Miligram
MKT	Merkezi kompozit tasarım

mL	Mililitre
mm	Milimetre
ε	Molar absorpsiyon katsayısı
MW	Antosiyanin bileşenin molekül ağırlığı
n	Faktör sayısı
N	Titrasyon çözeltisinin normalitesi
nm	Nanometre
P	Basınç (MPa)
PR	Polimerik renk
PRO	Polimerik renk oranı (%)
PTFE	Politetrafloroetilen
P_u	Ultrasound uygulamalarında kullanılan elektriksel güç (W)
RY	Renk yoğunluğu
S	Titrasyon çözeltisinin sarfiyatı (mL)
S3KG	Siyanidin-3-ksilozil-galaktozit
S3KGG	Siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit
S3KGGF	Siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asit
S3KGGK	Siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-kumarik asit
S3KGGS	Siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-sinapik asit
SD	Serbestlik derecesi
SF	Seyreltme faktörü
T	Sıcaklık (^{o}C)
t	Süre (dakika veya saniye)
TA	Titrasyon asitliği (g/L)
TF	Toplam fenolik (mg/L)
TKHKT	Tahmini kalıntı hata kareleri toplamı
TKM	Toplam kuru madde (%)
TMA	Toplam monomerik antosiyanin (mg/L)

UEY	Ultrasound enerji yoğunluğu (J/g)
V	Titrasyonda kullanılan örneğin hacmi (mL)
V_1, V_2, V_3	Validasyon deneyleri
X_i, X_j	Bağımsız değişkenler
$Y_{kontrol}$	Siyah havuç posası karışımından elde edilen ekstraktın söz konusu bağımlı değişken için analiz sonucu
Y_{model}	Optimum koşullar için bağımlı değişkenin aldığı değeri
Y	Bağımlı değişken
$Y_{deneysel}$	Bağımlı değişkenin deneysel değeri
$Y_{tahmini}$	Bağımlı değişkenin tahmini değeri
β_o, β_i, β_{ij}, β_{ii}	Terim katsayıları
λ_{maks}	En yüksek absorbansın dalga boyu
l	Spektrofotometre küvetinin ışın yolu mesafesi (cm)

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun artmasına paralel olarak daha fazla doğal kaynak ihtiyacı doğarken bir taraftan da yüksek miktarlarda artık üretilmektedir. Yeni teknolojilerin gelişmesi ile birlikte bu artıkların geri dönüşümü daha mümkün hale gelmiştir (Butz ve Tauher 2002; Corrales ve ark, 2008). Örneğin; bazı meyvelerin işlenmesi sırasında artıkları oluşturan perikarp ve tohumlarda yüksek miktarlarda antosiyaninler, flavonoidler, fenolik asitler, hidrolize edilebilir tanenler ve polisakkaritler bulunmaktadır (Lee ve Wicker, 1990; Sarni-Manchado ve ark, 2000; Zhang ve ark, 2000; Jiang ve ark, 2006; Yang ve ark, 2006; Prasad ve ark, 2009a; 2010). Bu artıkların yapısında taşıdıkları bileşenlerden ötürü antibakteriyel, antiviral, antioksidan, anti-inflamatuar ve antikansorejen özellikler taşıdığı rapor edilmektedir (Namiki, 1990; Halliwell, 2007; Prasad ve ark, 2009b; Sun ve ark, 2010). Sonuç olarak bu maddelerin ilaç üretiminde, metalürji ve gıda endüstrisi alanında kullanımları yüksek potansiyel sergilemektedir.

Birçok sektör ile yakın ilişkili olması ve çeşitli teknik ve teknolojilerin uygulama alanı olması nedeni ile gıda sanayisinde, hammadde kaynaklarındaki düşüş, mevcut hammadde kaynaklarının daha verimli kullanılmasını zorunlu kılmış; tüketici ihtiyaç ve taleplerinin değişmesi ise, gıda sanayisini daha yenilikçi olmaya ve ileri teknolojiler kullanmaya teşvik etmiştir. Ayrıca, başka alanlarda geliştirilen teknoloji ve tekniklerin gıda sanayisine uygulanması da her geçen gün artmaktadır. Dünya genelindeki sınırlı tarımsal kaynakların etkin kullanımının öneminin anlaşılması ile dikkatler bu kaynakları işleyen gıda sanayisine çevrilmiştir. Kaynakların etkin kullanımı için çeşitli tedbirler alınmasına rağmen hatırı sayılır düzeyde gıda artıkları oluşmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar, bu artıkların insan sağlığı açısından oldukça önemli olan biyoaktif bileşenleri yüksek miktarlarda içerdiğini ortaya koymuştur. Ancak zengin besin ve katma değeri yüksek potansiyele sahip bu artıklar hayvan yemi, gübre vb gibi katma değeri daha

düşük olan ürünlere işlenmektedir.

Son yıllarda tüketicilerin doğal veya doğala özdeş ürünlere olan talebi sadece son ürün olarak tüketilen gıdaların değil; aynı zamanda gıda hammaddesi, katkı maddesi veya renk maddelerinin de benzer özellikler taşımasını gerekli kılmaktadır. Dolayısıyla, doğal veya doğala özdeş olmanın yanısıra daha kaliteli, daha fazla ürün sağlayan alternatif teknolojiler ısıtma, ekstraksiyon ve muhafaza amacıyla popülerlik kazanmaktadır. Özellikle tazesine en yakın, minimum proses uygulamaları ile işlenmiş, katkısız ve sağlıklı gıdalara olan talep giderek artmaktadır.

Yüksek basınç ve ultrasound teknolojilerinde son yıllarda meydana gelen devrimsel gelişmeler bu teknolojilerin gıda sektöründe kullanımlarının önünü açmıştır. Bu teknolojiler gıda bilimcilerinin dikkatini çekmiş olup gıda bilimi literatürüne yansıyan son dönemdeki yenilikçi çalışmalara göre yakın gelecekte proses yardımcı teknolojiler olarak kullanılacağı vurgulanmaktadır. Gelecekte yüksek basınç ve ultrasound teknolojilerinin meyve-sebze işleme sektörünün ekstraksiyon verimliliğine katkısı büyük olacaktır. Bu sayede meyve ve sebzelerdeki fenolik, karotenoid, organik asitler vb biyoaktif maddelerin meyve-sebze sularına geçişi maksimum düzeyde olacak ve yüksek kalitede sağlıklı ürünlerin üretimi mümkün olacaktır.

Ülkemizin Konya Ereğli Bölgesinde yoğun yetiştiriciliği yapılmakta olan siyah havuç yapısında barındırmış olduğu önemli düzeydeki antosiyanin bileşenler, vitaminler, mineraller ve lif içeriği ile meyve-sebze suyu işleme sektörünün dikkatini çekmiştir. Siyah havucun adeta bir antosiyanin deposu olmasından ötürü işlenmesi ile elde edilen suyun doğrudan tüketilmesinin yanı sıra, gıda sektöründe doğal renk maddesi olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Siyah havuç suyu ve konsantresi süt, dondurma, reçel-marmelat, pasta, meyve-sebze suyu, alkollü içkiler, konserve vb gıda işleme kollarında doğal renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü havuç suyu ve konsantresi dünya

genelinde giderek artan bir eğilimle talep edilmekte ve ülkemiz adına artı değeri yüksek olan bu talebi karşılamak için meyve-sebze işleme sektörü yoğun bir şekilde çalışmaktadır.

Dünya genelinde en büyük havuç ve şalgam üreticisi 2014 yılında 17.31 milyon ton ile Çin'dir. Bunu Özbekistan (1.79 milyon ton), Rusya Federasyonu (1.66 milyon ton), Amerika Birleşik Devletleri (1.44 milyon ton), Ukrayna (891 bin ton) ve Polonya (823 bin ton) izlemektedir. Türkiye 2002 yılında (235 bin ton) dünya'da 19. sırada iken 2005 yılında üretimini 390.3 bin tona çıkararak 11. sıraya ve 2008 yılında 591.538 ton ile 9. sıraya yükselmiş ve son olarak 2014 yılında da 557.977 ton ile 10. sırada yer almıştır (FAO, 2017). FAO veri tabanına yansımayan fakat TÜİK veri tabanında bulunan üretim miktarlarına göre Türkiye'de 2017 yılında 554.736 ton havuç üretimi gerçekleştirilmiştir (TÜİK, 2017). Son 10 yıllık veriler dikkate alındığında, dünya üretim ortalaması sürekli artan bir eğilime sahip iken Türkiye için aynı zaman aralığında azalan ve artan bir durum söz konusudur. Türkiye'nin elde ettiği üretim 2012 yılında pik yaptıktan sonra bir gerileme sürecine girmiştir. Turuncu ve siyah havuç olmak üzere iki türü olan bu havuçların büyük bir kısmını turuncu havuç oluşturmaktadır.

Ülkemizde havucun konsantreye (65 ^{o}Briks) işleme verileri 2007 yılı itibari ile mevcut olup 2007 yılında konsantreye işlenen toplam havuç miktarı 30.6 bin ton, 2008'de 30.7 bin ton, 2009'da 12.3 bin tona düşmüş, 2010 yılında 24.6 bin ton ile tekrar artmıştır. 2009 ve 2010 yılında işlenen havuçların sırasıyla 9.0 ve 23.0 bin tonu siyah havuç olarak gerçekleşmiştir. Sektöre ilişkin 2010 yılında tutulan verilere göre havuç işlenen toplam meyve ve sebzenin % 3'ünü oluşturmaktadır. Ayrıca 2009 yılında 1.2 bin ton ve 2010 yılında 3.1 bin ton siyah havuç konsantresi (65 ^{o}Briks) üretimi yapılmıştır (MEYED, 2013).

Meyve-sebze suyu işleme sektörünün verileri baz alınarak yapılan hesaplamaya göre siyah havuçtan % 70 düzeyinde verim sağlanabilmektedir. Bu verimlilikten yola çıkılarak 2009 yılında yaklaşık 2.7 bin ton ve 2010 yılında

katlanarak 6.9 bin ton siyah havuç posasının işleme artığı olarak oluştuğu söylenebilir. Ayrıca bu posada başta antosiyaninler olmak üzere oldukça önemli düzeyde biyoaktif bileşen kalabilmektedir. Siyah havuç üretimi ve sektördeki konsantreye işleme hacmine bakıldığında dünya genelinde artan talebe orantılı olarak siyah havuç üretiminin ve işleme hacminin daha da artacağı görülmektedir. Siyah havucun konsantreye işleme hacmindeki artışa paralel olarak ticari değeri yüksek potansiyele sahip siyah havuç posası üretimi de artacaktır. Bu nedenle oluşacak bu posanın katma değeri daha yüksek ürünlere dönüşümü için gerekli tedbirlerin alınması kaçınılmaz olacaktır.

Siyah havuç suyu ve konsantresinin uluslararası ticaretinde en önemli faktör antosiyanin içeriğidir. Bu nedenle siyah havucun işlenmesi sırasında temel parametre antosiyaninlerin en yüksek düzeyde ekstraksiyonudur. Sektörün sahip olduğu mevcut teknolojik koşullarla gerçekleştirilen ekstraksiyonda havuç suyu posasında oldukça önemli düzeyde antosiyanin kalmaktadır. Siyah havuç suyu ve konsantresinin ticaretinde varlığı önemli bir unsur olan antosiyaninlerin posada kalması bu ürünlerin daha düşük bir bedelle satılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle siyah havuçtan antosiyaninlerin ekstraksiyonunun optimizasyonu ve alternatif teknolojilerin etkinliğinin araştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı; ülkemizde yetiştiriciliği yapılan ve meyve-sebze suyu işleme sanayimizde yoğun işlenen siyah havucun artan posasından antosiyaninlerin geri kazanımı için yüksek basınç, ultrasonikasyon, enzimasyon ve ısıtma yöntemlerinin etkinliğini belirlemektir. Ayrıca bu yöntemlerle elde edilen ekstraktların pH, toplam asitlik, toplam kuru madde, toplam fenolik, toplam monomerik antosiyanin ve antosiyanin bileşenleri, renk, antosiyanin parçalanma ölçütleri ve antioksidan aktivite gibi önemli olan kalite parametreleri araştırılmış ve karşılaştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamındaki hedefler;

- Antosiyanin ve diğer biyoaktif bileşenleri önemli düzeyde ihtiva eden

siyah havuç posasından; yüksek basınç, ultrasound, enzimasyon ve ısıtma tekniklerinin yardımı ile geri kazanmak ve bu tekniklerin uygunluk düzeylerini matematiksel modellerle ortaya koymak,

- Bahsi geçen tekniklerin etkin parametrelerini ve bu parametrelerin siyah havuç posası ortamında cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyonunu sağlamak,
- Bahsi geçen tekniklerin siyah havuç posası antosiyanin ve diğer kalite bileşenlerini geri kazanma yetkinlikleri ile kaliteye etkilerini belirlemek ve karşılaştırmaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Siyah Havuç

Apiaceae familyasından iki yıllık bir bitki olan havuç bilimsel olarak *Daucus carota* olarak isimlendirilir (Tangüler ve Erten, 2009; Just, 2004; Rodriguez-Sevilla ve ark, 1999) ve binlerce yıldan beri kültüre alınmıştır. Havuç, kökü sebze olarak kullanılan en önemli köksü sebze bitkilerinden biridir (Erten ve ark., 2008; Kammerer ve ark., 2004). Yenilebilen etli kökler birinci yıl, çiçek ve tohumları ise ikinci yılda yetişmektedir (Özen, 2008). Yaprakları çok parçalı, çiçekleri ise şemsiye biçiminde bir arada, küçük, beyaz ve sıktır. Siyah havucun, derin, yumuşak ve kumlu topraklarda daha iyi geliştiği bilinmektedir (İyiçınar, 2007). Antosiyanince zengin bir besin olan siyah havuç, az ışık, yüksek rutubet ve nispeten düşük sıcaklık şartlarında iyi bir gelişme göstermektedir. Optimum gelişim için 15-21°C sıcaklık aralığının en iyi olduğu bilinmektedir. Yine gelişme şartlarının, havucun rengi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalara göre, ilkbaharda yetiştirilen havuçların renklerinin sonbahar ve kışın yetiştirilenlere göre daha iyi ve gösterişli olduğu belirtilmektedir (Özen, 2008).

Botanik sınıflandırmaya göre havuç iki gruba ayrılmaktadır. Türkiye, Afganistan, Mısır, Pakistan ve Hindistanda geleneksel olarak yetiştirilen antosiyanin (doğuya ait) grup (*Daucus caruta* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) ve dünya genelinde yetiştirilen karoten (batıya ait) grup (*Daucus caruta* ssp. *sativus* var. *sativus*)'tur. Antosiyanin grubuna ait havuçlar mor antosiyanin pigmentlerine sahiptir (Tangüler ve Erten, 2009; Kammerer ve ark., 2004; Sethi, 1990; Pistrick, 2001). Karoten grupta ise havuçlar turuncu renkte pigmentlere sahiptir (Pistrick, 2001; Kammerer ve ark., 2004). Sıcak iklim ürünü olan siyah havuç, Türkiye'nin bazı bölgelerinde yıl boyunca yetiştirilmektedir (Canbaş, 1991; Tangüler ve Erten, 2009). Türkiye'nin en önemli üretim bölgesi İç Anadolu bölgesidir. Ereğli ilçesi (Konya) bu bölge genelinde en önemli üretim yeridir (İyiçınar, 2007). Günümüzde

doğal gıda renklendiricilerine talep artışı nedeniyle her geçen gün siyah havuç üretimi artmaktadır (Kammerer ve ark., 2004; Erten ve ark., 2008). Havuç, pişirme dışında çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. Kurutarak ve konserve edilerek de değerlendirilir (Sethi, 1990). Havuç, insanların tükettiği gıdalar arasında en yüksek karoten (örneğin, A vitamininin öncül bileşiği β-karoten ve α-karoten) içeriğine sahip olan sebzedir ve büyük miktarlarda tüketilmektedir. İnsan beslenmesinde A vitamininin büyük çoğunluğu havuç gibi sebzeler ve karotenin önemli miktarlarını içeren meyvelerden gelmektedir (Bao ve Chang, 1994; Kammerer ve ark., 2004). β-karoten siyah havuçlarda temel pigmenttir ve miktarı % 60-80'e kadar çıkabilir. Karotenoid pigmentlerinin çeşitli tipleri izole edilmiş ve tanımlanmıştır. Havuçların cazip kırmızı rengi likopenden kaynaklanmaktadır. Havuç çeşitlerinin rengi turuncu-sarı, sarı-pembe ve kırmızı-mor şeklinde değişiklik göstermektedir (Sethi, 1990). Havuçta, C vitamini, Tiamin (B1) ve Riboflavin (B2) gibi vitaminler (Erten ve ark., 2008; Rodriguez-Sevilla ve ark., 1999; Kammerer ve ark., 2004) ve ayrıca kalsiyum, fosfor, magnezyum, sodyum ve potasyum gibi mineraller de bulunmaktadır (Sethi, 1990). Siyah havuç'ta önemli miktarda (5.12-6.45 g/100g) şeker bulunmaktadır (Sethi, 1990; Canbaş ve Deryaoğlu, 1993). Türkiye'de yetiştirilen siyah havuçlarda temel çözünür şekerler olarak glikoz (1.10-5.60 g/100g), fruktoz, (1.0-4.36 g/100g) ve sükroz, (1.20-3.31 g/100g) bulunmaktadır (Erten ve Tangüler, 2010; Kammerer ve ark., 2004). Öte yandan, siyah havuçta 142.3-159.6 g/kg arasında kuru madde, 7.0-13.8 g/kg arasında protein, mineral maddelerden, demir (4-5 mg/kg), potasyum (1790-2220 mg/kg), fosfor (252-310 mg/kg), kalsiyum (478-650 mg/kg) ve sodyum (298-447 mg/kg) bulunmaktadır. Bununla beraber, havuçların bileşimi çeşit ve üretim koşullarına göre değişmektedir (Deryaoğlu, 1990). Ersus ve ark. (2004) yaptıkları bir çalışmada, siyah havuçta kuru madde miktarını taze ağırlık üzerinden 18.85 g/100 g olarak belirlemişler buna karşılık aynı havuç ile yapılan bir başka çalışmada, Ersus ve Yurdagel (2007) kuru madde miktarını taze ağırlık üzerinden 13.15 g/100 g olarak

belirlemişlerdir. Bu durumun farklı iklim koşulları ve hasat zamanından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

2.1.1. Siyah Havuç Antosiyaninleri

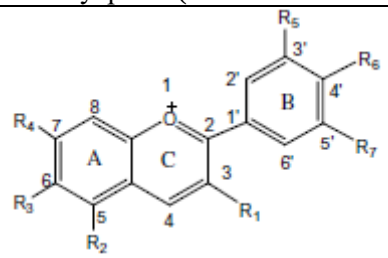
Antosiyaninler, en fazla renk maddelerinin olduğu gruptur. Meyve, sebze ve çiçeklerin kendilerine özgü, pembe, kırmızı, viole, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renklerini veren, suda çözünebilir nitelikteki doğal maddelerdir (Cemeroğlu ve ark., 2001; Türker ve ark., 2004). Antosiyaninlerin rengi, ortamın pH değeri ve SO_2 içeriğine göre değişim göstermektedir (Canbaş, 2006; Glories, 1999; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000). Antosiyanin pigmentleri, hücre sitoplâzmasında glikozit formunda bulunmaktadırlar. Antosiyaninler, kısmi bir hidrolize uğratılır ve glikozit bağı ile bağlanmış bileşik ayrılırsa geriye antosiyanidin kalır. Bu kısma aglikon da denmektedir. Diğer kısım, yani aglikona glikozit bağı ile bağlanmış unsur ise çeşitli şekerlerden birisidir. Buna göre antosiyanidinlerin şekerlerle esterleşmiş formuna, antosiyaninler denir (Cemeroğlu, 2009).

Antosiyanidinler (veya aglikonlar) oksijen içerikli heterosiklik halkasına (C) bağlı bir aromatik halka (A) ve ayrıca heterosiklik halkasına C-C bağı ile bağlı üçüncü bir aromatik halka (B) içerirler (Konczak ve Zhang, 2004). Antosiyanidinlere glukoz, galaktoz, romnoz, ksiloz ve arabinoz gibi şekerlerden biri veya ikisi birlikte bağlanmaktadır. Doğada 16 farklı antosiyanidine yukarda belirtilen şekerlerin bağlanması ile oluşan çok farklı renklerde antosiyanin bulunabilmektedir (Çizelge 2.1). Doğadaki çok sayıdaki antosiyaninden gıdalar açısından pelargonidin, siyanidin, delfinidin, peonidin, petunidin ve malvidin önem taşır.

Antosiyaninler, glikozit formundaki benzopirilum veya flavilyum tuzlarıdır. Antosiyaninlerde hidroksilasyon arttıkça renk maviye doğru dönerken; glikosillenme ve metillenme ise rengin kırmızıya dönmesine neden olur, örneğin mavi renk pelargonidinden delfinidine doğru artarken; kırmızı renk siyanidinden

peonidine doğru artar (Acar, 1998).

Çizelge 2.1. Antosiyanidinlerin yapıları (Castañeda-Ovando et al., 2009)



Antosiyanidin	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	Rengi
Pelargonidin	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Turuncu
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu-kırmızı
Delfinidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-kırmızı
Peonidin	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	H	Turuncu-kırmızı
Petunidin	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	OH	Mavi-kırmızı
Malvidin	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	OCH_3	Mavi-kırmızı

Antosiyanidinler, doğada serbest olarak bulunmazlar, her zaman bir şekerle esterleşmiş halde, yani antosiyanin halinde bulunurlar. Antosiyanin molekülüne bağlanan şeker molekülleri bazı istisnalar dışında daima 3. pozisyondaki karbon atomuna bağlanır (Cemeroğlu, 2009). Antosiyanidinlere yaygın olarak bağlanan şekerler, bulunuş sıklığına göre sırasıyla; glukoz, romnoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdur (Jackman ve ark., 1987). Daha az sıklıkla olmakla birlikte, bazen antosiyanidinlere bu monosakkaritlerden oluşan di- veya trisakkaritler de glikozit bağı ile bağlanmaktadırlar. Antosiyanidin glikozitlerinin doğada en yaygın olanı 3-glikozitler olup, bu glikozit formu 3,5-diglikozitlerden yaklaşık 2.5 kat daha fazla bulunmaktadır (Kırca, 2004). Antosiyaninlerin yapısında, şekerler dışında bazen üçüncü bir bileşen de yer almaktadır. Bunlar çoğunlukla fenolik asitlerden bir ya da birkaçı (*p*-kumarik, ferulik, kafeik, sinapik, gallik veya *p*-hidroksibenzoik asit) ya

da daha az sıklıkla olmakla birlikte organik asitlerden (malonik, okzalik, malik, süksinik veya asetik asit) birisidir. Bu asitler 3. karbon atomundaki şeker molekülünün çoğunlukla 6–OH ya da daha az sıklıkla 4–OH grubuna açillenerek bağlanmıştır (Guisti ve Wrolstad, 2003).

Antosiyaninlerin rengi ortamın pH değerine bağlı olarak bir indikatör gibi değişim gösterirler. Düşük pH değerlerinde mor-kırmızı, daha yüksek pH değerlerinde ise yeşil-mavi bir renk alırlar (Acar, 1998). Hidroksil grupları ve metoksil gruplarının antosiyaninlerin rengi üzerine önemli derecede etki eder (Turfan, 2008). Antosiyanin molekülündeki hidroksil grubu (-OH) sayısı arttıkça renk pembeden maviye doğru dönmekte, metoksil grubu (-OCH3) sayısındaki artış kırmızı tonun güçlenmesine neden olmaktadır (İstanbullu, 2007; Saldamlı ve Sağlam, 1998). Hidroksil ve metoksil gruplarının sayısına göre antosiyaninlerin renginde gözlenen bu değişim, stabiliteyi de etkilemektedir. Nitekim moleküldeki metoksil ve özellikle de açil gruplarının artması antosiyaninlerin stabilitesini artırmaktadır (Turfan, 2008; Mazza ve Miniati, 1993).

Antosiyanin içeren meyve ve sebze ürünlerinin rengi, çeşitli etkenlerle antosiyaninlerin parçalanması sonucu değişmektedir. Bu hususta sıcaklık askorbik asit, şekerler ve parçalanma ürünleri, hatta enzimler, oksijen, ışık gibi birçok faktör rol oynamaktadır (Özkan, 2002). Antosiyaninlerin renkleri moleküler yapılarına ve bulundukları ortamın pH derecesine göre değişim göstermektedir. Örneğin hidroksil gruplarının sayısı arttıkça renk pembeden maviye dönüşür. Metoksil gruplar ise bu dönüşümü tersine çevirir. Asidik sulu çözeltide kırmızı renge sahip olan bu renk maddeleri pH>4.5 olduğunda tamamen renksizleşirken, pH=5 ve üzerinde mavi renk alırlar (Guisti ve Wrolstad, 2001). Bu maddelerin renklendirici olarak kullanımında gıdanın ve ürünün pH<3.5 değerinde olması gerekmektedir. Antosiyaninler düşük pH da kararlıdırlar ve etkin bir kırmızı renk oluştururlar (Çalımlı, 2003).

Antosiyaninler siyah havuçta yüksek miktarda bulunmaktadır (Kammerer

ve ark., 2003; Narayan ve Venkataraman, 2000). Öte yandan, siyah havuçlar doğal gıda renk maddelerinin en önemli kaynaklarından biri olarak değerlendirilmeleri yanında (Canbaş, 1985; 1991) sebze suyu ve turşu üretiminde de kullanılmaktadırlar (Canbaş, 1991). Siyah havuçta iki tane açillenmemiş ve 3 tane açillenmiş siyanidin türevleri bulunmaktadır (Türker ve ark., 2004). Siyah havuçta bulunan temel antosiyanin bileşikleri (açilsiz antosiyaninler) siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit ve siyanidin-3-ksilozil-galaktozit, (açilli antosiyaninler) sinapik, ferulik ve kumarik asitlerle açillenmiş siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit'lerdir (Kammerer ve ark., 2004; İstanbullu, 2007; Türker ve ark., 2007). Açillenmiş antosiyaninler 4, 25 ve 40°C'de 90 günlük depolamada açillenmemiş olanlara göre daha dayanıklı oldukları rapor edilmiştir (Türker ve ark., 2004).

Siyah havucun antosiyanin içeriği üzerine durultma ve pastörizasyonun (90 ^{o}C, 15 dakika) etkisi araştırılmıştır. Taze siyah havuç suyunun suda çözünür kuru maddesi (SÇKM), pH, toplam asitliği ve antosiyanin içeriği sırasıyla % 10.98, 6.0, 0.53 mg/100mL ve 488 mg/L olarak tespit edilmiştir. Taze havuç suyu antosiyaninlerinin stabilitesini sağlamak için pH 4.3'e %50'lik sitrik asit çözeltisi ile ayarlanmıştır. Pastörizasyon işlemi sonrası siyah havuç suyunun SÇKM (%11.02) ve toplam asitlik değerleri artarken (0.62 mg/100mL), antosiyanin içeriği (451 mg/L) azalmıştır. Siyah havuç suyuna uygulanan depektinizasyon (523 mg/L) ve bentonit (658 mg/L) uygulamaları ile birlikte antosiyenin içeriği daha da artmış, fakat jelatin ve kizolsol uygulaması (589 mg/L) ile tekrar azalmıştır. Taze siyah havuç suyunda polimerik renk değeri % 18.31 iken durultulmuş örnekte % 15.66 ve durultulduktan sonra pastörize edilen örnekte ise % 22.32 olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmada siyah havuç suyundaki antosiyenin bileşenler de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit, siyanidin-3-ksilozil-galaktozit, siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-sinapik asit, siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asit ve siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-kumarik asit siyah havuç suyunda tespit edilen antosiyaninler

olmuşlardır. Siyah havuçtaki en baskın antosiyanin bileşenin siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asit olduğunu ve durultma işlemi ile antosiyanin bileşenlerin konsantasyonunda artışlar olduğu bildirilmiştir (Türkyılmaz ve ark, 2012).

Siyah havuç suyuna uygulanan farklı konsnatrasyonlardaki *Aspergillus niger* menşeli hücre duvarı pektinazlarının kalite ve verim üzerine etkileri araştırılmıştır. Enzim uygulanmadan preslenen siyah havuç mayşesinden % 45 düzeylerinde verim elde edilmişken, % 0.2'lik enzim uygulaması ile birlikte verim % 64'e kadar yükselmiştir. Enzim uygulanmamış siyah havuç suyu örneklerinin toplam fenolik ve antosiyanin miktarları sırasıyla 300 mgGAE/100mL ve 504 mg/L olarak tespit edilmiş iken renk değerleri olan L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 11, 20 ve -33 olarak belirlenmiştir. Siyah havuç mayşesine enzim uygulaması ve konsantasyonundaki artışa bağlı olarak hem toplam fenolik hem de toplam antosiyanin içeriğinde önemli düzeyde artışlar rapor edilmiştir. Siyah havuç suyu örneklerine uygulanan enzim konsantrasyonu arttıkça L* değeri azalan, a* ve b* değerleri artan özellikte olmuştur. Ayrıca antioksidan aktivite enzim uygumasıyla birlikte önemli düzeyde artmıştır (Khandare ve ark, 2011).

Kırca ve ark (2007) siyah havuç antosiyaninlerinin farklı pH (2.5-7), sıcaklık (70-90) ve ^{o}Briks (11, 30, 45 ve 64 ^{o}Briks) koşullarındaki kinetik parametrelerini araştırmışlardır. Ayrıca, siyah havuç antosiyaninlerinin farklı konsantrasyon ve depolama koşullarındaki kinetik verilerini belirlemişlerdir. Monomerik antosiyaninlerin birinci dereden kinetiğe uygun olarak parçalandıklarını tespit etmişlerdir. Siyah havuç antosiyaninlerinin katı madde konsantrasyonu arttıkça sıcaklığa bağlı olarak parçalanma kinetiği verilerinin arttığını rapor etmişlerdir. 30-64 ^{o}Briks arasında ve artan pH koşullarında ısıtma ile birlikte antosiyaninlerin parçalanmasında artışlar olduğunu hesaplamışlardır. En düşük antosiyanin stabilitesinin pH=5'te olduğunu bildirmişlerdir. pH=4.3'teki farklı siyah havuç konsantrelerini (30, 45 ve 64 ^{o}Briks) 4, 20 ve 37 ^{o}C'de

depolamış ve elde ettikleri sonuçlara göre Briks arttıkça antosiyaninlerin depolama stabilitesinin arttığını ve 64 ^{o}Briks ile 4 ^{o}C'de depolanan örneklerin antosiyanin yarılanma süresinin 215 hafta olduğunu tespit etmişlerdir.

2.2. Yüksek Basınç Destekli Ekstraksiyon

Bioaktif bileşenlerin izolasyonunda ekstraksiyon önemli bir basamaktır. Bu bileşenler bitki hücrelerin vakuolleri ve çift katlı lipoprotein tabakası gibi çözünmez yapılarla çevrili olup bu onların ekstraksiyonunu kompleks hale getirmektedir (Zhang ve ark, 2004). Bitki materyallerinden bioaktif bileşenlerin ekstraksiyon işlemi bir kütle transfer olgusu olarak tanımlanabilir. Bir bitki matriksi içinde bulunan katı maddeler konsantrasyon dengesi kurulana dek çözücüye transfer edilirler. Kütle transfer fenomeni konsantrasyon gradiyenti ve sıcaklığı değiştirilerek veya yüksek basınç, ultrasonikasyon ve vurgulu elektrik alan gibi yeni teknolojilerin yardımıyla geliştirilebilir (Corrales ve ark, 2008; Butz ve Tausher, 2002; Knorr, 2003). Yüksek basınçla ekstraksiyon verimindeki artış, yüksek basıncın hücre zarındaki şarj gruplarından proton uzaklaştırma, tuz köprüleri ve hidrofobik bağları bozma kabiliyeti ile ilişkilendirilebilir. Bu sayede hücre zarı tahribata uğrayarak yüksek kütle geçirgenliğine sahip olmaktadır (Dornenburg ve Knorr, 1993). Faz davranış teorisinin dayanaklarına göre, basınçlanmış hücrelerin kütle geçirgenliği basınç artışına bağlı olarak artar ve bu yüksek basınç uygulamasıyla ektraksiyon veriminin artışını açıklayabilir (Zhang ve ark, 2004; 2006). Sonuç olarak yüksek basınç uygulaması kütle transfer hızını geliştirebilir, bitki hücresinin çözücü geçirgenliği ve bunun yanında metabolitlerin difüzyonunu arttırabilir, ekstraksiyonun süresini kısaltabilir ve son olarak yüksek verim sağlayabilir.

Yüksek basınç, Gıda ve İlaç İdaresi (U.S. FDA, 2007) tarafından çevreye dost teknoloji olarak tanımlanmıştır. Bu teknoloji kimyasal, seramik ve plastik sanayisinde uzun yıllardır kullanılmasına rağmen, gıda endüstrisi yüksek basıncın

potansiyel etkilerini 1980'lerin sonlarına doğru keşfetmeye başlamıştır (Zhang ve ark, 2004; Otero ve Sanz, 2003). Yüksek basınç gıda sanayisi için yeni nesil bir teknik olup özellikle bitki materyallerinden aktif bileşenlerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Efektif ve hızlı ekstraksiyon metodu için 100 ve 1000 MPa arasındaki yüksek basınçlar kullanılmaktadır. Yüksek basınç avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Prasad ve ark., 2011):

- Gıda kitlesi boyunca büyüklük, şekil veya bileşime bağlı olmaksızın hızlı ve eşit dağılır,
- Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve dolayısıyla sıcaklık kaynaklı kalite kayıpları sınırlıdır,
- Kovalent bağların yapısını değiştirmez ve bu nedenle gıdanın biyoaktivitesini korur,
- Proteinlerin ve polisakkaritlerin ikincil ve üçüncül yapısını etkileyerek bu bileşenlerin fonksiyonel özelliklerini değiştirebilir,
- Yüksek ekstraksiyon verimi elde etmek için yardımcı olur,
- Ekstraksiyon süresini kısaltabilir.

Yüksek basınç teknolojisinde ön palana çıkan temel unsur sıvı ortamın nitelikleridir. Su yüksek basınç altında nispeten sıkıştırılmayan bir sıvı olması ve biyolojik uyumluluğundan dolayı yüksek basınç uygulamalarında akışkan ortam olarak tercih edilir (Lopes ve ark, 2010). Ekstraksiyon için yüksek basınç ekipmanı kullanılırken; öncelikle örnek yüksek esnekliğe sahip bir plastik ambalaja ekstraksiyon çözeltisi ile birlikte doldurulur, bunu takiben yüksek basınca dayanıklı bir kap içerisine konur ve son olarak yüksek basıncın uygulanacağı hücreye yerleştirilir. Basınç bir piston vasıtasıyla hidrolik olarak uygulanır ve sıcaklık artışlarının önüne geçmek için basınçlama hücresinin sıcaklığı sürekli bir su banyosu ile kontrol edilir. Basınçlama döngüsü, basınç ve süre, bir bilgisayar

tarafından programlanabilir ve bu sayede güvenliği tehdit eden durumlarda cihaz otomatik olarak kendini kilitlemekte veya bir alarm vasıtasıyla uyarı vermektedir. İşlem tamamlanınca basınç kaldırılmakta ortamdaki ekstrakt toplanıp, filtrelenip analizler için hazır hale getirilmektedir (Prasad ve ark., 2011).

Yüksek basınç kütle transferi etkinliğini önemli düzeyde geliştirebilir ve çözücünün hücre içine geçirgenliğini arttırır. Bunu gerçekleştirirken bioaktif bileşenlerin aktivitesi ve yapısında herhangi bir negatif etkiye neden olmaz (Ahmed ve Ramaswamy, 2006; Lopes ve ark., 2010; Dornenburg ve Knorr, 1993). Faz davranış teorisine göre yüksek basınçta çözülme daha hızlı gerçekleşir. Bitki hücrelerinin yüksek basınç koşulları altında iç ve dış basınçları arasındaki fark oldukça büyüktür. Bu büyük basınç farkı altında çözücü temel yapısı bozulmuş olan bitki hücre zarından daha hızlı geçebilir, çözünen maddelerin kütle transfer veya çözünme hızı yüksek düzeylere ulaşabilmektedir. Yüksek basınç yöntemi bahsi geçen bu avantajlarından ötürü ekstraksiyon için gerekli olan süreyi geleneksel yöntemlere göre önemli düzeyde azaltmaktadır (Zhang ve ark., 2004). Bunun yanı sıra yüksek basınç aktif bileşenlerin parçalanmasına neden olan enzimleri de inaktive ederek dolaylı olarak ürün verimi ve antioksidan aktivitesinin geleneksel yöntemlere göre daha yüksek olmasını sağlamaktadır (Ahmed ve Ramaswamy, 2006). Yüksek basınç ekstraksiyon sırasında çözücünün pH'nı azalttığı bilindiğinden bioaktif bileşenlerin ekstraksiyonunu iyileştirebilir. Çünkü bu bileşenlerin önemli bir kısmı düşük pH ortamında daha stabil kalmaktadır (Corrales ve ark, 2008; Lopes ve ark, 2010; Khosravi-Darani, 2010; Ahmed ve Ramaswamy, 2006; Dorenberg ve Knorr, 1993).

Yüksek basınç gıdalarda hücresel zarar ve deformasyon, hücre zarı bozunması ve son olarak enzim ve protein denatürasyonu gibi çeşitli yapısal değişikliklere neden olur. Hidrojen, elektrostatik, Van der Waals ve hidrofobik bağlar gibi zayıf bağlar yüksek basınçla kırılabilirken küçük moleküllerde yüksek basınç altında herhangi bir değişikliğe neden olmaz (Corrales ve ark, 2008; Butz ve

Tauscher, 2002; Knorr, 2003; Zhang ve ark., 2004). Yüksek basınç bioaktif bileşenlerin ekstraksiyonu için birçok avantaja sahiptir. Birçok araştırmacı yüksek basınç tekniğini kullanarak başarı sağlamıştır. Yeşil çaydan kateşinlerin (Jun ve ark, 2010), longan meyvesinin kabuğundan korilajin ekstraksiyonu (Prasad ve ark., 2010), üzümden antosiyaninlerin (Corrales ve ark., 2008), litchi meyvesi perikarpından flavonoidlerin (Prasad ve ark., 2009a) ekstraksiyonu gibi.

Prasad ve ark. (2009b) litchi meyve kabuğundan yüksek ekstraksiyon verimi elde etmek için geniş aralıkta yüksek basınç (200-500 MPa), uygulama süresi (2.5-30 dakika) ve sıcaklık (30-90 ^{o}C) kullanarak optimum koşullar elde etmeye çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre 2.5 dakikalık yüksek basınç uygulamasının hem 30 dakikalık ultrasonik ekstraksiyonundan hem de 24 saatlik geleneksel ekstraksiyon yönteminden daha verimli olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca sonuçlar litchi meyve kabuğunun bioaktif bileşenleri ekstraksiyonu açısından kıyaslandığında yüksek basıncın diğer iki yönteme göre daha etkili olduğu görülmektedir (Parasad ve ark. 2009a). Buna ek olarak yüksek basınç ile elde edilen ekstraktlarda flavonoidlerin miktarı geleneksel yönteme göre on kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen litchi meyve kabuğuna uygulanan ultrasonik, geleneksel ve yüksek basınç yöntemlerinin karşılaştırıldığı bir başka çalışmada antioksidan aktiviteler (DPPH* yöntemi ile) arasında önemli bir fark tespit edilememiştir.

Yüksek ekstraksiyon verimi ile toplam fenolik madde elde etmek için farklı parametre ve koşulların etkisi (çözücü konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, yüksek basınç, süre ve sıcaklık) araştırılmıştır (Prasad ve ark., 2009c). Longan kabuğuna yapılan bu uygulamalar sonucunda, ekstraksiyon verimi ile toplam fenolik içeriği yüksek basınç destekli ekstraksiyonda (%17.6), geleneksel yönteme (%7.2) göre daha yüksek belirlenmiştir. Ayrıca geleneksel yöntemlere göre yüksek basınç uygulaması ile longan kabuğundan daha yüksek miktarda korilajin ve elajik asit ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir (Prasad ve ark., 2009d; 2009e). Yapılan bir

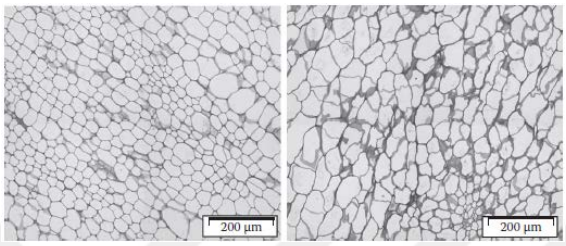
çalışmada ultra-yüksek basınç uygulamalarının longan meyvesinin kabuğundaki bioaktif madde ekstraksiyon verimliği üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 500 MPa basınç uygulaması sonrasında önemli düzeyde verimlilik arttırılmıştır. Toplam fenolik madde içeriği 500 MPa basınç destekli ekstraksiyon uygulamasında 20.8 mg/gKA gallik asit eşdeğeri olarak belirlenmiş iken, geleneksel yöntemde 11.9 mg/gKA olarak tespit edilmiştir. Ayrıca longan meyve kabuğundan elde edilen antioksidan, antikanser ve antitirozinaz aktiviteye sahip maddeler açısından yüksek basınç destekli ekstraksiyonlarda geleneksel yöntemlere göre daha yüksek belirlenmiştir (Prasad ve ark., 2010; 2009d).

Jun ve ark. (2010) çay yapraklarından kateşin ekstraksiyonunu optimize ettikleri çalışmalarında % 50 etanol çözeltisi, 20:1 oranında çözücü/katı madde ortamında 500 MPa'lık basıncın bir dakika uygulanması ile yüksek düzeyde kateşin verimliliği elde etmişlerdir. Yüksek basınç uygulaması ile elde ettikleri sonuçların oda sıcaklığındaki 20 saatlik geleneksel ekstraksiyona eşdeğer olduğunu bildirmişlerdir. Shouquin ve ark. (2005) yüksek basınç ve geleneksel yöntemle propolis flavonoidlerin ektraksiyonunu çalışmışlardır. 500 MPa basıcın bir dakika uygulanması ile elde edilen flavonoid miktarının geleneksel yönteme göre daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek basınç teknolojisinin gelecekte biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonunda ümit var olduğunu rapor etmişlerdir.

Yang ve ark. (2009) yapmış oldukları bir araştırmada yüksek basıncın longan meyve kabuğu polisakkaritlerinin ekstraksiyon verimliliğine olan etkisini araştırmışlardır. Suda çözünebilen polisakkaritler ile yüksek basınç arasında negatif bir ilişki belirlemişlerken; alkali ortamda çözünebilenler ve selüloz için önemsiz bir ilişki olduğunu rapor etmişlerdir.

Trejo Araya ve ark. (2007) yüksek basıncın havuç dokusunun yapısında meydana getireceği değişimi inceledikleri çalışmalarında; havuca 300 MPa basıncı 2 dakika süresince uygulamış ve dokuyu oluşturan mikroyapıyı görüntülemişlerdir

(Şekil 2.1). Şekil 3.1'den de anlaşılacağı üzere yüksek basınç uygulanmamış dokuyu oluşturan hücrelerin sağlam, dağılmamış, düzenli ve birbirlerine yakın olduğu fakat yüksek basınç uygulanmış havuçlarda ise dokunun önemli düzeyde tahribata uğradığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.1. Ham (sol) ve yüksek basınç uygulanmış (sağ) havuçların mikroskobik görüntüsü (Trejo Araya ve ark., 2007)

Corrales ve ark. (2008) üzüm fenoliklerinin ekstraksiyon verimliliklerini geleneksel, ultrasound, yüksek basınç ve vurgulu elektrik alan (PEF) teknolojileri kullanarak araştırmış ve kıyaslamışlardır. Elde etikleri sonuçlara göre yüksek basınç ve PEF uygulanmış örneklerden daha yüksek düzeyde fenolik madde ekstrakte edildiğini bildirmişlerdir. Aynı sonuç üzüm antosiyaninlerinin Yüksek basınç kullanılarak ekstraksiyon koşullarının optimize edildiği çalışmada da belirlenmiştir (Corrales ve ark., 2009).

2.3. Ultrasound Destekli Ekstraksiyon

Ultrasound, bir basınç dalgası olarak tanımlanacağı gibi, bir denge konumu etrafında salınan partiküllerin oluşturduğu alanlar olarak da tanımlanır. Salınım hareketleri sayesinde ortama sürekli bir enerji transferi sağlanmış olur. Enerji düzeyi ultrasoundların yoğunluğuna bağlı olarak çok büyük veya önemsiz olabilir. Bu bağlamda ultrasoundlar yüksek düzeylerde enerjiyi transfer ettiklerinden ortamda yoğun madde hareketleri nedeniyle basınç gradiyentleri oluşturmaktadır. Bu basınç gradiyentleri ortamda elastik deformasyonlarla sonuçlanmaktadır.

Gazlarda, sıvılarda ve elastik katılarda mekanik titreşimlerin yayılım frekansları 0 ile 10^{13} Hz arasında değiştiği kabul edilir. Bahsi geçen frekans spektrumu dört temel bölgeye ayrılabilir. Bunların ilki infrasoundlar olup 16 Hz altındaki spektrumu tanımlar. Salınımı 16 ile $16x10^4$ Hz arasında olanlar ses olarak tanımlanır ve insan kulağının algılayabileceği frekans düzeyindedir. Frekans düzeyi $16x10^4$ ile 10^9 arasında olan bölgeye ultrasoundlar bölgesi adı verilir ve son olarak 10^9 Hz'den daha büyük frekanslar hipersoundlar olarak isimlendirilir ve bu düzeyler doğal ısıl dalgaları gibi bir kristal ağdaki atom ve moleküllerin salınımı ile ilişkilidir (Mason ve Lorimer, 2002; Povey ve Mason, 1998).

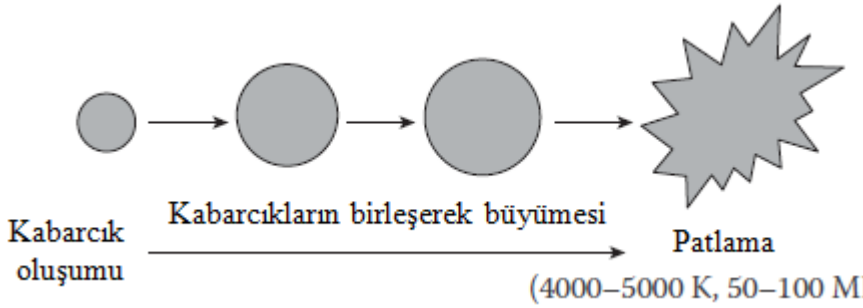
Yüksek frekanslı (5-10 MHz) ve düşük yoğunluklu (1 $W.cm^{-2}$ altında) ultrasoundlar genellikle teşhis amaçlı, tekstür analizi ve kimyasal bileşim, viskozite ve diğer karakteristiklerin analizlerinde kullanılmaktadır. Düşük frekansın (20-100 kHz) ve yüksek yoğunluğun (10-1000 $W.cm^{-2}$) titreşimleri akustik alanda kimyasal ve fiziksel değişimlerin meydana gelmesi için kullanılır. Ultrasoundlar ve çevre arasındaki etkileşimlerin temel özellikleri öncelikle onların frekansı ve enerji düzeyine bağlıdır. Genelleme yapılacak olursa yüksek frekanslı ultrasoundlar materyallerin incelenmesi için oldukça kullanışlıdır. Bahsi geçen frekanstaki dalgalar tıbbi teşhislerde zarar görmeyen materyallerin ve akustik mikroskopinin incelemelerinde kullanılır (Zbigniew ve Dariusz, 2011). Düşük frekanslı ve daha yüksek yoğunluklu ultrasoundların madde ve biyolojik materyaller üzerine etkisi Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Ultrasoundlar uygulandıkları materyalde üç temel etkiye neden olurlar; mekaniksel (kavitasyon, koagülasyon, emülsiyon), termal (sıcaklık artışı) ve fizikokimyasal (polimerizasyon, depolimerizasyon, iyonlaşmada artış, reaksiyon hızında artış). Ultrasonik kavitasyon bilimsel literatürde yaygın olarak düşük vakumların ve gaz-buhar kabarcıklarının oluşumu ile bunların ortamda yaptığı vuruş ve patlamalarla ilgili olan fiziksel bir olgu olarak bilinir (Suslick, 1990; Povey ve Mason, 1998; Mason ve Lorimer, 2002).

Çizelge 2.2. Ultrasoundların endüstriyel amaçlı başlıca uygulamaları (Zbigniew ve Dariusz, 2011)

Ultrasoundun Temel Etkisi	Uygulama Örnekleri
Sonokimyasal	Kimyasal reaksiyonların başlatılması
	Serbest radikal üretimi
	Oksidasyon
	Denatürasyon
	Makromolekül parçalanmaları
Sonofiziksel	Fiziksel yapının tahribatı
	Fragmantasyon
	Emülsifikasyon
	Kütle ve ısı transferinin iyileştirilmesi
	Kristalizasyonun kontrolü
	Difüzyonun ve ekstraksiyonun kontrolü
Sonobiyolojik	Organizmaların hücrelerinde uyarılma ve inhibisyon işlemleri
	Enzimatik reaksiyonların uyarılması ve inhibisyonu
	Dokunun tahribatı

Kavitasyon bir sıvı ortamın ultrasound dalgaları etkisi altında değişen basınç koşullarında meydana gelir. Ultrasoundların yoğunluğu kavitasyon eşiğini aştığı zaman ortamın kohezyon kuvvetlerinin üstesinden gelinebilir. Bu nedenle düşük basınç alanlarında küçük vakum kabarcıkları oluşur. Kabarcıklar sıvı fazın buharı ve bu fazda çözünmüş olan gazlardan beslenerek kısa sürede büyümeye başlarlar ve yeteri kadar büyüdükten sonra büyük bir enerji salarak yok olurlar (Şekil 2.2).



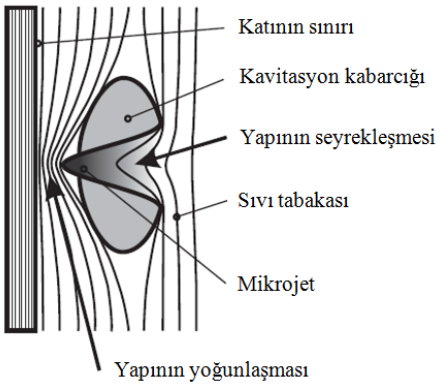
Şekil 2.2. Kavitasyon kabarcıklarının oluşumu ve patlaması (Zbigniew ve Dariusz, 2011)

Kavitasyon sıvının akış sınırlarını oluşturan katı yüzeylerde hızlı akışlara neden olur ve bunun sonucunda önemli ölçülerde kayma gerilmeleri oluşur. Bu gerilmeler yüzey sıyrılması, yüzey erozyonu ve partikül parçalanması gibi fiziksel değişimlere neden olurlar (Mason ve Lorimer, 2002). Bu etki yüzeyin tabakalarına maruz bırakıldıkça yoğun tahribatlar oluşmaktadır. Sonuç olarak, bitkisel ve hayvansal dokular özelinde düşünüldüğünde difüzyonu iyileştirecektir. Ekstraksiyon için ultrasound uygulanmış bitkisel ve hayvansal dokuların mikroskobik incelemeleri iki temel olguyu göstermiştir:

- Hücre zarı yoluyla madde difüzyonu artmaktadır,
- Hücreyi meydana getiren yapılar kavitasyonla tahrip olmaktadır (Ebringerová ve Hromádkova, 2010; Povey ve Mason, 1998; Chen ve ark., 2007; Toma ve ark., 2001; Vinatoru, 2001; Dolatowski, 1999; Vilkhu ve ark., 2008).

Katı yüzeyine doğru yönlendirilmiş sıvının mikro-akışı sonucu meydana gelen kavitasyon kabarcıkları patladığı vakit bakteriyel hücrelerin tahribine neden olabilecek bir etki oluşmaktadır (Dolatowski, 1999). Kavitasyon kabarcıklarının davranışları farklı olmakla birlikte sınıflandırmaları iyi bilinmelidir (Povey ve

Mason 1998; Mason ve Lorimer, 2002). Kavitasyon kabarcığı çöktüğünde, bir kabarcığın duvarı diğerine geçer ve bu yüksek hızda bir mikrojet oluşturur (Şekil 2.3).



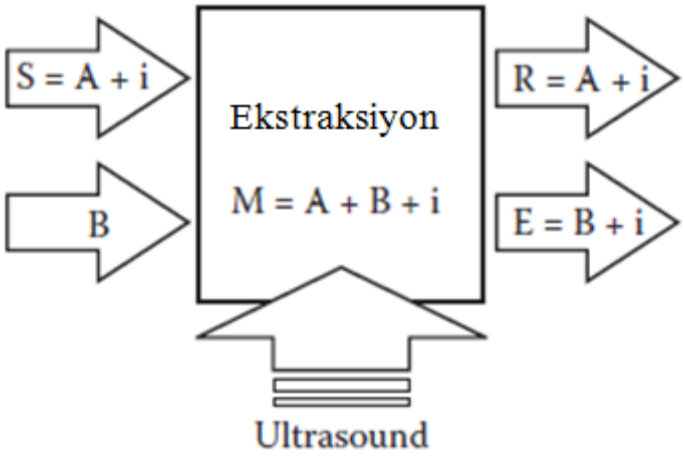
Şekil 2.3. Katı faz sınırında kavitasyon olgusu (Dolatowski ve ark, 2011)

Hücrelerden biyolojik materyallerin ekstraksiyonunda ultrasound kullanımının fiziksel yapı, kimyasal bileşim ve reolojik özelliklerin farklılıklarından kaynaklı bazı zorluklar vardır. Ayrıca bu materyaller ultrasoundlara, akustik basınçlara ve kavitasyona sahip olunan özelliklere farklı tepkiler verebilirler. Ayrıca, kavitasyon eşiğinin altında olan ultrasound dalga yoğunluklarının kullanımı, homojen olmayan sıvı sistemlerinde ekstraksiyon etkinliğini arttırdığı rapor edilmiştir (Sivakumar ve Rao, 2003; Stasiak, 2005; Dolatowski, 1989). Değişken ultrasound basıncı, sıvının sıkışmasına ve seyrelmesinin yanında ara yüzey alanına yakın olan filmde girdap akımları ve sirkülasyonlara neden olur. Ekstraksiyon etkinliği faz sınırında ve mikroakışta oluşan kabarcıklara bağlıdır. Ekstraksiyon etkinliği bitki turgor basıncı ve partikül hareketliği gibi faktörlerle de ayrıca ilişkilidir (örneğin hücre sitoplazmasındaki nişasta granülleri). Kavitasyon etkisi, ortamdaki partikül çarpışma sayısı ve sıvı akış yoğunluğunun artmasıyla artar (Povey ve Mason, 1998).

Ektraksiyon işlemi birçok gıda işleme endüstrisinde temel bir öneme sahiptir. Ekstraksiyon etkinliğinin ultrasound kullanımı ile geliştirilmesi önemli düzeyde ekonomik ve teknolojik faydalar sağlamaktadır. Örneğin; şeker pancarından şeker üretimi ve yağlı bitki ve tohumlardan yağ ektraksiyonu daha etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ultrasound teknolojisi; meyve ve sebze suyu, aromatik yağlar, doğal renk maddeleri, vitaminler, enzimler, gıda konsantreleri ve benzeri ürünlerin üretiminde ayrıca kullanılmaktadır (Sun, 2006).

Bitkisel kaynaklardan çözünen maddelerin ekstraksiyonu için doğru çözücü, ısıtma ve karıştırma kombinasyonuna ihtiyaç vardır. Ultrasound dalgaları bir ekstraksiyon sisteminde kütle geçiş işlemlerinin hızını önemli ölçüde arttırmaktadır. Ultrasound dalgalarının bahsi geçen etkisi verilen akustik basıncının eşik değeri aşıldıktan sonra meydan gelmektedir. Bu eşik aşıldıktan sonra lineer olmayan enerji emiliminden ötürü hızlı kütle akışları oluşmaktadır. Bunu takiben kütle taşınım olgusunun daha iyi gerçekleştiği gözlemlenebilmektedir. Kavitasyon ve mikro-akışlar ekstrakte edilecek fazın sınırlarına yakın doğal katmanlarını tahrip ederek kütle transfer işlemini hızlandırır. Kavitasyon hücresel yapıyı meydana getiren hücre zarı ve hücre duvarı gibi temel unsurları tahribata uğratarak ektstraksiyon için önemli bir avantaj sağlar. Bunun sonucunda hücre içeriği onu çevreleyen ekstraksiyon çözeltisine kolaylıkla geçiş yapar (Zbigniew ve Dariusz, 2011).

Bir katı bileşenin (A) içerisinde yer alan istenen bileşen (i) bir sıvı çözücü (B) kullanılarak ayrıştırılabilir. Karışım (M) ultrasound uygulamasına tabi olur (Şekil 2.4). Çözücü (B) ve katı bileşenin (A) etkileşimi ile istenen bileşen (i) katıdan (S) özütlenerek çözücüye (B) geçer. Etkileşim periyodundan sonra, iki ayrı faz oluşur. Bu fazlardan biri (E) istenen bileşen (i) ile çözücüden (B) oluşurken diğeri (R) ise çözücüde çözünemeyen katı bileşenler ile bir kısım istenen bileşenden (i) oluşmaktadır (Coulson ve ark. 1999).



Şekil 2.4. Ultrasound destekli ekstraksiyonun prensipleri (S katı madde; A katı matriks; i ekstrakte edilmek istenen madde; B çözücü; M karışım; E ekstrakt; R kalıntı) (Zbigniew ve Dariusz, 2011).

Cravotto ve ark. (2008) ultrasound ve mikrodalgaların kombine edildiği bir yöntemle bir ekstraksiyon metodolojisi üzerine çalışma yapmışlardır. Ultrasound uygulamalarını 19-300 kHz gibi geniş bir aralıkta gerçekleştirmiş ve soya ve alg yağının ekstraksiyonunda en iyi verimin en düşük frekans uygulamasında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Geleneksel ektraksiyon yöntemiyle karşılaştırıldığında işlem süresinin 10 kata kadar azaldığını ve verimin %50-500 oranları arasında arttığını bildirmişlerdir. Elde edilen yağ ekstraktının kromotografik analizlerine göre kimyasal bileşimde önemli değişim tespit etmemişlerdir. Soxhlet ekstraksiyon cihazı ve yüksek-yoğunluklu ultrasound uygulaması ile elde edilen yağların metil ester düzeyinin düşük veya ihmal edilebilir düzeyde değiştiğini göstermişlerdir.

Düşük frekanslı ultrasound uygulaması ile zeytinyağı ekstraksiyonunun daha kısa sürede gerçekleştiği rapor edilmiştir. Aynı çalışmada ekstraksiyon etkinliğinde ve veriminde artışlar tespit edilmiştir. Ultrasound uygulaması sonrasında yağda herhangi bir önemli değişim olmamıştır. Bununla birlikte, ham materyale

ultrasound uygulanarak elde edilen yağda daha fazla tokoferol, klorofil ve karotenoid belirlemişlerdir. Yapılan duyusal testte ve duyusal parametrelerden biri olan tatta herhangi bir fark olmadığını belirtmişlerdir (Jiménez ve ark. 2007).

Riera ve ark. (2010) tarafından yapılan bir araştırmada badem yağı ekstraksiyonunda ultrasound (19 kHz) kullanımının verimi %19 düzeyinde arttırdığını göstermişlerdir. Aynı metot ham kakao çekirdeği yağının ekstraksiyonunda da kullanılmıştır. Süperkritik koşullarda ultrasound kullanımı ile yağ ekstraksiyonunda veriminde % 43'lük bir artış sağlanmıştır. Sonuç olarak, ultrasound teknolojisi kullanımı ile yağ üretim prosesi daha verimli ve basit hale getirilebilir (Li ve ark., 2004; Riera ve ark., 2004).

Stasiak (2005) tarafından bu alanda yapılan bir çalışmaya göre 25 kHz ultrasound ekstraksiyon süresinin klasik statik ekstraksiyon süresine göre dört kat daha az olduğunu bildirmiştir. Ayrıca ultrasound uygulanmış örneklerden daha yüksek düzeyde şeker elde ettiğini ifade etmiştir. Ilımlı bir ultrasound uygulamasıyla farklı bitkisel dokulardaki polisakkaritlerin klasik ekstraksiyon yöntemine göre daha yüksek verim ile daha saf elde edildiği rapor edilmiştir (Li ve ark., 2007). Ultrasound kullanımı pancar dilimlerinden şeker ekstraksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kavitasyon etkisinin altında, bitkisel hücrelerin fiziksel yapısı tahribata uğrar ve mikro-akışları takip eden kabarcık patlamaları şeker difüzyonunu hızlandırır (Povey ve Mason, 1998; Knorr ve ark., 2004).

Bitki kısımları özellikle otlar birçok değerli madde içermekte olup bunlar ekstrakte edilebilirler. Biyoaktif maddelerin ultrasound yardımıyla bazı bitkilerden (nane, papatya, kadife çiçeği ve ateş çiçeği) ekstraksiyonu Vinatoru ve ark. (1997) ve Toma ve ark. (2001) tarafından araştırılmıştır. Ultrasound destekli ekstraksiyon her zaman daha kısa, etkin ve verimli sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar özellikle düşük molekül ağırlığına sahip bileşenlerde daha da belirginleşmiştir. Paniwnyk ve ark. (2001) Japon soforası bitki karışımına ultrasound uygulaması (20 kHz) sonrası

rutin elde edilen ekstraksiyon sonuçlarına göre % 20'lik artış sağlamışlardır. Boonkird ve ark. (2008) ultrasound uygulaması ile kırmızıbiber kapsaisinoidlerinin ektraksiyon hızının önemli düzeyde arttığını bildirmişlerdir. Proses ilk aşamada yüksek yoğunlukta beş dakika uygulanmış ardından hızlıca azaltılmıştır. 26-70 kHz frekansları arasında ultrasound destekli ekstraksiyondan daha yüksek kapsaisinoid verimi elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada düşük frekanslarda verim olarak daha etkin sonuçlar elde edildiği vurgulanmıştır. Ultrasound destekli biyoaktif maddelerin ekstraksiyonu ile düşük maliyet ve proses sıcaklığında daha kısa sürede daha etkili bir sonuç elde etmek mümkündür (Boonkird ve ark., 2008; Ebringerová ve Hromádková, 2010).

Chen ve ark. (2007) kromotografik yöntemle ultrasound destekli ekstraksiyonun etkisini ahududunda 22 kHz frekansta ve 650W gücündeki bir ultasound jeneratörü ile ahududu meyvesinde test etmişlerdir. Çözücüye dayalı geleneksel yöntemle kıyaslandığında ultrasound destekli ektraksiyonun daha verimli ve hızlı olduğu sonucuna varmışlardır. Meyve dokusu yapısının, ultrasonik akustik kavitasyon etkisi altında önemli derecede tahribata uğradığını elektron tarama mikroskobu ile gözlemişlerdir. Buna rağmen kromotografik analizine göre antosiyanin profili ve içeriği bakımından geleneksel ve ultrasound destekli ekstraksiyonlar arasında fark tespit edilememiştir. Bunun yanı sıra ultrasound jeneratör gücü ve uygulama süresi optimizasyonu ile antosiyaninlerdeki kimyasal değişimler elemine edilebilir olduğunu vurgulamışlardır.

Khan ve ark. (2010) turunçgil kabuklarından polifenol ekstraksiyonunu 25 kHz frekansa ve 150 W jeneratör gücüne sahip ultrasound uygulamaları ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre geleneksel yönteme kıyasla verim %30 artmış ve ektraksiyon süresi önemli düzeyde kısalmıştır. Yapılan kromotografik testlere göre polifenol kalitesinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Polifenol üretimi için ultrasound destekli ekstraksiyonun başarılı bir yöntem olduğunu araştırmacılar özellikle vurgulamışlardır.

Balachadran ve ark. (2006) zencefil bileşenlerinin süperkritik ekstraksiyonu desteklemek için 20 kHz ultrasound dalgalarını kullanmışlardır. Ekstraksiyon hızı ve işlem etkinliği jeneratörün gücüne bağlı olarak artmıştır. Araştırmacılar yüksek yoğunluklu ultrasound uygulamalarının materyalde önemli düzeyde sıcaklık artışlarına neden olduğunu ve bu durumun yüksek yoğunluklu uygulamaları kısıtladığını bildirmişlerdir. Ultrasoundlar, çay yapraklarında bulunan bileşenlerin ekstraksiyonu ile çay tozu üretimi için kullanılabilir. Bu toz üretimi için öncelikle çayın suda çözünür kısımlarının ekstrakte edilmesi ve bunu takiben bu ekstraktın kurutulması gerekmektedir. Ekstraksiyon sırasında ultrasound kullanımının kontrole göre suda çözünen kuru madde miktarında %20'lik artış sağladığı ve üstelik ekstraksiyon işlemini kısalttığı bildirilmektedir.

Ultrasound uygulaması (20kHz, 500W) düşük sıcaklıklarda hurma şurubu ekstraksiyon verimini arttırabilir ve hafif renkli bir meyve suyu üretimini mümkün kılabilir (Nazary ve ark., 2004). Ultrasound kullanımı ile salvia bitkisinde (*Salvia divinorum*) daha yüksek verimde polisakkarit (20 kHz, 1 W/cm^2) (Hromádkowá ve ark. 1999); biberiyeden (Albu ve ark., 2004) ve ayı üzümü yapraklarından antioksidan (Gribova ve ark. 2008); söğüt ağacından tanenlerin (20 kHz, 50 W/cm2) (Mantysalo ve Mantysalo, 2000); soya tohumundan izoflavonidler (24 kHz, 50 W/cm^2) (Rostagno ve ark. 2003) ve şaraptan aroma bileşenleri (Vila ve ark. 1999) ekstraksiyonu başarıyla gerçekleştirilebilir. Ultasound destekli ekstraksiyon ile ilgili birçok bilgi ve araştırma Ebringervá ve Hromádková (2010) tarafından yayınlamıştır. Sayısız çalışmadan elde edilen bulgulara göre ultrasound destekli ekstraksiyonun faydaları daha kısa süre, daha az çözgen kullanımı ve daha düşük sıcaklık uygulaması şeklinde özetlenebilir.

Ultrasound destekli ekstraksiyon üzerine yapılan araştırmalar; ekstraksiyon işleminin daha kısa sürede daha yüksek verim elde edildiğini ve çözücü kullanımını azalttığını göstermiştir. İşlem süresinin kısalığı enerji maliyetlerini düşürürken, bu teknik ile verimde daha yüksek düzeylere çıkmaktadır. Ultrasound

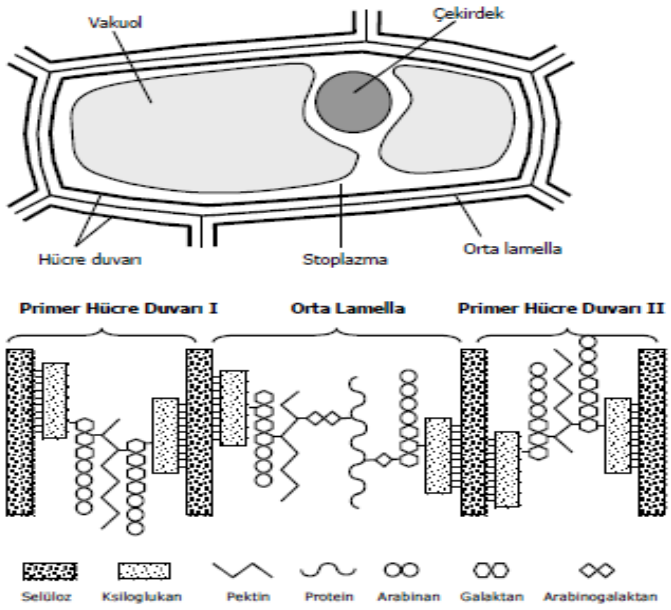
destekli ekstraksiyon koşulları biyoaktif madde kayıplarını azaltırken hammaddelerin etkin kullanımının önünü açmaktadır. Daha düşük düzeylerde çözücü kullanarak daha yüksek konsantrasyonlarda ekstrakt elde etmek ultrasound teknolojisiyle tabiî ki mümkündür. Bu sonuçlar ultrasound destekli esktraksiyon teknolojisinin doğayı koruyan, çevre ile dost ve gelecek vaat eden bir teknoloji yapmaktadır.

2.4. Enzim Destekli Ekstraksiyon

Bitki hücre duvarı birçok önemli fonksiyondan sorumlu olan bir yapıya sahiptir. Hücre içi yapıların korunmasının yanı sıra bitkiye sağlamlık verir. Hücre duvarı spesifik moleküllere ev sahipliği yaparak büyümeyi düzenler ve hücreyi hastalıklara karşı korur. Yapısındaki gözenekli yapı sayesinde suyun, minerallerin ve diğer besin elementlerinin sirkülasyonu ve dağılımından sorumludur. Bitki hücreleri polisakkaritçe zengin bir primer duvar tarafından çevrelenmiştir. Bu duvar apoplastın bir parçası olup hücre zarı dışarısında serbest difüzyonun gerçekleştiği bölgededir. Apoplast büyük ölçüde kendine bitişik vaziyette hücre zarı ve kütikula arasında bulunur ve ayrıca hücrenin gerek gördüğü her şeyi içerir. Gelişmiş bitkisel dokudaki çoğu apoplast birincil hücre duvarı ve orta lamelladan oluşmaktadır. Simplast hücre zarının iç tarafında olup, burada su ve düşük ağırlıklı moleküller serbest bir şekilde difüzlenebilmektedir (Rodrigues, 2012).

Birincil yapıdaki bitki hücre duvarının temel kimyasal bileşeni selülozdur. Selüloz kompleks bir karbonhidrat olup; binlerce glukozun peşi sıra üniteleşmesi ile oluşan zincirden meydana gelmiştir. Ayrıca hücre duvarı dallı polisakkaritlerin iki grubunu içermektedir. Bunlardan ilki pektin diğer ise çapraz bağlı glikanlardır. Selüloz mikrofibrillerinin bir ağ düzeninde olması, çapraz bağlı glikanların selüloz gerilme kuvvetini arttırması ve pektin moleküllerinin bir araya gelerek oluşturdukları ağ yapısı sayesinde hücre duvarı sıkıştırmaya karşı oldukça dirençli bir yetenek kazanmaktadır (Rodrigues, 2012). Buradaki ağlara ek olarak düşük

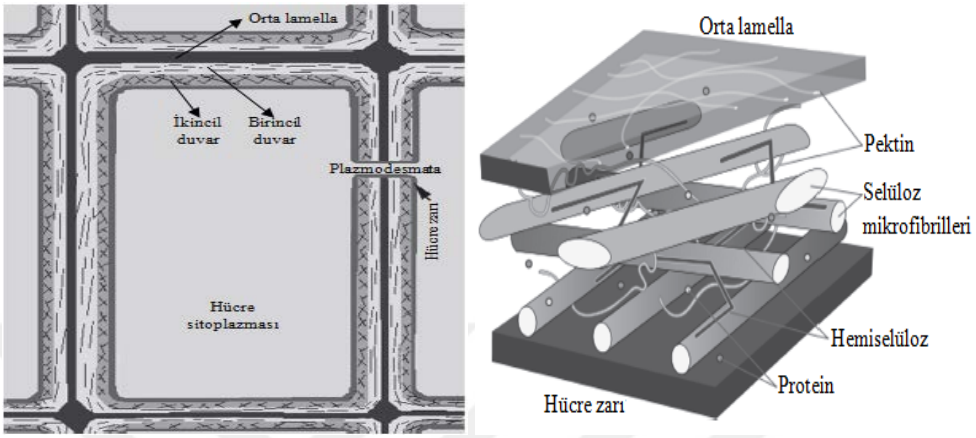
miktarda protein birincil hücre duvarında bulanabilir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Bitki hücresi ve hücre duvarının yapısı (Anon., 2012a)

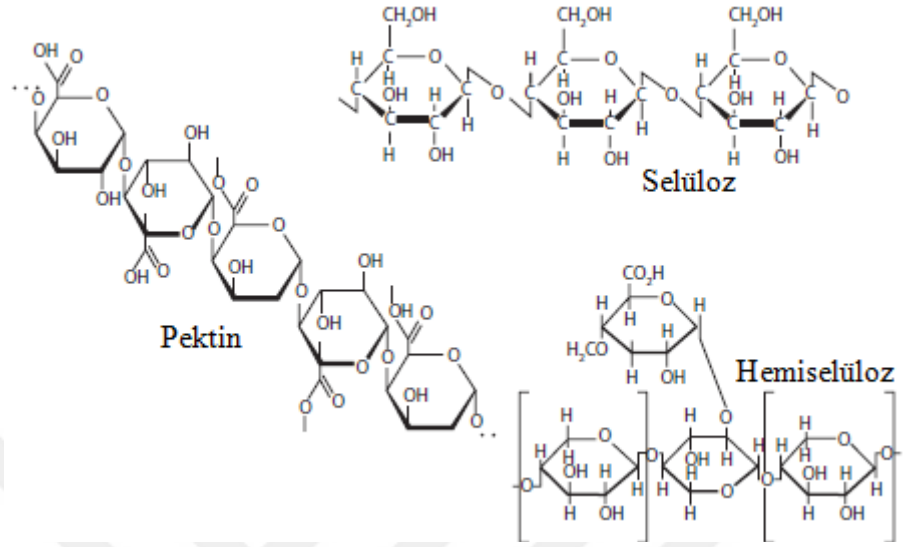
İkincil yapıdaki bitki hücre duvarı birincil yapıdakinin hemen altındadır ve çoğunlukla birincil hücre duvarının içerdiği maddelerden oluşur. Fakat ikincil yapı farklı olarak lignin içermektedir. Lignin aromatik alkoller adında bir grup polimerin genel adıdır ve ikincil duvar yapısına önemli ölçüde mukavemet kazandırırlar. Orta lamella bitki hücre duvarlarıyla ilişkili özel bir bölgeye verilen ad olup pektince zengindir. Özel kanallar ise plazmodesmata olarak isimlendirilir ve hücrelerin diğer hücrelerle iletişime ve paylaşıma geçmesine olanak sağlar. Şekil 2.6'da bitki hücre duvarının şeması ve ayrıntılı gösterimi verilmiştir. Birincil ve ikincil hücre duvar yapıları farklı oranlarda selüloz, hemiselüloz (ksilan, glukoronoksilan, arabinoksilan veya glukomannan) ve pektin içerirler. Pektin, selüloz ve hemiselülozun kimyasal yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir. Selüloz fibrilleri, bir hemiselüloz ve lignin ağında adeta gömülmüş halde etkileşime geçmişlerdir

(Rodrigues, 2012).



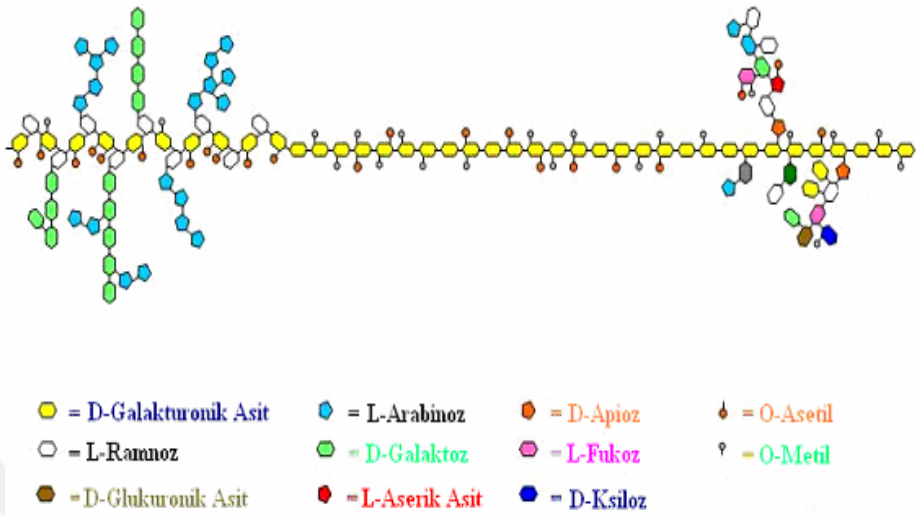
Şekil 2.6. Bitki hücre duvarının şeması ve ayrıntılı gösterimi (Rodrigues, 2012)

Sebzelerin ve meyvelerin olgunlaşması hücre duvarının yapısındaki ve bileşimindeki değişime bağlı olarak gerçekleşir. Meyve-sebze suları önemli miktarda hücre duvarı polisakkaritlerini içerirler. Pektik madde terimi pektolitik enzimlerden etkilenen maddeler için kullanılan genel bir terimdir. Bitkiler alemine has olan pektik maddeler yüksek moleküler ağırlıkta, negatif kutupta, asitli ve kompleks glikozidik makro-moleküler özelliktedir. Bu maddeler hücreler arasında bulunan orta lamelin temel bileşeni olup kalsiyum ve magnezyum pektat formundadırlar. Pektik maddeler taze ağırlıktaki bitkisel materyallerin % 0.5-4.0'ını oluşturur (Jayani ve ark., 2005).



Şekil 2.7. Pektin, selüloz ve hemiselülozun kimyasal yapısı (Rodrigues, 2012)

Pektik maddeler temel olarak galakturonanlar ve ramnogalakturonanları, arabinanları ve arabinogalaktanları içermektedir (Whitaker, 1990). Bu maddeler kompleks koloidal polimerik materyallerin grubundadır ve çok sayıdaki galakturonikasit ünitelerinin oluşturduğu omurgalardan oluşmuşlardır (Cho ve ark., 2001; Codner, 2001). Galakturonik asidin karboksil grupları metil gruplarla esterleşmiş ve kısmen yada tamamen sodyum, potasyum ve ya amonyum iyonları ile nötralize olmuşlardır (Jayani ve ark., 2005). Ana zincir α-D-galaktronat ünitelerinin α (1, 4) bağlarından oluşur ve bu zincirdeki galaktronat ünitelerine %2-4 düzeyinde L-ramnoz üniteleri β (1, 2) ve β (1, 4) bağları ile bağlıdır (Şekil 2.8). Arabinanın, arabinogalaktanın, ksilozun veya fukozun yan zincirleri ana zincirdeki C1 ve C2 atomlarına bağlıdırlar (Blanco ve ark., 1999). Pektik maddelerin moleküler kütlesi 25 ile 360 kDa arasında değişmektedir (Sakai ve ark., 1993).



Şekil 2.8. Pektin molekülü ve dallı yapısı (Anon., 2012b)

Pektik maddeler protopektin, pektik asit, pektinik asit ve pektin gibi dört temel sınıfta yer alır (Rodrigues, 2012).

1. Protopektin suda çözünmeyen bir pektik madde olup, sağlam dokuda bulunur. Protopektinin kısmi hidrolizi ile pektin veya pektik asit oluşur.
2. Pektin (polimetil galakturonat) bir polimerik materyal olup, galakturonat ünitelerinin karboksil grupları en az % 75 düzeyinde metil alkol ile esterleşmiştir.
3. Pektinik asit poligalakturonan zincir yapısında olup, % 75'e kadar metillenmiş galakturonat zincirleri içermektedir. Pektinik asidin normal ve ya asit tuzları pektinat olarak isimlendirilir.
4. Pektik asit galakturonanların oluşturduğu suda çözünebilen bir polimerdir. İhmal edilebilir düzeyde metoksil grup içermektedir. Pektik asidin normal ve ya asit tuzları pektat olarak isimlendirilir.

Protopektin, olgunlaşmamış meyve ve sebzelerde özellikle hücre duvarında ve orta lamellada yoğun olarak bulunmaktadır. Esterleşme derecesi çok yüksektir, suda çözünmez ve meyve-sebze dokusuna sert bir tekstür veren öğelerden biridir. Meyve ve sebzelerin olgunlaşması sürecinde ortamın doğal pektinazları tarafından pektin ve hemiselüloza parçalanır. Böylece protopektin, çözünebilir pektine dönüşür ve doku yumuşar. Pektik maddeler, kolloidal karbonhidrat türevlerinden meydana gelen, büyük molekül ağırlıklarına ve yüksek su tutma kapasitesine sahip olan glikozidik makromoleküllerdir. Pektik maddeler, genç bitki hücrelerinin bitişik duvarları arasında bulunan, yapıştırıcı ekstraselülar maddenin ince bir tabakası olan orta lamelin ana bileşenini oluştururlar. Ayrıca, pektik maddeler bitki hücre duvarının en önemli bileşenidir (Maraş ve ark., 2004; Alkorta ve ark., 1998; Ladjama ve ark., 2007; Jacob ve Prema, 2006).

Enzimatik maserasyon, hücre duvarı polisakkarit zincirlerini bozarak meyve suyu verimini arttırdığından meyve suyu işleme sektöründe geniş yer almaktadır. Bu teknik verim artışlarının yanı sıra meyvede bulunan antosiyaninler, vitaminler, polifenoller ve aroma bileşenleri gibi fonksiyonel bileşenlerin daha yüksek düzeyde meyve suyuna geçişine yardımcı olmaktadır. Enzimasyon teknolojisinde kullanılan enzimlerin çoğu hücre duvarı pektinlerini hedef alır. Fakat meyve suyu işlemede kullanılan ticari enzimler çeşitli enzimleri içeren preparatlar halinde olup sıklıkla pektinazlar dışında selülazlar, hemiselülazlar ve diğerlerini de içermektedir (Rodrigues, 2012).

Meyve suyu üretiminde temel amaç, en yüksek randımana en yüksek üretim hızıyla, ürün dayanımı ve kalitesini geliştirerek ulaşmaktır. Bu amaca ulaşabilmek için kullanılan cihazlar, işleme tekniği ve özellikle enzimler önem taşımaktadır. Meyve suyu işlemede enzim uygulamaları, hızlı maserasyon ve depektinizasyon, daha fazla meyve suyu ekstraksiyonu, üzümsü meyvelerde maksimum renk ekstraksiyonu, pres süresince maksimum kapasite, filtrasyon oranında artış, uygulamada gerekli hızlandırılmış sedimentasyon, vizkosite azalması, daha düşük

işlem maliyeti, daha uygun işlem koşulu, proses şirketi için daha büyük bir değer, uygun ek proses, turunçgil meyve suları için stabilize edilmiş bulanıklık, portakal ve limon gibi turunçgil meyve sularında albedo tabakası ile flavedonun soyulması gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu enzimlerin başında pektin parçalayan enzimler, yani pektinazlar gelmektedir. Zaman içinde üretim teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak daha yoğun ve çeşitli enzimler kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca selülazlar, amilazlar ve hemiselülazlar gibi diğer enzimler de kullanılmaktadır. Kullanılış amacına göre uygulamada bu enzim gruplarını belli bir kombinasyon halinde içeren preparatlar bulunmaktadır (Höhn ve ark., 2010). Meyve ve sebze suyu endüstrisinde enzim kullanımının temel hedefleri; hammaddeden su ekstraksiyon randımanını arttırmak, presleme ve durultma verimini arttırmak, son ürüne kristal bir berraklık vermektir (Höhn ve ark., 2005).

Ticari olarak üretilen meyve suları berrak ve bulanık olmak üzere iki çeşittir. Pektinazlar, berrak meyve sularının üretiminde presleme sırasında meyve suyunun verimini artırmak ve asılı duran parçacıkların neden olduğu bulanıklığı gidermek için kullanılırlar (Kashyap ve ark., 2001). Pektinaz ve selülaz kombinasyonlarının sinerjik etkisi ile meyve ve sebze pulplarının tamamen sıvılaştırılması enzimatik uygulamanın önemli bir parçasıdır. Hücre duvarının enzimatik hidrolizi; ekstraksiyon verimi, çözünür kuru madde içeriği, ürünlerin indirgen şeker, galakturonik asit içeriği, titrasyon asitliğinde artışa neden olur (Demir ve ark., 2001).

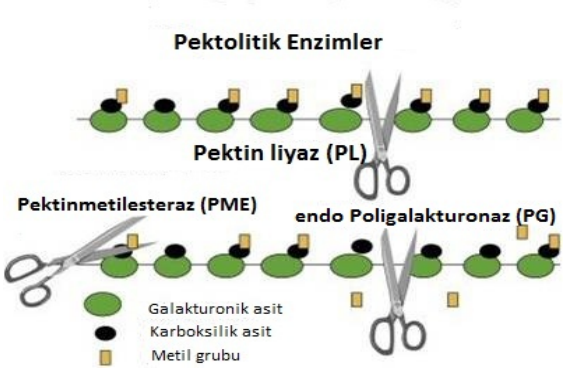
Meyve maserasyonunda kullanılan temel enzimler Çizelge 2.3'te verilmiştir. Bu enzimler tek başlarına kullanılabileceği gibi iki ve ya daha fazla enzimin olacağı yüksek sinerjik etkiye sahip kombinasyonlar şeklinde de kullanılabilir. Son dönemlerde, meyve maserasyonunda kullanılan enzimlerin büyük bir çoğunluğu mikroorganizma kaynaklıdır. *Aspergillus japonicus, Aspergillus niger, Mucor flavus, Aspergillus awamori, Penicillium italicum, Bacillus macerans, Erwinia carotovora, Saccharomyces pastorianus, Saccharomyces cerevisiae* ve

Kluyveromyces marxianus maserasyon enzimleri üretiminde kullanılan suşlardır. Enzimlerin degradasyon mekanizması endo, ekzo veya rastgele olabilir. Pektin liyazların en yaygın etki mekanizması trans-eleminasyon şeklindedir (Jayani ve ark., 2005; Bhat, 2000).

Çizelge 2.3. Meyve suyu sanayisinde kullanılan temel enzimler

Enzim	**Fonksiyonu**
Poligalakturonaz	Pektinlerin rastgele parçalanması
Pectin metil esteraz	Metil esterlerin uzaklaştırılması ve serbest metil alkole dönüşümü
Pektin liyaz	Esteraz aktivitesi olmadan pektinin oligosakkaritlere dönüşümü
Hemiselülaz	Hücre duvarı polisakkaritlerinin hidrolizi
Endoglukanaz	Selülozun hidrolizi
Ksilanaz	Ksilan ve arabinoksilanın hidrolizi
Selülaz	Hücre duvarı polisakkaritlerinin hidrolizi
Poligalakturonaz	Hücre duvarındaki poligalakturonan hidrolizi
Ramnogalakturonaz	Pektinin dallı bölgelerinin parçalanması

Pektinazlar, meyve ve sebzelerin birincil hücre duvarı ve orta lamellasında bulunan yapısal bir polisakkarit olan pektinin parçalanmasından sorumlu olan en az yedi farklı enzimatik faaliyetleri olan bir gruptur. Pektik enzimler, pektinesterazlar ve pektin depolimerazlar olarak iki sınıfa ayrılırlar. Pektin esteraz, metoksil gruplarını kaldırmak suretiyle pektini deesterefiye etme yeteneğine sahiptir. Pektin depolimerazlar ise, poligalakturonozlar (PG) ve pektin liyazlar (PL) olarak sınıflandırılıp ana zinciri kolayca ayırabilirler (Şekil 2.9). Pektinazlar, pektin moleküllerini hidrolize eden ve suda çözünecek durumda bulunan hidrolitik enzimler olarak bilinirler (Arunachalam, 2010; Yuan, 201; Taşkın ve Eltem, 2008).



Şekil 2.9. Pektolitik enzimler ve etki mekanizmaları (Ugliano, 2009)

Geleneksel pektinazlar pektini tamamen parçalarken yeni geliştirilen pektinazlar çok daha kontrollü ve spesifik reaksiyon gösterme özelliğindedir. Çünkü hücre duvarının çok fazla parçalanması gereksizdir. Yeni geliştirilen pektinazlarca hücre duvarı yapısı optimum derecede parçalanır ve böylece meyveden suyun ayrılması daha kolay olmaktadır. Bunun sonucunda preslemeden önce kendiliğinden meyve suyu ayrılmakta dekantör performansı ile pres kapasitesi artmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda pres kapasitesi bu yeni geliştirilen enzimlerin kullanılmasıyla birlikte saatte 11 tondan 15 tona çıkabilmektedir. Ayrıca bulanıklık stabilitesi daha yüksek ürünler elde edilebilmektedir (Maier, 2003).

Mayşeye pektolitik enzimlerin uygulanmasıyla, özellikle meyve suyu endüstrisinde, daha kısa zamanda daha yüksek verim alınmakta, yüksek kalitede aromatik meyve suyu üretimi mümkün olmaktadır. Bu işlemle protopektin ve pektin galakturonik aside kadar parçalanır ve böylece ürünün toplam asitliği, metanol içeriği ve üronik asit miktarı artar (Sarıoğlu ve ark., 2001).

Tam sıvılaştırma, hücre duvarlarının pektinaz ve selülaz enzimlerinin sinerjik etkisi ile tamamen sıvılaştırılmasıdır. Bu işlem sadece pektinazlar kullanılarak yapılan sıvılaştırma ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir meyve suyu verimi elde edilmektedir. Mayşeye tam sıvılaşma sağlayan enzim

uygulamasıyla meyve suyu akışkanlığında artış olur ve pres yardımcı malzemelerine gerek olmadan daha kısa sürede presleme işlemi sağlanır. Ayrıca meyve dokusunu oluşturan hücrelerin orta lamellası depolimerize edildiğinden mayşe vizkozitesi düşer (Mutlu ve ark., 1999). Bu prosesin dezavantajları; meyve suyunun duyusal kalitesinde zayıflık, esmerleşme eğilimi ile serbest polifenollerin artışı, yüksek enzim dozajıdır. Bu dezavantajlardan iki aşamalı işlem uygulanarak kaçınmak mümkündür. Püreyi pektinazlar ile muamele etmek ve posaya sıvılaştırma enzimleri ekleyip sıcak suyla karıştırma ve ektsraksiyon süresinden sonra tekrar preslemektir (Mehrlander ve ark., 2002; Will ve ark., 2000).

Pektik maddeler, taze meyve ve sebzelerin % 0.5-4.0'ını oluşturmaktadır. Dokular ezildiğinde, meyve suyunun viskozitesini artıran ve doğal bulanıklık yapan partikülleri oluşturan çözünebilir pektin sulu faza geçmekte, diğer pektinler ise hemiselüloz vasıtasıyla selüloz liflerine bağlı olarak kalmaktadır. Pres veya diğer mekanik metotlar kullanarak meyve suyunu ekstrakte etmek oldukça zor olmaktadır. Pektinazların ilavesi meyve suyunun vizkozitesini azaltmakta ve preslenebilirliğini artırarak daha verimli meyve suyu üretimini sağlamaktadır. Ticari olarak hazırlanan pektik enzim preparatlarının çoğu meyve suyu endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu enzimlerin, dünyada gıda endüstrisi için hazırlanan enzimlerin dörtte birini oluşturdukları göz önünde tutulduğunda, enzim kullanımı ile sistemlerin verimini artırma ve ekonomik maliyetleri düşürme çalışmalarında çok ilgi göreceği tahmin edilmektedir (Kashyap ve ark., 2001).

Pektik maddelerin enzimatik hidrolizi; enzimin tipine, hidroliz zamanına, enzim konsantrasyonuna, inkübasyon sıcaklığına ve pH' ya bağlıdır. Enzimlerden azami ölçüde faydalanmak için bu parametrelerin optimum düzeyde olması şarttır (Kaur ve ark., 2009; Baumann, 1981; Rai ve ark., 2004; Lee ve ark., 2006; Abdullah, 2006; Sin ve ark., 2006).

Doğru enzim preparatının seçimi proses etkinliği açısında anahtar role sahiptir. Enzim preparatı seçiminde meyve dokusunun sahip olduğu bileşim ve

istenen ürünün nihai özelliği hesaba katılmalıdır. Enzimlerin yüksek stabilite ve aktivitede çalışabilecekleri pH ve sıcaklık aralığı dar bir aralıktadır. Maserasyonda kullanılan enzim preparatları sıklıkla birden çok mikrobiyal kaynaklı enzimlerden oluşmakta olup bu enzimler farklı optimum pH ve sıcaklıkta çalışabilmektedir. Örneğin; *Fusarium oxysporum* kaynaklı poligalakturonaz pH=11 ve 69 ^{o}C sıcaklıkta optimum çalışırken (Pietro ve Roncero, 1996), *Penicillium italicum* kaynaklı pektin liyazın optimum koşulları pH=6.0-7.0 ve 40 ^{o}C'dir (Alana ve ark., 1990). Meyvenin sahip olduğu pH bir prosesin sonuçlarını doğrudan etkilemekte olup, bazı durumlarda ürüne yapılan pH düzeltmeleri de ürünün son kalitesini etkileyebilmektedir. Maserasyon sırasında yüksek sıcaklığın kullanılması besin elementlerini etkilediğinden istenmeyen kalite kayıpları oluşabilir. Bu nedenle istenmeyen proses kayıpları ve kalite değişimlerinin önüne geçmek için farklı mikrobiyal kaynaklardan üretilen enzimlerin kombine edilmesi ile oluşturulan preparatların kullanımı daha çok yaygındır (Rodrigues, 2012).

Galakturonik asit, pektinin yapısının omurgasıdır ve mayşe enzimasyonlarında pektinin düz bölgeler olarak isimlendirilen bu bölgelerine özellikle etki edilmelidir. Mayşe enzimasyonunda sadece homogalakturonanlar parçalanmamalı diğer yan aktivitelere de gerek duyulmalıdır. Mayşe enzimasyonunda geniş enzim aktivitesi ile yüksek verim ve briks artışı için selülozlara, hemiselülozlara ve pektik maddelere etki edilerek bunların parçalanması sağlanmalıdır. Düşük viskoziteli meyve suyu üretimi için uygulamada esas olarak ramnogalakturonan, ksilanlar ve ksiloglukanlar parçalanmalıdır (Höhn ve ark., 2010).

Avrupanın Kuzeyinde yüksek miktarda üretilen mürver meyvesi, endüstriyel olarak meyve suyu, meyve suyu konsantresi, şarap ve marmelat üretiminde kullanılmaktadır (Jensen ve ark., 2001; Landbo ve ark., 2007). Mürver meyvesinin sahip olduğu yüksek antosiyanin içeriğinden ötürü giderek artan bir türetilmekte ve işlenmektedir. Bu meyve, çeşitli meşrubatlarda renklendirici olarak, şarap

üretiminde ve bazı ürünlerin biyoaktif bileşenlerini ve antioksidan aktivitelerini arttırmada kullanılmaktadır (Netzel ve ark., 2005). Çilekgillerden meyve suyu üretiminde, preslemeden önce pektinazlar verimi arttırmak amacıyla kullanılır. Bu enzimler bitki hücre duvarındaki ve hücreler arasındaki orta lamellada bulunan pektini parçalayarak verimi arttırmaktadır. Meyve suyu ekstraksiyonu dışında, siyah frenk üzümünde yapılan çalışmalara, göre presleme öncesi çeşitli pektinazlarla kombine edilen preparatların uygulanması ile meyve suyundaki antosiyaninlerin ve diğer fenolik bileşenlerin miktarında önemli düzeyde artışlar olduğu bildirilmiştir (Landbo ve Meyer, 2004; Bagger-Jorgensen ve Meyer, 2004). Hücre duvarı ve orta lamellanın parçalanması ile siyah frenk üzümü suyunun bulanıklığı artmakta ve bu artış presleme kuvveti ile doğrudan ilişkilidir. Elde edilen suyun berraklığını artırmak için enzim dozajı ve enzimin uygulandığı süre uzatılabilir (Landbo ve Meyer, 2004). Presleme sonrası elde edilen meyve suyundaki bulanıklığa pektin ve diğer hücre duvarı materyalleri neden olmaktadır (Grassin ve Fauquembergue, 1996).

Pektolitik enzim dozunun arttırılması, daha uzun enzimasyon süresi ve sıcaklığın neden olduğu tüm istenmeyen reaksiyonların kontrolü ile meyve suyu verimi önemli düzeyde iyileştirebilmektedir. Enzim dozu arttırılması ve enzimasyon sıcaklığının yükseltilmesi ile mürver meyvesinden elde edilen suda daha yüksek verimde antosiyanin elde edilebilmektedir. *Aspergillus* suşundan elde edilen pektolitik enzim (Pectinex BE 3L) preparatının optimum koşullarda uygulaması ile mürver meyvesi püresinden % 77 (w/w) verim, 2380 mg/kg antosiyanin bileşen elde edilmiş olup bu ürünün bulanıklık düzeyi 128 FNU (formazin nephelometric units) olarak belirlenmiştir. Presleme öncesi uygulanan enzimasyonla kontrol örneğine göre %30 daha düşük bulanıklığa sahip ürün elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen bulgulara göre enzim uygulaması ile meyve suyu ve fenolik madde verimi yüksek mürver meyvesi suyu üretimi mümkündür. Bunu gerçekleştirirken en iyi sonucu elde edebilmek için yüksek meyve suyu

verimi, en yüksek fenolik bileşen konsantrasyonu ve en düşük bulanıklık stabilitesine sahip proses koşullarını optimize etmek gerekir (Landbo ve ark., 2007).

Pektik enzimler sirke, şarap ve meyve sularını berraklaştırmak ve verimlerini artırmak için de kullanılmaktadır (Rodriguez-Nogales, 2008; Whitaker, 1990). Farklı ticari enzimlerin elma suyu verimine, bulanıklığına, rengine ve fenolik bileşen içeriğine etkileri Oszmiánski ve ark. (2009) tarafından çalışılmıştır. Elma mayşesine ilave edilen pektolitik enzimlerin sonrasında elde edilen bulanık elma suyu polifenollerinin ve veriminin (kontrolde % 68.3, enzim uygulamasında % 77) yükseldiği belirlenmiştir. Pektinaz uygulanmış bulanık elma suyu örneklerinin antioksidan aktivitesi uygulanmamışa göre daha yüksek çıktığı ayrıca rapor edilmiştir. Prathyusha ve Suneetha (2011) yapmış oldukları bir çalışmada limon suyuna pektinazların eklenmesinin meyve suyu verimini arttırdığını ve proses zamanının kısalmasına yardımcı oldukları bildirilmiştir.

Szajdek ve ark. (2009) yaban mersini mayşesini ısı uygulaması, enzim uygulaması ve bunların kombinasyonu ile işleyerek bu tekniklerin toplam fenolik, antosiyanin profili, askorbik asit ve antioksidan aktivite üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kombine yöntemle elde edilen meyve suyunun fenolik madde ve antioksidan madde içeriğinin daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Sadece enzim uygulaması ile elde edilen yaban mersini suyundaki antosiyanin bileşen konsantrasyonları en yüksek tespit edilmiştir.

Meyve suyu endüstrisinde enzimlerin kullanımı, çeşitli tipte meyve sularının üretimini ve verimini arttırmaya yönelik olmasıyla dikkat çekmektedir. Enzimler, meyve suyunun ekstraksiyonunda kullanılmakta ve durultmada kolaylık sağlamaktadırlar. Pektinazların eklenmesiyle özellikle, hücre duvarında ve bitki hücrelerinin orta lamellasında bulunan pektik maddelerin parçalanması sağlanmakta ve ayrıca renk, doğal bulanıklık ve viskozite gibi son ürünün niteliklerinde bu bileşiklerin oluşturacağı olumsuzlukların minimize edilmesi

amaçlanmaktadır. Enzimler turunçgil sularının acılığının ortadan kalkmasına da yardımcı olmaktadır. Meyve suyu endüstrisinde kullanılan bu enzimler, özellikle ektraksiyonda verimi arttırmak için, durultmada, filtrasyonda ve stabilitede kullanılmaktadır. Bununla birlikte diğer uygulamalar, fenolik bileşiklerin ortadan kaldırılması, turunçgil sularında acılığın giderilmesi ve pigment ekstraksiyonudur (Ribeiro ve ark., 2010).

2.5. Isıtma Destekli Ekstraksiyon

Meyvenin parçalanması ile elde edilen mayşe derhal ısıtılarak meyvede doğal olarak bulunan tüm enzimler inaktif hale getirilir. Böylece özellikle renk, lezzet ve besleme değerini bozan ve azaltan enzimatik reaksiyonlar önlenmektedir. Şu halde mayşe ısıtmanın ilk amacı, enzimlerin inaktive edilmesi suretiyle biyokimyasal reaksiyonların önlenmesidir. Diğer taraftan mayşenin ısıtılmasıyla, mayşenin mikroorganizma yükü azalır. Böylece daha sonraki üretim aşamalrında üründe bir fermantasyon tehlikesinin belirmesi azaltılabilmektedir. Ancak mayşenin ısıtılmasının diğer yararları da vardır. Siyah üzüm, siyah havuç, vişne, çilek gibi koyu renkli meyvelerde, mayşe ısıtma ile daha yoğun renkli bir ürün elde edilir. Özellikle kabuk ve dokuda bulunan pigmentler ısıtma ile çözünerek meyve suyuna geçer.

Mayşenin ısıtılmasıyla proteinler koagüle olur, hücre zarı geçirgenlik kazanır ve doku gevşer. Bu şekilde preslenecek mayşenin fiziksel yapısı bozulduğundan preslemenin başlangıcında, dokudan meyve suyu çıkışı biraz yavaşlarsa da toplam randıman ısıtılmamış mayşeden daha yüksektir. Genel olarak mayşenin ısıtılmasıyla randıman yaklaşık % 10 oranında arttığı kabul edilmektedir (Cemeroğlu, 2004).

Türker ve Erdoğdu (2006) siyah havuç antosiyaninlerinin farklı pH (2, 3 ve 4) ve sıcaklık (25, 37.5 ve 50 ^{o}C) ortamlarında ektraksiyon etkinliklerini araştırmış ve antosiyaninlerin difüzyon katsayılarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara

göre en yüksek difüzyon katsayısını pH=2 ve 50 ^{o}C'de hesaplamışlardır. Araştırmada kullanılan pH koşullarının tamamında sıcaklık aratışlarına bağlı olarak difüzyon katsayıları artmıştır. Fakat pH artışı ile birlikte difüzyon katsayısında önemli düşüşler olmuştur. Sonuç olarak siyah havuçtan antosiyanin ekstraksiyonu sırasında seçilecek pH ve sıcaklığın önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Mayşe ısıtmanın olumlu etkilerine karşın bazı olumsuz yönleri de vardır. Özellikle, ısıtma sıcaklık ve süresine gerekli titizlik gösterilmezse, renk, aroma ve biyoaktif bileşnlerin konsantrasyonunda önemli kayıplar kendini göstermektedir. Bu nedenle ısıtma işlemi, mayşe ısıtıcılarda, mayşenin 85 ^{o}C civarına kadar süratle ısıtılması, bu sıcaklıkta 2-3 dakika kalması ve sonra aynı hızda soğutulması şeklinde uygulanır (Cemeroğlu, 2004).

3.MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

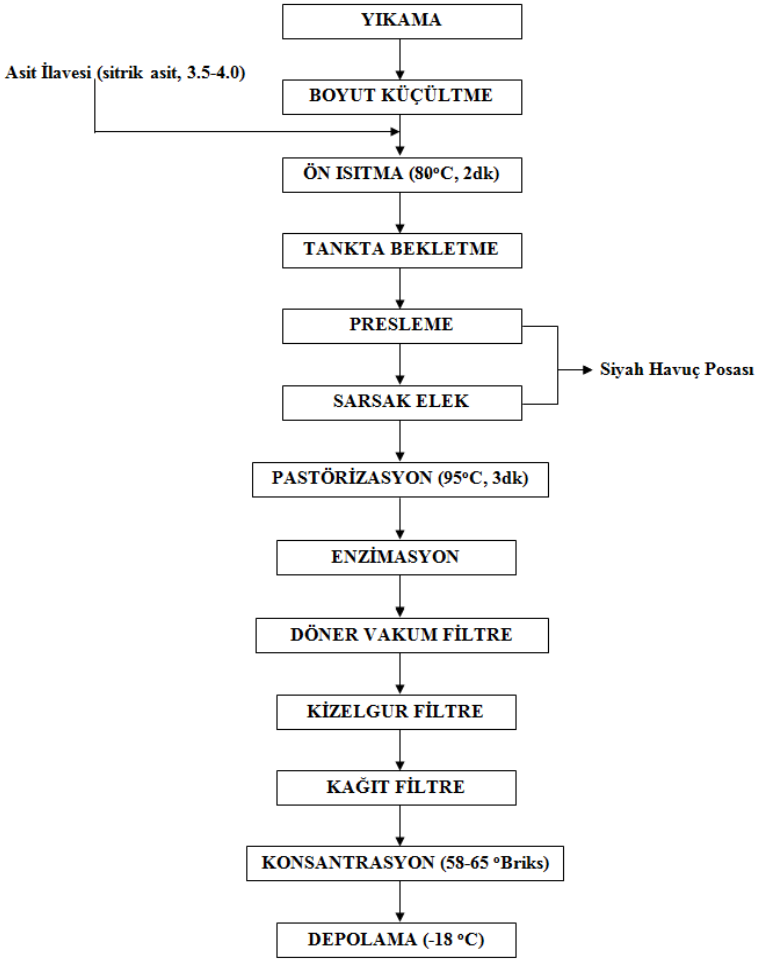
3.1.1. Siyah Havuç Posası

Çalışmada kullanılan siyah havuç posası, Konya/Ereğli Bölgesinde yetiştirilen siyah havuçların Çukurova Bölgesinde faaliyet gösteren TARGID-Tarım ve Gıda Ürünleri San. ve Tic. A.Ş.' de işlenmesi ile fabrika artığı olarak elde edilen siyah havuç posalarından temin edilmiştir.

Konya/Ereğli Bölgesindeki tarlalardan sökülen ve toprağından arındırılan siyah havuçlar ilk olarak yıkama işlemine tabi tutulmaktadır (Şekil 3.1). Bu sayede kalıntı toprak, mikroorganizma ve tarım ilaçları önemli düzeyde uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemi takiben havuç dokusuna uygun tasarlanmış olan değirmenlerden geçirilerek boyut küçültme yapılmaktadır. Siyah havuç antosiyaninlerinin stabilize olması ve pastörizasyon normunun uygulanabileceği pH (3.5-4.0) düzeyinin elde edilmesi için sitrik asit ilave edilmektedir. Aktif enzimlerin inaktif hale getirilmesi ve havuç dokusundaki pigmentlerin ekstraksiyonunun iyileştirilmesi amacıyla 80 ^{o}C'de 2 dakika süresince mayşe ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Siyah havuç mayşesi tankta belirli bir süre bekletildikten sonra preslenir ve bunu takiben kalıntı posanın uzaklaştırılması için sarsak eleklerden geçirilmektedir. Elde edilen pres suyuna, kalıntı enzimlerin ve mikroorganizmaların inaktivasyonu için 95 ^{o}C'de 3 dakikalık pastörizasyon işlemi uygulanmaktadır. Siyah havuç suyunu durultmak için pektolitik enzim preparatları belirli oranlarda ilave edilmektedir ve bir süre beklendikten sonra filtrasyon aşamasına geçilmektedir. Filtrasyon işlemi için siyah havuç suyu sırasıyla döner vakum filtre, kizelgur filtre ve son olarak kağıt filtreden geçirilerek berraklaştırılmaktadır. Konsantrasyon işleminde siyah havuç suyu aşamalı evaporatörlerle tercihe bağlı olarak 58-65 ^{o}Briks'e kadar konsantre edilmektedir. Nihai aşama olan depolamada ise konsantre edilmiş siyah havuç suyu -40 ^{o}C'de

şoklanır ve bunu takiben -18 ^{o}C'de saklanmaktadır.

Yukarıda anlatılan işlemler endüstriyel ölçekte siyah havuç suyu ve konsantresi üretiminde kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan siyah havuç posaları pres ve sarsak elek aşamaları sonrasında alınmıştır.



Şekil 3.1. Siyah havuç konsantresinin üretimi ve posanın elde edildiği aşamalar

Fabrikadan temin edilen siyah havuç posaları torbalara doldurularak Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Meyve-Sebze İşleme ve Analiz

Laboratuvarına getirilmiştir. Burada posa ilk olarak yoğurulmuş ve istenmeyen büyüklükteki kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Böylece homojen bir siyah havuç posası kitlesi elde edilmiştir. Bunu takiben posalar dikdörtgen prizma şeklindeki kalıp vasıtasıyla kalıplara alınarak polietilen poşetlere doldurulmuş ve poşetlerin ağızları poşet yapıştırma makineleri ile kapatılmıştır (Şekil 3.2). Son olarak elde edilen ambalajlı posa kalıpları işlem görünceye kadar -65 ^{o}C'de muhafaza edilmişlerdir.



Şekil 3.2. Siyah havuç posasının uygulama öncesi geçirildiği aşamaların görselleri

3.1.2. Enzim Preparatları

Enzimasyon çalışması süresince gerek ön denemeler ve gerekse asıl üretimlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan enzim preparatları TARGID-Tarım ve Gıda Ürünleri San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir.

3.1.3. Analizlerde Kullanılan Kimyasallar

Çalışmanın analizlerinde kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta ve sertifikalı olup Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Siyah Havuç Posası Karışımının Hazırlanması

Siyah havuç posasından biyoaktif bileşenlerin geri kazanımı için bir çözücü faza ihtiyaç vardır. Çünkü posasının suyu alındığından kuru maddesi yüksek bir ürün özelliğindedir. Kullanılacak çözücü faz, siyah havuç posasındaki biyoaktif maddelerin geri kazanımı için kütle ve ısı transferini iyileştirecek bir özellikte olmalıdır. Aynı zamanda seçilecek olan faz, çalışmada kullanılan tüm koşullara uyum sağlamalı ve özellikle enzimasyon çalışması için enzim performansını etkilememelidir. Sonuç olarak en uygun çözücü fazın su olacağına karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra posa ve su oranının belirlenmesi gerekmiştir. Posa su oranları belirlenirken aşağıdaki koşullara dikkat edilmiştir:

- Posa-su karışımı için kullanılacak su miktarı posayı çok seyreltmemelidir,
- Posa-su karışımı karıştırılabilir bir forma sahip olmalıdır,
- Posa-su karışımı pompalanabilir özellikte olmalıdır,
- Posa-su karışımı enzimlerin çalışabileceği düzeyde bir kıvama sahip olmalıdır,

Bu hususlar dikkate alınarak gerçekleştirilen ön denemeler neticesinde en uygun posa/su oranının 1/3 şeklinde olması gerektiğine karar verilmiştir. Yani bir başka deyişle siyah havuç posası karışımındaki posa oranı % 25 olmuştur.

Siyah havuç posası karışımı termosonikasyon, enzimasyon, yüksek basınç veya ısıtma koşulları için *Design-Expert* programı aracılığı ile üretilen deneme desenleri uygulanmadan hemen önce üretilmiştir. Derin dondurucudan alınan posa

kalıpları +4 ^{o}C'de çözünmeye bırakılmış daha sonra ise oda koşullarında denge sıcaklığına gelmesi için bekletilmiştir. Çözünmüş ve dengeye gelmiş posadan 1 birim alınarak üzerine 3 birim su eklenmiş ve posasının iyice dağılması için karıştırılmıştır. Bunu takiben elde edilen siyah havuç posası karışımından istenen miktarda tartımlar yapılıp uygulamalara geçilmiştir. Ayrıca çalışılan bütün ekstraksiyon yardımcı teknolojilerinde sıcaklık ve süre bağımsız değişken olarak mevcuttur. Bu sebeple siyah havuç posası karışımı oda sıcaklığında elde edilir edilmez kontrol örnekleri toplanmıştır. Kontrol örnekleri için alınan posa karışımları 50 mL'lik falkon tüplere aktarılarak (~50 g) santrifüjlenmiş (4000 d/d, 4 ^{o}C ve 20 dakika) ve berrak kısımlar toplanarak kontrol örneği için ekstraktlar elde edilmiştir. Kontrol ekstraktları analize kadar -65 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

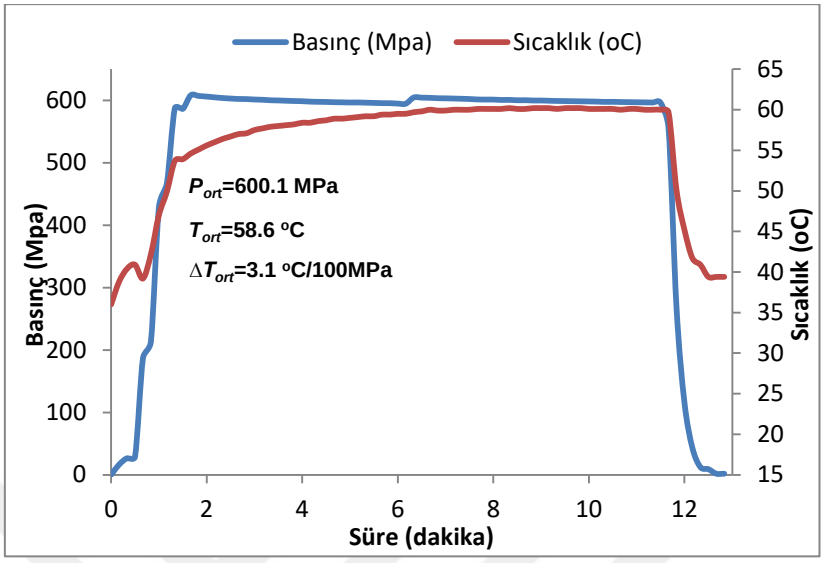
3.2.2. Siyah Havuç Posası Karışımının Yüksek Basınç Uygulamaları

Çalışma kapsamında yüksek basınç uygulamaları Ohio Devlet Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü Yeni Nesil Gıda İşleme Teknolojileri Laboratuvarında (OSU, ABD) bulunan pilot ölçekli yüksek basınç cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Öncelikle siyah havuç posası karışımları basınca dayanaklı polipropilen poşetlere 150 g olarak aktarılmış ve ardından hava kalmayacak şekilde poşet yapıştırıcısıyla sızdırmaz olarak kapatılmıştır. Bu aşama oksidasyonun engellenmesi için oldukça önemlidir. Çünkü yüksek basınç koşullarında hava sıvılaşmakta ve oksidasyon hızlanarak istenmeyen kalite kayıpları gerçekleşmektedir. Elde edilen siyah havuç posası karışımını içeren propilen poşetler deneme desenlerinin öngördüğü başlangıç sıcaklığına ön soğutma/ısıtma uygulanarak su banyosunda getirilmiştir. Bunu yaparken yüksek basınçtan kaynaklı sıkıştırma ısısı hesaba katılarak ön soğutma/ısıtma yapılmıştır. Çünkü yüksek basınçta kimyasal bağ enerjisinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşmekte ve uygulama sırasında sıcaklık artmaktadır. Yüksek basınç kalktığında tekrar başlangıç sıcaklığına düşmektedir. Siyah havuç posası karışımı için yapılan

testlerde ~3 ^{o}C/100 MPa düzeyinde sıcaklık artışı hesaplanmıştır (Şekil 3.4).

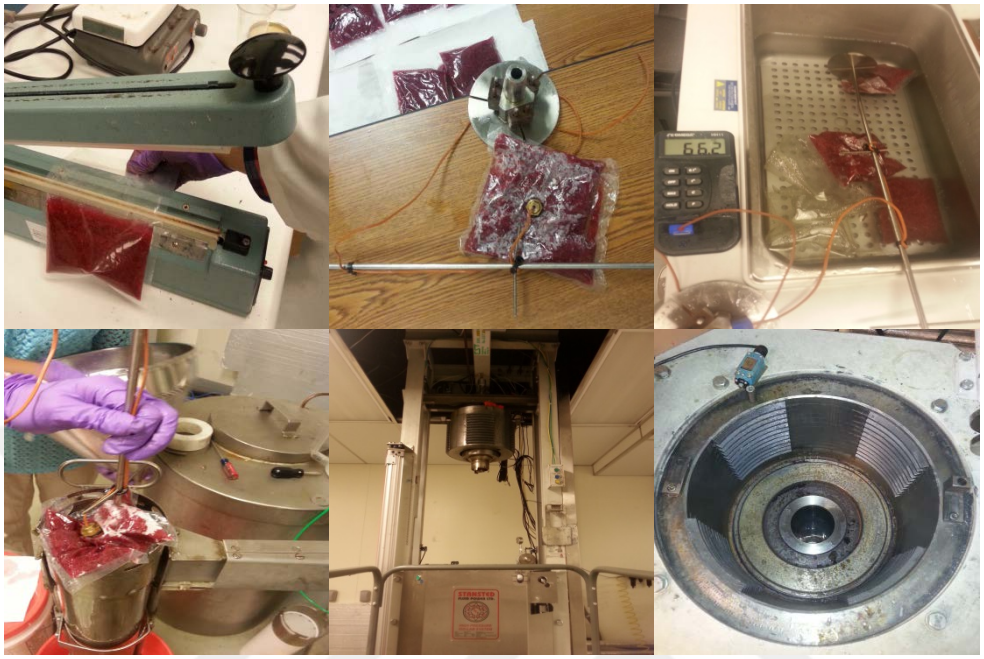


Şekil 3.3. Yüksek basınç uygulamalarının gerçekleştirildiği 5 L kapasiteli cihaz (Stansted Iso-Lab FPG11500, Stansted Fluid Power LTD, Stansted, Essex, UK)



Şekil 3.4. Yüksek basınç uygulamalarına ilişkin temsili basınç, sıcaklık ve süre ilişkisi grafiği (Deneme-3: 600 MPa, 57.5 °C ve 10 dakika)

Ön soğutma/ısıtma işlemini takiben posa karışımını içeren polipropilen poşetler taşıyıcı sepete (11x65 cm, iç kısmı 0.5 cm PTFE ile izole edilmiş) doldurulmuştur. Örneklerin arasına yüksek basınç uygulaması süresince sıcaklığın izlenebilmesi için posa karışımı içerikli bir poşete T-tipi termokupl monte edilerek sepetin içine konulmuştur. Sistemin ürettiği basıncı ürüne aktarması için polipropilen glikol kullanılmıştır. Sıkıştırma ısısı polipropilen glikol içinde dikkate alınarak ön soğutma/ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve sepette kalan boş hacim polipropilen glikol ile doldurulmuştur. Bu aşamayı takiben zaman kaybetmeden taşıyıcı sepet yüksek basıncın uygulanacağı kaba aktarılmış ve cihaz çalıştırılarak uygulama gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



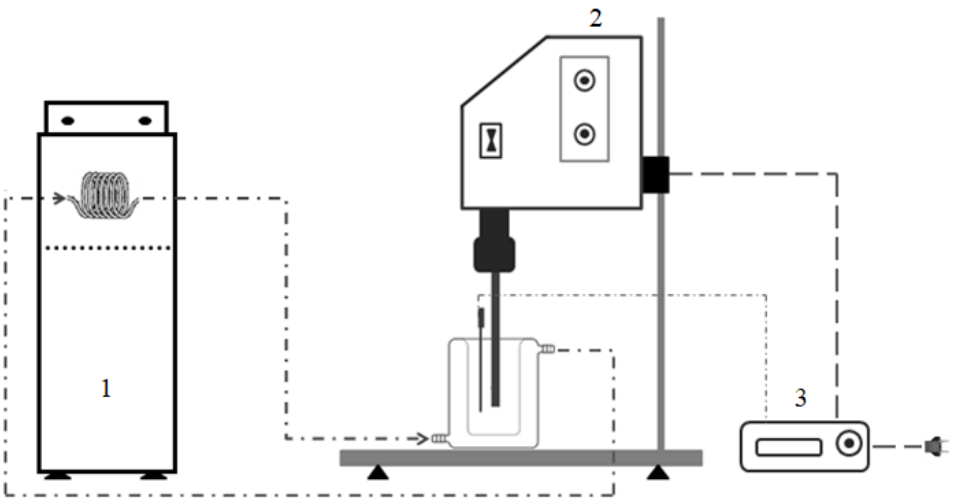
Şekil 3.5. Yüksek basınç uygulamalarına ilişkin ön hazırlık aşamalarının görselleri

Deneme desenlerine göre yüksek basınç işlemi uygulandıktan hemen sonra örnekler soğuması için buzlu suda bekletilmiştir. Yeterince soğutulan örnekler 50 mL'lik falkon tüplere aktarılarak (~50 g) santrifüjlenmiş (4000 d/d, 4 ^{o}C ve 20 dakika) ve berrak kısımlar dibe çöken tortudan ayrılarak analizlerde kullanılacak ekstraktlar elde edilmiştir. Ekstraktlar tekrar 50 mL'lik falkon tüplere aktarılmış ve analize kadar -45 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Siyah Havuç Posası Karışımının Termosonikasyonu

Termosonikasyon destekli ekstraksiyon işlemi için laboratuvar ölçekli ultrasound cihazı (UP200S-24 kHz, Hielscher, Almanya) kullanılmıştır. Siyah havuç posası karışımı için ultrasonik uygulamalar S14 standart sonotrod ile gerçekleştirilmiştir. Deneme desenlerinin sıcaklık koşullarına göre soğuk veya sıcak su banyosunda posa karışımı istenen sıcaklık düzeyine getirilmiştir. Siyah

havuç posası karışımından 300 g tartılıp çift ceketli cam behere aktarılmıştır. Sonotrod cam beher tabanından 1 cm yukarıya gelecek şekilde posa karışımına batırılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ultrasound cihazının şematik gösterimi (1: ısıtmalı/soğutmalı su sirkülatörü, 2: ultrasound üretici, 3: sıcaklık ve enerji ölçer).

Ultrasonik kavitasyondan ötürü gerçekleşecek sıcaklık artışlarının önüne geçmek için su sirkülatörü uygulama süresince sıcaklığın sabitlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca uygulama süresince hem sıcaklık hem de ultrasound cihazının ses üretiminde kullandığı elektriksel güç watt (W) cinsinden takip edilmiş ve belirli aralıklarla not edilmişlerdir. İşlem sıcaklığının test edilen değerin ±2 ^{o}C aralıklarında kalması sağlanmıştır. Termosonikasyon uygulamalarının tamamından toplanan güç değerlerinin ortalaması 102.4 W olarak hesaplanmıştır. Ayrıca deneme desenlerine ilişkin gerçekleştirilen uygulamaların süresi 1-20 dakika arasında değişiklik göstermiştir.

Ultrasound enerji yoğunluğu parametresi ultrasonik güç, uygulama süresi ve posa karışımı miktarı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılmıştır. Böylece termosonik koşulların modellemesinde kullanılması muhtemel üç değişken bire

indirgenmiştir. Ultrasound enerji yoğunluğu için tanımlanan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$E = \frac{P_u . t}{M}$$

Eşitlikte geçen *E* ultrasound enerji yoğunluğunu (J/g), P_u ultrasonik gücü (W), *t* uygulama süresini (s) ve son olarak *M* kullanılan posa karışımı miktarını (g) ifade etmektedir. Deneme desenlerinin öngördüğü koşullarda işlem gören siyah havuç posası karışımları zaman kaybetmeden 50 mL'lik falkon tüplere aktarılarak (~50 g) santrifüjlenmiş (4000 d/d, 4 ^{o}C ve 20 dakika) ve berrak kısımlar dibe çöken tortudan ayrılarak analizlerde kullanılacak ekstraktlar elde edilmiştir. Ekstraktlar tekrar 50 mL'lik falkon tüplere aktarılmış ve analize kadar -65 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.4. Siyah Havuç Posası Karışımının Enzimasyonu

Enzim destekli ekstraksiyonun gerçekleştirilmesinde kullanılacak olan enzim preparatı ön denemelerle belirlenmiştir. Temin edilen altı farklı enzim preparatı 200 mL/ton konsantrasyonunda, 35 ^{o}C ve 30 dakika süreli uygulama neticesinde antosiyanin geri kazanım performansları karşılaştırılmıştır. Ön deneme için enzimasyon koşullarının tüm enzim preparatlarının optimum çalışma aralıklarına denk gelmesi sağlanmıştır. Öncelikle 150 g siyah havuç posası karışımı tartılarak 300 mL'lik erlenmayerlere aktarılmıştır. Bunu takiben 10 kat seyreltilmiş enzim preparatları belirtilen oranlarda erlenlerdeki posa karışımına enjekte edilmiş erlenlerin ağızları parafilm ile kapatılmıştır. İnkübasyona hazır hale getirilen erlenler 125 d/dakikada çalışan su banyolu karıştırıcıya aktarılmış ve süre tutulmuştur. Sıcaklık kontrolü uygulama süresince takip edilmiş hedef sıcaklığın (35 ^{o}C) ±1 aralığında kalmasına dikkat edilmiştir. İnkübasyon süresinin sonunda posa karışımları zaman kaybetmeden santrifüjlenmiş ve elde edilen ekstraktlar

analize tabi tutulmuştur. Ön deneme çalışması her enzim için beş tekerrürlü gerçekleştirilmiştir. Ön deneme çalışmasında elde edilen ekstraktların toplam antosiyanin içerikleri karşılaştırıldığında en yüksek geri kazanım oranlarının Pectinex® Ultra AFP için elde edildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle asıl çalışma için Pectinex® Ultra AFP'nin kullanılmasına karar verilmiştir.



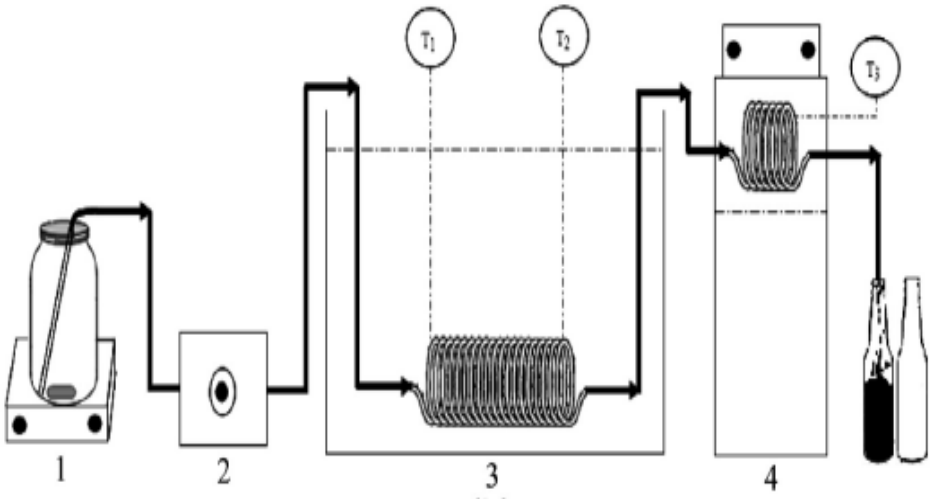
Şekil 3.7. Enzimasyon uygulamalarının gerçekleştirildiği deneme düzeneği

Enzimasyon koşullarını tanımlayan enzim konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin *Design-Expert* bilgisayar programı tarafından üretilen deneme desenleri, siyah havuç posası karışımına ön deneme çalışmasında takip edilen talimatların aynısı ile uygulanmıştır. Deneme desenlerinin öngördüğü enzimasyon koşullarında işlem gören siyah havuç posası karışımları zaman kaybetmeden soğutulmuş 50 mL'lik falkon tüplere aktarılarak (~50 g) santrifüjlenmiş (4000 d/d, 4 ^{o}C ve 20 dakika) ve berrak kısımlar dibe çöken tortudan ayrılarak analizlerde kullanılacak ekstraktlar elde edilmiştir.

Ekstraktlar tekrar 50 mL'lik falkon tüplere aktarılmış ve analize kadar -65 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.5. Siyah Havuç Posası Karışımının Isıtma Uygulamaları

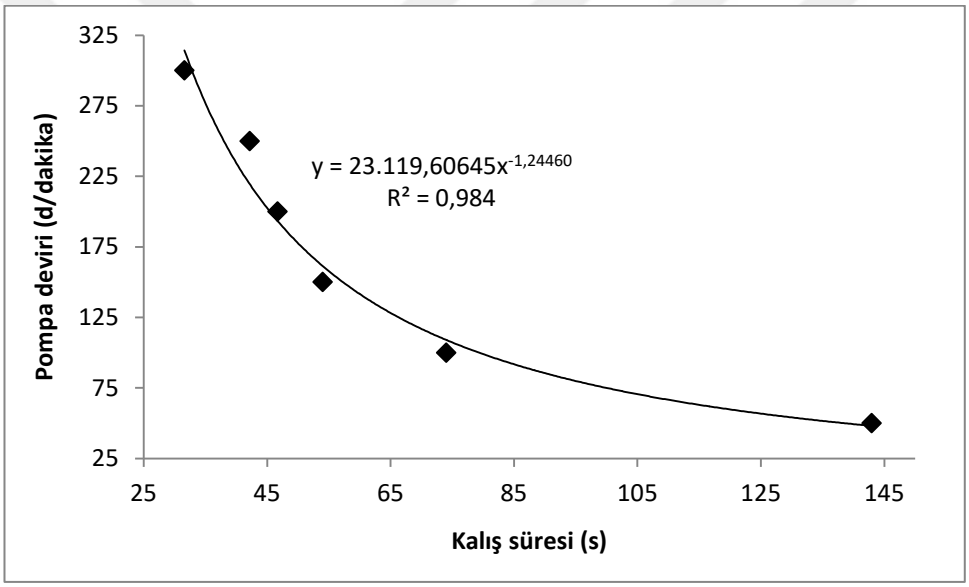
Isıtma uygulamalarında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tasarlanan laboratuvar ölçekli ısı değiştirici kullanılmıştır. Isı değiştirici manyetik karıştırıcı, peristaltik pompa, paslanmaz çelik boru, sıcaklık kontrollü su banyosu ve soğutucudan oluşmaktadır (Şekil 3.8). Sistemde kullanılan paslanmaz çelik borunun çapı 11 mm ve et kalınlığı 1 mm'dir. Ayrıca helis geometrisinde bükülmüş olup helis çapı 18 cm ve toplam uzunluğu 3.5 metredir.



Şekil 3.8. Isıtma işlemi için kullanılmış ısı değiştirici düzenek (1: manyetik karıştırıcı; 2: peristaltik pompa; 3: suya gömülü paslanmaz çelik ısı değiştirici; 4: soğutma sistemi) (Ağçam ve ark, 2014).

Laboratuvar ölçekli ısı değiştirici kullanılarak siyah havuç posası karışımının istenilen sıcaklığa çıkış süresi dikkate alınmıştır. Bunu yapmak için paslanmaz çelik boruda posasının kalış süresi ile pompa devri arasında ilişki kurulmuştur. Değişik devirlere karşılık gelen boruda kalış süreleri grafiğe

aktarılmış ve grafiğin denklemi çıkarılarak hesaplamalarda kullanılmıştır (Şekil 3.9). Yapılan hesaplamalar ve ön denemeler neticesinde en uygun pompa deviri 175 d/dakika olarak belirlenmiştir. Pompa bu devire ayarlandığında siyah havuç posası karışımının ısı değiştiricide kalış süresi ~50 s olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu kalış süresi istenen sıcaklığa çıkış süresi olarak kabul edilmiş ısıtma süresine eklenmemiştir. Paslanmaz çelik borunun farklı noktalarına K-tipi termokupllar yerleştirilerek sıcaklık takibi yapılmıştır. Sıcaklığın uygulama süresince istenen değerin ±1 ^{o}C aralığında kalması sağlanmıştır.



Şekil 3.9. Siyah havuç posası karışımının ısı değiştiricide kalış süresi ile pompa deviri arasındaki ilişki

Deneme desenlerinin öngördüğü ısıtma koşulları için öncelikle siyah havuç posası karışımları hazırlanmış ve bunu takiben pompanın hortumu posa karışımına daldırılarak pompa 175 d/d'de çalıştırılmıştır. Bunu yaparken aynı zamanda kronometre çalıştırılmış ve ~50. saniyede pompa kapatılmıştır. Ardından kronometre tekrar çalıştırılarak deneme desenlerine göre ayarlanmış sıcaklıkta süre

tutulmuştur. Isıtma süresi tamamlandığında pompa tekrar aynı devirde çalıştırılarak ısı değiştiricideki siyah havuç posası karışımının soğutucuya sevkiyatı gerçekleştirilmiştir. Soğutulan posa karışımı zaman kaybetmeden 50 mL'lik falkon tüplere aktarılarak (~50 g) santrifüjlenmiş (4000 d/d, 4 ^{o}C ve 20 dakika) ve berrak kısımlar dibe çöken tortudan ayrılarak analizlerde kullanılacak ekstraktlar elde edilmiştir. Ekstraktlar tekrar 50 mL'lik falkon tüplere aktarılmış ve analize kadar -65 ^{o}C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.6. Deneme Desenlerinin Belirlenmesi ve İstatistiki Analizi

Araştırılan ekstraksiyon yardımcı tekniklerinin deneme desenleri, istatistiki analizleri ve optimizasyonu *Design-Expert* (Version 10, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA) bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışması için cevap yüzey yönteminin (CYY) merkezi kompozit tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Söz konusu yöntem ve model tasarımı ile araştırılan faktörlere ilişkin uygulanan deneme desenleri belirlenmiştir. Termosonikasyon, yüksek basınç, enzimasyon ve ısıtma tekniklerinin bağımsız değişkenlerinin deneme desenlerinde aldıkları değerler programın ürettiği α-değeri ile kodlanmış ve istatistiki analizler bu kodlanmış değer üzerinden gerçekleştirilmiştir. Modellerin ve modelleri oluşturan terimlerin önem derecesi varyans (ANOVA) analizine göre belirlenmiştir. Modellere ilişkin terimlerden p-değeri>0.1 olanlar için terim azaltma işlemi uygulanıp tekrar istatistiki analiz yapılmıştır. Araştırılan tekniklerin matematik modelleri belirlenirken performans çıktıları olan R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerinin en yüksek ve ayrıca uyum eksikliği test sonucu önemsiz olan (p>0.05) modeller tercih edilmiştir. Lineer, karşılıklı etkileşim (2FI) ve ikinci dereceden denklemlerin genel formülü aşağıda verilmiştir.

$$Y = \overbrace{\underbrace{\beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i}_{\text{Lineer}} + \sum_{i<j}^{n} \beta_{ij} X_i X_j}^{\text{2FI}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} X_i^2}^{\text{İkinci dereceden}}$$

Bu eşitlikteki X_i ve X_j araştırılan faktörlere ilişkin bağımsız değişken olup Y ise bağımlı değişkendir. β_0, β_i, β_{ij} ve β_{ii} sırasıyla, sabit, lineer, karşılıklı etkileşim ve ikinci dereceden terimlerin katsayılarını tanımlamaktadır. Son olarak n modellemede kullanılan faktör sayısını ifade etmektedir.

İşlem koşullarının optimizasyonu aşamasında birden çok cevabın kısıt koşulu tanımlandığından en uygun işlem koşulunun seçiminde istenebilirlik değerine bakılmıştır. İstenebilirlik değeri 0-1 arasında değişmekte olup 1 veya 1'e en yakın olması optimizasyon çalışmalarında aranan bir durumdur. Cevap için tanımlanan hedef tam sağlandığında istenebilirlik değeri söz konusu cevap için 1 olmaktadır. Bu nedenle optimizasyon çalışmasında 1'e en yakın olan çözüm noktaları işlem koşulları için optimum nokta olarak seçilmiştir. Genel istenebilirlik değeri (D) optimizasyon çalışmasında dahil edilen her bir cevap için hesaplandıktan (d) sonra bu değerlerin geometrik ortalaması alınarak belirlenmektedir.

$$D = \left(d_1 x d_2 x ... x d_m\right)^{\frac{1}{m}} = \left(\prod_{i=1}^{m} d_i\right)^{\frac{1}{m}}$$

Bu formülde D genel istenebilirlik değeri olup optimizasyon çalışmasına dahil edilen cevapların istenebilirlik değerlerinin geometrik ortalamasını, d cevap için hesaplanan bireysel istenebilirlik değerini ve m optimizasyon çalışmasına dahil edilen cevap sayısını tanımlamaktadır.

Çalışma kapsamında yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve

ısıtma yöntemleri için belirlenen optimum koşullarda bağımsız değişkenlerin aldığı değerler kontrol örnekleri ile kıyaslanarak % değişim oranları belirlenmiştir. Bu sayede araştırılan dört farklı ekstraksiyon yardımcı tekniklerinin etkinlikleri karşılaştırılmıştır. % değişimin hesabı için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$Değişim\,(\%) = \left(\frac{Y_{model} - Y_{kontrol}}{Y_{kontrol}} \right) x100$$

Formülde verilen Y_{model} terimi optimum koşullar için bağımlı değişkenin aldığı değeri, $Y_{kontrol}$ siyah havuç posası karışımından elde edilen ekstraktın söz konusu bağımlı değişken için analiz sonucunu ifade etmektedir.

3.2.6.1. Yüksek Basınç Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri

Yüksek basınç koşullarına ilişkin deney tasarımı CYY'nin MKT'si kullanılarak belirlenmiştir. Yüksek basınç koşulları için bağımsız değişken olarak basınç, sıcaklık ve süre seçilmiştir. Bağımsız değişkenler olan basınç, sıcaklık ve süre için alt ve üst limitler sırasıyla, 0.1-600 MPa, 25-90 ^{o}C ve 0-20 dakika olarak seçilmiştir. Deneme desenleri için hesaplanan asıl ve kodlanmış değerler (α-değeri) Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Design-Expert bilgisayar programı yardımı ile yüksek basınç uygulamaları için 6'sı merkezi, 8'i faktöriyel ve 6'sı eksen değerlerine ilişkin toplamda 20 adet deneme deseni oluşturulmuştur. Bu deneme desenlerinden elde edilen ekstraktların antosiyanin içerikleri ve kalite özelliklerine ilişkin analizler gerçekleştirilmiş ve analiz çıktıları modelleme çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Yüksek basınç uygulamasının bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış düzeyler				
	-1.68	**-1**	**0**	**+1**	**+1.68**
Basınç (*P*, MPa)	0.1	121.7	300.1	478.4	600
Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	25	40.2	62.5	84.8	90
Süre (*t*, dakika)	0	4.1	10.0	15.9	20

3.2.6.2. Termosonikasyon Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri

Termosonikasyon koşullarına ilişkin deneme desenleri CYY'nin MKT'si kullanılarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerden ultrasound enerji yoğunluğu için 21-410 J/g ve sıcaklık için 5-50 ^{o}C alt ve üst limit olarak hesaba katılmıştır. Deneme desenlerinin gerçek değerleri ile kodlanmış değerleri (α-değeri) Çizelge 3.2'de verilmiştir. Merkezi koşulların beş kez tekrar etmesi ve faktöriyel konulu deneylerin ise 3 kere tekrar etmesi sağlanmıştır.

Çizelge 3.2. Termosonikasyonun bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış düzeyler				
	-1.86	**-1**	**0**	**+1**	**+1.86**
Ultrasound enerji yoğunluğu (*E*, J/g)	20.5	110.5	215.0	319.6	409.6
Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	5	15.4	27.5	39.6	50

Sonuç olarak merkezi değerlere ilişkin 5, faktöriyel koşullarına sahip 12 ve eksen koşullarını tanımlayan 4 deneme ile toplamda 21 adet deney termosonikasyon koşullarının modellenmesinde kullanılmıştır.

3.2.6.3. Enzimasyon Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri

Enzimasyon koşullarına ilişkin deneme desenleri CYY'nin MKT'si kullanılarak belirlenmiştir. Enzimasyon koşullarına ilişkin bağımsız değişkenler olan sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süre için alt ve üst limit aralığı sırasıyla, 25-55 ^{o}C, 0-500 mL/ton ve 10-100 dakika şeklinde seçilmiştir. Deneme desenlerinin asıl değerleri ile kodlanmış değerleri (α-değeri) Çizelge 3.3'te verilmiştir. Alt ve üst limitler işletme koşulları ve enzimlerin çalışma koşulları dikkate alınarak planlanmıştır. Merkezi koşulların beş kez tekrar etmesi ve faktöriyel konulu deneylerin ise 2 kere tekrar etmesi yönünde tasarım gerçekleştirilmiştir. Böylece merkezi değerlere ilişkin 5, faktöriyel koşullarına sahip 16 ve eksen koşullarını tanımlayan 6 deneme ile toplamda 27 adet deney enzimasyon koşullarının modellenmesinde kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Enzimasyonun bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler

Bağımsız değişkenler	**Kodlanmış düzeyler**				
	-2	**-1**	**0**	**+1**	**+2**
Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	25	32.5	40	47.5	55
Enzim Konsantrasyonu (*K*, mL/ton)	0	125	250	375	500
Süre (*t*, dakika)	10	32.5	55	77.5	100

3.2.6.4. Isıtma Uygulamalarına İlişkin Deneme Desenleri

Isıtma koşullarına ilişkin deneme desenleri CYY'nin MKT'si kullanılarak belirlenmiştir. Isıtma koşulları için sıcaklık ve süre aralıkları sırasıyla, 30-90 ^{o}C ve 0-30 dakika olarak uygun görülmüştür. Deneme desenleri için hesaplanan asıl değerlere karşılık gelecek olan değerler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Deneme desenlerinde merkezi koşullar için 5 tekrar ve faktöriyel konulu denemeler için 3 tekrar tasarlanmıştır. Sonuç olarak ısıtma koşullarının deneme

desenlerinde 5 merkezi, 12 faktöriyel ve 4 eksen konulu toplamda 21 deney modelleme çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Isıtma uygulamalarının bağımsız değişkenlerine ilişkin asıl ve kodlanmış değerler

Bağımsız değişkenler	**Kodlanmış düzeyler**				
	-1.86	**-1**	**0**	**+1**	**+1.86**
Sıcaklık (*T*, °C)	30	43.9	60	76.1	90
Süre (*t*, dakika)	0	6.9	15	23.1	30

3.2.7. Modellerin Validasyonu

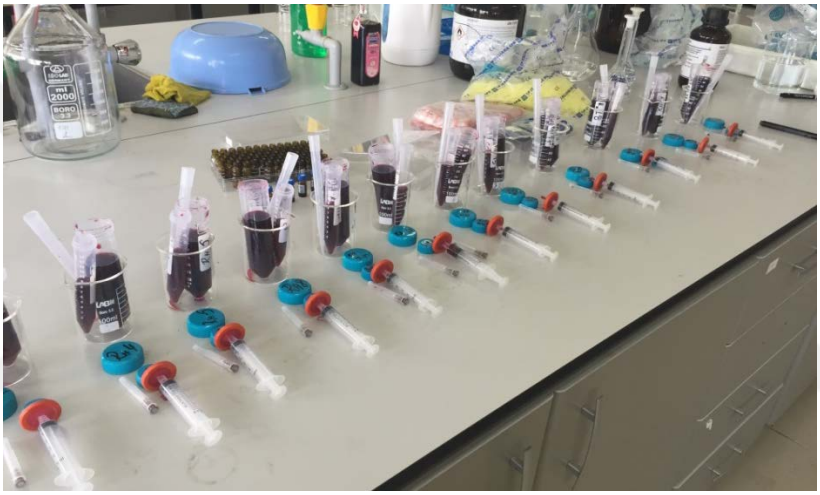
Çalışma kapsamında yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma destekli ekstraksiyon koşullarına ilişkin üretilen matematik modellerin validasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için her ekstraksiyon yöntemine, model koşullarının sınırları içinde ve almış oldukları değerler rastgele belirlenmiş 3 adet deney tasarlanmıştır. Deneysel uygulamalardan elde edilen değerler ile yöntemler için üretilen matematik modellerin tahmini değerleri karşılaştırılmış ve hata düzeyleri hesaplanmıştır. Modellerin hata düzeylerinin belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$Hata\ (\%) = \left|\frac{Y_{deneysel} - Y_{tahmini}}{Y_{deneysel}}\right| x100$$

Eşitlikteki $Y_{deneysel}$ bağımlı değişkenin deneysel değerini, $Y_{tahmini}$ bağımlı değişkenin tahmini değerini ifade etmektedir. Genel olarak stokastik matematiksel modellerin %10 hata düzeyinin altında olması gerektiği bildirilmektedir (Bimakr ve ark, 2013).

3.2.8. Ekstraktlara Uygulanan Analizler

Yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlara pH, titrasyon asitliği, toplam kuru madde, antosiyanin bileşenler, toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik, antioksidan aktivite, renk ve son olarak antosiyanin parçalanma ölçütleri analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen her bir kalite ve bileşen içerik bulguları çalışılan matematik modellerin bağımlı değişkenleri olmuşlardır.



Şekil 3.10. Siyah havuç posası ekstraktlarının analizine ilişkin bir görsel

Antosiyanin bileşen analizleri ile toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde analizleri 5 tekerrürlü gerçekleştirilirken diğer geri kalan analizler 3 tekerrürlü yürütülmüştür. Şekil 3.10'da analizlerin yapıldığı ana ilişkin bir görsel sunulmuştur.

3.2.8.1. Ekstraktların pH Analizi

pH analizi, Mettler Toledo marka elektrodun oda koşullarında siyah havuç posası ekstraktlarına doğrudan daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu, 1992).

3.2.8.2. Ekstraktların Titrasyon Asitliği (TA) Analizi

10 mL siyah havuç posası ekstraktrı pH metre kullanılarak 0.1 N NaOH çözeltisi ile pH 8.1'e kadar titre edilmiştir. Titrasyonun sarfiyat bulguları aşağıdaki formülde yerine konarak, ekstraktın her 1 L'si için sitrik asit cinsinden gram olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 1992).

$$TA\left({}^{g}/_{L}\right) = \frac{S.N.F.m_{eş}}{V}1000$$

Formülde geçen *S* titrasyonda kullanılan NaOH sarfiyatını, *N* NaOH'ın normalitesini, *F* NaOH'ın faktörünü, $m_{eş}$ sitrik asidin milieşdeğer gram sayısını ve son olarak *V* titrasyonda kullanılan örnek hacmini ifade etmektedir.

3.2.8.3. Ekstraktların Toplam Kuru Madde (TKM) Analizi

Örneklerin ekstraktlarından 5 mL alınarak kurutma kaplarına aktarılmasını takiben kaplar, önce belirli bir kuruluğa kadar 70 ^{o}C sıcaklıkta etüvde bekletilmiş ve daha sonrasında ise 100 mmHg basınç ve 70^{o}C'deki vakumlu etüvde, sülfürik asit çözeltisinden saniyede 2 kabarcık geçecek şekilde sabit ağırlığa kadar kurutma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular 100 mL ekstrakttaki g kuru madde cinsinden ifade edilmiştir (g/100mL) (AOAC, 1990).

3.2.8.4. Ekstraktların Antosiyanin Bileşenlerinin Analizi

Ekstraktların antosiyanin bileşenler analizi HPLC (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya, 2006) ile gerçekleştirilmiştir. Siyah havuç posasından karışımının santrifüjlenmesi ile elde edilen ekstraktlar 0.45 µm'lik PTFE membran filtreden geçirildikten sonra doğrudan HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Siyah havuç antosiyaninlerin kolondan ayrımını sağlayacak akış profili ve yürütücü faz seçiminde ise yapılan ön denemeler neticesinde en iyi sonuç vermiş olan akış

koşulları uygulanmıştır (Çizelge 3.5).

Antosiyanin bileşenler için kromatografi koşulları;

Mobil faz: % 5 formik asit (A); % 20 A + % 80 Asetonitril (B), gradiyent akış
Mobil faz akış debisi**:** 1 mL/dakika
Kolon: XTERRA RP C18, 5 µM, 4.6x250 mm
Kolon sıcaklığı: 30^{o}C
Detektör: Fotodiyot düzen detektör (PDA)
Dalga boyu: 520 nm
Enjeksiyon hacmi: 20 µL

Çizelge 3.5. Antosiyanin bileşenlerin analizinde mobil faz gradient akış programı

Süre (dak)	A (%)	B (%)
0.01	95	5
15.00	90	10
25.00	80	20
25.01	95	5
30.00	95	5

Ekstraktların antosiyanin analizine ilişkin elde edilen HPLC kromatogramı EK-1'de verilmiştir. Antosiyaninlerin tanımlanması piklerin çıkış süresi ve spektrumları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Antosiyaninlerin miktarı ise siyanidin-3-glikozidin beş farklı konsantrasyonunun aynı koşullarda cihaza enjeksiyonu sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi (R^2=0.997) kullanılarak belirlenmiştir. Antosiyanin pikleri için sonuçlar 1 L ekstrakta bulunan mg siyanidin-3-glikozit eşdeğeri (mg/L) olarak verilmiştir.

3.2.8.5. Ekstraktların Toplam Monomerik Antosiyanin (TMA) İçeriğinin Analizi

Monomerik antosiyanin tayini için Fuleki ve Francis (1968) tarafından önerilen ve Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından geliştirilen pH diferansiyel

metodu kullanılmıştır. Bu metodun ilkesi, monomerik antosiyaninlerin pH 1.0'da renkli oksonium formunun, pH 4.5'te ise, renksiz hemiketal formunun egemen olmasına dayanmaktadır. Buna göre antosiyanin bulunan ortam pH 1.0 ve 4.5'e getirilerek absorbans ölçülüp fark alındığında, elde edilen sonucun doğrudan TMA içeriği orantılı olduğu tespit edilmiştir.

Absorbans okumaları siyah havuç antosiyaninlerinin en yüksek absorbans verdiği dalga boyunda (λ_{maks}), pus halindeki bulanıklığın belirlenmesi için ise 700 nm'deki dalga boyu kullanılmıştır. Siyah havuç posası ekstraktlarının antosiyaninleri için en uygun dalga boyu (λ_{maks}) 520 nm olarak belirlenmiştir (Ağçam ve Akyıldız, 2015). Bu nedenle ekstraktların λ_{maks} için absorbansları 520 nm ölçülmüştür. Ölçümler sırasında 1 cm kalınlıkta tek kullanımlık spektrofotometre küvetleri kullanılmıştır.

Analiz için ilk olarak 0.5 mL siyah havuç posası ekstraktı cam deney tüplerine otomatik pipetle enjekte edilmiş üzerlerine pH=1 absorbans okuması için 9.5 mL 0.025M KCl çözeltisi (HCl ile pH=1'e ayarlı) ve pH=4.5 absorbans okuması için 9.5 mL 0.4M $C_2H_3NaO_2$ (HCl ile pH=4.5'e ayarlı) çözeltisi eklenmiş ardından vortekste karıştırılıp 15 dakika boyunca karanlıkta dengeye gelmeleri beklenmiştir. Bunu takiben tüpler tekrar vortekste karıştırılıp absorbans ölçümleri spektrofotometrede (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS, Massachusetts, USA, 2005) yapılmıştır. Siyah havuç posası ekstraktlarının monomerik antosiyanin miktarı, doğada en yaygın bulunan antosiyaninlerden biri olan siyanidin-3-glikozit cinsinden (Gil ve ark., 2000) aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$TMA\left({}^{mg}/_{L}\right) = \frac{(A) * (MW) * (SF) * 1000}{(\varepsilon) * (l)}$$

A: pH 1.0 ve 4.5 değerlerinde ölçülen absorbans farkı;

$$A = ((A_{520}\text{-}A_{700})_{pH1} - (A_{520}\text{-}A_{700})_{pH4.5}))$$

MW : Baz olarak alınacak antosiyaninin molekül ağırlığı (449.2)

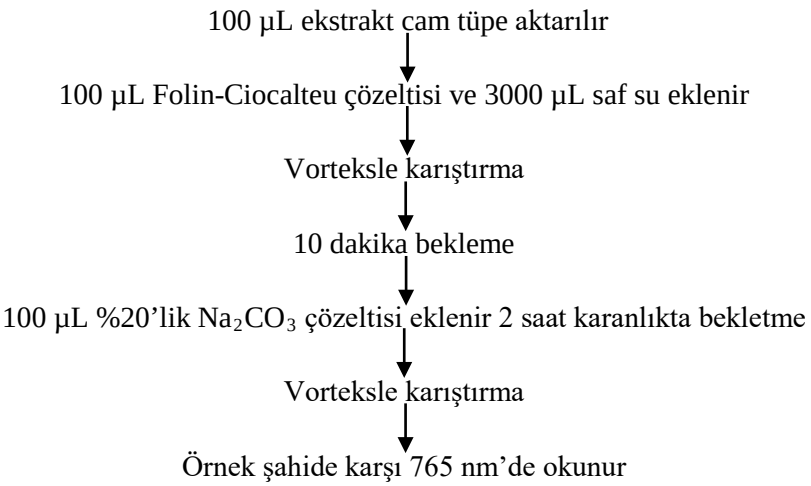
SF : Seyreltme faktörü

ε : Molar absorpsiyon katsayısı (26900)

l : Absorbans ölçümü yapılan küvetin ışın yolu mesafesi (1 cm)

3.2.8.6. Ekstraktların Toplam Fenolik Madde (TF) Analizi

Abdulkasım ve ark. (2007) tarafından önerilen yöntemde küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11). Önerilen yöntemde, fenolik maddelerin Folin-Ciocalteu çözeltisindeki fosfomolibdik-fosfotungistik maddeleri indirgeyerek mavi renkli bir kompleks oluşturmaları ve bu renk değişiminin spektrofotometrik olarak 765 nm'de ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Siyah havuç posası ekstraktlarının spektrofotometrede ölçülen (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS, Massachusetts, USA, 2005) absorbans değerlerinin eşdeğeri olan TF miktarı, gallik asidin 50-1000 ppm aralıklarında hazırlanmış olan standart eğri denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ekstraktlardaki TF miktarı "mg gallik asit/L" cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.11. TF analizi için uygulanan analiz aşamaları

3.2.8.7. Ekstraktların Antioksidan Aktivite (AA) Analizi

Siyah havuç posası ekstraktlarının AA analizinde Klimczak ve ark. (2007) tarafından önerilen spektrofotometrik yöntemde bazı değişiklikler yapılarak siyah havuç posası ekstraktı için uygun hale getirilmiştir. AA analizi için 100 µL ekstrakt alınıp üzerine 3000 µL 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH*; % 80 metanolda 0.025g/L) ilave edilmiştir. Kontrol örneği için bu 100 µL saf su şeklinde olmuştur. Bunu takiben örnekler karıştırılmış ve reaksiyonun dengeye gelmesi için karanlıkta bir saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda örrneklerin absorbansı % 80 metanol çözeltisine karşı dalga boyu 515 nm'ye ayarlı spektrofotometrede (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS, Massachusetts, USA, 2005) ölçülmüştür. Örneklerin AA değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak DPPH'ın inhibisyon %'si olarak ifade edilmiştir.

$$AA\ (\%) = \frac{A_K - A_{Ö}}{A_K} x100$$

A_K: Kontrolün absorbans değeri

$A_{Ö}$: Örneğin absorbans değeri

3.2.8.8. Ekstraktların Renk Analizi

Siyah havuç posası karışımının santrifüjlenmesi ile elde edilen berrak kısımların renk analizi için Color Flex Hunter Lab (2014) renk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Renk ölçümü için 20 ml örnek 20 mm Glass Optical Cell Light Path küvetine aktarılıp Hunter Lab renk ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

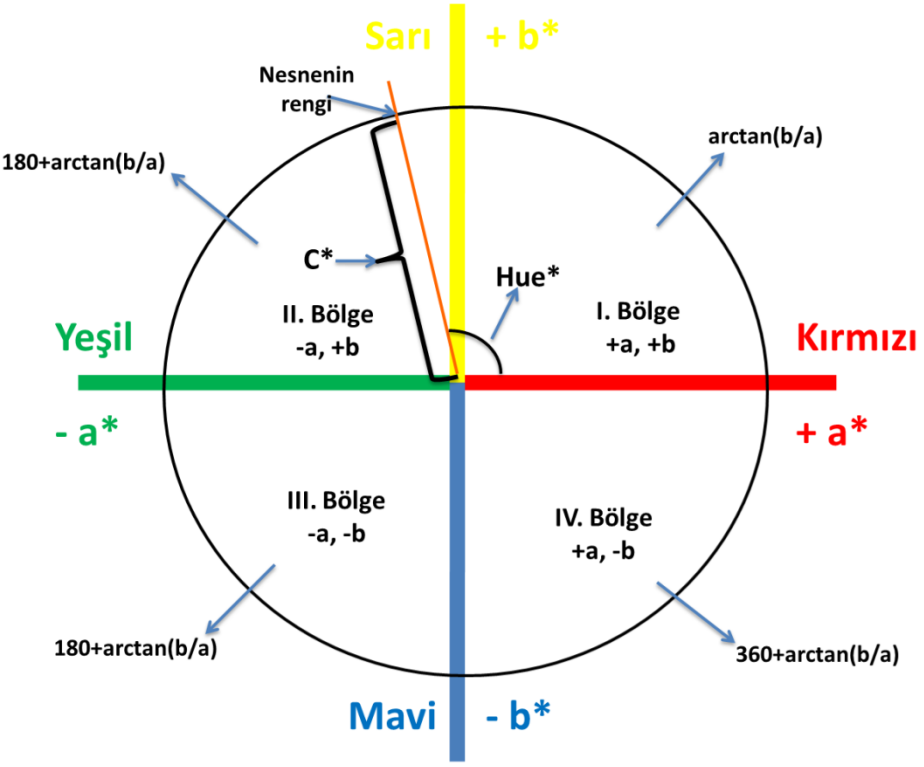
L*, a*, b* değerleri matematiksel olarak 3 boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte olup bu koordinat sisteminde L* değeri dikeyde parlaklıktan (beyaz, 100) koyuluğa (0, siyah) gidişi belirtirken +a* kırmızılığa, -a* yeşilliğe, +b sarılığa*, -b* ise maviliğe gidişi tanımlamaktadır. Sabit bir L* değerindeki renk diskinin a* ve b* değerleri arasındaki ilişki trigonometrik olarak ifade edilir (Şekil 3.11). L*, a* ve b* temel renk değerleri kullanılarak C*, Hue* ve ΔE* renk

değerleri aşağıda belirtilen formüller aracılığı ile hesaplanmıştır.

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$$

$$\text{Hue}^* = arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})}$$



Şekil 3.11. Sabit bir L* değerinde a* ve b* renk değerlerinin trigonometrik düzlemi

C* değeri kroma değeri olarak isimlendirilir ve rengin doygunluğunu, bir başka deyişle rengin donukluğunu-canlılığını tanımlamaktadır. Bir nesnenin aynı L* değerinde artan C* değeri daha canlı bir renge dönüşüm anlamına gelir. C* değeri, matematiksel olarak a* ve b*'nin trigonometrik renk düzleminde çemberin

yarıçapını ifade etmektedir. Hue* değeri ise a* ve b* trigonometrik renk düzleminde bir nesnenin hangi temel renge (kırmızı -0^o, sarı-90^o, yeşil-180^o ve mavi-270^o) daha yakın olunduğunu belirler. Hue* değeri, matematiksel olarak a* ve b*'nin trigonometrik renk düzleminde bir nesnenin a* ve b* değerlerine ilişkin eğimin derece cinsinden açı eşdeğeridir. C* ve Hue* değerlerinin kesişim noktası analiz edilen nesnenin sahip olduğu rengin koordinatlarını vermektedir (Şekil 3.11). Son olarak ΔE* değeri karşılaştırılan iki nesne arasındaki toplam renk farkını ifade eden bir renk parametresidir. Gıdaların dayandırılması için uygulanan işlemlerle ve depolamayla birlikte ΔE* değeri artmaktadır. Bu çalışmada hem ekstrakt kalitesi hem de antosiyanin verimliliği arttıkça ΔE*'deki değişim formül aracılığı ile hesaplanmıştır.

3.2.8.9. Ekstraktların Antosiyanin Parçalanma Ölçütlerinin Analizi

Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından önerilen yöntem kullanılarak; antosiyaninlerin parçalanma ölçütleri olarak kabul edilen renk yoğunluğu (*RY*), polimerik renk (*PR*) ve polimerik renk oranı (*PRO*) gibi üç ölçüt belirlenmiştir. Ekstraktların analizini gerçekleştirmeden önce ekstraktlar TMA analizinde uygulanan seyreltme düzeyi kadar seyreltilerek spektrofotometrenin lineer ölçüm sınırları içinde absorbans değerleri alması sağlanmıştır. Fakat burada seyreltme için farklı pH'lı çözeltiler yerine saf su kullanılmıştır. Böylece analiz edilecek ekstraktlar kendi doğal pH değerlerinde kalmıştır.

Analiz için ilk olarak 0.5 mL ekstrakt alınarak cam tüpe aktarılmış ve üzerine 9.5 mL saf su ilave edilmiştir. İki ayrı cam tüpün her birine bu seyreltikten 2.8 mL alınmış, cam tüpün birindeki seyreltik üzerine 0.2 mL bisülfit (% 20, $K_2S_2O_5$) çözeltisi eklenerek, örnekteki monomerik antosiyaninlerin renksiz "sülfonik asit kompleksi" oluşturması sağlanmıştır. Buna karşın "polimerik antosiyanin-tanen" kompleksleri ve "melanoidin" pigmentleri ise bisülfite karşı direnç göstererek renklerini korumaktadır. Söz konusu esmer renkli pigmentlerin ortamdaki

konsantrasyonu arttıkça 420 nm'de okunan absorbans değerleri yükselmektedir. Diğer cam tüpe ise, bisülfit çözeltisi yerine 0.2 mL damıtık su eklenerek vorteksle karıştırılmış ve tüpler 15 dakika boyunca kimyasal denge gelmeleri için bekletilmiştir. Süre sonunda cam tüpler hızlıca 1 cm ışın yollu ve tek kullanımlık küvetlere aktarılmıştır. Son olarak, her iki küvetteki çözeltilerin absorbans değerleri spektrofotometrenin (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS, Massachusetts, USA, 2005) 420 nm, λ_{maks} (520 nm) ve 700 nm dalga boylarında saf suya karşı ölçülmüştür (Şekil 3.12). Ölçüm sonuçları aşağıda belirtildiği gibi *RY*, *PR* ve *PRO* olarak formüller aracılığı ile hesaplanmıştır.

- **Renk yoğunluğu**

Bu değer, bisülfit uygulanmamış cam tüpte bulunan örneğin 420 ve λ_{maks} (520) nm dalga boylarındaki absorbansları toplamı olarak tanımlanmaktadır. Bunun için tanımlanan eşitlik:

$$RY = [(A_{\lambda maks} - A_{700\ nm}) + (A_{420\ nm} - A_{700\ nm})]_{\text{bisülfitsiz}} \text{ x } SF$$

- **Polimerik renk**

Bu değer, bisülfit uygulanmış küvette bulunan örneğin 420 ve λ_{maks} (520) nm dalga boylarındaki absorbansları toplamı olarak tanımlanmaktadır. Bunun için tanımlanan eşitlik:

$$PR = [(A_{\lambda maks} - A_{700\ nm}) + (A_{420\ nm} - A_{700\ nm})]_{\text{bisülfitli}} \text{ x } SF$$

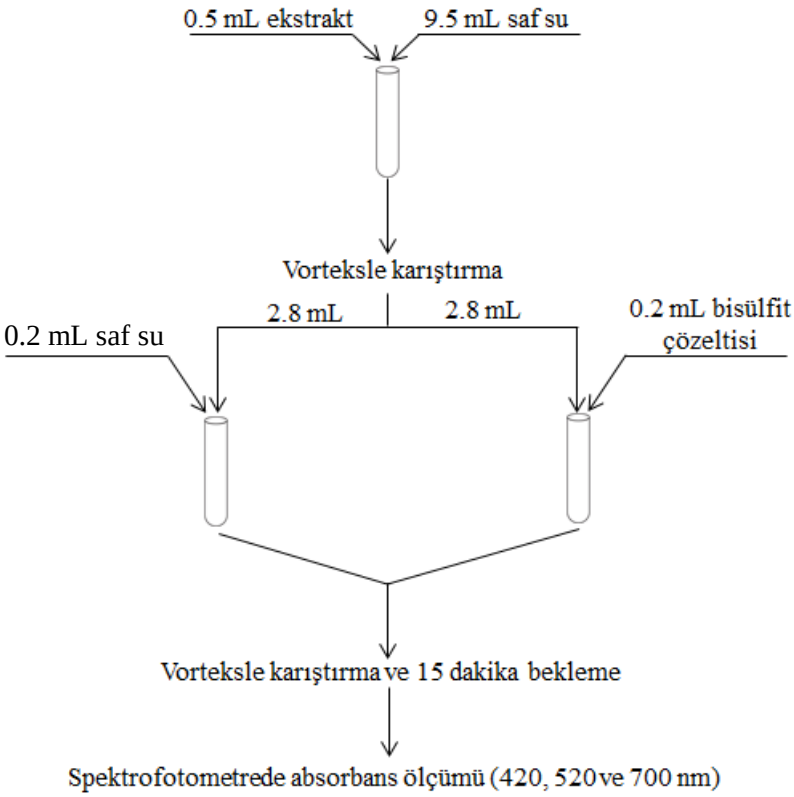
- **Polimerik renk oranı**

Polimerik renk oranı; polimerik rengin, renk yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Hiçbir işlem görmemiş taze meyve ve sebze sularında bu oran genellikle %10' un altındadır. Bu değer arttıkça, monomerik antosiyaninlerin

parçalandığı ve esmer renkli pigmentlerin arttığı, bir başka deyişle doğal rengin bozulduğu anlaşılır. Bu değer, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$PRO\ (\%) = \frac{PR}{RY} \times 100$$

RY, *PR* eşitliklerinde geçen *A* ilgili dalga boyundaki absorbansı, *SF* seyreltme faktörünü tanımlamaktadır.



Şekil 3.12. Ekstraktların antosiyanin parçalanma ölçütleri için uygulanan analiz aşamaları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yüksek Basınç Uygulamalarının Bulguları

4.1.1. Yüksek Basınç Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı yüksek basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların pH değeri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların sonuçları 4.10-4.19 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.1. Yüksek basınç koşullarının pH değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**pH**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	4.15±0.01
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	4.17±0.01
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.13±0.01
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.15±0.01
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.15±0.01
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	4.10±0.01
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.19±0.01
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	4.19±0.01
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	4.17±0.01
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	4.15±0.00
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	4.17±0.01
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.15±0.01
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	4.15±0.01
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	4.16±0.01
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.17±0.01
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.18±0.01
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	4.12±0.01
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.17±0.01
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	4.18±0.01
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	4.17±0.01

Yüksek basınç deneme desenlerinden Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) en düşük pH değerine sahip olurken, en yüksek pH değeri Deneme-7 (300.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) ve Denem-8 (121.7 MPa, 38.2 ^{o}C ve 4.1 dakika) için belirlenmiştir. Yüksek basınç koşulları ile işlenen siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine farklı matematiksel modeller denenmiş ve bu modellerin istatistiki bulguları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar lineer matematiksel modeli için elde edilmiştir. 2FI matematiksel modelinin R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 değerleri daha yüksek olsa da tahmini-R^2 değeri daha düşüktür. Lineer modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.6334, 0.5646 ve 0.4147 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.5034 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek pH değerlerini en iyi tanımlayan modelin lineer model olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.2. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti

Model	Standart Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	TKHKT	Yorum
Lineer	0.013	0.6334	0.5646	0.4147	4.648*E-3*	*Önerilen*
2FI	0.013	0.7292	0.6042	0.2711	5.789*E-3*	
İkinci dereceden	0.012	0.8112	0.6413	0.1841	6.480*E-3*	
Kübik	0.012	0.8885	0.6470	0.3255	5.357*E-3*	

Uyum Eksikliği Testi

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	*F* Değeri	*p* Değeri	Yorum
Lineer	2.045*E-3*	11	1.859*E-4*	1.07	0.5034	*Önerilen*
2FI	1.284*E-3*	8	1.605*E-4*	0.93	0.5617	
İkinci Dereceden	6.326*E-4*	5	1.265*E-4*	0.73	0.6309	
Kübik	1.865*E-5*	1	1.865*E-5*	0.11	0.7562	
Saf Hata	8.667*E-4*	5	1.733*E-4*			

Lineer modelin pH bağımlı değişkeni için istatistiki bulguları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Modelin önem düzeyi yüksek tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin terimlerinden *t* hariç diğerlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). Önemsiz olarak tespit edilen t teriminin modelden kaldırılması ile model performans çıktıları gerilediğinden *t* teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir. Özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değeri 0.5646'dan 0.5243'e gerilemiştir.

Çizelge 4.3. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	5.030*E-3*	3	1.677*E-3*	9.21	0.0009	*Önemli*
P	2.023*E-3*	1	2.023*E-3*	11.12	0.0042	
T	2.539*E-3*	1	2.539*E-3*	13.95	0.0018	
t	4.686*E-4*	1	4.686*E-4*	2.58	0.1281	
Kalıntı	2.912*E-3*	16	1.820*E-4*			
Uyum Eksikliği	2.045*E-3*	11	1.859*E-4*	1.07	0.5034	*Önemsiz*
Saf Hata	8.667*E-4*	5	1.733*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	7.942*E-3*	19				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	4.23	1	0.014	4.20	4.26	
P	-6.824*E-5*	1	2.047*E-5*	-1.116*E-4*	-2.485*E-5*	
T	-7.056*E-4*	1	1.889*E-4*	-1.106*E-3*	-3.051*E-4*	
t	-9.852*E-4*	1	6.139*E-4*	-2.287*E-3*	3.163*E-4*	

Lineer modelini tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Söz konusu katsayılar kullanılarak yüksek

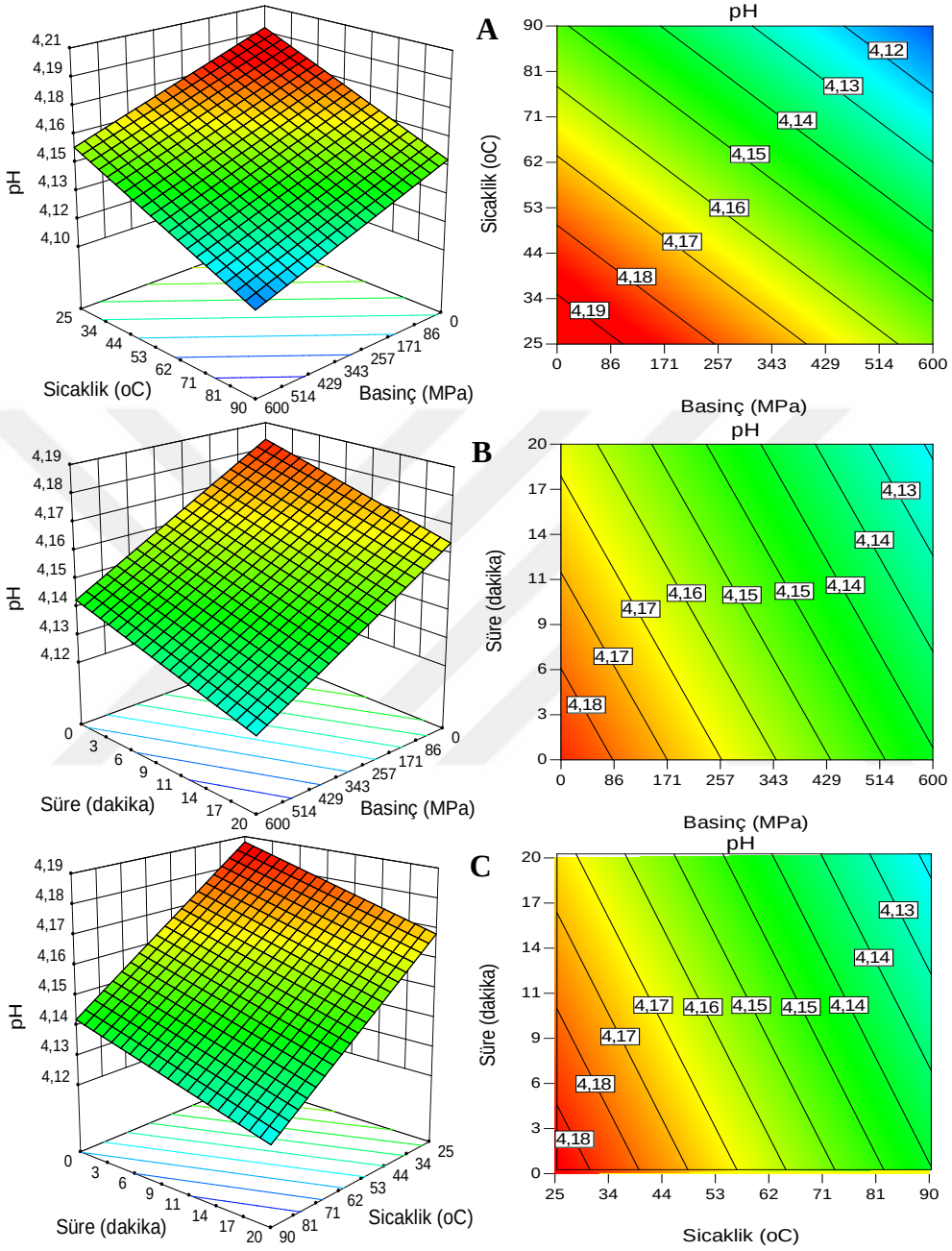
basınç, sıcaklık ve süre ile pH değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$pH = 4.22956 - 0.0000682389P - 0.000705575T - 0.000985169t$$

Eşitliğe göre *P*, *t* ve *T* terimlerinin pH üzerine negatif bir etkiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. pH modelinde her bir işlem parametresinin cevap yüzeyle olan ilişkisini daha iyi somutlaştırmak için iki ve üç boyutlu grafikler çizilebilmektedir.

Sabit bir işlem süresi için (*t*=15 dakika) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.1A'da sunulmuştur. Sıcaklığın ve basıncın en yüksek olduğu koşullarda pH ekstraktların değerlerinin en düşük olacağı anlaşılmaktadır. Bu durumun tam tersi koşullarda yani basıncın ve sıcaklığın düşük olduğu koşullarda pH değerlerinin en yüksek olacağı model tarafından ortaya konmuştur. Sıcaklık veya basınçtan birinin sabit diğerinin artan olduğu koşullarda pH değerinin lineer karakterli bir azalış trendine sahip olacağı görülebilmektedir. 2D grafiğinden daha iyi görüleceği üzere her bir referans çizgisi sabit bir pH değerini tanımlamaktadır. Bu referans çizgisi sabit bir pH değeri için basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi ifade etmede kullanılır. Grafikten de anlaşılacağı üzere sabit bir pH değeri için basınç ve sıcaklık arasında ters bir ilişki söz konusudur. Yani sıcaklık arttığında gerekli olan basınç azalır ve ya tam tersi basınç arttığında aynı pH değeri için sıcaklık azalır.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=65 ^{o}C) basınç ve süre değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.1B'de sunulmuştur. Şekil 4.1A'daki koşulların benzeri sabit sıcaklıkta değişen süre ve basınç ile pH değerleri arasındaki ilişki içinde geçerli olduğu anlaşılmaktadır. pH değerleri basınç ve sürenin artışına bağlı olarak lineer bir azalışa maruz kalacağı grafiklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) pH değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 65 °C için, C: *P* = 350 MPa için)

Sabit bir işlem basıncı için (*P*=350 MPa) sıcaklık ve süre değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.1C'de sunulmuştur. İşlem süresinin 0.1-10 dakika ve sıcaklığın 25-45 ^{o}C aralığında olduğu durumlarda siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerinin en yüksek elde edileceği model tarafından öngörülmektedir.

4.1.2. Yüksek Basınç Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı yüksek basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TA değeri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı yüksek basınç koşullarının TA değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TA (g/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.36±0.00
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	1.31±0.00
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.42±0.00
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.38±0.01
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.35±0.02
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.41±0.01
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.33±0.01
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.31±0.03
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	1.33±0.02
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	1.32±0.01
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	1.31±0.00
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.34±0.03
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.39±0.02
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.34±0.00
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.35±0.01
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.27±0.00
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	1.40±0.01
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.36±0.01
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.30±0.03
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	1.40±0.00

Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TA değeri 1.27-1.42 g/L arasında değişmiştir. Çalışmada kullanılan deneme desenlerinden Deneme-3 (600.0 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) 1.42 g/L ile en yüksek TA değerine sahip olurken, en düşük değer 1.27 g/L ile Deneme-16 için (0.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel TA sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.024	0.7293	0.6785	0.5264	0.016	*Önerilen*
2FI	0.023	0.7845	0.6850	0.1752	0.027	
İkinci dereceden	0.026	0.7972	0.6146	-0.3343	0.044	
Kübik	0.016	0.9521	0.8482	-2.2198	0.11	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	7.845*E-3*	11	7.132*E-4*	3.21	0.1039	*Önerilen*
2FI	6.019*E-3*	8	7.524*E-4*	3.39	0.0974	
İkinci Dereceden	5.599*E-3*	5	1.120*E-3*	5.04	0.0501	
Kübik	4.759*E-4*	1	4.759*E-4*	2.14	0.2030	
Saf Hata	1.110*E-3*	5	2.220*E-4*			

Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar lineer matematiksel modeli için elde edilmiştir. R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri lineer model için sırasıyla, 0.7293, 0.6785 ve 0.5264 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.1039 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek TA değerlerini en iyi tanımlayan modelin lineer model olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.6'da proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının, TA değerleri için lineer model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre lineer regresyon modelinin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Lineer modelin terimlerinden *P* ve *T* önemli bulunmuşken ($p<0.1$) *t* terimi önemsiz bulunmuştur. *t* terimi her ne kadar önemsiz bulunmuşsa da modelden kaldırıldığında model performans çıktılarının gerilediği belirlenmiştir. R^2 değeri 0.7293'ten 0.6872'ye, *düzeltilmiş*-R^2 değeri 0.6785'ten 0.6504'e azalmıştır. Bu sebepten ötürü *t* teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.6. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.024	3	8.042*E-3*	14.37	< 0.0001	*Önemli*
P	9.134*E-3*	1	9.134*E-3*	16.32	0.0009	
T	0.014	1	0.014	24.30	0.0002	
t	1.393*E-3*	1	1.393*E-3*	2.49	0.1342	
Kalıntı	8.955*E-3*	16	5.597*E-4*			
Uyum Eksikliği	7.845*E-3*	11	7.132*E-4*	3.21	0.1039	*Önemsiz*
Saf Hata	1.110*E-3*	5	2.220*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.033	19				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	1.20	1	0.025	1.14	1.25	
P	1.450*E-4*	1	3.589*E-5*	6.891*E-5*	2.211*E-4*	
T	1.633*E-3*	1	3.313*E-4*	9.306*E-4*	2.335*E-3*	
t	1.699*E-3*	1	1.077*E-3*	-5.837*E-4*	3.981*E-3*	

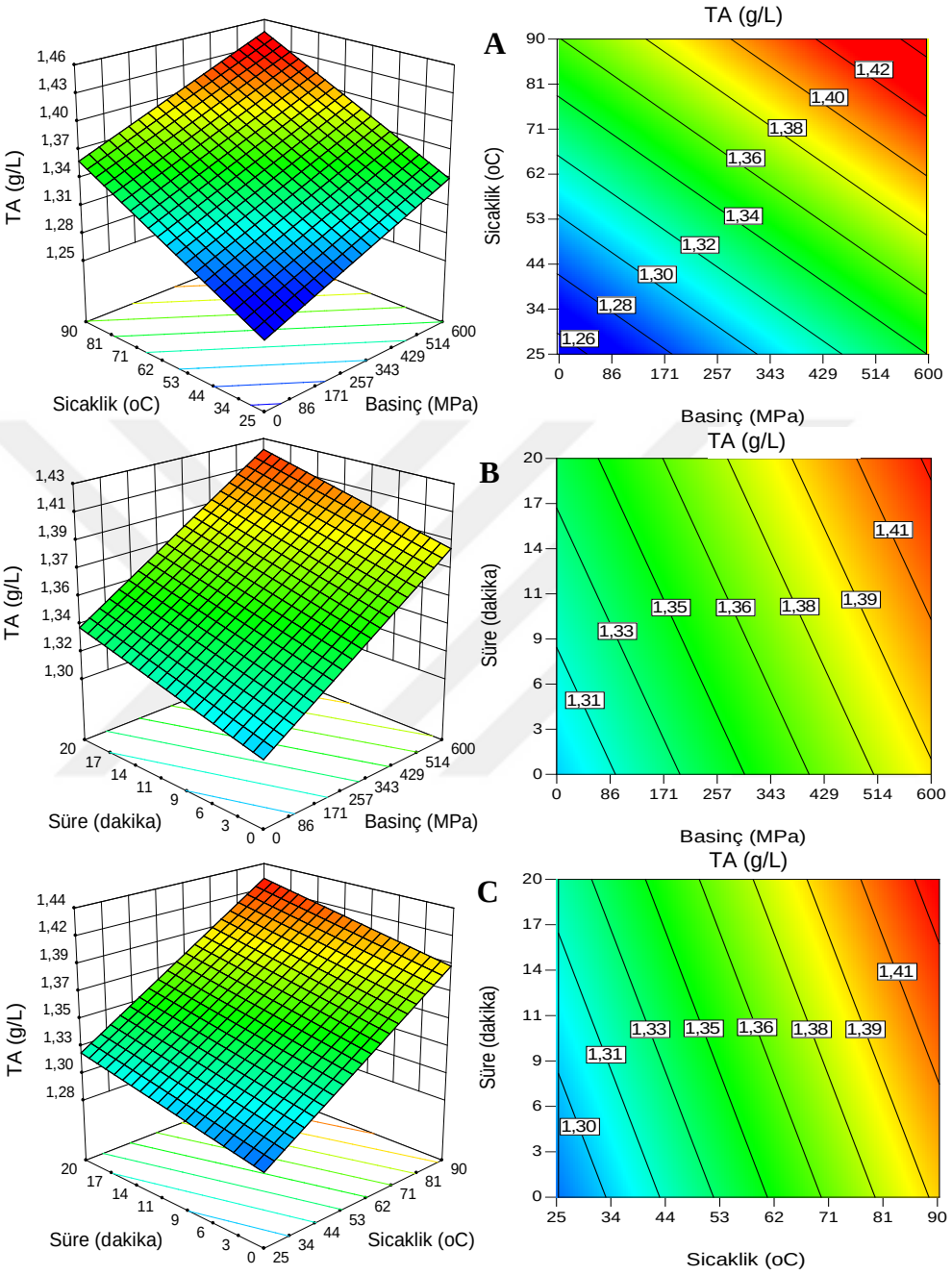
Lineer modeli tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Söz konusu katsayılar kullanılarak yüksek basınç, sıcaklık ve süre ile TA değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$TA(g/L) = 1.19522 + 0.000145002P + 0.00163285T + 0.00169865t$$

Eşitliğe göre *P, T* ve *t* terimlerinin TA üzerine pozitif yönde bir etkiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Yüksek basınç parametrelerine cevap olarak elde edilecek TA değerlerinin grafiksel gösterimi model kullanılarak yapılabilmektedir. Sabit bir işlem süresi için (*t*=10 dakika) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile TA değerlerinin ilişkisi Şekil 4.2A'da sunulmuştur. pH modelinin yüksek basınç koşullarına dair öngördüğü değişimle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. pH değerlerinin yüksek olduğu işlem koşullarında TA değeri en düşük olmuştur. Hem sıcaklık hem de basınç artışına bağlı olarak TA değerinde lineer artışlar gerçekleşeceği TA modeli tarafından öngörülmektedir. En yüksek sonuçlar 500-600 MPa basınç 70-90 ^{o}C sıcaklık aralığında elde edilecekken en düşük TA sonuçları 0.1-100 MPA basınç ve 25-40 ^{o}C sıcaklık aralığında elde edileceği grafiklerden anlaşılmaktadır.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=65 ^{o}C) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile TA değerlerinin ilişkisi Şekil 4.2B'de sunulmuştur. İşlem süresinin ve basıncın artışıyla birlikte TA değerinin lineer artacağı görülebilmektedir. Sabit bir işlem süresindeki artan basınç koşullarındaki TA artış eğimi, basıncın sabit olup sürenin arttığı koşullardaki TA artış eğiminden daha yüksektir.

Sabit bir işlem basıncı için (*P*=350 MPa) sıcaklık ve süre değişkenleri ile TA değerlerinin ilişkisi Şekil 4.2C'de sunulmuştur. TA değerinin sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak lineer artacağı grafiklerden görülebilmektedir. İşlem süresi ve



Şekil 4.2. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 65 °C için, C: *P* = 350 MPa için)

sıcaklığın en yüksek olduğu koşullarda TA değeri ~ 1.43 g/L ile değer ile en yüksek tespit edileceği model tarafından öngörülmektedir.

4.1.3. Yüksek Basınç Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı yüksek basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TKM içeriği Çizelge 4.7'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların sonuçları % 0.65-1.00 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.7. Yüksek basınç koşullarının TKM değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TKM (%)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	0.84±0.00
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	0.76±0.03
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.96±0.01
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.84±0.02
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.81±0.01
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.00±0.01
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.78±0.03
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	0.67±0.03
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	0.71±0.01
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	0.72±0.02
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	0.69±0.01
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.74±0.03
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	0.82±0.01
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	0.76±0.01
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.71±0.02
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.65±0.00
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	0.94±0.01
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.79±0.03
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	0.79±0.01
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	0.86±0.01

Siyah havuç posası karışımına yüksek basınç uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek TKM içeriği Deneme-6'da (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) tespit edilmiş iken en düşük TKM içeriği Deneme-16'da (0.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) tespit edilmiştir. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM içerikleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.8'de verilmiştir. Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında, farklı yüksek basınç, sıcaklık ve süre değişimlerinin TKM içeriği üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin lineer matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. Lineer modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.6884, 0.6299 ve 0.4743 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.2894 ile önemsiz tespit edilmiştir. Sonuç olarak basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek TKM değerlerini en iyi tanımlayan modelin lineer model olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.8. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.059	0.6884	0.6299	0.4743	0.093	*Önerilen*
2FI	0.063	0.7137	0.5816	-0.4435	0.26	
İkinci dereceden	0.070	0.7266	0.4806	-0.8721	0.33	
Kübik	0.045	0.9324	0.7860	0.4673	0.095	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.044	11	3.977E-3	1.70	0.2894	*Önerilen*
2FI	0.039	8	4.906E-3	2.10	0.2144	
İkinci Dereceden	0.037	5	7.390E-3	3.17	0.1157	
Kübik	3.536E-4	1	3.536E-4	0.15	0.7131	
Saf Hata	0.012	5	2.333E-3			

Çizelge 4.9'da siyah havuç ekstraktlarının TKM içeriğini tahminlemede kullanılacak lineer denklem ve denklemin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu ($p<<0.01$) ve model terimlerimden *t* hariç geri kalan tamamının önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). önemsiz tespit edilen t terimi modelden kaldırılmış ve tekrar istatistiki analize tabi tutulmuştur. Elde edilen bulgulara göre R^2 (0.6334) ve *düzeltilmiş*-R^2 (0.5902) azalırken ve *tahmini*-R^2 (0.4776) değeri az miktarda artmıştır.

Çizelge 4.9. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.12	3	0.041	11.78	0.0003	*Önemli*
P	0.050	1	0.050	14.50	0.0015	
T	0.062	1	0.062	18.02	0.0006	
t	9.782*E-3*	1	9.782*E-3*	2.82	0.1123	
Kalıntı	0.055	16	3.464*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.044	11	3.977*E-3*	1.70	0.2894	*Önemsiz*
Saf Hata	0.012	5	2.333*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	0.18	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	0.44	1	0.062	0.31	0.57
P	3.400*E-4*	1	8.929*E-5*	1.507*E-4*	5.293*E-4*
T	3.498*E-3*	1	8.241*E-4*	1.751*E-3*	5.245*E-3*
t	4.501*E-3*	1	2.678*E-3*	-1.177*E-3*	0.010

Modelin önemsiz terimi kaldırıldığında özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değerinde azalma olmamalıdır. Bu durum söz konusu ise modelin önemsiz tespit edilen

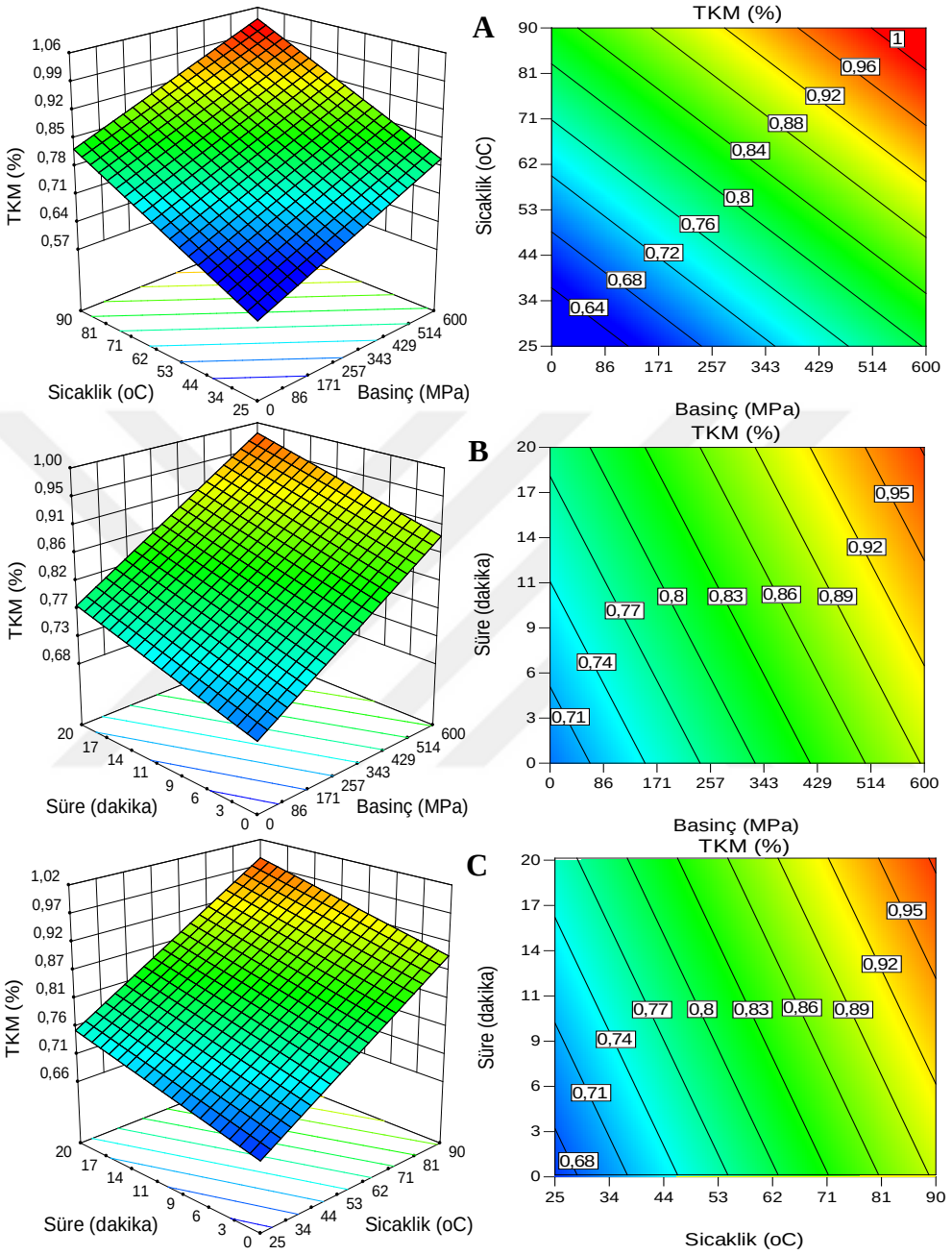
teriminin kaldırılmaması gerekmektedir. Böylece yüksek basınç koşulları ile TKM arasındaki ilişkiyi tanımlayacak lineer modelin *P, T* ve *t* terimleri temsil edileceği anlaşılmaktadır. Yüksek basınç uygulamaları için siyah havuç posası ekstraktlarının TKM içeriğini ifade etmede kullanılacak olan lineer denklemin terim katsayıları Çizelge 4.9'da verilmiştir. TKM içeriğinin değişimini yüksek basınç, sıcaklık ve süre cinsinden ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$TKM\ (\%) = 0.44333 + 0.000340031P + 0.00349798T + 0.00450092t$$

Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla yüksek basınç, sıcaklık ve süreye bağlı olarak TKM değerlerindeki değişimi gösteren 3D ve 2D grafikleri elde edilebilmektedir. Sabit bir işlem süresi için (*t*=15 dakika) basınç ve sıcaklık bağımsız değişkenleri ile TKM değerlerinin ilişkisi Şekil 4.3A'da sunulmuştur. Ekstraktların TKM içeriğinin sıcaklık ve basınçtaki artışa bağlı olarak yüksek eğimli bir lineer artış göstereceği görülmektedir. En düşük TKM değeri 25-35 ^{o}C sıcaklık ve <100 MPa basınç koşullarında elde edilecekken en yüksek TKM değerlerinin >500 MPa basınç ile >70 ^{o}C işlem koşullarında tespit edileceğini model öngörmektedir. En düşük yüksek basınç koşullarında işlem görecek siyah havuç posası ekstraktının TKM değeri, en yüksek yüksek basınç koşullarında işlem görecek ekstraktın TKM değerinin yaklaşık yarısına denk geleceği anlaşılmaktadır.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=70 ^{o}C) basınç ve sıcaklık bağımsız değişkenleri ile TKM değerlerinin ilişkisi Şekil 4.3B'de sunulmuştur. Hem sabit basınç koşullarındaki artan süre hem de sabit süre artan basınç koşullarında TKM değerinin artacağı anlaşılmaktadır. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere aşırı süre ve basınç uygulaması koşulları için TKM değerleri en yüksek olacaktır.

Sabit bir işlem basıncı için (*P*=400 MPa) sıcaklık ve süre değişkenleri ile PRO değerlerinin ilişkisi Şekil 4.3C'de sunulmuştur. Basıncın ve işlem süresinin sabit olduğu durumlarda sıcaklık artışı ile birlikte eğimi yüksek bir lineerlikte



Şekil 4.3. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 400 MPa için)

TKM değerinin artacağı öngörülmektedir. Ayrıca sabit basınç ve sıcaklıkta artan süre koşullarında TKM değerinde lineer artışlar olacağı anlaşılmaktadır.

4.1.4. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGG Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGG içeriği Çizelge 4.10'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 1.16-2.37 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.10. Yükse basınç koşullarının S3KGG içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGG (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.28±0.09
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	1.41±0.00
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	2.37±0.03
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.47±0.09
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.47±0.06
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.93±0.07
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.44±0.10
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.45±0.02
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	1.24±0.04
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	1.75±0.13
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	1.43±0.12
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.40±0.10
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.79±0.03
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.16±0.05
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.37±0.10
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.60±0.10
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	1.29±0.03
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.44±0.11
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.72±0.03
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	1.16±0.03

S3KGG içeriği en yüksek Deneme-3 (600.0 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-20 (300.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 20.0 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel S3KGG sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modeller için elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu modellerden, ikinci dereceden olanı sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9865, 0.9743 ve 0.9241 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.2932 ile önemsiz tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.23	0.4753	0.3769	0.0646	1.48	
2FI	0.24	0.5182	0.2958	0.0381	1.52	
İkinci dereceden	0.046	0.9865	0.9743	0.9241	0.12	*Önerilen*
Kübik	0.047	0.9915	0.9732	0.2423	1.20	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.82	11	0.075	46.66	0.0003	
2FI	0.76	8	0.094	58.87	0.0002	
İkinci Dereceden	0.013	5	2.681*E-3*	1.67	0.2932	*Önerilen*
Kübik	5.392*E-3*	1	5.392*E-3*	3.36	0.1262	
Saf Hata	8.018*E-3*	5	1.604*E-3*			

İkinci dereceden matematiksel modelin bu değerleri diğer modellere kıyasla daha yüksek olduğundan, siyah havuç posası S3KGG içeriğini farklı

basınç, sıcaklık ve süre uygulamalarıyla ekstraksiyonunu en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.12'de proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının, S3KGG içeriği için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). İkinci dereceden modelin terimlerinden P, T, PT, Pt, P^2 ve t^2 önemli bulunmuşken ($p<0.1$), t, Tt ve T^2 terimlerinin S3KGG değişimini açıklamada önemli olmadığı belirlenmiştir ($p>0.1$).

Çizelge 4.12. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	1.56	9	0.17	81.05	< 0.0001	*Önemli*
P	0.74	1	0.74	345.32	< 0.0001	
T	0.012	1	0.012	5.50	0.0410	
t	1.375*E-3*	1	1.375*E-3*	0.64	0.4417	
PT	0.053	1	0.053	24.95	0.0005	
Pt	0.014	1	0.014	6.69	0.0271	
Tt	1.078*E-4*	1	1.078*E-4*	0.050	0.8270	
P^2	0.60	1	0.60	281.18	< 0.0001	
T^2	4.603*E-3*	1	4.603*E-3*	2.15	0.1734	
t^2	0.077	1	0.077	35.77	0.0001	
Kalıntı	0.021	10	2.142*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.013	5	2.681*E-3*	1.67	0.2932	*Önemsiz*
Saf Hata	8.018*E-3*	5	1.604*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	1.58	19				

Matematiksel modellere ilişkin önemsiz terimlerin kaldırılması modelin tahmin gücünü arttırdığı müddetçe uygun görülmektedir. Önem derecesi en düşük

olan terimden başlamak üzere önemsiz terimler kaldırılıp istatistik analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	1.56	8	0.20	99.79	< 0.0001	*Önemli*
P	0.74	1	0.74	377.95	< 0.0001	
T	0.012	1	0.012	6.02	0.0320	
t	1.375*E*-3	1	1.375*E*-3	0.70	0.4198	
PT	0.053	1	0.053	27.30	0.0003	
Pt	0.014	1	0.014	7.32	0.0205	
P^2	0.60	1	0.60	307.75	< 0.0001	
T^2	4.603*E*-3	1	4.603*E*-3	2.35	0.1534	
t^2	0.077	1	0.077	39.15	< 0.0001	
Kalıntı	0.022	11	1.957*E*-3			
Uyum Eksikliği	0.014	6	2.252*E*-3	1.40	0.3633	*Önemsiz*
Saf Hata	8.018*E*-3	5	1.604*E*-3			
Düzeltilmiş Toplam	1.58	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.89	1	0.15	1.56	2.21
P	-4.315*E*-3	1	3.777*E*-4	-5.146*E*-3	-3.483*E*-3
T	-3.132*E*-3	1	3.888*E*-3	-0.012	5.426*E*-3
t	0.028	1	8.191*E*-3	9.558*E*-3	0.046
PT	2.371*E*-5	1	4.538*E*-6	1.373*E*-5	3.370*E*-5
Pt	3.990*E*-5	1	1.475*E*-5	7.439*E*-6	7.237*E*-5
P^2	6.427*E*-6	1	3.664*E*-7	5.621*E*-6	7.233*E*-6
T^2	-4.786*E*-5	1	3.121*E*-5	-1.165*E*-4	2.083*E*-5
t^2	-2.062*E*-3	1	3.296*E*-4	-2.788*E*-3	-1.337*E*-3

Tt teriminin kaldırılması ile R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 ve uyum eksikliği değerleri sırasıyla; 0.9864, 0.9765 ve 0.9461 ve p=0.3633 olarak hesaplanmıştır. T^2 *t*eriminin kaldırılması ile söz konusu model performans çıktıları azalmıştır. Bu nedenle T^2 teriminin modelden kaldırılmamasına karar verilmiştir. Süre değişkenin lineer terimi önemsiz iken karşılıklı etkileşim ve ikinci dereceden terimleri önemli bulunmuştur. Bu koşullar altında *t* terimi modelden kaldırılamamaktadır.

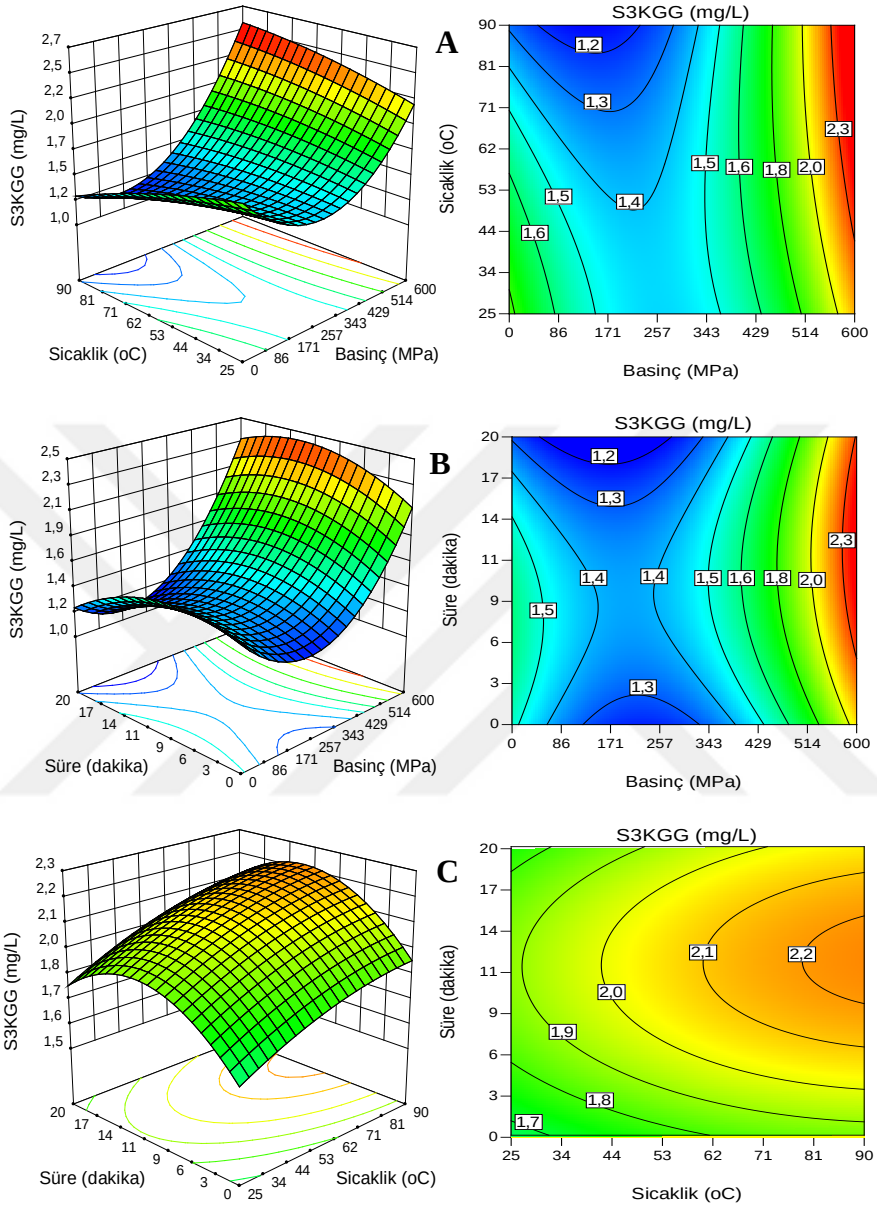
S3KGG değişiminin *P, T* ve *t* ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliği için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısı Çizelge 4.13'te verilmiştir. Farklı basınç, sıcaklık ve süreye karşılık gelen S3KGG içeriğinin fonksiyonel ilişkisi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\begin{aligned} S3KGG\,(mg/L) = {} & 1.88740 - 0.00431452P - 0.00313163T + 0.027587t \\ & + 0.0000237138PT + 0.0000399025Pt + 0.00000642707P^2 \\ & - 0.0000478592T^2 - 0.00206237t^2 \end{aligned}$$

Azaltılmış ikinci derece matematiksel model eşitliğinden anlaşılacağı üzere *P, T*, T^2 ve t^2 terimleri ekstraktların S3KGG içeriğine pozitif katkı sunarken *t, PT, Pt* ve P^2 negatif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile S3KGG içeriği, basınç, süre arasındaki ilişkiyi gösteren üç (3D) ve iki boyutlu (2D) grafikler elde edilebilmektedir.

Sabit bir proses süresinde (t=10 dakika) basınç ve sıcaklığın S3KGG üzerine etkisi Şekil 4.4A'da verilmiştir. Söz konusu grafiklerden anlaşılacağı üzere 100-300 MPa basınç aralığında ve ~90 ^oC sıcaklıkta S3KGG içeriği en düşük değer almaktadır. En yüksek S3KGG değeri ise ~600 MPa basınç 50-90 ^oC aralığındaki koşullarda elde edileceği görülmektedir.

Sabit bir proses sıcaklığında (T=60 ^oC) basınç ve sürenin S3KGG üzerine etkisi Şekil 4.4B'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre 0.1-350 MPa basınç ve 15-20 dakika ile 0.1-5 dakika aralığında işlem gören ekstraktların S3KGG içeriği



Şekil 4.4. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) S3KGG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 60 ^{o}C için, C: *P* = 540 MPa için)

en düşük değer almaktadır. En yüksek S3KGG değeri ise ~600 MPa basınç 5-20 dakika aralığındaki koşullarda elde edileceği görülmektedir.

Sabit bir proses basıncında (T=540 MPa) sıcaklık ve sürenin S3KGG üzerine etkisi Şekil 4.4C'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre 60-90 ^{o}C sıcaklık ve 10-15 aralığında işlem gören ekstraktların S3KGG içeriği en yüksek olacağı model tarafından öngörülmektedir. Ayrıca herhangi bir sıcaklık noktasında ve sabit basınçta ~10 dakikalık işlem süresinde sonra siyah havuç posasındaki S3KGG değeri aşamalı olarak azalmaya başlayacağı anlaşılmaktadır. S3KGG matematiksel modeline ilişkin elde edilen grafikler irdelendiğinde, siyah havuç posasındaki S3KGG geri kazanımını maksimize etmek için yüksek basınç ve sıcaklıkta 10 dakikayı geçmeyen proses koşulların tercih edilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

4.1.5. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KG Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KG içeriği Çizelge 4.14'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 8.65-11.85 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.14. Yüksek basınç koşullarının S3KG içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KG (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	11.85±29
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	9.67±0.23
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	10.41±0.56
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.95±0.50
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.88±0.05
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	10.11±0.14
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.82±0.15
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	9.79±0.07
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	9.07±0.02
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	10.18±0.43
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	10.02±0.20
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.81±0.35
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	10.46±0.35
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	10.92±0.03
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.83±0.10
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	11.17±0.06
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	11.42±0.63
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.95±0.07
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	9.63±0.10
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	8.65±0.47

Elde edilen bulgulara göre S3KG içeriği en yüksek olan Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C, ve 4.1 dakika) olmuş iken, en düşük S3KG içeriği Deneme-20 (300.1 MPa, 50 ^{o}C, ve 20.0 dakika) olmuştur. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.15'te verilmiştir. Çizelge 15'in sonuçları yorumlandığında, farklı basınç, sıcaklık ve süre değişimlerinin S3KG üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. S3KGdeğerlerine ilişkin önerilen ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri,

sırasıyla; 0.9943, 0.9892 ve 0.9640 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir istatistiki test olan uyum eksikliği testi de önemsiz çıkmıştır (p=0.0820).

Çizelge 4.15. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.94	0.2157	0.0687	-0.2185	22.09	
2FI	0.99	0.2919	-0.0348	-0.7382	31.52	
İkinci dereceden	0.10	0.9943	0.9892	0.9640	0.65	*Önerilen*
Kübik	0.11	0.9960	0.9875	0.3832	11.18	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	14.20	11	1.29	304.14	< 0.0001	
2FI	12.82	8	1.60	377.50	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.082	5	0.016	3.87	0.0820	*Önerilen*
Kübik	0.051	1	0.051	11.92	0.0182	
Saf Hata	0.021	5	4.244*E-3*			

Çizelge 4.16'da proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının S3KG içerikleri için ikinci dereceden matematiksel model parametrelerine ilişkin istatistik çıktılar verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden matematiksel modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). İkinci dereceden modelin terimlerinden t^2 hariç diğer tüm terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). Modelin gücünü arttırması koşulu ile önemsiz model terimlerinin (p>0.1) p değeri en büyük olandan başlayarak kaldırılması gerekmektedir. t^2 teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	18.03	9	2.00	193.91	< 0.0001	*Önemli*
P	0.71	1	0.71	69.10	< 0.0001	
T	3.02	1	3.02	292.35	< 0.0001	
t	0.18	1	0.18	17.22	0.0020	
PT	0.81	1	0.81	78.72	< 0.0001	
Pt	0.20	1	0.20	18.99	0.0014	
Tt	0.37	1	0.37	36.05	0.0001	
P^2	7.16	1	7.16	692.78	< 0.0001	
T^2	6.67	1	6.67	645.88	< 0.0001	
t^2	7.259*E-3*	1	7.259*E-3*	0.70	0.4215	
Kalıntı	0.10	10	0.010			
Uyum Eksikliği	0.082	5	0.016	3.87	0.0820	*Önemsiz*
Saf Hata	0.021	5	4.244*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	18.13	19				

S3KG modeli için terim azaltma işlemi uygulandıktan sonra modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9939, 0.9895 ve 0.9640 olarak hesaplanmıştır. Bir başka deyişle t^2 terimi kaldırılmasıyla birlikte modelin performans parametreleri artmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu değeri artarak p=0.0948 olarak belirlenmiştir. Terim azaltma sonrasında elde edilen sonuçlar t^2 teriminin modelden kaldırılmasıyla modelde iyileşme olacağı yönündedir. Bu nedenle t^2 teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir. Böylece siyah havuç posasından S3KG geri kazanım modeline ilişkin ikinci dereceden denklemi *P, T, t, PT, Pt, Tt,* P^2 ve T^2 terimleri temsil edecektir.

Çizelge 4.17. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	18.02	8	2.25	224.12	< 0.0001	*Önemli*
P	0.71	1	0.71	71.02	< 0.0001	
T	3.02	1	3.02	300.47	< 0.0001	
t	0.18	1	0.18	17.70	0.0015	
PT	0.81	1	0.81	80.91	< 0.0001	
Pt	0.20	1	0.20	19.51	0.0010	
Tt	0.37	1	0.37	37.05	< 0.0001	
P^2	7.18	1	7.18	714.57	< 0.0001	
T^2	6.69	1	6.69	666.04	< 0.0001	
Kalıntı	0.11	11	0.010			
Uyum Eksikliği	0.089	6	0.015	3.51	0.0948	*Önemsiz*
Saf Hata	0.021	5	4.244*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	18.13	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	13.82	1	0.37	13.01	14.63
P	-0.011	1	8.546*E-4*	-0.013	-8.811*E-3*
T	-0.14	1	9.300*E-3*	-0.16	-0.12
t	0.044	1	0.021	-1.485*E-3*	0.090
PT	-9.250*E-5*	1	1.028*E-5*	-1.151*E-4*	-6.987*E-5*
Pt	1.476*E-4*	1	3.342*E-5*	7.408*E-5*	2.212*E-4*
Tt	-1.878*E-3*	1	3.085*E-4*	-2.557*E-3*	-1.199*E-3*
P^2	2.208*E-5*	1	8.261*E-7*	2.027E-5	2.390*E-5*
T^2	1.816*E-3*	1	7.037*E-5*	1.661*E-3*	1.971*E-3*

Farklı basınç, sıcaklık ve süre koşullarında elde edilecek S3KG düzeylerini tahminlemek için kullanılacak model ve bu modele ilişkin terimler belirlendikten

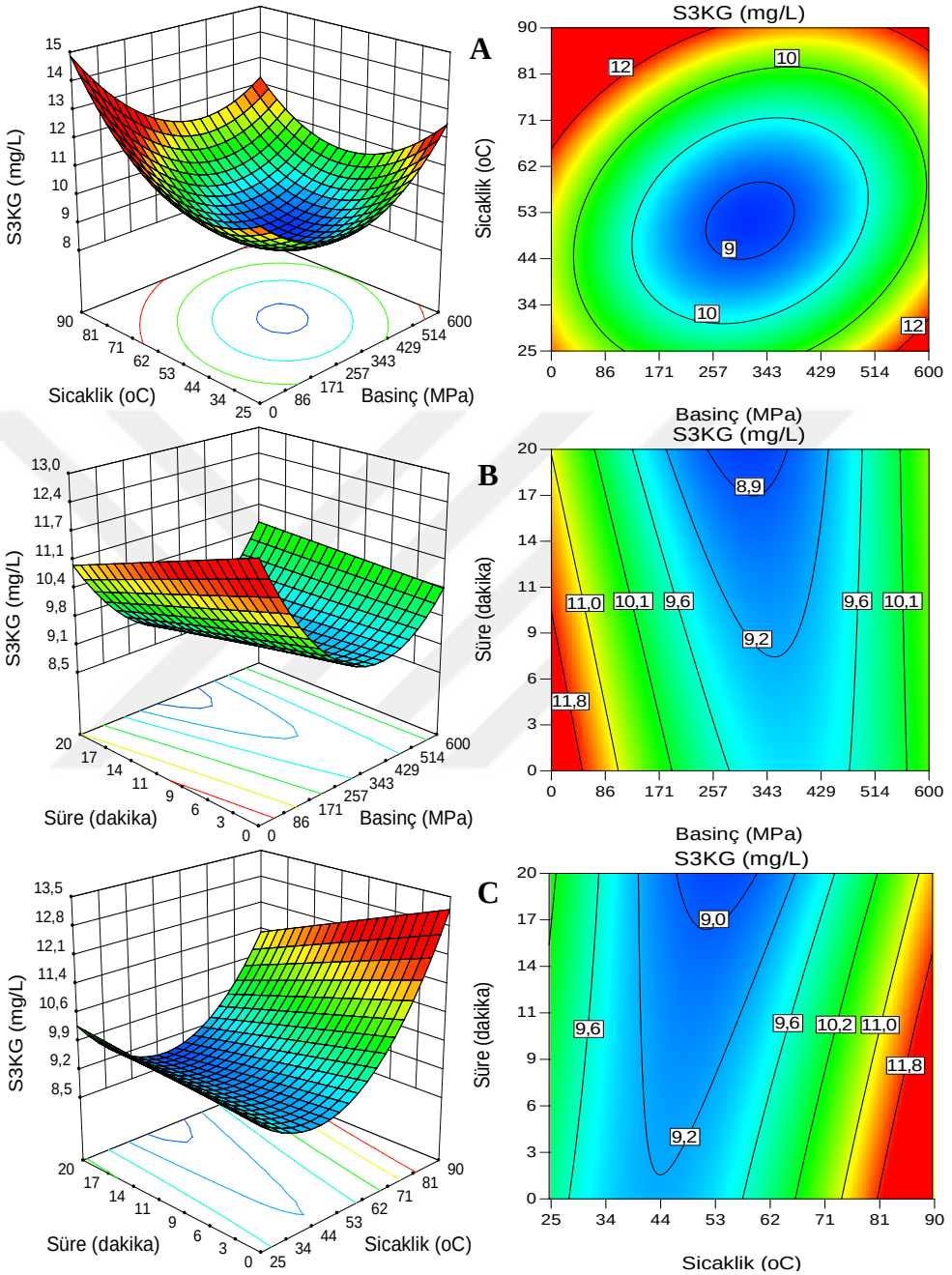
sonra terim katsayıları hesaplanarak model eşitliği yazılabilir. Terim katsayılarına ilişkin sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir. Böylece S3KG için aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$\text{S3KG}\ (mg/L) = 13.82308 - 0.010692P - 0.13798T + 0.044473t - 0.0000925036PT + 0.000147648Pt - 0.00187772Tt + 0.0000220833P^2 + 0.00181602T^2$$

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak yüksek basınç koşulları ile S3KG arasındaki ilişkiyi tanımlayan iki ve üç boyutlu grafikler oluşturabilmektedir. Sabit bir proses süresinde (t=10 dakika) basınç ve sıcaklığın siyah havuç posasından S3KG geri kazanım verimliliğine olan etkisi Şekil 4.5A'da sunulmuştur. S3KG verimliliğinin 200-400 MPa basınç aralığı ve ~50 ^{o}C sıcaklıkta en düşük değerlere sahip olacağı anlaşılmaktadır. Özellikle ılımlı basınç koşulları ile yüksek sıcaklıklarda S3KG değerinin en yüksek tespit edileceği öngörülmektedir.

Sabit bir proses sıcaklığında (T=65 ^{o}C) basınç ve sürenin siyah havuç posasından S3KG geri kazanım verimliliğine olan etkisi Şekil 4.5B'de sunulmuştur. S3KG verimliliğinin 0.1-100 MPa basınç ve 0.1-15 dakika aralığında en yüksek değerlere sahip olacağı anlaşılmaktadır. Sabit sıcaklık ve ılımlı basınç koşullarında artan süre ile birlikte S3KG değerinde lineer azalmaların gerçekleşeceği model tarafından ön görülmektedir. Ayrıca ekstraktların S3KG değeri artan basınca karışılık olarak öncelikle ~350 MPa'a kadar aşamalı olarak azaldığı daha sonrasında ise aşamalı olarak arttığı görülmektedir.

Sabit bir proses basıncında (P=200 MPa) sıcaklık ve sürenin siyah havuç posasından S3KG geri kazanım verimliliğine olan etkisi Şekil 4.5C'de sunulmuştur. Söz konusu grafikler incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak S3KG değerlerinde aşamalı artışların gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Fakat ~90 ^{o}C sıcaklıkta artan süreye S3KG değerleri lineer bir azalışla cevap vermektedir.



Şekil 4.5. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) S3KG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 65 ^{o}C için, C: *P* = 200 MPa için)

Siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriği, oluşturulan matematiksel modele ilişkin grafiklerle irdelendiğinde, yüksek basınç ve sıcaklıkta artan işlem süresiyle olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Siyah havuç ekstraktlarının S3KG içeriği ılımlı basınç, yüksek sıcaklık ve düşük işlem koşullarında elde edileceği model tarafından öngörülmektedir.

4.1.6. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGS Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGS içeriği Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 5.37-7.34 mg/L arasında değişmiştir. Siyah havuç posası karışımına yüksek basınç uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek S3KGGS içeren Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) ekstraktı iken, en düşük S3KGGS içeriği Deneme-20 (300.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 20.0 dakika) ekstraktında tespit edilmiştir. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18. Yüksek basınç koşullarının S3KGGS içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGS (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	7.34±0.11
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	6.00±0.43
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	6.56±0.20
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.79±0.06
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.62±0.04
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	6.37±0.02
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.47±0.04
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	6.05±0.09
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	5.71±0.20
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	6.17±0.06
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	6.12±0.22
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.44±0.09
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	6.75±0.04
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	6.96±0.08
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.66±0.14
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	7.18±0.11
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	6.91±0.01
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.76±0.14
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	6.01±0.06
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	5.37±0.15

Çizelge 4.19'un sonuçları yorumlandığında, farklı basınç, sıcaklık ve süre değişimlerinin S3KGGS üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. Ekstraktların S3KGGS değerlerine ilişkin önerilen ikinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9638, 0.9312 ve 0.8199 olarak belirlenmiştir. Bir modelin önemli performans kriterlerinden biride uyum eksikliği test sonucunun önemsiz olmasıdır. İkinci dereceden modelin bu test sonucu p=0.3842 ile önemsiz tespit edilmiştir.

Çizelge 4.19. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.56	0.2772	0.1417	-0.1309	7.78	
2FI	0.60	0.3229	0.0104	-0.6938	11.65	
İkinci dereceden	0.16	0.9638	0.9312	0.8199	1.24	*Önerilen*
Kübik	0.15	0.9791	0.9338	-0.1903	8.19	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	4.86	11	0.44	20.58	0.0019	
2FI	4.55	8	0.57	26.48	0.0011	
İkinci Dereceden	0.14	5	0.028	1.32	0.3842	*Önerilen*
Kübik	0.036	1	0.036	1.70	0.2495	
Saf Hata	0.11	5	0.021			

S3KGGS değerleri ve farklı basınç, sıcaklık ve süre ilişkisini ifade etmede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel modelin ve terimlerine ilişkin istatistik analiz sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir. Modelin önem derecesinin yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Modelin Pt ve t^2 terimi hariç geri kalan tüm terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). Bu nedenle ikinci dereceden modele önemsiz terimler için terim azaltma işlemi uygulanarak modele olan genel etkisi tespit edilmelidir. Çizelge 4.21'de terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel model için istatistik çıktıları sunulmuştur.

Çizelge 4.20. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	6.63	9	0.74	29.56	< 0.0001	*Önemli*
P	0.32	1	0.32	12.86	0.0050	
T	1.48	1	1.48	59.33	< 0.0001	
t	0.11	1	0.11	4.35	0.0637	
PT	0.22	1	0.22	8.66	0.0147	
Pt	4.989*E-3*	1	4.989*E-3*	0.20	0.6641	
Tt	0.093	1	0.093	3.74	0.0820	
P^2	3.07	1	3.07	123.37	< 0.0001	
T^2	1.64	1	1.64	66.01	< 0.0001	
t^2	8.423*E-4*	1	8.423*E-4*	0.034	0.8578	
Kalıntı	0.25	10	0.025			
Uyum Eksikliği	0.14	5	0.028	1.32	0.3842	*Önemsiz*
Saf Hata	0.11	5	0.021			
Düzeltilmiş Toplam	6.88	19				

Önemsiz terimler modelden kaldırıldığında model performans çıktıları gelişmiştir. R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9629, 0.9413 ve 0.8724 şeklinde olmuştur. Özellikle önemsiz terimlerin kaldırılması ile *düzeltilmiş*-R^2 değerindeki artış modelin söz konusu terimlere ihtiyacı olmadığını ortaya koymuştur. Bir diğer önemli gelişme ise uyum eksikliği testinin *p*-değerinin 0.3842'den 0.5274'e artmasıdır. Sonuç olarak bu işlemle birlikte modelde önemli gelişmeler tespit edildiğinden terimlerin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.21. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriği için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	6.62	7	0.95	44.53	< 0.0001	*Önemli*
P	0.32	1	0.32	15.08	0.0022	
T	1.48	1	1.48	69.57	< 0.0001	
t	0.11	1	0.11	5.10	0.0434	
PT	0.22	1	0.22	10.15	0.0078	
Tt	0.093	1	0.093	4.38	0.0582	
P^2	3.11	1	3.11	146.58	< 0.0001	
T^2	1.67	1	1.67	78.53	< 0.0001	
Kalıntı	0.26	12	0.021			
Uyum Eksikliği	0.15	7	0.021	0.98	0.5274	*Önemsiz*
Saf Hata	0.11	5	0.021			
Düzeltilmiş Toplam	6.88	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	7.99	1	0.52	6.87	9.11
P	-6.846*E-3*	1	1.144*E-3*	-9.338*E-3*	-4.355*E-3*
T	-0.064	1	0.014	-0.093	-0.034
t	0.039	1	0.027	-0.019	0.097
PT	-4.765*E-5*	1	1.495*E-5*	-8.023*E-5*	-1.507*E-5*
Tt	-9.391*E-4*	1	4.485*E-4*	-1.916*E-3*	3.818*E-5*
P^2	1.454*E-5*	1	1.201*E-6*	1.193*E-5*	1.716*E-5*
T^2	9.067*E-4*	1	1.023*E-4*	6.838*E-4*	1.130*E-3*

Siyah havuç posası ekstraktlarının elde edildiği farklı basınç, sıcaklık ve süre ile S3KGGS içerikleri arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade edebilmek için modele ilişkin terim katsayılarının hesap sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir. Terim katsayıları kullanılarak aşağıdaki eşitlik oluşturulmuştur:

$$\text{S3KGGS}\ (mg/L) = 7.98793 - 0.00684639P - 0.063557T + 0.039024t - 0.000047653PT - 0.000939102Tt + 0.0000145434P^2 + 0.000906708T^2$$

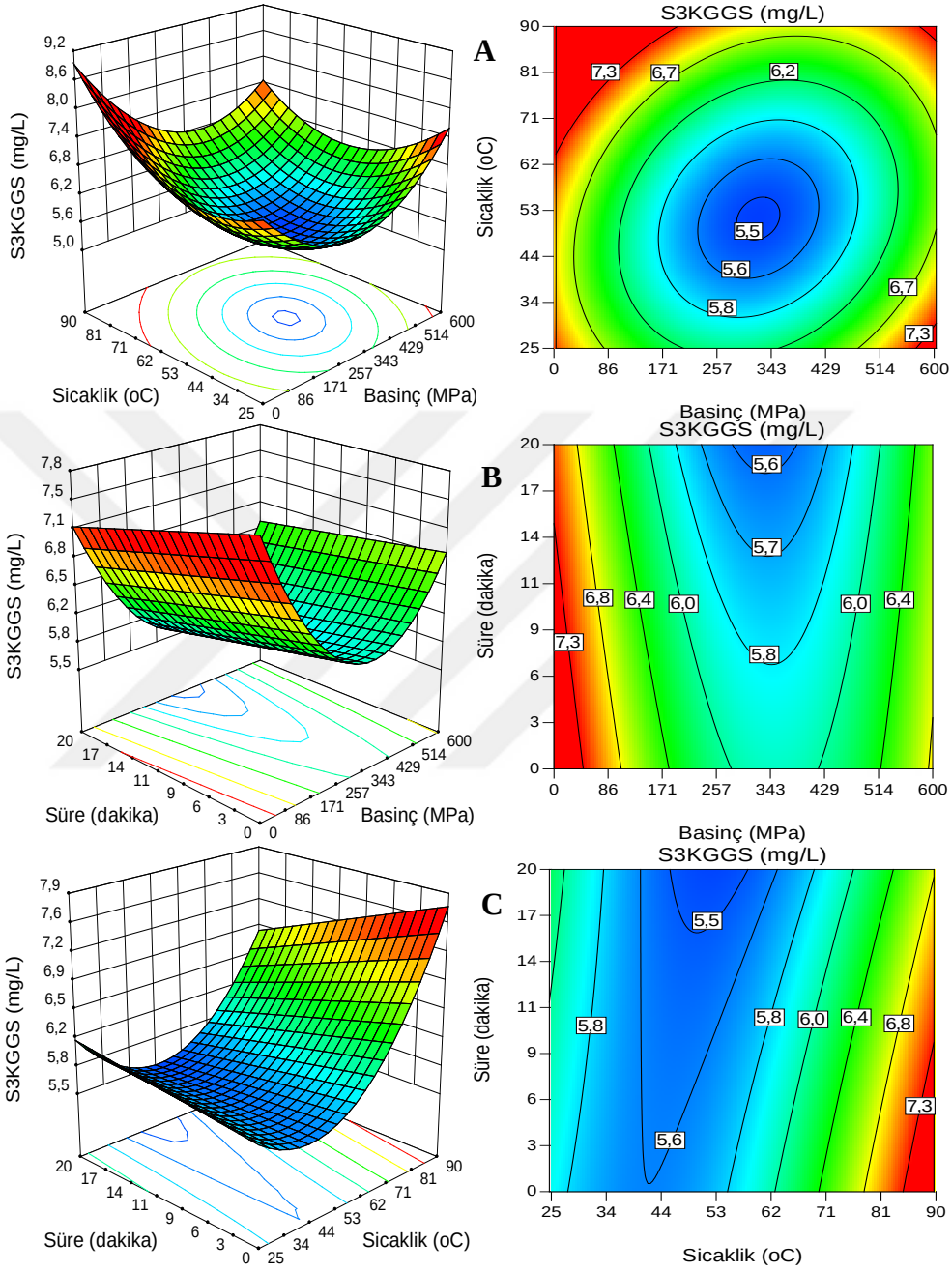
Eşitlikten de anlaşılacağı üzere *t*, P^2 ve T^2 terimleri ekstraktların S3KGGS içeriğine pozitif etkide katkı sağlarken *P*, *T*, *PT* ve *Tt* terimleri negatif bir etkiye sahiptir. Matematiksel model vasıtasıyla oluşturulan bağımsızlar ve bağımlı değişkenlerin yüzey yanıtı iki ve üç boyutlu olarak Şekil 4.6'da sunulmuştur.

Sabit bir işlem süresinde (*t*=15 dakika) basınç ve sıcaklık değişkenlerinin S3KGGS üzerine etkisi Şekil 4.6A'da gösterilmiştir. S3KGGS geri kazanımının 250-400 MPa basınç ve 35-60 ^{o}C sıcaklık aralığında en düşük olacağı anlaşılmaktadır. Düşük basınç (100 MPa altında) ve yüksek sıcaklık koşullarında S3KGGS verimliliğinin en yüksek olacağı görülmektedir.

Sabit bir işlem sıcaklığında (*T*=65 ^{o}C) süre ve basınç değişkenlerinin S3KGGS üzerine etkisi ise Şekil 4.6B'de verilmiştir. En yüksek S3KGGS değerleri ılımlı işlem süreleri (<10 dakika) ile düşük basınç koşullarında (<100MPa) elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. Sabit bir sıcaklıkta ve işlem sürelerinde elde edilen bulgulara göre S3KGGS değerleri öncelikle ~300 MPa basınç düzeyine kadar aşamalı olarak azaldığı ve sonrasında ise tekrar aşamalı olarak artacağı yönündedir. Sabit sıcaklık ve basınçta ise artan süre ile birlikte S3KGGS konsantrasyonunda lineer bir azalışın söz konusu olacağı anlaşılmaktadır.

Sabit bir işlem basıncında (*P*=200 MPa) sıcaklık ve süre değişkenlerinin S3KGGS üzerine etkisi ise Şekil 4.6C'de verilmiştir. Düşük sıcaklıkta artan işlem süresine bağlı olarak S3KGGS geri kazanımının en düşük değerler alacağı grafikler üzerinden gözlemlenebilmektedir.

Sabit basınç ve süre koşullarında ekstraktların S3KGGS içerikleri artan sıcaklıkla birlikte aşamalı olarak artacağı model tarafından öngörülmektedir. Fakat sıcaklığın yüksek olduğu koşullarda süre artışı ile birlikte S3KGGS değerlerinin lineer bir azalışla cevap vereceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) S3KGGS içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 65 °C için, C: *P* = 200 MPa için)

4.1.7. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGF İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı yüksek basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGF içeriği Çizelge 4.22'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre. ekstraktların sonuçları 70.07-80.03 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.22. Yüksen basınç koşullarının S3KGGF içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGF (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	80.03±0.67
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	71.04±1.84
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	74.97±1.27
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	75.33±0.37
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	75.00±0.96
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	76.82±0.16
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	75.00±0.58
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	72.77±0.83
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	75.24±0.15
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	73.25±1.25
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	70.07±0.36
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	74.58±0.17
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	76.96±0.88
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	75.67±0.91
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	74.98±1.62
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	74.54±0.83
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	78.50±0.42
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	74.51±1.41
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	70.67±0.47
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	73.87±1.67

Çalışmada kullanılan deneme desenlerinden Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) 80.03 mg/L ile en yüksek S3KGGF değerine sahip olurken, en düşük değer 70.07 mg/L ile Deneme-11 için (300.1 MPa, 25.0 ^{o}C ve 10.0

dakika) belirlenmiştir. Yüksek basınç tekniğine ilişkin işlem parametreleri ile elde edilen siyah havuç ekstraktlarının S3KGGF sonuçlarına farklı matematiksel modeller denenmiş ve bu modellerin istatistiki bulguları Çizelge 4.23'te verilmiştir. Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar 2FI matematiksel modeli için elde edilmiştir. R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri 2FI için sırasıyla, 0.9849, 0.9779 ve 0.9638 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.3014 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek S3KGGF değerlerini en iyi tanımlayan modelin 2FI olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.23. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.96	0.8671	0.8422	0.7563	27.31	
2FI	0.36	0.9849	0.9779	0.9638	4.06	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.33	0.9902	0.9814	0.9511	5.48	
Kübik	0.30	0.9952	0.9849	0.8612	15.55	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	14.42	11	1.31	14.09	0.0045	
2FI	1.23	8	0.15	1.65	0.3014	*Önerilen*
İkinci Dereceden	0.63	5	0.13	1.36	0.3712	
Kübik	0.067	1	0.067	0.73	0.4333	
Saf Hata	0.47	5	0.093			

2FI modelinin S3KGGF bağımlı değişkeni için önem düzeyi yüksek tespit edilmiştir (p<<0.01)(Çizelge 4.24). Modelin terimlerinden *P* hariç diğerlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). *PT* ve *Tt* karşılıklı etkileşim terimlerinin önemli tespit edilmesinden ötürü *P* teriminin kaldırılması mümkün olamamaktadır.

Çizelge 4.24. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	110.34	6	18.39	141.19	< 0.0001	*Önemli*
P	0.086	1	0.086	0.66	0.4305	
T	94.47	1	94.47	725.23	< 0.0001	
t	2.60	1	2.60	19.92	0.0006	
PT	0.51	1	0.51	3.94	0.0686	
Pt	9.08	1	9.08	69.71	< 0.0001	
Tt	3.60	1	3.60	27.65	0.0002	
Kalıntı	1.69	13	0.13			
Uyum Eksikliği	1.23	8	0.15	1.65	0.3014	*Önemsiz*
Saf Hata	0.47	5	0.093			
Düzeltilmiş Toplam	112.04	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	66.12	1	1.04	63.86	68.38
P	-6.266*E-3*	1	2.506*E-3*	-0.012	-8.519*E-4*
T	0.22	1	0.017	0.18	0.25
t	-0.039	1	0.075	-0.20	0.12
PT	-7.349*E-5*	1	3.702*E-5*	-1.535*E-4*	6.488*E-6*
Pt	1.005*E-3*	1	1.203*E-4*	7.446*E-4*	1.265*E-3*
Tt	-5.840*E-3*	1	1.110*E-3*	-8.239*E-3*	-3.441*E-3*

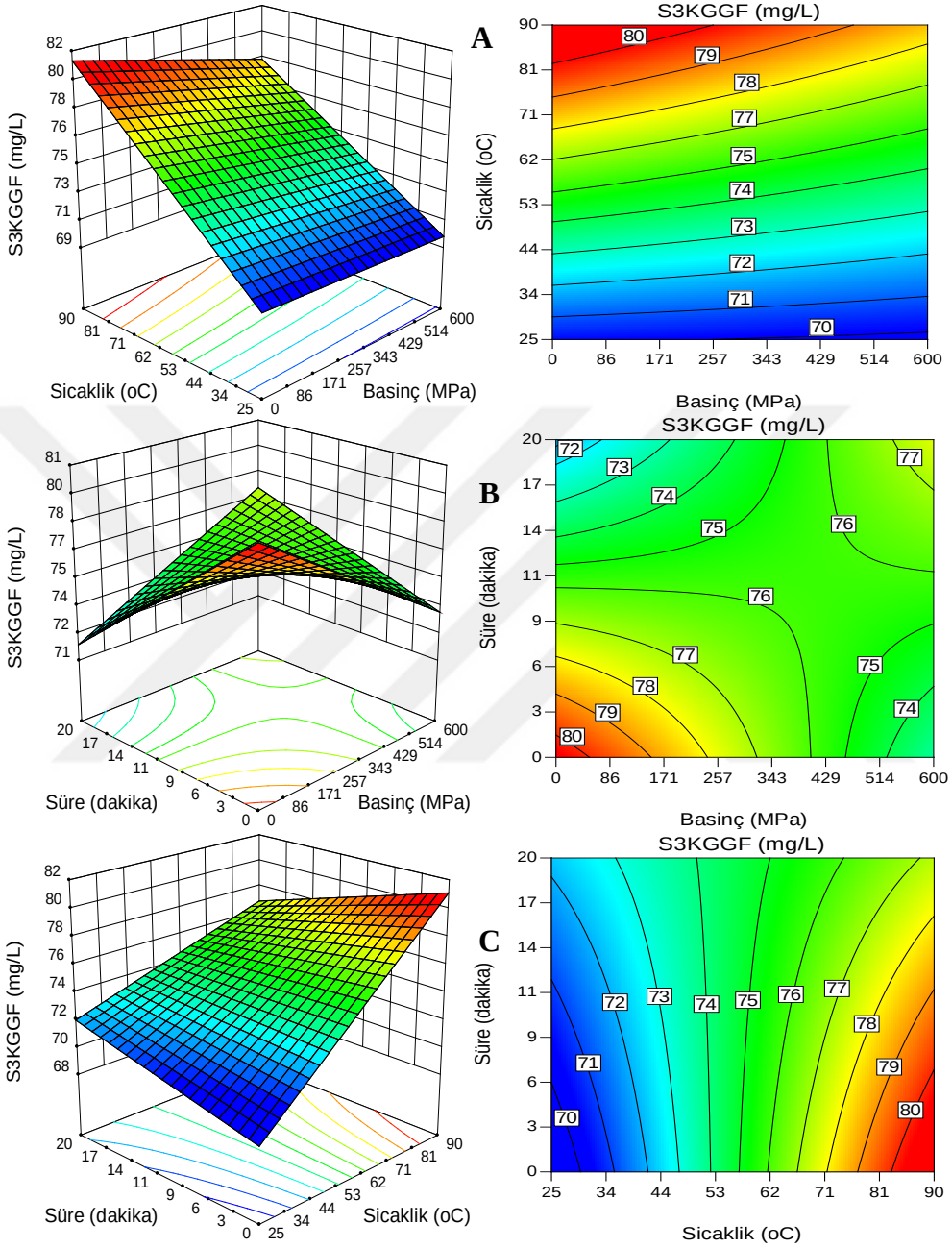
2FI modelini tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmiştir. Söz konusu katsayılar kullanılarak yüksek basınç, sıcaklık ve süre ile S3KGGF değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$S3KGGF\ (mg/L) = 66.11931 - 0.00626556P + 0.21655T - 0.038955t - 0.0000734947PT + 0.00100459Pt - 0.00583971Tt$$

Eşitliğe göre *P, t, PT* ve *Tt* terimleri S3KGGF üzerine negatif, *T* ve *Pt* terimlerinin pozitif yönde bir etkiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. S3KGGF modelinde her bir işlem parametresinin cevap yüzeyle olan ilişkisini daha iyi somutlaştırmak için iki ve üç boyutlu grafikler çizilebilmektedir.

Sabit bir işlem süresi için (*t*=7.5 dakika) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile S3KGGF değerlerinin ilişkisi Şekil 4.7A'da sunulmuştur. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak siyah havuç ekstraktlarındaki S3KGGF içeriğinin lineer artışı dikkat çekicidir. Düşük sıcaklıkta basınç artışlarındaki değişime bağlı olarak S3KGGF değerindeki artış ihmal edilebilir düzeyde kalacağı anlaşılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıkta işlem görmüş posa ekstraktının S3KGGF içeriği basınç artışı ile birlikte lineer azalmalar görülmektedir. Özellikle düşük sıcaklıkta en düşük S3KGGF değerleri elde edileceği model tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=65 ^{o}C) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile S3KGGF değerlerinin ilişkisi Şekil 4.7B'de sunulmuştur. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere aşırı süre ve basınç uygulaması koşulları için S3KGGF değerleri en düşük olacaktır. S3KGGF değerlerinin en yüksek geri kazanımı için düşük basınç (<100MPa) ve işlem süresi (<5 dakika) gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*). yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) S3KGGF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* = 7.5 dakika için, B: *T* = 65 °C için, C: *P* = 350 MPa için)

Sabit bir işlem basıncı için (*P*=350 MPa) sıcaklık ve süre değişkenleri ile S3KGGF değerlerinin ilişkisi Şekil 4.7C'de sunulmuştur. Basıncın ve işlem süresinin sabit olduğu durumlarda sıcaklık artışı ile birlikte eğimi yüksek bir lineerlikte S3KGGF geri kazanımın artacağı öngörülmektedir. Düşük sürede (<3 dakika) ve yüksek sıcaklık (80-90 ^{o}C) uygulamalarında S3KGGF değerleri en yüksek tespit edilebilecektir.

4.1.8. Yüksek Basınç Uygulamalarının S3KGGK İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGK içeriği Çizelge 4.25'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KGGK içerikleri 14.92-17.11 mg/L arasında değişmiştir.

Yüksek basınç işlem koşulları ile elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarından Deneme-19 (478.4 MPa, 38.2 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşulları ile işlem gören örnek 14.92 mg/L ile en düşük S3KGGK değerine sahip olurken, Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşulları ile işlem gören örnek 17.11 mg/L ile en yüksek değere sahip olmuştur.

Çizelge 4.25. Yüksek basınç koşullarının S3KGGK içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGK (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	17.11±0.05
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	15.24±0.59
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	15.79±0.16
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.04±0.03
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.07±0.37
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	16.58±0.12
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.05±0.02
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	16.00±0.61
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	15.97±0.05
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	15.51±0.49
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	15.05±0.01
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	15.77±0.34
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	16.32±0.41
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	15.93±0.15
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	15.82±0.56
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.130.18
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	16.55±0.76
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	15.89±0.14
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	14.92±0.32
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	15.63±0.91

Deneme desenlerine karşılık belirlenen S3KGGK değerlerini matematiksel olarak ifade etmek için farklı matematiksel modeller test edilmiş ve bu modellerin performans çıktıları Çizelge 4.26'da verilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında yüksek basınç koşulları ile S3KGGK verimliliği arasındaki ilişkiyi en iyi tanımlayan matematiksel modelin 2FI olduğu anlaşılmaktadır. Bu modele ilişkin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9630, 0.9459 ve 0.9200 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 2FI modeli için uyum eksikliği testi p=0.6897'lik bir değer ile önemsiz tespit edilmiştir.

Çizelge 4.26. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.28	0.7458	0.6982	0.5382	2.33	
2FI	0.12	0.9630	0.9459	0.9200	0.40	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.12	0.9701	0.9432	0.8807	0.60	
Kübik	0.14	0.9760	0.9241	-0.4563	7.34	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.19	11	0.11	6.16	0.0287	
2FI	0.099	8	0.012	0.70	0.6897	*Önerilen*
İkinci Dereceden	0.063	5	0.013	0.71	0.6420	
Kübik	0.033	1	0.033	1.86	0.2311	
Saf Hata	0.088	5	0.018			

Siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin 2FI denklem parametrelerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.27'de verilmiştir. 2FI modelinin yüksek düzeyde önem derecesine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modelin terimleri istatistiki analize tabi tutulmuş ve tüm terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.27. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3GGK içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	4.86	6	0.81	56.36	< 0.0001	*Önemli*
P	0.18	1	0.18	12.22	0.0039	
T	3.38	1	3.38	235.44	< 0.0001	
t	0.20	1	0.20	14.26	0.0023	
PT	0.056	1	0.056	3.91	0.0696	
Pt	0.97	1	0.97	67.56	< 0.0001	
Tt	0.069	1	0.069	4.78	0.0476	
Kalıntı	0.19	13	0.014			
Uyum Eksikliği	0.099	8	0.012	0.70	0.6897	*Önemsiz*
Saf Hata	0.088	5	0.018			
Düzeltilmiş Toplam	5.04	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	15.78	1	0.35	15.03	16.53
P	-5.317*E-3*	1	8.320*E-4*	-7.115*E-3*	-3.520*E-3*
T	0.027	1	5.479*E-3*	0.015	0.038
t	-0.073	1	0.025	-0.13	-0.019
PT	2.431*E-5*	1	1.229*E-5*	-2.245*E-6*	5.087*E-5*
Pt	3.284*E-4*	1	3.995*E-5*	2.421*E-4*	4.147*E-4*
Tt	-8.063*E-4*	1	3.687*E-4*	-1.603*E-3*	-9.723*E-6*

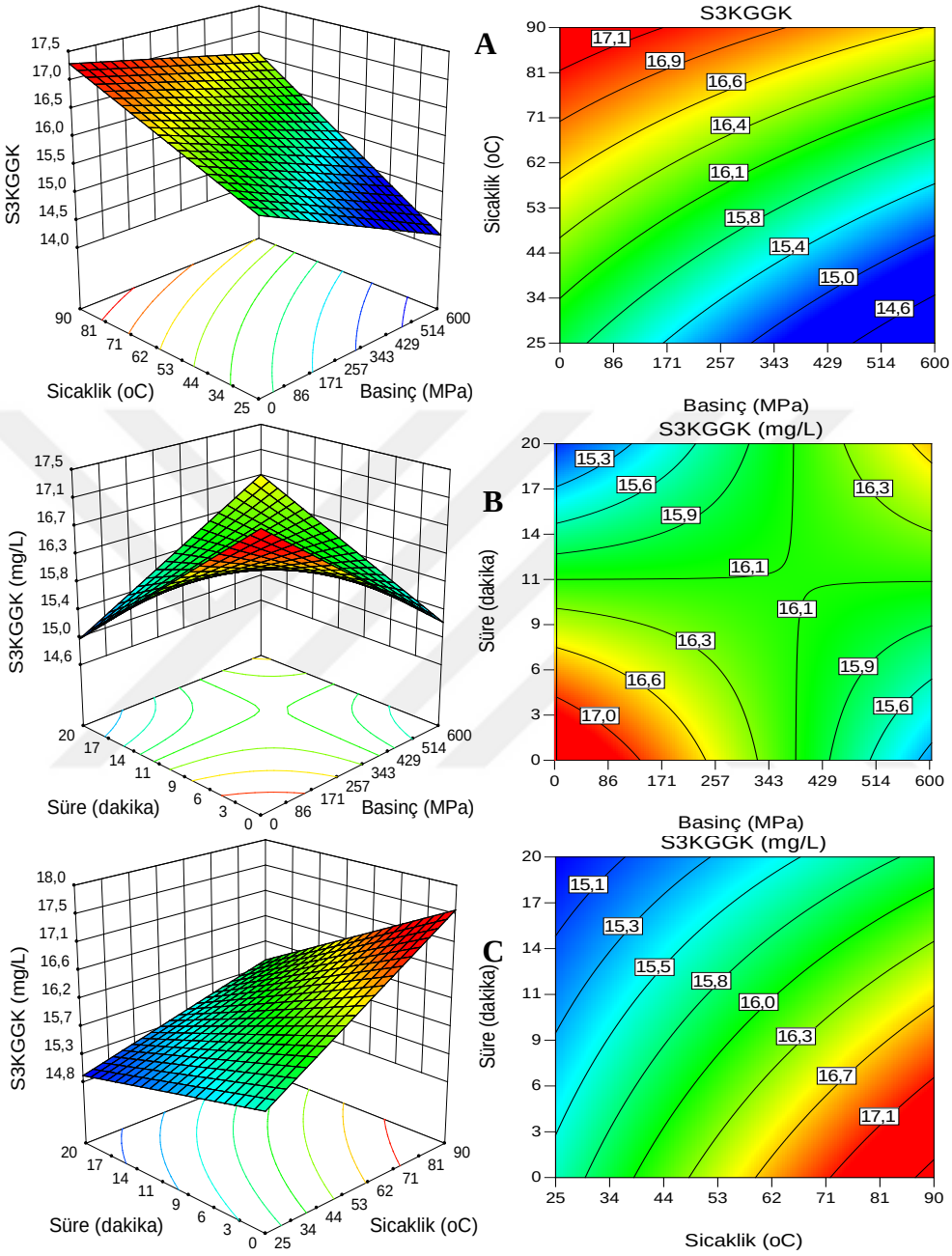
S3KGGK verimliliğini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte artık modelin fonksiyonel eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin yazılması için terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.27'de verilmiştir. Böylece yüksek basınç uygulamalarının bağımsız değişkenlerine karşılık S3KGGK verimliliğini ifade eden eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$S3KGGK\ (mg/L) = 15.77637 - 0.00531743P + 0.026516T - 0.072759t + 0.000024312PT + 0.00032838Pt - 0.000806301Tt$$

S3KGGK eşitliği kullanılarak model parametrelerine ilişkin cevap yüzeyler elde edilebilmektedir. Şekil 4.8A'da sabit bir işlem süresinde (t=6 dakika) basınç ve sıcaklığın S3KGGK geri kazanımı üzerine etkisi sunulmuştur. Basıncın yüksek olduğu işlem koşullarında S3KGGK değerleri en düşük tespit edilecekken sıcaklığın en yüksek olduğu işlem koşullarında S3KGGK en yüksek değerler alabilecektir. Sabit bir işlem sıcaklığı ve sürede sıcaklık artışına karşılık S3KGGK değerleri lineer bir artışla cevap vermektedir. Fakat basınç için bu durumun tersi söz konusudur. Basınç arttıkça S3KGGK değerleri lineer bir azalış göstermektedir.

Şekil 4.8B'de sabit bir işlem sıcaklığında (T=65 ^{o}C) basınç ve sürenin S3KGGK geri kazanımı üzerine etkisi sunulmuştur. En yüksek S3KGGK değerleri düşük basınç ve işlem süresi koşullarında öngörülmektedir. Ekstraktların S3KGGK içerikleri üzerine süre ve basınç artışının önemli düzeyde negatif etkisi olduğu model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Özellikle 5 dakikayı aşan süre veya 250 MPa basıncı aşan işlem koşullarda daha düşük S3KGGK geri kazanımı elde edileceği görülmektedir.

Şekil 4.8C'de sabit bir işlem basıncında (P=175 MPa) sıcaklık ve sürenin S3KGGK geri kazanımı üzerine etkisi sunulmuştur. Diğer antosiyanin bileşenler için olduğu gibi sıcaklık artışına paralel olarak S3KGGK geri kazanımı da artacaktır. Sabit basınç ve sıcaklıktaki işlem koşullarında işlem süresi uzatılırsa daha düşük S3KGGK verimliliği elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. Diğer antosiyanin bileşen modellerinde olduğu gibi S3KGGK modeli de aşırı yüksek basınç ve işlem sürelerinde verimliliğin düşeceğini göstermiştir.



Şekil 4.8. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) S3KGGK içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* = 6 dakika için, B: *T* = 65 °C için, C: *P* = 175 MPa için)

4.1.9. Yüksek Basınç Uygulamalarının TMA İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TMA içeriği Çizelge 4.28'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TMA içerikleri 93.63-111.95 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.28. Yüksek basınç koşullarının TMA içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TMA (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	111.95±2.48
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	99.81±3.55
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	99.00±3.12
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	102.95±3.14
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	100.27±2.34
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	101.19±3.35
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	101.40±1.47
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	97.72±2.24
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	102.86±4.24
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	96.36±3.06
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	93.63±3.70
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	100.14±2.49
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	106.78±1.04
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	107.90±2.55
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	102.50±2.08
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	104.12±1.92
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	108.16±1.70
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	101.76±1.85
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	96.69±2.61
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	99.93±2.08

TMA içeriği en yüksek Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-11 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşullarında işlem

görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel TMA sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.29'da verilmiştir. Lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu modellerden 2FI olanı sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9664, 0.9510 ve 0.9031 olarak hesaplanmıştır. 2FI matematiksel modelin bu değerleri diğer modellere kıyasla daha yüksek olduğundan siyah havuç posası TMA değerlerini yüksek basınç işlem parametrelerine göre en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır. Ayrıca önemsiz çıkması gereken uyum eksikliği test sonucu p=0.7702 değeri ile önemsiz belirlenmiştir.

Çizelge 4.29. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.53	0.8995	0.8806	0.8262	64.96	
2FI	0.98	0.9664	0.9510	0.9031	36.22	*Önerilen*
İkinci dereceden	1.07	0.9696	0.9423	0.8772	45.89	
Kübik	1.29	0.9734	0.9158	-1.0237	756.41	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	31.02	11	2.82	2.15	0.2050	
2FI	5.99	8	0.75	0.57	0.7702	*Önerilen*
İkinci Dereceden	4.80	5	0.96	0.73	0.6290	
Kübik	3.39	1	3.39	2.59	0.1686	
Saf Hata	6.55	5	1.31			

Çizelge 4.30'da yüksek basınç koşullarına göre işlenmiş siyah havuç ekstraktlarının, TMA değerleri için 2FI model parametrelerinin istatistik çıktıları

verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2FI regrasyon modelinin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Modelin terimlerinden *Pt* hariç diğer tüm terimler önemli bulunmuştur ($p<0.1$).

Çizelge 4.30. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	361.24	6	60.21	62.40	< 0.0001	*Önemli*
P	45.65	1	45.65	47.31	< 0.0001	
T	278.51	1	278.51	288.66	< 0.0001	
t	12.05	1	12.05	12.49	0.0037	
PT	6.84	1	6.84	7.09	0.0195	
Pt	1.97	1	1.97	2.05	0.1762	
Tt	16.21	1	16.21	16.80	0.0013	
Kalıntı	12.54	13	0.96			
Uyum Eksikliği	5.99	8	0.75	0.57	0.7702	*Önemsiz*
Saf Hata	6.55	5	1.31			
Düzeltilmiş Toplam	373.78	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	79.82	1	2.84	73.68	85.96
P	9.861*E*-3	1	6.820*E*-3	-4.873*E*-3	0.025
T	0.44	1	0.045	0.34	0.54
t	0.69	1	0.20	0.25	1.14
PT	-2.683*E*-4	1	1.008*E*-4	-4.860*E*-4	-5.062*E*-5
Pt	-4.685*E*-4	1	3.275*E*-4	-1.176*E*-3	2.390*E*-4
Tt	-0.012	1	3.022*E*-3	-0.019	-5.859*E*-3

Pt modelden kaldırılıp istatistik analiz yapıldığında R^2 0.9664'ten 0.9612'ye, *düzeltilmiş*-R^2 0.9510'tan 0.9473'e ve *tahmini*-R^2 0.9031'den 0.9091'e

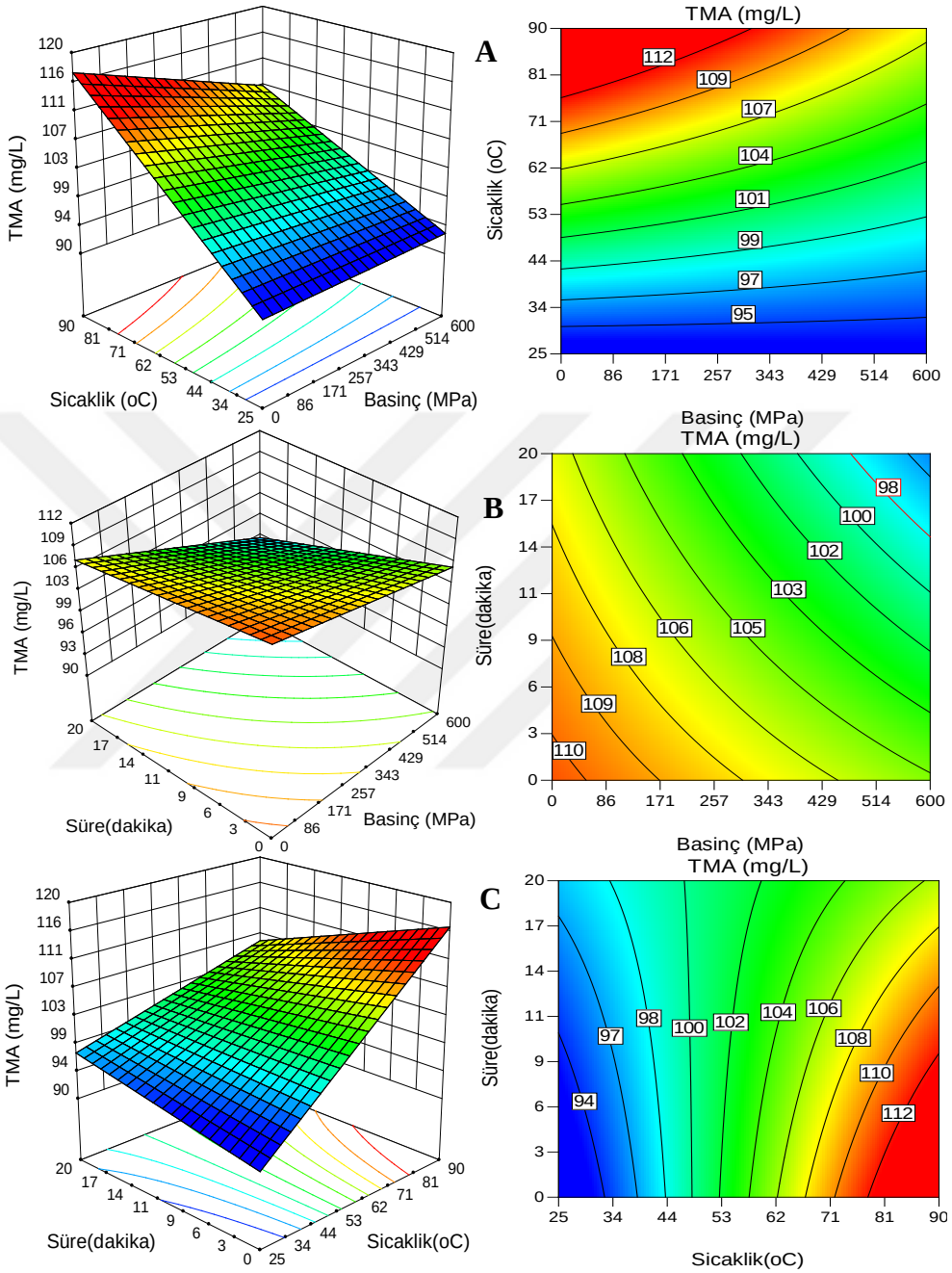
azalmıştır. Özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değerindeki azalış *Pt* terimin model açısından önemsiz tespit edilmesine rağmen modelin tahminleme yeteneğini etkileyebilecek bir özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri 0.7702'den 0.7131'e gerilediği belirlenmiştir. Bu nedenle *Pt* teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir.

TMA modeli ve terimleri belli olduğuna göre model eşitliği yazılabilir. Bunun için yapılan terim katsayıları hesabının sonuçları Çizelge 4.30'da verilmiştir. Yüksek basınç parametrelerine ilişkin TMA değerlerini tahmin etmek için kullanılacak olan eşitlik terim katsayılarının model terimlerine eklenmesi ile aşağıdaki şekli almıştır:

$$TMA\,(mg/L) = 79.817 + 0.00986068P + 0.43807T + 0.69493t - 0.000268299PT - 0.000468462Pt - 0.012388Tt$$

TMA eşitliği kullanılarak yüksek basınç parametrelerinin TMA geri kazanımı üzerine etkisi üç ve iki boyutlu grafiklerle ortaya konmuştur. Şekil 4.9A'da sabit işlem süresindeki (*t*=5 dakika) sıcaklık ve basınç değişiminin TMA verimliliği üzerine olan etkilerini gösteren grafikler verilmiştir. TMA verimliliği en yüksek 0.1-250 MPa basınç ve 75-90 ^{o}C sıcaklık aralığında olacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın ~25 ^{o}C olduğu işlem koşullarında basınç hangi değer alırsa alsın TMA geri kazanımının anlamlı bir değişime uğramayacağı model tarafından öngörülmektedir. Ayrıca sıcaklığın yüksek olduğu koşullarda basınç arttırılarak siyah havuç posası işlenirse elde edilecek olan ekstraktın TMA değerleri daha düşük olacaktır.

Şekil 4.9B'de sabit işlem sıcaklığında (*T*=70 ^{o}C) basınç ve süre değişiminin TMA verimliliği üzerine olan etkilerini gösteren grafikler verilmiştir. En yüksek TMA değerleri düşük uygulama süresi (<5 dakika) ve basınçta (<100



Şekil 4.9. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) TMA içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* = 5 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 200 MPa için)

MPa) elde edilecek iken en düşük TMA değerleri aşırı işlem süresi ve basınç koşullarının kesiştiği bölgelerde öngörülmektedir. Sabit sıcaklıkta, gerek artan basınç ve gerekse artan işlem süresi TMA geri kazanımı üzerine lineer bir azalma ile etki etmektedir.

Şekil 4.9C'de sabit işlem basıncındaki (P=200 MPa) sıcaklık ve süre değişiminin TMA verimliliği üzerine olan etkilerini gösteren grafikler verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere sabit basınç ve işlem süresinde, sıcaklığın artışına bağlı olarak TMA değerleri eğimi yüksek bir lineer eğri ile artacağını model öngörmektedir. Fakat yüksek sıcaklıkta artan süre ile birlikte antosiyaninlerin lineer bir eğilimle azalacağı anlaşılmaktadır. Tüm grafikler beraber irdelendiğinde yüksek sıcaklık (65-90 ^{o}C), düşük basınç (<100 MPa) ve işlem süresinde (<5 dakika) TMA geri kazanımının maksimize edilebilecektir.

4.1.10. Yüksek Basınç Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TF içeriği Çizelge 4.31'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TF içerikleri 285.84-350.93 mg/L arasında değişmiştir.

Siyah havuç posasına uygulanan yüksek basınç koşulları sonrası elde edilen ekstraktlardan TF içeriği en yüksek Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-19 (478.4 MPa, 38.2 ^{o}C ve 4.1 dakika) için belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel TF değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerden elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Yüksek basınç koşullarının TF içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TF (mg/L)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	324.11±4.42
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	312.44±9.24
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	321.20±10.10
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	317.07±7.23
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	321.59±11.72
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	350.93±9.36
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	315.52±12.67
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	305.62±7.62
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	307.50±9.79
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	304.36±11.08
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	295.38±8.03
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	316.88±5.73
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	332.81±3.98
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	326.71±10.85
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	316.61±8.60
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	311.43±10.14
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	338.16±6.42
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	315.92±7.27
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	285.84±5.74
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	324.02±3.41

Elde edilen performans çıktılarına göre önerilen 2FI modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9782, 0.9681 ve 0.9243 olarak belirlenmiştir. Ayrıca 2FI modelinin uyum eksikliği test sonucu p=0.3136 değeri ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu koşullar altına farklı basınç, sıcaklık ve işlem süresi ile TF bağımlı değişkeni arasındaki ilişkiyi tanımlamada 2FI matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.32. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	6.34	0.8373	0.8068	0.7003	1185.18	
2FI	2.58	0.9782	0.9681	0.9243	299.27	*Önerilen*
İkinci dereceden	2.92	0.9784	0.9590	0.8733	501.04	
Kübik	2.34	0.9917	0.9738	0.5181	1905.58	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	619.04	11	56.28	11.61	0.0071	
2FI	62.06	8	7.76	1.60	0.3136	*Önerilen*
İkinci Dereceden	61.04	5	12.21	2.52	0.1668	
Kübik	8.49	1	8.49	1.75	0.2431	
Saf Hata	24.24	5	4.85			

TF değerleri için modelin türü belirlendikten sonra ilgili modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 4.33'te verilmiştir. Modelin önem derecesi yüksek düzeyde tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin *Tt* terimi hariç geriye kalan tüm terimleri önemli tespit edilmiştir ($p<0.1$). Önemsiz terimlerin modelden kaldırılması modelin gücünü geliştirebilmektedir. Bu nedenle terim indirgemesi yapılıp modelin istatistiki çıktıları değerlendirilmelidir.

Çizelge 4.33. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	3868.00	6	644.67	97.11	< 0.0001	*Önemli*
P	33.83	1	33.83	5.10	0.0418	
T	2877.91	1	2877.91	433.49	< 0.0001	
t	399.29	1	399.29	60.14	< 0.0001	
PT	461.70	1	461.70	69.55	< 0.0001	
Pt	92.62	1	92.62	13.95	0.0025	
Tt	2.65	1	2.65	0.40	0.5383	
Kalıntı	86.31	13	6.64			
Uyum Eksikliği	62.06	8	7.76	1.60	0.3136	*Önemsiz*
Saf Hata	24.24	5	4.85			
Düzeltilmiş Toplam	3954.31	19				

Önemsiz *Tt* teriminin modelden kaldırılması ile indirgenmiş 2FI için elde edilen istatistiki bulgular Çizelge 4.34'te verilmiştir. *Tt* termi kaldırılması ile modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri artarak sırasıyla 0.9685 ve 0.9452 olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak uyum eksikliği testinin *p*-değeri de artmıştır. Sonuç olarak *Tt* teriminin modelden kaldırılması durumunda modelin iyileştiği tespit edildiğinden modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

TF değişimini basınç, sıcaklık ve süre için tanımlayan 2FI model ve terimleri gerekli istatistiki yeterlilikleri geçtikten sonra model eşitliği için terim katsayıları hesaplanmalıdır.

Çizelge 4.34. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için terimi azaltılmış 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış 2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	3865.35	5	773.07	121.66	< 0.0001	*Önemli*
P	33.83	1	33.83	5.32	0.0368	
T	2877.91	1	2877.91	452.92	< 0.0001	
t	399.29	1	399.29	62.84	< 0.0001	
PT	461.70	1	461.70	72.66	< 0.0001	
Pt	92.62	1	92.62	14.58	0.0019	
Kalıntı	88.96	14	6.35			
Uyum Eksikliği	64.72	9	7.19	1.48	0.3463	*Önemsiz*
Saf Hata	24.24	5	4.85			
Düzeltilmiş Toplam	3954.31	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	309.92	1	5.77	297.54	322.31
P	-0.15	1	0.018	-0.19	-0.11
T	0.090	1	0.085	-0.093	0.27
t	-0.053	1	0.28	-0.65	0.54
PT	2.204*E-3*	1	2.586*E-4*	1.650*E-3*	2.759*E-3*
Pt	3.208*E-3*	1	8.404*E-4*	1.406*E-3*	5.011*E-3*

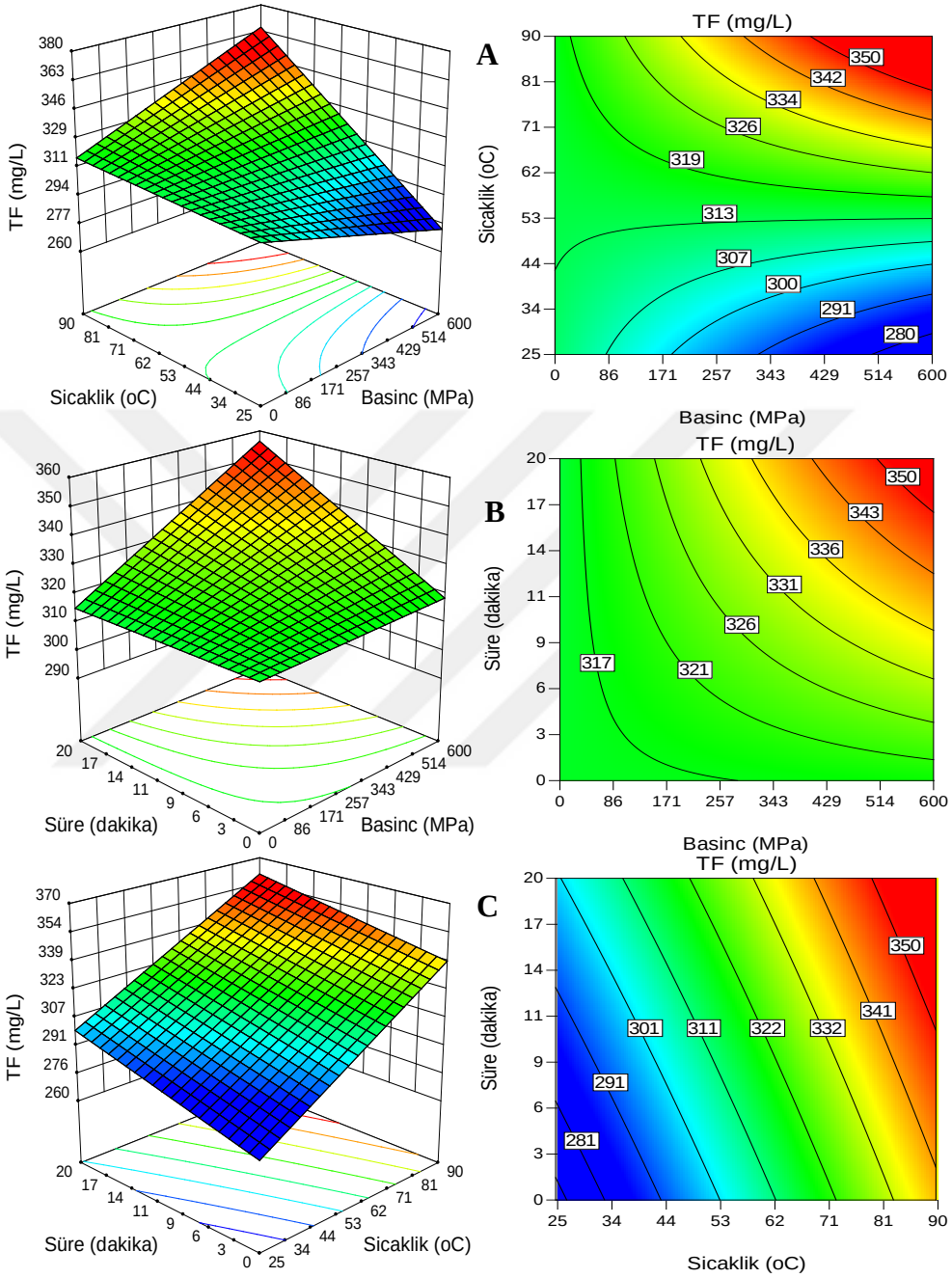
Çizelge 4.34'te model eşitliği için önemli terimlerin katsayıları verilmiştir. Böylece TF ve yüksek basınç parametreleri arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$TF\,(mg/L) = 309.924 - 0.150P + 0.089828T - 0.053321t + 0.00220418PT + 0.00320844Pt$$

TF modeli için sabit işlem süresinde (t=10 dakika) sıcaklık ve basınca bağlı olarak elde edilecek TF değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.10A'da sunulmuştur. Antosiyanin bileşenler için oluşturulan matematiksel modellerde olduğu gibi, düşük sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TF değerleri de en düşük olacağı TF modeli tarafından öngörülmektedir. TF'nin 450-600 MPa basınç ve 70-90 ^{o}C sıcaklık aralığında en yüksek belirleneceği anlaşılmaktadır. Basınç ve sıcaklık parametreleri arasında karşılıklı bir etkileşim ilişkisi olduğu grafiklerden görülebilmektedir. Sabit bir sıcaklıktaki basınç artışı veya tam tersi olarak sabit basınçtaki sıcaklık artışı anlamlı bir TF geri kazanımı sağlamazken birlikte arttıklarında TF verimliliği için önemli artışlar elde edilecektir.

TF modeli için sabit sıcaklıkta (T=70 ^{o}C) basınç ve süreye bağlı olarak elde edilecek TF değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.10B'de sunulmuştur. Süre ve basınç parametrelerinin en yüksek olduğu koşullarda TF verimliliği adına bir fark oluştuğu anlaşılmaktadır. İşlem süresinin 15-20 dakika ve basıncın 450-600 MPa olduğu durumlarda ekstraktların TF içeriğinin en yüksek değerler alacağı model tarafından öngörülmektedir.

TF modeli için sabit basınçta (P=400 MPa) sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilecek TF değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.10C'de sunulmuştur. Sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak TF içeriğinin lineer bir artışla artacağı grafiklerden anlaşılmaktadır. Fakat bu lineer artış sıcaklık parametresinde süreye kıyasla daha yüksek bir eğimle gerçekleşmektedir. Sabit bir basınçta ~20 dakikalık bir işlem süresi ve 90 ^{o}C'lik sıcaklık posaya uygulandığında elde edilecek ekstraktın maksimum TF içereceği model tarafından öngörülmektedir.



Şekil 4.10. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) TF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 400 MPa için)

4.1.11. Yüksek basınç uygulamalarının AA üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların AA değerleri Çizelge 4.35'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların AA değerleri % 87.65-90.86 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.35. Yüksek basınç koşullarının AA değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**AA (%)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	88.95±0.86
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	88.35±0.17
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	90.21±0.52
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	90.02±0.91
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	90.01±0.53
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	90.79±0.70
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	89.50±0.28
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	90.05±0.39
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	89.81±0.55
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	90.15±0.71
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	88.89±0.63
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	89.94±0.33
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	87.65±0.81
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	89.53±0.91
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	89.49±1.19
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	89.37±0.58
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	86.92±1.32
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	89.63±0.73
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	90.14±0.42
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	90.86±0.13

AA değeri en yüksek Deneme-20 (300.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 20.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-13 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşullarında işlem

görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel AA değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modeller için elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.36'da verilmiştir. Lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesine göre en iyi performans çıktıları ikinci dereceden matematiksel için tespit edilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9487, 0.9026 ve 0.7107 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.2459 ile önemsiz tespit edilmiştir. Böylece ikinci dereceden matematiksel modelin siyah havuç posası AA değerini farklı basınç, sıcaklık ve süre koşullarına göre en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.36. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.95	0.2060	0.0571	-0.4347	25.96	
2FI	0.78	0.5599	0.3568	0.1240	15.85	
İkinci dereceden	0.30	0.9487	0.9026	0.7107	5.23	*Önerilen*
Kübik	0.25	0.9792	0.9341	0.2634	13.33	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	14.05	11	1.28	20.09	0.0020	
2FI	7.64	8	0.96	15.03	0.0042	
İkinci Dereceden	0.61	5	0.12	1.92	0.2459	*Önerilen*
Kübik	0.058	1	0.058	0.92	0.3819	
Saf Hata	0.32	5	0.064			

Farklı yüksek basınç koşullarında işlem gördükten sonra elde edilen ekstraktların AA değerlerini tahminlemede kullanılacak olan ikinci dereceden modele karar verdikten sonra söz konusu modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmıştır. AA değerlerine ilişkin ikinci dereceden modelin ve terim katsayılarının istatistiki sonuçları Çizelge 4.37'de sunulmuştur. Modelin *p*-değerinin çok düşük olması, yüksek düzeyde önemli olduğuna işaret etmektedir (p<0.0001). Ayrıca modelin ikinci dereceden basınç terimi (P^2) hariç diğer terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1). Model eşitliği yazılmadan önce önemsiz terimin modelden kaldırılıp tekrar istatistiki analizin yapılması gerekmektedir. P^2 teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen model performans çıktıları Çizelge 4.38'de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	17.16	9	1.91	20.56	< 0.0001	*Önemli*
P	0.78	1	0.78	8.43	0.0158	
T	1.88	1	1.88	20.32	0.0011	
t	1.06	1	1.06	11.43	0.0070	
PT	0.47	1	0.47	5.02	0.0489	
Pt	2.28	1	2.28	24.63	0.0006	
Tt	3.65	1	3.65	39.38	< 0.0001	
P^2	0.019	1	0.019	0.20	0.6607	
T^2	5.72	1	5.72	61.69	< 0.0001	
T^2	0.75	1	0.75	8.12	0.0173	
Kalıntı	0.93	10	0.093			
Uyum Eksikliği	0.61	5	0.12	1.92	0.2459	*Önemsiz*
Saf Hata	0.32	5	0.064			
Düzeltilmiş Toplam	18.09	19				

Çizelge 4.38. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	17.15	8	2.14	24.90	< 0.0001	*Önemli*
P	0.78	1	0.78	9.08	0.0118	
T	1.88	1	1.88	21.90	0.0007	
t	1.06	1	1.06	12.32	0.0049	
PT	0.47	1	0.47	5.42	0.0401	
Pt	2.28	1	2.28	26.55	0.0003	
Tt	3.65	1	3.65	42.45	< 0.0001	
T^2	5.85	1	5.85	67.93	< 0.0001	
t^2	0.74	1	0.74	8.57	0.0138	
Kalıntı	0.95	11	0.086			
Uyum Eksikliği	0.63	6	0.10	1.65	0.3000	*Önemsiz*
Saf Hata	0.32	5	0.064			
Düzeltilmiş Toplam	18.09	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	88.74	1	1.08	86.37	91.11
P	3.287*E*-4	1	2.037*E*-3	-4.154*E*-3	4.812*E*-3
T	0.14	1	0.027	0.078	0.20
t	-0.57	1	0.075	-0.73	-0.40
PT	-7.003*E*-5	1	3.009*E*-5	-1.363*E*-4	-3.795*E*-6
Pt	5.039*E*-4	1	9.780*E*-5	2.887*E*-4	7.192*E*-4
Tt	5.881*E*-3	1	9.026*E*-4	3.894*E*-3	7.868*E*-3
T^2	-1.697*E*-3	1	2.059*E*-4	-2.150*E*-3	-1.244*E*-3
t^2	6.365*E*-3	1	2.175*E*-3	1.578*E*-3	0.011

İndirgenmiş model için R^2 değeri 0.9487'den 0.9477'ye azalırken, özellikle modele terim eklenip çıkartılırken önemli bir gösterge olan *düzeltilmiş*-R^2 değeri

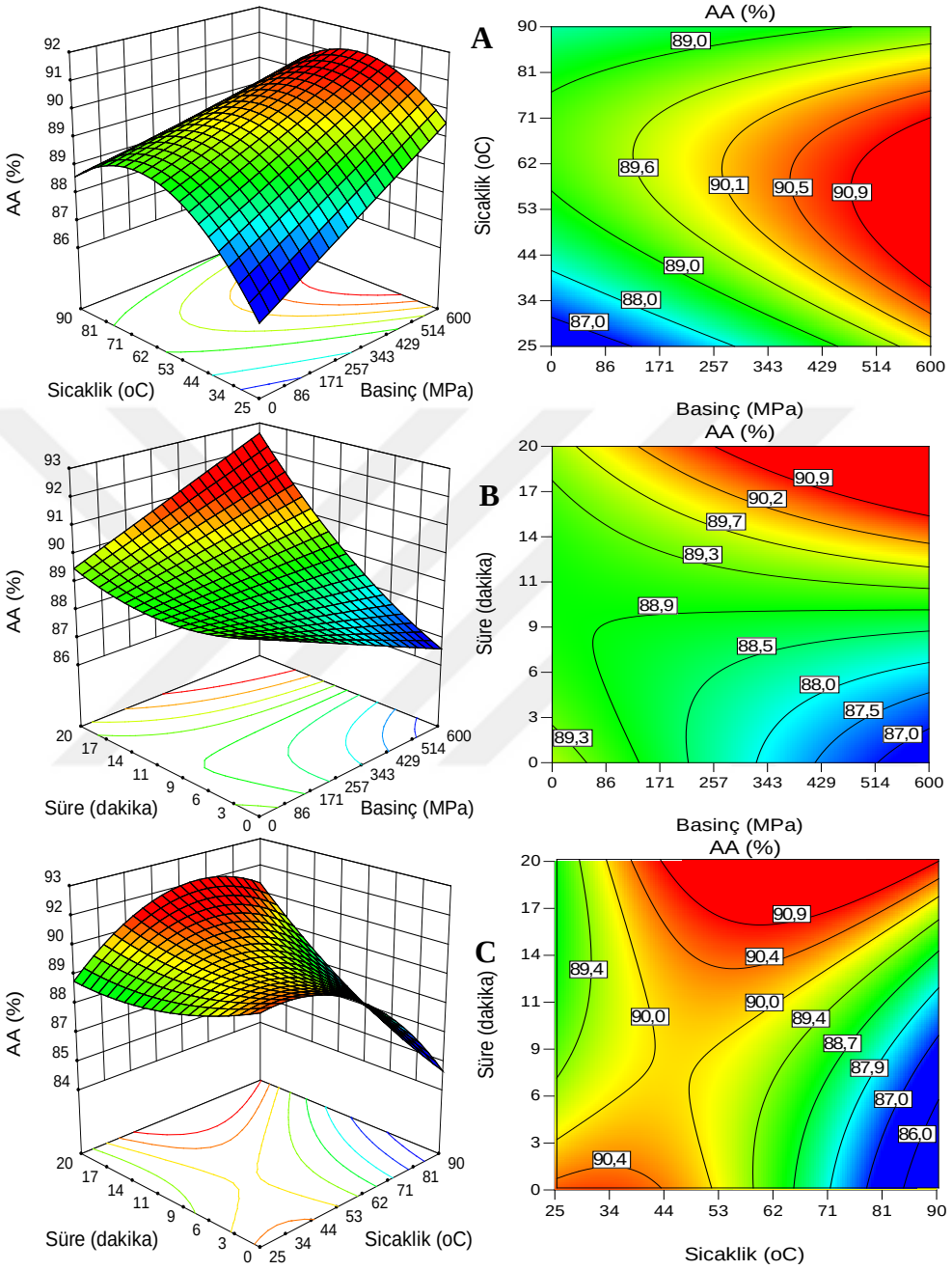
artarak 0.9096 olmuştur. Ayrıca modelin belirlenen deneme desenleri dışındaki tahmin performansı için gösterge olan *tahmini-*R^2 değeri de artarak 0.7255 olarak belirlenmiştir. Terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin uyum eksikliği test değeri p=0.2459'dan 0.3000'a artmıştır. Terimi azaltılmış model için elde edilen bu sonuçlar P^2 teriminin modelden uzaklaştırılması gerektiğini ortaya koymuştur.

İkinci dereceden model terimlerine de karar verdikten sonra farklı yüksek basınç koşullarına karşılık gelecek olan AA değerlerini hesaplamada kullanılacak olan matematiksel eşitlik yazılabilir. Bu eşitliğin yazılabilmesi için model terimlerine ilişkin katsayıların hesaplanması gerekmektedir. Önemli tespit edilen terimlerin katsayıları Çizelge 4.38'de verilmiştir. Sonuç olarak yüksek basınç işlem koşulları ve AA arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$AA(\%) = 88.73711 + 0.000328659P + 0.13814T - 0.56981t - 0.0000700278PT + 0.000503933Pt + 0.00588093Tt - 0.00169704T^2 + 0.00636524t^2$$

AA eşitliği kullanılarak yüksek basınç, sıcaklık ve sürenin AA üzerine olan etkisi 2D ve 3D grafiklerle ortaya konabilmektedir (Şekil 4.11A). Elde edilen grafiklerden, sabit işlem süresinde (t=15 dakika) basıncın artışı ile birlikte AA değerinde lineer bir artış olacağı öngörülürken artan sıcaklıkla birlikte ~65^{o}C'ye kadar aşamalı bir artış ve bu noktadan sonra tekrar aşamalı bir azalış olacağı anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklık ve basınç koşullarında en düşük AA değeri tespit edilecek ilken en yüksek AA değeri 500-600 MPa basınç ile 40-70 ^{o}C sıcaklık aralığında tespit edilecektir.

AA modeli için sabit sıcaklıkta (T=75 ^{o}C) basınç ve süreye bağlı olarak elde edilecek AA değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.11B'de sunulmuştur. Düşük uygulama süresinde basınç artışına bağlı olarak AA derinde bir azalma olacağı grafiklerden anlaşılmaktadır. Basıncın düşük olduğu koşullarda



Şekil 4.11. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) AA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 75 °C için, C: *P* = 425 MPa için)

ise süre artışıyla birlikte AA değerinde anlamlı bir değişim öngörülmezken, yüksek basınç koşullarında bu durumun tam tersi söz konusudur. En düşük AA değeri 0.1-3 dakika ve 500-600 MPa basınç aralığında elde edilecekken en yüksek değer basınç ve sürenin sinerjik etkisiyle 15-20 dakika ve 300-600 MPa basınç aralıklarında elde edileceği model tarafından öngörülmektedir.

AA modeli için sabit basınçta (P=425 MPa) sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilecek AA değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.11C'de sunulmuştur. Sürenin 0.1-9 dakika ve sıcaklığın 80-90 ^{o}C olduğu koşullarda AA değerlerinin en az olacağı anlaşılmaktadır. Fakat sürenin 15-20 dakika ve sıcaklığın 40-90 ^{o}C olduğu koşullarda işlem gören siyah havuç posası ekstraktlarından en yüksek AA değerleri elde edilebilecektir.

4.1.12. Yüksek Basınç Uygulamalarının L* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların L* değerleri Çizelge 4.39'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların L* değerleri 32.34-38.70 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası ekstraktları için elde edilen L* değerlerinden en düşük olanı deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) için tespit edilmişken en yüksek olanı deneme-11 (300.1 MPa, 25.0 ^{o}C ve 10 dakika) koşullarında elde edilen örnekte belirlenmiştir. Deneme desenlerine ilişkin ekstraktların L* değerleri kullanılarak farklı matematik modellerin yüksek basınç koşulları ve L* değerleri arasındaki ilişkiyi ifade etme düzeyleri araştırılmıştır. Çizelge 4.40'ta L* değerleri için matematik modellerin istatistiki çıktıları verilmiştir.

Çizelge 4.39. Yüksek basınç koşullarının L* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (t, dakika)**	**L***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	35.45±0.03
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	35.64±0.06
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	33.06±0.05
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	35.21±0.04
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	35.00±0.03
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	32.34±0.12
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	34.62±0.05
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	36.38±0.06
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	36.12±0.65
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	36.95±0.02
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	38.70±0.08
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	36.31±0.05
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	34.21±0.04
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	34.52±0.13
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	34.80±0.03
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	35.11±0.05
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	34.20±0.05
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	35.51±0.05
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	38.69±0.09
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	35.85±0.14

Her ne kadar kübik model yüksek korelasyon katsayılarına sahip olsa da *Design-Expert* bilgisayar programı tarafından önerilmemiştir. Ayrıca kübik terimi tanımlayan terimlerin önemsiz olanları modelden kaldırıldığında kübik model ikinci dereceden modele indirgenmektedir. Bu nedenle L* değerlerini bağımsız değişkenlerle ilişkisini ifade etmede ikinci dereceden matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzletilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9071, 0.8235 ve 0.5399 olarak hesaplanmıştır. Modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.3814 değeri ile önemsiz belirlenmiştir.

Çizelge 4.40. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.05	0.6205	0.5494	0.3333	30.89	
2FI	0.92	0.7646	0.6559	0.4621	24.92	
İkinci dereceden	0.66	0.9071	0.8235	0.5399	21.32	*Önerilen*
Kübik	0.56	0.9601	0.8737	0.9425	2.67	

Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	15.73	11	1.43	3.87	0.0734	
2FI	9.06	8	1.13	3.06	0.1165	
İkinci Dereceden	2.46	5	0.49	1.33	0.3814	*Önerilen*
Kübik	2.347*E-5*	1	2.347*E-5*	6.349*E-5*	0.9940	
Saf Hata	1.85	5	0.37			

Ekstraktların L* değerleri için seçilen ikinci ikinci dereceden matematiksel modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.41'de verilmiştir. Modelin önem derecesinin yüksek olduğu belirlenmiştir (p=0.0004). Modelin *P, Pt, Tt* ve t^2 terimleri önemsiz bulunmuşken, *T, t, PT,* P^2 ve T^2 terimleri önemli bulunmuştur (p<0.1). Bu aşamada p-değeri en büyük olandan başlayıp hiyerarşik olarak terimler modelden kaldırılıp, modelin genel performansına olan etkisi sorgulanmıştır. Lineer terimlerden *P*'nin modelden kaldırılması söz konusu olamamaktadır. Çünkü modelin karşılıklı etkileşim terimi *Pt* ile ikinci dereceden P^2 terimi önemli tespit edilmiştir. *Tt* terimi modelden kaldırılmasıyla modelin performansı olumlu yönde gelişirken, diğer önemsiz terimler kaldırıldığında modelin özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değeri azalmıştır. Bu nedenle modelden sadece *Tt* teriminin kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.41. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	42.03	9	4.67	10.85	0.0004	*Önemli*
P	0.77	1	0.77	1.80	0.2098	
T	25.58	1	25.58	59.44	< 0.0001	
t	2.39	1	2.39	5.56	0.0401	
PT	6.19	1	6.19	14.38	0.0035	
Pt	0.47	1	0.47	1.10	0.3196	
Tt	0.014	1	0.014	0.032	0.8624	
P^2	2.41	1	2.41	5.59	0.0396	
T^2	2.65	1	2.65	6.15	0.0326	
t^2	0.99	1	0.99	2.30	0.1607	
Kalıntı	4.30	10	0.43			
Uyum Eksikliği	2.46	5	0.49	1.33	0.3814	*Önemsiz*
Saf Hata	1.85	5	0.37			
Düzeltilmiş Toplam	46.34	19				

Siyah havuç ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin ikinci dereceden matematiksel modelin *Tt* teriminin kaldırılması ile elde edilen istatistiki bulgular Çizelge 4.42'de verilmiştir. Terim azaltma sonrasında modelin *düzletilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri artarak sırasıyla, 0.8390 ve 0.6339 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.3814'ten 0.4629'a artarak önemsiz belirlenmiştir.

Çizelge 4.42. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	42.02	8	5.25	13.38	0.0001	*Önemli*
P	0.77	1	0.77	1.97	0.1880	
T	25.58	1	25.58	65.18	< 0.0001	
t	2.39	1	2.39	6.10	0.0312	
PT	6.19	1	6.19	15.77	0.0022	
Pt	0.47	1	0.47	1.20	0.2962	
P^2	2.41	1	2.41	6.13	0.0308	
T^2	2.65	1	2.65	6.74	0.0248	
t^2	0.99	1	0.99	2.52	0.1409	
Kalıntı	4.32	11	0.39			
Uyum Eksikliği	2.47	6	0.41	1.11	0.4629	*Önemsiz*
Saf Hata	1.85	5	0.37			
Düzeltilmiş Toplam	46.34	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	38.71	1	2.08	34.12	43.29
P	0.023	1	5.350*E-3*	0.012	0.035
T	-0.13	1	0.055	-0.25	-5.036*E-3*
t	-0.15	1	0.12	-0.41	0.11
PT	-2.552*E-4*	1	6.427*E-5*	-3.967*E-4*	-1.137*E-4*
Pt	-2.291*E-4*	1	2.089*E-4*	-6.888*E-4*	2.307*E-4*
P^2	-1.285*E-5*	1	5.189*E-6*	-2.427*E-5*	-1.431*E-6*
T^2	1.148*E-3*	1	4.420*E-4*	1.749*E-4*	2.120*E-3*
t^2	7.406*E-3*	1	4.668*E-3*	-2.869E-3	0.018

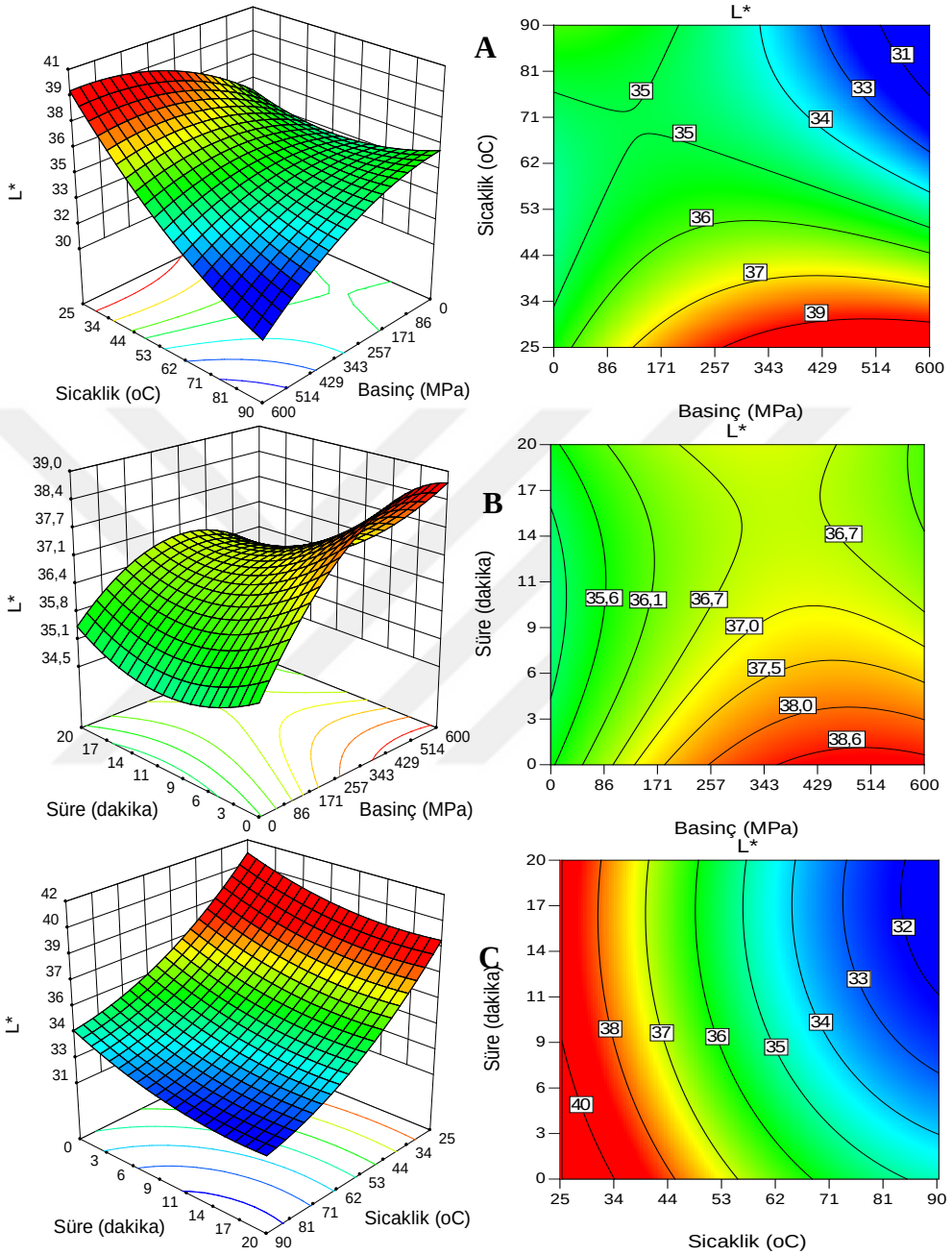
L* değerleri için modele ve terimlerine karar verdikten sonra model eşitliği terim katsayıları kullanılarak yazılabilir. Modelin terim katsayıları Çizelge 4.42'de

verilmiştir. Terim katsayılarının yazılmasıyla birlikte L* değerleri ve yüksek basınç koşullarına ilişkin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlayan eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$L^* = 38.7057 + 0.023342P - 0.12623T - 0.14979t - 0.000255204PT - 0.000229061Pt - 0.0000128505P^2 + 0.00114762T^2 + 0.00740592t^2$$

L* eşitliği kullanılarak herhangi bir yüksek basınç, sıcaklık ve süre değeri için elde edilecek olan L* değeri tahminlenebilecektir. Ayrıca eşitlik yardımı ile yüksek basın koşullarının iki bağımsız değişkeni ile L* değeri arasındaki ilişki iki ve üç boyutlu grafiklerle ortaya konabilmektedir. Şekil 4.12A'da sabit işlem süresindeki (t=10 dakika) sıcaklık ve basınç değişiminin L* değeri üzerine olan etkisini gösteren grafikler verilmiştir. Basınç ve sıcaklık artışına bağlı olarak L* değerinin aşamalı olarak azalacağı anlaşılmaktadır. En düşük L* değerleri 70-90 ^oC sıcaklık ve 500-600 MPa basınç aralıklarında elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. Ayrıca model grafiklerinden basıncın 250-600 MPa ve sıcaklığın 25-35 ^oC'de olduğu aralıkta L* değerinin en yüksek olacağı görülmektedir.

Şekil 4.12B'de sabit işlem sıcaklığında (T=40 ^oC) basınç ve süre değişiminin L* değeri üzerine olan etkisini gösteren grafikler verilmiştir. L* değerinin işlem süresinin düşük olduğu koşullarda basınç artışına bağlı olarak aşamalı bir şekilde artacağını model ortaya koymuştur. Fakat basıncın ve uygulama süresinin artışı ile birlikte L* değerinde azalışların olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) L* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 40 °C için, C: *P* = 450 MPa için)

Şekil 4.12C'de sabit işlem basıncındaki (*P*=450 MPa) sıcaklık ve süre değişiminin L* değeri üzerine olan etkisini gösteren grafikler verilmiştir. L* değerinin hem sıcaklık hem de süre artışına bağlı olarak aşamalı bir şekilde azalacağı model tarafından öngörülmektedir. Sabit bir basınçta yüksek sıcaklık ve uygulama süresinde işlem görecek ekstraktların L* değerinin göreceli olarak daha düşük elde edileceği anlaşılmaktadır. 2D grafiğindeki referans çizgilerin her biri sabit bir L* değerini elde etmek için gerekli olan sıcaklık ve süre (sabit basınçta) koşullarını tanımlamaktadır. Bu referans çizgileri sabit bir L* değeri elde etmek için sıcaklık ve süre arasında lineer olmayan dairesel koordinatlara sahip bir ters orantı ilişkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle sabit bir L* değeri referans çizgisi boyunca sıcaklık arttıkça aynı L* değerini elde etmek için gerekli olan süre azalmaktadır.

4.1.13. Yüksek Basınç Uygulamalarının a* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların a* değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların a* değerleri 49.11-54.74 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası karışımına yüksek basınç uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan a* değeri en yüksek olan Deneme-10 (478.4 MPa, 38.2 ^{o}C ve 15.9 dakika) ekstraktı iken, en düşük olanı Deneme-17 (300.1 MPa, 90.0 ^{o}C ve 10.0 dakika) ekstraktında tespit edilmiştir. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.44'te verilmiştir. Çizelge 4.44'ün sonuçları yorumlandığında, farklı basınç, sıcaklık ve süre değişimlerinin a* değeri üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.43. Yüksek basınç koşullarının a* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**a***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	52.11±0.03
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	51.35±0.04
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	53.23±0.05
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	53.09±0.05
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	53.41±0.01
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	53.56±0.21
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	52.45±0.02
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	51.81±0.04
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	54.43±0.13
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	54.74±0.02
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	50.03±0.06
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	52.16±0.07
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	54.10±0.02
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	50.13±0.06
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	53.12±0.03
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	49.65±0.10
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	49.11±0.09
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	51.67±0.00
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	52.30±0.06
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	53.59±0.04

Ekstraktların a* değerlerine ilişkin önerilen ikinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.8900, 0.7909 ve 0.4395 olarak belirlenmiştir. Bir modelin önemli performans kriterlerinden biride uyum eksikliği test sonucunun önemsiz olmasıdır. İkinci dereceden modelin bu test sonucu p=0.3580 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda a* değerleri ile yüksek basınç değişkenleri arasındaki ilişkiyi en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.44. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.40	0.3610	0.2412	-0.1229	55.06	
2FI	1.42	0.4665	0.2203	-0.0178	49.90	
İkinci dereceden	0.73	0.8900	0.7909	0.4395	27.48	*Önerilen*
Kübik	0.89	0.9021	0.6900	-10.5745	567.51	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	29.09	11	2.64	5.90	0.0313	
2FI	23.92	8	2.99	6.67	0.0257	
İkinci Dereceden	3.16	5	0.63	1.41	0.3580	*Önerilen*
Kübik	2.56	1	2.56	5.72	0.0623	
Saf Hata	2.24	5	0.45			

İkinci dereceden matematiksel modelin bağımlı değişkeni için önem düzeyi yüksek tespit edilmiştir (p<<0.01)(Çizelge 4.45). Modelin terimlerinden *T*, *t*, *PT* ve P^2 hariç diğerlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). *PT* ve *Tt* karşılıklı etkileşim terimlerinin önemli tespit edilmesinden ötürü *T* ve *t* terimlerinin kaldırılması mümkün olamamaktadır. *p*-değeri en büyük olan terim *PT* olduğundan ilk bu terim modelden kaldırılıp performans çıktıları analiz edilmiştir. *PT* teriminin modelden kaldırılması ile model performans çıktıları olumlu yönde gelişirken, P^2 teriminin kaldırılması ile bu durumun tam tersi olmuştur.

Çizelge 4.45. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	43.64	9	4.85	8.99	0.0010	*Önemli*
P	17.18	1	17.18	31.84	0.0002	
T	0.25	1	0.25	0.46	0.5134	
t	0.27	1	0.27	0.51	0.4922	
PT	0.30	1	0.30	0.55	0.4749	
Pt	2.35	1	2.35	4.36	0.0634	
Tt	2.53	1	2.53	4.68	0.0557	
P^2	0.82	1	0.82	1.51	0.2470	
T^2	11.66	1	11.66	21.62	0.0009	
t^2	6.48	1	6.48	12.01	0.0061	
Kalıntı	5.40	10	0.54			
Uyum Eksikliği	3.16	5	0.63	1.41	0.3580	*Önemsiz*
Saf Hata	2.24	5	0.45			
Düzeltilmiş Toplam	49.03	19				

PT teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen terimi azaltılmış terimin istatistiki çıktıları Çizelge 4.46'da verilmiştir. Modelin R^2 değeri az miktarda azalırken, *düzeltilmiş*-R^2 0.7909'dan 0.7995'e ve *tahmini*-R^2 0.4395'ten 0.5364'e artmıştır. Özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değerindeki artış *PT* terimin modelden kaldırılmasının gerektiğini işaret etmektedir. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri 0.3580'den 0.4006'ya arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle *PT* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.46. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	43.34	8	5.42	10.47	0.0004	*Önemli*
P	17.18	1	17.18	33.19	0.0001	
T	0.25	1	0.25	0.48	0.5034	
t	0.27	1	0.27	0.53	0.4819	
Pt	2.35	1	2.35	4.54	0.0564	
Tt	2.53	1	2.53	4.88	0.0493	
P^2	0.82	1	0.82	1.58	0.2354	
T^2	11.66	1	11.66	22.54	0.0006	
t^2	6.48	1	6.48	12.52	0.0046	
Kalıntı	5.69	11	0.52			
Uyum Eksikliği	3.45	6	0.58	1.28	0.4006	*Önemsiz*
Saf Hata	2.24	5	0.45			
Düzeltilmiş Toplam	49.03	19				

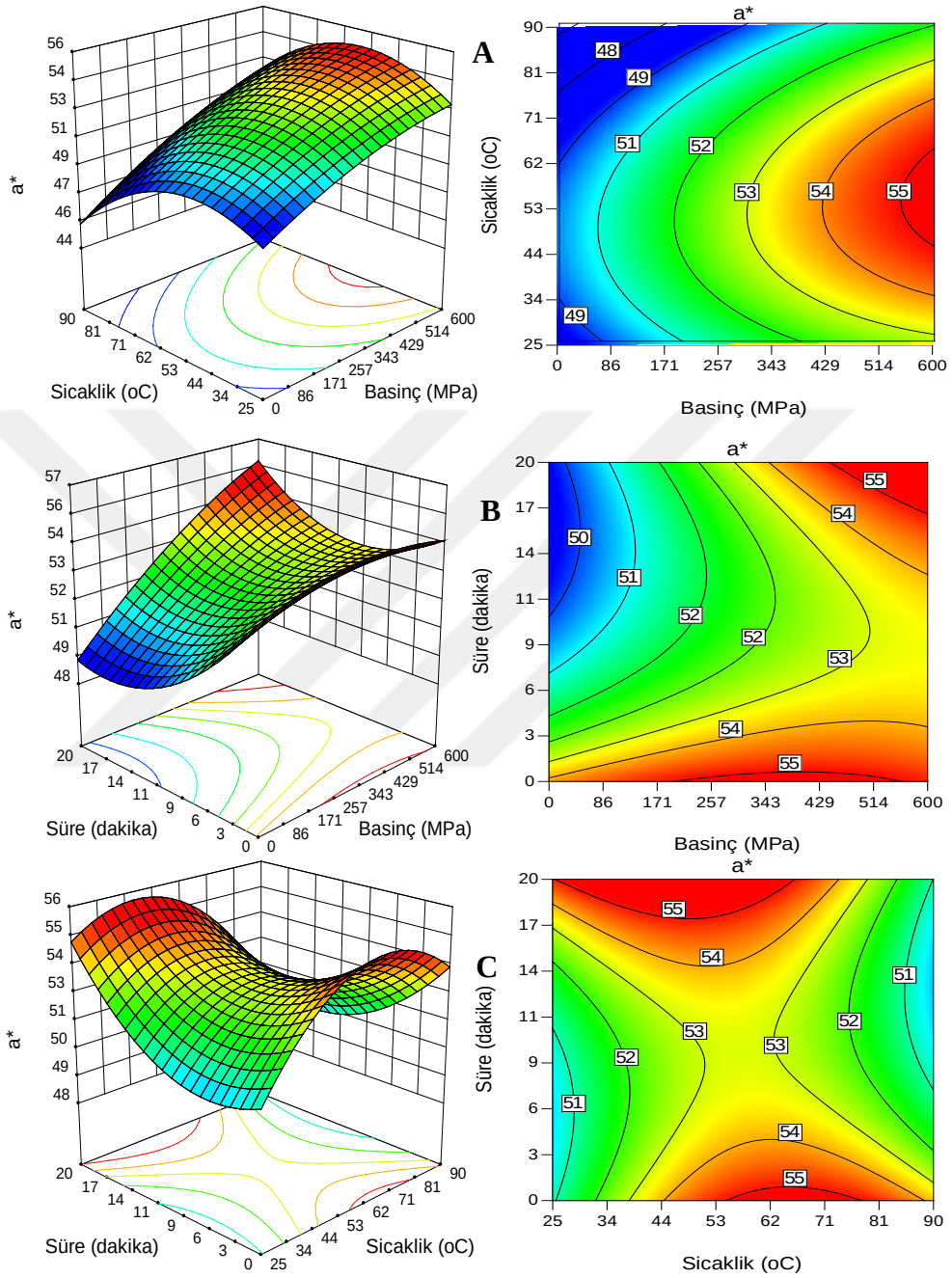
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	43.35	1	2.39	38.09	48.62
P	5.664*E-3*	1	4.441*E-3*	-4.111*E-3*	0.015
T	0.32	1	0.063	0.18	0.46
t	-0.28	1	0.18	-0.68	0.13
Pt	5.112*E-4*	1	2.398*E-4*	-1.664*E-5*	1.039*E-3*
Tt	-4.891*E-3*	1	2.213*E-3*	-9.763*E-3*	-1.899*E-5*
P^2	-7.479*E-6*	1	5.957*E-6*	-2.059*E-5*	5.633*E-6*
T^2	-2.409*E-3*	1	5.074*E-4*	-3.526*E-3*	-1.292*E-3*
t^2	0.019	1	5.360*E-3*	7.169*E-3*	0.031

a* değeri değişimini basınç, sıcaklık ve süre için tanımlayan model ve terimleri gerekli istatistiki yeterlilikleri geçtikten sonra model eşitliği için terim

katsayıları hesaplanmıştır. Çizelge 4.46'da önemli terimlerin katsayıları verilmiştir. Böylece a* değeri ve yüksek basınç parametreleri arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$a^* = 43.35356 + 0.00566407P + 0.31899T - 0.27531t + 0.000511219Pt - 0.00489077Tt - 0.00000747864P^2 - 0.00240916T^2 + 0.018966t^2$$

a* modeli için sabit işlem süresinde (t=15 dakika) sıcaklık ve basınca bağlı olarak elde edilecek a* değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.13A'da sunulmuştur. Sıcaklığında sabitlendiği artan basınç koşullarında a* değerinin aşamalı bir artışla cevap vereceği anlaşılmaktadır. Basıncın sabitlendiği koşullarda ise ~50 ^{o}C'ye kadar a* değerinde aşamalı bir artış ve bu noktadan sonra tekrar aşamalı azalış olacağı öngörülmektedir. 40-60 ^{o}C sıcaklık ve 500-600 MPa basınç koşullarında siyah havuç posası işlendiğinde elde edilen ekstraktların en yüksek a* değerine sahip olacağını model ortaya koymaktadır. Fakat düşük basınçtaki sıcaklık ekseni boyunca en düşük a* değerleri elde edileceği görülmektedir.



Şekil 4.13. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 400 MPa için)

a* modeli için sabit sıcaklıkta (T=70 ^{o}C) basınç ve süreye bağlı olarak elde edilecek a* değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.13B'de sunulmuştur. a* değerinin düşük basınç koşullarında 15-20 dakikalık işlem süresi aralığında en düşük oluyorken aynı süre aralığının yüksek basınç koşullarında en yüksek değerler alacağı model tarafından öngörülmektedir. Ayrıca benzer yüksek sonuçlar 0.1-3 dakika işlem süresi ile 100-600 MPa basınç aralıklarında da elde edileceği anlaşılmaktadır.

a* modeli için sabit basınçta (P=400 MPa) sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilecek a* değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.13C'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek a* değerleri ya düşük süre (0.1-3 dakika) ılımlı/şiddetli sıcaklık (50-80 ^{o}C) ya da yüksek süre (15-20 dakika) düşük/ılımlı sıcaklık (25-60 ^{o}C) koşullarında elde edileceği model tarafından ortaya konmuştur. Sıcaklığın ve sürenin yüksek olduğu koşullar ile sıcaklığın ve sürenin düşük olduğu koşullarda göreceli olarak daha düşük a* değerleri elde edileceği anlaşılmaktadır.

4.1.14. Yüksek Basınç Uygulamalarının b* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların b* değerleri Çizelge 4.47'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların b* değerleri 9.41-25.26 arasında değişmiştir.

Çalışmada kullanılan deneme desenlerinden Deneme-16 (0.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) 9.41 ile en düşük b* değerine sahip olurken, en yüksek değer 25.26 ile Deneme-6 için (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) belirlenmiştir. Yüksek basınç koşullarına ilişkin elde edilen siyah havuç ekstraktlarının b* değerlerine farklı matematiksel modeller denenmiş ve bu modellerin istatistiki bulguları Çizelge 4.48'de verilmiştir.

Çizelge 4.47. Yüksek basınç koşullarının b* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (t, dakika)**	**b***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	14.31±0.09
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	13.09±0.10
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	24.50±0.05
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.98±0.05
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.56±0.11
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	25.26±0.05
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.05±0.07
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	13.01±0.20
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	13.71±0.02
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	17.52±0.10
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	10.07±0.12
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	15.16±0.17
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	24.31±0.03
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	12.67±0.26
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.77±0.05
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	9.41±0.24
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	19.25±0.08
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	14.96±0.03
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	12.18±0.21
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	15.43±0.12

Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar 2FI matematiksel modeli için elde edilmiştir. R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri 2FI için sırasıyla, 0.9324, 0.9012 ve 0.8255 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.3242 ile önemsiz tespit edilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 değerleri daha yüksek olmasına karşın *tahmini*-R^2 değeri 2FI modelinden daha düşüktür. İyi bir matematiksel model için her üç korelasyon katsayısının yüksek olması esastır. Bu bulgular ışığında basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek b* değerlerini en iyi tanımlayan modelin 2FI olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.48. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	2.28	0.7804	0.7392	0.6061	148.83	
2FI	1.40	0.9324	0.9012	0.8255	65.95	*Önerilen*
İkinci dereceden	1.33	0.9529	0.9104	0.7579	91.47	
Kübik	1.41	0.9683	0.8996	-1.7536	1040.44	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	75.68	11	6.88	4.71	0.0499	
2FI	18.22	8	2.28	1.56	0.3242	*Önerilen*
İkinci Dereceden	10.50	5	2.10	1.44	0.3500	
Kübik	4.67	1	4.67	3.20	0.1338	
Saf Hata	7.31	5	1.46			

Çizelge 4.49'da proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının, b* değerleri için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). 2FI model terimlerinden *t* ve *Tt* hariç diğer model terimleri önemli bulunmuştur (p<0.1). *t* teriminin hiyerarşik olarak modelden kaldırılmayacağı aşikar olduğundan *Tt* terimi modelden kaldırılmış ve indirgenmiş modelin istatistiki performansı test edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre tüm korelasyon katsayıları azalmıştır. Böylece *Tt* teriminin *p*-değeri önemsiz düzeyde hesaplanmış olmasına rağmen modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.49. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	352.31	6	58.72	29.90	< 0.0001	*Önemli*
P	194.68	1	194.68	99.13	< 0.0001	
T	95.94	1	95.94	48.86	< 0.0001	
t	4.23	1	4.23	2.15	0.1660	
PT	45.08	1	45.08	22.95	0.0004	
Pt	7.72	1	7.72	3.93	0.0690	
Tt	4.67	1	4.67	2.38	0.1472	
Kalıntı	25.53	13	1.96			
Uyum Eksikliği	18.22	8	2.28	1.56	0.3242	*Önemsiz*
Saf Hata	7.31	5	1.46			
Düzeltilmiş Toplam	377.84	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	11.82	1	4.06	3.06	20.59
P	-0.028	1	9.730*E-3*	-0.049	-6.673*E-3*
T	-3.027*E-3*	1	0.064	-0.14	0.14
t	0.20	1	0.29	-0.43	0.83
PT	6.887*E-4*	1	1.438*E-4*	3.782*E-4*	9.993*E-4*
Pt	9.261*E-4*	1	4.672*E-4*	-8.325*E-5*	1.935*E-3*
Tt	-6.647*E-3*	1	4.312*E-3*	-0.016	2.668*E-3*

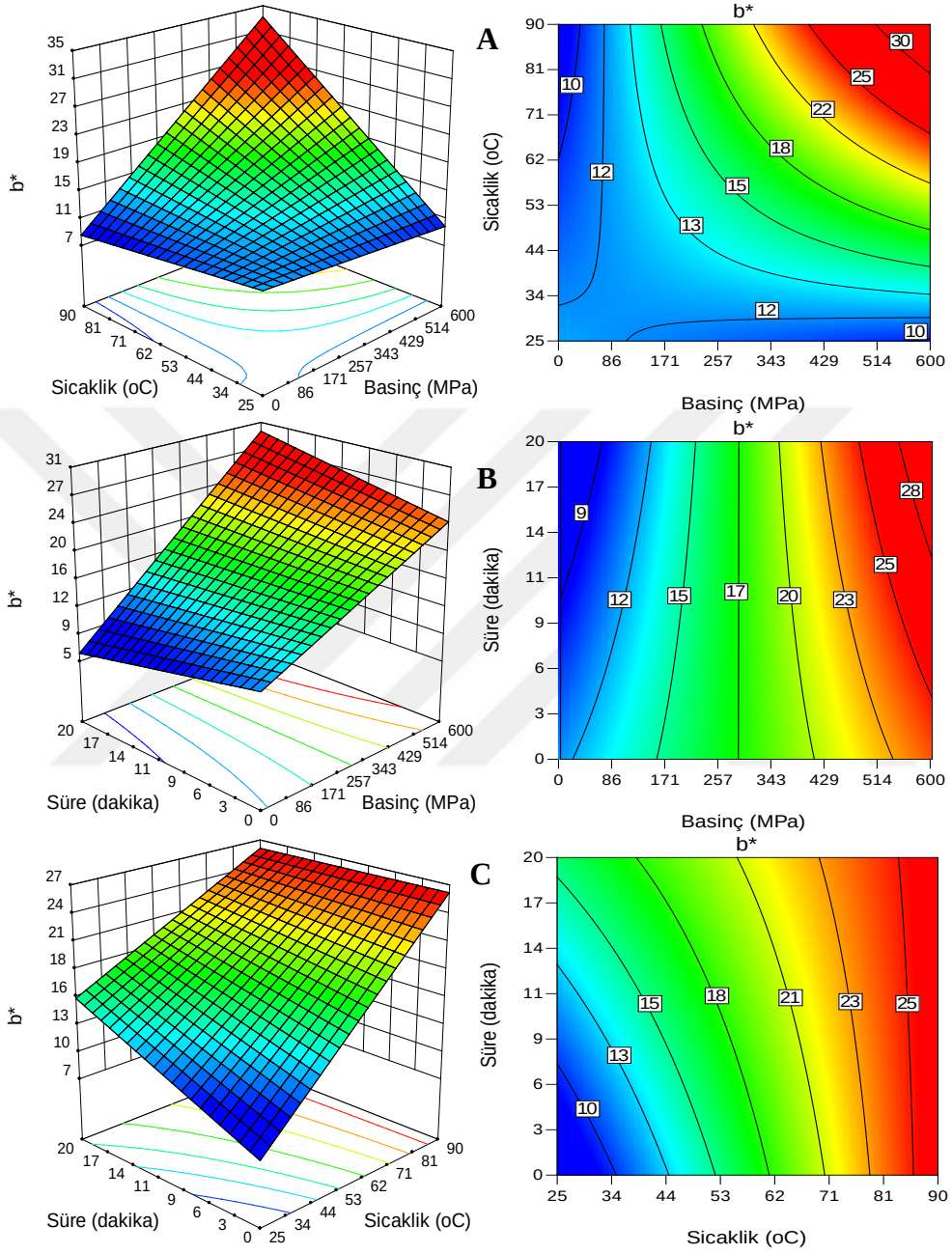
b* değerini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte artık modelin fonksiyonel eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin yazılması için terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge. 4.49'da verilmiştir. Böylece yüksek basınç uygulamalarının bağımsız değişkenlerine karşılık b* değerlerini ifade eden eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$b^* = 11.82476 - 0.027693P - 0.00302689T + 0.19791t + 0.000688726PT + 0.000926068Pt - 0.00664678Tt$$

b* değeri eşitliği kullanılarak model parametrelerine ilişkin cevap yüzeyler elde edilebilmektedir. Şekil 4.14A'da sabit bir işlem süresinde (t=7.5 dakika) basınç ve sıcaklığın b* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Yüksek basınç düşük sıcaklık ya da yüksek sıcaklık düşük basınç koşullarında b* değerleri en düşük öngörülmektedir. Fakat sıcaklık ve basıncın aynı anda yükselmesi ile b* değerlerinde radikal artışların olacağı model tarafından ortaya konmuştur.

Şekil 4.14B'de sabit bir işlem sıcaklığında (T=70 ^{o}C) basınç ve sürenin b* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Düşük basınç koşullarında artan süreye bağlı olarak b* değerinde lineer azalmalar öngörülürken yüksek basınç koşullarında bu durumun tam tersi söz konusudur. En yüksek b* değerleri yüksek uygulama süresi ve basınçta elde edileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca grafiklerden sabit bir uygulama süresinde basıncın artışına bağlı olarak b* değerlerinin artacağı görülebilmektedir.

Şekil 4.14C'de sabit bir işlem basıncında (P=425 MPa) sıcaklık ve sürenin b* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Grafiklere göre hem artan uygulama süresine hem de basınca bağlı olarak b* değerlerinde lineer artışların olacağı model tarafından öngörülmektedir. Sıcaklığın ~90 ^{o}C'de olduğu koşullarda işem sürenin artmasına rağmen anlamlı b değerlerinde bir değişimin olmayacağı anlaşılmaktadır. Yüksek basınç işlem koşullarında renk değerlerinden b*'nin şiddetli koşullardaki radikal değişimi dikkat çekicidir. Bu renk değeri nesnenin renk skalasında sahip olduğu sarılık (+) ve mavilik (-) değerlerini tanımlamaktadır. b* değerinin pozitif anlamda artıp sarı temel renge yaklaşmasının nedeni antosiyaninlerin parçalanması ile ilişkili olabilir. Çünkü siyah havuç antosiyanince zengin olduğundan ortamın pH'ına bağlı olarak kırmızı-mavi aralığında olması gerekmektedir. Bahsi geçen temel renkler yerine sarılık değerinin artışı antosiyanin azalması ile ilişkilendirilebilir. Aşırı yüksek sıcaklık, süre ve basınç koşullarında işlem gören



Şekil 4.14. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) b* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =7.5 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 425 MPa için)

siyah havuç posası ekstraktlarının daha düşük TMA ve en yaygın siyah havuç antosiyanini olan S3KGGF'yi içermesi bu durumu doğrulayan bir diğer unsurdur.

4.1.15. Yüksek Basınç Uygulamalarının C* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların C* değerleri Çizelge 4.50'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların C* değerleri 50.54-59.31arasında değişmiştir.

Çizelge 4.50. Yüksek basınç koşullarının C* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**C***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	54.04±0.01
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	52.99±0.06
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	58.60±0.06
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	55.74±0.04
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	56.23±0.04
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	59.22±0.17
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	54.85±0.04
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	53.42±0.09
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	56.14±0.13
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	57.47±0.02
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	51.03±0.07
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	54.32±0.11
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	59.31±0.03
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	51.71±0.13
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	56.01±0.02
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	50.54±0.14
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	52.75±0.10
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	53.79±0.01
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	53.70±0.10
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	55.77±0.06

C* değeri en düşük Deneme-16 (0.1MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en yüksek değer Deneme-13 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel C* değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modeller için elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.51'de verilmiştir. Lineer, 2FI, ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesine göre en iyi performans çıktıları ikinci dereceden matematiksel için tespit edilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9162, 0.8407 ve 0.6036 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ikinci dereceden modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.4566 ile önemsiz tespit edilmiştir. Sonuç olarak ikinci dereceden matematiksel modelin siyah havuç posası C* değerini farklı basınç, sıcaklık ve süre koşullarına göre en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.51. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.68	0.6318	0.5627	0.3536	79.36	
2FI	1.46	0.7734	0.6689	0.5336	57.26	
İkinci dereceden	1.01	0.9162	0.8407	0.6036	48.66	*Önerilen*
Kübik	1.24	0.9255	0.7640	-6.7224	948.12	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	40.33	11	3.67	3.75	0.0778	
2FI	22.93	8	2.87	2.94	0.1254	
İkinci Dereceden	5.41	5	1.08	1.11	0.4566	*Önerilen*
Kübik	4.27	1	4.27	4.37	0.0908	
Saf Hata	4.88	5	0.98			

Farklı yüksek basınç koşullarında işlem gördükten sonra elde edilen ekstraktların C* değerlerini öngörmede kullanılacak olan modele karar verdikten sonra söz konusu modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmıştır. C*değerlerine ilişkin ikinci dereceden modelin ve terim katsayılarının istatistiki sonuçları Çizelge 4.52'de sunulmuştur. Modelin *p*-değerinin çok düşük olması, yüksek düzeyde önemli olduğuna işaret etmektedir ($p<<0.01$). Ayrıca modelin lineer işlem süresi (t) ve ikinci dereceden basınç terimi (P^2) hariç diğer terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$). Modelde t ile ilişkili daha yüksek mertebeden terimlerin bulunması bu terimin modelden kaldırılmasını imkansız kılmaktadır. Fakat P^2 teriminin modelden kaldırılıp performans üzerine etkisi araştırılmalıdır.

Çizelge 4.52. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	112.48	9	12.50	12.14	0.0003	*Önemli*
P	70.84	1	70.84	68.82	< 0.0001	
T	6.72	1	6.72	6.53	0.0286	
t	7.669*E-3*	1	7.669*E-3*	7.451*E-3*	0.9329	
PT	8.04	1	8.04	7.81	0.0189	
Pt	5.18	1	5.18	5.04	0.0486	
Tt	4.16	1	4.16	4.05	0.0720	
P^2	0.019	1	0.019	0.018	0.8947	
T^2	11.94	1	11.94	11.60	0.0067	
T^2	3.97	1	3.97	3.86	0.0779	
Kalıntı	10.29	10	1.03			
Uyum Eksikliği	5.41	5	1.08	1.11	0.4566	*Önemsiz*
Saf Hata	4.88	5	0.98			
Düzeltilmiş Toplam	122.78	19				

Önemsiz olarak belirlenen P^2 teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen model performans çıktıları Çizelge 4.53'te verilmiştir.

Çizelge 4.53. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	112.46	8	14.06	15.00	< 0.0001	*Önemli*
P	70.84	1	70.84	75.57	< 0.0001	
T	6.72	1	6.72	7.17	0.0215	
t	7.669*E-3*	1	7.669*E-3*	8.181*E-3*	0.9296	
PT	8.04	1	8.04	8.58	0.0137	
Pt	5.18	1	5.18	5.53	0.0384	
Tt	4.16	1	4.16	4.44	0.0588	
T^2	12.16	1	12.16	12.97	0.0042	
t^2	3.95	1	3.95	4.22	0.0645	
Kalıntı	10.31	11	0.94			
Uyum Eksikliği	5.43	6	0.90	0.93	0.5445	*Önemsiz*
Saf Hata	4.88	5	0.98			
Düzeltilmiş Toplam	122.78	19				

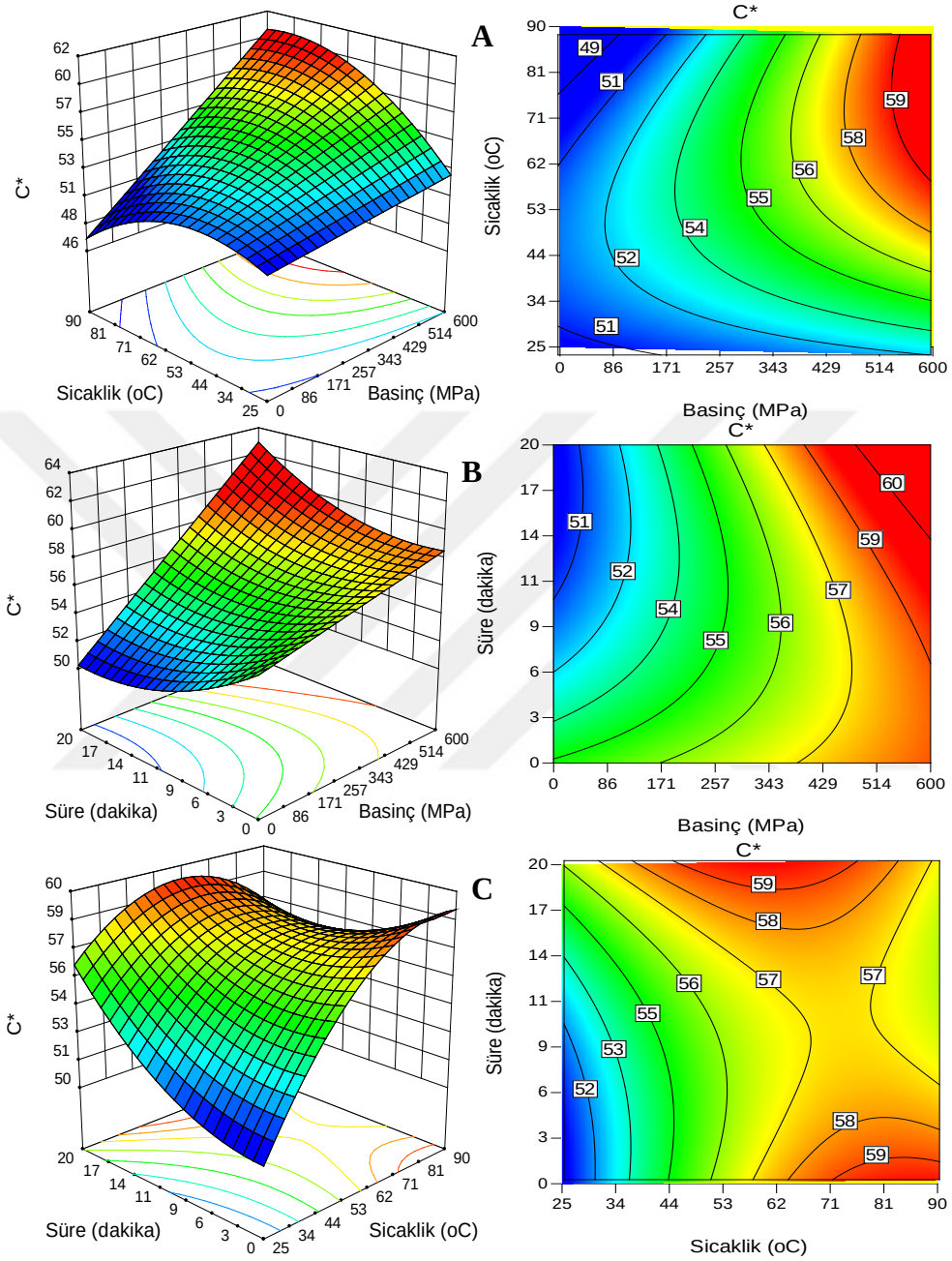
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	46.26	1	3.56	38.43	54.09
P	-0.012	1	6.722*E-3*	-0.026	3.246*E-3*
T	0.29	1	0.090	0.096	0.49
t	-0.16	1	0.25	-0.70	0.39
PT	2.909*E-4*	1	9.932*E-5*	7.232*E-5*	5.095*E-4*
Pt	7.591*E-4*	1	3.228*E-4*	4.865*E-5*	1.470*E-3*
Tt	-6.279*E-3*	1	2.979*E-3*	-0.013	2.780*E-4*
T^2	-2.447*E-3*	1	6.796*E-4*	-3.943*E-3*	-9.515*E-4*
t^2	0.015	1	7.178*E-3*	-1.056*E-3*	0.031

Modelde, R^2 değerinde önemli bir değişim görülmez iken, özellikle modele terim eklenip çıkartılırken önemli bir gösterge olan *düzeltilmiş*-R^2 değeri artarak 0.8549 olmuştur. Ayrıca modelin belirlenen deneme desenleri dışındaki tahmin performansı için gösterge olan *tahmini*-R^2 değeri de artarak 0.6539 olarak hesaplanmıştır. Terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin uyum eksikliği test değeri p=0.4566'dan 0.5445'e artmıştır. Terimi azaltılmış model için elde edilen bu sonuçlar P^2 teriminin modelden uzaklaştırılması gerektiğini ortaya koymuştur.

Modelin terimlerine de karar verildikten sonra farklı yüksek basınç koşullarına karşılık gelecek olan C*değerlerini hesaplamada kullanılacak olan matematiksel eşitlik yazılabilir. Bu eşitliğin yazılabilmesi için model terimlerine ilişkin katsayıların hesaplanması gerekmektedir. Önemli tespit edilen terimlerin katsayıları Çizelge 4.53'te verilmiştir. Sonuç olarak yüksek basınç işlem koşulları ve C* arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$C^* = 46.25987 - 0.011549P + 0.29323T - 0.15761t + 0.000290921PT + 0.000759092Pt - 0.00627879Tt - 0.00244718T^2 + 0.014743t^2$$

C*eşitliği kullanılarak yüksek basınç, sıcaklık ve sürenin C* üzerine olan etkisi 2D ve 3D grafiklerle ortaya konabilmektedir (Şekil 4.15). Elde edilen grafiklerden, sabit işlem süresinde (t=10 dakika) ve düşük sıcaklıkta (25-30 ^{o}C) basıncın artışı ile birlikte C* değerinde düşük eğimli lineer bir artış olacağı öngörülürken artan sıcaklıkla birlikte artış eğiminin yükseleceği görülmektedir. En düşük C* değerleri düşük basınç koşullarında işlem görecek ekstraktlardan elde edileceği anlaşılmaktadır. C* değerlerinin en yüksek koşulları içinse model 70-90 ^{o}C sıcaklık ve 500-600 MPa basınç aralığını işaret etmektedir (Şekil 4.15A).



Şekil 4.15. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) C* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =15 dakika için, B: *T* = 75 °C için, C: *P* = 425 MPa için)

C* modeli için sabit sıcaklıkta (T=60 ^{o}C) basınç ve süreye bağlı olarak elde edilecek C* değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.15B'de sunulmuştur. Düşük basınç koşullarında C* değeri artan işlem süresine bağlı olarak aşamalı bir azalış gösterirken, bu eğilim yüksek basınç koşullarında aşamalı bir artışa yerini bırakacağı model tarafından ortaya konmuştur. Nitekim en düşük C* değeri 0.1-80 MPa basınç ve 11-20 dakika işlem süresi aralığında öngörülürken en yüksek C* değerleri aynı süre ile 430-600 MPa aralığına denk düştüğü anlaşılmaktadır. C* değerinin gerek düşük işlem sürelerinde ve gerekse yüksek işlem sürelerinde artan basınca bağlı olarak lineer artışlarla değişeceği grafiklerden anlaşılmaktadır.

C* modeli için sabit basınçta (P=430 MPa) sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilecek C*değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.15 C'de sunulmuştur. İşlem süresinin 0.1-5 dakika aralığında olduğu durumlarda sıcaklık artışı ile birlikte C* değerinde aşamalı bir artış görülmektedir. Bu artışın ~80 ^{o}C'de doygunluk noktasına ulaşacağı anlaşılmaktadır. Diğer yandan işlem süresinin 15-20 dakika aralığındayken artan sıcaklıkla birlikte gene ~60 ^{o}C'ye kadar aşamalı bir artış ve daha sonra ise aşamalı bir azalış model tarafından öngörülmektedir. Sıcaklığın düşük ve ılımlı olarak uygulandığı (25-60 ^{o}C) ekstraktlarda ise artan süre ile birlikte C* değerlerinde benzer şekilde aşamalı bir artış olacağı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak aşırı yüksek basınç koşullarında işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerinin göreceli olarak yüksek tespit edileceği söylenebilir.

4.1.16. Yüksek Basınç Uygulamalarının Hue* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların Hue* değerleri Çizelge 4.54'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların Hue* değerleri 10.73-25.25 arasında değişmiştir.

Yüksek basınç işlem koşulları ile elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarından Deneme-16 (0.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) koşulları ile işlem gören örnek 10.73 ile en düşük Hue* değerine sahip olurken, Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) koşulları ile işlem gören örnek 25.25 ile en yüksek değere sahip olmuştur.

Çizelge 4.54. Yüksek basınç koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (t, dakika)**	**Hue***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	15.36±0.10
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)~60	15.9 (+1)	14.30±0.09
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	24.71±0.04
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.74±0.06
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	18.20±0.11
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	25.25±0.13
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.01±0.07
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	14.10±0.20
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	14.14±0.02
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	17.74±0.10
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	11.38±0.13
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.21±0.16
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	24.20±0.02
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	14.18±0.26
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	18.50±0.05
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	10.73±0.24
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	21.40±0.06
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	16.14±0.03
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	13.11±0.20
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	16.06±0.11

Deneme desenlerine karşılık belirlenen Hue* değerlerini matematiksel olarak ifade etmek için farklı matematiksel modeller test edilmiş ve bu modellerin performans çıktıları Çizelge 4.55'te verilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında yüksek

basınç koşulları ile Hue* değerleri arasındaki ilişkiyi en iyi tanımlayan matematiksel modelin 2FI olduğu anlaşılmaktadır. Bu modele ilişkin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9300, 0.8978 ve 0.8096 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 2FI modeli için uyum eksikliği testi p=0.1999'luk bir değer ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerinin modellenmesinde 2FI matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.55. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	2.08	0.7870	0.7471	0.6161	125.25	
2FI	1.33	0.9300	0.8978	0.8096	62.11	*Önerilen*
İkinci dereceden	1.24	0.9528	0.9103	0.7339	86.81	
Kübik	1.14	0.9761	0.9243	-0.8842	614.81	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	64.46	11	5.86	5.81	0.0324	
2FI	17.78	8	2.22	2.20	0.1999	*Önerilen*
İkinci Dereceden	10.36	5	2.07	2.05	0.2241	
Kübik	2.76	1	2.76	2.73	0.1593	
Saf Hata	5.05	5	1.01			

Siyah havuç ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin 2FI denklem parametrelerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.56'da verilmiştir. 2FI modelinin yüksek düzeyde önem derecesine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modelin terimleri istatistiki analize tabi tutulmuş ve sadece *Tt* teriminin önemsiz diğer tüm terimlerin ise önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). *Tt* teriminin modelden kaldırılması ile birlikte model performans parametrelerinde gelişme yerine

gerileme tespit edildiğinden söz konusu terimin modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.56. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	303.47	6	50.58	28.81	< 0.0001	*Önemli*
P	154.12	1	154.12	87.78	< 0.0001	
T	98.06	1	98.06	55.85	< 0.0001	
t	4.61	1	4.61	2.62	0.1293	
PT	38.04	1	38.04	21.67	0.0005	
Pt	5.55	1	5.55	3.16	0.0988	
Tt	3.08	1	3.08	1.75	0.2081	
Kalıntı	22.83	13	1.76			
Uyum Eksikliği	17.78	8	2.22	2.20	0.1999	*Önemsiz*
Saf Hata	5.05	5	1.01			
Düzeltilmiş Toplam	326.29	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	12.59	1	3.83	4.30	20.87
P	-0.025	1	9.200*E-3*	-0.045	-5.525*E-3*
T	2.823*E-3*	1	0.061	-0.13	0.13
t	0.17	1	0.28	-0.42	0.77
PT	6.327*E-4*	1	1.359*E-4*	3.391*E-4*	9.264*E-4*
Pt	7.855*E-4*	1	4.418*E-4*	-1.689*E-4*	1.740*E-3*
Tt	-5.401*E-3*	1	4.077*E-3*	-0.014	3.408*E-3*

Hue* değerlerini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte artık modelin fonksiyonel eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.56'da verilmiştir. Böylece yüksek basınç

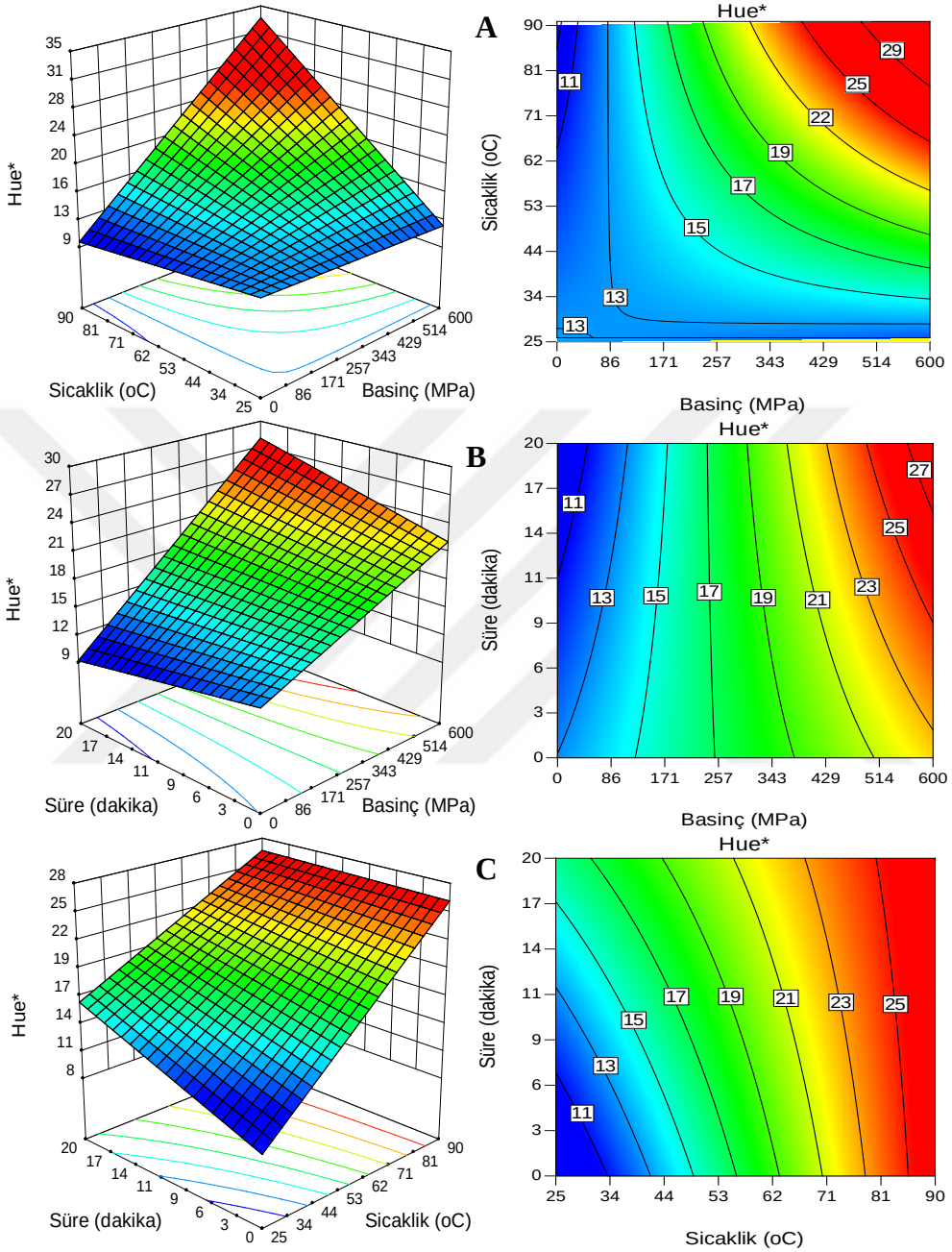
uygulamalarının bağımsız değişkenlerine karşılık Hue* değerlerini ifade eden eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$Hue^* = 12.58936 - 0.025401P + 0.00282257T + 0.17252t + 0.00063272PT + 0.000785514Pt - 0.00540058Tt$$

Bu eşitlik kullanılarak model parametrelerine ilişkin cevap yüzeyler elde edilebilmektedir. Şekil 4.16A'da sabit bir işlem süresinde (t=10 dakika) basınç ve sıcaklığın Hue* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Düşük basınç artan sıcaklık veya düşük sıcaklık artan basınçta Hue* değeri düşük eğimli lineer bir azalış göstermektedir. Fakat sıcaklık ve basıncın artmasına bağlı olarak sinerjik bir etki meydana geleceği ve Hue* değeri artışının lineer eğimi giderek artacağı anlaşılmaktadır. Özellikle 430-600 MPa basınç ve 60-90 ^{o}C sıcaklık aralığında Hue* değerinde radikal bir artış model tarafından öngörülmektedir.

Şekil 4.16B'de sabit bir işlem sıcaklığında (T=65 ^{o}C) basınç ve sürenin Hue* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Hue* değeri düşük basın koşullarında artan süre ile birlikte azalırken ~350 MPa ve üzeri işlem koşullarında artan süre ile birlikte önemli artışlar olacağı anlaşılmaktadır. İşlem süresi ne olursa olsun basınç arttıkça Hue* değerinin de lineer olarak artacağı model tarafından ortaya konmuştur. Özellikle 515-600 MPa basınç ve 10-20 dakika işlem süresi aralığında en yüksek Hue* değerleri elde edilebilecektir.

Şekil 4.16C'de sabit bir işlem basıncında (P=425 MPa) sıcaklık ve sürenin Hue* değeri üzerine etkisi sunulmuştur. Basınç veya süre parametresinin birinin sabit kalıp diğerinin arttığı koşullarda Hue* değerinde önemli artışlar olacağını model işaret etmektedir. Hue* değeri 25-35 ^{o}C ve 0.1-5 dakika aralığındaki işlem koşullarında en düşük olacakken 80-90 ^{o}C ve 0.1-20 dakika aralığındaki işlem koşullarında en yüksek olacağı grafiklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*),yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) Hue* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* = 10 dakika için, B: *T* = 65 ^{o}C için, C: *P* = 425 MPa için)

4.1.17. Yüksek Basınç Uygulamalarının ΔE* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların ΔE* değeri Çizelge 4.57'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların ΔE* değerleri 2.21-13.86 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.57. Yüksek basınç koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**ΔE***
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	4.27±0.03
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	4.48±0.04
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	12.94±0.02
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.50±0.07
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.96±0.09
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	13.86±0.13
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.45±0.05
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	3.73±0.11
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	2.21±0.36
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	4.96±0.10
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	5.83±0.13
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.24±0.10
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	12.26±0.03
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	6.09±0.09
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	6.32±0.05
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	7.01±0.21
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	9.69±0.06
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	4.84±0.02
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	3.04±0.20
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	3.80±0.05

ΔE* değeri en yüksek Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-9 (300.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 0.0 dakika) koşullarında işlem

görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel ΔE* değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modeller için elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.58'de verilmiştir. Lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesine göre ikinci dereceden modelin sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9496, 0.9042 ve 0.700 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.1535 ile önemsiz tespit edilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin performans kriterleri diğer modellere kıyasla daha yüksek olduğundan, siyah havuç posası ΔE* değerlerini farklı basınç, sıcaklık ve süre uygulamalarına karşı en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.58. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	2.51	0.5127	0.4214	0.1339	178.74	
2FI	2.30	0.6682	0.5150	0.3202	140.29	
İkinci dereceden	1.02	0.9496	0.9042	0.7000	61.92	*Önerilen*
Kübik	0.75	0.9835	0.9477	0.3796	128.03	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	97.71	11	8.88	15.61	0.0036	
2FI	65.63	8	8.20	14.42	0.0046	
İkinci Dereceden	7.56	5	1.51	2.66	0.1535	*Önerilen*
Kübik	0.56	1	0.56	0.99	0.3659	
Saf Hata	2.85	5	0.57			

Çizelge 4.59'da proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). İkinci dereceden modelin terimlerinden *P*, *T*, *t*, *PT*, $P,^2$ T^2 ve t^2 önemli bulunmuşken (p<0.1), *Pt* ve *Tt* ve terimlerinin ΔE* değişimini açıklamada önemli olmadığı belirlenmiştir (p>0.1).

Çizelge 4.59. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	195.96	9	21.77	20.91	< 0.0001	*Önemli*
P	47.71	1	47.71	45.83	< 0.0001	
T	52.49	1	52.49	50.42	< 0.0001	
t	5.61	1	5.61	5.39	0.0426	
PT	31.90	1	31.90	30.64	0.0002	
Pt	0.12	1	0.12	0.11	0.7446	
Tt	0.069	1	0.069	0.066	0.8023	
P^2	33.85	1	33.85	32.52	0.0002	
T^2	8.15	1	8.15	7.82	0.0189	
t^2	12.49	1	12.49	12.00	0.0061	
Kalıntı	10.41	10	1.04			
Uyum Eksikliği	7.56	5	1.51	2.66	0.1535	*Önemsiz*
Saf Hata	2.85	5	0.57			
Düzeltilmiş Toplam	206.37	19				

Matematiksel modellere ilişkin önemsiz terimlerin kaldırılması modelin tahmin gücünü arttırdığı müddetçe uygun görülmektedir. Önem derecesi en düşük olan terimden başlamak üzere önemsiz terimler kaldırılıp istatistik analiz

gerçekleştirilmiştir. Terim azaltma işlemi sonrası ΔE* değerlerine ilişkin matematiksel modelin istatistiki bulguları Çizelge 4.60'ta verilmiştir.

Çizelge 4.60. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	195.77	7	27.97	31.67	< 0.0001	*Önemli*
P	47.71	1	47.71	54.03	< 0.0001	
T	52.49	1	52.49	59.45	< 0.0001	
t	5.61	1	5.61	6.36	0.0269	
PT	31.90	1	31.90	36.12	< 0.0001	
P^2	33.85	1	33.85	38.34	< 0.0001	
T^2	8.15	1	8.15	9.22	0.0103	
t^2	12.49	1	12.49	14.15	0.0027	
Kalıntı	10.60	12	0.88			
Uyum Eksikliği	7.75	7	1.11	1.95	0.2407	*Önemsiz*
Saf Hata	2.85	5	0.57			
Düzeltilmiş Toplam	206.37	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	13.70	1	2.98	7.20	20.19
P	-0.052	1	7.386*E-3*	-0.068	-0.036
T	-0.30	1	0.083	-0.48	-0.12
t	0.63	1	0.15	0.32	0.95
PT	5.793*E-4*	1	9.639*E-5*	3.693*E-4*	7.894*E-4*
P^2	4.818*E-5*	1	7.782*E-6*	3.123*E-5*	6.514*E-5*
T^2	2.013*E-3*	1	6.628*E-4*	5.689*E-4*	3.457*E-3*
t^2	-0.026	1	7.001*E*-3	-0.042	-0.011

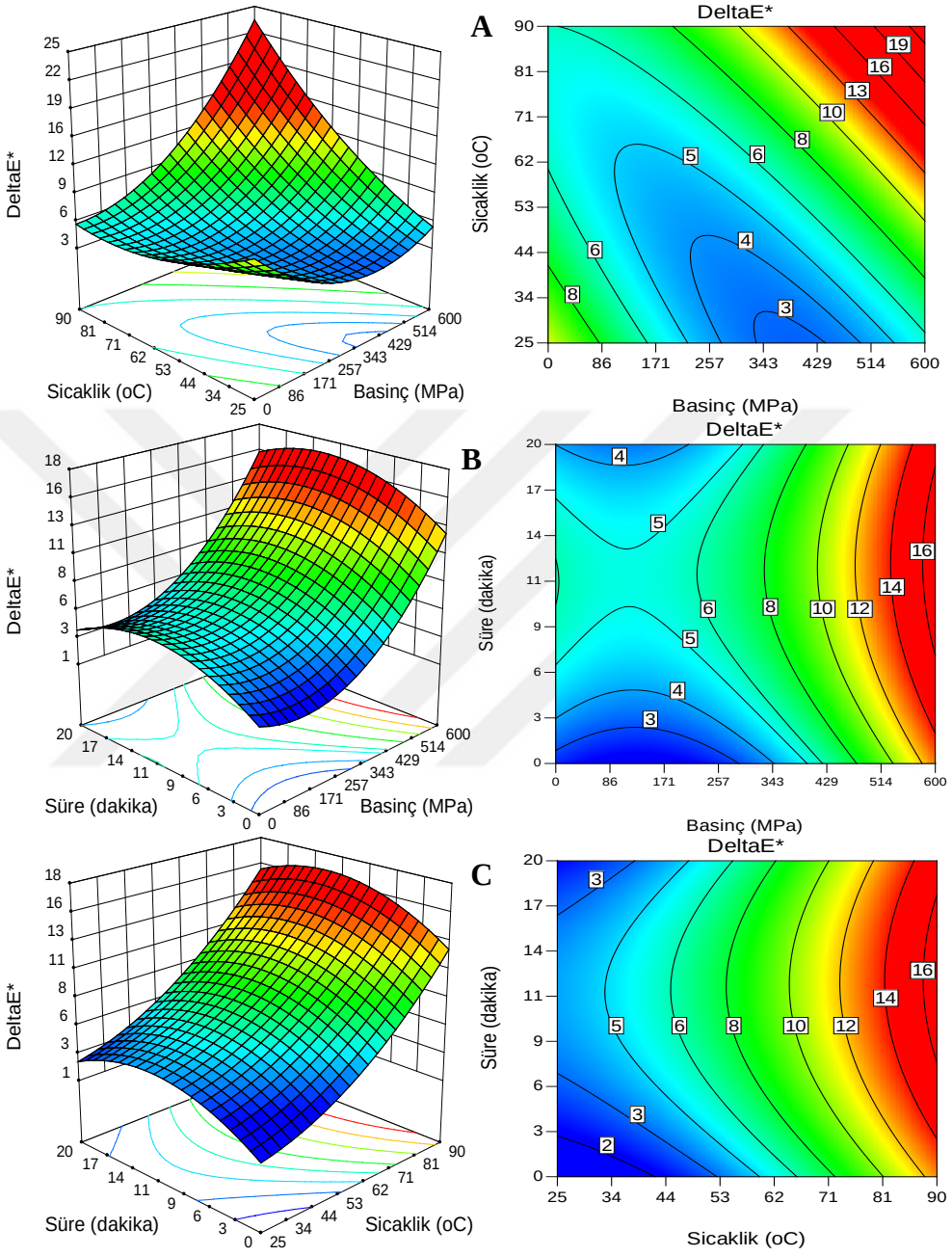
Pt ve *Tt* terimlerinin kaldırılması ile R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 ve uyum eksikliği değerleri sırasıyla; 0.9487, 0.9187 ve 0.7954 ve p=0.2407 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinde çok az bir düşüş gerçekleşmişken *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerinde dikkate değer artışlar olmuştur. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri de artarak söz konusu terimlerin modelden kaldırılmasına işaret etmiştir. Bu nedenle *Pt* ve *Tt* terimlerinin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

ΔE* değişiminin *P, T* ve *t* parametreleri ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliği için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısı Çizelge 4.60'ta verilmiştir. Farklı basınç, sıcaklık ve süreye karşılık gelen ΔE* derinin fonksiyonel ilişkisi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\Delta E^* = 13.69926 - 0.051746P - 0.30389T + 0.63451t + 0.000579341PT + 0.0000481807P^2 + 0.00201313T^2 - 0.026335t^2$$

Azaltılmış ikinci derece matematiksel model eşitliğinden anlaşılacağı üzere *t, PT*, P^2 ve T^2 terimleri ekstraktların ΔE* değerine pozitif katkı sunarken *P, T* ve t^2 negatif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile ΔE* değeri, basınç, sıcaklık ve süre arasındaki ilişkiyi gösteren 3D ve 2D grafikler elde edilebilmektedir.

Sabit bir proses süresinde (t=7 dakika) basınç ve sıcaklığın ΔE* değeri üzerine etkisi Şekil 4.17A'da verilmiştir. Sıcaklığın da sabit olduğu işlem koşullarında basınç artışına bağlı olarak belirli bir noktaya kadar (sıcaklığa bağlı olarak 100-550 MPa aralığında) ΔE* değeri azalırken; bu noktadan sonra artışların olacağı anlaşılmaktadır. Örneğin 25 ^{o}C'de ~350 MPa basınca kadar aşamalı bir azalış bundan sonra ise aşamalı artış söz konusudur. Aynı durumun basıncın da sabit olduğu işlem koşullar için geçerli olacağı model tarafından öngörülmektedir. Sıcaklığın ve basıncın aynı anda arttığı işlem koşullarında ekstraktların ΔE*



Şekil 4.17. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) ΔE* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =7 dakika için, B: *T* = 70 ^{o}C için. C: *P* = 450 MPa için)

değerinde radikal anlamda bir artışın gerçekleşeceği grafiklerden görülebilmektedir. Özellikle basıncın 450-600 MPa ve sıcaklığın 65-90 ^{o}C aralığında seçilmesi durumunda ΔE* değerleri en yüksek elde edilecektir.

Sabit bir proses sıcaklığında (T=70 ^{o}C) basınç ve sürenin ΔE* üzerine etkisi Şekil 4.17B'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre 0.1-300 MPa basınç ve 18-20 dakika ile 0.1-5 dakika aralığında işlem gören ekstraktların ΔE* değeri en düşük olacaktır. En yüksek ΔE* değeri ise 550-600 MPa basınç aralığında işlem görecek olan ekstraktlardan elde edileceğini model göstermektedir. Sürenin sabit olduğu herhangi bir koşulda basıncın artışına bağlı olarak ΔE* değerinin aşamalı bir şekilde artacağı anlaşılmaktadır. Basıncın sabit olduğu koşullarda ise artan süre ile birlikte ~10. dakikaya kadar aşamalı bir artış olacağı bu noktadan sonra ise aşamalı bir azalış olacağı öngörülmektedir.

Sabit bir proses basıncında (P=450 MPa) sıcaklık ve sürenin ΔE* değeri üzerine etkisi Şekil 4.17C'de verilmiştir. Şekil 4.17B'deki ile aynı bir cevap yüzeyi sabit basınç koşullarındaki süre, sıcaklık ve ΔE* ilişkisi için elde edilmiştir. Benzer şekilde sürenin sabit olduğu her koşulda sıcaklıktaki artışa cevaben ΔE* değeri aşamalı bir artışa sahip olacaktır. İşlem süresinin ~10 dakika ve sürenin ~90 ^{o}C olduğu durumda en yüksek ΔE* değerinin elde edileceğini model öngörmektedir.

4.1.18. Yüksek Basınç Uygulamalarının RY Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların RY değerleri Çizelge 4.61'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların RY değerleri 5.39-9.74 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.61. Yüksek basınç koşullarının RY değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**RY**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	9.74±0.21
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	6.42±0.25
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	5.39±0.56
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.26±0.45
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.35±0.47
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	5.93±0.19
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.00±0.22
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	7.02±0.40
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	8.97±0.35
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	7.45±0.22
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	6.65±0.54
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	7.99±0.53
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	7.51±0.33
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	8.41±0.76
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.21±0.74
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	7.41±0.52
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	8.69±0.74
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	8.06±0.62
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	7.58±0.25
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	8.15±0.20

Siyah havuç posasına uygulanan yüksek basınç deneme desenlerinden Deneme-3 (600.0 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) en düşük RY değerine sahip olurken, en yüksek RY değeri Deneme-1 (121.7 MPa, 76.8 ^{o}C ve 4.1 dakika) için tespit edilmiştir. Deneme desenlerinin uygulanması ile elde edilen ekstraktların RY değerleri matematik modelleri için test edilmiş ve istatistiki bulgular Çizelge 4.62'de verilmiştir. İkinci dereceden modelin önemli performans kriterlerinden R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9695, 0.9420 ve 0.7957 olarak hesaplanmıştır. Farklı yüksek basınç uygulamalarının RY değerleri cevabının uyum eksikliği test sonucu ikinci dereceden model için p=0.0550 ile önemsiz

belirlenmiştir. Kübik model yüksek korelasyon katsayılarına sahip olmasına rağmen *Design-Expert* tarafından önerilmemiştir. Bunun temel nedeni kübik modele özgü terimlerin önemsiz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle *Design-Expert* genellikle kübik ve üzeri modelleri gıda sistemlerinden elde edilen veriler için önermemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda yüksek basınç koşulları için RY değerlerini en iyi ifade edecek olan modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.62. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.89	0.3928	0.2789	-0.0766	22.23	
2FI	0.73	0.6622	0.5062	0.2592	15.30	
İkinci dereceden	0.25	0.9695	0.9420	0.7957	4.22	*Önerilen*
Kübik	0.13	0.9947	0.9834	0.9924	0.16	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	12.43	11	1.13	52.07	0.0002	
2FI	6.87	8	0.86	39.55	0.0004	
İkinci Dereceden	0.52	5	0.10	4.81	0.0550	*Önerilen*
Kübik	3.688*E-6*	1	3.688*E-6*	1.699*E-4*	0.9901	
Saf Hata	0.11	5	0.022			

Siyah havuç ekstraktlarının RY değerlerini modellenmede kullanılacak ikinci dereceden modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.63'te verilmiştir. Model $p<0.0001$ değeri ile yüksek oranda önemli bulunmuştur. Modelin *Pt* terimi hariç diğer terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.63. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	20.02	9	2.22	35.31	< 0.0001	*Önemli*
P	3.12	1	3.12	49.48	< 0.0001	
T	3.15	1	3.15	50.06	< 0.0001	
t	1.84	1	1.84	29.19	0.0003	
PT	4.96	1	4.96	78.74	< 0.0001	
Pt	6.135*E-3*	1	6.135*E-3*	0.097	0.7614	
Tt	0.60	1	0.60	9.46	0.0117	
P^2	5.49	1	5.49	87.10	< 0.0001	
T^2	0.40	1	0.40	6.35	0.0304	
t^2	0.31	1	0.31	4.96	0.0501	
Kalıntı	0.63	10	0.063			
Uyum Eksikliği	0.52	5	0.10	4.81	0.0550	*Önemsiz*
Saf Hata	0.11	5	0.022			
Düzeltilmiş Toplam	20.65	19				

Pt teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen indirgenmiş ikinci dereceden matematiksel modelin istatistiki çıktıları Çizelge 4.64'te verilmiştir. İkinci dereceden modelin *Pt* teriminin modelden kaldırılması sonrasında modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.0550'den 0.0731'e artış göstermiştir. İndirgenmiş modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9692, 0.9468 ve 0.8476 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinde çok az bir azalış gerçekleşmişken *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgilerin ışığında *Pt* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.64. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

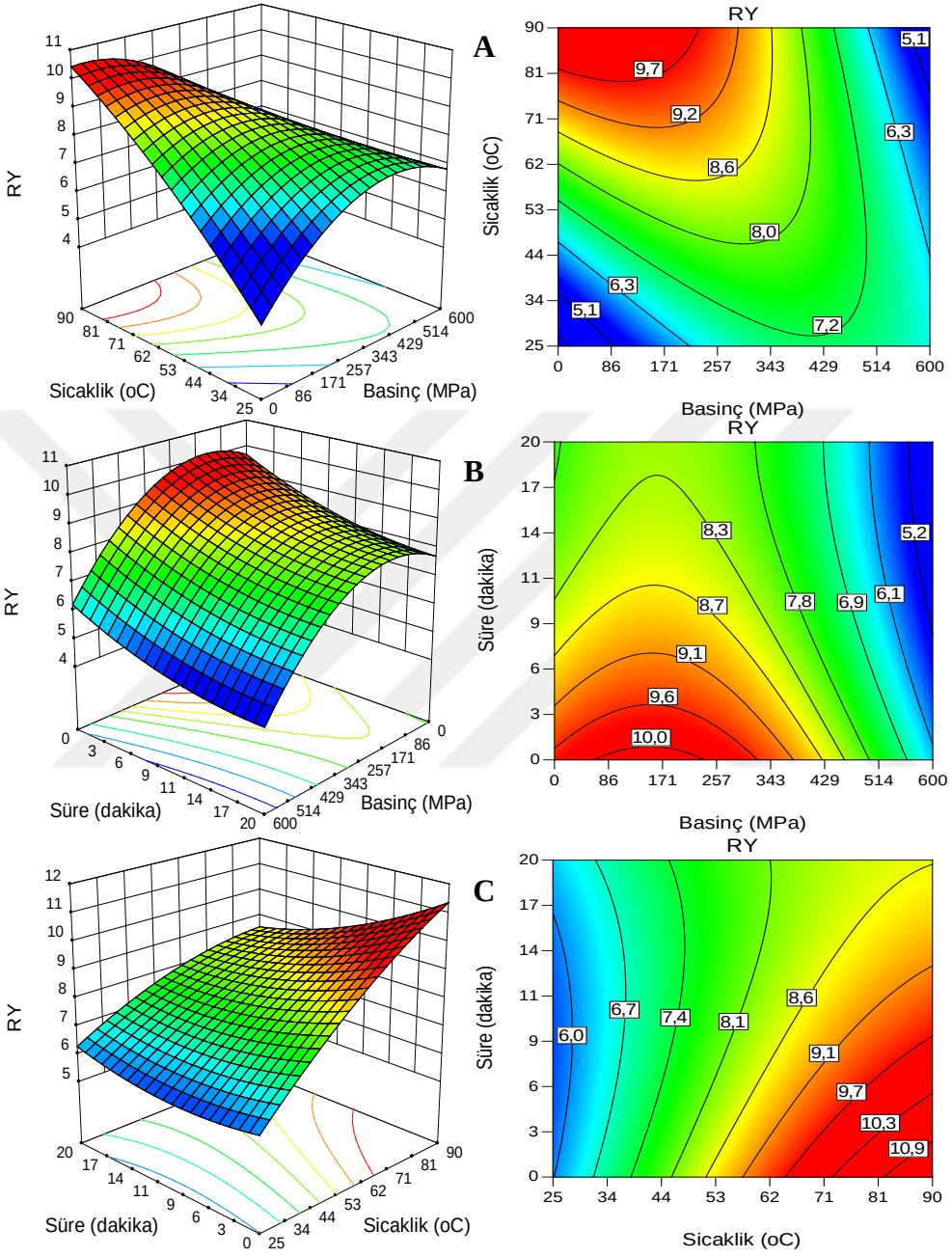
Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	20.01	8	2.50	43.26	< 0.0001	*Önemli*
P	3.12	1	3.12	53.91	< 0.0001	
T	3.15	1	3.15	54.53	< 0.0001	
t	1.84	1	1.84	31.80	0.0002	
PT	4.96	1	4.96	85.78	< 0.0001	
Tt	0.60	1	0.60	10.30	0.0083	
P^2	5.49	1	5.49	94.88	< 0.0001	
T^2	0.40	1	0.40	6.92	0.0234	
t^2	0.31	1	0.31	5.40	0.0403	
Kalıntı	0.64	11	0.058			
Uyum Eksikliği	0.53	6	0.088	4.05	0.0731	*Önemsiz*
Saf Hata	0.11	5	0.022			
Düzeltilmiş Toplam	20.65	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	0.022	1	0.87	-1.90	1.94
P	0.022	1	1.890*E-3*	0.018	0.026
T	0.17	1	0.022	0.12	0.22
t	-8.418*E-3*	1	0.057	-0.13	0.12
PT	-2.285*E-4*	1	2.467*E-5*	-2.828*E-4*	-1.742*E-4*
Tt	-2.375*E-3*	1	7.399*E-4*	-4.004*E-3*	-7.465*E-4*
P^2	-1.940*E-5*	1	1.991*E-6*	-2.378*E-5*	-1.502*E-5*
T^2	-4.462*E-4*	1	1.696*E-4*	-8.195*E-4*	-7.282*E-5*
t^2	4.164*E-3*	1	1.792*E-3*	2.200*E-4*	8.107*E-3*

Siyah havuç posası ekstraktlarının *P, T* ve *t* parametreleri ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitlik için modeli oluşturan her bir terimin katsayısı Çizelge 4.64'te verilmiştir. Böylece RY değerinin yüksek basınç koşulları ile fonksiyonel ilişkisi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$RY = 0.022255 + 0.0221P + 0.16848T - 0.008418t - 0.000228475PT - 0.00237507Tt - 0.0000193986P^2 - 0.000446179T^2 + 0.0041636t^2$$

Elde edilen model eşitliği yardımı ile RY değeri, basınç, sıcaklık ve süre arasındaki ilişkiyi gösteren 3D ve 2D grafikler elde edilebilmektedir. Sabit bir proses süresinde (*t*=6 dakika) basınç ve sıcaklığın RY değeri üzerine etkisi Şekil 4.18A'da verilmiştir. Basıncın 0.1-100 MPa basınç ve 25-40 ^{o}C sıcaklık aralığı veya 550-600 MPa basınç ve 75-90 ^{o}C sıcaklık aralıklarına sahip işlem koşullarında RY değerinin en az olacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın 75-90 ^{o}C fakat basıncın 0.1-200 MPa olduğu koşullarda RY değerinin en yüksek elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. Ilımlı bir sabit basınç noktasında sıcaklık artışına bağlı olarak RY değerinde de aşamalı bir artış göstereceği anlaşılmaktadır. Fakat basıncın ve sıcaklığın giderek şiddetlendiği durumlarda RY değerinin radikal azalışı söz konusu olacaktır. Antosiyanin sonuçlarının yüksek olduğu işlem koşullarında RY değerlerinin de yüksek olması dikkat edici bir husustur. Bu bağlamda olması gerektiği gibi, ekstraktların antosiyanin içerikleri ile RY değerleri arasında tutarlılık tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) RY değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =6 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 150 MPa için)

Sabit bir proses sıcaklığında (T=70 ^{o}C) basınç ve sürenin RY üzerine etkisi Şekil 4.18B'de verilmiştir. Gerek basıncın ve gerekse sürenin artışına bağlı olarak RY değerinde aşamalı azalışların gerçekleşeceği grafiklerden anlaşılmaktadır. En düşük RY değerleri 550-600 MPa basınç ve 5-20 dakika süre aralığında elde edilecekken en yüksek RY değerler 0.1-300 MPa basınç ve 0.1-5 dakika işlem aralığında elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. İki boyutlu grafikteki en yüksek RY değerlerin elde edildiği bölgedeki referans çizgiler incelendiğinde sabit bir RY değeri için ~150 MPa basınca kadar süre ve basınç arasında doğru orantı ilişkisi olduğu fakat basıncın artışı ile bu ilişkinin ters orantıya dönüştüğü anlaşılmaktadır.

Sabit bir proses basıncında (P=150 MPa) sıcaklık ve sürenin RY değeri üzerine etkisi Şekil 4.18C'de verilmiştir. İşlem süresinin sabit olduğu sıcaklık artışı koşullarında RY değerlerinde aşamalı artışlar olacağı model tarafından öngörülmektedir. Sıcaklığın aşırı seçildiği koşullarda süre artışına bağlı olarak RY değerlerinde azalmalar olacağı anlaşılmaktadır. En yüksek RY değerleri 65-90 ^{o}C sıcaklık ve 0.1-5 dakika işlem aralığı koşullarında elde edilecekken en düşük değerler 25-30 ^{o}C sıcaklık ve 3-12 dakikalık işlem koşullarında tespit edilecektir.

4.1.19. Yüksek Basınç Uygulamalarının PR Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PR değerleri Çizelge 4.65'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların PR değerleri 0.70-2.13 arasında değişmiştir. Siyah havuç ekstraktları için en düşük PR değeri Deneme-2 (121.7 MPa, 38.2 ^{o}C ve 15.9 dakika) koşullarında işlem gören ekstraktta bulunmuşken en yüksek değer ise Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve 15.9 dakika) ve Deneme-17 (300.1 MPa, 90.0 ^{o}C ve 10.0 dakika) koşullarında işlem gören ekstraktlarda tespit edilmiştir.

Çizelge 4.65. Yüksek basınç koşullarının PR değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PR**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.08±0.06
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	0.70±0.06
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.60±0.07
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.47±0.05
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.48±0.02
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	2.13±0.09
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.58±0.04
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.20±0.04
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	1.58±0.06
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	1.40±0.04
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	0.90±0.06
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.38±0.06
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	1.89±0.11
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	1.23±0.04
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.49±0.08
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	0.75±0.03
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	2.13±0.04
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	1.45±0.09
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	1.13±0.05
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	1.57±0.09

Deneme desenlerine ilişkin elde edilen veriler farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.66'da verilmiştir. Test edilen modellerden en yüksek korelasyon katsayıları ikinci dereceden matematiksel model için belirlenmiştir. Farklı yüksek basınç uygulamalarının PR değerleri ile ilişkisini ortaya koyacak olan ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9455, 0.8964 ve 0.6012 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği test sonucu ise p=0.0332 ile önemli bulunmuştur. Uyum eksikliği test sonucunun önemli çıkması istenen bir durum değildir bu nedenle önemsiz terimlerin kaldırılması veya model verilerinin dönüştürülerek modellenmesi söz

konusu olabilmektedir. İlk etapta modelin önemsiz terimleri kaldırılarak modelin uyum eksikliği test sonucunun önemsiz bir düzeye gelip gelmeyeceğini tespit edebilmek için ikinci dereceden matematiksel modelle devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.66. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.20	0.7671	0.7235	0.5813	1.20	
2FI	0.17	0.8669	0.8055	0.5322	1.34	
İkinci dereceden	0.12	0.9455	0.8964	0.6012	1.14	*Önerilen*
Kübik	0.079	0.9869	0.9585	-0.2339	3.53	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.64	11	0.059	13.55	0.0049	
2FI	0.36	8	0.045	10.39	0.0098	
İkinci Dereceden	0.13	5	0.027	6.22	0.0332	*Önerilen*
Kübik	0.016	1	0.016	3.67	0.1135	
Saf Hata	0.022	5	4.321*E-3*			

PR değerleri için modelin türü belirlendikten sonra ilgili modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 4.67'de verilmiştir. Modelin önem derecesi yüksek düzeyde tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin *t, Tt,* T^2 ve t^2 terimleri önemsiz tespit edilmiştir ($p>0.1$). Önemsiz terimlerin modelden kaldırılması modelin gücünü geliştirebileceğinden, terim indirgemesi yapılıp modelin istatistiki çıktıları değerlendirilmelidir. Fakat PR değerleri için öngörülen ikinci dereceden modelde *Pt* terimi önemli çıktığından *t* teriminin kaldırılması söz konusu olamamaktadır. Bu nedenle *p*-değeri en büyük olandan başlamak koşulu ile

Tt, T^2 ve t^2 terimleri modelden kaldırılıp elde edilen indirgenmiş modelin istatistiki analizine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.67. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.70	9	0.30	19.27	< 0.0001	*Önemli*
P	1.04	1	1.04	66.43	< 0.0001	
T	1.16	1	1.16	74.19	< 0.0001	
t	1.466*E-3*	1	1.466*E-3*	0.094	0.7654	
PT	0.15	1	0.15	9.38	0.0120	
Pt	0.091	1	0.091	5.85	0.0362	
Tt	0.048	1	0.048	3.07	0.1105	
P^2	0.21	1	0.21	13.39	0.0044	
T^2	3.205*E-5*	1	3.205*E-5*	2.056*E-3*	0.9647	
t^2	6.002*E-3*	1	6.002*E-3*	0.39	0.5488	
Kalıntı	0.16	10	0.016			
Uyum Eksikliği	0.13	5	0.027	6.22	0.0332	*Önemsiz*
Saf Hata	0.022	5	4.321*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	2.86	19				

PR değerleri için indirgenmiş ikinci dereceden matematiksel modelin istatistiki bulguları Çizelge 4.68'de verilmiştir. T^2 ve t^2 terimlerinin kaldırılması ile *Tt* terimi önemli hale geldiğinden (p<0.1) kaldırılmasına gerek kalmamıştır. Ayrıca söz konusu terimlerin kaldırılması ile uyum eksikliği test sonucu p=0.0550 ile önemsiz hale gelmiştir. Terimi azaltılmış modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri kayda değer bir artışla sırasıyla, 0.9103 ve 0.6991 olarak hesaplanmışken R^2 değeri az bir azalışla 0.9433 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.68. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.70	7	0.39	28.53	< 0.0001	*Önemli*
P	1.04	1	1.04	76.68	< 0.0001	
T	1.16	1	1.16	85.63	< 0.0001	
t	1.466*E-3*	1	1.466*E-3*	0.11	0.7475	
PT	0.15	1	0.15	10.83	0.0065	
Pt	0.091	1	0.091	6.75	0.0233	
Tt	0.048	1	0.048	3.54	0.0844	
P^2	0.22	1	0.22	16.18	0.0017	
Kalıntı	0.16	12	0.014			
Uyum Eksikliği	0.14	7	0.020	4.64	0.0550	*Önemsiz*
Saf Hata	0.022	5	4.321*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	2.86	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.16	1	0.34	0.42	1.91
P	5.841*E-4*	1	9.892*E-4*	-1.571*E-3*	2.739*E-3*
T	-3.438*E-3*	1	5.313*E-3*	-0.015	8.138*E-3*
t	-0.067	1	0.024	-0.12	-0.014
PT	3.922*E-5*	1	1.192*E-5*	1.325*E-5*	6.520*E-5*
Pt	1.007*E-4*	1	3.874*E-5*	1.625*E-5*	1.851*E-4*
Tt	6.728*E-4*	1	3.576*E-4*	-1.063*E-4*	1.452*E-3*
P^2	-3.836*E-6*	1	9.537*E-7*	-5.914*E-6*	-1.758*E-6*

Modele terim eklendikçe R^2 değeri artma eğilimindedir. Fakat bu artışın model için anlamlı olup olmadığının teyidi için *düzeltilmiş*-R^2 değerinin de artması gerekmektedir. PR modeli için önemsiz terimlerin kaldırılmasıyla *düzeltilmiş*-

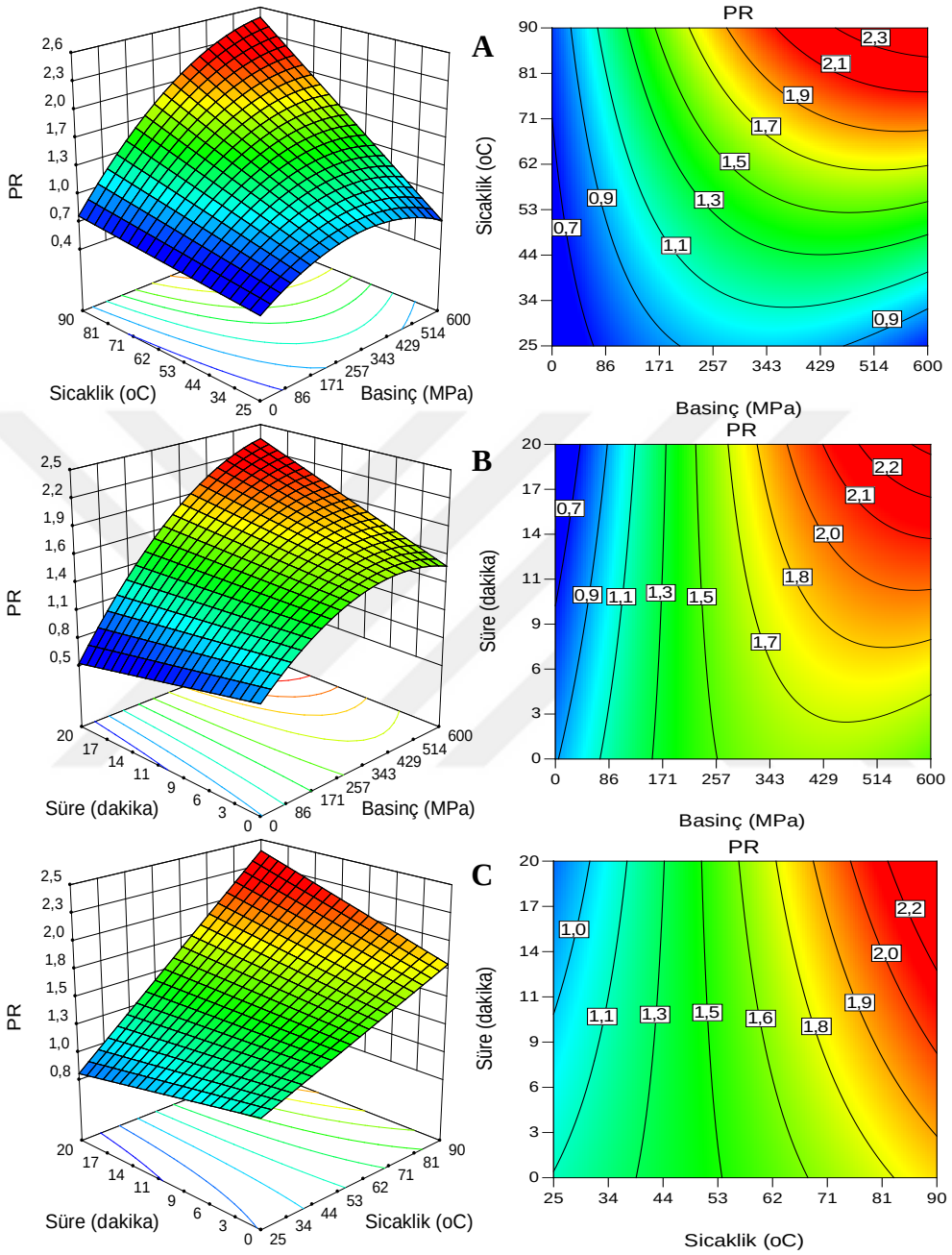
R^2 değeri artmıştır. Bu sebepten ötürü T^2 ve t^2 terimlerinin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

PR değeri ve yüksek basınç koşulları arasındaki ilişkiyi tanımlayan indirgenmiş ikinci dereceden matematiksel modelin eşitliği için gerekli terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.68'de verilmiştir. Bu katsayıların kullanılması ile elde edilen matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$PR = 1.16428 + 0.000583818P - 0.00343818T - 0.067147t + 0.0000392248PT + 0.000100668Pt + 0.00067276Tt - 0.00000383645P^2$$

Yüksek basınç işlem koşullarına karşılık gelecek PR cevaplarının 3D ve 2D grafiksel gösterimi için PR model eşitliği kullanılmıştır. Sabit bir işlem süresinde (t=10 dakika) basınç ve sıcaklığın PR değeri üzerine etkisi Şekil 4.19A'da verilmiştir. Sıcaklığında sabit olduğu ve basıncın arttığı koşullarda belirli bir doyma noktasına kadar PR değerinin aşamalı artacağı ve daha sonra tekrar aşamalı bir şekilde azalacağı anlaşılmaktadır. Basıncın sabit sıcaklığın artan olduğu durumlarda PR değerinde lineer artışların olacağı öngörülmektedir. Bu artış basıncın düşük olduğu işlem koşullarında düşük eğimli iken basıncın artışına bağlı olarak artış eğiminde önemli artışlar olmuştur. En yüksek PR değerleri beklenildiği gibi en şiddetli yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında işlenecek siyah havuç posası ekstraktlarında tespit edilecektir.

Sabit bir işlem sıcaklığında (T=70 ^{o}C) basınç ve sürenin PR üzerine etkisi Şekil 4.19B'de verilmiştir. En yüksek PR değeri 450-600 MPa basınç ve 15-20 dakika arasındaki yüksek basınç koşullarında elde edilecekken en düşük değerler basıncın en düşük olduğu herhangi bir işlem süresinde tespit edilecektir. Sürenin



Şekil 4.19. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) PR değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =10 dakika için, B: *T* = 70 °C için, C: *P* = 350 MPa için)

artışıyla lineer artışlar (~200 MPa sabit işlem basıncından sonra) ve basıncın artışıyla aşamalı PR artışları model tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir işlem basıncında (P=350 MPa) sıcaklık ve sürenin PR değeri üzerine etkisi Şekil 4.19C'de verilmiştir. PR değerinin ~40^{o}C sıcaklığa kadar artan süreye rağmen azalacağı bu sıcaklık noktasından sonra artan süreyle birlikte PR değerinin artacağı anlaşılmaktadır. Fakat sürenin sabit sıcaklığın artan olduğu koşullarda PR değerinin lineer artışla cevap vereceğini model eşitliği öngörmektedir. PR değerinin en yüksek olduğu koşullar yine şiddetli sıcaklık ve sürede olacağını model ortaya koymaktadır. PR model eşitliğinin grafikleri aşırı yüksek yüksek basınç koşullarında antosiyanin parçalanmasının oldukça yüksek olacağını ve bu koşullardan kaçınılması gerektiğini göstermektedir.

4.1.20. Yüksek Basınç Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı yüksek basınç (0.1-600 MPa), sıcaklık (25-90 ^{o}C) ve süre (0-20 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PRO içeriği Çizelge 4.69'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre. ekstraktların sonuçları % 10.29-35.88 arasında değişmiştir.

Deneme desenlerinin koşullarına göre üretilen siyah havuç ekstraktlarından en düşük PRO değeri Deneme-16 (0.1 MPa, 57.5 ^{o}C ve 10.0 dakika) için belirlenmişken en yüksek PR değeri Deneme-6 (478.4 MPa, 76.8 ^{o}C ve15.9 dakika) için elde edilmiştir.

Çizelge 4.69. Yüksek basınç koşullarının PRO değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Basınç (*P*, MPa)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PRO (%)**
1	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	10.97±0.61
2	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	12.66±1.02
3	Eksen	600.0 (+1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	29.79±1.84
4	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.88±1.24
5	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.75±1.10
6	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	35.88±1.46
7	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	19.83±0.63
8	Faktöriyel	121.7 (-1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	17.41±0.63
9	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	0.0 (-1.68)	16.43±0.51
10	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	15.9 (+1)	18.60±0.68
11	Eksen	300.1 (0)	25.0 (-1.68)	10.0 (0)	15.52±0.55
12	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	18.94±0.66
13	Faktöriyel	478.4 (+1)	76.8 (+1)	4.1 (-1)	25.36±1.50
14	Faktöriyel	121.7 (-1)	76.8 (+1)	15.9 (+1)	14.38±0.62
15	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.80±1.27
16	Eksen	0.1 (-1.68)	57.5 (0)	10.0 (0)	10.29±0.98
17	Eksen	300.1 (0)	90.0 (+1.68)	10.0 (0)	23.85±0.70
18	Merkez	300.1 (0)	57.5 (0)	10.0 (0)	17.42±0.72
19	Faktöriyel	478.4 (+1)	38.2 (-1)	4.1 (-1)	15.02±0.71
20	Eksen	300.1 (0)	57.5 (0)	20.0 (+1.68)	19.11±1.44

Farklı yüksek basınç koşullarında ekstratlar için belirlenen PRO değerleri matematiksel modeller için test edilmiş ve bulgular Çizelge 4.70'de verilmiştir. Her ne kadar ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri yüksek bulunsa da 2FI modelinin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü her üç korelasyon katsayısı en yüksek olduğu model tercih edilmelidir. 2FI matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9748, 0.9631 ve 0.9400 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.2303 ile önemsiz tespit edilmiştir. En uygun sonuçlar 2FI matematiksel modeli için tespit edildiğinden önerilen model olmuştur. Bu bulgular ışığında

basınç, sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek PRO değerlerini en iyi tanımlayan modelin 2FI olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.70. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	3.60	0.7088	0.6542	0.4610	383.03	
2FI	1.17	0.9748	0.9631	0.9400	42.65	*Önerilen*
İkinci dereceden	1.01	0.9857	0.9728	0.9280	51.14	
Kübik	0.90	0.9931	0.9783	0.8030	140.02	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	202.67	11	18.42	21.60	0.0017	
2FI	13.67	8	1.71	2.00	0.2303	*Önerilen*
İkinci Dereceden	5.89	5	1.18	1.38	0.3659	
Kübik	0.61	1	0.61	0.71	0.4373	
Saf Hata	4.26	5	0.85			

2FI modelinin PRO bağımlı değişkeni için önem düzeyi yüksek tespit edilmiştir ($p<<0.01$) (Çizelge 4.71). Modelin tüm terimlerinin PRO bağımlı değişkenini tanımlamada önemli tespit edilmiştir ($p<0.1$). Bu koşullar altında 2FI modelinin tüm terimleri ile PRO, basınç, sıcaklık ve süre arasındaki ilişki ifade edilecektir.

Çizelge 4.71. Yüksek basınç ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	692.70	6	115.45	83.68	< 0.0001	*Önemli*
P	382.13	1	382.13	276.99	< 0.0001	
T	99.76	1	99.76	72.31	< 0.0001	
t	21.81	1	21.81	15.81	0.0016	
PT	130.66	1	130.66	94.71	< 0.0001	
Pt	29.84	1	29.84	21.63	0.0005	
Tt	28.50	1	28.50	20.66	0.0006	
Kalıntı	17.93	13	1.38			
Uyum Eksikliği	13.67	8	1.71	2.00	0.2303	*Önemsiz*
Saf Hata	4.26	5	0.85			
Düzeltilmiş Toplam	710.64	19				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	34.82	1	3.40	27.47	42.16
P	-0.056	1	8.155*E-3*	-0.074	-0.038
T	-0.38	1	0.054	-0.49	-0.26
t	-1.28	1	0.24	-1.81	-0.75
PT	1.173*E-3*	1	1.205*E-4*	9.123*E-4*	1.433*E-3*
Pt	1.821*E-3*	1	3.916*E-4*	9.752*E-4*	2.667*E-3*
Tt	0.016	1	3.614*E-3*	8.618*E-3*	0.024

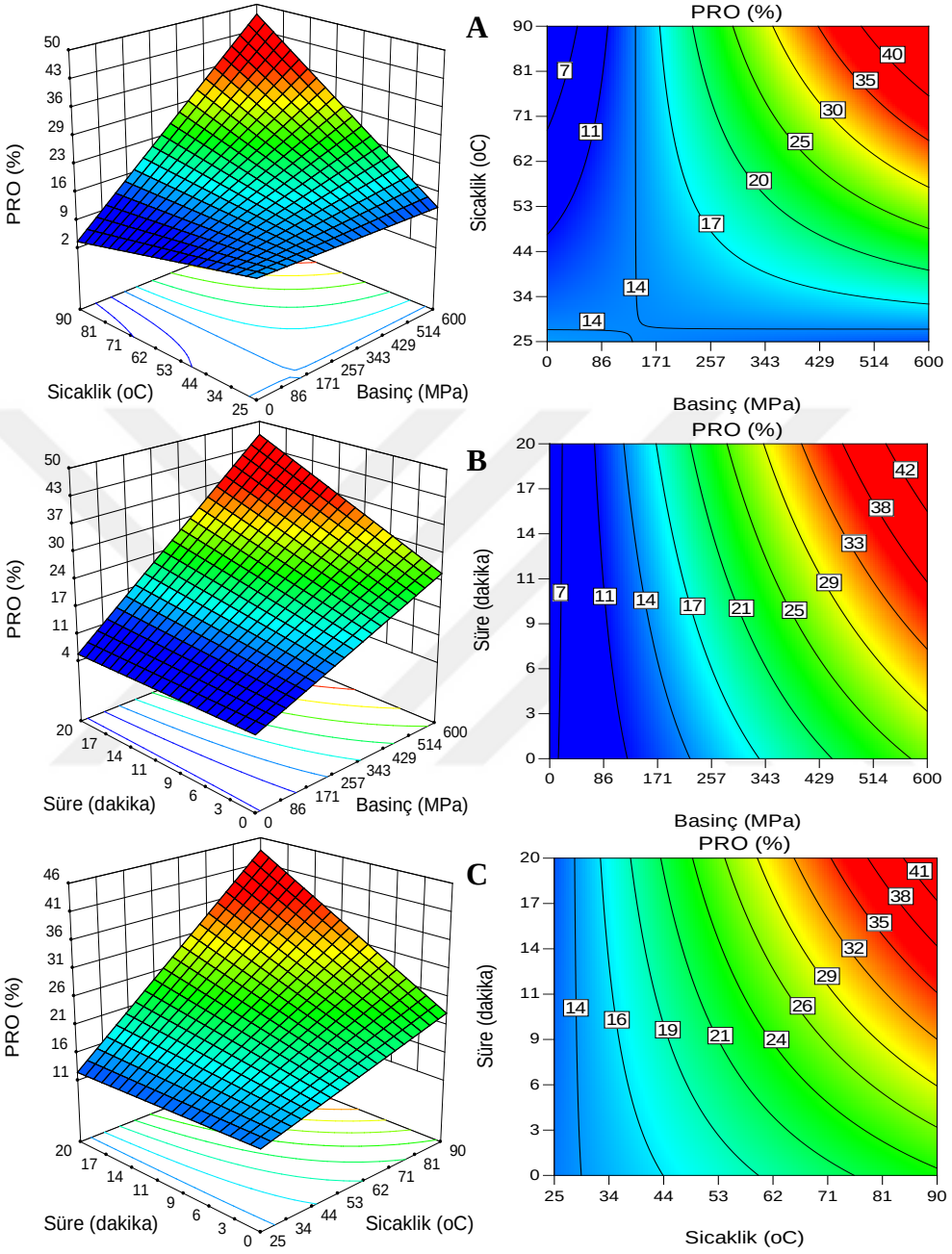
2FI modelini tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.71'de verilmiştir. Söz konusu katsayılar kullanılarak yüksek basınç, sıcaklık ve süre ile PRO değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$PRO(\%) = 34.81693 - 0.055974P - 0.37622T - 1.27837t + 0.00117255PT + 0.00182114Pt + 0.016426Tt$$

Eşitliğe göre tüm lineer terimler (*P*, *T*, ve *t*) PRO üzerine negatif bir etkiye sahipken tüm karşılıklı etkileşim terimlerinin (*PT*, *Pt* ve *Tt*) pozitif yönde bir etkiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. PRO modelinde her bir işlem parametresinin cevap yüzeyle olan ilişkisini daha iyi somutlaştırmak için iki ve üç boyutlu grafikler çizilmiştir. Sabit bir işlem süresi için (*t*=13 dakika) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile PRO değerlerinin ilişkisi Şekil 4.20A'da sunulmuştur. Model grafiğinden de anlaşıldığı gibi düşük sabit bir basınçta veya sıcaklıkta elde edilecek PRO değerleri de düşük olacaktır. Fakat sıcaklık ve basıncın beraber arttığı durumlarda karşılıklı etkileşerek PRO değerinde önemli artışlara sebep olacakları anlaşılmaktadır. Özellikle 450 MPa basıncın ve 70 ^{o}C sıcaklığın üzerinde en yüksek PRO değerleri elde edileceğini model öngörmektedir.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=75 ^{o}C) basınç ve sıcaklık değişkenleri ile PRO değerlerinin ilişkisi Şekil 4.20B'de sunulmuştur. PRO değeri basıncın düşük olduğu koşullarda işlem süresi artsa dahi anlamlı bir değişime uğramayacağı fakat bu durum ~100 MPa basıncın üzerinde değişerek artışa geçeceği model tarafından öngörülmektedir. Bunun yanı sıra sürenin sabit basıncın arttan olduğu işlem koşullarında PRO değerinin lineer olarak artacağı görülmektedir. En yüksek PRO değerleri 450-600 MPa basınç ve 10-20 dakika işlem sürelerinde elde edilen ekstraktlarda tespit edilecektir.

Sabit bir işlem basıncı için (*P*=450 MPa) sıcaklık ve süre değişkenleri ile PRO değerlerinin ilişkisi Şekil 4.20C'de sunulmuştur. Model grafiğine göre şiddetli sıcaklık ve işlem süresinde beklenildiği gibi en yüksek PRO değerleri elde edilecektir. Düşük işlem sıcaklığındaki artan süreyle PRO değerlerinde anlamlı bir değişim olmayacağı anlaşılmaktadır. Fakat sıcaklığın artışı ile birlikte PRO değerlerinde lineer eğilimli artışları olacağını PRO modeli eşitliği öngörmektedir.



Şekil 4.20. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), yüksek basınç (*P*) ve sürenin (*t*) PRO değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =13 dakika için, B: *T* = 75 °C için. C: *P* = 450 MPa için)

4.1.21. Yüksek Basınç Modellerinin Validasyonu

Yüksek basınç koşulları olarak basınç, sıcaklık ve süre parametrelerinin farklı cevaplara ilişkin düzenlenen matematiksel modellerin validasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için siyah havuç posasına ekstraktlarının özelliklerine ilişkin 20 analiz sonucu kullanılmıştır. Elde edilen matematiksel modeller tesadüfi olarak koşulları belirlenmiş yüksek basınç uygulamaları ile performansları test edilmiştir. Validasyon çalışmasında kullanılan yüksek basınç koşulları 100 MPa, 50 ^{o}C ve 15 dakika (V1); 300 MPa, 70 ^{o}C ve 5 dakika (V2) ve son olarak 600 MPa, 50 ^{o}C ve 1 dakika (V3) şeklinde olmuştur. Validasyon koşulları belirlenirken deneme desenlerinde kullanılan aralıklar dikkate alınmıştır. Böylece modellerin deneme desenlerinde kullanılan aralıkların genel bir temsili sağlanmıştır.

Validasyon çalışması için belirlenen koşullar siyah havuç posası karışımına uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların deneysel sonuçları ile validasyon çıktıları Çizelge 4.72'de verilmiştir. Modellerin öngördüğü tahmini ve deneysel sonuçları kullanılarak modellerin hata düzeyleri hesaplanmıştır. Asitlik değerleri (pH ve TA) için % 0.03-2.02 hata düzeyi aralığında, toplam kuru madde için (TKM) % 1.84-2.46 aralığında, antosiyanin bileşenler (S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF ve S3KGGK) için % 0.90-3.91 aralığında, toplam monomerik antosiyanin (TMA) için % 1.82-1.90 aralığında, toplam fenolik (TF) için % 2.21-2.53 aralığında, antioksidan aktivite (AA) için % 2.28-3.67 aralığında, renk değerleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) için % 0.86-4.25 aralığında ve son olarak parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) için % 0.72-5.18 aralığında değişmiştir.

Elde edilen validasyon bulgularına göre modellerin hata düzeyleri % 0.03-5.18 aralığında değişim göstermiştir. Bir matematiksel modelin hata düzeyinin %10'nun altında olması gerekmektedir. Yüksek basınç koşullarında elde edilmiş siyah havuç posası ekstraktları için oluşturulan matematiksel modellerin hata düzeyleri %10 altında değerler almıştır. Bu durumda üretilen modellerin

validasyon testinden geçtiğini ve ayrıca tahminleme ve optimizasyon çalışmasında kullanılmalarında yüksek doğruluğa sahip sonuçlar elde edileceği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.72. Yüksek basınç koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken			Cevap		Hata (%)
		P (MPa)	T (°C)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
pH	V1	100	50	15	4.17	4.17±0.00	0.03±0.00
	V2	300	70	5	4.16	4.15±0.00	0.09±0.00
	V3	500	90	1	4.13	4.12±0.00	0.25±0.00
TA (g/L)	V1	100	50	15	1.32	1.34±0.01	2.02±0.96
	V2	300	70	5	1.36	1.38±0.01	1.47±0.46
	V3	500	90	1	1.42	1.43±0.01	1.08±0.68
TKM (%)	V1	100	50	15	0.72	0.72±0.02	1.84±1.21
	V2	300	70	5	0.81	0.80±0.01	2.19±1.40
	V3	500	90	1	0.93	0.95±0.02	2.46±0.78
S3KGG (mg/L)	V1	100	50	15	1.37	1.34±0.01	2.73±0.83
	V2	300	70	5	1.36	1.37±0.03	2.17±0.39
	V3	500	90	1	1.78	1.78±0.04	1.67±1.24
S3KG (mg/L)	V1	100	50	15	9.63	9.80±0.12	1.68±1.18
	V2	300	70	5	9.69	9.83±0.21	3.74±1.95
	V3	500	90	1	12.08	12.31±0.16	1.84±1.27
S3KGGS (mg/L)	V1	100	50	15	6.18	6.14±0.07	0.90±0.72
	V2	300	70	5	6.10	6.26±0.03	3.91±1.18
	V3	500	90	1	7.64	7.81±0.08	2.92±0.94
S3KGGF (mg/L)	V1	100	50	15	72.50	74.60±0.90	2.81±1.17
	V2	300	70	5	77.12	77.61±2.59	2.03±1.98
	V3	500	90	1	79.11	81.58±1.20	3.02±1.43
S3KGGK (mg/L)	V1	100	50	15	15.49	15.93±0.19	2.76±1.17
	V2	300	70	5	16.39	16.57±0.55	2.00±1.00
	V3	500	90	1	16.62	17.11±0.10	2.88±0.54
TMA (mg/L)	V1	100	50	15	101.80	99.93±1.20	1.88±1.22
	V2	300	70	5	106.24	105.49±2.17	1.90±0.27
	V3	500	90	1	111.45	109.85±2.51	1.82±1.17
TF (mg/L)	V1	100	50	15	314.45	308.06±6.16	2.21±1.88
	V2	300	70	5	322.05	326.58±7.19	2.23±0.81
	V3	500	90	1	343.75	335.33±5.66	2.53±1.72
AA (%)	V1	100	50	15	89.14	91.22±0.44	2.28±0.47
	V2	300	70	5	88.84	91.49±0.39	2.89±0.41
	V3	500	90	1	84.65	87.88±0.28	3.67±0.31

Çizelge 4.72'nin devamı

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken			Cevap		Hata (%)
		P (MPa)	T (°C)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
L*	V1	100	50	15	35.27	34.86±0.03	1.18±0.09
	V2	300	70	5	35.07	34.04±0.03	3.03±0.09
	V3	500	90	1	33.36	32.39±0.07	3.00±0.22
a*	V1	100	50	15	51.01	51.78±0.01	1.49±0.02
	V2	300	70	5	53.06	52.13±0.03	1.79±0.06
	V3	500	90	1	53.07	51.11±0.02	3.83±0.04
b*	V1	100	50	15	11.72	12.13±0.04	3.38±0.30
	V2	300	70	5	17.82	18.39±0.01	3.08±0.07
	V3	500	90	1	28.76	28.40±0.08	1.27±0.28
C*	V1	100	50	15	52.49	53.18±0.01	1.31±0.02
	V2	300	70	5	55.96	55.27±0.02	1.24±0.04
	V3	500	90	1	59.82	58.47±0.03	2.30±0.06
Hue*	V1	100	50	15	13.07	13.18±0.04	0.86±0.30
	V2	300	70	5	18.60	19.43±0.02	4.25±0.12
	V3	500	90	1	28.70	29.06±0.07	1.25±0.24
ΔE*	V1	100	50	15	5.33	5.51±0.02	3.23±0.30
	V2	300	70	5	5.78	5.88±0.03	1.56±0.57
	V3	500	90	1	15.51	14.88±0.09	4.21±0.64
RY	V1	100	50	15	7.23	7.43±0.05	2.60±0.68
	V2	300	70	5	8.95	8.58±0.04	4.32±0.52
	V3	500	90	1	7.27	7.23±0.25	2.61±1.74
PR	V1	100	50	15	0.86	0.85±0.03	2.68±1.16
	V2	300	70	5	1.63	1.59±0.01	2.48±0.84
	V3	500	90	1	2.00	2.01±0.01	0.72±0.21
PRO (%)	V1	100	50	15	12.15	11.55±0.24	5.18±2.21
	V2	300	70	5	18.40	18.53±0.20	1.13±0.23
	V3	500	90	1	26.85	27.77±0.85	3.80±2.03

4.1.22. Yüksek Basınç Koşullarının Optimizasyonu

Yüksek basınç koşullarına ilişkin üretilen matematiksel modellerin valide edilmesinden sonra yüksek basınç koşullarında siyah havuç posasından optimum antosiyanin geri kazanımı sağlayacak basınç, sıcaklık ve süre değerleri belirlenebilir.

Yüksek basınç koşullarının optimizasyonu için üretilen modellerin bağımlı ve bağımsız değişkenleri için tanımlanan hedefler Çizelge 4.73'te verilmiştir. Bağımsız değişkenler olan basınç, sıcaklık ve sürenin deneme desenleri oluşturulurken kullanılan aralıklar arasında herhangi bir değer alabilecekleri şekilde tanımlanmışlardır.

Bağımlı değişkenlerden pH, TA, TKM ve renk parametreleri (L*, a*, b*, C*, Hue*) için herhangi bir kısıtlayıcı koşul getirilmemiştir. Yüksek basınç koşulları için de ekstraktların renk değerleri (ΔE* hariç) ile antosiyanin içerikleri arasında ters orantılı bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. ΔE* renk parametresi ise antosiyanin içerikleri ile doğru orantılı bir ilişkiye sahiptir. Yüksek basınç uygulamaları gerçekleştirilirken bazı koşullarda siyah havuç posası ekstraktlarında istenmeyen kalite özellikleri tespit edilmiştir. Basınç ve sıcaklığın aynı anda yüksek olduğu uygulamalarda siyah havuç posasındaki pektinin jelleşmeye başladığı tespit edilmiştir. Uygulama basıncının 400 MPa üzerinde ve buna eşlik eden 60 ^{o}C ve üzeri sıcaklıkta siyah havuç posasında bol miktarda bulunan pektin jelleşerek ekstrakt kalitesini önemli düzeyde etkilemektedir. Bu durum istenmediğinden yüksek basınç optimizasyon hedeflerine jelleşmeye neden olan koşulları elemine eden kısıtlar eklenmelidir. Yapılan incelemelerde, ekstraktlar için gerçekleştirilen analizlerden ΔE*, PR ve PRO değerlerinin pektin jelleştikçe arttığı tespit edilmiştir. ΔE*, PR ve PRO bağımlı değişkenlerine kısıt koşulları eklenerek pektinin jelleşmesine sebep olan koşullar elemine edilebilir. Bu nedenle ΔE*, PR ve PRO için model grafikleri incelenmiş ve jelleşmeye sebep olan basınç ve sıcaklık koşullarında aldığı değerler belirlenerek optimizasyon hedeflerine eklenmiştir. Buna göre ΔE* 2 ve 10 değerleri arasında herhangi bir değer alabilecek şekilde tanımlanmıştır. Çünkü ekstraktların antosiyanin miktarları arttıkça renk değişiminden ötürü ΔE* değerlerinin de artacağı bir gerçektir. Bu nedenle ΔE*'nin aralıkta bir değer olması uygun görülmüştür. PR için 2'den küçük ve en düşük değer almasının en uygun olacağı belirlenmiştir. PRO değerinin ise

25'ten küçük ve en düşük olması pektini jelleştiren yüksek basınç ve sıcaklık koşullarının elemine edilmesinde yeterli olacaktır.

Çizelge 4.73. Yüksek basınç koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri

Değişken Tipi	Değişken	Hedef
Bağımsız	Basınç (*P*, MPa)	Aralıkta bir değer ($0.1 \leq P \leq 600$)
	Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	Aralıkta bir değer ($25 \leq T \leq 90$)
	Süre (*t*, dakika)	Aralıkta bir değer ($0 \leq t \leq 20$)
Bağımlı	pH	Herhangi bir değer
	TA (g/L)	Herhangi bir değer
	TKM (%)	Herhangi bir değer
	S3KGG (mg/L)	En yüksek
	S3KG (mg/L)	En yüksek
	S3KGGS (mg/L)	En yüksek
	S3KGGF (mg/L)	En yüksek
	S3KGGK (mg/L)	En yüksek
	TMA (mg/L)	En yüksek
	TF (mg/L)	En yüksek
	AA (%)	En yüksek
	L*	Herhangi bir değer
	a*	Herhangi bir değer
	b*	Herhangi bir değer
	C*	Herhangi bir değer
	Hue*	Herhangi bir değer
	ΔE*	Aralıkta bir değer ($2 < \Delta E^* < 10$)
	RY	En yüksek
	PR	En düşük (PR<2)
	PRO (%)	En düşük (PRO<25)

Antosiyanin bileşenlerin geri kazanımı ana amaç olduğundan tüm bileşenlerin en yüksek düzeyde geri kazanım sağlayacağı koşullar hedef olarak tanımlanmıştır. Ayrıca toplam antosiyaninlerin bir ölçüsü olan TMA, ekstraktların toplam fenolik içeriğini ifade eden TF, ekstraktların antioksidan kapasite değeri olan AA ve son olarak ekstraktlardaki antosiyanin miktarı ve kalitesi hakkında fikir veren ve bir indeks değeri olan RY için hedef en yüksek olarak uygun görülmüştür.

Yüksek basınç koşullarının optimizasyonu için ortaya konan hedefler doğrultusunda optimum noktanın çözümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre en yüksek istenebilirlik değerleri sıralandığında en iyi 10 çözüm Çizelge 4.74'te verilmiştir. Yüksek basınç tekniği ile siyah havuç posası biyoaktif bileşenlerinin belirtilen hedefler doğrultusunda geri kazanımı için optimum koşullar 50.0 MPa, 68.3 ^{o}C ve 0.6 dakika olarak hesaplanmıştır. Optimum çözüm noktasının istenebilirlik değeri 0.753 olarak en yüksek belirlenmiştir.

Çizelge 4.74. Yüksek basınç koşulları için hedefler doğrultusunda optimum çözümler ve istenebilirlik değerleri

Çözüm	Basınç (*P*, MPa)	Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	Süre (*t*, dakika)	İstenebilirlik
1	50.0	68.3	0.6	0.753
2	55.9	69.3	1.8	0.744
3	50.8	76.9	4.5	0.607
4	49.0	77.9	5.0	0.600
5	0.1	73.9	0.0	0.564
6	85.6	80.5	6.5	0.564
7	108.4	82.0	7.4	0.534
8	156.2	83.3	8.5	0.495
9	213.7	85.9	9.1	0.460
10	493.3	44.5	20.0	0.340

Yüksek basınç koşullarına ilişkin belirlenen optimum koşullar ile kontrol ekstraktlarının karşılaştırması yapılmış ve Çizelge 4.75'te verilmiştir. Yüksek basınç destekli ekstraksiyon için kontrol örneği siyah havuç posası karışımı oda

koşullarında (0.1 MPa, ~25 ^{o}C) elde edilir edilmez alınan posa karışımı olmuştur. Böylece yüksek basıncın, sıcaklığın ve sürenin değişken olduğu modeller için karşılaştırma yapılabilecek ekstraktlar elde edilmiştir.

Optimum yüksek basınç koşullarının siyah havuç posasına uygulanması ile TA, TKM, S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF, S3KGGK, TMA, TF ve parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) pozitif anlamda değişim gösterirken pH ve renk değerleri (L*, a*, b*, C* ve Hue*) negatif anlamda değişim göstermiştir. TA değerlerinin kontrole göre % 18.91 ve TKM değerlerinin % 28.82 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için yüksek basınç koşullarında elde edilen verimlilik % -13.80-93.71 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 93.71 ile S3KGGS için elde edileceği tespit edilmiştir. S3KGG geri kazanımının optimum yüksek basınç koşullarında 13.80 düzeyinde daha az belirlenecektir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 64.51 ve % 45.06 olarak hesaplanmıştır. Ekstraktlar için bir diğer önemli kalite kriteri olan AA değeri için kontrol örneğine göre % 20.23 düzeyinde artma gerçekleşecektir. pH değerinin % 0.37 ile azalacağı öngörülmektedir. Renk değerlerinin kontrole göre % 2.45-17.95 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 17.95 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinin değişimine bakıldığında ise % 9.73-86.45 gibi geniş bir aralıkta artacaktır. Parçalanma ölçütlerinden en büyük artış % 86.45 ile RY için hesaplanmıştır.

Çizelge 4.75. Yüksek basınç uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması

Bağımlı Değişken	Kontrol	Optimum*	Değişim (%)
pH	4.19±0.01	4.18	-0.37±0.14
TA (g/L)	1.11±0.02	1.31	+18.91±2.54
TKM (%)	0.55±0.02	0.70	+28.82±4.22
S3KGG (mg/L)	1.57±0.03	1.35	-13.80±1.52
S3KG (mg/L)	6.80±0.06	12.03	+93.65±2.20
S3KGGS (mg/L)	4.16±0.10	7.39	+93.71±5.28
S3KGGF (mg/L)	54.25±2.25	80.11	+52.63±6.94
S3KGGK (mg/L)	11.46±0.48	17.34	+57.90±6.86
TMA (mg/L)	67.97±1.27	109.20	+64.51±3.28
TF (mg/L)	220.58±6.13	316.15	+45.06±3.29
AA (%)	75.09±2.85	89.95	+20.23±4.90
L*	37.91±0.11	35.61	-6.26±0.27
a*	55.19±0.10	53.83	-2.45±0.18
b*	15.20±0.33	12.46	-17.95±1.69
C*	57.24±0.26	54.97	-3.97±0.43
Hue*	15.40±0.30	13.58	-11.75±1.66
ΔE*	--	2.21	--
RY	5.29±0.15	9.62	+86.45±5.19
PR	0.50±0.01	1.07	+120.31±5.14
PRO (%)	9.54±0.07	10.29	+9.73±0.83

*Yüksek basınç için elde edilen optimum koşullar a göre (50.0 MPa, 68.3oC ve 0.6 dakika) hesaplanmıştır. Bu koşullar için istenebilirlik değeri 0.753'tür. % değişim kontrol örneğine göre hesaplanmıştır.

Yüksek basınç ekstraksiyon, kütle transfer hızını, hücre zarının yarı geçirgenlik sitemine hasar verip geçirgenliğini arttırarak ve ekstraksiyon için kullanılan çözücünün hücre içine geçişini kolaylaştırarak arttırmaktadır. Kütle transfer teorisine göre kütle transferinin oranı basınç ve kütle transfer direncinin oranına eşittir. Faz davranış teorisinin temellerine göre de çözünme daha yüksek

basınçlarda daha hızlıdır. Hücre içi basıncının oldukça düşük olmasından dolayı, artan dış basınçla birlikte hücre içi ve dışı arasındaki basıncın farkı da artmaktadır. Sonuç olarak yüksek basınç uygulanmış ortama bahsi geçen hücre içi ve dışı basınç farkından ötürü hücre zarı, duvarı ve hedef materyallerin depolandığı organeller ciddi tahribata uğramaktadır. Böylece çözücünün kolayca hücre içine girip istenen materyali çözüp tekrar hücre dışına akışı hızlıca gerçekleşebilmektedir. Sonuç olarak ekstraksiyon için gerekli olan çözgen, sıcaklık ve süre önemli düzeyde azaltılabilmektedir (Huang ve ark, 2013).

Yüksek basıncın ekstraksiyon verimliliğini artırma mekanizması hücre duvarı ve zarı üzerindeki yarattığı tahribattan öte, yüksek basınç koşullarında çözücü gücünün, çözücü yoğunluğunun ve polar bileşenlerin çözünürlüğünün artışları ile de açıklanabilir. Yüksek basınç ekstraksiyon sırasında pH'yı düşürme kabiliyetine sahiptir. Bunu hem protonları serbest hale getirme hem de asit karakterli maddelerin ekstrakt içine difüzyonunu kolaylaştırması ile yapmaktadır. Böylece fenolik bileşenler düşük pH değerlerinde daha stabil kalarak dolaylı yollardan ekstraksiyon verimliliğini arttırmaktadır (del Valle ve ark, 2005; Corrales ve ark, 2009). Siyah havuç posası için yapılan bu çalışmada benzer şekilde yüksek basınç uygulaması sonrası ekstraktların asitlik değerlerinin arttığı hem pH hem de TA değerleri ile ortaya konmuştur.

Yüksek basınçta ekstraksiyon için iki farklı koşul söz konusudur. Bunlardan ilki ekstraksiyon kullanılacak hammaddenin hacmi hücrenin deformasyon limitinin altında kalacak şekilde sıkıştırılır ve bu aşamada hücre içi ve dışı arasındaki yüksek basınç farkından ötürü çözücü materyal hücre kanallarından içeri girer ve kısa sürede hücrenin içini çözücü ile dolmaktadır. Hücre içi materyaller doğrudan çözücü ile temas ettiğinden kolayca çözünmekte ve basınç kalkınca çözücü ile hücre dışına akabilmektedir. İkinci durumda ise hücrenin deformasyon limitinin üstüne çıkılarak hücre duvarında çatlaklar ve hücre zarında yırtılmalar oluşması sağlanır. Bu sayede biyoaktif bileşenlerinin kütle transfer

direnci azaltılarak hücren dışına akışları ve çözücü ile alınmaları gerçekleştirilir. Yüksek basınç koşullarından atmosferik basınç koşullarına hızlı geçişle birlikte hücre ve organelleri aniden genişlemekte üç boyutlu yapıdan sorumlu hidrojen ve iyonik bağları ile hidrofobik etkileşimlerde hasarlar oluşarak hücrenin yarı geçirgenlik sistemi çökmektedir. Bu durum hücre içi materyallerinin ekstraksiyonu açısından önemli bir gelişmedir (Huang ve ark, 2013).

Corrales ve ark. (2009) farklı yüksek basınç, sıcaklık ve sürenin siyah üzüm kabuklarından elde edilen ekstraktların fenolik ve antioksidan değişimlerini incelemişlerdir. Sıcaklığın 20 ^{o}C ve işlem süresinin 30 dakika ile sabit tutulup basıncın 200, 400 ve 600 MPa seçildiği koşullarda antioksidan kapasitesinin üç kata kadar arttığı fakat uygulanan yüksek basınç değerleri arasında fark olmadığını bildirmişlerdir. Sıcaklık (70 ^{o}C) ve basınç (600 MPa) sabit tutulup süre uzatıldığında elde edilen siyah üzüm kabuğu ekstraktlarında daha yüksek antioksidan kapasite elde etmişlerdir. Bunun sebebini artan ekstraksiyon süresinin difüzyona olan katkısı ile açıklamışlardır. Basınç (600 MPa) ve süreyi (30 dakika) sabit tutup sıcaklığı değişken uyguladıklarında sıcaklığın artışı ile birlikte antioksidan kapasitede önemli artışların gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Fakat sıcaklığın 90 ^{o}C'ye kadar çıkarıldığı denemede elde edilen ekstraktların antioksidan kapasitesi 70 ^{o}C'ye göre önemli ölçüde azaldığını rapor etmişlerdir. Bu durumu yüksek sıcaklığın antioksidan özellikli hassas bileşenleri parçalaması ve okside etmesiyle açıklamışlardır. Aynı çalışmadan elde edilen antosiyanin bulgularına göre sabit sıcaklık (70 ^{o}C) ve sürede (30 dakika) 200-600 MPa basınç aralığında işlem gören siyah üzüm kabukları ekstraktlarından 200 MPa işlem görenler daha yüksek antosiyanin içeriğine sahip olurken sabit basınç (600 MPa) ve sıcaklıkta (70 ^{o}C) 30-90 dakika aralığında işlem gören ekstraktlardan en yüksek antosiyanin içeriği olanını 30 dakika için tespit etmişlerdir. Buna ek olarak basıncın (600 MPa) ve sürenin (30 dakika) sabit olup sıcaklığın 20-90 ^{o}C aralığında üzüm posasına uygulanmasıyla elde edilen ekstraktlardan aşırı düşük (20 ^{o}C) ve yüksek

(90 ^{o}C) sıcaklıklarda elde edilenlerin görece daha düşük antosiyenin içeriğine sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak araştırmacılar yüksek antioksidan kapasiteli ve antosiyanin içerikli siyah üzüm posası ekstraktı elde etmek için düşük basıncı (200 MPa), ılımlı sıcaklığı (50-70 ^{o}C) ve düşük süreyi önermişlerdir. Bu çalışmanın bulguları ile siyah havuç posası antosiyaninlerinin geri kazanımı için sunulan tez çalışmasının yüksek basınç koşullarında elde edilen bulguları örtüşmektedir. Siyah havuç posası antosiyaninlerinin yüksek kalitede geri kazanımı için optimum koşullar 50.0 MPa, 68.3 ^{o}C ve 0.6 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Butz ve ark. (1994) soğanda yaptıkları bir çalışmada 100 MPa basıncın bitki hücre duvarında ve vakuolunda yeterli düzeyde yırtılma ve tahribat yaratmaya yeterli olduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde Fernandes ve ark. (2017) menekşe çiçeğinden antosiyaninleri ve renksiz fenolikleri optimum düzeyde geri kazanmak için yüksek basınç (0-500 MPa), süre (5-15 dakika) ve çözgen konsantrasyonu değişkenlerini modelleyerek ekstraksiyon koşullarını optimize etmişlerdir. Antosiyaninlerin 200 MPa basınca kadar verimliliklerinin arttığını fakat bunun sonrasında görece daha düşük antosiyanin içerikli ekstraktlar elde edileceğini bildirmişlerdir. Ekstraktların antioksidan aktivitesi, toplam flavanoid ve toplam monomerik antosiyanin içeriklerinin hedef olarak en yüksek tanımlandığında optimum ekstraksiyon koşullarını 384 MPa basınçta 15 dakika olarak hesaplamışlardır. Plaza ve ark (2011) yüksek basınç ile ılımlı sıcaklık ve düşük sürede (400 MPa, 40 ^{o}C ve 1 dakika) portakal suyunun toplam flavanon konsantrasyonunda % 15.5'lik bir artış gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada 400 MPa basınç ve farklı sıcaklıklarda işlenmiş soğandan ortalama olarak % 12 daha fazla toplam fenolik içerikli ekstrakt elde edilmiştir (Huang ve ark, 2013).

Prasad ver ark. (2009d) longan meyvesini yüksek basınç koşullarında (500 MPa basınç, 30 ^{o}C ve 2.5 dakika) işledikten sonra daha yüksek fenolik içerikli bir

ekstrakt elde emişlerdir. Elde edilen ekstraktın gallik asit içeriği kontrole göre daha düşük iken korilajin ve ellajik asit kontrole göre daha yüksek belirlenmiştir.

Prasad ve ark. (2010) longan meyvesini sabitlenmiş sıcaklık (30 ^{o}C) ve süre (30 dakika) ile artan basınçta (200-500 MPa) işlemiştir. Elde edilen ekstraktların DPPH* radikalini süpürme aktivitesi ile toplam fenolik içeriklerini belirlemişlerdir. Basınç artışına bağlı olarak ekstraktların hem antioksidan aktivitesinde hem de toplam fenolik içeriğinde artış trendi tespit etmişlerdir. 200-500 MPa basınç aralığında işlem görmüş ekstraktlarda geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre % 38.7-74.8 arasında daha fazla toplam fenolik madde tespit edildiğini rapor etmişlerdir. Siyah havuç posası için sunulan çalışmada benzer şekillerde hem toplam fenolik madde (% 45.1) hem de antioksidan aktivite (% 20.2) için artışların gerçekleşeceğini optimum çözüm noktası göstermiştir.

Shouqin ve ark. (2007) yüksek basınç koşulları kullanılarak ginseng bitkisinin ginsenosidlerini geri kazanmayı çalışmışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre 500 MPa basınca kadar ekstraktaki ginsenosidlerin konsantrasyonun arttığını fakat 600 MPa basınçta görece olarak daha düşük verimliliğin tespit edildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca 1 dakikalık yüksek basınç uygulamasını aşan işlem sürelerinde anlamlı bir verim değişimi belirlememişlerdir.

Naghshineh ve ark. (2013) pektinin bitkisel materyallerden ekstraksiyonu için yüksek basıncı kullanmışlardır. Yüksek basınç koşulları için 100 ve 200 MPa, 30 dakika ve 50 ^{o}C'yi uygulamış ve elde edilen ekstraktlardaki pektin içeriğinin atmosferik koşullarda elde edilen ekstraktlardan daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca elde edilen pektin moleküler zincirinde önemli hasarların gerçekleşmediğini bildirmişlerdir. Siyah havuç posası için gerçekleştirilen çalışmada da basıncın artışına bağlı olarak kuru madde artışları tespit edilmiştir. Kuşkusuz ki artan kuru madde yüksek basıncın kütle transferini arttırdığını ortaya koymaktadır. Yüksek basınç uygulaması ile artan kuru madde sadece antosiyaninler ve diğer fenolik maddelerden oluşmamaktadır. Siyah havuç

posasında bol miktarda bulunan pektik ve selülozik maddeler de yüksek basınç uygulaması ile ekstrakta geçmektedir. Doğrudan pektik maddelerin analizi yapılmamıştır, fakat kuru madde sonuçlarından yola çıkarak pektik maddelerin de Naghshineh ve ark. (2013)'ın belirttiği gibi yüksek basınçla geri kazanılabilmektedir. Bir diğer benzer sonuç Guo ve ark. (2012) tarafından portakal kabuğu pektinin ekstraksiyonu için rapor edilmiştir. 300-500 MPa, 35-55 ^{o}C ve 10 dakika yüksek basınç koşullarının araştırıldığı çalışmada basınç ve sıcaklığın artışına bağlı olarak pektin ekstraksiyon verimliliğinin arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca yüksek basınç ile elde edilen pektin ekstraktının fizikokimyasal, reolojik, jelleşme potansiyeli ve jel stabilitelerinin mikrodalga yardımlı ekstraksiyonla elde edilen pektinlerden daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Gerek Naghshineh ve ark. (2013) ve gerekse Guo ve ark. (2012) yapmış oldukları araştırmalarda pektinin yüksek sıcaklıkta iken uygulanan yüksek basıncın etkisiyle hızlı jelleştiğine ilişkin herhangi bir gözlem ve bulguyu not etmemişlerdir. Buna temel nedeni çalışmalarında 60 ^{o}C altında sıcaklık koşullarını seçmiş olmalarıdır. Fakat siyah havuç posası için yapılan yüksek basınç uygulamalarında, sıcaklığın >60 ^{o}C ve basıncın >400 MPa olduğu deneylerde (özellikle 6 ve 13 nolu yüksek basınç denemelerinde) pektinin jelleşmesiyle oluştuğu düşünülen jel granülleri gözlemlenmiştir. Antosiyenin geri kazanımının amaç edinildiği uygulamalarda viskoziteyi arttırıp kütle transferini sınırlayacak olan jelleşme istenmezken tesadüfi olarak elde edilen bu sonuç reçel-marmelat-jeli endüstrisi için heyecan verici ve dikkat çekicidir. Çünkü yüksek sıcaklıklılara çıkılmadan basınç yükseltilerek pektinin jelleşebileceği ve dolayısıyla reçel-marmelatın aşırı ısı yüklemeden iyi kalitede üretilebileceği düşünülmektedir.

4.2. Termosonikasyon Uygulamalarının Bulguları

4.2.1. Termosonikasyon Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların pH değerleri Çizelge 4.76'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 3.41-3.49 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.76. Termosonikasyon koşullarının pH üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**pH**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	3.46±0.01
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	3.41±0.01
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	3.47±0.01
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	3.46±0.02
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	3.40±0.00
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	3.45±0.01
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	3.45±0.02
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	3.46±0.01
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	3.46±0.01
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	3.44±0.01
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	3.49±0.01
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	3.45±0.01
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	3.44±0.01
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	3.49±0.01
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	3.47±0.01
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	3.47±0.00
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	3.41±0.01
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	3.46±0.01
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	3.47±0.01
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	3.45±0.01
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	3.46±0.01

Siyah havuç posası karışımlarının termosonikasyon koşullarında işlem gördükten sonra elde edilen ekstraktların pH sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.77'de verilmiştir. Analiz edilen modellerden en uygun sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için elde edilmiştir. Söz konusu modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.8231, 0.7641 ve 0.6566 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.4666 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında farklı termosonikasyon uygulamalarının pH üzerini etkisini tanımlamada kullanılacak en uygun modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.77. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.020	0.0062	-0.1043	-0.6156	0.012	
2FI	0.021	0.0067	-0.1686	-0.6502	0.012	
İkince dereceden	9.215*E-3*	0.8231	0.7641	0.6566	2.473*E-3*	*Önerilen*
Kübik	9.870*E-3*	0.8241	0.7294	-0.5295	0.011	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	6.117*E-3*	6	1.020*E-3*	11.78	0.0002	
2FI	6.113*E-3*	5	1.223*E-3*	14.13	0.0001	
İkinci Dereceden	2.354*E-4*	3	7.845*E-5*	0.91	0.4666	*Önerilen*
Kübik	2.279*E-4*	1	2.279*E-4*	2.63	0.1306	
Saf Hata	1.039*E-3*	12	8.654*E-5*			

Siyah havuç ekstraktlarının pH değerleri için ön görülen ikinci dereceden matematiksel model ve terimleri istatistiki analize tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.78'de verilmiştir. Söz konusu modelin yüksek oranda önemli

olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modele ilişkin terimlerden *E*, *T* ve *ET* önemsiz tespit edilmişken (p>0.1) E^2 ve T^2 terimleri önemli belirlenmiştir (p<0.1). Bu aşamada önemsiz terimlerin modelden kaldırılması gerekmektedir. Fakat sadece *ET* terimi modelden kaldırılabilecektir. Çünkü termosonikasyon parametrelerinin ikinci dereceden terimleri (E^2 ve T^2) önemli tespit edilmiş olduğundan önemsiz tespit edilen lineer terimlerin (*E* ve *T*) kaldırılması söz konusu olamamaktadır.

Çizelge 4.78. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	5.926*E-3*	5	1.185*E-3*	13.96	< 0.0001	*Önemli*
E	3.501*E-5*	1	3.501*E-5*	0.41	0.5305	
T	9.392*E-6*	1	9.392*E-6*	0.11	0.7441	
ET	3.704*E-6*	1	3.704*E-6*	0.044	0.8374	
E^2	2.117*E-3*	1	2.117*E-3*	24.93	0.0002	
T^2	2.190*E-3*	1	2.190*E-3*	25.79	0.0001	
Kalıntı	1.274*E-3*	15	8.492*E-5*			
Uyum Eksikliği	2.354*E-4*	3	7.845*E-5*	0.91	0.4666	*Önemsiz*
Saf Hata	1.039*E-3*	12	8.654*E-5*			
Düzeltilmiş Toplam	7.200*E-3*	20				

ET teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen modelin istatistiki çıktıları Çizelge 4.79'da verilmiştir. pH için terimi azaltılmış ikinci dereceden modelin uyum eksikliği test değeri artmış olup p=0.6124 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca terim azaltma sonrasında modelin önemli parametrelerinden R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.8226, 0.7782 ve 0.6914 olarak belirlenmiştir. Özellikle *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerinin olumlu anlamda iyileşmesi modelin tahmin gücü açısından önemli bir sonuçtur.

Çizelge 4.79. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

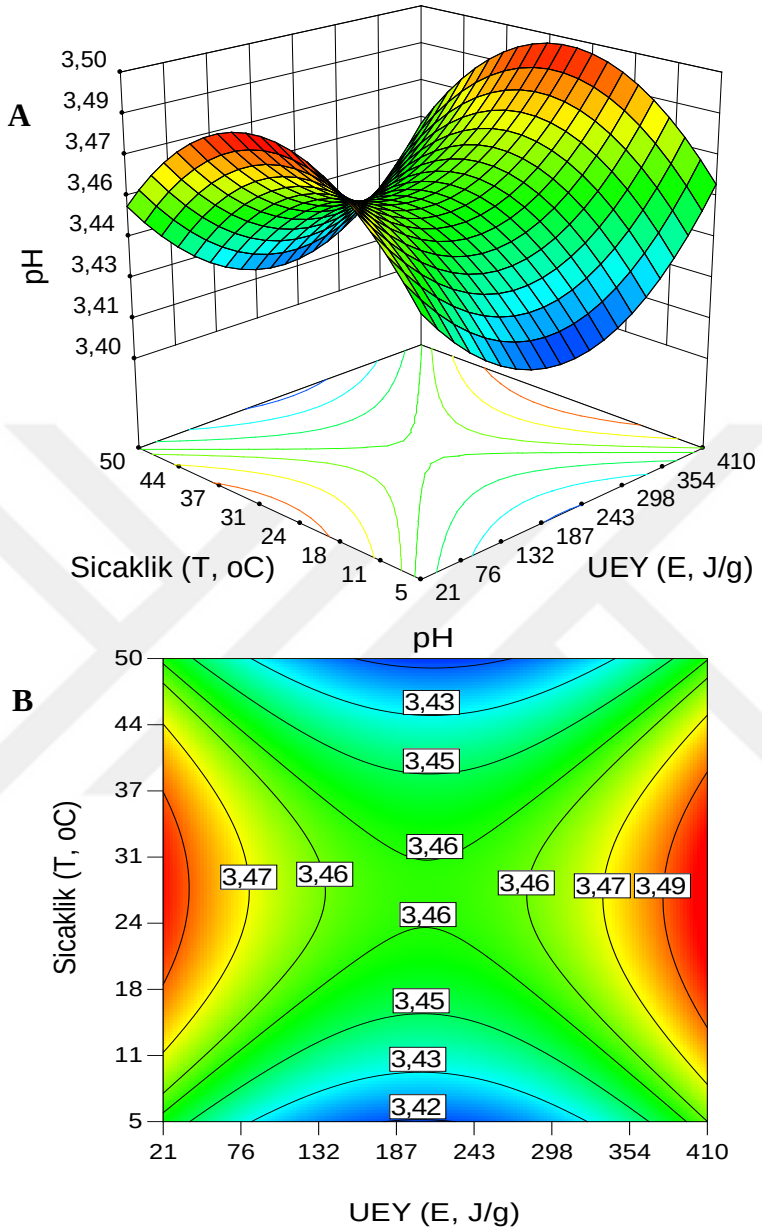
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	5.922*E-3*	4	1.481*E-3*	18.54	< 0.0001	*Önemli*
E	3.501*E-5*	1	3.501*E-5*	0.44	0.5173	
T	9.392*E-6*	1	9.392*E-6*	0.12	0.7361	
E^2	2.117*E-3*	1	2.117*E-3*	26.51	< 0.0001	
T^2	2.190*E-3*	1	2.190*E-3*	27.43	< 0.0001	
Kalıntı	1.278*E-3*	16	7.985*E-5*			
Uyum Eksikliği	2.391*E-4*	4	5.976*E-5*	0.69	0.6124	*Önemsiz*
Saf Hata	1.039*E-3*	12	8.654*E-5*			
Düzeltilmiş Toplam	7.200*E-3*	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	3.44	1	0.015	3.41	3.48	
E	-4.189*E-4*	1	8.615*E-5*	-6.015*E-4*	-2.363*E-4*	
T	4.142*E-3*	1	8.197*E-4*	2.404*E-3*	5.880*E-3*	
E^2	1.004*E-6*	1	1.950*E-7*	5.907*E-7*	1.418*E-6*	
T^2	-7.636*E-5*	1	1.458*E-5*	-1.073*E-4*	-4.546*E-5*	

İkinci dereceden matematiksel modelin terimleri belirlendikten sonra terim katsayılarının hesabı gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.79). Söz konusu terimlerin katsayıları eşitlikte yerine konunca elde edilen matematiksel denklem aşağıda verilmiştir.

$$pH = 3.44433 - 0.00041888E + 0.0041418T + 0.0000010042E^2 - 0.000076365T^2$$

Termosonikasyon koşullarında işlem görmüş siyah havuç ekstraktlarının pH değerlerini tahmin etmede kullanılacak denklemde, ultrasound enerji yoğunluğunun lineer terimi (E) negatif etkiye sebep olurken, ikinci dereceden terimi (E^2) pozitif bir etkiye olduğu anlaşılmaktadır. Fakat sıcaklık parametresi için bu durumun tersi söz konusudur. Sıcaklığın lineer terimi (T) pozitif etkiye sahip iken, ikinci dereceden terimi (T^2) negatif etkiye sahip olduğu denklemde görülmektedir. Termosonikasyon koşullarının pH ile ilişkisini tanımlayan denklem aracılığıyla proses parametrelerinin pH üzerine etkisi grafiksel olarak gösterilebilmektedir (Şekil 4.21).

Siyah havuç ekstraktlarının pH değerleri 100-300 J/g enerji yoğunluğu aralığında 5^{o}C ve 50 ^{o}C'de en düşük değerlere sahip olacağı model tarafından öngörülmektedir. En yüksek pH değerleri ise 15-40 ^{o}C'de en düşük ile en yüksek ultrasound enerji yoğunluğunda işlem görmüş ekstraktlarda elde edileceği anlaşılmaktadır. Ultrasound enerji yoğunluğundaki artışla öncelikle pH'nın aşamalı olarak 200 J/g'ye kadar azaldığı, bu değerden sonra ise aşamalı olarak bir artış trendi olduğu görülmektedir. Benzer değişimler sıcaklık parametresi içinde geçerlidir. Sıcaklıktaki artışla pH değeri yaklaşık 30 ^{o}C'ye kadar aşamalı olarak artmakta, bu değerden sonra aynı şekilde aşamalı olarak azalışa başlamaktadır.



Şekil 4.21. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) pH değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.2. Termosonikasyon Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TA değerleri Çizelge 4.80'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 2.34-3.46 g/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.80. Termosonikasyon koşullarının TA üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**TA (g/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.59±0.03
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	3.46±0.08
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.56±0.04
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	2.58±0.03
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	2.86±0.07
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.82±0.08
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.86±0.09
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	2.62±0.07
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	2.67±0.08
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	2.97±0.01
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	2.41±0.08
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	2.91±0.09
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.97±0.09
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	2.34±0.01
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	2.65±0.08
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	2.66±0.04
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	3.39±0.04
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	2.55±0.03
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.63±0.05
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.89±0.09
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.68±0.08

Siyah havuç ekstraktlarının TA değeri en yüksek Deneme-2 (215.0 J/g ve 5 ^{o}C) için tespit edilmişken, en düşük TA değeri Deneme-14 (409.6 J/g ve 27.5 ^{o}C) için belirlenmiştir. Deneme desenlerine ilişkin TA değerleri matematiksel modelleme çalışması için test edildiğinde elde edilen istatistik çıktılar Çizelge 4.81'de verilmiştir. Gerek uyum eksikliği sonuçlarına göre (p=0.2969) ve gerekse R^2 (0.7295), *düzeltilmiş*-R^2 (0.6394) ve *tahmini*-R^2 (0.4399) sonuçlarına göre, siyah havuç posası ekstraktının termosonikasyon koşullarına göre TA değişimini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.81. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti

Model	Standart Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	TKHKT	Yorum
Lineer	0.29	0.0011	-0.1099	-0.5992	2.48	
2FI	0.30	0.0116	-0.1628	-0.6381	2.54	
İkinci dereceden	0.17	0.7295	0.6394	0.4399	0.87	*Önerilen*
Kübik	0.18	0.7321	0.5879	-2.0376	4.70	

Uyum Eksikliği Testi

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	*F* Değeri	*p* Değeri	Yorum
Lineer	1.24	6	0.21	7.93	0.0013	
2FI	1.22	5	0.24	9.39	0.0008	
İkinci Dereceden	0.11	3	0.036	1.38	0.2969	*Önerilen*
Kübik	0.10	1	0.10	3.98	0.0693	
Saf Hata	0.31	12	0.026			

TA değişimini ifade etmede kullanılacak modelin ikinci dereceden olmasına karar verdikten sonra, söz konusu modelin ve terimlerinin detaylı istatistik analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.82'de verilmiştir. Modelin yüksek öneme sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modelin ikinci dereceden (E^2 ve T^2) terimleri önemli bulunmuşken, lineer (E ve T)ve karşılıklı

etkileşim (*ET*) terimleri önemsiz bulunmuştur (p>0.1). Bu koşullar altında önemsiz terimlerin modelden kaldırılıp modelin iyileşip iyileşmediği test edilmelidir. Termosonikasyon koşullarına karşılık gelen TA değişimlerini tahminlemede kullanılacak olan ikinci dereceden modelin ikinci dereceden terimleri önemli olduğundan lineer terimlerin modelden kaldırılması mümkün olamamaktadır. Bu koşullar altında sadece karşılıklı etkileşim teriminin modelden kaldırılması söz konusu olabilecektir.

Çizelge 4.82. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	1.13	5	0.23	8.09	0.0007	*Önemli*
E	9.065*E-5*	1	9.065*E-5*	3.246*E-3*	0.9553	
T	1.655*E-3*	1	1.655*E-3*	0.059	0.8109	
ET	0.016	1	0.016	0.58	0.4580	
E^2	0.31	1	0.31	10.99	0.0047	
T^2	0.51	1	0.51	18.39	0.0006	
Kalıntı	0.42	15	0.028			
Uyum Eksikliği	0.11	3	0.036	1.38	0.2969	*Önemsiz*
Saf Hata	0.31	12	0.026			
Düzeltilmiş Toplam	1.55	20				

İkinci derece matematiksel modelden *ET* teriminin kaldırılması ile elde edilen terimi azaltılmış modelin istatistiki sonuçları Çizelge 4.83'te verilmiştir. Terimin kaldırılması ile birlikte uyum eksikliği testinin *p*-değeri 0.2957'den 0.3647'e yükselmiştir. Ayrıca R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.7191, 0.6488 ve 0.4802 olarak hesaplanmıştır. Modelin *düzeltilmiş*-R^2, *tahmini*-

R^2 ve uyum eksikliği değerlerinin iyileşmesi model açısından bir gelişme olarak anlaşılacağından *ET* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.83. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

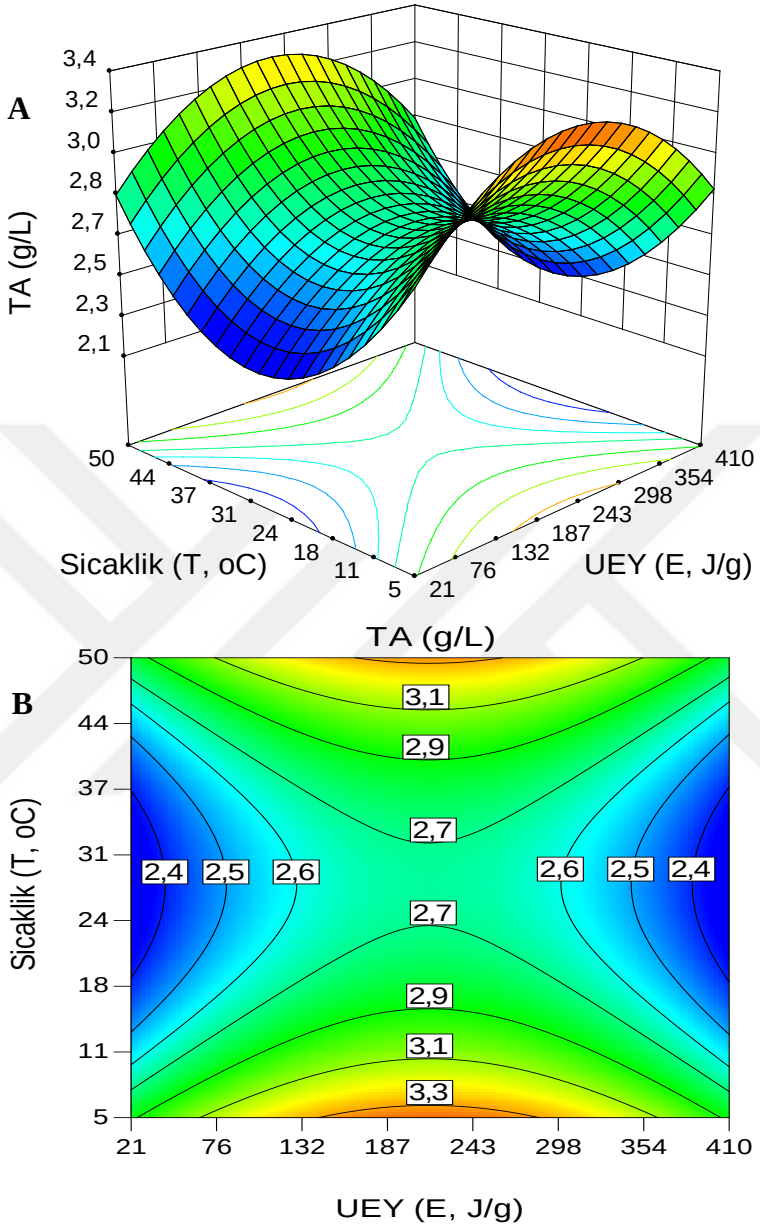
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	1.11	4	0.28	10.24	0.0003	*Önemli*
E	9.065*E-5*	1	9.065*E-5*	3.334*E-3*	0.9547	
T	1.655*E-3*	1	1.655*E-3*	0.061	0.8083	
E^2	0.31	1	0.31	11.29	0.0040	
T^2	0.51	1	0.51	18.88	0.0005	
Kalıntı	0.44	16	0.027			
Uyum Eksikliği	0.12	4	0.031	1.19	0.3647	*Önemsiz*
Saf Hata	0.31	12	0.026			
Düzeltilmiş Toplam	1.55	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	3.08	1	0.27	2.51	3.65
E	5.179*E-3*	1	1.590*E-3*	1.809*E-3*	8.549*E-3*
T	-0.065	1	0.015	-0.097	-0.033
E^2	-1.209*E-5*	1	3.599*E-6*	-1.972*E-5*	-4.462*E-6*
T^2	1.169*E-3*	1	2.691*E-4*	5.988*E-4*	1.740*E-3*

Modelde yer alacak terimlerinde belirlenmesiyle birlikte ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişkenlerine karşılık gelecek TA değerlerinin hesaplanmasında kullanılacak eşitlik yazılabilir. Bu eşitliğin yazılabilmesi için gerekli olan terim katsayıları Çizelge 4.83'te verilmiştir. Böylece aşağıdaki TA eşitliği oluşturulmuştur.

$$TA(g/L) = 3.07982 + 0.00517918E - 0.065076T - 0.000120905E^2 + 0.00116914T^2$$

TA eşitliğinin oluşturulması ile birlikte ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığın TA üzerine etkisini görsel olarak ortaya koyan üç boyutlu (3D) ve iki boyutlu (2D) grafikler çizilebilmektedir. Söz konusu grafikler Şekil 4.22'de sunulmuştur. Termosonikasyon ve TA değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren 3D ve 2D grafikleri incelendiğinde en yüksek TA değerlerinin ~5 ^{o}C ve 130-300 J/g aralığı ile ~50 ^{o}C ve 150-300 J/g aralığına sahip uygulama koşullarında elde edileceği görülmektedir. En düşük TA değerlerinin ise 15-40 ^{o}C sıcaklık aralığındaki düşük ve şiddetli ultrasound enerji yoğunluğu koşullarında işlem görmüş ekstraktlarda elde edileceği anlaşılmaktadır. Siyah havuç posasına termosonikasyon uygulaması sonucu elde edilen TA değerleri ile pH değerleri arasında uyumluluk tespit edilmiştir. pH modelinde, pH değerlerinin düşük olduğu koşullarda TA modeli TA değerini yüksek göstermiştir. Bu durum pH ile TA değerleri arasındaki ters orantılı ilişkiden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.22. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) TA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.3. Termosonikasyon Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TKM değerleri Çizelge 4.84'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları % 1.60-1.72 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.84. Termosonikasyon koşullarının TKM üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**TKM (%)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.66±0.01
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	1.63±0.04
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	1.68±0.03
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.66±0.00
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.63±0.04
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.60±0.01
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	1.67±0.01
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	1.70±0.01
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.63±0.02
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	1.67±0.04
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	1.61±0.00
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.61±0.03
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.63±0.01
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	1.72±0.01
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.61±0.00
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	1.71±0.01
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	1.65±0.00
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.66±0.03
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	1.66±0.02
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.63±0.03
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.63±0.03

Çalışmada kullanılan deneme desenlerinden Deneme-14 (409.6 J/g, 27.5 ^{o}C) %1.72 ile en yüksek TKM değerine sahip olurken, en düşük değer %1.60 ile Deneme-6 için (215.0 J/g, 27.5 ^{o}C) belirlenmiştir. Aynı sıcaklık koşullarında farklı ultrasound enerji yoğunluğunda farklı sonuçlar tespit edilmiştir. Ultrasound enerji yoğunluğundaki artışa paralel olarak TKM değeri de artmıştır. Böylece ultrasound enerji yoğunluğunun ekstrakt verimliliği üzerine olumlu etkisi TKM'daki artışla ortaya konulmuştur. Bu durum ultrasound uygulamaları ile bitki hücrelerinin sahip olduğu hücre duvarı ve hücre zarının tahribata uğraması ile hücre içi materyalin hücre dışına doğru akışıyla açıklanabilir.

Termosonikasyon uygulamalarından elde edilen TKM değerleri matematiksel modelleme çalışmasına tabi tutulduğunda elde edilen model performans çıktıları Çizelge 4.85'te verilmiştir.

Çizelge 4.85. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.017	0.7442	0.7158	0.6536	7.115*E-3*	*Önerilen*
2FI	0.017	0.7505	0.7065	0.6214	7.777*E-3*	
İkinci dereceden	0.017	0.7936	0.7248	0.5930	8.361*E-3*	
Kübik	0.017	0.8143	0.7143	0.2362	0.016	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.668*E-3*	6	2.780*E-4*	0.93	0.5075	*Önerilen*
2FI	1.539*E-3*	5	3.079*E-4*	1.03	0.4429	
İkinci Dereceden	6.537*E-4*	3	2.179*E-4*	0.73	0.5540	
Kübik	2.291*E-4*	1	2.291*E-4*	0.77	0.3984	
Saf Hata	3.586*E-3*	12	2.988*E-4*			

Çalışılan matematiksel modellerden en iyi koralasyon değerleri (özellikle *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2) lineer model için elde edildiği görülmektedir. Fakat uyum eksikliği test sonuçlarına bakıldığında ikinci dereceden denklemin en iyi sonuç verdiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden her iki model ayrıntılı istatistiki analize tabi tutulmuştur. Modellerin ayrıntılı istatistik analizleri sonucuna göre ikinci dereceden matematiksel model seçilip önemsiz terimleri modelden kaldırıldığında, lineer modelden daha yüksek performanslı bir model oluşturulacağı anlaşılmıştır.

Termosonikasyon koşullarına ilişkin TKM değişimini ifade etmek için kullanılacak olan ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.7936, 0.7248 ve 0.5930 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca iyi bir matematiksel model için önemsiz olması gereken uyum eksikliği testinin *p*-değeri 0.5540 olarak tespit edilmiştir. Böylece TKM'nin farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık uygulamalarına karşı elde edeceği değerleri tahminlemek için ikinci dereceden modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Termosonikasyon uygulanmış siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerini tahminlemede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel modelin istatistiki sonuçları Çizelge 4.86'da verilmiştir.

Çizelge 4.86. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.016	5	3.261*E-3*	11.54	0.0001	*Önemli*
E	0.012	1	0.012	43.85	< 0.0001	
T	2.897*E-3*	1	2.897*E-3*	10.25	0.0059	
ET	1.288*E-4*	1	1.288*E-4*	0.46	0.5099	
E^2	7.896*E-4*	1	7.896*E-4*	2.79	0.1154	
T^2	3.761*E-6*	1	3.761*E-6*	0.013	0.9097	
Kalıntı	4.239*E-3*	15	2.826*E-4*			
Uyum Eksikliği	6.537*E-4*	3	2.179*E-4*	0.73	0.5540	*Önemsiz*
Saf Hata	3.586*E-3*	12	2.988*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.021	20				

İkinci dereceden modelin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). Modelin terimlerinden E ve T önemli bulunmuşken; ET, E^2 ve T^2 önemsiz olarak bulunmuştur. Modelin tahminleme gücünü arttırmak için önemsiz terimlerin (p>0.1) kaldırılması gerekmektedir. Bunu yaparken p-değeri en yüksek ve hiyerarşik olarak modelden kaldırılmasında sakınca olmayan terimlerden başlanması gerekmektedir. T^2 ve ET terimleri modelden sırasıyla kaldırıldıktan sonra elde edilen terimi azaltılmış ikinci dereceden modelin istatistiki sonuçları Çizelge 4.87'de verilmiştir.

Çizelge 4.87. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

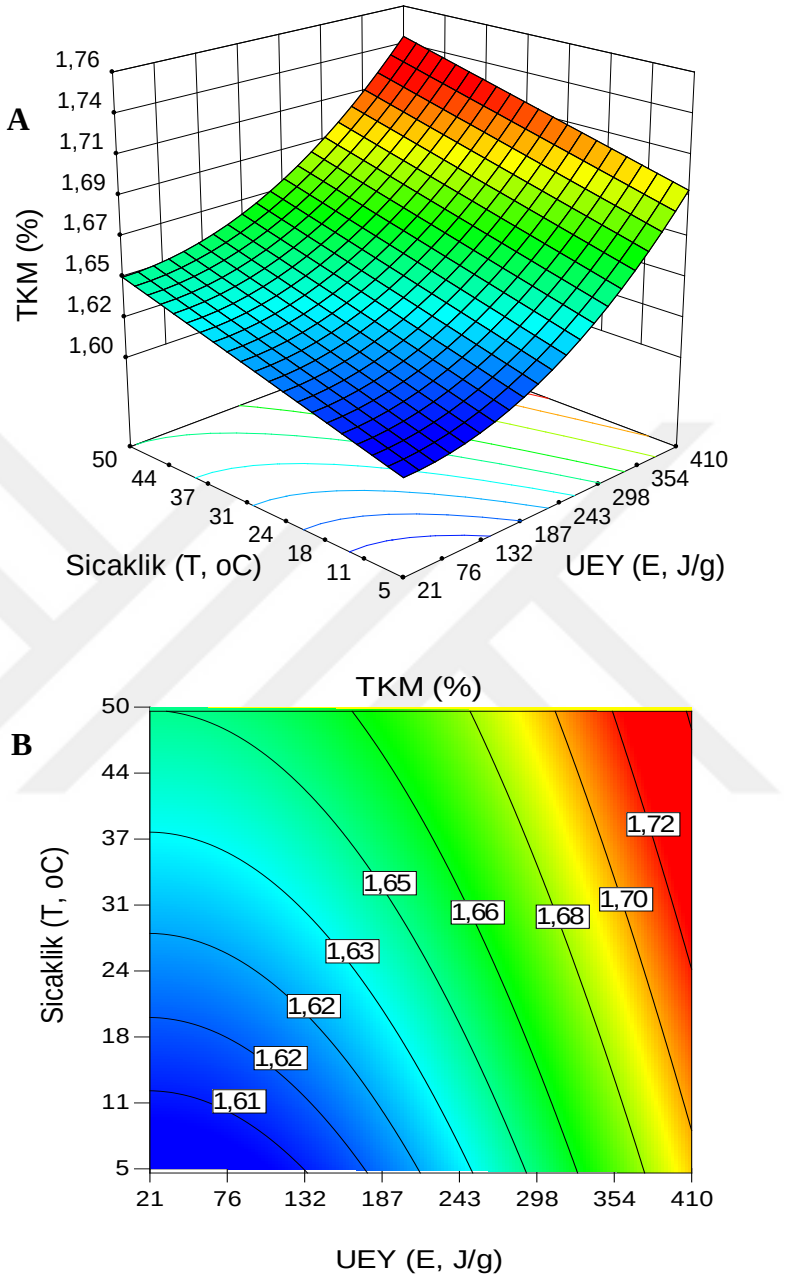
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.016	3	5.390*E-3*	20.96	< 0.0001	*Önemli*
E	0.012	1	0.012	48.19	< 0.0001	
T	2.897*E-3*	1	2.897*E-3*	11.26	0.0037	
E^2	8.819*E-4*	1	8.819*E-4*	3.43	0.0815	
Kalıntı	4.372*E-3*	17	2.572*E-4*			
Uyum Eksikliği	7.863*E-4*	5	1.573*E-4*	0.53	0.7524	*Önemsiz*
Saf Hata	3.586*E-3*	12	2.988*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.021	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	1.60	1	0.017	1.56	1.63	
E	-2.383*E-5*	1	1.493*E-4*	-3.388*E-4*	2.911*E-4*	
T	1.023*E-3*	1	3.049*E-4*	3.800*E-4*	1.667*E-3*	
E^2	6.246*E-7*	1	3.373*E-7*	-8.700*E-8*	1.336*E-6*	

Elde edilen sonuçlara göre modelin tahminleme performans çıktıları gelişmesinin yanı sıra E^2 teriminin model için önemli hale geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu işlemle birlikte modelin *düzeltilmiş*-R^2, *tahmini*-R^2 ve uyum eksikliği test sonuçları iyileşerek sırasıyla, 0.7496, 0.6907 ve 0.7524 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak modelin terimlerinin belli olmasıyla birlikte terim katsayılarının hesabı da yapılmıştır. Bu hesaba ilişkin sonuçlar Çizelge 4.87'de sunulmuştur.

Siyah havuç ekstraktlarının TKM değerini tanımlayacak olan ikinci dereceden denklemin önemli terimlerinin katsayıları eşitlikte yerlerine konulursa aşağıdaki matematiksel fonksiyon elde edilir:

$$TKM\,(\%) = 1.59562 - 0.000023835E + 0.0010233T + 0.00000062455E^2$$

Elde edilen fonksiyon vasıtasıyla termosonikasyon koşullarının siyah havuç ekstraktlarındaki TKM değerlerindeki değişimi grafiksel olarak gösteren Şekil 4.23 elde edilmiştir. TKM değerleri sıcaklıktaki artışa bağlı olarak lineer artarken, ultrasound enerji yoğunluğundaki artışla aşamalı bir artış olduğu görülmektedir. En yüksek kuru madde değerleri 300-410 J/g ultrasound enerji yoğunluğu ve 10-50 ^{o}C sıcaklık aralığında olacağı model tarafından ön görülmüştür. Ayrıca düşük termosonikasyon parametrelerinde TKM değerlerinin en az olacağı gösterilmektedir. Şiddetli termosonikasyon koşullarında TKM değerlerinin yüksek oluşu kütle transferindeki iyileşme ile açıklanabilir. Bu durumu oluşturan temel etmenin ultrasonik kavitasyon sonucunda bitki hücre zarı ve duvarında meydana gelen yıkım olgularından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.23. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) TKM değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.4. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGG İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGG içeriği Çizelge 4.88'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 11.04-12.35 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.88. Termosonikasyon koşullarının S3KGG üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**S3KGG (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.58±0.49
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	11.19±0.56
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	11.34±0.07
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	11.96±0.57
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	12.16±0.27
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.37±0.30
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	11.56±0.38
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	12.06±0.26
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.10±0.36
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	11.95±0.29
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	11.61±0.10
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.16±0.17
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.51±0.59
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	11.64±0.28
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.04±0.15
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	11.93±0.27
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	12.35±0.51
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	12.21±0.45
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	11.60±0.30
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.77±0.20
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.82±0.04

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek S3KGG içeren Deneme-17 (215 J/g, 50 ^{o}C) ekstraktı iken, en düşük S3KGG içeriği Deneme-15 (110.5 J/g, 15.4 ^{o}C) ekstraktında tespit edilmiştir.

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.89'da verilmiştir. Çizelge 4.89'un sonuçları yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin S3KGG üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.89. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.17	0.8230	0.8033	0.7640	0.68	
2FI	0.13	0.8950	0.8764	0.8531	0.42	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.13	0.9091	0.8788	0.8304	0.49	
Kübik	0.14	0.9234	0.8724		T.D.	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.28	6	0.047	2.43	0.0898	
2FI	0.072	5	0.014	0.75	0.5995	*Önerilen*
İkinci Dereceden	0.032	3	0.011	0.55	0.6589	
Kübik	0.000	0				
Saf Hata	0.23	12	0.019			

Ekstraktların S3KGG değerlerine ilişkin önerilen 2FI modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.8950, 0.8764 ve 0.8531 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir istatistiki test

olan uyum eksikliği testi de 2FI modeli için önemsiz çıkmıştır (p=0.5995). İkinci dereceden modelin R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 değerleri daha yüksek 2FI modelin değerlerinden daha yüksek olmasına karşın; *tahmini*-R^2 değeri daha düşük belirlenmiştir. En uygun modelin belirlenmesi sırasında her üç korelasyon katsayısının en yüksek olduğu model tercih edilmelidir. Bu nedenle farklı E ve T değerlerine karşılık gelen S3KGG değerlerini tahminleme konusunda en uygun modelin 2FI matematiksel modelin olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.90'da termosonikasyon uygulanmış siyah havuç ekstraktlarının, S3KGG değerleri için 2FI model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir.

Çizelge 4.90. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	2.58	3	0.86	48.30	< 0.0001	*Önemli*
E	0.039	1	0.039	2.20	0.1563	
T	2.33	1	2.33	131.04	< 0.0001	
ET	0.21	1	0.21	11.66	0.0033	
Kalıntı	0.30	17	0.018			
Uyum Eksikliği	0.072	5	0.014	0.75	0.5997	*Önemsiz*
Saf Hata	0.23	12	0.019			
Düzeltilmiş Toplam	2.88	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	10.16	1	0.21	9.72	10.59
E	3.296*E-3*	1	8.877*E-4*	1.423*E-3*	5.169*E-3*
T	0.051	1	7.026*E-3*	0.037	0.066
ET	-1.040*E-4*	1	3.047*E-5*	-1.683*E-4*	-3.975*E-5*

Elde edilen sonuçlara göre 2FI matematiksel modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). 2FI modelinin S3KGG değişimini açıklamada *T* ve *ET* terimleri önemli bulunmuşken ($p<0.1$), *E* terimi önemsiz bulunmuştur ($p>0.1$). *E* teriminin önemsiz olması modelden çıkartılmasını gerektirmektedir. Fakat ikili etkilişim teriminin (*ET*) önemli olması bu durum bir engel teşkil etmektedir. Bir başka ifade ile hiyerarşik olarak *ET* terimi kaldırılmadan *E* terimi modelden kaldırılamaz.

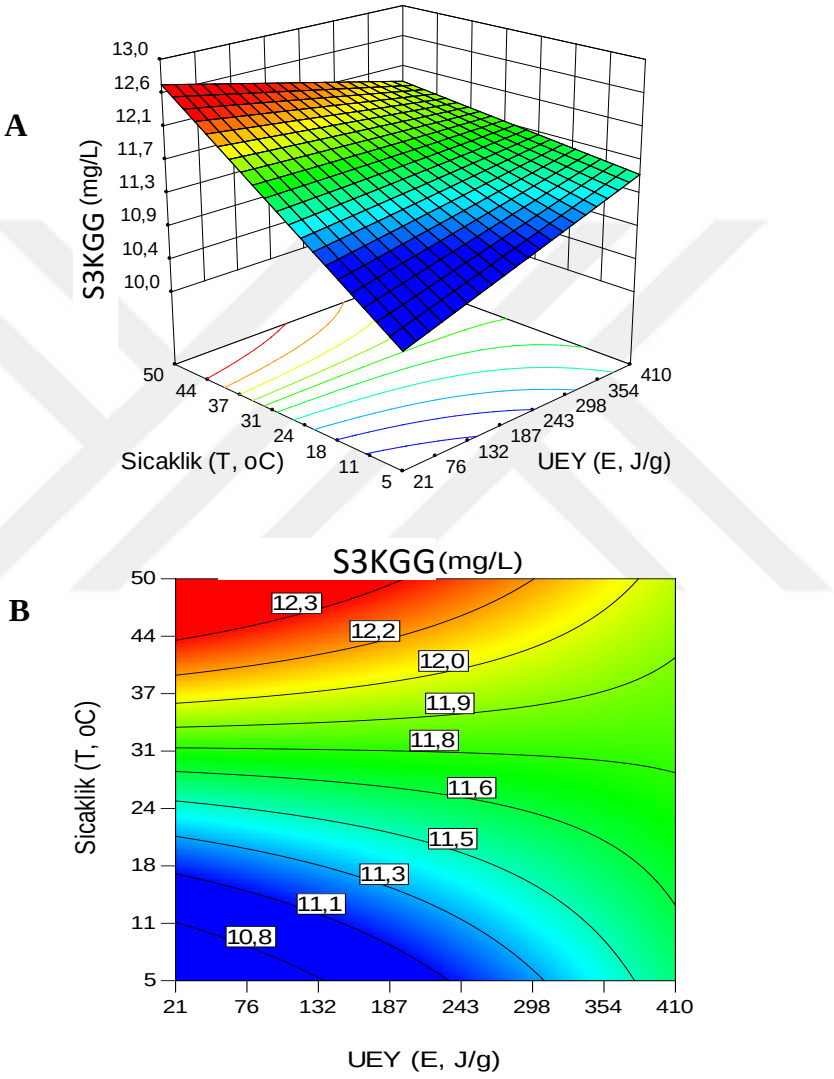
Ekstraktların S3KGG içeriğinin farklı *E* ve *T* değerleri ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılmasında kullanılmış olan terim katsayıları Çizelge 4.90'da verilmiştir. Böylece, farklı sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğuna karşılık gelen S3KGG içeriklerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olmuştur ($R^2 = 0.895$):

$$S3KGG\left(mg/L\right) = 10.15557 + 0.0032959E + 0.051402T - 0.00010403ET$$

2FI matematiksel model eşitliğinden anlaşılacağı üzere *E* ve *T* terimleri ekstraktların S3KGG içerikleri için pozitif katkı sunarken, *ET* negatif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile S3KGG içeriğinin sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğuna bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren 3D ve 2D grafikler elde edilebilmektedir.

Elde edilen matematiksel eşitlikteki bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken olan S3KGG içeriği ile ilişkisi 3D ve 2D olarak Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek S3KGG içeriği elde etmek için *E* ve *T* aralıklarının sırasıyla, 21-250 J/g ve 40-50 ^{o}C olacağıdır. Sıcaklığın ve ultrasound enerji yoğunluğu artışına bağlı olarak S3KGG değerlerinde lineer artışlar olduğu anlaşılmaktadır. En düşük S3KGG değerlerinin düşük sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğunda elde edilebilmekteyken, 50^{o}C'de ultrasound enerji yoğunluğundaki artış ile beraber S3KGG değerlerinde görece

olarak azalmalar olacağı görülmektedir. Siyah havuç posası S3KGG geri kazanımını maksimum düzeyde sağlamak için 50 ^{o}C'de düşük ultrasound enerji yoğunluğundaki koşullar tercih edilmelidir.



Şekil 4.24. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) S3KGG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.5. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KG İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KG içeriği Çizelge 4.91'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 58.23-70.12 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.91. Termosonikasyon koşullarının S3KG üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**S3KG (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	64.75±0.43
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	59.39±1.49
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	60.15±0.13
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	64.82±1.90
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	64.62±1.86
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	65.06±0.13
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	62.39±0.89
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	65.13±1.45
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	58.23±1.99
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	66.39±1.09
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	59.35±1.91
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	58.93±0.62
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	64.55±1.38
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	63.21±0.41
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	59.10±1.38
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	66.91±0.92
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	70.12±1.10
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	67.12±0.68
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	61.60±1.90
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	64.29±1.21
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	65.82±0.26

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek S3KG içeren Deneme-17 (215.0 J/g, 50 ^{o}C) ekstraktı iken, en düşük S3KG içeriği Deneme-9 (110.5 J/g, 15.4 ^{o}C) ekstraktında tespit edilmiştir.

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.92'de verilmiştir. Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin S3KG verimliliği üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.92. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.48	0.8139	0.7932	0.7393	55.19	
2FI	1.46	0.8281	0.7978	0.7420	54.63	
İkinci dereceden	0.96	0.9347	0.9129	0.8596	29.73	*Önerilen*
Kübik	1.02	0.9357	0.9011	0.2181	165.55	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	29.46	6	4.91	5.92	0.0045	
2FI	26.44	5	5.29	6.38	0.0041	
İkinci Dereceden	3.88	3	1.29	1.56	0.2502	*Önerilen*
Kübik	3.66	1	3.66	4.41	0.0575	
Saf Hata	9.95	12	0.83			

Farklı termosonikasyon koşullarıyla işlem görmüş ekstraktların S3KG verimliliğini ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden denklemin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9347, 0.9129 ve 0.8596 olarak

hesaplanmıştır. İkinci dereceden denklemin uyum eksikliği testi de p=0.2502 değeri ile önemsiz olarak belirlenmiştir. Böylece ikinci dereceden denklemin sahip olduğu bu istatistiki çıktılarla, farklı termosonikasyon uygulamalarının S3KG verimliliği üzerine etkisini en iyi modelleyen denklem olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.93'te siyah havuç ekstraktlarının S3KG verimliliğini tahminlemede kullanılacak ikinci dereceden denklemin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu (p<<0.01) ve model terimlerimden T^2 hariç geri kalan tamamının önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.93. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	197.89	5	39.58	42.93	< 0.0001	*Önemli*
E	15.11	1	15.11	16.40	0.0010	
T	157.20	1	157.20	170.52	< 0.0001	
ET	3.02	1	3.02	3.27	0.0905	
E^2	21.92	1	21.92	23.78	0.0002	
T^2	0.23	1	0.23	0.25	0.6235	
Kalıntı	13.83	15	0.92			
Uyum Eksikliği	3.88	3	1.29	1.56	0.2502	*Önemli Değil*
Saf Hata	9.95	12	0.83			
Düzeltilmiş Toplam	211.72	20				

T^2 teriminin modelden kaldırılması için yokluğunda modelin istatistiki çıktılarının gelişip gelişmediğine bakılması gerekmektedir. T^2 teriminin kaldırılması ile modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, artarak sırasıyla; 0.9336, 0.9170 ve 0.8744 olmuştur. Ayrıca modelin uyum eksikliği

testinin *p* değeri artarak 0.3457 değerine ulaşmıştır (Çizelge 4.94). Bu sonuçlar göstermektedir ki; T^2 teriminin modelden kaldırılması ile modelin tahminleme gücü gelişeceğinden bu terimin kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.94. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	197.66	4	49.41	56.23	< 0.0001	*Önemli*
E	15.11	1	15.11	17.20	0.0008	
T	157.20	1	157.20	178.89	< 0.0001	
ET	3.02	1	3.02	3.43	0.0824	
E^2	22.33	1	22.33	25.41	0.0001	
Kalıntı	14.06	16	0.88			
Uyum Eksikliği	4.11	4	1.03	1.24	0.3457	*Önemsiz*
Saf Hata	9.95	12	0.83			
Düzeltilmiş Toplam	211.72	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	49.07	1	1.61	45.65	52.48
E	0.062	1	0.011	0.040	0.085
T	0.32	1	0.049	0.22	0.43
ET	-3.968*E-4*	1	2.141*E-4*	-8.506*E-4*	5.712*E-5*
E^2	-9.939*E-5*	1	1.971*E-5*	-1.412*E-4*	-5.760*E-5*

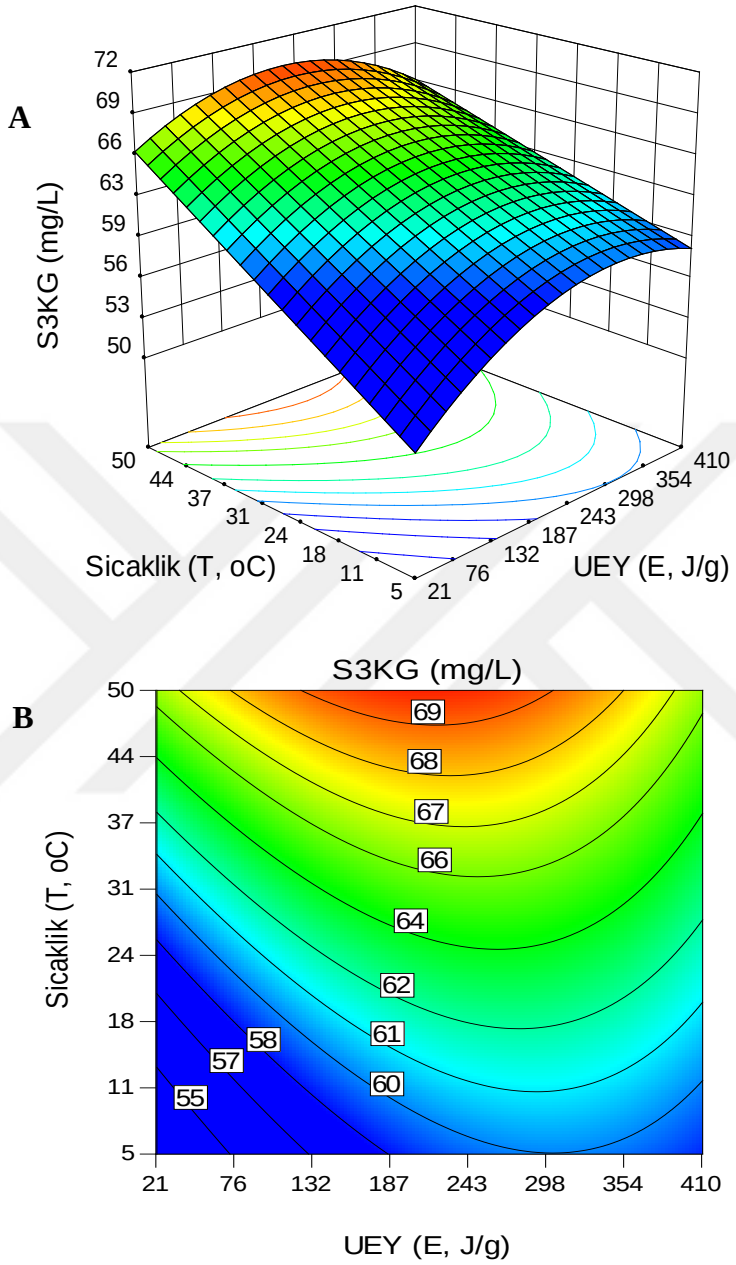
Farklı termosonikasyon uygulamaları için S3KG verimliliğini ifade etmede kullanılacak olan terimi azaltılmış ikinci dereceden denklemin terim katsayıları Çizelge 4.94'te verilmiştir. Bu katsayılardan anlaşılacağı üzere, *E* ve *T* terimleri

S3KG verimliliğine pozitif etki sağlarken, ET ve T^2 terimleri negatif etkiye neden olmaktadır. S3KG verimliliğinin değişimini ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık cinsinden ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$S3KG\left(mg/L\right) = 49.06782 + 0.062207E + 0.32373T - 0.00039676ET - 0.000099394E^2$$

Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak S3KG değerlerindeki değişimi gösteren 3D ve 2D grafikleri elde edilebilmektedir. Buna göre, siyah havuç ekstraktlarının S3KG değerlerine ilişkin 3D ve 2D grafikleri Şekil 4.25'te verilmiştir.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek S3KG içeriği elde etmek için E ve T aralıklarının sırasıyla, 130-300 J/g ve 45-50 ^{o}C olması gerektiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artışına bağlı olarak siyah havuç posasından S3KG geri kazanımının lineer olarak artacağı görülmektedir. Fakat ultrasound enerji yoğunluğu için aynı durum geçerli değildir. Ultrasound enerji yoğunluğundaki artışa paralel olarak S3KG verimliliği yaklaşık 200 J/g'ye kadar kademeli olarak artarken, bu değerden sonra kademeli olarak S3KG verimliliğinde azalışa sebep olmaktadır. Düşük ve şiddetli ultrasound enerji yoğunluğunda S3KG değerlerinde görece azalmalar olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle düşük sıcaklığa eşlik eden düşük ultrasound enerji yoğunluğu koşullarında S3KG değerleri en az olacağı görülmektedir. Sonuç olarak siyah havuç posasından termosonikasyon uygulamaları ile S3KG verimliliğini arttırmak için aşırı düşük sıcaklıklar ile düşük veya yüksek ultrasound enerji yoğunluğundan uygulamalarından kaçınılması gerekmektedir.



Şekil 4.25. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) S3KG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.6. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGS İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGS içeriği Çizelge 4.95'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların S3KGGS içerikleri 14.13-16.04 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.95. Termosonikasyon koşullarının S3KGGS üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**S3KGGS (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	14.55±0.42
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	14.54±0.61
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	14.37±0.08
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	15.08±0.73
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	15.51±0.22
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	14.66±0.73
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	14.56±0.70
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	14.77±0.44
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	14.13±0.64
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	14.87±0.83
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	14.17±0.12
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	14.23±0.27
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	14.70±0.64
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	14.14±0.17
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	14.19±0.14
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	14.69±0.80
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	16.04±0.50
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	15.02±0.49
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	14.67±0.44
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	14.96±0.29
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	15.05±0.02

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulaması sonrası elde edilen ekstratlardan S3KGGS içeriği en yüksek Deneme-17'de (215.0 J/g, 50.0 ^{o}C) tespit edilmişken, en düşük Deneme-9'da (110.5 J/g, 15.4 ^{o}C) belirlenmiştir. Deneme desenlerinin sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş olup elde edilen istatistiki buluğular Çizelge 4.96'da verilmiştir. Test edilen modellerden en uygun sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için olmuştur.

Çizelge 4.96. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.35	0.5120	0.4577	0.2473	3.38	
2FI	0.32	0.6127	0.5443	0.3709	2.83	
İkinci dereceden	0.17	0.9011	0.8682	0.8136	0.84	*Önerilen*
Kübik	0.18	0.9085	0.8592	0.6199	1.71	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.81	6	0.30	9.38	0.0006	
2FI	1.36	5	0.27	8.44	0.0013	
İkinci Dereceden	0.059	3	0.020	0.61	0.6208	*Önerilen*
Kübik	0.026	1	0.026	0.80	0.3880	
Saf Hata	0.39	12	0.032			

Ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerine ilişkin S3KGGS verimliliğini tanımlayan en uygun model ikinci dereceden matematiksel model olmuş ve bu modele ilişkin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9011, 0.8682 ve 0.8136 olarak hesaplanmıştır. Ayı modelin uyum eksikliği test sonucu ise istendiği gibi p=0.6208 değeri ile önemsiz tespit edilmiştir. Böylece ikinci dereceden matematiksel modelin farklı termosonikasyon koşullarındaki

S3KGGS verimliliğini tahminlemede en uygun istatistiki çıktılara sahip olduğu için kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.97'de ikinci dereceden matematiksel model ve parametreleri için istatistiki çıktılar verilmiştir. Sonuçlara göre, modelin önem düzeyinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır (p<<0.01).

Çizelge 4.97. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	4.05	5	0.81	27.34	< 0.0001	*Önemli*
E	4.852*E-3*	1	4.852*E-3*	0.16	0.6914	
T	2.30	1	2.30	77.51	< 0.0001	
ET	0.45	1	0.45	15.28	0.0014	
E^2	0.62	1	0.62	21.01	0.0004	
T^2	0.34	1	0.34	11.38	0.0042	
Kalıntı	0.44	15	0.030			
Uyum Eksikliği	0.059	3	0.020	0.61	0.6208	*Önemsiz*
Saf Hata	0.39	12	0.032			
Düzeltilmiş Toplam	4.49	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	13.01	1	0.36	12.23	13.78
E	0.011	1	1.980*E-3*	7.256*E-3*	0.016
T	9.751*E-3*	1	0.018	-0.028	0.048
ET	-1.536*E-4*	1	3.930*E-5*	-2.374*E-4*	-6.987*E-5*
E^2	-1.721*E-5*	1	3.755*E-6*	-2.522*E-5*	-9.210*E-6*
T^2	9.472*E-4*	1	2.808*E-4*	3.488*E-4*	1.546*E-3*

Siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS verimliliğini ifade etmede kullanılacak terimlerden *E* hariç geriye kalan tüm terimlerin önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1). *E* teriminin modelden kaldırılmasıyla modelin performansının gelişip gelişmeyeceği ayrıca test edilmelidir. Fakat *E* teriminin modelden kaldırılabilmesi için, öncelikle *ET* ve E^2 terimlerinin hiyerarşik olarak kaldırılması gerekmektedir. *ET* ve E^2 modelin önemli terimlerinden olmasından ötürü ve kaldırıldıkları vakit modelin tahminleme gücü zayıflayacağından *E* teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir.

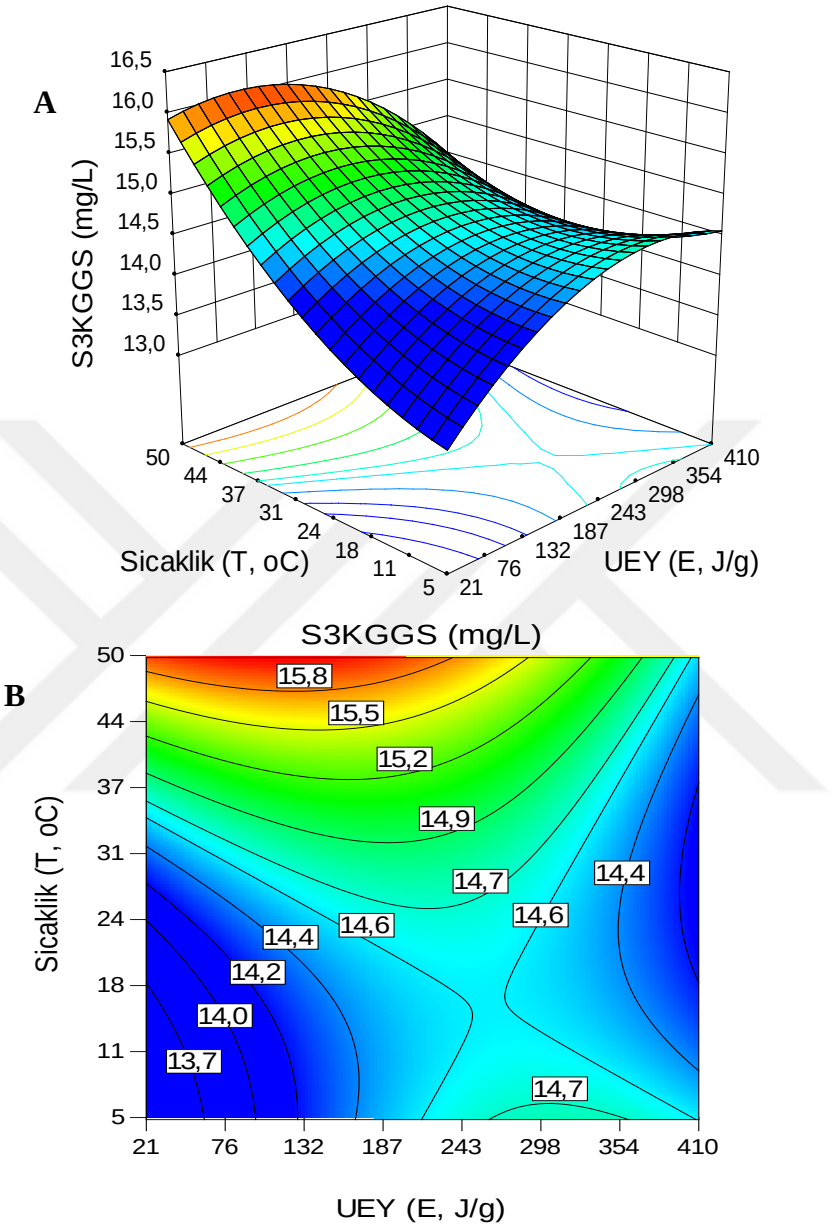
Siyah havuç ekstraktlarının termosonikasyon uygulamalarına ilişkin S3KGGS verimliliğini tanımlayan eşitliğin yazılabilmesi için terim katsayılarının hesaplanması gerekmektedir. Terim katsayıları için yapılan hesap neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.97'de verilmiştir. Böylece S3KGGS'nin termosonikasyon verimliliği için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$S3KGGS\left(mg/L\right)=13.00687+0.011476E+0.0097509T-0.00015364ET$$
$$-0.000017214E^2+0.00094717T^2$$

S3KGGS verimlilik eşitliğinden de anlaşılacağı üzere *E*, *T* ve T^2 terimleri pozitif bir etkiye sahip iken, *ET* ve E^2 terimleri negatif bir etkiyle modelde yer edinmişlerdir. Farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığın S3KGGS geri kazanımı üzerine etkisini tanımlayan yukarıdaki fonksiyon eşitliği vasıtasıyla modelin 3D ve 2D grafiksel gösterimi mümkün olmaktadır. Bu fonksiyon eşitliğinin kullanılması ile elde edilen 3D ve 2D grafikleri Şekil 4.26'da verilmiştir.

Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek S3KGGS değeri yaklaşık 45-50 ^{o}C sıcaklık ve 20-240 J/g ultrasound enerji yoğunluğu arasında işlem görmüş siyah havuç posasından elde edilmektedir. Özellikle yüksek sıcaklık ve ılımlı sayılabilecek ultrasound enerji yoğunluğunda elde edilen S3KGGS verimliliği en yüksek olacağı görülmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça S3KGGS verimliliğinin

aşamalı bir şekilde artarken, ultrasound enerji yoğunluğu için bu durum aynı şekilde yaklaşık 300 J/g'ye kadar aşamalı artış şeklinde olacağını model göstermektedir. 300 J/g sonrasında S3KGGS verimliliğinde aşmalı azalmalar olacağı ayrıca görülebilmektedir. Ayrıca modelin ürettiği grafikler, aşırı yüksek ultrasound enerji yoğunluğu uygulamalarında S3KGGS geri kazanımının negatif yönde etkilenebileceğini göstermiştir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklık ve ılımlı ultrasound enerji yoğunluğu değerlerinde siyah havuç posasından S3KGGS verimliliğinin daha yüksek olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.7. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGF İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGF içeriği Çizelge 4.98'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 65.31-74.22 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.98. Termosonikasyon koşullarının S3KGGF üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**S3KGGF (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	69.23±0.36
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	66.91±1.40
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	66.89±0.06
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	69.82±1.69
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	70.13±1.56
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	69.84±0.01
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	67.96±1.44
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	69.50±1.52
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	65.98±1.97
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	71.06±1.94
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	65.31±0.49
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	66.59±0.71
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	69.42±1.36
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	66.46±0.49
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	65.55±1.77
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	70.68±1.57
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	74.22±0.89
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	71.07±0.52
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	67.64±1.70
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	70.42±1.49
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	70.50±0.21

Termosonikasyon uygulaması elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarından Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) koşulları ile işlem gören örnek 65.31 mg/L ile en düşük S3KGGF değerine sahip olurken, Deneme-17 (215.0 J/g, 50 ^{o}C) koşulları ile işlem gören örnek 74.22 mg/L ile en yüksek değere sahip olmuştur. Deneme desenlerine karşılık belirlenen S3KGGF değerlerini matematiksel olarak ifade etmek için farklı matematiksel modeller test edilmiş ve bu modellerin performans çıktıları Çizelge 4.99'da verilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında termosonikasyon ve S3KGGF verimliliği arasındaki ilişkiyi en iyi tanımlayan matematiksel modelin ikinci dereceden model olduğu anlaşılmaktadır. Bu modele ilişkin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9481, 0.9309 ve 0.9018 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ikinci dereceden model için uyum eksikliği testi p=0.5984'lük bir değer ile önemsiz tespit edilmiştir. Kübik modelin R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 yeterince yüksek belirlenmişken *tahmini*-R^2 değeri ikinci dereceden modeldekine göre çok daha düşük hesaplanmıştır. Bu durumlarda uygun model seçilirken *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerine bakılarak her ikisinin en yüksek olduğu model için karar verilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak farklı termosonikasyon koşullarının S3KGGF verimliliği üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.99. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.41	0.6547	0.6163	0.4718	54.88	
2FI	1.42	0.6686	0.6101	0.4785	54.18	
İkinci dereceden	0.60	0.9481	0.9309	0.9018	10.21	*Önerilen*
Kübik	0.64	0.9494	0.9222	0.6783	33.43	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	31.24	6	5.21	13.48	0.0001	
2FI	29.80	5	5.96	15.43	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.75	3	0.25	0.65	0.5984	*Önerilen*
Kübik	0.62	1	0.62	1.61	0.2291	
Saf Hata	4.64	12	0.39			

Siyah havuç ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin ikinci dereceden denklem parametrelerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.100'de verilmiştir.

Çizelge 4.100. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	98.52	5	19.70	54.85	< 0.0001	*Önemli*
E	2.40	1	2.40	6.68	0.0207	
T	65.63	1	65.63	182.69	< 0.0001	
ET	1.44	1	1.44	4.02	0.0634	
E^2	24.63	1	24.63	68.55	< 0.0001	
T^2	0.49	1	0.49	1.36	0.2613	
Kalıntı	5.39	15	0.36			
Uyum Eksikliği	0.75	3	0.25	0.65	0.5984	*Önemsiz*
Saf Hata	4.64	12	0.39			
Düzeltilmiş Toplam	103.90	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	59.00	1	1.27	56.30	61.70
E	0.058	1	6.897*E-3*	0.043	0.072
T	0.15	1	0.062	0.017	0.28
ET	-2.744*E-4*	1	1.369*E-4*	-5.663*E-4*	1.740*E-5*
E^2	-1.083*E-4*	1	1.308*E-5*	-1.362*E-4*	-8.042*E-5*
T^2	1.142*E-3*	1	9.779*E-4*	-9.429*E-4*	3.226*E-3*

İkinci dereceden modelin yüksek düzeyde önem derecesine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). T^2 terimi hariç geriye kalan tüm model terimlerinin istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilmiştir. T^2 teriminin modelin tahminleme gücünü ne düzeyde etkilediğini belirlemek için, terim kaldırılmış ve tekrar istatistiki olarak test edilmiştir. Terimin kaldırılması ile modelin gücünü tanımlayan özelliklerden R^2 (0.9434), *düzeltilmiş*-R^2 (0.9293) ve uyum eksikliği değerleri (p=0.5459) azalmışken *tahmini*-R^2 değerinde (0.9038) çok az bir artış

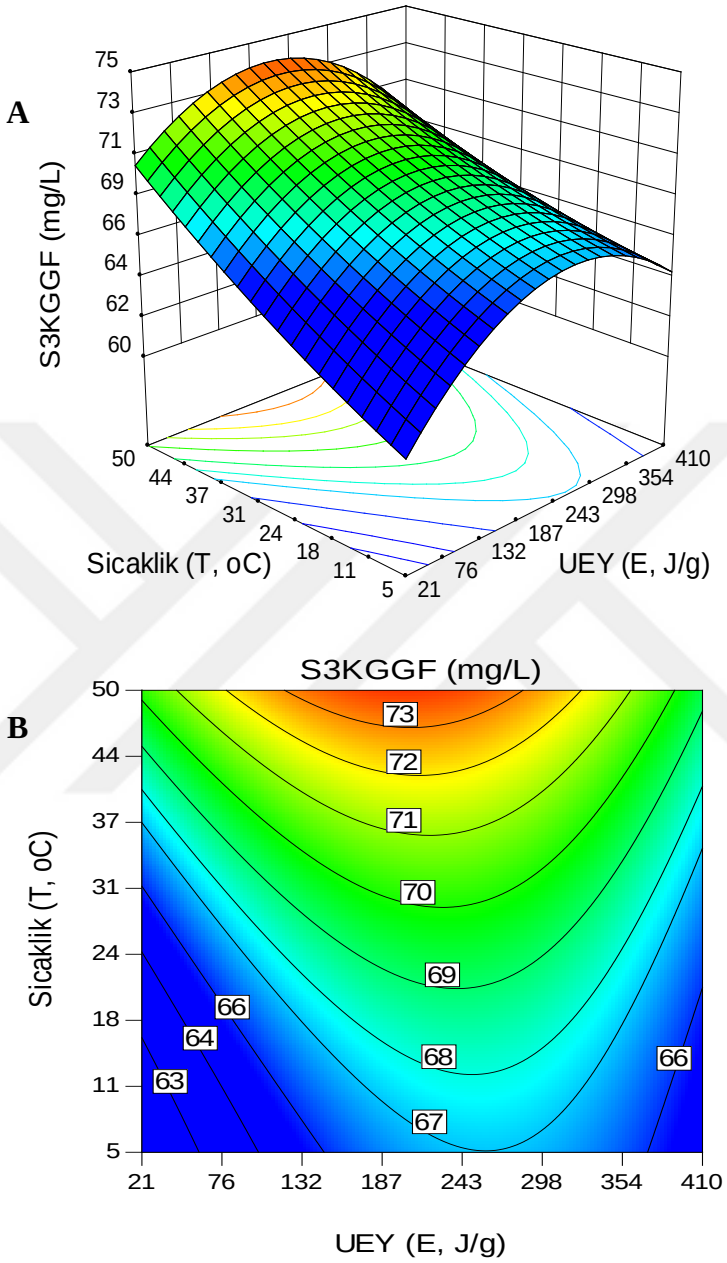
olmuştur. Bu durumda, modelin T^2 terimi önemsiz olmasına rağmen kaldırılmasıyla modelin tahminleme gücünü olumsuz yönde etkilediğinden T^2 teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir.

S3KGGF verimliliğini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte artık modelin fonksiyonel eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin yazılması için terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.101'de verilmiştir. Böylece termosonikasyon uygulamalarının bağımsız değişkenlerine karşılık S3KGGF verimlilik eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S3KGGF\left(mg/L\right) = 58.99733 + 0.057534E + 0.15026T - 0.00027445ET - 0.0001083E^2 + 0.0011416T^2$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere E, T ve T^2 S3KGGF verimliliğine pozitif katkı sunarken ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığın etkileşim terimi (ET) ile E^2 terimi negatif yönde bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla herhangi bir ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değerine karşılık S3KGGF geri kazanımının ne düzeyde olacağı hesaplanabilecektir. Ayrıca söz konusu eşitlik kullanılarak termosonikasyon parametrelerinin S3KGGF'ye etkisi üç ve iki boyutlu grafiklerle ortaya konabilmektedir. Bu grafikler Şekil 4.27'de verilmiştir.

S3KGGF verimliliğine ilişkin 3D grafiği incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak verimliliğin lineer özelliğe benzer bir şekilde artarken ultrasound enerji yoğunluğundaki artışla aşamalı bir değişim olacağı görülmektedir. Ultrasound enerji yoğunluğu yaklaşık 200 J/g düzeyine kadar verimlilik olumlu anlamda etkilenirken bu değerden sonra aşamalı olarak azalma olacağı anlaşılmaktadır. En iyi S3KGGF verimliliği sonuçları 45-50 ^{o}C sıcaklık ve 130-300 J/g ultrasound enerji yoğunluğu aralıklarında elde edilebileceğini model ön görmektedir. En düşük S3KGGF değerleri düşük sıcaklık ve düşük ultrasound enerji yoğunluğunda



Şekil 4.27. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) S3KGGF içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

olacağı ve ayrıca şiddetli ultrasound uygulamalarında verimliliğin göreceli olarak düşük çıkacağı grafiklerden anlaşılmaktadır. Siyah havuç posasında S3KGGF verimliliğini maksimize etmek için en uygun koşulların yüksek sıcaklık ve ılımlı ultrasound enerji yoğunluğu olduğu görülebilmektedir.

4.2.8. Termosonikasyon Uygulamalarının S3KGGK İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGK içeriği Çizelge 4.101'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 30.25-34.03 mg/L arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek S3KGGK içeren Deneme-17 (215.0 J/g, 50 ^{o}C) ekstraktı iken, en düşük S3KG içeriği Deneme-9 (110.5 J/g, 15.4 ^{o}C) ekstraktında tespit edilmiştir.

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.102'de verilmiştir.

Çizelge 4.101. Termosonikasyon koşullarının S3KGGK üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**S3KGGK (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	30.99±0.83
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	30.74±0.07
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	30.30±0.13
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.10±1.24
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.28±0.75
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	30.90±0.35
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	30.84±0.07
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	32.82±0.81
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	30.25±0.71
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	32.76±0.03
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	30.31±0.29
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	30.57±0.42
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	31.29±1.14
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	30.54±0.34
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	30.55±1.16
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	32.26±0.48
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	34.03±1.15
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.49±0.04
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	30.46±0.81
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	31.28±0.41
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	31.66±0.12

Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin S3KGGK verimliliği üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.102. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.53	0.7721	0.7468	0.6371	7.99	
2FI	0.54	0.7742	0.7343	0.6317	8.10	
İkinci dereceden	0.26	0.9547	0.9396	0.9141	1.89	*Önerilen*
Kübik	0.27	0.9567	0.9334	0.7436	5.64	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	4.17	6	0.69	9.82	0.0005	
2FI	4.12	5	0.82	11.66	0.0003	
İkinci Dereceden	0.15	3	0.050	0.70	0.5687	*Önerilen*
Kübik	0.10	1	0.10	1.46	0.2497	
Saf Hata	0.85	12	0.071			

Farklı termosonikasyon koşullarıyla işlem görmüş ekstraktların S3KGGK verimliliğini ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden denklemin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9547, 0.9396 ve 0.9141 olarak hesaplanmıştır. İkinci dereceden denklemin uyum eksikliği testi de p=0.5687 değeri ile önemsiz olarak belirlenmiştir. Böylece ikinci dereceden denklemin sahip olduğu bu istatistiki çıktılarla, farklı termosonikasyon uygulamalarının S3KGGK verimliliği üzerine etkisini en iyi modelleyen denklem olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.103'te siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK verimliliğini tahminlemede kullanılacak ikinci dereceden denklemin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu (p<<0.01) ve model terimlerimden *E* ve *ET* hariç geri kalan terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.103. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	21.01	5	4.20	63.19	< 0.0001	*Önemli*
E	0.14	1	0.14	2.04	0.1742	
T	16.86	1	16.86	253.50	< 0.0001	
ET	0.045	1	0.045	0.68	0.4225	
E^2	0.84	1	0.84	12.63	0.0029	
T^2	2.13	1	2.13	32.08	< 0.0001	
Kalıntı	1.00	15	0.066			
Uyum Eksikliği	0.15	3	0.050	0.70	0.5687	*Önemsiz*
Saf Hata	0.85	12	0.071			
Düzeltilmiş Toplam	22.00	20				

İkinci dereceden modele ilişkin önemsiz terimlerden *E*; E^2 terimi önemli tespit edildiğinden modelden kaldırılması söz konusu değildir. Fakat *ET* teriminin kaldırılması ile model performansının nasıl değişeceğini öğrenmek için modelden kaldırılıp tekrar istatistik analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, artarak sırasıyla; 0.9408 ve 0.9192 olmuş iken R^2 değeri ihmal edilecek düzeyde azalarak 0.9526 değerine sahip olmuştur. Ayrıca modelin uyum eksikliği testinin *p* değeri artarak 0.6149 değerine ulaşmıştır (Çizelge 4.104). Bu sonuçlar göstermektedir ki; *ET* teriminin modelden kaldırılması modelin tahminleme gücünü geliştirmektedir ve bu nedenle kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.104. Siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

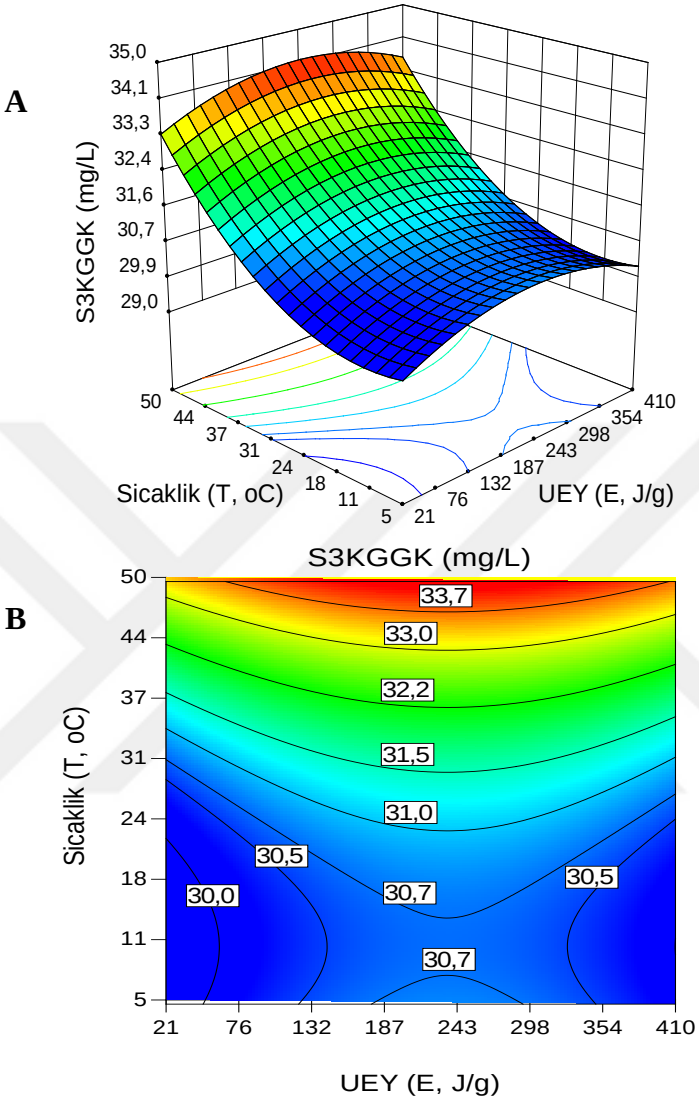
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	20.96	4	5.24	80.42	< 0.0001	*Önemli*
E	0.14	1	0.14	2.08	0.1689	
T	16.86	1	16.86	258.67	< 0.0001	
E^2	0.84	1	0.84	12.89	0.0025	
T^2	2.13	1	2.13	32.73	< 0.0001	
Kalıntı	1.04	16	0.065			
Uyum Eksikliği	0.19	4	0.049	0.69	0.6149	*Önemsiz*
Saf Hata	0.85	12	0.071			
Düzeltilmiş Toplam	22.00	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	29.84	1	0.42	28.96	30.72	
E	9.410*E-3*	1	2.461*E-3*	4.192*E-3*	0.015	
T	-0.053	1	0.023	-0.10	-3.368*E-3*	
E^2	-2.000*E-5*	1	5.571*E-6*	-3.181*E-5*	-8.186*E-6*	
T^2	2.383*E-3*	1	4.165*E-4*	1.500*E-3*	3.266*E-3*	

Farklı termosonikasyon uygulamaları için S3KGGK verimliliğini ifade etmede kullanılacak olan terimi azaltılmış ikinci dereceden denklemin terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.104'te verilmiştir. Bu katsayılardan anlaşılacağı üzere, E ve T^2 terimleri S3KGGK verimliliğine pozitif etki sağlarken, T ve E^2 terimleri negatif etkiye neden olmaktadır. S3KGGK verimliliğinin değişimini ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık cinsinden ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$S3KGGK\left(mg/L\right)=29.83936+0.0094097E-0.053006T-0.000019997E^{2}$$
$$-0.0023830T^{2}$$

Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak S3KGGK değerlerindeki değişimi gösteren 3D ve 2D grafikleri elde edilmiştir. Buna göre, siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK değerlerine ilişkin 3D ve 2D grafikleri Şekil 4.28'de verilmiştir.

S3KGGK verimliliğine ilişkin 3D ve 2D grafikleri göstermiştir ki, en yüksek S3KGGK içeriği elde etmek için *E* ve *T* aralıklarının sırasıyla, 75-400 J/g ve 45-50 ^{o}C olması gerektiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artışına bağlı olarak siyah havuç posasından S3KGGK geri kazanımının aşamalı olarak artacağı görülmektedir. Aynı durum ultrasound enerji yoğunluğu için de geçerlidir. Ultrasound enerji yoğunluğundaki artışa bağlı olarak S3KGGK verimliliği yaklaşık 200 J/g'ye kadar kademeli olarak artarken bu değerden sonra kademeli olarak S3KG verimliliğinde azalış olacağını model öngörmektedir. Düşük ve şiddetli ultrasound enerji yoğunluğunda S3KGGK değerlerinde görece azalmalar olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle düşük sıcaklığa eşlik eden düşük ultrasound enerji yoğunluğu koşullarında S3KGGK değerleri en az olacağı görülmektedir. Sonuç olarak model siyah havuç posasından termosonikasyon uygulamaları ile S3KGGK verimliliğini arttırmak için aşırı düşük sıcaklıklar ile düşük veya yüksek ultrasound enerji yoğunluğu uygulamalarından kaçınılması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.28. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) S3KGGK içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

İki boyutlu (2D) grafik üzerinde bulunan çizgiler, sabit bir S3KGGK değerinde verimlilik elde etmek için sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğunun nasıl değişeceğini tanımlamaktadır. Bir başka deyişle bu çizgiler yardımı ile aynı cevabı (veya verimliliği) elde etmede kullanılacak termosonikasyon koşullarının değişim aralığı belirlenebilmektedir. Örneğin en yüksek verimliliğin gösterildiği 33.7 mg/L S3KGGK geri kazanımı için sıcaklık aralığı 48-50 ^{o}C iken ultrasound enerji yoğunluğu oldukça geniş olup 75-400 J/g aralığına sahiptir. Bu bilgiler ışığında siyah havuç posasına aşırı uygulamalardan kaçınılmış olacak ve ayrıca proses gereksiz yere uzatılmadan işletme imkanları optimum düzeyde kullanılmış olacaktır.

4.2.9. Termosonikasyon Uygulamalarının TMA İçeriği Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TMA içeriği Çizelge 4.105'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 164.81-186.87 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.105. Termosonikasyon koşullarının TMA üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**TMA (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	178.40±3.35
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	164.81±2.43
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	168.70±5.91
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	183.39±0.28
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	178.74±2.74
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	182.15±5.12
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	170.45±5.25
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	181.66±1.86
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	166.12±3.38
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	185.64±3.27
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	163.21±4.72
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	167.27±2.10
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	177.13±2.86
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	166.22±3.20
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	169.48±3.05
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	183.62±4.82
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	186.87±5.03
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	181.09±3.71
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	170.80±2.50
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	176.82±3.65
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	182.17±4.47

Elde edilen bulgulara göre TMA değeri en yüksek olan Deneme-17 (215 J/g, 50 °C) olmuş iken, en düşük TMA değeri Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 °C) olmuştur. Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki, sıcaklık ve enerji yoğunluğu değişiminin TMA geri kazanımı üzerine önemli etki ettiğidir.

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.106'da verilmiştir. Çizelge 4.106'nın sonuçları

yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin TMA üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.106. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	4.51	0.6899	0.6555	0.5346	548.49	
2FI	4.64	0.6900	0.6353	0.5268	557.65	
İkinci dereceden	2.16	0.9408	0.9210	0.8820	139.01	*Önerilen*
Kübik	2.25	0.9442	0.9141	0.5550	524.47	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	310.34	6	51.72	11.27	0.0002	
2FI	310.31	5	62.06	13.53	0.0001	
İkinci Dereceden	14.73	3	4.91	1.07	0.3983	*Önerilen*
Kübik	10.75	1	10.75	2.34	0.1519	
Saf Hata	55.06	12	4.59			

TMA değerlerine ilişkin önerilen ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9408, 0.9210 ve 0.8820 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir istatistiki test olan uyum eksikliği testi de önemsiz çıkmıştır (p=0.3983). Tahmini güçlü bir model elde etmek için korelasyon katsayıları mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Fakat bir modelin tahminlemede kullanılabilmesi için uyum eksikliği testinden geçmesi de gerekmektedir. Bir modelin uyum eksikliği testinden geçmesinin koşulu, testin istatistiki olarak önemsiz bulunmasıdır. Bu doğrultuda, farklı E ve T değerlerine karşılık gelen TMA değerlerini tahminleme konusunda en uygun modelin ikinci dereceden matematiksel modelin olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.107'de proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının, TMA değerleri için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden matematiksel modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). İkinci dereceden modelin terimlerinden *E*, *T*, E^2 ve T^2 önemli bulunmuşken ($p<0.1$), *ET* ve T^2 terimlerinin TMA değişimini açıklamada önemli olmadığı belirlenmiştir ($p>0.1$). Modelin gücünü arttırmak için önemsiz model terimlerinin ($p>0.1$), *p* değeri en büyük olandan başlamak koşulu ile kaldırılması tavsiye edilmektedir. Fakat burada bir diğer önemli husus, modelin önemsiz terim/terimleri kaldırıldıktan sonra korelasyon katsayılarında ve uyum eksikliği testinde iyileşme olmasıdır. Eğer bahsi geçen unsurlar negatif anlamda etkileniyorsa terim/terimler modelden kaldırılmamalıdır.

Çizelge 4.107. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	1108.73	5	221.75	47.66	< 0.0001	*Önemli*
E	21.90	1	21.90	4.71	0.0465	
T	791.22	1	791.22	170.04	< 0.0001	
ET	0.031	1	0.031	6.719*E-3*	0.9358	
E^2	294.73	1	294.73	63.34	< 0.0001	
T^2	13.68	1	13.68	2.94	0.1070	
Kalıntı	69.80	15	4.65			
Uyum Eksikliği	14.73	3	4.91	1.07	0.3983	*Önemsiz*
Saf Hata	55.06	12	4.59			
Düzeltilmiş Toplam	1178.52	20				

Farklı *T* ve *E* değerlerinin TMA üzerine etkisini açıklayan ikinci dereceden matematik modelden ilk olarak *ET* terimi çıkartılıp tekrar istatistiki teste tabi

tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.108'de verilmiştir. Modelden *ET* teriminin çıkarılmasıyla T^2 teriminin *p*-değeri azalıp 0.1'den küçük olmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde düzeltilmiş-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, artarak sırasıyla; 0.9259 ve 0.8910 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak *ET* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri 0.3983'den 0.5455'ye artması modelin gücünün arttığını göstermektedir. *ET* teriminin ikinci derece modelden çıkarılmasıyla elde edilen ANOVA çıktıları Çizelge 4.108'de verilmiş olup kalan tüm model terimlerinin (*E, T,* E^2 ve T^2) önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.108. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	*F* Değeri	*P* Değeri	Yorum
Model	1108.70	4	277.17	63.51	< 0.0001	*Önemli*
E	21.90	1	21.90	5.02	0.0396	
T	791.22	1	791.22	181.30	< 0.0001	
E^2	294.73	1	294.73	67.53	< 0.0001	
T^2	13.68	1	13.68	3.14	0.0957	
Kalıntı	69.83	16	4.36			
Uyum Eksikliği	14.76	4	3.69	0.80	0.5455	*Önemsiz*
Saf Hata	55.06	12	4.59			
Düzeltilmiş Toplam	1178.52	20				

Model Eşitliği

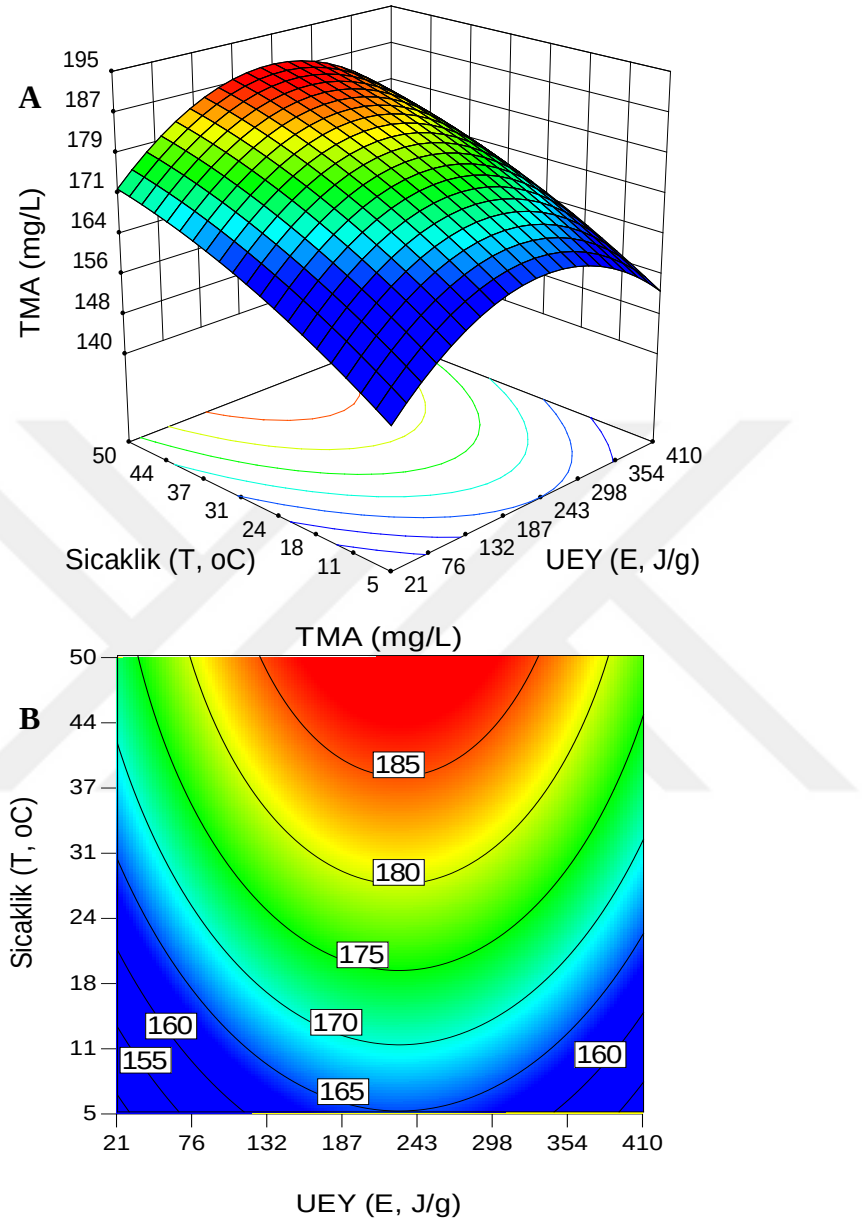
Faktör	Katsayı	SD	Standart Hata	95% GA Düşük	95% GA Yüksek
Sabit	141.14	1	3.40	133.93	148.34
E	0.17	1	0.020	0.13	0.21
T	0.87	1	0.19	0.46	1.27
E^2	-3.747*E-4*	1	4.560*E-5*	-4.713*E-4*	-2.780*E-4*
T^2	-6.036*E-3*	1	3.409*E-3*	-0.013	1.193*E-3*

TMA değişiminin *E* ve *T* ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanması gerekmektedir. TMA modelinin terimleri için bu hesap yapıldığında belirlenen *E*, *T*, E^2 ve T^2 için terim katsayıları Çizelge 4.108'de verilmiştir. Böylece, farklı sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğuna karşılık gelen TMA içeriklerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olacaktır (R^2 = 0.941):

$$TMA(mg/L) = 141.13931 + 0.17143E + 0.86668T - 0.00037465E^2 - 0.0060340T^2$$

Azaltılmış ikinci derece matematiksel model eşitliğinden anlaşılacağı üzere *E* ve *T* terimleri ekstraktların TMA içerikleri için pozitif katkı sunarken, E^2 ve T^2 negatif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile TMA içeriği, sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren 3D ve 2D grafikler elde edilebilmektedir.

Elde edilen matematiksel eşitlikteki bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken olan TMA içeriği ile ilişkisi 3D ve 2D olarak Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek TMA içeriği elde etmek için *E* ve *T* aralıklarının sırasıyla, 100-350 J/g ve 40-50 ^oC olacağıdır. Sıcaklığın artışına bağlı olarak TMA değerlerinde önemli artışlar olacağı görülmektedir. Bunun en önemli nedenleri sıcaklığın çözünürlüğü arttırması ve kütle transferini iyileştirmesi olarak açıklanabilir. Düşük ve şiddetli ultrasound enerji yoğunluğunda TMA değerlerinde görece azalmalar olduğu anlaşılmaktadır. TMA verimliliği açısından bakıldığında, ultrasound enerji yoğunluğu için en uygun değerin yaklaşık 230 J/g'dır. Sonuç olarak siyah havuç posasından termosonikasyon uygulamaları ile TMA verimliliğini arttırmak için aşırı düşük sıcaklıklar ile düşük veya yüksek ultrasound enerji yoğunluğundan kaçınılması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.29. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) TMA içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.10. Termosonikasyon Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içeriği Çizelge 4.109'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 425.02-484.17 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.109. Termosonikasyon koşullarının TF üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**TF (mg/L)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	468.77±4.95
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	425.02±4.05
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	450.76±8.56
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	453.02±9.26
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	459.30±9.93
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	466.81±9.42
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	446.49±6.82
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	473.07±13.85
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	435.91±12.80
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	484.17±8.40
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	443.26±8.40
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	436.75±9.81
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	460.81±12.11
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	474.07±9.50
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	439.62±5.85
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	471.66±11.60
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	468.00±14.85
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	460.55±13.25
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	454.70±9.65
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	464.37±6.99
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	468.29±4.47

Toplam fenolik madde içeriği en yüksek Deneme-10 (319.6 J/g, 39.6 ^{o}C) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-2 (215 J/g, 5 ^{o}C) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel toplam fenolik madde sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.110'da verilmiştir.

Çizelge 4.110. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin, model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	6.96	0.8110	0.7900	0.7462	1169.54	
2FI	7.07	0.8159	0.7834	0.7382	1206.31	
İkinci dereceden	4.05	0.9465	0.9286	0.8982	469.25	*Önerilen*
Kübik	4.35	0.9466	0.9178	0.6052	1819.34	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	660.09	6	110.02	6.26	0.0035	
2FI	637.83	5	127.57	7.26	0.0024	
İkinci Dereceden	35.88	3	11.96	0.68	0.5804	*Önerilen*
Kübik	35.45	1	35.45	2.02	0.1808	
Saf Hata	210.75	12	17.56			

Çizelge 4.110'dan anlaşılacağı üzere, lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu modellerden, ikinci dereceden olanı sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9465, 0.9286 ve 0.8982 olarak hesaplanmıştır. İkinci dereceden matematiksel modelin bu değerleri diğer modellere kıyasla daha yüksek olduğundan, siyah havuç posası fenoliklerinin farklı ultrasound enerji

yoğunluğu ve sıcaklık uygulamalarıyla ekstraksiyonunu en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.111'de proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının, toplam fenolik değerleri için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ikinci dereceden regrasyon modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). İkinci dereceden modelin terimlerinden *E, T,* E^2 ve T^2 önemli bulunmuşken ($p<0.1$), *ET* teriminin toplam fenolik değişimini açıklamada önemli olmadığı belirlenmiştir ($p>0.1$). Ayrıca, *ET* teriminin önemsiz olması, toplam fenolik eldesinde, *T* ve *E* arasında karşılıklı etkileşimin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.111. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	4361.58	5	872.32	53.05	< 0.0001	*Önemli*
E	1237.31	1	1237.31	75.25	< 0.0001	
T	2500.06	1	2500.06	152.05	< 0.0001	
ET	22.27	1	22.27	1.35	0.2627	
E^2	92.34	1	92.34	5.62	0.0316	
T^2	591.53	1	591.53	35.98	< 0.0001	
Kalıntı	246.64	15	16.44			
Uyum Eksikliği	35.88	3	11.96	0.68	0.5804	*Önemsiz*
Saf Hata	210.75	12	17.56			
Düzeltilmiş Toplam	4608.22	20				

Matematiksel modellere ilişkin önemsiz terimlerin kaldırılması modelin tahmin gücünü arttırdığı müddetçe uygun görülmektedir. *Design-Expert* programı

böylesi durumlarda, *p* değeri ≥ 0.1 olan model terimlerinin kaldırılabileceğini ifade etmektedir. Bu nedenle farklı *T* ve *E* değerlerinin toplam fenolik verimi üzerine etkisinin modellendiği bu çalışmada karşılıklı etkileşim terimi (*ET*) modelden çıkarılıp tekrar istatistiki analize tabi tutulmuştur (Çizelge 4.112). Elde edilen sonuçlar neticesinde R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9416, 0.9287 ve 0.9042 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 ihmal edilebilir düzeyde azalmışken, *tahmini*-R^2 değeri artarak 0.9042 değerine sahip olmuştur. Sonuç olarak *ET* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

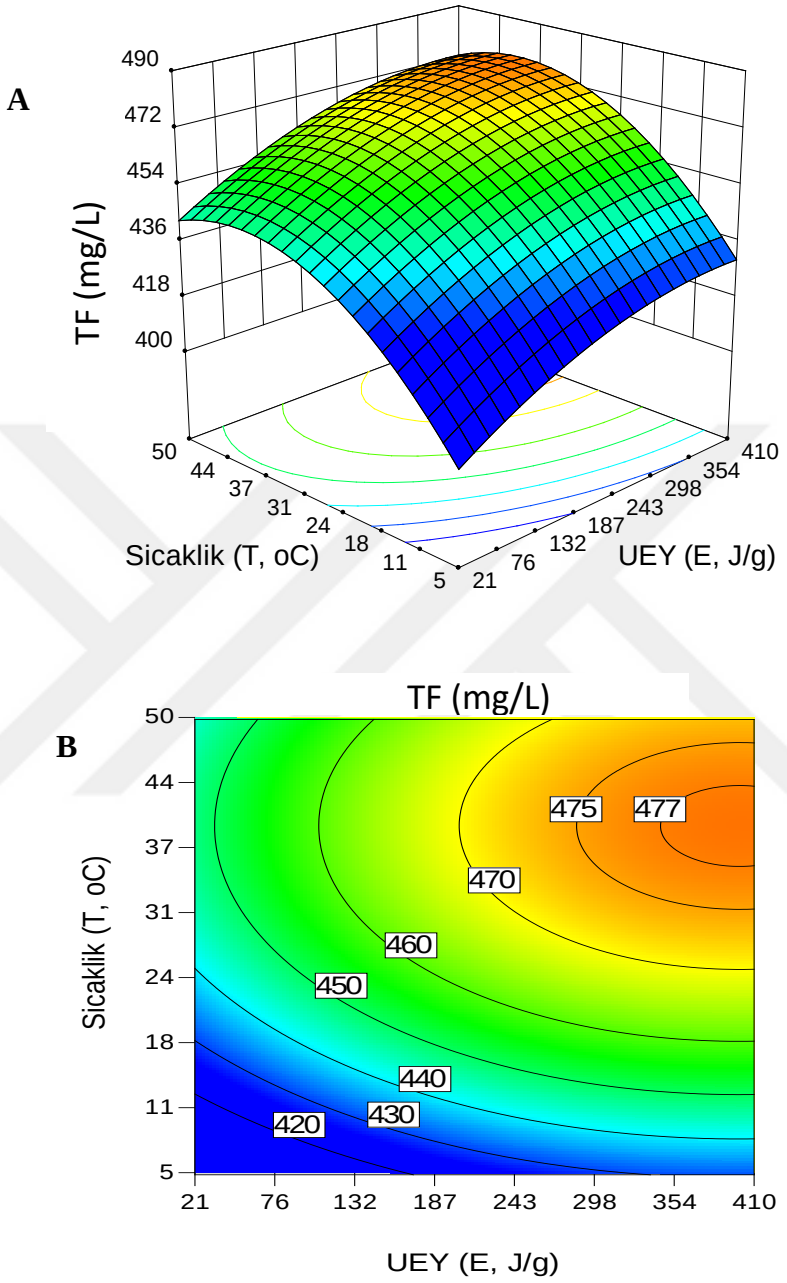
Çizelge 4.112. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının TF değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	4339.31	4	1084.83	64.55	< 0.0001	*Önemli*
E	1237.31	1	1237.31	73.62	< 0.0001	
T	2500.06	1	2500.06	148.76	< 0.0001	
E^2	92.34	1	92.34	5.49	0.0323	
T^2	591.53	1	591.53	35.20	< 0.0001	
Kalıntı	268.90	16	16.81			
Uyum Eksikliği	58.15	4	14.54	0.83	0.5325	*Önemsiz*
Saf Hata	210.75	12	17.56			
Düzeltilmiş Toplam	4608.22	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	382.20	1	6.67	368.06	396.34	
E	0.17	1	0.040	0.084	0.25	
T	3.13	1	0.38	2.34	3.93	
E^2	-2.099*E-4*	1	8.947*E-5*	-3.995*E-4*	-2.018*E-5*	
T^2	-0.040	1	6.690*E-3*	-0.054	-0.026	

ET teriminin ikinci derece modelden çıkarılmasıyla elde edilen ANOVA çıktılarına göre; kalan tüm model terimlerinin (*E, T,* E^2 ve T^2) önemli olduğu belirlenmiştir. Toplam fenolik değişiminin *E* ve *T* ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanması gerekmektedir. Elde edilen ekstraktların toplam fenolik değerleri için bu hesap yapıldığında belirlenen *E, T,* E^2 ve T^2 için terim katsayıları Çizelge 4.112'de verilmiştir. Böylece, farklı sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğuna karşılık gelen toplam fenolik içeriklerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olacaktır (R^2 = 0.942):

$$TF\left(mg/L\right) = 382.20333 + 0.1676E + 3.1334T - 0.00020986E^2 - 0.039686T^2$$

Azaltılmış ikinci derece matematiksel model eşitliğinden anlaşılacağı üzere *E* ve *T* terimleri ekstraktların toplam fenolik içeriklerine pozitif katkı sunarken, E^2 ve T^2 negatif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile toplam fenolik içeriği, sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren üç (3D) ve iki boyutlu (2D) grafikler elde edilebilmektedir. Elde edilen matematiksel eşitlikteki bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken olan toplan fenolik içeriği ile ilişkisi 3D ve 2D olarak Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en yüksek toplam fenolik değeri 35-45 ^oC sıcaklık ve 300-420 J/g ultrasound enerji yoğunluğunda işlem görmüş siyah havuç posasından elde edilmektedir. Özellikle düşük sıcaklık ve ultrasound enerji yoğunluğunda elde edilecek olan toplam fenolik verimliliği en düşük olmaktadır. Sıcaklık değeri arttıkça toplam fenolik madde verimliliğinin arttığı ve bu artışın yaklaşık 40 ^oC sıcaklıkta doygunluğa ulaştıktan sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Benzer durum UEY içinde geçerli olup, yaklaşık 300 J/g değerinden sonra toplam fenolik verimliliğinin azalmaya başladığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklık ve UEY değerlerinde siyah havuç posasından toplam fenolik verimliliğinin, ılımlı



Şekil 4.30. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) toplam fenolik içerikleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi

işlem koşullarına (sıcaklık ve UEY) göre daha yüksek olacağı anlaşılmaktadır.

4.2.11. Termosonikasyon Uygulamalarının AA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların AA değerleri Çizelge 4.113'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları % 64.50-79.20 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.113. Termosonikasyon koşullarının AA üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**AA (%)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	69.22
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	64.50
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	67.25
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	73.29
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	68.36
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	66.12
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	66.38
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	75.34
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	73.28
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	70.48
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	79.20
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	72.20
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	67.03
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	76.30
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	71.41
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	72.70
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	69.12
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	71.91
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	64.72
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	67.71
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	65.37

Siyah havuç ekstraktlarının farklı deneme desenleri için elde edilen antioksidan aktivite değerlerinin en düşüğü Deneme-2 (215.0 J/g, 5^{o}C) koşullarında tespit edilmiş iken en yükseği Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5^{o}C) koşulları için belirlenmiştir. Çalışma için belirlenen deneme desenlerinin antioksidan aktivite verileri matematiksel modeller için test edilmiş ve istatistiki çıktıları Çizelge 114'te verilmiştir. Farklı matematiksel modellerin performansını tanımlayan ölçütler değerlendirildiğinde en uygun modelin ikinci dereceden matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır. Söz konusu modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sonuçları sırasıyla; 0.8751, 0.8334 ve 0.7810 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonuçları kıyaslandığında en uygun çıktılarda ikinci dereceden matematiksel model için belirlenmiştir (p=0.8885). Sonuç olarak farklı termosonikasyon uygulamaları neticesinde elde edilen siyah havuç ekstraktlarının antioksidan aktivite değerlerindeki değişimi matematiksel olarak ifade etmede kullanılacak olan modelin ikinci dereceden olmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.114. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	3.89	0.1634	0.0704	-0.2446	405.33	
2FI	3.65	0.3047	0.1820	-0.0804	351.85	
İkinci dereceden	1.65	0.8751	0.8334	0.7810	71.31	*Önerilen*
Kübik	1.75	0.8771	0.8109	0.6085	127.49	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	233.80	6	38.97	12.09	0.0002	
2FI	187.77	5	37.55	11.65	0.0003	
İkinci Dereceden	2.02	3	0.67	0.21	0.8885	*Önerilen*
Kübik	1.35	1	1.35	0.42	0.5290	
Saf Hata	38.67	12	3.22			

Antioksidan aktivite değişimlerini ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden matematiksel modelin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar Çizelge 4.115'te verilmiştir. Modelin önem derecesinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir ($p<<0.01$). İkinci dereceden modeli oluşturan terimlerden T^2 hariç geriye kalanların tamamı önemli bulunmuştur ($p<0.1$). T^2 terimi modelden kaldırıldığında model performans çıktılarının nasıl bir değişime uğrayacağı belirlenmelidir. Bu değişim modelin tahminleme gücüne olumlu katkı sağlarsa T^2 terimi modelden kaldırılmalıdır.

Çizelge 4.115. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	285.00	5	57.00	21.02	< 0.0001	*Önemli*
E	19.03	1	19.03	7.02	0.0182	
T	34.19	1	34.19	12.61	0.0029	
ET	46.02	1	46.02	16.97	0.0009	
E^2	171.41	1	171.41	63.20	< 0.0001	
T^2	0.023	1	0.023	8.482*E-3*	0.9278	
Kalıntı	40.68	15	2.71			
Uyum Eksikliği	2.02	3	0.67	0.21	0.8885	*Önemsiz*
Saf Hata	38.67	12	3.22			
Düzeltilmiş Toplam	325.68	20				

İkinci dereceden modelin T^2 terimi kaldırılarak tekrar istatistiki analize tabi tutulmuştur. İndirgenmiş model için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.116'da verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere söz konusu terimin modelden kaldırılması ile model ve terimlerinin önem dereceleri artmıştır. Terimi azaltılmış modelin R^2 değeri anlamlı bir değişime uğramadan 0.8750 olarak hesaplanmış

iken, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sonuçları artarak sırasıyla; 0.8438 ve 0.7917 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra uyum eksikliği test sonucunun *p*-değeri 0.9555 değerine kadar artmıştır. Bütün bu sonuçlar T^2 teriminin modelden kaldırılması ile modelin tahmin gücünün artacağını işaret ettiğinden, T^2 teriminin ikinci dereceden matematiksel modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.116. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	284.97	4	71.24	28.00	< 0.0001	*Önemli*
E	19.03	1	19.03	7.48	0.0147	
T	34.19	1	34.19	13.44	0.0021	
ET	46.02	1	46.02	18.09	0.0006	
E^2	185.74	1	185.74	73.00	< 0.0001	
Kalıntı	40.71	16	2.54			
Uyum Eksikliği	2.04	4	0.51	0.16	0.9555	*Önemsiz*
Saf Hata	38.67	12	3.22			
Düzeltilmiş Toplam	325.68	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	88.69	1	2.74	82.88	94.51
E	-0.18	1	0.018	-0.21	-0.14
T	-0.22	1	0.084	-0.40	-0.044
ET	1.550*E-3*	1	3.644*E-4*	7.773*E-4*	2.322*E-3*
E^2	2.866*E-4*	1	3.354*E-5*	2.155*E-4*	3.577*E-4*

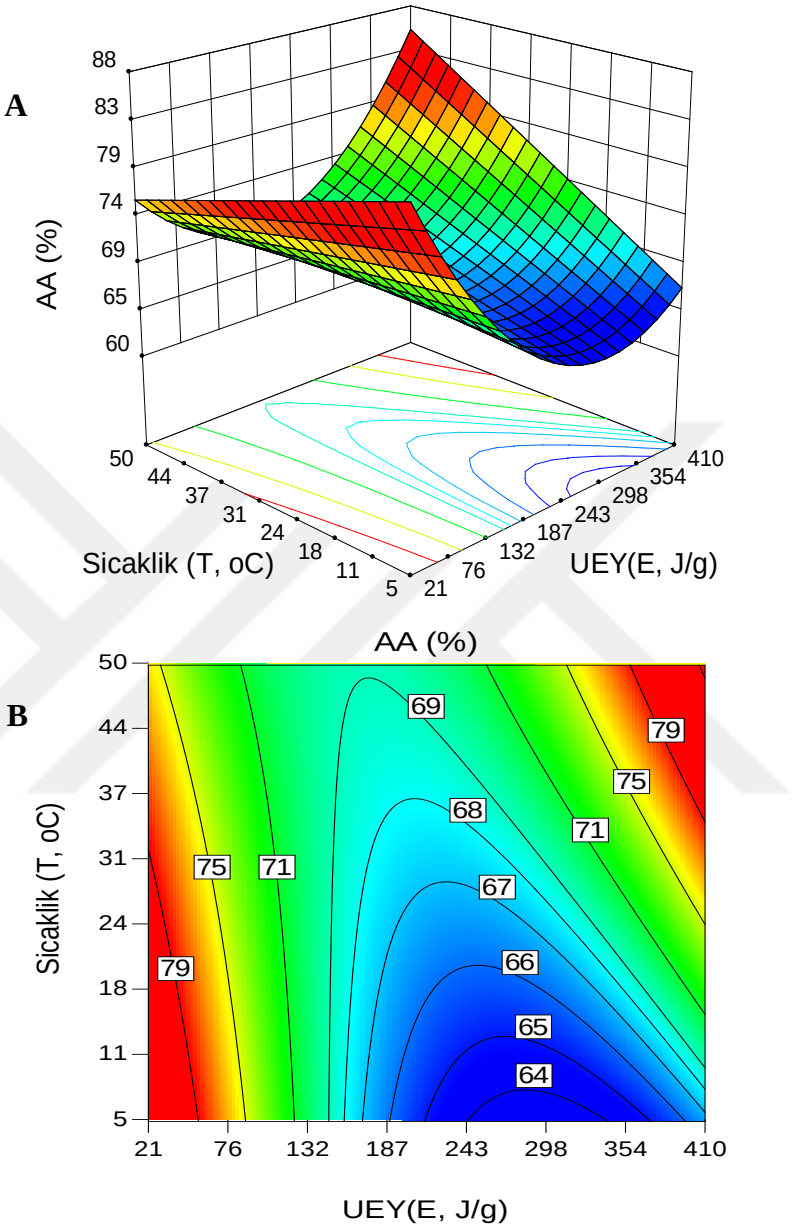
Siyah havuç posasının farklı termosonikasyon koşullarında işlenmesi ile elde edilecek ekstraktların antioksidan aktivite değerlerini tahminlemede

kullanılacak terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin terim katsayıları Çizelge 4.116'da verilmiştir. Böylece aşağıda verilmiş olan matematiksel eşitlik elde edilmiş olur:

$$AA(\%) = 88.69266 - 0.17548E - 0.22210T + 0.0015498ET + 0.00028661E^2$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere *E* ve *T* terimleri antioksidan aktiviteye negatif yönde etki sağlarken, *ET* ve E^2 terimleri pozitif yönde katkı sağladıkları görülmektedir. Bu eşitlik yardımı herhangi bir ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak işlenmiş siyah havuç posası ekstraktının antioksidan aktivite değeri hesaplanabilecektir. Ayrıca termosonikasyon koşullarının antioksidan aktivite üzerine etkisini daha iyi anlaşılmasını sağlayan üç (3D) ve iki (2D) boyutlu grafiklerin oluşturulmasında da kullanılabilecektir. Model eşitliği yardımı ile elde edilen 3D ve 2D grafikleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

AA değerinin sabit bir ultrasound enerji yoğunluğu değerinde artan sıcaklıkla lineere yakın bir eğimle azalacağı, sıcaklığın düşük ve sabit olup enerji yoğunluğunun arttığı koşullarda da AA değerinin aşamalı bir şekilde azalacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Fakat sıcaklığın yüksek olup sabitlendiği durumlarda artan enerji yoğunluğu ile birlikte belirli bir noktaya kadar AA değerinin aşamalı azalıp daha sonrasında ise tekrar aşamalı olarak önemli düzeyde artacaktır. En yüksek AA değerlerine sahip siyah havuç posası ekstraktlarının 20-75 J/g enerji yoğunluğu ve 5-40 ^{o}C aralığı ile 350-410 J/g enerji yoğunluğu ve 35-50 ^{o}C aralığında elde edileceği model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Buna karşın en düşük AA değerleri 190-350 J/g enerji yoğunluğu ve 5-10 ^{o}C sıcaklıkta işlem görecek siyah havuç posası ekstraktları için tespit edilecektir.



Şekil 4.31. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) AA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (b) grafiksel gösterimi

4.2.12. Termosonikasyon Uygulamalarının L* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TKM değerleri Çizelge 4.117'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 17.62-21.48 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.117. Termosonikasyon koşullarının L* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**L***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	18.76±0.12
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	19.28±0.68
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	20.25±0.20
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	18.83±0.30
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	18.83±0.19
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	19.04±0.39
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	19.55±0.14
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	18.59±0.07
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	19.31±0.08
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	18.09±0.25
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	21.48±0.15
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	19.67±0.11
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	18.77±0.01
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	20.79±0.19
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	19.41±0.25
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	17.91±0.08
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	17.62±0.16
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	18.680.10
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	19.96±0.66
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	18.36±0.18
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	18.81±0.43

Siyah havuç posasına uygulanan termosonikasyon desenlerinden deneme-17 (215.0 J/g, 50.0 ^{o}C) en düşük L* değerine (17.62) sahip olurken, en yüksek L* değeri (21.48) deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) için tespit edilmiştir. Deneme desenlerinin uygulanması ile elde edilen ekstraktların L* değerleri matematik modelleri için test edilmiş ve istatistiki bulgular Çizelge 4.118'de verilmiştir. Çizelge 4.118'den de anlaşılacağı üzere lineer, 2FI, ikinci dereceden ve kübik modellerden en uygun sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için tespit edilmiştir. İkinci dereceden modelin önemli performans kriterlerinden R^2,*düzeltilmiş-*R^2 ve *tahmini-*R^2 değerleri sırasıyla, 0.9199, 0.8932 ve 0.8042 olarak hesaplanmıştır. Tahminleme çalışmalarında kullanılacak olan bir modelin uyum eksikliği test sonucu önemsiz olmalıdır. Farklı termosonikasyon uygulamalarının L* değerleri cevabının uyum eksikliği test sonucu p=0.0956 ile önemsiz belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda termosonikasyon koşullarına göre L* değerlerini en iyi ifade edecek olan modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.118. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	***R*^{2}**	**Düzeltilmiş *R*^{2}**	**Tahmini *R*^{2}**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.80	0.3329	0.2588	-0.0667	18.50	
2FI	0.80	0.3796	0.2702	-0.0146	17.60	
İkinci dereceden	0.30	0.9199	0.8932	0.8042	3.40	*Önerilen*
Kübik	0.30	0.9322	0.8957	0.1242	15.19	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	10.74	6	1.79	25.73	< 0.0001	
2FI	9.92	5	1.98	28.54	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.56	3	0.19	2.66	0.0956	*Önerilen*
Kübik	0.34	1	0.34	4.91	0.0468	
Saf Hata	0.83	12	0.070			

L* değerleri için matematiksel modelin tipi belirlendikten sonra bu modele ve terimlerine ilişkin ayrıntılı *ANOVA* tablosu Çizelge 4.119'da verilmiştir. İkinci dereceden modelin önem derecesinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (p<0.0001). İkinci dereceden matematiksel modelin E ve T^2 terimleri hariç geri kalan terimler önemli tespit edilmiştir (p<0.1). ET ve E^2 terimleri önemli tespit edildiğinden E teriminin modelden kaldırılması söz konusu olamazken, T^2 teriminin modelden kaldırılıp modelin istatistiki analizi tekrar yapılmalıdır.

T^2 teriminin modelden kaldırılması ile R^2 0.9199'dan 0.9082'ye, ve *düzeltilmiş*-R^2 0.8932'den 0.8852'ye düşerken, *tahmini*-R^2 0.8042'den 0.8217'ye yükselmiştir. Ayrıca uyum eksikliği testinin p-değeri 0.0956'dan 0.0799'a azalmıştır. Elde edilen model performans sonuçlarında *tahmini*-R^2 değerinden başka iyileşme olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak T^2 teriminin modelden kaldırılmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.119. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

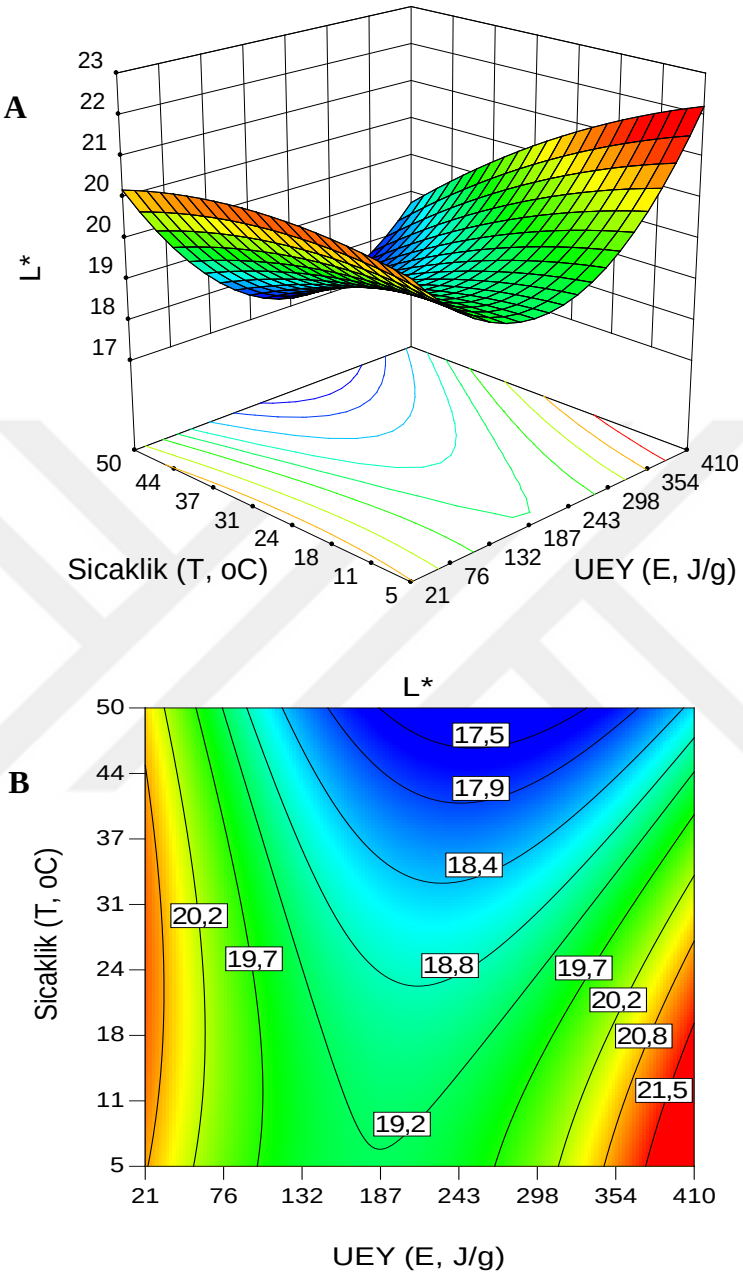
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	15.95	5	3.19	34.45	< 0.0001	*Önemli*
E	0.15	1	0.15	1.59	0.2267	
T	5.63	1	5.63	60.74	< 0.0001	
ET	0.81	1	0.81	8.75	0.0098	
E^2	7.82	1	7.82	84.47	< 0.0001	
T^2	0.20	1	0.20	2.19	0.1598	
Kalıntı	1.39	15	0.093			
Uyum Eksikliği	0.56	3	0.19	2.66	0.0956	*Önemsiz*
Saf Hata	0.83	12	0.070			
Düzeltilmiş Toplam	17.34	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	21.11	1	0.64	19.74	22.48
E	-0.021	1	3.502*E-3*	-0.029	-0.014
T	0.040	1	0.032	-0.028	0.11
ET	-2.057*E-4*	1	6.953*E-5*	-3.539*E-4*	-5.748*E-5*
E^2	6.105*E-5*	1	6.642*E-6*	4.689*E-5*	7.521*E-5*
T^2	-7.346*E-4*	1	4.966*E-4*	-1.793*E-3*	3.239*E-4*

L* değerlerine ilişkin ikinci dereceden modelin terimlerine de karar verilmesiyle birlikte modelin terim katsayıları hesaplanmıştır (Çizelge 4.119). Terim katsayılarının model terimleriyle yazılmasıyla, ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık bağımsız değişkenlerine karşılık gelen L* değerlerini ifade eden aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$L^* = 21.11161 - 0.021444E + 0.039534T - 0.00020568ET + 0.000061048E^2 - 0.00073459T^2$$

Söz konusu eşitlikteki *E*, *ET* ve T^2 terimleri L* değeri için negatif etkiye sahip iken *T* ve E^2 terimleri pozitif etkiye sahiptir. Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla farklı termosonikasyon koşullarının L* değeri üzerine etkisi üç boyutlu ve iki boyutlu grafiklerle betimlenebilmektedir. Şekil 4.32'de L* değerinin termosonikasyon koşullarına ilişkin 3D ve 2D grafikleri sunulmuştur. L* değerinin düşük ultrasound enerji yoğunluğu (~20 J/g) ve 5-45 ^oC sıcaklık arasında ile 5-20 ^oC arasındaki şiddetli ultrasound enerji yoğunluğunda en yüksek değerler alacağı anlaşılmaktadır. L* değerinin en düşük değerleri ise 40-50 ^oC ve 150-350 J/g arasındaki termosonikasyon uygulamalarında elde edileceği model tarafından öngörülmektedir. Sabit bir sıcaklıkta L* değerinin öncelikle aşamalı bir şekilde ~200 J/g'ye kadar azaldığı bu değerden sonra ise aşamalı bir şekilde artışa geçtiği görülmektedir. Düşük ultrasound enerji yoğunluğundaki şiddetli olmayan sıcaklıklar ile düşük sıcaklıktaki şiddetli ultrasound enerji yoğunluğu uygulamalarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktlarının görece olarak L* değerlerinin yüksek olacağı anlaşılmaktadır. Bu koşullar altında işlem görmüş posadan elde edilen ekstraktların beyazlık indeksinin veya bir başka deyişle parlaklığının arttığı söylenebilir.



Şekil 4.32. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) L* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.13. Termosonikasyon Uygulamalarının a* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların a* değerleri Çizelge 4.120'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 46.42-51.62 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.120. Termosonikasyon koşullarının a* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**a***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	48.72±0.17
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	47.81±0.64
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	49.34±0.28
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	48.34±0.39
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	47.97±0.52
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	48.52±0.33
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	49.03±0.23
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	48.16±0.16
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	49.12±0.08
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	47.30±0.23
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	51.62±0.29
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	49.01±0.15
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	48.11±0.05
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	51.06±0.18
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	48.52±0.12
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	47.61±0.08
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	46.42±0.28
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	48.76±0.21
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	49.63±0.89
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	47.41±0.10
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	48.89±0.67

Siyah havuç ekstratları için en düşük a* değeri Deneme-17 koşullarında işlem gören ekstraktta bulunmuşken en yüksek değer ise Deneme-11 koşullarında işlem gören ekstraktta tespit edilmiştir. Deneme desenlerine ilişkin elde edilen veriler farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.121'de verilmiştir. Test edilen modellerden en yüksek korelasyon katsayıları ikinci dereceden matematiksel model için belirlenmiştir. Farklı termosonikasyon uygulamalarının a* değerleri ilişkisini ortaya koyacak olan ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.8911, 0.8548 ve 0.7897 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği test sonucu ise p=0.4661 ile önemsiz bulunmuştur. Bu koşullar altında termosonikasyon ve a* değerleri arasındaki ilişkiyi tanımlamada en uygun modelin ikinci derecen matematiksel model olacağı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.121. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.14	0.1618	0.0687	-0.3542	37.70	
2FI	1.15	0.1952	0.0532	-0.3215	36.79	
İkinci dereceden	0.45	0.8911	0.8548	0.7897	5.85	Önerilen
Kübik	0.47	0.8970	0.8415	0.2804	20.03	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	**F Değeri**	**p Değeri**	**Yorum**
Lineer	20.86	6	3.48	16.88	< 0.0001	
2FI	19.93	5	3.99	19.36	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.56	3	0.19	0.91	0.4661	Önerilen
Kübik	0.40	1	0.40	1.93	0.1905	
Saf Hata	2.47	12	0.21			

a* değerleri için modelin türü belirlendikten sonra ilgili modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 4.122'de verilmiştir.

Çizelge 4.122. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	24.81	5	4.96	24.54	< 0.0001	Önemli
E	0.15	1	0.15	0.75	0.3986	
T	4.35	1	4.35	21.53	0.0003	
ET	0.93	1	0.93	4.59	0.0489	
E^2	12.56	1	12.56	62.13	< 0.0001	
T^2	2.46	1	2.46	12.17	0.0033	
Kalıntı	3.03	15	0.20			
Uyum Eksikliği	0.56	3	0.19	0.91	0.4661	Önemsiz
Saf Hata	2.47	12	0.21			
Düzeltilmiş Toplam	27.84	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	49.83	1	0.95	47.80	51.85
E	-0.028	1	5.173E-003	-0.039	-0.017
T	0.15	1	0.047	0.049	0.25
ET	-2.201*E-4*	1	1.027*E-4*	-4.390*E-4*	-1.201*E-6*
E^2	7.734*E-5*	1	9.812*E-6*	5.643*E-5*	9.825*E-5*
T^2	-2.559*E-3*	1	7.336*E-4*	-4.123*E-3*	-9.955*E-4*

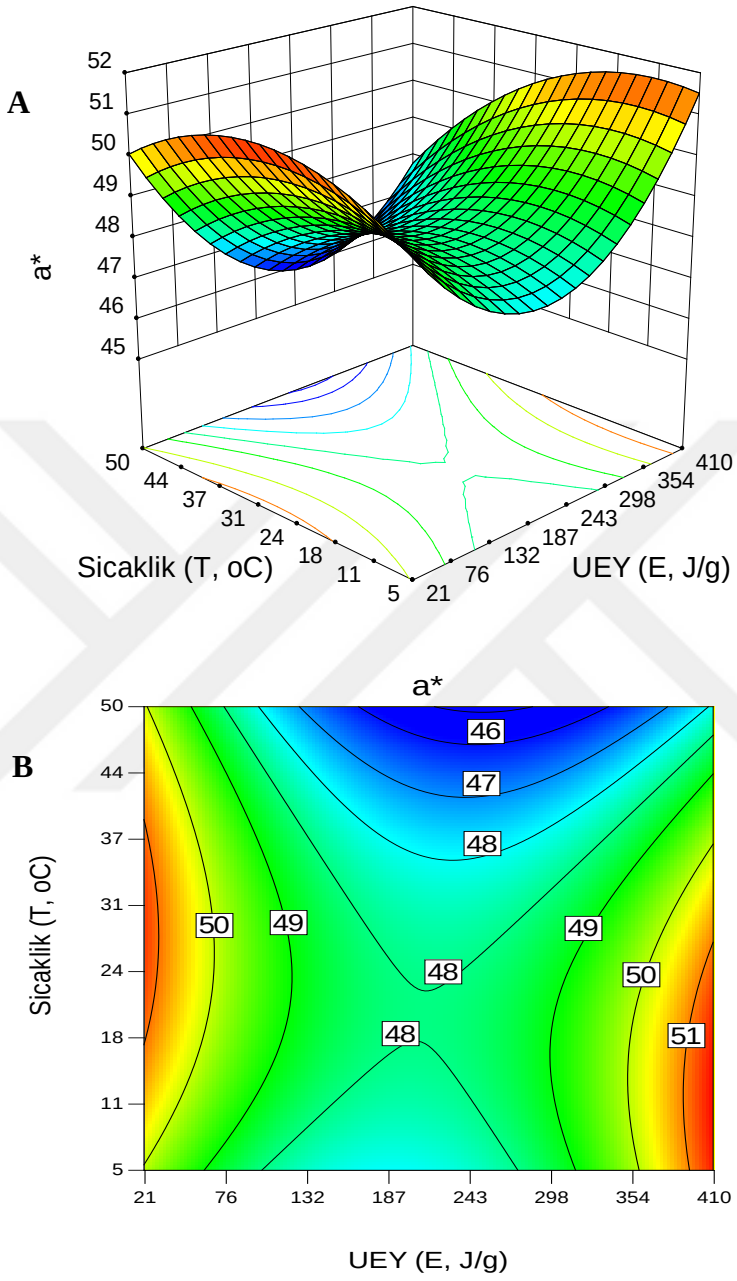
Modelin önem derecesi yüksek düzeyde tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin *E* terimi hariç geriye kalan tüm terimleri önemli tespit edilmiştir ($p<0.1$). Önemsiz terimlerin modelden kaldırılması modelin gücünü geliştirebileceğinden, terim indirgemesi yapılıp modelin istatistiki çıktıları değerlendirilmelidir. Fakat a*

değerleri için öngörülen ikinci dereceden modelde ET ve E^2 terimleri önemli çıktığından E teriminin kaldırılması söz konusu olamamaktadır. Böylece ikinci dereceden matematiksel modelin tüm terimleri kullanılarak a* değerleri ve termosonikasyon parametreleri arasındaki ilişki ortaya konacaktır.

a* değeri ve termosonikasyon koşulları arasındaki ilişkiyi tanımlayan ikinci dereceden matematiksel modelin eşitliği için gerekli terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.122'de verilmiştir. Bu katsayıların kullanılması ile elde edilen matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$a^* = 49.82586 - 0.028069E + 0.14842T - 0.000022012ET + 0.000077340E^2 - 0.0025592T^2$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere E, ET ve T^2 a* değerleri için negatif etkiye sahipken, T ve E^2 terimleri pozitif bir etkiye sahiptir. Bu eşitlik yardımı ile herhangi bir ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değerine karşılık gelen a* değeri hesaplanabilmektedir. Ayrıca eşitlik termosonikasyon koşullarının a* değerleri ile fonksiyonel ilişkiyi tanımladığı için iki ve üç boyutlu grafiklerin oluşturulmasında kullanılabilmektedir. Söz konusu grafikler a* değerleri için oluşturulmuş ve Şekil 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.33. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) a* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere ~20 J/g enerji yoğunluğu ile 15-40 ^{o}C sıcaklık arasında ve ~400 J/g enerji yoğunluğu ile 5-25 ^{o}C sıcaklık aralığında işlem görmüş ekstraktların a* değerleri maksimum olacaktır. a* değerlerinin en düşük olduğu termosonikasyon koşulları ise 130-350 J/g enerji yoğunluğu ile 45-50 ^{o}C sıcaklıktır. Sabit bir işlem sıcaklığında a* değerleri öncelikle ~185 J/g enerji yoğunluğuna kadar aşamalı olarak azalacağı, daha sonra ise aşamalı olarak bir artış göstereceği anlaşılmaktadır. Sabit bir ultrasound enerji yoğunluğunda ise ~30 ^{o}C'ye kadar a* değerlerinde aşamalı bir atış ve bu sıcaklıktan sonra aşamalı bir azalış model tarafında ön görülmektedir. a* renk sisteminde (+) olduğunda kırmızılığı, (-) olduğunda yeşilliği tanımlamaktadır. Özellikle posadan antosiyanin bileşen geri kazanımının en yüksek olduğu termosonikasyon koşullarında azalan değerlerin model tarafından öngörülmesi dikkat çekicidir.

4.2.14. Termosonikasyon Uygulamalarının b* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların b* değerleri Çizelge 4.123'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların b* değerleri 30.19-36.86 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon koşullarına göre uygulama yapıldıktan sonra elde edilen ekstraktların b* değeri en düşük Deneme-17 (215.0 J/g, 50.0 ^{o}C) koşullarında tespit edilmişken en yüksek b* değeri Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) koşullarında elde edilmiştir.

Çizelge 4.123. Termosonikasyon koşullarının b* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**b***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	32.85±0.19
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	33.04±1.11
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	34.75±0.35
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.34±0.50
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.32±0.42
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	32.68±0.71
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	33.51±0.20
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	31.87±0.17
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	33.60±0.15
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	31.02±0.37
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	36.86±0.34
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	33.67±0.09
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	32.22±0.08
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	35.71±0.37
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	33.29±0.38
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	30.73±0.16
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	30.19±0.26
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	32.07±0.16
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	34.15±0.92
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	31.47±0.21
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	31.97±0.71

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.124'te verilmiştir. Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin b* değerleri üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.124. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.37	0.3410	0.2677	-0.0539	54.41	
2FI	1.37	0.3806	0.2713	-0.0105	52.17	
İkinci dereceden	0.54	0.9151	0.8869	0.8040	10.12	*Önerilen*
Kübik	0.54	0.9256	0.8855	0.1257	45.14	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	31.19	6	5.20	21.97	< 0.0001	
2FI	29.14	5	5.83	24.64	< 0.0001	
İkinci Dereceden	1.54	3	0.51	2.17	0.1441	*Önerilen*
Kübik	1.00	1	1.00	4.24	0.0618	
Saf Hata	2.84	12	0.24			

İkinci dereceden modelin performans çıktılarını tanımlayan R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9151, 0.8869 ve 0.8040 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.1441 değeri ile önemsiz tespit edilmiştir. Böylece farklı termosonikasyon koşullarına karşılık gelecek b* değerlerini en iyi tahminleyen modelin ikinci dereceden matematiksel model olmasından ötürü modelin detaylı istatistik analiz yapılarak sonuçları Çizelge 4.125'te verilmiştir. İkinci dereceden modelin yüksek önem derecesine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modeli oluşturan terimlerden E ve T^2 hariç geri kalan terimler önemli bulunmuştur (p<0.1). E terimi ET ve E^2 terimlerinin önemli çıkmasından ötürü modelden kaldırılması söz konusu olamamaktadır. Ayrıca T^2 terimi modelden kaldırılmış ve model performans çıktıları hesaplanmıştır. Söz konusu terimin kaldırılması ile R^2 ve *düzeltilmiş*-R^2 değerleri azalarak sırasıyla, 0.8990, 0.8738 belirlenmişken *tahmini*-R^2 değeri 0.8040'tan 0.8180'ne artmıştır. Bu ek olarak modelin uyum eksikliği testinin *p*-

değeri 0.0974'e gerilemiştir. Sonuç olarak elde edilen bulgular doğrultusunda T^2 teriminin modele olumlu katkısı olduğu tespit edilmiş ve modelden kaldırılmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.125. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

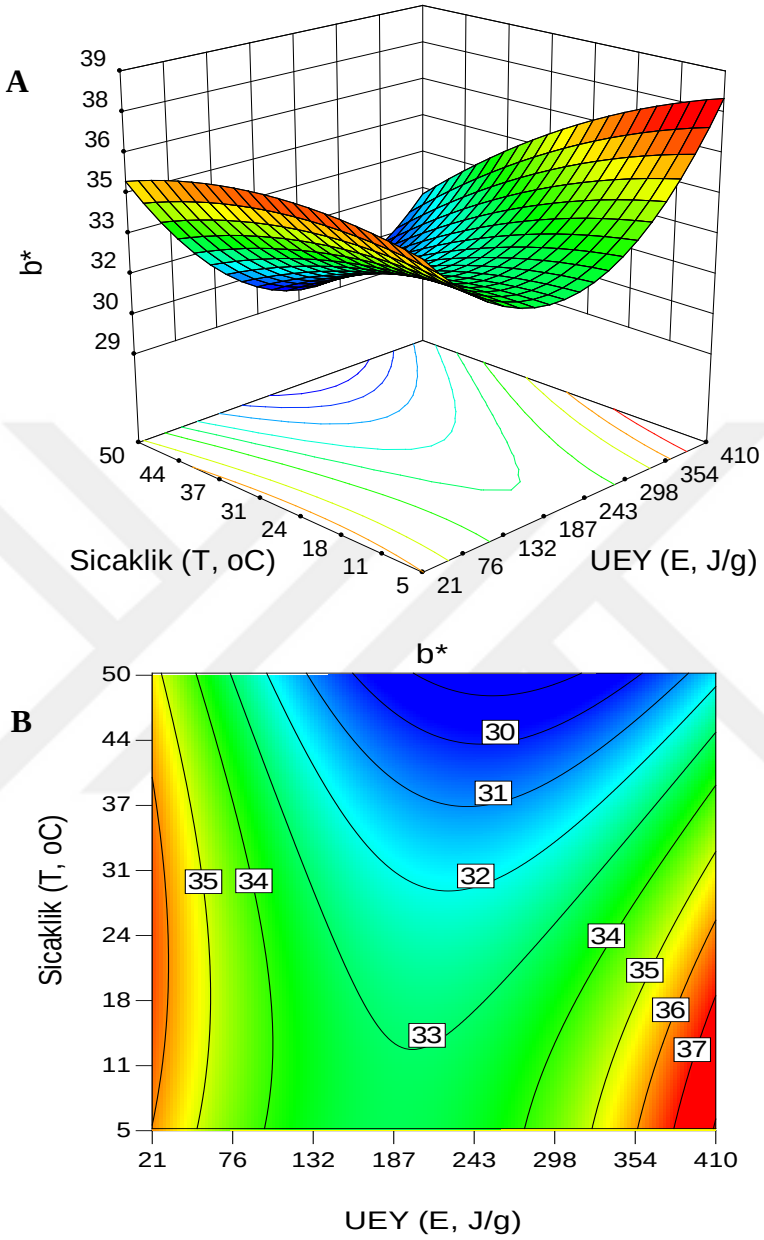
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	47.25	5	9.45	32.35	< 0.0001	*Önemli*
E	0.61	1	0.61	2.08	0.1694	
T	17.00	1	17.00	58.18	< 0.0001	
ET	2.05	1	2.05	7.01	0.0183	
E^2	22.49	1	22.49	76.98	< 0.0001	
T^2	0.83	1	0.83	2.85	0.1123	
Kalıntı	4.38	15	0.29			
Uyum Eksikliği	1.54	3	0.51	2.17	0.1441	*Önemsiz*
Saf Hata	2.84	12	0.24			
Düzeltilmiş Toplam	51.63	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	36.30	1	1.14	33.87	38.74	
E	-0.037	1	6.219E-3	-0.050	-0.024	
T	0.074	1	0.056	-0.046	0.19	
ET	-3.268*E-4*	1	1.235*E-4*	-5.900*E-4*	-6.362*E-5*	
E^2	1.035*E-4*	1	1.180*E-5*	7.835*E-5*	1.286*E-4*	
T^2	-1.488*E-3*	1	8.819*E-4*	-3.367*E-3*	3.921*E-4*	

Modele ve önemli terim katsayılarına karar verdikten sonra modelin oluşturulmasında kullanılacak terim katsayılarının belirlenmesi gerekmektedir. İkinci dereceden matematiksel modelin termosonikasyon bağımsız değişkenlerine

karşılık b* değerlerini öngören eşitliğin yazılmasında kullanılacak terimlerin katsayıları Çizelge 4.125'te verilmiştir. Böylece aşağıda sunulmuş olan eşitlik elde edilmiş olur.

$$b^* = 36.30120 - 0.037241E + 0.073705T - 0.00032679ET + 0.00010349E^2 - 0.0014875T^2$$

Yukarıdaki eşitlik yardımı ile oluşturulan b* değerlerine ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.34'te sunulmuştur. L* ve a* değerlerinde elde edilen termosonikasyon koşullarına ilişkin değişimin benzer bir eğilimi b* değerleri içinde belirlenmiştir. b* değerleri en yüksek ~20 J/g enerji yoğunluğu ile 5-45 ^{o}C sıcaklık arasında ve ~400 J/g enerji yoğunluğu ile 5-25 ^{o}C sıcaklık aralığında işlem görmüş ekstraktlarda değer alacağı anlaşılmaktadır. b* değerlerinin en düşük olacağı termosonikasyon koşulları ise 130-350 J/g enerji yoğunluğu ile 40-50 ^{o}C sıcaklıkta öngörülmektedir. Sabit bir işlem sıcaklığında b* değerleri öncelikle ~180 J/g enerji yoğunluğuna kadar aşamalı olarak azalacağı, daha sonra ise aşamalı olarak bir artış göstereceği anlaşılmaktadır. Sabit bir ultrasound enerji yoğunluğunda ise ~30 ^{o}C'ye kadar b* değerlerinde aşamalı bir atış ve bu sıcaklıktan sonra aşamalı bir azalış model tarafında ön görülmektedir. b* renk sisteminde (+) olduğunda sarılığı, (-) olduğunda maviliği tanımlamaktadır. Diğer renk değerleriyle benzer şekilde, posadan antosiyanin bileşen geri kazanımının en yüksek olduğu termosonikasyon koşullarında azalan b* değerlerin model tarafından öngörülmesi dikkat çekicidir.



Şekil 4.34. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) b* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.15. Termosonikasyon Uygulamalarının C* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların C* değerleri Çizelge 4.126'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 55.37-63.43 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.126. Termosonikasyon koşullarının C* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*. J/g)**	**Sıcaklık (*T*. ^{o}C)**	**C***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	58.76±0.25
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	58.12±1.12
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	60.35±0.43
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	58.16±0.60
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	57.84±0.64
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	58.50±0.66
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	59.38±0.30
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	57.75±0.22
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	59.51±0.15
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	56.57±0.39
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	63.43±0.43
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	59.46±0.17
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	57.90±0.07
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	62.31±0.36
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	58.84±0.30
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	56.67±0.15
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	55.37±0.37
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	58.36±0.26
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	60.24±1.25
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	56.90±0.19
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	58.41±0.96

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek C* değeri Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) ekstraktı iken, en düşük C* değeri Deneme-17 (215.0 J/g, 50 ^{o}C) ekstraktında tespit edilmiştir.

Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.127'de verilmiştir. Çizelge 4.127'nin sonuçları yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin C* değerleri üzerine etkisini en iyi ifade eden model olarak ikinci dereceden matematiksel model önerilmiştir.

Çizelge 4.127. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.69	0.2466	0.1629	-0.2177	83.19	
2FI	1.70	0.2840	0.1576	-0.1759	80.33	
İkinci dereceden	0.62	0.9159	0.8879	0.8161	12.56	*Önerilen*
Kübik	0.63	0.9242	0.8834	0.2052	54.30	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	47.48	6	7.91	23.80	< 0.0001	
2FI	44.93	5	8.99	27.02	< 0.0001	
İkinci Dereceden	1.76	3	0.59	1.76	0.2082	*Önerilen*
Kübik	1.19	1	1.19	3.57	0.0831	
Saf Hata	3.99	12	0.33			

Ekstraktların C* değerlerine ilişkin önerilen ikinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9159, 0.8879 ve 0.8161 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir

istatistiki kriter olan uyum eksikliği testi de ilgili model için önemsiz çıkmıştır (p=0.2082). Bu nedenle farklı E ve T değerlerine karşılık gelen C* değerlerini tahminleme konusunda en uygun modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır.

C* değerleri için modelin tipine karar verdikten sonra söz konusu modelin ve terimlerinin istatistiki analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.128'de verilmiştir. Modelin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.0001). Modelin terimlerinden ultrasound enerji yoğunluğu parametresinin lineer (E) terimi hariç diğer tüm terimler önemli olarak belirlenmiştir (p<0.1). E terimi hiyerarşik olarak ET ve E^2 terimleri kaldırılmadan modelden kaldırılamamaktadır. C* değerlerine ilişkin ikinci dereceden matematiksel modelin ET ve E^2 terimleri önemli olduğundan E için terim azaltma işlemi uygulanamamıştır. Böylece farklı termosonikasyon işlemlerinin C* değerleri ile ilişkisini tanımlayan fonksiyonel eşitliğin oluşturulmasında ikinci dereceden modelin tüm terimlerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Terimlerin katsayılarına ilişkin veriler Çizelge 4.128'de verilmiştir.

Çizelge 4.128. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	62.57	5	12.51	32.67	< 0.0001	*Önemli*
E	0.58	1	0.58	1.51	0.2383	
T	16.27	1	16.27	42.48	< 0.0001	
ET	2.55	1	2.55	6.66	0.0208	
E^2	31.42	1	31.42	82.03	< 0.0001	
T^2	3.26	1	3.26	8.51	0.0106	
Kalıntı	5.75	15	0.38			
Uyum Eksikliği	1.76	3	0.59	1.76	0.2082	*Önemsiz*
Saf Hata	3.99	12	0.33			
Düzeltilmiş Toplam	68.32	20				

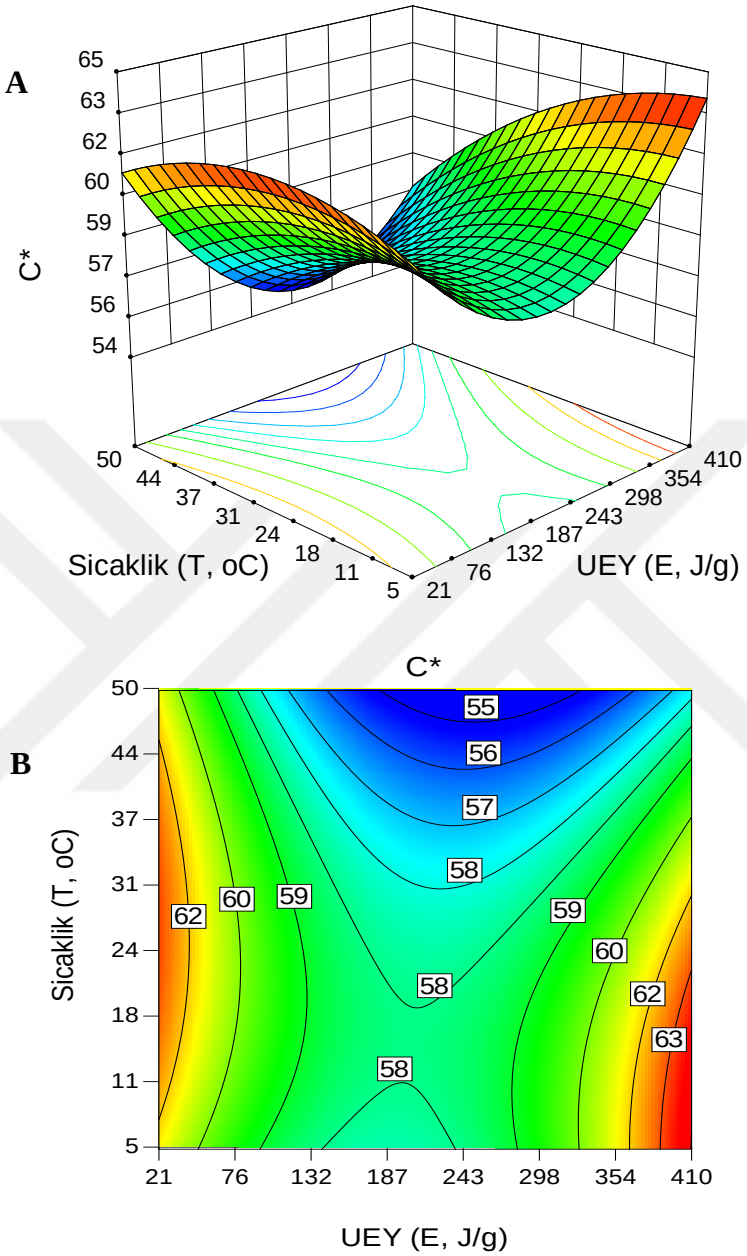
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	61.63	1	1.31	58.84	64.42
E	-0.044	1	7.122*E-3*	-0.059	-0.029
T	0.16	1	0.064	0.027	0.30
ET	-3.650*E-4*	1	1.414*E-4*	-6.664*E-4*	-6.364*E-5*
E^2	1.223*E-4*	1	1.351*E-5*	9.354*E-5*	1.511*E-4*
T^2	-2.946*E-3*	1	1.010*E-3*	-5.098*E-3*	-7.932*E-4*

Terim katsayılarının belirlenmesi ile birlikte bağımlı değişkenin (C*) bağımsız değişkenlerle (*E*, *T*) ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitlik nihai olarak aşağıdaki gibi olmuştur. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere *E*, *ET* ve T^2 terimi C* değeri üzerine negatif bir etkiye sahip eken *T* ve E^2 terimleri pozitif bir etkiye sahiptir.

$$C^* = 61.62980 - 0.044250E + 0.16381T - 0.00036499ET + 0.00012233E^2 - 0.0029456T^2$$

Elde edilen matematiksel modelin eşitliği kullanılarak farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa karşılık gelen C* değeri tahmin edileceği gibi söz konusu koşullara ilişkin üç ve iki boyutlu grafikler oluşturulabilmektedir. Şekil 4.35'te termosonikasyon ve C* değerleri arasındaki ilişkiye tanımlayan 3D ve 2D grafikler sunulmuştur.

C* değeri L*, a* ve b* değerleri verilerinden hesaplanan bir renk parametresidir. C* değeri renk skala sisteminde rengin doygunluğu ile ilişkilendirilmektedir. Bir başka deyişle rengin açıklığı veya koyuluğu hakkında bilgi vermektedir. C* değerinin en düşük olduğu termosonikasyon koşulları 40-50 ^oC arası sıcaklık ve 130-350 J/g arası enerji yoğunluğudur. Bu işlem koşullarında antosiyanin sonuçları en yüksek değerleri almıştır. Sonuç olarak antosiyanin bileşenlerin miktarı arttıkça C* düşerek nisbi olarak renk açılmıştır. Burada konuya bahis olan antosiyaninler olunca pH/asitlik ile ilişkileri de sürece dahil olmaktadır. Antosiyaninler pH karşı bir indikatör görevi alarak asidik pH değerlerinde kırmızı renk, bazik pH değerlerinde mavi-mor renk almaktadır. Dolayısıyla rengin tonu ve ton yoğunluğu değişik şekillerde karakterize olabilmektedir.



Şekil 4.35. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.16. Termosonikasyon Uygulamalarının Hue* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların Hue* değerleri Çizelge 4.129'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların Hue* değerleri 32.84-35.53 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.129. Termosonikasyon koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Hue***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	33.99±0.05
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	34.64±0.60
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	35.16±0.12
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	33.78±0.19
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	33.97±0.17
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	33.96±0.41
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	34.35±0.07
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	33.49±0.07
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	34.37±0.08
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	33.25±0.21
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	35.53±0.10
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	34.49±0.02
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	33.81±0.07
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	34.97±0.19
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	34.46±0.26
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	32.84±0.09
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	33.04±0.06
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	33.33±0.01
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	34.53±0.25
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	33.58±0.12
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	33.18±0.18

Deneme desenlerinin koşullarına göre üretilen siyah havuç ekstraktlarından en düşük Hue* değeri Deneme-16 (319.6 J/g, 39.6 ^{o}C) için belirlenmişken, en yüksek Hue* değeri Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) için elde edilmiştir. Farklı termosonikasyon koşullarında ekstratlar için belirlenen Hue* değerleri matematiksel modeller için test edilmiş ve bulgular Çizelge 4.130'da verilmiştir. İkinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.8534, 0.8045 ve 0.7099 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.4856 ile önemsiz tespit edilmiştir. En uygun sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için hesaplandığından önerilen model olmuştur.

Çizelge 4.130. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.55	0.4882	0.4314	0.2273	8.10	
2FI	0.54	0.5272	0.4438	0.2554	7.81	
İkinci dereceden	0.32	0.8534	0.8045	0.7099	3.04	*Önerilen*
Kübik	0.33	0.8631	0.7894	0.1279	9.15	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	4.10	6	0.68	6.49	0.0031	
2FI	3.69	5	0.74	7.01	0.0028	
İkinci Dereceden	0.27	3	0.091	0.87	0.4856	*Önerilen*
Kübik	0.17	1	0.17	1.63	0.2263	
Saf Hata	1.26	12	0.11			

Hue* değerlerinin modellenmesi için uygun görülen ikinci dereceden modele istatistiki analiz uygulanmış ve çıktıları Çizelge 4.131'de verilmiştir. Hue* değerleri ile termosonikasyon koşulları arasında ilişkiyi tahmin etmede kullanılacak ikinci dereceden modelin önem derecesinin yüksek olduğu

belirlenmiştir (p<<0.01). Ayrıca söz konusun modelin E ve T^2 terimleri önemsiz olarak tespit edilmişken (p>0.1), T, ET ve E^2 terimleri önemli tespit edilmiştir (p<0.1). Önemsiz terimlerden E'nin hiyerarşik olarak silinmesi mümkün değil iken, T^2 teriminin modelden kaldırılarak model olan etkisi test edilmelidir.

Çizelge 4.131. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	8.95	5	1.79	17.46	< 0.0001	*Önemli*
E	0.17	1	0.17	1.69	0.2130	
T	4.95	1	4.95	48.26	< 0.0001	
ET	0.41	1	0.41	3.99	0.0642	
E^2	3.26	1	3.26	31.82	< 0.0001	
T^2	9.848*E-3*	1	9.848*E-3*	0.096	0.7609	
Kalıntı	1.54	15	0.10			
Uyum Eksikliği	0.27	3	0.091	0.87	0.4856	*Önemsiz*
Saf Hata	1.26	12	0.11			
Düzeltilmiş Toplam	10.49	20				

Çizelge 4.132'de önemsiz olan T^2 teriminin modelden kaldırılması ile elde edilen terimi azaltılmış ikinci dereceden modelin istatistiki çıktıları sunulmuştur. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere terimin kaldırılması ile model performansını tanımlayan parametreler olumlu yönde değişmiştir. İndirgenmiş modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri artarak sırasıyla 0.8155 ve 0.7478 olarak belirlenmiştir. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu ise p=0.4856 değerinden 0.6237 artarak önemsiz tespit edilmiştir. Bu koşullar altında T^2 teriminin modelden kaldırılmasıyla elde edilen indirgenmiş modelin daha iyi performans çıktılarına

sahip olacağı görülmektedir. Böylece söz konusu terimin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Model ve terimlerinin nihai halinin belirlenmesi ile birlikte modeli oluşturan terimlerin katsayıları hesaplanabilir. Farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa karşılık gelen Hue* değerlerini tahminlemede kullanılacak olan modelin önemli terimlerinin katsayıları Çizelge 4.132'de verilmiştir.

Çizelge 4.132. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue*değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	8.94	4	2.24	23.11	< 0.0001	*Önemli*
E	0.17	1	0.17	1.79	0.1993	
T	4.95	1	4.95	51.15	< 0.0001	
ET	0.41	1	0.41	4.23	0.0564	
E^2	3.41	1	3.41	35.26	< 0.0001	
Kalıntı	1.55	16	0.097			
Uyum Eksikliği	0.28	4	0.071	0.67	0.6237	*Önemsiz*
Saf Hata	1.26	12	0.11			
Düzeltilmiş Toplam	10.49	20				

Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	35.94	1	0.53	34.81	37.08	35.94
E	-0.014	1	3.493*E-3*	-0.021	-6.198*E-3*	-0.014
T	-0.011	1	0.016	-0.046	0.024	-0.011
ET	-1.461*E-4*	1	7.105*E-5*	-2.967*E-4*	4.511*E-6*	-1.461*E-4*
E^2	3.884*E-5*	1	6.541*E-6*	2.497*E-5*	5.271*E-5*	3.884*E-5*

Siyah havuç ekstraktlarının Hue* renk değeri için öngörülen modelin terin katsayıları yazılarak aşağıdaki matematiksel denklem elde edilmiştir. E^2 Hue* değeri üzerine pozitif bir katkı sunarken *E, T* ve *ET* terimleri negatif bir katkı sağlamaktadır.

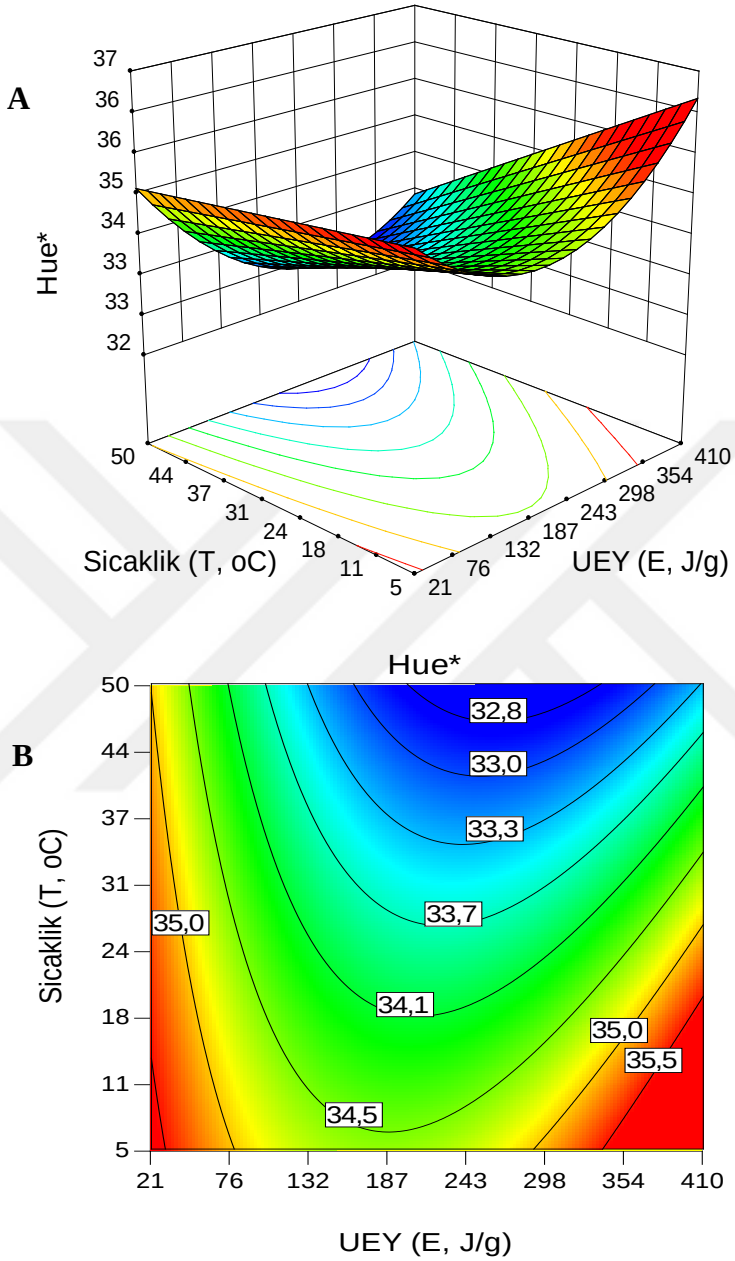
$$Hue^* = 35.94358 - 0.013603E - 0.010870T - 0.00014612ET + 0.000038840E^2$$

Hue* değeri için teşkil edilen matematiksel eşitlik aracılığı ile termosonikasyon koşullarının Hue* değerleri ile ilişkisini görsel hale getiren üç ve iki boyutlu grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen grafikler Şekil 4.36'da sunulmuştur.

Hue* değerlerinin en yüksek 20-75 J/g enerji yoğunluğu ile 5-50 ^oC sıcaklık arasında ve 300-410 J/g enerji yoğunluğu ile 5-25 ^oC sıcaklık aralığında işlem görmüş ekstraktlarda olacağı anlaşılmaktadır. Hue* değerlerinin en düşük elde edileceği termosonikasyon koşulları ise 130-350 J/g arasındaki enerji yoğunluğu ile 40-50 ^oC arasındaki sıcaklıkta öngörülmektedir. Sabit bir işlem sıcaklığında Hue* değerlerinin öncelikle ~200 J/g enerji yoğunluğuna kadar aşamalı olarak azalacağı, daha sonra ise aşamalı olarak bir artış göstereceği anlaşılmaktadır. Sabit bir ultrasound enerji yoğunluğunda ise sıcaklık artışına bağlı olarak Hue* değerlerinde aşamalı bir azalış model tarafında ön görülmektedir. Hue* renk sisteminde analiz edilen nesnenin hangi temel renge (kırmızı, sarı, yeşil ve mavi) yakın olduğunu tanımlayan a* ve b* değerleri kullanılarak hesaplanan bir parametredir. Söz konusu temel renkler analitik düzlemde trigonometrik olarak ifade edilirse, I.bölge (+, +) kırmızı-sarı (0-90^o), II. bölge (-, +) yeşil-sarı (90-180^o), III. bölge (-, -) yeşil-mavi (180-270^o) ve son olarak IV. bölge (+, -) kırmızı-maviyi (270-360^o) ifade eder. Siyah havuç ekstraktının hem a* ve hem de b* değerlerinin pozitif olması Hue* değerinin I. bölgede ifade edileceğini tanımlamaktadır. Siyah havuç ekstratlarının Hue* değerleri 32-36^o aralığında olacağı model grafiklerinden

anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda rengin beklenildiği gibi kırmızı renge daha yakın olduğu görülmektedir. Bunun temel nedeni siyah havuç posasında bulunan antosiyaninlerdir. Antosiyanince zengin ürünlerin Hue* değerleri ortam pH'sına göre trigonometrik renk skalasının I. ile IV. bölgelerine denk gelebilmektedir. Söz konusu bileşenler ortamdaki pH düzeyine göre kırmızı ile mavi-mor renkte karakterize olabilirler. Siyah havuç posasından elde edilen ekstraktların pH'ı ~3.45 düzeyindedir. Bu pH aralığında antosiyaninler kırmızı renk ile karakterize olabildiği bilinmektedir.

Antosiyanin bileşenlerin yüksek tespit edildiği termosonikasyon koşullarında Hue* değerleri düşük tespit edilmiştir. Antosiyaninlerin siyah havuç posasından geri kazanımı arttıkça ortam pH'sından ötürü ekstraktın kırmızı renk indeksi de artmaktadır. Hue* değerlerinin antosiyanin konsantrasyonunun yüksek olduğu koşullarda düşük olması durumunun bundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.36. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi

4.2.17. Termosonikasyon Uygulamalarının ΔE* Değeri Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların ΔE* değerleri Çizelge 4.133'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların ΔE* değerleri 3.07-11.77 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.133. Termosonikasyon koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**ΔE***
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	8.13±0.20
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	8.35±1.34
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	5.95±0.45
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	8.72±0.68
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	8.93±0.63
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	8.30±0.83
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	7.25±0.30
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	9.26±0.23
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	7.17±0.16
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	10.52±0.48
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	3.07±0.36
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	7.10±0.17
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	8.95±0.08
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	4.26±0.41
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	7.72±0.41
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	10.65±0.19
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	11.77±0.39
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	8.79±0.26
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	6.36±1.29
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	10.02±0.26
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	8.79±0.62

Siyah havuç posası karışımına termosonikasyon uygulamaları sonucu elde edilen ekstraktlardan en yüksek ΔE* değeri Deneme-17 (215.0 J/g, 50 ^{o}C) ekstraktı iken, en düşük ΔE* değeri Deneme-11 (20.5 J/g, 27.5 ^{o}C) ekstraktında tespit edilmiştir. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki bulgular Çizelge 4.134'te verilmiştir.

Çizelge 4.134. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.80	0.3042	0.2269	-0.1194	94.23	
2FI	1.80	0.3450	0.2294	-0.0728	90.32	
İkinci dereceden	0.66	0.9227	0.8969	0.8296	14.34	*Önerilen*
Kübik	0.67	0.9312	0.8941	0.3093	58.15	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	54.04	6	9.01	23.83	< 0.0001	
2FI	50.61	5	10.12	26.78	< 0.0001	
İkinci Dereceden	1.97	3	0.66	1.74	0.2118	*Önerilen*
Kübik	1.26	1	1.26	3.33	0.0931	
Saf Hata	4.54	12	0.38			

Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında, farklı ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişimlerinin ΔE* değeri üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olacağı öngörülmektedir. İkinci dereceden denklemin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, sırasıyla; 0.9227, 0.8969 ve 0.8296 olarak hesaplanmıştır. İkinci dereceden denklemin uyum eksikliği testi de p=0.2118 değeri ile önemsiz olarak belirlenmiştir. Böylece ikinci dereceden denklemin sahip olduğu bu istatistiki

çıktılarla, farklı termosonikasyon uygulamalarının ΔE* değeri üzerine etkisini en iyi modelleyen denklem olacağı anlaşılmaktadır.

ΔE* değerleri için ikinci dereceden modelin kullanılmasına karar verdikten sonra söz konusu modelin ve terimlerinin ayrıntılı istatistiki analizi yapılmıştır. Çizelge 4.135'te siyah havuç ekstraktlarının ΔE* değerlerini tahminlemede kullanılacak ikinci dereceden denklemin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir.

Çizelge 4.135. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	77.67	5	15.53	35.80	< 0.0001	*Önemli*
E	0.75	1	0.75	1.73	0.2082	
T	24.86	1	24.86	57.28	< 0.0001	
ET	3.43	1	3.43	7.91	0.0131	
E^2	37.03	1	37.03	85.33	< 0.0001	
T^2	2.74	1	2.74	6.32	0.0238	
Kalıntı	6.51	15	0.43			
Uyum Eksikliği	1.97	3	0.66	1.74	0.2118	*Önemsiz*
Saf Hata	4.54	12	0.38			
Düzeltilmiş Toplam	84.18	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	4.44	1	1.39	1.47	7.41
E	0.047	1	7.580*E-3*	0.031	0.064
T	-0.14	1	0.069	-0.29	1.211*E-3*
ET	4.233*E-4*	1	1.505*E-4*	1.025*E-4*	7.440*E-4*
E^2	-1.328*E-4*	1	1.438*E-5*	-1.634*E-4*	-1.022*E-4*
T^2	2.703*E-3*	1	1.075*E-3*	4.121*E-4*	4.994*E-3*

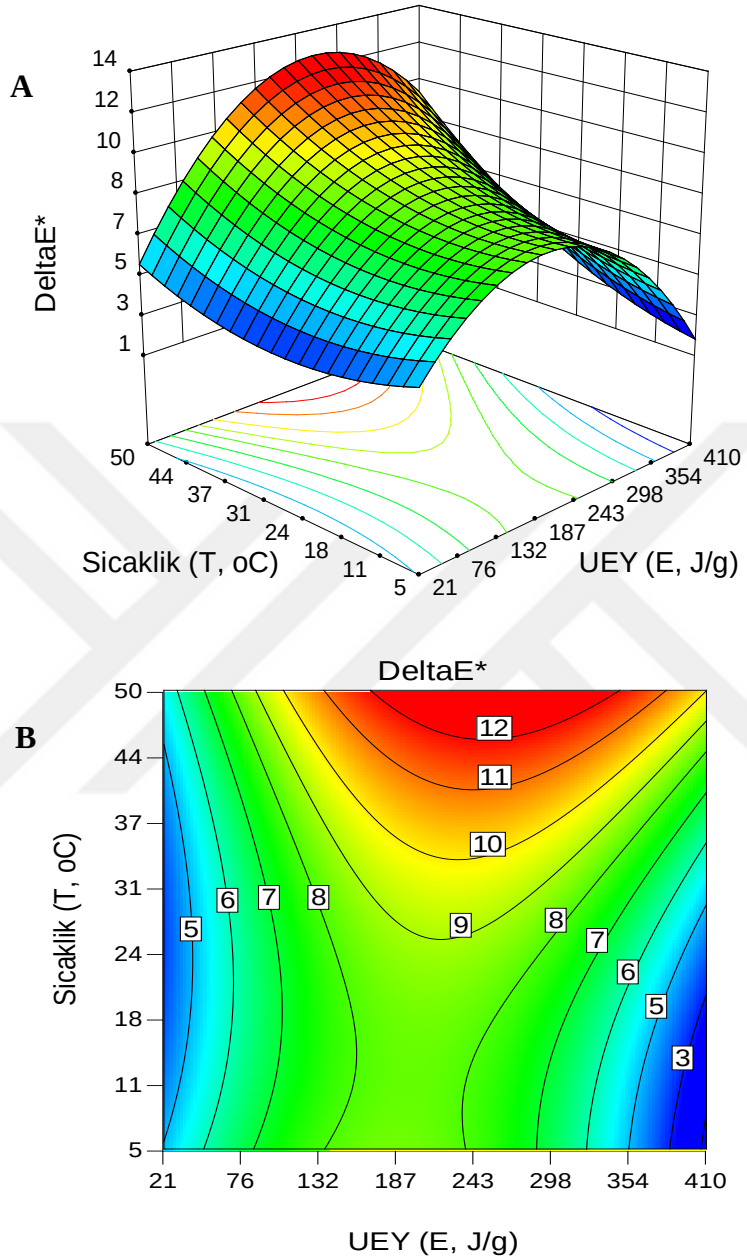
Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu ($p<<0.01$) ve model terimlerimden *E* hariç geri kalan tamamının önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). Fakat *E* teriminin modelden kaldırılabilmesi için öncelikle *ET* ve E^2 terimlerinin kaldırılması gerekmektedir. *ET* ve E^2 terimleri model için önemli tespit edilmiş olup kaldırılmaları söz konusu olamadığından E teriminin de modelde kalması gerekmektedir.

Farklı termosonikasyon uygulamaları için ΔE* değerini ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden denklemin terim katsayıları Çizelge 4.135'te verilmiştir. Bu katsayılardan anlaşılacağı üzere, *E* ve *ET* ve *T2* terimleri ΔE* değerine pozitif etki sağlarken, *T* ve E^2 terimleri negatif etkiye neden olmaktadır. ΔE* değişimini ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık cinsinden ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\Delta E^* = 4.44003 + 0.047382E - 0.14490T + 0.00042328ET - 0.00013280E^2 + 0.0027031T^2$$

Elde edilen bu eşitlik vasıtasıyla ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak ΔE* değerlerindeki değişimi gösteren 3D ve 2D grafikleri elde edilebilmektedir. Şekil 4.37'de ΔE* değerleri ve termosonikasyon ilişkisini gösteren 3D ve 2D grafikleri sunulmuştur.

Model tarafından en yüksek ΔE* değerleri 40-50 ^{o}C arasında sıcaklık ve 130-360 J/g arasında ultrasound enerji yoğunluğuna maruz kalmış ekstraktlar için öngörülmektedir. Sabit bir sıcaklıkta ~200 J/g enerji yoğunluğuna kadar öncelikle ΔE* değerlerinin aşamalı bir artışa sahip olduğu ve bu noktadan sonra aşamalı bir azalış eğilimine girildiği görülmektedir. Ayrıca düşük ultrasound enerji yoğunluğu değerlerinde ΔE* değerlerinin düşük olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.37. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) ΔE* değerleri üzerine etkisinin 3D (a) ve 2D (b) grafiksel gösterimi

ΔE* değeri hesaplanırken işlem görmüş ve görmemiş ekstraktların L*, a* ve b* değerleri kullanılmıştır. İşlem görmemiş örnekler kontrol örnekleri olup oda sıcaklığında herhangi bir işlem uygulamadan elde edilmişlerdir. Termosonikasyon koşulları için sıcaklık ve süre bağımsız değişken olduğundan oda koşullarında (~24 ^{o}C) siyah havuç posası karışımı elde edilir edilmez ekstraktlar toplanmıştır. Böylece süre sıcaklık etkisi elenerek karşılaştırma yapılabilecek örnek grubu elde edilmiştir.

ΔE* toplam renk değişimini tanımlayan bir parametre olup renk kalitesinin değişimi açısından sıklıkla başvurulan bir referanstır. Meyve-sebze suyu işleme sanayisinde herhangi bir işlem (örneğin; ısıl işlem) görmüş ve görmemiş ürünün renk değerleri kullanılarak ΔE* değerleri belirlenir ve ne ölçüde renk kalitesinin değiştiği hesaplanır. Bu değerin mümkün olduğunca düşük olması tercih edilir. Yüksek ΔE* değeri gıdaya uygulanan aşırı işlem koşulları ile ilişkilendirilmektedir. Çalışmada elde edilen ekstraktların ΔE* değerleri antosiyanin verimliliği ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu durum bir kalite kusurunun aksine termosonikasyon uygulaması ile kontrol örneğine göre artan antosiyanin konsantrasyonuna ve dolayısıyla işlem görmüş ekstraktların rengindeki değişime işaret etmektedir.

4.2.18. Termosonikasyon Uygulamalarının RY Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların RY değerleri Çizelge 4.136'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 11.27-13.04 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.136. Termosonikasyon koşullarının RY değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**RY**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.37±0.59
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	11.96±0.61
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	11.97±0.49
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	12.11±0.33
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	12.23±0.70
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.45±0.16
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	12.12±0.34
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	11.87±0.32
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.27±0.42
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	11.88±0.87
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	11.49±0.33
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.39±0.64
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.74±0.13
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	12.01±0.50
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	11.49±0.29
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	12.12±0.73
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	13.04±0.34
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	12.28±0.06
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	11.91±0.27
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.77±0.40
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	11.60±0.84

Farklı termosonikasyon koşulları için elde edilen RY değerlerinden en düşük olanı Deneme-9 (110.5 J/g, 50.0 ^{o}C) için tespit edilmişken en yüksek olanı Deneme-17 (215.0 J/g, 15.4 ^{o}C) için belirlenmiştir. Sonuçlar incelediğinde sıcaklığın ve ultrasound enerji yoğunluğunun yüksek olduğu işlem koşullarında RY değerinin de yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Deneme desenlerinde işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematik modeller için test edildiğinde elde edilen sonuç Çizelge 4.137'de verilmiştir. Her ne kadar

istatistiki çıktılar kübik model için olumlu çıksa da *Design-Expert* programı ikinci dereceden modeli önermektedir. Modellerin her ikisi de ayrıntılı istatistiğe tabi tulup terimlerinin önem derecesi sorgulanmıştır. Kübik modele has terimler (E^2T, T^2E, E^3 ve T^3) önemsiz tespit edilmiştir (p>0.1). Bu yüzden p-değeri en büyük olandan başlamak üzere (önem derecesi en küçük olan) terim azaltma uygulandığında model ikinci dereceden matematiksel modeli tanımlayan terimlere dönüşmüştür. RY değerleri için ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9167, 0.8890 ve 0.8297 olarak belirlenmiştir. Ayrıca uyum eksikliği testi p=0.4793 ile önemsiz tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular doğrultusunda termosonikasyon parametreleri ve RY ilişkisini tanımlamak için ikinci dereceden modelin kullanımının daha uygun olacağına karar verilmiştir.

Çizelge 4.137. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.34	0.3750	0.3056	0.0952	2.98	
2FI	0.30	0.5456	0.4654	0.3203	2.24	
İkinci dereceden	0.14	0.9167	0.8890	0.8297	0.56	*Önerilen*
Kübik	0.13	0.9316	0.8948	0.8778	0.40	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.83	6	0.31	16.31	< 0.0001	
2FI	1.27	5	0.25	13.58	0.0001	
İkinci Dereceden	0.049	3	0.016	0.88	0.4793	*Önerilen*
Kübik	4.331*E-4*	1	4.331*E-4*	0.023	0.8816	
Saf Hata	0.22	12	0.019			

RY değerlerinin modellenmesinde kullanılacak ikinci dereceden matematiksel modele karar verildikten sonra modelin ve terimlerinin istatistiki

analizi gerekmektedir. İkinci dereceden model için istatistiki çıktılar Çizelge 4.138'de verilmiştir.

Çizelge 4.138. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	3.02	5	0.60	33.03	< 0.0001	*Önemli*
E	0.23	1	0.23	12.61	0.0029	
T	1.00	1	1.00	54.95	< 0.0001	
ET	0.56	1	0.56	30.72	< 0.0001	
E^2	0.040	1	0.040	2.16	0.1619	
T^2	1.21	1	1.21	66.33	< 0.0001	
Kalıntı	0.27	15	0.018			
Uyum Eksikliği	0.049	3	0.016	0.88	0.4793	*Önemsiz*
Saf Hata	0.22	12	0.019			
Düzeltilmiş Toplam	3.29	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	11.38	1	0.29	10.77	11.99
E	3.895*E-3*	1	1.555*E-3*	5.804*E-4*	7.210*E-3*
T	-0.043	1	0.014	-0.073	-0.013
ET	-1.712*E-4*	1	3.088*E-5*	-2.370*E-4*	-1.053*E-4*
E^2	4.340*E-6*	1	2.950*E-6*	-1.948*E-6*	1.063*E-5*
T^2	1.796*E-3*	1	2.205*E-4*	1.326*E-3*	2.266*E-3*

İkinci dereceden modelin önem derecesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin terimlerinden E^2 hariç diğer tüm terimlerin önemli olduğu belirlenmiştir. Bu durumda E^2 teriminin modelden kaldırılıp model performans çıktılarının gelişip gelişmediğine bakılması gerekmektedir. E^2 teriminin modelden

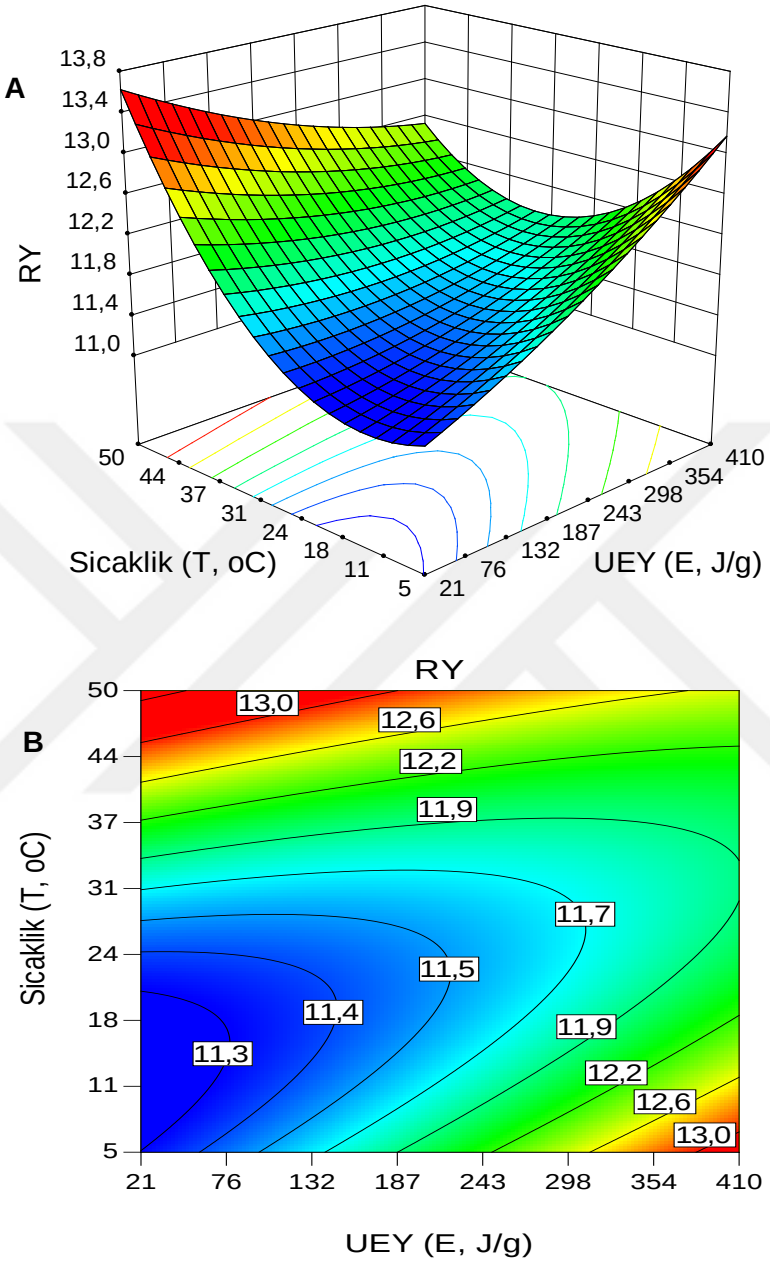
kaldırılmasıyla modelin korelasyon katsayıları gerilemiş ve uyum eksikliği test sonucu azalarak p=0.3654 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak E^2 teriminin modelde kalmasına karar verilmiştir.

RY model eşitliğinin termosonikasyon koşullarını tanımlayan parametreler için yazılmasında kullanılacak terim katsayıları Çizelge 4.138'de verilmiştir. Terim katsayıları yerlerine konulduktan sonra elde edilen RY matematiksel eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$RY = 11.37742 + 0.0038954E - 0.042929T - 0.00017115ET + 0.0000043396E^2 + 0.00179611T^2$$

RY model eşitliğinde E, E^2 ve T^2 pozitif anlamda RY'yi değiştirirken T ve ET negatif anlamda değiştirmektedir. RY ve termosonikasyon arasındaki ilişki RY model eşitliği aracılığıyla görsel olarak ifade edilebilmektedir. Ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değişime bağlı olarak RY değerinin verdiği cevap 2D ve 3D grafikleriyle Şekil 4.38'de sunulmuştur.

RY değeri düşük sıcaklık koşullarında ultrasound enerji yoğunluğundaki artışa bağlı olarak aşamalı bir eğilimle artacağı fakat yüksek sıcaklıkta bunun tam tersi gerçekleşerek aşamalı bir azalışın olacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Öte yandan ultrasound enerji yoğunluğunun sabit olması durumunda sıcaklık artışıyla RY değerlerinin de aşamalı bir şekilde artacaktır. RY değerinin en yüksek tespit edileceği koşullar model tarafından 350-410 J/g ile 5-10 ^{o}C veya 20-100 J/g ile 45-50 ^{o}C arasında öngörülmektedir. Bunun yanı sıra en düşük RY değerleri için sıcaklığın ve ultrasound enerji yoğunluğunun görece düşük olduğu koşullarda işlem görecek olan siyah havuç posası ekstraktlarında elde edilecektir.



Şekil 4.38. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) RY değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.19. Termosonikasyon Uygulamalarının PR Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PR değerleri Çizelge 4.139'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların PR değerleri 1.70-2.32 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.139. Termosonikasyon koşullarının PR değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**PR**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	2.01±0.19
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	1.74±0.04
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.10±0.03
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.70±0.10
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.73±0.13
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.94±0.08
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.07±0.03
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	2.07±0.04
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.88±0.05
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	1.93±0.013
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	1.86±0.04
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.84±0.08
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.85±0.07
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	2.32±0.15
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	1.73±0.08
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	1.99±0.05
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	1.74±0.06
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	1.85±0.04
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	2.10±0.22
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.87±0.06
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	1.92±0.07

Deneme desenlerinden elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere en düşük PR değeri Deneme-4 (110.5 J/g, 39.6 ^{o}C) için belirlenmişken en yüksek PR değeri Deneme-14 (409.6 J/g, 27.5 ^{o}C) için tespit edilmiştir. Termosonikasyon koşullarına göre PR değerlerinin nasıl değiştiğini öngörmede kullanılacak modelin belirlenmesi için deneme desenlerine ilişkin PR sonuçları farklı modeller için test edilmiştir. Matematiksel modellere ilişkin istatistiki bulgular Çizelge 4.140'ta verilmiştir.

Çizelge 4.140. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.099	0.6414	0.6015	0.4340	0.28	
2FI	0.10	0.6433	0.5804	0.4134	0.29	
İkinci dereceden	0.060	0.8897	0.8529	0.7904	0.10	*Önerilen*
Kübik	0.061	0.9010	0.8477	0.8140	0.092	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.13	6	0.021	5.25	0.0072	
2FI	0.13	5	0.026	6.25	0.0044	
İkinci Dereceden	5.645*E-3*	3	1.882*E-3*	0.46	0.7148	*Önerilen*
Kübik	3.815*E-5*	1	3.815*E-5*	9.342*E-3*	0.9246	
Saf Hata	0.049	12	4.084*E-3*			

Sonuçlara göre kübik matematiksel modelin ikinci dereceden modele göre performans çıktıları daha iyidir (*düzeltilmiş-R^2* hariç). Fakat ikinci dereceden matematiksel model önerilmiştir. Bunun temel nedeni gerek kübik modele ilişkin terimlerin önemsiz olması ve gerekse *düzeltilmiş-R^2* değerinin ikinci dereceden matematiksel modelde daha yüksek olmasıdır. *Düzeltilmiş-R^2* değeri modele yeni bir terim dahil edildiğinde modelin performansının nasıl değiştiğini ifade etmede

kullanılan bir parametredir. Bir başka deyişle, modele dahil edilen terimin model performansını tesadüfi olarak iyileştirip iyileştirmediğini belirlemede kullanılır. Bu bilgiler ışığında terimi ikinci dereceden matematiksel modele kıyasla daha fazla olan kübik modelin PR değerlerini modellemede uygun olmayacağı sonucu çıkmaktadır. Böylece ikinci dereceden matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

İkinci dereceden matematiksel modele terimlerine ilişkin istatistiki bulgular Çizelge 4.141'de verilmiştir. Söz konusu modelin yüksek önem derecesine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Modelin *T* ve *ET* terimleri hariç diğer terimleri önemli tespit edilmiştir. *ET* teriminin *p*-değeri daha düşük belirlendiği için ilk olarak modelden kaldırılmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen terimi azaltılmış modelin istatistiki çıktıları Çizelge 4.142'de sunulmuştur.

Çizelge 4.141. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.44	5	0.088	24.19	< 0.0001	*Önemli*
E	0.31	1	0.31	84.29	< 0.0001	
T	0.011	1	0.011	2.91	0.1086	
ET	9.560*E-4*	1	9.560*E-4*	0.26	0.6159	
E^2	0.046	1	0.046	12.50	0.0030	
T^2	0.044	1	0.044	12.04	0.0034	
Kalıntı	0.055	15	3.643*E-3*			
Uyum Eksikliği	5.645*E-3*	3	1.882*E-3*	0.46	0.7148	*Önemsiz*
Saf Hata	0.049	12	4.084*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	0.50	20				

ET teriminin kaldırılması ile önemsiz bir düzeye sahip olan *T* terimi önemli hale gelmiştir. Uyum eksikliği test sonucu p=0.7148'den p=0.8022'ye artarak önemsiz tespit edilmiştir. Modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.8529'dan 0.8597'ye, 0.7904'ten 0.8111'e yükselmiştir. Bu gelişmeler ışığında *ET* teriminin modelden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.142. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.44	4	0.11	31.63	< 0.0001	*Önemli*
E	0.31	1	0.31	88.36	< 0.0001	
T	0.011	1	0.011	3.05	0.0999	
E^2	0.046	1	0.046	13.11	0.0023	
T^2	0.044	1	0.044	12.62	0.0026	
Kalıntı	0.056	16	3.476*E-3*			
Uyum Eksikliği	6.601*E-3*	4	1.650*E-3*	0.40	0.8022	*Önemsiz*
Saf Hata	0.049	12	4.084*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	0.50	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	1.66	1	0.096	1.46	1.87	
E	-7.849*E-4*	1	5.683*E-4*	-1.990*E-3*	4.199*E-4*	
T	0.017	1	5.408*E-3*	5.375*E-3*	0.028	
E^2	4.658*E-6*	1	1.287*E-6*	1.931*E-6*	7.386*E-6*	
T^2	-3.418*E-4*	1	9.619*E-5*	-5.457*E-4*	-1.379*E-4*	

Model ve modele ilişkin terimlere karar verildikten sonra PR bağımlı değişkeni ve termosonikasyon bağımsız değişkenleri arasındaki ilişkiyi tanımlayan

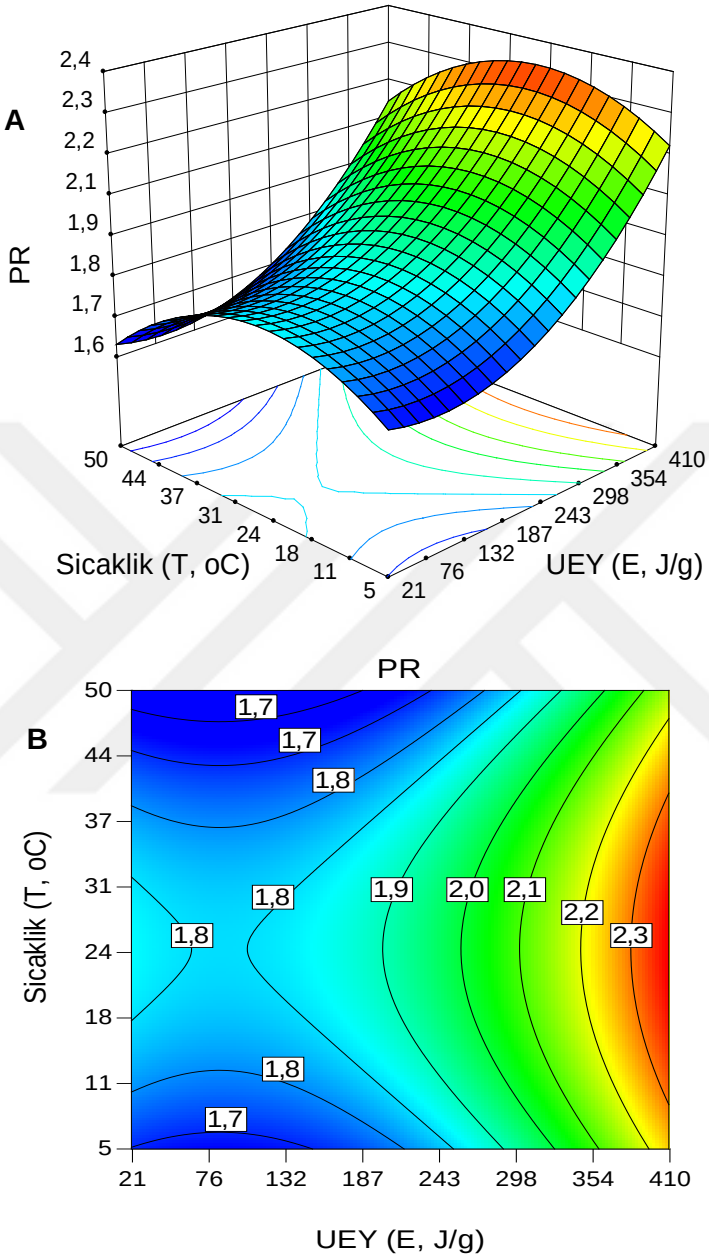
fonksiyonun yazılabilmesi için terim katsayılarının belirlenmesi gerekmektedir. Modelin terim katsayıları Çizelge 4.142'de verilmiştir. Böylece aşağıdaki fonksiyonel eşitlik elde edilmiş olur:

$$PR = 1.66275 - 0.00078491E + 0.016840T + 0.0000046582E^2 - 0.00034177T^2$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere E ve T^2 terimleri PR için negatif bir etkiye sahip iken T ve E^2 terimleri pozitif bir etkiye sahiptir. Ayrıca eşitlik vasıtasıyla termosonikasyon koşullarına ilişkin PR cevaplarını üç ve iki boyutlu yüzeyle ilişkisini görsel hale getiren grafikler elde edilmiştir (Şekil 4.39).

PR analizi için öncelikle ortamda bulunan antosiyaninler sülfitli bileşiklerle renkleri açılmakta ve bunu takiben 420 nm'de ölçüm yapılmaktadır. Böylece 420 nm'de absorbans veren esmer renkli bileşenlerin varlığı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Bir başka ifade ile PR analizi antosiyaninlerin parçalanma ölçütü ile ilişkilidir. Antosiyaninlerin parçalanması ile esmer renkli bileşikler ve dolayısıyla PR değeri artmaktadır.

Polimer renk veya polimerik renk oranının yükselmesi, antosiyaninlerin parçalanmasıyla, esmer renkli pigmentlerin miktarının yükselmesiyle ilişkilidir. Bir başka deyişle ürünün doğal renginin bozulduğunu göstermektedir. Taze sıkılmış veya işlem görmemiş meyve-sebze sularının polimerik renk oranı genellikle %10'un altındadır. İşlem uygulanmış ve depolanmış olanlarda bu oran artarak %30 veya üzeri bir değere ulaşabilmektedir. Söz konusu değerler depolama koşullarındaki uygunsuzluğa ve aşırı işlem koşullarına bağlı olarak istenmeyen düzeylere çıkabilmektedir (Cemeroğlu, 2013).



Şekil 4.39. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) PR değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

PR değerleri en yüksek 10-40 ^{o}C arasındaki sıcaklıkta ve yaklaşık ~400 J/g ultrasound enerji yoğunluğunda elde edileceği görülmektedir. Sabit bir sıcaklıkta PR değerleri ~75 J/g enerji yoğunluğundan sonra aşamalı olarak bir artış eğiliminde olacağı model tarafından öngörülmektedir. Buna karşın sabit bir ultrasound enerji yoğunluğunda PR değerlerinin öncelikle 25 ^{o}C'ye kadar aşamalı olarak artacağı, bu değerden sonra ise aşamalı olarak azalacağı anlaşılmaktadır. Elde edilen bulgulardan anlaşılmaktadır ki aşırı ultrasound enerji yoğunluğu uygulanacak siyah havuç posası ekstraktlarında antosiyaninlerin ılımlı koşullara nazaran daha fazla parçalanacağıdır.

4.2.20. Termosonikasyon Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı ultrasound yoğunluğu (20.5-409.6 J/g) ve sıcaklık (5-50 ^{o}C) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PRO değerleri Çizelge 4.143'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların PRO 13.32-19.37 arasında değişmiştir.

PRO değeri en yüksek Deneme -14 (409.6 J/g, 27.5 ^{o}C) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-17 (215.0 J/g, 50.0 ^{o}C) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel PRO değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerden elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.144'te verilmiştir.

Çizelge 4.143. Termosonikasyon koşullarının PRO değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Enerji Yoğunluğu (*E*, J/g)**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**PRO (%)**
1	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	17.66±0.29
2	Eksen	215.0 (0)	5.0 (-1.86)	14.56±0.20
3	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	17.51±0.96
4	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	14.06±0.96
5	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	14.14±0.76
6	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	16.94±0.79
7	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	17.12±0.55
8	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	17.46±0.24
9	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	16.66±0.30
10	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	16.25±0.39
11	Eksen	20.5 (-1.86)	27.5 (0)	16.17±0.58
12	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	16.19±0.15
13	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	15.77±0.53
14	Eksen	409.6 (+1.86)	27.5 (0)	19.37±0.89
15	Faktöriyel	110.5 (-1)	15.4 (-1)	15.06±0.91
16	Faktöriyel	319.6 (+1)	39.6 (+1)	16.49±0.88
17	Eksen	215.0 (0)	50.0 (+1.86)	13.32±0.14
18	Faktöriyel	110.5 (-1)	39.6 (+1)	15.03±0.39
19	Faktöriyel	319.6 (+1)	15.4 (-1)	17.66±0.88
20	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	15.88±0.21
21	Merkez	215.0 (0)	27.5 (0)	16.55±0.98

PR modelleme çalışmasında karşılaşılan durumla benzer şekilde kübik matematiksel modelin *düzeltilmiş*-R^2 değeri hariç diğer model performans çıktıları ikinci dereceden modele göre yüksek hesaplanmıştır. Fakat kübik modelin buradaki dezavantajı terim eklemeyle artmayan aksine azalan *düzeltilmiş*-R^2 değeridir. Bu nedenle önerilmiş olan ikinci dereceden matematiksel model ile ilerlemeye karar verilmiştir.

Çizelge 4.144. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.11	0.4786	0.4207	0.1881	34.27	
2FI	1.12	0.4917	0.4020	0.1832	34.48	
İkinci dereceden	0.61	0.8668	0.8224	0.7715	9.64	*Önerilen*
Kübik	0.64	0.8731	0.8047	0.7750	9.50	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	16.65	6	2.78	6.22	0.0036	
2FI	16.10	5	3.22	7.21	0.0025	
İkinci Dereceden	0.27	3	0.089	0.20	0.8951	*Önerilen*
Kübik	1.711*E-3*	1	1.711*E-3*	3.835*E-3*	0.9516	
Saf Hata	5.36	12	0.45			

İkinci dereceden matematiksel modele ilişkin model ve terimlerin istatistiki analizi Çizelge 4.145'te verilmiştir. Model $p<0.0001$ gibi bir değerler yüksek düzeyde önemli bulunmuştur. Terimlerden *ET* hariç diğer terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). *ET* teriminin modelden kaldırılması ile özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değeri 0.8224'ten 0.8172'ye gerilemiştir. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu $p=0.8951$'den $p=0.7650$'ye azalmıştır. Bu koşullar altında *ET* teriminin modelden kaldırılmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.145. Termosonikasyon ile işlenmiş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	36.59	5	7.32	19.52	< 0.0001	*Önemli*
E	15.84	1	15.84	42.27	< 0.0001	
T	4.36	1	4.36	11.62	0.0039	
ET	0.55	1	0.55	1.47	0.2438	
E^2	2.12	1	2.12	5.66	0.0310	
T^2	10.10	1	10.10	26.96	0.0001	
Kalıntı	5.62	15	0.37			
Uyum Eksikliği	0.27	3	0.089	0.20	0.8951	*Önemsiz*
Saf Hata	5.36	12	0.45			
Düzeltilmiş Toplam	42.21	20				

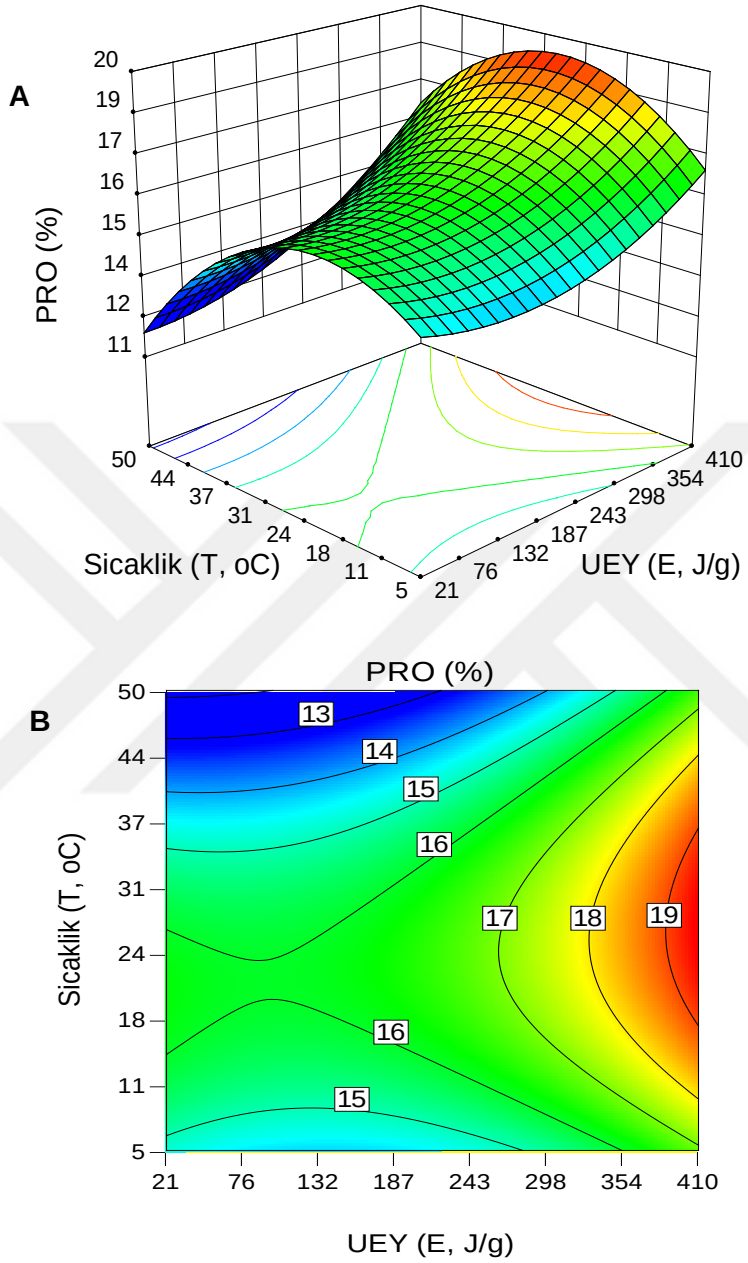
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	14.31	1	1.29	11.55	17.07
E	-9.588*E-3*	1	7.045*E-3*	-0.025	5.427*E-3*
T	0.21	1	0.064	0.073	0.34
ET	1.697*E-4*	1	1.399*E-4*	-1.284*E-4*	4.678E-*4*
E^2	3.180*E-5*	1	1.336*E-5*	3.317*E-6*	6.027*E-5*
T^2	-5.187*E-3*	1	9.989*E-4*	-7.316*E-3*	-3.058*E-3*

Farklı ultrasound yoğunluğu ve sıcaklık koşullarındaki PRO değerlerinin tahminlemesinde ikinci dereceden modele karar kırılmış ve terim katsayıları Çizelge 4.145'te verilmiştir. Söz konusu terimlerin katsayıları kullanılarak oluşturulan PRO için matematiksel eşitlik aşağıdaki verilmiştir:

$$PRO(\%) = 14.31403 - 0.0095885E + 0.20910T + 0.00016967ET + 0.000031796E^2 - 0.0051868T^2$$

PRO eşitliğinde E terimi ile T^2 terimi negatif bir etkiyle eşitlikte yer alırken T, ET ve E^2 terimleri pozitif bir etkiyle modelde yer almıştır. Model kullanılarak PRO için oluşturulan üç ve iki boyutlu grafikler Şekil 4.40'ta sunulmuştur.

PRO değerlerinin ultrasound enerji yoğunluğundaki arttığı tespit edilmiştir. En yüksek PRO değerlerinin 9-38 ^{o}C sıcaklık aralığı ve 340-410 J/g enerji yoğunluğu aralığında olacağı model tarafından ön görülmektedir. Siyah havuç ekstraktlarının antosiyanin verimliliğin yüksek çıktığı koşullarda PRO değerleri en düşük olmaktadır. En düşük PRO değerleri modele göre 20-320 J/g enerji yoğunluğu aralığında ve 40-50 ^{o}C sıcaklık aralığında elde edilmektedir. Sonuçlar, aşırı ultrasound enerji yoğunluğunda siyah havuç posasının işlenmemesi gerektiğine işaret etmektedir. Çünkü söz konusu koşullarda işlem görecek ekstraktların yüksek PRO değerini sahip olmasının sebebi ortamda esmer renkli bileşiklerin artmasıdır. Antosiyanince zengin kaynaklarda esmer renkli bileşiklerin artma sebebi ise antosiyaninlerin parçalanmasıyla ilişkili olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.40. Siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve ultrasound enerji yoğunluğunun (*E*) PRO değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.2.21. Termosonikasyon Modellerinin Validasyonu

Tasarlanmış bir matematiksel model her ne kadar istatistiki kabul edilebilirlik düzeyinde olsa da bağımsız deneylerle tahmin performansı karşılaştırılmalıdır. Bu nedenle elde edilen 20 özelliğe ilişkin matematiksel modeller tesadüfi olarak koşulları belirlenmiş termosonikasyon uygulamaları ile performansları test edilmiştir. Validasyon çalışmasında kullanılan termosonikasyon koşulları 50 J/g, 45 ^{o}C (V1); 200 J/g, 10 ^{o}C (V2) ve son olarak 375 J/g, 30 ^{o}C (V3) şeklinde olmuştur. validasyon koşulları belirlenirken deneme desenlerinde kullanılan aralıklar dikkate alınmıştır. Böylece modellerin deneme desenlerinde kullanılan aralıkların genel bir temsili sağlanmıştır.

Validasyon çalışması için belirlenen koşullar siyah havuç posası karışımına uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların deneysel sonuçları ile validasyon çıktıları Çizelge 4.146 verilmiştir. Modellerin öngördüğü tahmini ve deneysel sonuçları kullanılarak modellerin hata düzeyleri hesaplanmıştır. Asitlik değerleri (pH ve TA) için % 0.15-6.68 hata düzeyi aralığında, toplam kuru madde için (TKM) % 3.36-5.36 aralığında, antosiyanin bileşenler (S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF ve S3KGGK) için % 0.67-3.84 aralığında, toplam monomerik antosiyanin (TMA) için % 1.40-2.73 aralığında, toplam fenolik (TF) için % 2.70-3.46 aralığında, antioksidan aktivite (AA) için % 1.21-3.75 aralığında, renk değerleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) için % 0.19-3.62 aralığında ve son olarak parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) için % 0.82-3.67 aralığında değişmiştir.

Elde edilen validasyon bulgularına göre modellerin hata düzeyleri % 0.19-6.68 aralığında değişim göstermiştir. Bir matematiksel modelin kabul edilebilmesi için hata düzeyinin en çok %10 olması gerekmektedir (Bimakr ve ark., 2013). Hata oranı söz konusu değerden yüksek tespit edilen modellerin optimizasyon ve tahminleme çalışmalarında kullanılması söz konusu değildir.

Çizelge 4.146. Termosonikasyon koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken		Cevap		Hata (%)
		E (J/g)	*T* (^{o}C)	Tahmini	Deneysel	
pH	V1	50	45	3.47	3.46±0.01	0.15±0.08
	V2	200	10	3.44	3.45±0.01	0.35±0.26
	V3	375	30	3.48	3.49±0.01	0.25±0.23
TA (g/L)	V1	50	45	2.75	2.71±0.06	2.09±1.20
	V2	200	10	3.10	2.90±0.05	6.68±1.79
	V3	375	30	2.42	2.49±0.03	2.82±1.09
TKM (%)	V1	50	45	1.64	1.59±0.02	3.36±1.31
	V2	200	10	1.63	1.57±0.03	3.77±2.02
	V3	375	30	1.71	1.62±0.04	5.36±2.68
S3KGG (mg/L)	V1	50	45	12.42	11.96±0.03	3.81±0.22
	V2	200	10	11.12	11.52±0.16	3.45±1.38
	V3	375	30	11.76	11.33±0.11	3.84±1.04
S3KG (mg/L)	V1	50	45	65.62	66.85±0.54	1.84±0.80
	V2	200	10	59.98	61.39±1.09	2.28±1.73
	V3	375	30	63.67	63.39±1.05	1.14±1.09
S3KGGS (mg/L)	V1	50	45	15.55	15.49±0.16	0.82±0.55
	V2	200	10	14.50	14.88±0.13	2.53±0.83
	V3	375	30	14.31	14.82±0.20	3.43±1.32
S3KGGF (mg/L)	V1	50	45	69.78	67.59±0.75	3.25±1.15
	V2	200	10	67.08	66.63±0.15	0.67±0.22
	V3	375	30	67.87	66.81±0.96	1.61±1.46
S3KGGK (mg/L)	V1	50	45	32.72	32.48±0.34	0.94±0.78
	V2	200	10	30.63	30.96±0.32	1.07±1.02
	V3	375	30	31.11	31.33±0.68	1.56±1.28
TMA (mg/L)	V1	50	45	175.55	173.50±5.64	2.73±1.78
	V2	200	10	168.50	168.97±3.11	1.40±1.00
	V3	375	30	173.31	174.75±2.77	1.28±1.10
TF (mg/L)	V1	50	45	450.70	453.79±13.65	2.70±0.67
	V2	200	10	434.69	447.77±7.26	2.90±1.59
	V3	375	30	473.83	460.51±12.17	3.46±1.74
AA (%)	V1	50	45	74.13	74.96±1.26	1.21±1.53
	V2	200	10	65.94	63.72±0.98	3.49±1.58
	V3	375	30	73.96	71.29±0.29	3.75±0.42

Çizelge 4.146'nın devamı

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken		Cevap		Hata (%)
		E (J/g)	*T* (^{o}C)	Tahmini	Deneysel	
L*	V1	50	45	20.02	20.29±0.03	1.34±0.15
	V2	200	10	19.18	19.90±0.01	3.62±0.06
	V3	375	30	19.87	20.36±0.01	2.43±0.02
a*	V1	50	45	49.62	48.96±0.01	1.35±0.10
	V2	200	10	48.09	47.47±0.06	1.30±0.13
	V3	375	30	49.85	48.76±0.08	2.24±0.16
b*	V1	50	45	34.27	34.68±0.18	1.19±0.13
	V2	200	10	32.93	33.62±0.16	2.07±0.47
	V3	375	30	34.09	34.69±0.13	1.75±0.36
C*	V1	50	45	60.31	60.00±0.04	0.52±0.07
	V2	200	10	58.29	58.18±0.11	0.19±0.18
	V3	375	30	60.40	59.84±0.02	0.93±0.04
Hue*	V1	50	45	34.54	35.31±0.05	2.18±0.13
	V2	200	10	34.38	35.31±0.13	2.64±0.36
	V3	375	30	34.34	35.43±0.14	3.10±0.39
∆E*	V1	50	45	6.38	6.22±0.04	2.61±0.70
	V2	200	10	8.27	8.00±0.13	3.37±1.68
	V3	375	30	6.38	6.33±0.06	0.96±0.73
RY	V1	50	45	12.90	13.13±0.25	1.81±1.72
	V2	200	10	11.74	12.17±0.27	3.55±2.15
	V3	375	30	11.85	12.02±0.05	1.38±0.45
PR	V1	50	45	1.70	1.75±0.02	2.68±1.34
	V2	200	10	1.83	1.83±0.06	2.21±1.73
	V3	375	30	2.22	2.25±0.04	1.70±1.45
PRO (%)	V1	50	45	13.20	13.31±0.07	0.82±0.49
	V2	200	10	15.58	15.03±0.15	3.67±1.03
	V3	375	30	18.70	18.76±0.26	1.02±0.69

Siyah havuç posası ekstraktları için oluşturulan matematiksel modellerin hata düzeyleri %10 altında değerler almıştır. Bu durumda üretilen modellerin validasyon testinden geçtiğini ve ayrıca tahminleme ve optimizasyon çalışmasında kullanılmalarında yüksek doğruluğa sahip sonuçlar elde edileceği tespit edilmiştir.

4.2.22. Termosonikasyon Koşullarının Optimizasyonu

Termosonikasyon koşullarına ilişkin üretilen matematiksel modellerin valide edilmesiyle siyah havuç posasından optimum antosiyanin geri kazanımı sağlayacak ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık değerleri belirlenebilir.

Termosonikasyon koşullarının optimizasyonu için üretilen modellerin bağımlı ve bağımsız değişkenleri için tanımlanan hedefler Çizelge 4.147'de verilmiştir. Bağımsız değişkenler olan ultrasound enerji yoğunluğu ve sıcaklık deneme desenleri oluşturulurken kullanılan aralıklar arasında herhangi bir değer alabilecekleri şekilde tanımlanmışlardır.

Bağımlı değişkenlerden pH, TA, TKM ve renk parametreleri (L*, a*, b*, C*, Hue*) için herhangi bir kısıtlayıcı koşul getirilmemiştir. Termosonikasyon koşulları için de ekstraktların renk değerleri (ΔE* hariç) ile antosiyanin içerikleri arasında ters orantılı bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. ΔE* renk parametresi ise antosiyanin içerikleri ile doğru orantılı bir ilişkiye sahiptir. Bunun temel nedeni antosiyanin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Antosiyaninlerin geri kazanımıyla ilişkili olarak ekstraktların renk değerleri kontrole göre değişmekte ve dolayısıyla ΔE* değeri de artmaktadır. Bunun yanı sıra ΔE* değerleri uygulanan işleme ve şiddetine ve hatta depolamaya bağlı olarak artan yönde değişebileceği bilinmektedir. Termosonikasyon uygulamalarında ΔE* değerlerinin yüksek tespit edildiği işlem koşullarında antosiyanin bileşenlerde yüksek belirlenmiştir. Bir başka deyişle aralarında doğru orantılı bir ilişki vardır. Fakat bu renk değişimin ne düzeyde antosiyanin ve ne düzeyde istenmeyen kalite değişimlerinden gerçekleştiğinin matematiksel olarak somut verisi olmadığından termosonikasyon koşulları için renk değerlerine herhangi bir kısıt getirilememiştir.

Antosiyanin bileşenlerin geri kazanımı ana amaç olduğundan tüm bileşenlerin en yüksek düzeyde geri kazanım sağlayacağı koşullar hedef olarak tanımlanmıştır. Ayrıca toplam antosiyaninlerin bir ölçüsü olan TMA, ekstraktların

toplam fenolik içeriğini ifade eden TF, ekstraktların antioksidan kapasite değeri olan AA ve son olarak ekstraktlardaki antosiyanin miktarı ve kalitesi hakkında fikir veren ve bir indeks değeri olan RY için hedef en yüksek olarak uygun görülmüştür.

Çizelge 4.147. Termosonikasyon koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri

Değişken Tipi	Değişken	Hedef
Bağımsız	UEY (E, J/g)	Aralıkta bir değer ($21 \leq E \leq 410$)
	Sıcaklık (T, ^{o}C)	Aralıkta bir değer ($5 \leq T \leq 50$)
Bağımlı	pH	Herhangi bir değer
	TA (g/L)	Herhangi bir değer
	TKM (%)	Herhangi bir değer
	S3KGG (mg/L)	En yüksek
	S3KG (mg/L)	En yüksek
	S3KGGS (mg/L)	En yüksek
	S3KGGF (mg/L)	En yüksek
	S3KGGK (mg/L)	En yüksek
	TMA (mg/L)	En yüksek
	TF (mg/L)	En yüksek
	AA (%)	En yüksek
	L*	Herhangi bir değer
	a*	Herhangi bir değer
	b*	Herhangi bir değer
	C*	Herhangi bir değer
	Hue*	Herhangi bir değer
	ΔE*	Herhangi bir değer
	RY	En yüksek
	PR	En düşük
	PRO (%)	En düşük

Parçalanma ölçütlerinden PR ve PRO antosiyanince zengin gıdalarda oldukça önem arz etmektedir. Çünkü antosiyaninlerin uygulama sonrasında veya depolama ile ne düzeyde parçalandığının ölçüleridirler. Bu sebepten ötürü elde edilen ekstraktlarda bu değerlerin en düşük düzeyde olması gerekmektedir. PR ve PRO için bu bağlamda bir optimizasyon hedefi tanımlanmıştır.

Termosonikasyon koşullarının optimizasyonu için ortaya konan hedefler doğrultusunda optimum noktanın çözümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre en yüksek istenebilirlik değerleri sıralandığında en iyi 10 çözüm Çizelge 4.148'de verilmiştir. Termosonikasyon tekniği ile siyah havuç posası biyoaktif bileşenlerinin belirtilen hedefler doğrultusunda geri kazanımı için optimum koşullar 219.7 J/g ultrasound enerji yoğunluğu ve 50.0 ^{o}C olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan optimum koşullar için istenebilirlik değeri 0.857 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.148. Termosonikasyon koşulları için hedefler doğrultusunda optimum çözümler ve istenebilirlik değerleri

Çözüm	UEY (*E*, J/g)	Sıcaklık (*T*, ^{o}C)	İstenebilirlik
1	219.7	50.0	0.857
2	221.2	50.0	0.857
3	217.4	50.0	0.857
4	218.9	49.9	0.856
5	231.0	50.0	0.856
6	187.6	50.0	0.854
7	253.6	50.0	0.853
8	174.5	50.0	0.852
9	170.5	50.0	0.851
10	298.9	50.0	0.835

Termosonikasyon koşullarına ilişkin belirlenen optimum koşullar ile kontrol ekstraktlarının karşılaştırması yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.149'da verilmiştir. Termosonikasyon destekli ekstraksiyon için kontrol örneği siyah havuç

posası karışımı oda koşullarında (~25 ^{o}C) elde edilir edilmez alınan posa karışımı olmuştur. Bunun dayanağı termosonikasyon modellerinin sıcaklık ve süre gibi değişkenleri içeriyor olmasıdır. Böylece ultrasondun, sıcaklığın ve sürenin değişken olduğu modeller için karşılaştırma yapılabilecek ekstraktlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.149. Termosonikasyon uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması

Bağımlı Değişken	Kontrol	Optimum*	Değişim (%)
pH	3.46±0.02	3.42	-1.26±0.68
TA (g/L)	2.73±0.04	3.30	+21.64±1.59
TKM (%)	1.50±0.05	1.67	+11.32±3.89
S3KGG (mg/L)	9.72±0.23	12.31	+27.11±3.24
S3KG (mg/L)	50.99±0.89	69.76	+37.79±2.22
S3KGGS (mg/L)	12.71±0.31	15.87	+25.38±3.35
S3KGGF (mg/L)	59.43±1.31	73.38	+23.89±2.85
S3KGGK (mg/L)	25.98±0.69	34.25	+33.93±3.45
TMA (mg/L)	140.45±6.08	188.97	+37.20±4.98
TF (mg/L)	404.72±19.49	466.35	+15.48±5.65
AA (%)	67.83±1.30	69.89	+3.56±1.82
L*	22.80±0.94	17.23	-23.98±2.97
a*	52.65±1.01	46.00	-12.49±1.61
b*	39.66±0.80	29.49	-25.16±1.39
C*	65.93±1.10	54.63	-16.89±1.30
Hue*	36.93±0.58	32.68	-11.42±1.31
ΔE*	--	12.60	--
RY	10.04±0.34	12.91	+28.83±4.51
PR	1.47±0.05	1.70	+18.56±4.93
PRO (%)	14.69±0.18	13.09	-8.59±1.53

*Termosonikasyon için elde edilen optimum koşullar a göre (219.7 J/g ve 50oC) hesaplanmıştır. Bu koşullar için istenebilirlik değeri 0.857'dir. % değişim kontrol örneğine göre hesaplanmıştır.

Optimum termosonikasyon koşullarının siyah havuç posasına uygulanması ile TA, TKM, S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF, S3KGGK, TMA, TF, AA ve parçalanma ölçütlerinden RY ve PR pozitif anlamda değişim gösterirken pH, renk değerleri (L*, a*, b*, C* ve Hue*) ve PRO negatif anlamda değişim göstermiştir. TA değerlerinin kontrole göre % 21.64 ve TKM değerlerinin % 11.32 düzeyinde artacağı belirlenmiştir.

Antosiyanin bileşenler için termosonikasyon koşullarında elde edilen verimlilik % 23.89-37.79 arasında değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 37.79 ile S3KG için elde edileceği tespit edilmiştir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 37.20 ve % 15.48 olarak hesaplanmıştır. Ekstraktlar için bir diğer önemli kalite kriteri olan AA değeri için kontrol örneğine göre % 3.56 düzeyinde artma gerçekleşecektir. pH değerinin % 1.26 ile azalacağı öngörülmektedir. Renk değerlerinin kontrole göre % 11.42-25.16 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 25.16 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinden RY ve PR sırasıyla, % 28.83 ve % 18.56 düzeyinde artacakken PRO değeri için % 8.59 düzeyinde bir azalış gerçekleşeceği tespit edilmiştir.

Ultrasonikasyonun ekstraksiyon üzerindeki olumlu etkileri akustik kavitasyon ile açıklanmaktadır. Ultrasound dalgası akışkan bir ortama uygulandığında akışkan tabakalara bir seri halinde baskı ve gevşeme etkisi yaratmaktadır. Baskı ve gevşeme kaynaklı basınç gradiyenti oluşmakta ve basıncın düşük olduğu durumlarda sıvı ortamda kabarcık oluşmaktadır. Oluşan bu kabarcığa başka kabarcıklarda eklenerek hacimsel olarak büyümekte ve basıncın tekrar yükseldiği bir anda şiddetli bir şekilde patlayarak yüksek yoğunluklu bir enerji yaymaktadır. Kabarcığın oluşumu, genişlemesi ve patlaması sonucu oluşan bu olgulara akustik kavitasyon adı verilmektedir. Kavitasyon kabarcıkları genellikle iki grupta incelenir. Bunlar ilki geçici kavitasyon diğeri ise kararlı kavitasyondur.

Kararlı kavitasyon gaz kabarcıkları üzün ömürlü olup birkaç döngü sonrasında patlarken geçici kavitasyon gaz kabarcıkları kısa ömürlüdür ve çoğu zaman bir döngüyü bile tamamlamadan patlamaktadır. Ultrasound uygulanan ortamda bahsi geçen her iki kabarcık türünden binlercesi oluşmakta kimisi hemen şiddetli bir şekilde patlarken kimisi daha uzun süre kararsız bir hacme erişene kadar varlığını korumakta ve sonuçta onlarda patlayarak yüksek sıcaklık ve basınç üretmektedir. Hidrodinamik modeller kullanılarak yapılan hesaplamalarda oluşan kavitasyonun şiddetine göre 2000-10000K sıcaklık ve 100-1000 MPa basınç üretilebilmektedir (Tiwari, 2015). Mikro hacimde bahsi geçen kavitasyon olgusu sonucu üretilen yüksek sıcaklık ve basınç bitki hücresinin hücre duvarını, hücre zarını ve organellerini tahrip ederek bu yapılarda gözenekler oluşturmaktadır. Böylece ekstraksiyonda kullanılacak çözücünün hücre içine erişimi kolay olmakta ve buradaki hücre içi materyalleri herhangi bir dirençle karşılaşmadan hücre dışına transfer edebilmektedir. Sonuç olarak bitki hücresi iç bileşenlerinin kütle transfer hızını arttırmaktadır.

Minjares-Fuentes ve ark (2014) sabit bir ultrasound gücünde farklı sıcaklık, süre ve pH aralıklarında üzüm posası pektik bileşenlerini geri kazanmak için gerekli olan koşulları optimize etmişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre ultrasound koşulları 75 ^{o}C, 60 dakika ve pH=2'de gerçekleştirilirse aynı koşullarda ultrasound uygulanmayan örnekten % 20 daha fazla pektik madde içeren ekstrakt elde edileceğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde siyah havuç posası için belirlenen optimum termosonikasyon koşullarında TKM değerinin kontrole göre % 11.32 düzeyinde artacağı hesaplanmıştır. TKM için üretilen termosonikasyon modellerinin grafikleri incelendiğinde termosonikasyon koşulları şiddetlendikçe TKM değerinin de artan olacağını göstermiştir. Ekstraktların TKM değerinin termosonikasyon ile artması siyah havuç posasındaki pektik maddeler gibi polisakkaritlerin de geri kazanılabildiğini ortaya koymuştur.

Gonzalez-Centeno ve ark (25) ultrasound destekli ekstraksiyon koşullarında (20-50 ^{o}C, 55 kHz, 22.9 W/cm^{2}) üzüm posasından elde ettikleri ekstraktlarda geleneksel çalkalamalı ekstraksiyona göre 2.3-3 kat daha fazla toplam fenolik madde tespit etmişlerdir. Pardal ve ark (2016) farklı sıcaklık (20-60 ^{o}C), ultrasound gücü (0-100 W) ve çözgen kullanarak hindiba fenolik bileşenleri için optimum ekstraksiyon koşullarını belirlemişlerdir. Ekstraktların fenolik madde içeriğinin sıcaklık ve ultrasound gücü arttıkça yüksek düzeylerde arttığını fakat 30 dakikayı aşan ultrasound uygulama süresinden sonra önemli verimlilik değişiminin olmadığını rapor etmişlerdir. Izadifar (2013) biyoetanol üretimi için kullanılmış tahıl kalıntılarının fenol bileşenlerini ultrasound (24 kHz) yardımı ile geri kazanmaya çalışmıştır. Ultrasounda ilişkin en uygun ultrasound gücü ve uygulama süresini belirlemek için farklı güçte ve sürede tahıl kalıntılarına ultrasound uygulamış ve ekstraktların fenolik sonuçlarını karşılaştırmıştır. Elde ettiği bulgulara göre ultrasound gücünün % 100 kullanıldığı ve sürenin 30 s olduğu koşullarda polifenol geri kazanımının % 14.29 artacağını rapor etmiştir. Siyah havuç posası için elde edilen optimum koşullardaki TF verimliliğinde de benzer bulgular elde edilebilecektir. Optimum koşullarda elde edilecek siyah havuç posası ekstraktları içi TF verimliliği % 15.48 olarak öngörülmektedir.

Rao (2010) liçi meyvesinin siyanidin-3-rusinosit antosiyanin bileşiğinin optimum geri kazanımı için ultrasound ekstraksiyon koşullarını optimize etmiş ve en yüksek verimlilik için 240 W ultrasonik güç ve 34.5 dakikalık uygulama gerektiğini belirlemiştir. Tao ve ark (2014) şarap tortusundaki antosiyanin ekstraksiyonunu farklı ultrasound gücü, uygulama süresini, sıcaklığı ve çözücü/tortu miktarını oranını optimize etmişlerdir. Ultrasoundun (48 W/L, 40 kHz) 36.3 dakika ve 59.9 ^{o}C sıcaklıkta uygulanması ile en yüksek TMA içerikli ekstraktlar elde edileceğini bildirmişlerdir. Benzer bir optimizasyon çalışması guava yapraklarındaki fenolik maddelerin ekstraksiyonu için yapılmış ve optimum sıcaklık, süre ve ultrasound gücü sırasıyla, 59.9 ^{o}C, 5.1 dakika ve 1100 W şeklinde

hesaplanmıştır (Liu ve ark, 2014). Dut için yapılan bir başka optimizasyon çalışmasında antosiyaninlerin en yüksek düzeyde eldesi için 200 W-40 kHz gücünde ve 43.2^{o}C sıcaklıkta 40 dakikalık uygulamanın gerekli olduğu rapor edilmiştir (Zou ve ark, 2011). Chen ve ark (2007) kırmızı ahududu antosiyaninleri için optimum ultrasound destekli ekstraksiyon koşullarını 400 W'ta 200 s olarak hesaplamışlardır. Benzer çalışma areca kabukları fenoliklerinin ultrasound koşullarında geri kazanımı için yapılmış ve araştırmacılar optimum koşulların 150 W-40 kHz, 53 ^{o}C ve 38 dakika olduğunu bildirmişlerdir (Chen ve ark, 2014). Ghasemzadeh ve ark (2014) köri yaprakları fenolik bileşenleri için optimum ultrasound koşullarını 145.49 W-40 kHz, 55.9 ^{o}C ve 20 dakika olarak hesaplamışlardır. Termosonikasyon koşullarının optimizasyonu için farklı araştırıcılar her ne kadar ulrasound şiddeti ve uygulama süresi için farklı düzeyler önerse de sıcaklık konusunda mutabakat olduğu görülmektedir. Nitekim sunulan siyah havuç posası ortamından optimum düzeyde antosiyanin ve diğer biyoaktif bileşen geri kazanımı için termosonikasyon koşulları 219.7 J/g (102.4 W-10.73 dakika-300 g posa karışımı) ve 50 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Ultrasound gücü ve süresinin geniş aralıkta tespit edilmesinin temel sebepleri kullanılan materyalin, cihazın ekstrakt sırasında kullanılan çözgenlerin değişken olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Fakat siyah havuç posası için elde edilen optimum termosonikasyon koşullarının literatürde belirtilen optimum koşulların aralığın içinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca literatürde araştırmacıların mutabık kaldığı bir diğer konu aşırı şiddetli ultrasonikasyon koşullarında antosiyanin ve diğer renksiz fenolikler gibi hassas biyoaktif bileşen verimliliğinin olumsuz yönde etkilenecek olmasıdır. Bu nedenle aşırı şiddetli ultrasonikasyon uygulamalarından kaçınılması gerekmektedir. Ashokkumar ve ark (2008) akustik kavitasyon sonucu oluşan yüksek sıcaklık ve basınç ortamında serbest radikallerin oluşacağını bildirmişlerdir. Ayrıca ekstraksiyon ortamında su varsa •OH radikalinin oluşacağını rapor etmişlerdir. •OH radikali oluşumunun özellikle ultrasound

frekansının 20-384 kHz aralığında arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca Raviyan ve ark (2005) reaksiyona girme eğilimi oldukça yüksek olan hidrojen peroksidin (H_2O_2) ultrasound koşullarında oluştuğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacıların da vurguladığı gibi şiddetli termosonikasyon koşullarında oluşan serbest radikal ve peroksitler antioksidan karakterli fenolik bileşenleri okside etmektedirler. Böylece doğrudan ekstraktların biyoaktif madde verimliliği azalmaktadır. Bu bağlamda da sunulan çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. TMA, TF ve antosiyenin bileşenlerin model grafikleri incelendiğinde belirli ultrasound enerji yoğunluğuna kadar verimliliğin arttığını ve bu doyma noktalarından sonra aratan enerji yoğunluğu ile verimliliğin azaldığı tespit edilmiştir.

4.3. Enzimasyon Uygulamalarının Bulguları

4.3.1. Enzimasyon Uygulamalarının pH Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların pH değeri Çizelge 4.150'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların pH değeri 3.29-3.47 arasında değişmiştir. Siyah havuç posası karışımlarına farklı enzim konsantrasyonları, sıcaklık ve sürenin uygulanması ile elde edilen ekstraktların en düşük pH değeri 3.29 ile Deneme-26 (47.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken en yüksek pH değeri 3.47 ile Deneme-18 (40.0 ^{o}C, 0.0 mL/ton ve 55 dakika) için elde edilmiştir.

Çizelge 4.150. Farklı enzimasyon koşullarının pH değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**pH**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	3.37±0.01
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	3.33±0.01
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.37±0.01
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	3.32±0.00
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	3.34±0.01
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.30±0.01
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.31±0.00
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	3.33±0.001
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	3.35±0.01
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.32±0.01
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	3.29±0.00
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	3.37±0.01
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	3.30±0.00
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.34±0.001
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	3.33±0.00
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	3.33±0.01
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.30±0.01
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	3.47±0.01
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	3.37±0.00
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	3.32±0.01
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	3.35±0.01
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	3.36±0.01
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	3.30±0.01
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	3.29±0.01
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	3.35±0.01
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	3.29±0.00
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	3.37±0.01

pH için 27 adet deneme desenine ilişkin elde edilen ekstraktların sonuçları matematiksel modeller için test edilmiş ve istatistiki bulgular Çizelge 4.151'de verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2

ve *tahmini-*R^2 sırasıyla; 0.8371, 0.7509 ve 0.6029 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.4172 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda ikinci dereceden matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.151. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.027	0.5645	0.5077	0.3775	0.024	
2FI	0.028	0.5794	0.4532	0.3742	0.024	
İkinci dereceden	0.019	0.8371	0.7509	0.6029	0.015	*Önerilen*
Kübik	0.020	0.8620	0.7239	-0.9107	0.073	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.012	11	1.118*E-3*	3.14	0.0305	
2FI	0.012	8	1.467*E-3*	4.12	0.0140	
İkinci Dereceden	1.928*E-3*	5	3.856*E-4*	1.08	0.4172	*Önerilen*
Kübik	9.823*E-4*	1	9.823*E-4*	2.76	0.1225	
Saf Hata	4.270*E-3*	12	3.558*E-4*			

Enzimasyon koşullarında elde edilen ekstraktların pH değerleri için en uygun modele karar verdikten sonra ikinci dereceden matematiksel modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.152'de verilmiştir. Modelin yüksek düzeyde önem derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). *T, K* ve K^2 terimleri önemli tespit edilmişken *t, TK, Tt, KT,* T^2 ve t^2 terimleri önemsiz düzeyde *p*-değerine sahip olmuştur (p>0.1). Bu koşullar altında *p*-değeri en büyük olandan ve hiyerarşik sıraya göre terim azaltma işlemi uygulanmalıdır. Terim azaltma işleminden sonra modelin performansı gelişirse terim veya terimler modelden kaldırılmalıdır. Terim azaltma aşamasında *Tt* ve *Kt* terimleri

kaldırıldıktan sonra model performans çıktıları gelişirken diğer önemsiz terimler kaldırıldığında modelin gerilediği belirlenmiştir. Bu nedenle pH değerleri için öngörülen ikinci dereceden matematiksel modelden sadece *Tt* ve *Kt* terimlerinin kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.152. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.032	9	3.539*E-3*	9.71	< 0.0001	*Önemli*
T	1.837*E-3*	1	1.837*E-3*	5.04	0.0384	
K	0.019	1	0.019	51.30	< 0.0001	
t	9.375*E-4*	1	9.375*E-4*	2.57	0.1272	
TK	5.063*E-4*	1	5.063*E-4*	1.39	0.2549	
Tt	5.625*E-5*	1	5.625*E-5*	0.15	0.6994	
Kt	6.250*E-6*	1	6.250*E-6*	0.017	0.8974	
T^2	5.834*E-4*	1	5.834*E-4*	1.60	0.2229	
K^2	7.408*E-3*	1	7.408*E-3*	20.32	0.0003	
t^2	6.168*E-4*	1	6.168*E-4*	1.69	0.2107	
Kalıntı	6.198*E-3*	17	3.646*E-4*			
Uyum Eksikliği	1.928*E-3*	5	3.856*E-4*	1.08	0.4172	*Önemsiz*
Saf Hata	4.270*E-3*	12	3.558*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.038	26				

Tt ve *Kt* terimlerinin kaldırılmasıyla terimi azaltılmış ikinci dereceden model için hesaplanan istatistiki bulgular Çizelge 4.153'te verilmiştir. Modelin uyum eksikliği testinin *p*-değeri artarak 0.6030 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.8355, 0.7749 ve 0.6231 düzeyinde tespit edilmiştir. Özellikle modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerlerinin artışı terim azaltmanın yerinde bir karar olduğuna işarettir.

Çizelge 4.153. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.032	7	4.542*E-3*	13.78	< 0.0001	*Önemli*
T	1.837*E-3*	1	1.837*E-3*	5.58	0.0290	
K	0.019	1	0.019	56.76	< 0.0001	
t	9.375*E-4*	1	9.375*E-4*	2.85	0.1080	
TK	5.063*E-4*	1	5.063*E-4*	1.54	0.2302	
T^2	5.834*E-4*	1	5.834*E-4*	1.77	0.1990	
K^2	7.408*E-3*	1	7.408*E-3*	22.48	0.0001	
t^2	6.168*E-4*	1	6.168*E-4*	1.87	0.1872	
Kalıntı	6.261*E-3*	19	3.295*E-4*			
Uyum Eksikliği	1.991*E-3*	7	2.844*E-4*	0.80	0.6030	*Önemsiz*
Saf Hata	4.270*E-3*	12	3.558*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.038	26				

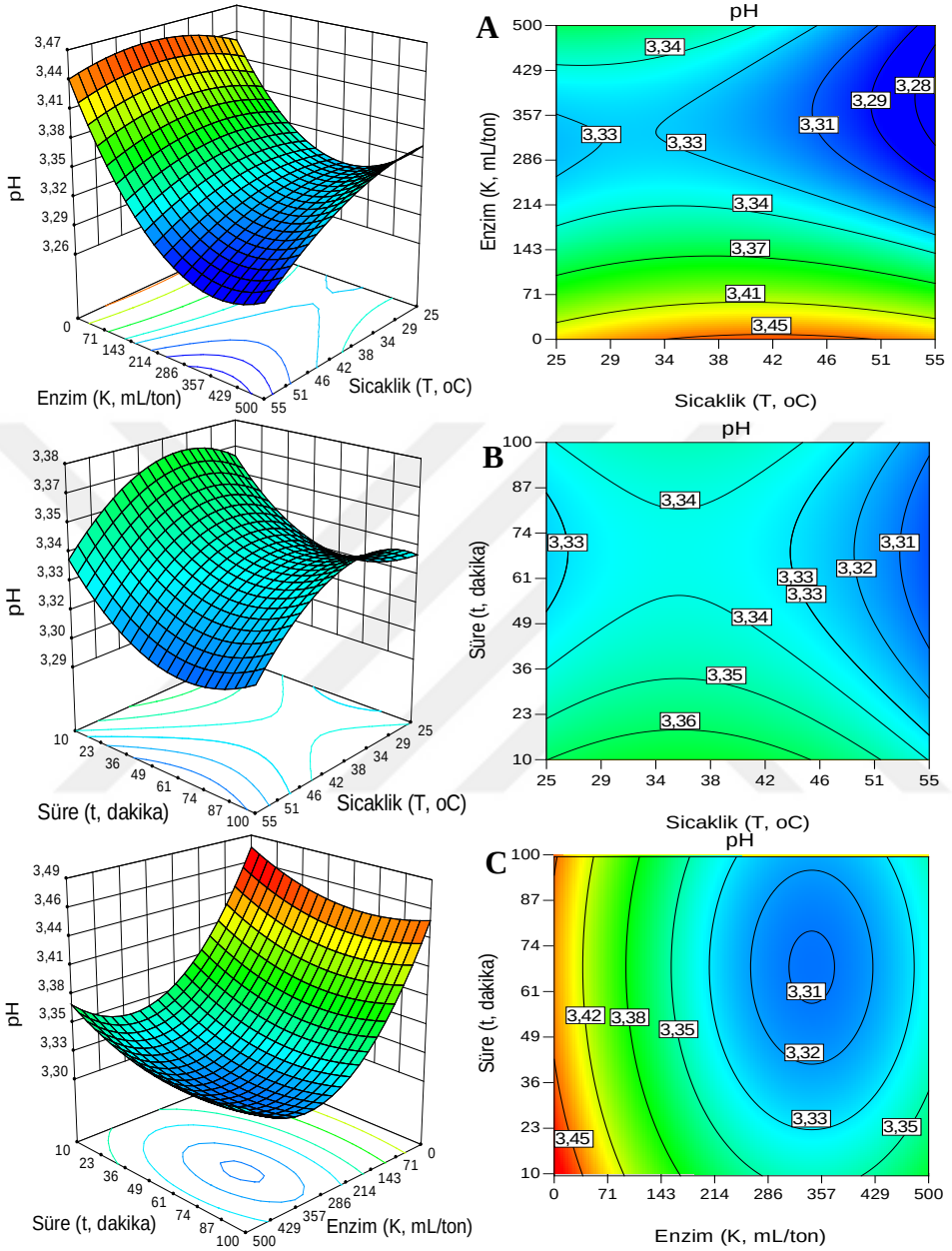
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	3.34	1	0.12	3.08	3.60
T	7.346*E-3*	1	5.429*E-3*	-4.018*E-3*	0.019
K	-5.456*E-4*	1	2.290*E-4*	-1.025*E-3*	-6.631*E-5*
t	-1.379*E-3*	1	8.218*E-4*	-3.099*E-3*	3.407*E-4*
TK	-6.000*E-6*	1	4.841*E-6*	-1.613*E-5*	4.132*E-6*
T^2	-8.765*E-5*	1	6.587*E-5*	-2.255*E-4*	5.022*E-5*
K^2	1.124*E-6*	1	2.371*E-7*	6.281*E-7*	1.621*E-6*
t^2	1.001*E-5*	1	7.319*E-6*	-5.305*E-6*	2.533*E-5*

pH değerlerinin modellenmesinde ikinci dereceden modelin terimlerine karar verdikten sonra söz konusu terimler için hesaplanan terim katsayıları Çizelge 4.153'te verilmiştir. Böylece enzimasyon koşullarına ilişkin pH eşitliği aşağıdaki gibi olur:

$$pH = 3.33829 + 0.00734568T - 0.000545556K - 0.00137929t - 0.000006TK - 0.0000876543T^2 + 0.00000112444K^2 + 0.0000100137t^2$$

Eşitliğin kullanılmasıyla oluşturulan ve enzimasyon koşullarının pH cevap yüzeyi üzerine etkisini görsel betimleyen 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.41'de sunulmuştur. Sabit bir işlem süresi için (t=35 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklık değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.41A'da sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun ve sıcaklığın artışına bağlı olarak pH değerlerinin aşamalı bir şekilde azalacağını pH modeli öngörmektedir. Sıcaklığın 30-50 ^{o}C aralığında ve enzim konsantrasyonunun en düşük olduğu koşullarda pH değeri en yüksek olan ekstraktlar elde edilecektir. pH değerinin enzim konsantrasyonunun 300-500 mL/ton ve sıcaklığın 45-50 ^{o}C arasında olacağı koşullarda en düşük belirleneceği model grafiklerinden anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonu için (K=190 mL/ton) sıcaklık ve enzimasyon süresi değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.41B'de sunulmuştur. Enzimasyonun gerçekleştiği sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak pH değerlerinin azalacağı anlaşılmaktadır. Özellikle enzimin çalışmasında önemli olan sıcaklığın yükselmesi ile enzimatik aktivite de yükselip pH değerini azaltmaktadır. Sabit bir işlem sıcaklığı için (T=38 ^{o}C) enzim konsantrasyonu ve süre değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.41C'de sunulmuştur. Sıcaklığın artışı ile birlikte ~360 mL/ton enzim konsantrasyonuna kadar pH değerlerinin aşamalı olarak azalacağını model öngörmektedir. Benzer durum enzimasyon süresin artışı için de geçerlidir. Enzimasyon süresinin artmasına bağlı olarak ~80. dakikaya kadar aşamalı azalışların gerçekleşeceğini pH model eşitliği öngörmektedir.



Şekil 4.41. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) pH değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =35 dakika, B: *K* = 190 mL/ton, C: *T* = 38 ^{o}C için)

4.3.2. Enzimasyon Uygulamalarının TA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TA değeri Çizelge 4.154'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TA değeri 1.29-1.91 g/L arasında değişmiştir.

Enzimasyon işlemi sonucu elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarının TA değeri en yüksek olanı Deneme-26 (47.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken en düşük TA değeri Deneme-18 (40.0 ^{o}C, 0.0 mL/ton ve 55 dakika) için belirlenmiştir.

Çizelge 4.154. Farklı enzimasyon koşullarının TA değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TA (g/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.44±0.01
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	1.71±0.03
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.57±0.01
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.64±0.03
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.61±0.01
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.75±0.00
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.62±0.03
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	1.66±0.00
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.57±0.01
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.63±0.03
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.83±0.00
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	1.44±0.01
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.70±0.00
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.57±0.00
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.55±0.00
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.61±0.03
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.80±0.02
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	1.29±0.00
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.50±0.02
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.62±0.00
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.62±0.03
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.48±0.01
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.73±0.01
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.76±0.01
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.60±0.01
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.91±0.03
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.60±0.02

Deneme desenlerinin TA değerleri için yapılan modelleme çalışmasına göre elde edilen istatistiki sonuçlar Çizelge 4.155'te verilmiştir. İkinci dereceden matematik modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.8513, 0.7725 ve

0.6222 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.3367 ile önemsiz tespit edilmiştir. Buna göre ikinci dereceden matematiksel modelin ekstraktların TA değerlerini modellenmesinde kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.155. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.076	0.6993	0.6601	0.5740	0.19	
2FI	0.078	0.7277	0.6460	0.5626	0.19	
İkinci dereceden	0.062	0.8513	0.7725	0.6222	0.17	*Önerilen*
Kübik	0.060	0.8945	0.7890	0.2332	0.34	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.090	11	8.212*E-3*	2.29	0.0857	
2FI	0.078	8	9.718*E-3*	2.70	0.0587	
İkinci Dereceden	0.023	5	4.578*E-3*	1.27	0.3367	*Önerilen*
Kübik	3.695*E-3*	1	3.695*E-3*	1.03	0.3306	
Saf Hata	0.043	12	3.594*E-3*			

TA değerlerini modelleme açısından en uygun model olan ikinci dereceden matematiksel model ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.156'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modelin lineer terimlerin tamamı ile K^2 terimi önemli olarak tespit edilmişken tüm karşılıklı etkileşim terimleri ile ikinci dereceden terimlerden T^2 ve t2 önemsiz olarak tespit edilmiştir (p>0.1). Bu sonuçlara göre terim azaltma işlemi uygulanıp model performansı üzerine etkisi araştırılmalıdır. Önemsiz terimlerden p-değeri en büyük olan *Tt* teriminden başlayarak tümü modelden kaldırılmış ve model performans çıktıları tekrar değerlendirilmiştir. *Tt*

terimi modelden kaldırıldıktan sonra model iyileşirken diğer önemsiz terimler kaldırıldığın da modelin performans çıktılarında gerilemeler belirlenmiştir. Bu nedenle ekstraktların TA değerlerini modellemede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel modelden sadece *Tt* teriminin kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.156. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.38	9	0.042	10.81	< 0.0001	*Önemli*
T	0.100	1	0.100	25.75	< 0.0001	
K	0.17	1	0.17	44.48	< 0.0001	
t	0.038	1	0.038	9.71	0.0063	
TK	7.791*E-3*	1	7.791*E-3*	2.01	0.1747	
Tt	2.283*E-4*	1	2.283*E-4*	0.059	0.8113	
Kt	4.569*E-3*	1	4.569*E-3*	1.18	0.2932	
T^2	9.266*E-3*	1	9.266*E-3*	2.39	0.1408	
K^2	0.026	1	0.026	6.80	0.0184	
t^2	0.010	1	0.010	2.60	0.1253	
Kalıntı	0.066	17	3.883*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.023	5	4.578*E-3*	1.27	0.3367	*Önemsiz*
Saf Hata	0.043	12	3.594*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	0.44	26				

Tt teriminin modelden kaldırılmasıyla modele ilişkin tekrar hesaplanan istatistiki çıktılar Çizelge 4.157'de verilmiştir. Terimi azaltılmış ikinci dereceden model için R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.8508, 0.7844 ve 0.6440 olarak hesaplanmıştır. Modelin uyum eksikliği testinin *p*-değeri artarak 0.4302 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar *Tt* teriminin modelden kaldırılmasıyla modelde iyileşmeyi göstermiştir.

Çizelge 4.157. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç ekstraktlarının TA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.38	8	0.047	12.83	< 0.0001	*Önemli*
T	0.100	1	0.100	27.17	< 0.0001	
K	0.17	1	0.17	46.94	< 0.0001	
t	0.038	1	0.038	10.24	0.0050	
TK	7.791*E-3*	1	7.791*E-3*	2.12	0.1629	
Kt	4.569*E-3*	1	4.569*E-3*	1.24	0.2798	
T^2	9.266*E-3*	1	9.266*E-3*	2.52	0.1300	
K^2	0.026	1	0.026	7.18	0.0153	
t^2	0.010	1	0.010	2.74	0.1150	
Kalıntı	0.066	18	3.680*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.023	6	3.853*E-3*	1.07	0.4302	*Önemsiz*
Saf Hata	0.043	12	3.594*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	0.44	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.66	1	0.42	0.78	2.55
T	-0.025	1	0.018	-0.063	0.013
K	4.684*E-4*	1	8.207*E-4*	-1.256*E-3*	2.193*E-3*
t	4.715*E-3*	1	3.059*E-3*	-1.712*E-3*	0.011
TK	2.354*E-5*	1	1.618*E-5*	-1.045*E-5*	5.752*E-5*
Kt	6.008*E-6*	1	5.392*E-6*	-5.321*E-6*	1.734*E-5*
T^2	3.493*E-4*	1	2.201*E-4*	-1.132*E-4*	8.118*E-4*
K^2	-2.123*E-6*	1	7.925*E-7*	-3.788*E-6*	-4.583*E-7*
t^2	-4.051*E-5*	1	2.446*E-5*	-9.190*E-5*	1.088*E-5*

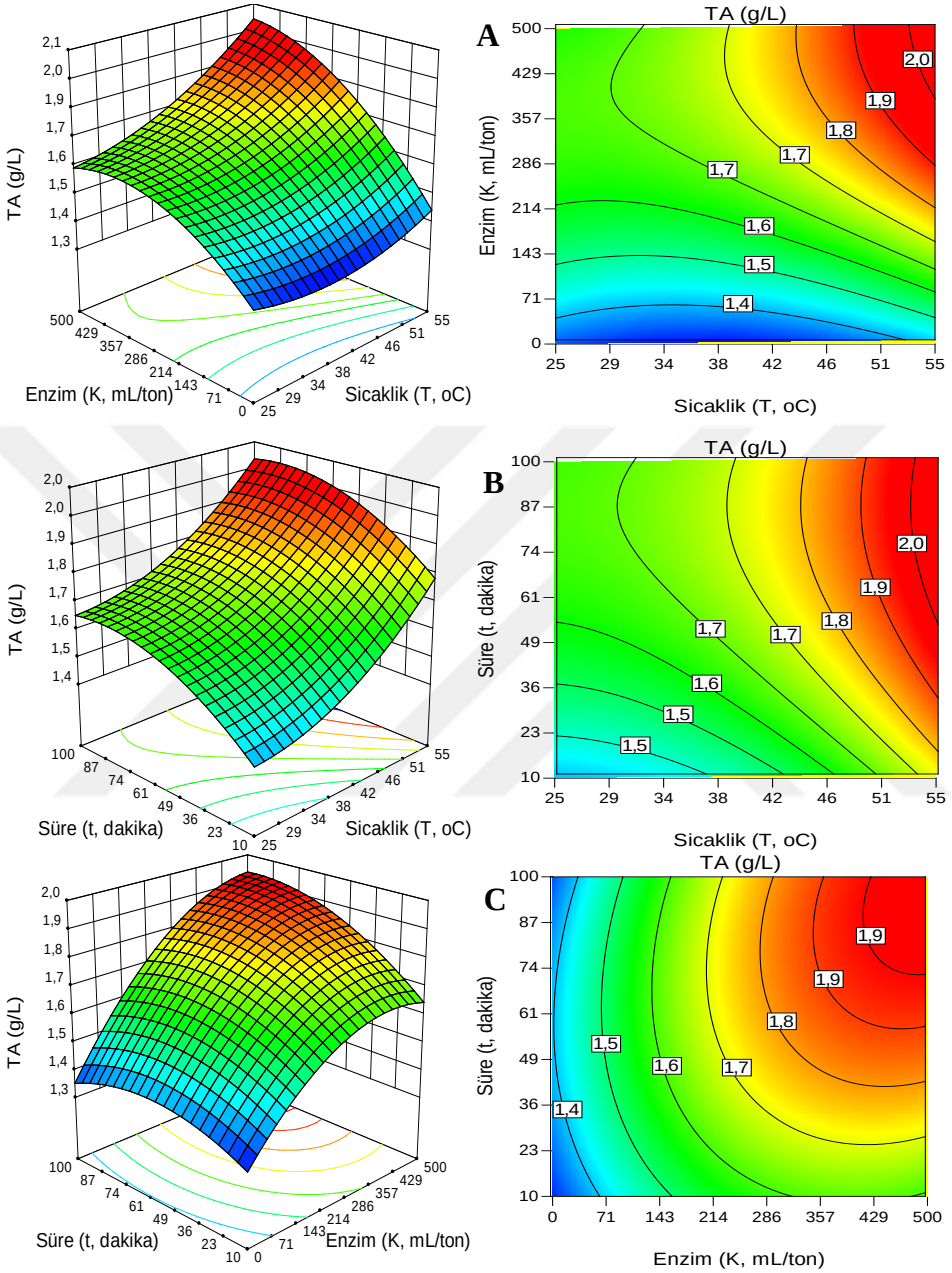
Siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerini bağımsız değişkenlerle tanımlayacak olan eşitliğin yazılmasında kullanılacak terim katsayıları Çizelge

4.157'de verilmiştir. Bu bulgulara göre yazılan TA model eşitliği aşağıdaki gibi olmuştur:

$$TA(g/L) = 1.66362 - 0.025223T + 0.000448383K + 0.00471547t + 0.0000235379TK + 0.00000600818Kt + 0.000349307T^2 - 0.0000021233K^2 - 0.0000405118t^2$$

Eşitliğin kullanılmasıyla oluşturulan ve enzimasyon koşullarının TA cevap yüzeyi üzerine etkisini görsel betimleyen 2D ve 3D grafikleri oluşturulmuştur. Sabit bir enzimasyon süresinde (t=90 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklık değişkenlerinin TA üzerine etkisi Şekil 4.42A'da sunulmuştur. Ekstraktların TA değerlerinin sıcaklığında sabit olduğu koşullarda artan enzim konsantrasyonuna bağlı olarak aşamalı artacağı anlaşılmaktadır. Enzim konsantrasyonunun düşük olduğu koşullarda TA sıcaklık artışı ile TA değerinde anlamlı değişimler olmaz iken enzim konsantrasyonun ve sıcaklığın artmasıyla önemli artışlar olacağını model eşitliği öngörmektedir. En yüksek TA değerleri 50-55 ^{o}C sıcaklık ile 350-500 mL/ton enzim konsantrasyonu aralığında elde edileceği görülmektedir.

Sabit bir enzimasyon süresinde (K=380 mL/ton) sıcaklık ve süre değişkenlerinin TA üzerine etkisi Şekil 4.42B'de sunulmuştur. Model grafiklerinden de anlaşılacağı üzere gerek sıcaklık ve gerekse süre artışına bağlı olarak TA değerlerinde aşamalı artışların gerçekleşeceği öngörülmektedir. Sıcaklığın 50-55 ^{o}C ve sürenin 50-100 dakika olduğu aralıkta en yüksek TA değerlere sahip siyah havuç posası ekstraktlarının elde edileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.42. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) TA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =90 dakika, B: *K* = 380 mL/ton, C: *T* = 50 ^{o}C için)

Özellikle sıcaklığın 45- 55 ^{o}C olduğu koşullarda yüksek TA içerikli ekstraktların elde edilecek olması gerek enzimlerin optimum çalışma sıcaklığına yakın olması ile açıklanabilir.

Sabit bir sıcaklıkta (T=50 ^{o}C) enzim konsantrasyonu ve süre değişkenlerinin TA değeri üzerine etkisi Şekil 4.42C'de sunulmuştur. Sürenin ve enzim konsantrasyonunun en düşük ve olduğu enzimasyon koşullarında TA değerinin en az tespit edileceği anlaşılmaktadır. Enzim konsantrasyonunun artmasıyla TA değerinin aşamalı bir artışla cevap vereceği görülebilmektedir. TA değerinin en yüksek olacağı enzim konsantrasyonu ile süre aralığı sırasıyla, 420-500 mL/ton ve 75-100 dakikadır. Özellikle enzimin çalışması için gerekli sıcaklığın sağlandığı yüksek enzim konsantrasyonundaki ve süredeki enzimasyon koşullarında TA değeri en yüksek elde edileceğini model eşitliği öngörmektedir.

4.3.3. Enzimasyon Uygulamalarının TKM Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TKM değeri Çizelge 4.158'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TKM değeri % 2.07-2.59 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.158. Farklı enzimasyon koşullarının TKM değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TKM (%)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	2.19±0.05
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	2.48±0.03
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.26±0.03
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	2.50±0.07
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	2.28±0.05
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.42±0.02
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.32±0.06
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	2.39±0.03
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.29±0.06
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.14±0.03
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	2.52±0.04
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	2.11±0.00
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	2.44±0.03
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.32±0.01
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	2.23±0.02
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	2.32±0.00
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.60±0.03
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	2.07±0.01
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	2.14±0.04
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	2.46±0.06
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.48±0.00
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.13±0.04
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	2.39±0.02
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	2.53±0.03
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.50±0.03
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	2.59±0.02
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	2.32±0.01

Deneme desenleri için elde edilen ekstraktların TKM değeri en yüksek olan % 2.59 ile Deneme-26 (47.5 °C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken, en düşük olanı % 2.07 ile Deneme-18 (40.0 °C, 0.0 mL/ton ve 55

dakika) için olmuştur. Enzimasyon uygulaması kapsamında çalışılan 27 denemenin TKM değerlerinin modellenmesi için lineer, 2FI, ikinci dereceden ve kübik matematik modelleri test edilmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.159'da verilmiştir. Test edilen modellerden lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8219, 0.7897 ve 0.7466 olarak hesaplanmasının yanı sıra uyum eksikliği test sonucunun p=0.1551 ile önemsiz tespit edilmesi diğer modellere göre enzimasyon koşulları için TKM tahminlemede daha iyi performansa sahip olacağını göstermektedir. Bu nedenle TKM değerlerinin modellenmesi için lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.159. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.069	0.8219	0.7987	0.7466	0.16	*Önerilen*
2FI	0.073	0.8285	0.7771	0.6730	0.20	
İkinci dereceden	0.073	0.8536	0.7761	0.5881	0.25	
Kübik	0.070	0.8963	0.7926	-1.6639	1.64	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.069	11	6.271*E-3*	1.84	0.1551	*Önerilen*
2FI	0.065	8	8.113*E-3*	2.38	0.0853	
İkinci Dereceden	0.049	5	9.881*E-3*	2.90	0.0609	
Kübik	0.023	1	0.023	6.76	0.0232	
Saf Hata	0.041	12	3.411*E-3*			

TKM değerleri için öngörülen lineer matematik modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.160'ta verilmiştir. Lineer modelin TKM değerlerini tanımlamada yüksek önem düzeyine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Lineer model terimlerinin tamamının önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.160. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	0.51	3	0.17	35.38	< 0.0001	*Önemli*
T	0.23	1	0.23	47.44	< 0.0001	
K	0.18	1	0.18	37.59	< 0.0001	
t	0.10	1	0.10	21.12	0.0001	
Kalıntı	0.11	23	4.779E-003			
Uyum Eksikliği	0.069	11	6.271E-003	1.84	0.1551	*Önemsiz*
Saf Hata	0.041	12	3.411E-003			
Düzeltilmiş Toplam	0.62	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.50	1	0.088	1.32	1.68
T	0.013	1	1.881*E-3*	9.067*E-3*	0.017
K	6.921*E-4*	1	1.129*E-4*	4.586*E-4*	9.256*E-4*
t	2.882*E-3*	1	6.271*E-4*	1.585*E-3*	4.179*E-3*

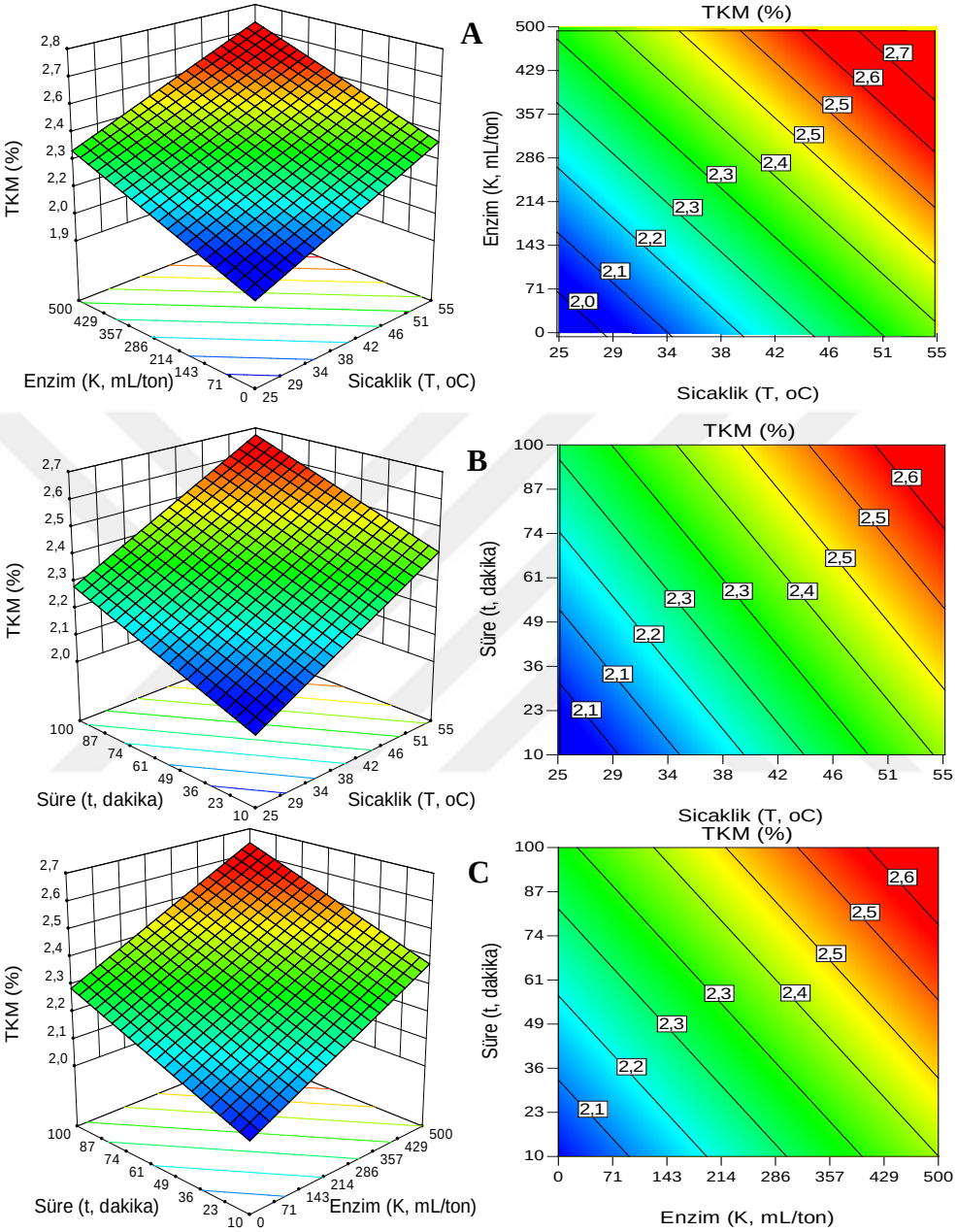
Farklı enzimasyon koşullarında elde edilecek ekstraktların TKM değerlerinin tahminlenmesinde kullanılacak fonksiyonel eşitliğin yazılabilmesi için terim katsayıları Çizelge 4.160'ta verilmiştir. Böylece model eşitliği aşağıdaki gibi olacaktır:

$$TKM\ (\%) = 1.49884 + 0.012959T + 0.00069211K + 0.00288197t$$

TKM model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin TKM ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri elde edilebilmektedir. Sabit bir işlem süresinde (t=60 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın TKM ile ilişkisi

Şekil 4.43A'da sunulmuştur. Gerek sıcaklığın artışı ve gerekse enzim konsantrasyonunun artışı ile TKM değerlerinde lineer artışların olacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklık ve enzim konsantrasyonun düşük olduğu koşullarda ekstraktların en düşük TKM içeriğine sahip olacakken yüksek enzim konsantrasyonu ile sıcaklığın seçildiği enzimasyon uygulamalarında en yüksek TKM içeriği elde edilecektir. 2D grafiğinde cevap referans çizgilerinden de anlaşıldığı üzere sıcaklık ve konsantrasyon arasında ters bir ilişki vardır. Bir başka deyişle sabit bir TKM değeri elde etmek için gerekli enzim konsantrasyonunun sıcaklık artışı ile birlikte azalacağını (veya tam tersini) model eşitliği öngörmektedir. Ayrıca bu durum sıcaklığın ve enzim konsantrasyonunun TKM üzerine pozitif bir katkı sunduklarının ispatıdır.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=250 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin TKM ile ilişkisi Şekil 4.43B'de sunulmuştur. Hem sıcaklık ve hem de sürenin artışına bağlı olarak TKM değerlerinde lineer artışların olacağı görülebilmektedir. Sıcaklığın 45-55 ^{o}C ve sürenin 75-100 dakika aralığında olduğu koşullarda en yüksek verimlilikte TKM elde edileceği anlaşılmaktadır. Fakat sıcaklığın 25-30 ^{o}C ve sürenin 10-30 dakika aralığındaki enzimasyonda en düşük TKM değerlerine sahip olunacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Sabit bir enzim konsantrasyonunda artan sıcaklık ve süreye dayalı olarak yüksek TKM elde edilmesinin ana sebepleri sıcaklıkla madde çözünürlüğünün artışı ve enzimin optimum çalışma sıcaklığında daha iyi performans göstermesidir.



Şekil 4.43. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) TKM değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =60 dakika, B: *K* = 250 mL/ton, C: *T* = 42 ^{o}C için)

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=42 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin TKM ile ilişkisi Şekil 4.43C'de sunulmuştur. Daha önce tartışılan diğer grafiklerde olduğu gibi artan konsantrasyon ve süreye bağlı olarak lineer TKM artışları model tarafından öngörülmektedir. Süre ve enzim konsantrasyonun düşük olduğu enzimasyon koşullarında düşük TKM, aynı parametrelerin yüksek olduğu koşullarda yüksek TKM içerikli ekstraktlar elde edilecektir.

4.3.4. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGG Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGG içeriği Çizelge 4.161'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KGG içeriği 21.50-31.04 mg/L arasında değişmiştir.

Deneme desenleri için elde edilen ekstraktların S3KGG içeriği en yüksek olan 31.04 mg/L ile Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için tespit edilmişken en düşük olanı 21.50 mg/L ile Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için olmuştur. En düşük ve en yüksek değer arasındaki uygulama koşuluna ilişkin tek fark sıcaklık olmuştur. S3KGG verimliliğinin sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.161. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGG içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGG (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	23.48±0.06
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	26.76±0.02
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	28.03±0.25
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	24.79±0.08
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	31.01±0.12
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	27.66±0.05
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	26.26±0.10
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	29.46±0.21
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	25.63±0.04
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.50±0.11
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	28.34±0.12
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	25.49±0.12
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	29.45±0.17
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	28.39±0.01
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	22.41±0.09
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	24.65±0.08
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	31.04±0.17
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	28.54±0.10
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	24.70±0.04
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	25.41±0.10
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	30.15±0.09
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	25.40±0.12
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	28.23±0.04
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	29.90±0.12
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	30.85±0.16
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	27.24±0.06
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	30.78±0.19

Siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için modelleme çalışması yapılmış ve çıktılar Çizelge 4.162'de verilmiştir. Test edilen modellerden 2FI sahip olduğu korelasyon katsayıları ve uyum eksikliği test sonucuna göre en

uygun model olacağı anlaşılmaktadır. Modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9132, 0.8871 ve 0.8452 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu istendiği gibi önemsiz tespit edilmiştir. Sonuç olarak S3KGG verimliliğinin modellenmesinde 2FI matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.162. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.06	0.8623	0.8444	0.8070	36.44	
2FI	0.91	0.9132	0.8871	0.8452	29.23	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.87	0.9317	0.8956	0.7981	38.12	
Kübik	0.76	0.9602	0.9205	0.8504	28.24	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	18.60	11	1.69	2.74	0.0484	
2FI	9.00	8	1.13	1.83	0.1672	*Önerilen*
İkinci Dereceden	5.50	5	1.10	1.78	0.1906	
Kübik	0.11	1	0.11	0.19	0.6744	
Saf Hata	7.39	12	0.62			

S3KGG içerikleri için en uygun modelin belirlenmesi ile model ve terimlerinin istatistiki analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.163'te verilmiştir. Modelin S3KGG değerleri için önem derecesi oldukça yüksek tespit edilmiştir (p<<0.01). Model terimlerinden *TK* ve *Kt* hariç diğer tüm terimlerin önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.163. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	172.40	6	28.73	35.05	< 0.0001	*Önemli*
T	151.70	1	151.70	185.08	< 0.0001	
K	7.44	1	7.44	9.07	0.0069	
t	3.66	1	3.66	4.47	0.0472	
TK	2.18	1	2.18	2.66	0.1186	
Tt	6.96	1	6.96	8.49	0.0086	
Kt	0.45	1	0.45	0.55	0.4665	
Kalıntı	16.39	20	0.82			
Uyum Eksikliği	9.00	8	1.13	1.83	0.1672	*Önemsiz*
Saf Hata	7.39	12	0.62			
Düzeltilmiş Toplam	188.79	26				

S3KGG için önerilen 2FI modelinde önemsiz terimlerden *Kt* kaldırıldığında modelin *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri artarak sırasıyla; 0.8895 ve 0.8549 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra uyum eksikliği testinin *p*-değeri de artmıştır. Fakat diğer önemsiz terim olan *TK* için aynı durum söz konusu olmamıştır. *TK t*eriminin kaldırılması ile modele ilişkin performans değerleri azalmıştır. Bu nedenle siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerlerini tanımlayacak olan 2FI matematiksel modelinden sadece *Kt* teriminin uzaklaştırılmasına karar verilmiştir (Çizelge 4.164).

Çizelge 4.164. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içerikleri için terimi azaltılmış 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış 2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	171.95	5	34.39	42.87	< 0.0001	*Önemli*
T	151.70	1	151.70	189.12	< 0.0001	
K	7.44	1	7.44	9.27	0.0062	
t	3.66	1	3.66	4.57	0.0445	
TK	2.18	1	2.18	2.72	0.1141	
Tt	6.96	1	6.96	8.68	0.0077	
Kalıntı	16.85	21	0.80			
Uyum Eksikliği	9.45	9	1.05	1.71	0.1918	*Önemsiz*
Saf Hata	7.39	12	0.62			
Düzeltilmiş Toplam	188.79	26				

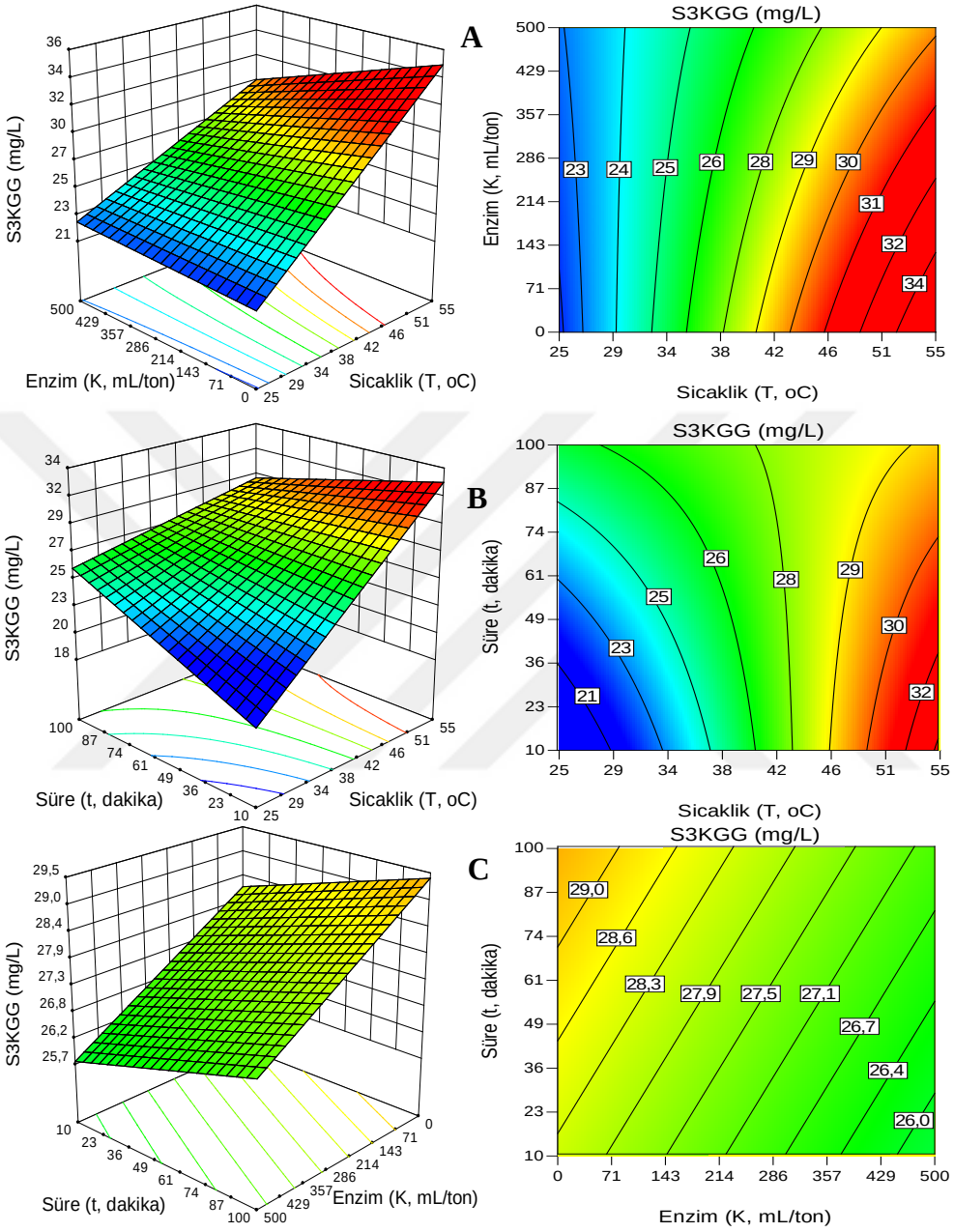
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.46	1	3.94	-6.74	9.65
T	0.65	1	0.097	0.45	0.85
K	0.011	1	9.665*E-3*	-8.804*E-3*	0.031
t	0.17	1	0.054	0.062	0.29
TK	-3.937*E-4*	1	2.388*E-4*	-8.904*E-4*	1.030*E-4*
Tt	-3.909*E-3*	1	1.327*E-3*	-6.668*E-3*	-1.150*E-3*

S3KGG için model ve terimlerine karar verilmesiyle enzimasyon koşullarına ilişkin verimlilik değişimlerini tanımlayacak model eşitliğinin yazılmasına geçilebilir. Bu nedenle model terimlerinin katsayıları hesaplanmış Çizelge 4.164'te verilmiştir. Bu bulgular ışığında S3KGG eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S3KGG\,(mg/L) = 1.45532 + 0.64865T + 0.011295K + 0.17373t - 0.00039372TK - 0.00390909Tt$$

Model eşitliğinden anlaşıldığı üzere lineer terimlerin tamamı pozitif bağlamda S3KGG verimliliğine katkı sunarken ikili etkileşim terimlerin tamamı ise negatif etkiyle model eşitliğinde yer edinmiştir. Model eşitliği aracılığı ile enzimasyon koşullarının S3KGG verimliliği nasıl bir cevap yüzey ilişkisine sahip olduğu görsel olarak 2D ve 3D grafikleriyle ortaya konabilmektedir. Sabit bir enzimasyon süresi için (t=55 dakika) enzimasyon konsantrasyonu ve sıcaklığın S3KGG verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.44A'da sunulmuştur. Düşük sıcaklıkta enzim konsantrasyonuna bağlı olarak S3KGG içeriğinde anlamlı bir değişim öngörülmektedir. Enzim konsantrasyon koşullarının sabit olduğu durumlarda sıcaklığın artışı ile birlikte eğimi yüksek bir lineer artışın gerçekleşeceği model tarafından ortaya konmaktadır. Fakat sıcaklığın özellikle yüksek olduğu koşullarda S3KGG verimliliğinin enzim konsantrasyonuna bağlı olarak önemli düzeyde azalacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonu çin (K=375 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin S3KGG verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.44B'da sunulmuştur. Sıcaklığın sabit olup sürenin arttığı enzimasyon koşullarında S3KGG verimliliğinin artış göstereceği anlaşılmaktadır. Fakat bu durum ~40 ^{o}C üzerindeki sıcaklık koşullarında tam tersi bir duruma dönüşecektir. Bir başka deyişle söz konusu sıcaklık koşullarında artan süreyle S3KGG geri kazanımında azalmalar olacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Sıcaklığın 25-30 ^{o}C ve sürenin 10-20 dakika aralığında en düşük S3KGG geri kazanımı elde edilecekken sıcaklığın 50-55 ^{o}C ve sürenin 10-30 dakika olduğu aralıkta aynı bileşen için geri kazanım en yüksek tespit edilecektir.



Şekil 4.44. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) S3KGG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =55 dakika, B: *K* = 375 mL/ton, C: *T* = 41 ^{o}C için)

Sabit bir enzimasyon sıcaklığı (T=41 ^{o}C) için enzim konsantrasyonu ve sürenin S3KGG verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.44C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonun herhangi bir değer aldığı durumlarda artan işlem süresi ile birlikte S3KGG geri kazanımının lineer artacağı görülebilmektedir. Fakat herhangi bir sabit enzimasyon süresinde ise artan enzim konsantrasyonuna karşılık eğimi yüksek bir lineer eğilimle S3KGG geri kazanımının azalacağı model eşitliği tarafından ön görülmektedir.

4.3.5. Enzimasyon Uygulamalarının S3KG Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KG içeriği Çizelge 4.165'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KG içeriği 83.13-217.94 mg/L arasında değişmiştir.

Enzimasyon sonrası elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarından S3KG içeriği en yüksek olan Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için tespit edilmişken en düşük S3KG içeriği Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için belirlenmiştir.

Çizelge 4.165. Farklı enzimasyon koşullarının S3KG içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KG (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	97.89±0.13
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	164.39±0.66
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	147.12±0.15
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	117.62±0.10
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	184.68±0.37
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	158.26±0.75
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	139.94±0.12
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	172.24±0.51
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	111.39±0.23
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	83.13±0.19
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	205.75±1.42
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	125.74±0.19
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	183.16±0.71
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	153.04±0.18
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	96.40±0.17
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	113.67±0.21
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	217.94±1.68
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	148.96±0.43
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	104.07±0.17
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	119.11±0.23
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	190.18±0.73
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	105.25±0.15
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	151.81±0.66
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	191.19±0.89
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	195.29±0.38
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	205.75±1.51
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	185.120.97

Ekstraktların S3KG değerlerine en uygun modelin tespiti için farklı modeller test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.166'da verilmiştir. Lineer ve 2FI matematik modellerin performans çıktıları birbirlerine yakın olarak tespit

edilmiştir. Fakat lineer modelin performans değerleri 2FI'dan daha yüksek olduğundan önerilen model olmuştur. Bu nedenle S3KG verimliliğinin modellenmesinde lineer modelin kullanılmasına karar verilmiştir. Lineer matematik modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9713, 0.9676 ve 0.9591 olarak hesaplanmıştır. Bir matematik modelin tahminleme ve optimizasyon hesaplarında kullanılabilmesi için önemli bir test olan uyum eksikliği testinden geçmesi gerekmektedir. Uyum eksikliğinin bir matematik model için önemsiz olarak belirlenmesi gerekmektedir. S3KG için lineer modelin p=0.1471 ile önemsiz olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.166. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	7.08	0.9713	0.9676	0.9591	1644.85	*Önerilen*
2FI	7.33	0.9733	0.9652	0.9518	1935.63	
İkinci dereceden	7.67	0.9751	0.9619	0.9152	3408.34	
Kübik	5.76	0.9893	0.9785	0.9587	1661.04	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	729.25	11	66.30	1.88	0.1471	*Önerilen*
2FI	650.69	8	81.34	2.30	0.0933	
İkinci Dereceden	577.60	5	115.52	3.27	0.0430	
Kübik	7.86	1	7.86	0.22	0.6455	
Saf Hata	423.79	12	35.32			

S3KG değerlerine için önerilen lineer matematiksel modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.167'de verilmiştir. Lineer modelin önem derecesinin yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Modele

ilişkin tüm terimlerin S3KG verimliliğini tanımlamada önemli olduğu ayrıca tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.167. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	39032.49	3	13010.83	259.53	< 0.0001	*Önemli*
T	37238.09	1	37238.09	742.80	< 0.0001	
K	334.86	1	334.86	6.68	0.0166	
t	1459.54	1	1459.54	29.11	< 0.0001	
Kalıntı	1153.04	23	50.13			
Uyum Eksikliği	729.25	11	66.30	1.88	0.1471	*Önemsiz*
Saf Hata	423.79	12	35.32			
Düzeltilmiş Toplam	40185.53	26				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	-85.91	1	9.06	-104.65	-67.16	
T	5.25	1	0.19	4.85	5.65	
K	0.030	1	0.012	5.964*E-3*	0.054	
t	0.35	1	0.064	0.21	0.48	

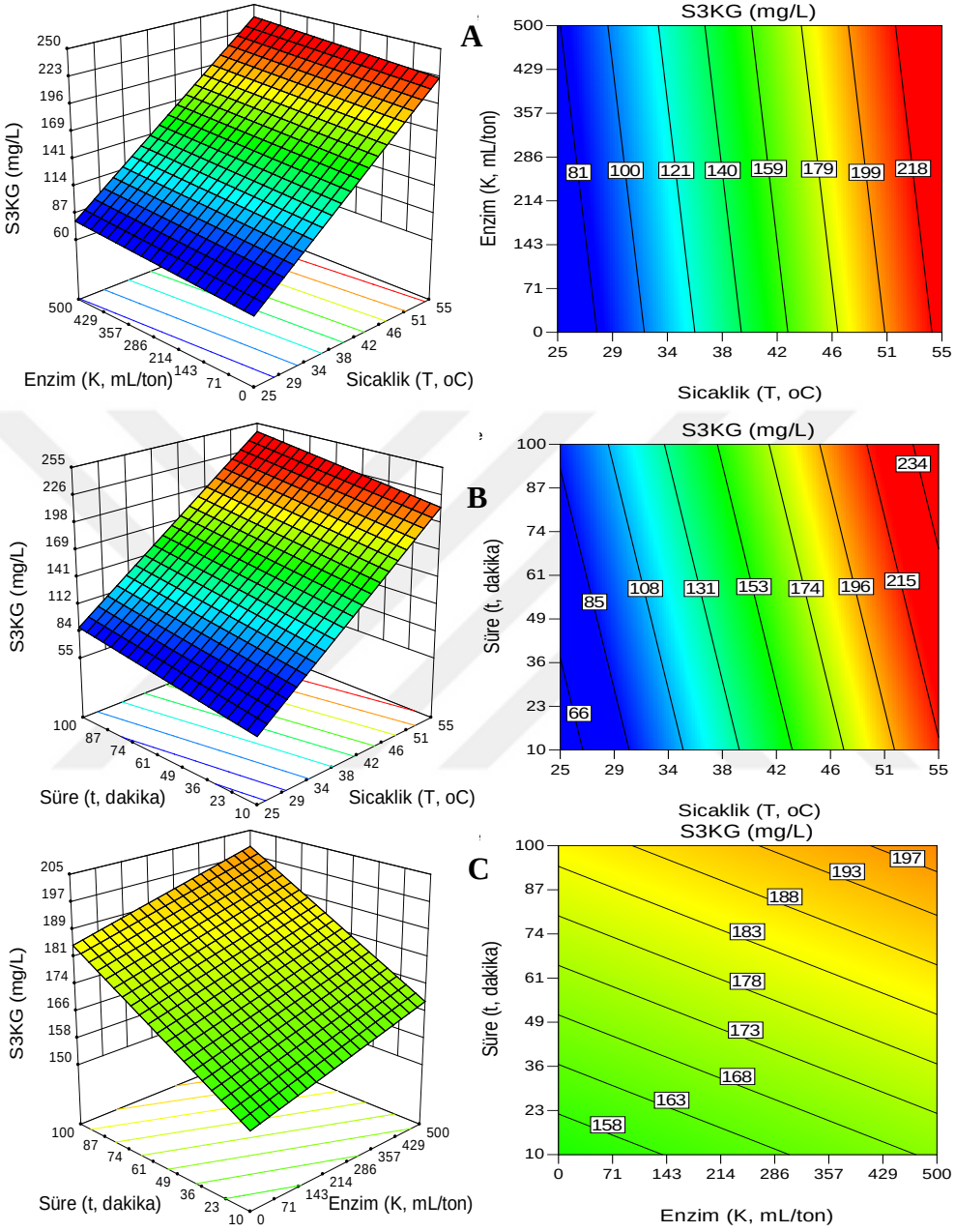
Modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte enzimasyon koşulları için S3KG eşitliğinin yazılması gerekmektedir. Model eşitliğinin yazılması için yapılan terim katsayılarının hesap sonuçları Çizelge 4.167'de verilmiştir. Terim katsayılarının yazılmasıyla oluşturulan S3KG verimlilik lineer eşitliği aşağıdaki gibi olmuştur:

$$S3KG\,(mg/L) = -85.90858 + 5.25203T + 0.029882K + 0.34659t$$

Model eşitliğinde enzimasyon parametrelerinin tamamının S3KG verimliliğine pozitif katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Söz konusu eşitlik kullanılarak S3KG verimliliği ve enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi ifade eden 2D ve 3D grafikleri oluşturulabilmektedir (Şekil 4.45). Sabit bir enzimasyon süresinde (t=65 dakika) S3KG verimliliğinin sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile ilişkisi Şekil 4.45A'da sunulmuştur. Sıcaklığın ~25 ^{o}C olması durumunda enzim konsantrasyonun artmasına karşılık S3KG geri kazanımında anlamlı bir değişim olmayacağı görülebilmektedir. Fakat sıcaklığın artan enzim konsantrasyonunun sabit olduğu koşullarda eğimi yüksek bir lineerlikte S3KG geri kazanımının artacağı model tarafından öngörülmektedir. En yüksek S3KG içerikli ekstraktların sıcaklık 45-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 50-500 mL/ton aralığında işlenen siyah havuç posasından elde edileceği anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=275 mL/ton) S3KG verimliliğinin sıcaklık ve süre ilişkisi Şekil 4.45B'de sunulmuştur. Sıcaklığın ve sürenin artışına bağlı olarak S3KG geri kazanımının lineer olarak artacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın S3KG verimliliğine daha yüksek katkı sağladığı lineer artış eğiminden görülebilmektedir. En yüksek S3KG verimliliğinin elde edileceği sıcaklık süre aralıkları sırasıyla, 50-55 ^{o}C ve 25-100 dakikadır.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=45 ^{o}C) S3KG verimliliğinin enzim konsantrasyonu ve süre ilişkisi Şekil 4.45C'de sunulmuştur. Gerek enzim konsantrasyonun artışında ve gerekse sürenin artışına paralel olarak siyah havuçtan S3KG geri kazanımının lineer olarak artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Eksen eğimlerinin büyüklüğünden yola çıkarak enzimasyon süresinin enzim konsantrasyonundan S3KG verimliliğine daha fazla katkı sağladığı anlaşılmaktadır. En yüksek S3KG verimliliği enzim konsantrasyonun 300-500 mL/ton ile sürenin 75-100 dakika aralığında olacağı enzimasyon koşullarında tespit edilecektir.



Şekil 4.45. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) S3KG içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =65 dakika, B: *K* = 275 mL/ton, C: *T* = 45 ^{o}C için)

4.3.6. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGS Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGS içeriği Çizelge 4.168'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KGGS içeriği 44.56-58.36 mg/L arasında değişmiştir.

Test edilen deneme desenlerinden S3KG içeriği en yüksek Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için tespit edilmişken en düşük S3KG içeriği Deneme-10 (25 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için belirlenmiştir.

Çizelge 4.168. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGS içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGS (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	45.96±0.15
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	53.16±0.23
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	51.45±0.35
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	51.29±0.11
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	54.86±0.14
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	53.97±0.19
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	51.51±0.18
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	56.62±0.24
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	48.63±0.15
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	44.56±0.36
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	57.79±0.41
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	47.57±0.17
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	54.98±0.12
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	53.02±0.13
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	45.36±0.23
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	49.66±0.18
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	58.36±0.31
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	48.93±0.22
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	48.24±0.10
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	51.19±0.29
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	56.69±0.12
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	47.62±0.16
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	51.32±0.43
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	56.31±0.54
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	58.29±0.20
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	56.84±0.54
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	56.38±0.73

Siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için test edilen matematiksel modellerin istatistiki sonuçları Çizelge 4.169'da verilmiştir. En yüksek korelasyon katsayıları lineer model için belirlenmiştir. Lineer matematik

modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8988, 0.8856 ve 0.8561 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.3614 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu koşullar altında siyah havuç posasından enzimatik koşullarla S3KGGS geri kazanımını modellemek için lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.169. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.42	0.8988	0.8856	0.8561	65.76	*Önerilen*
2FI	1.43	0.9104	0.8836	0.8248	80.07	
İkinci dereceden	1.52	0.9138	0.8681	0.7376	119.91	
Kübik	1.40	0.9443	0.8887	0.3128	314.10	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	24.53	11	2.23	1.23	0.3614	*Önerilen*
2FI	19.21	8	2.40	1.33	0.3176	
İkinci Dereceden	17.69	5	3.54	1.96	0.1584	
Kübik	3.72	1	3.72	2.06	0.1770	
Saf Hata	21.72	12	1.81			

S3KGGS verimliliği için en uygun model olarak önerilen lineer matematiksel modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.170'te verilmiştir. Siyah havuç posası S3KGGS lineer modelinin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Lineer modelin tüm terimleri modeli açıklamada önemli düzeyde sonuçlar almıştır. Bu burumda lineer modeli tanımlayan tüm terimlerin S3KGGS verimliğini açıklamak için kullanılacaktır.

Çizelge 4.170. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	410.80	3	136.93	68.11	< 0.0001	*Önemli*
T	351.02	1	351.02	174.59	< 0.0001	
K	9.64	1	9.64	4.79	0.0390	
t	50.14	1	50.14	24.94	< 0.0001	
Kalıntı	46.24	23	2.01			
Uyum Eksikliği	24.53	11	2.23	1.23	0.3614	*Önemsiz*
Saf Hata	21.72	12	1.81			
Düzeltilmiş Toplam	457.05	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	27.05	1	1.81	23.29	30.80
T	0.51	1	0.039	0.43	0.59
K	5.070*E-3*	1	2.316*E-3*	2.799*E-4*	9.860*E-3*
t	0.064	1	0.013	0.038	0.091

Enzimasyon koşullarına ilişkin elde edilecek S3KGGS verimliliğini öngörmede kullanılacak model eşitliği için yapılan terim katsayıları hesabı Çizelge 4.170'te verilmiştir. Terim katsayıları modele terimlerine uygulandığında elde edilen fonksiyonel eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

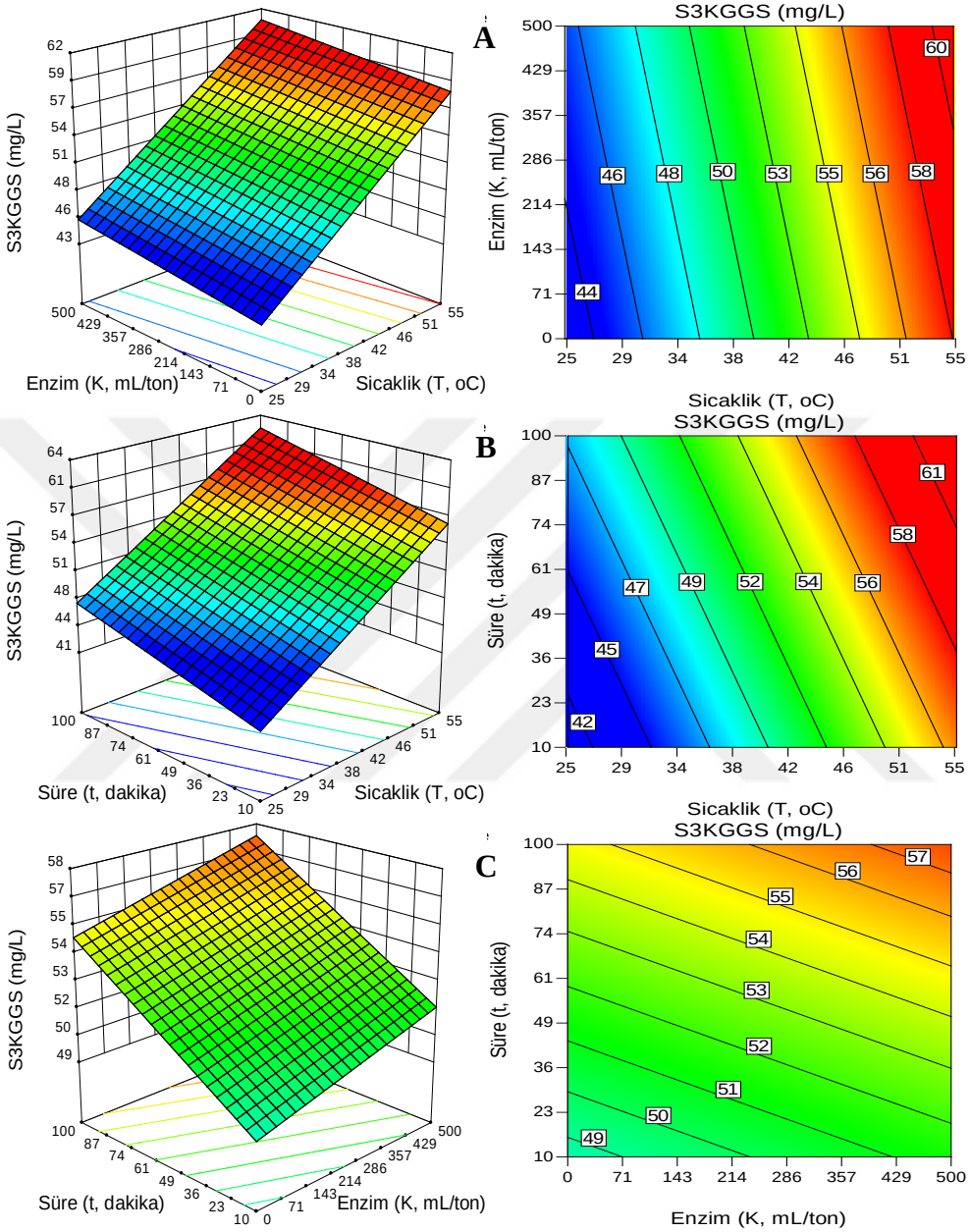
$$S3KGGS\,(mg/L) = 27.04459 + 0.50992T + 0.00506992K + 0.064239t$$

Model eşitliğinde enzimasyon parametrelerinin tamamının S3KGGS verimliliğine pozitif katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Söz konusu eşitlik kullanılarak S3KGGS verimliliği ve enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi ifade eden 2D ve

3D grafikleri oluşturulabilmektedir (Şekil 4.46). Sabit bir enzimasyon süresinde (*t*=50 dakika) S3KG verimliliğinin sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile ilişkisi Şekil 4.46A'da sunulmuştur. Düşük sıcaklıkta enzim konsantrasyonunun artışıyla birlikte dikkat çekici bir S3KGGS artışı öngörülmezken sıcaklığın ~40 ^{o}C ve üzerinde olduğu koşullarda enzim konsantrasyonunun artışıyla daha önemli S3KGGS verimlilik artışı öngörülmektedir. Enzim konsantrasyonun sabit olup sıcaklığın arttığı veya bunun tersi olan enzimasyon işlemlerinde S3KGGS verimliliğinin lineer artacağı anlaşılmaktadır. Özellikle sıcaklık değişkeni için öngörülen lineer artış enzim konsantrasyonuna çok daha yüksektir. S3KGGS verimliliğinin arttırılması için muhakkak sıcaklığın 40 ^{o}C ve üzerinde seçilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (*K*=175 mL/ton) S3KGGS verimliliğinin sıcaklık ve süre ilişkisi Şekil 4.46B'de sunulmuştur. En yüksek siyah havuç posası S3KGGS verimliliği 40-55 ^{o}C sıcaklık ve 20-100 dakika enzimasyon süresi aralıklarında, en düşük S3KGGS verimliliği ise sıcaklığın ve sürenin düşük olacağı koşullarda tespit edileceği model grafikleri tarafından öngörülmektedir. Artan sıcaklığın S3KGGS verimliliği üzerine etkisi süreye göre daha yüksek bir eğimle gerçekleşeceği anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (*T*=42 ^{o}C) S3KGGS verimliliğinin enzim konsantrasyonu ve süre ilişkisi Şekil 4.46C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonu ve enzimasyon süresi artışına cevaben S3KGGS'nin artan verimlilik ile cevap vereceği model eşitliği tarafından ortaya koyulmaktadır. En yüksek S3KGGS içerikli ekstraktlar sürenin ve konsantrasyonun en yüksek olduğu enzimasyon koşullarında işlen siyah havuç posasından elde edileceği grafiklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.46. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) S3KGGS içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =50 dakika, B: *K* = 175 mL/ton, C: *T* = 42 ^{o}C için)

4.3.7. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGF Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGF içeriği Çizelge 4.171'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KGGF içeriği 124.38-163.38 mg/L arasında değişmiştir.

S3KGGF için elde edilen sonuçlardan en düşük olanı 124.38 mg/L ile Deneme-1 (32.5 ^{o}C, 125.0 mL/ton ve 32.5 dakika) için belirlenmişken en yüksek olanı 163.38 mg/L ile Deneme-11 (47.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmiştir.

Çizelge 4.171. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGF içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGF (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	124.38±0.26
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	150.87±0.65
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	142.45±0.19
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	140.56±0.29
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	148.88±0.38
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	148.13±0.56
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	139.87±0.12
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	156.68±0.53
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	135.22±0.28
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	124.72±0.57
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	163.38±0.73
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	129.91±0.51
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	152.86±0.76
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	145.06±0.36
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	128.32±0.11
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	137.00±0.38
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	160.58±0.49
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	132.49±0.37
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	128.93±0.25
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	140.30±0.34
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	153.29±0.52
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	130.62±0.27
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	143.27±0.77
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	157.35±0.88
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	160.23±0.13
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	158.48±1.22
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	150.93±0.98

Deneme desenlerinin S3KGGF değerlerine farklı matematik modellerin uyumlulukları test edilmiş ve istatistiki çıktılar Çizelge 4.172'de verilmiştir. Lineer matematik modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9256,

0.9159 ve 0.8942 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.5177 ile önemsiz tespit edilmiştir. Lineer matematiksel modelin sahip olduğu bu performans çıktıları diğer modellerden daha iyi olup S3KGGF değerleri daha uyumludur. Bu nedenle deneme desenlerine elde edilen ekstraktların S3KGGF içeriklerini modellemede lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.172. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	3.45	0.9256	0.9159	0.8942	388.75	*Önerilen*
2FI	3.66	0.9270	0.9050	0.8583	520.76	
İkinci dereceden	3.95	0.9279	0.8897	0.7716	839.53	
Kübik	3.50	0.9566	0.9132	0.6130	1422.37	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	128.53	11	11.68	0.97	0.5177	*Önerilen*
2FI	123.71	8	15.46	1.28	0.3368	
İkinci Dereceden	120.28	5	24.06	1.99	0.1519	
Kübik	14.71	1	14.71	1.22	0.2912	
Saf Hata	144.77	12	12.06			

Lineer model ve terimleri için gerçekleştirilen istatistiki analiz neticesinde elde edilen istatistiki bulgular Çizelge 4.173'te verilmiştir. Bu bulgulara göre modelin önem derecesinin yüksek olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Lineer model terimlerinin de oldukça yüksek düzeyde önem derecesine sahip oldukları istatistik çıktılardan anlaşılmaktadır (p<<0.1).

Çizelge 4.173. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	3402.34	3	1134.11	95.44	< 0.0001	*Önemli*
T	2642.08	1	2642.08	222.35	< 0.0001	
K	283.70	1	283.70	23.87	< 0.0001	
t	476.57	1	476.57	40.11	< 0.0001	
Kalıntı	273.30	23	11.88			
Uyum Eksikliği	128.53	11	11.68	0.97	0.5177	*Önemsiz*
Saf Hata	144.77	12	12.06			
Düzeltilmiş Toplam	3675.64	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	70.15	1	4.41	61.03	79.28
T	1.40	1	0.094	1.20	1.59
K	0.028	1	5.629*E-3*	0.016	0.039
t	0.20	1	0.031	0.13	0.26

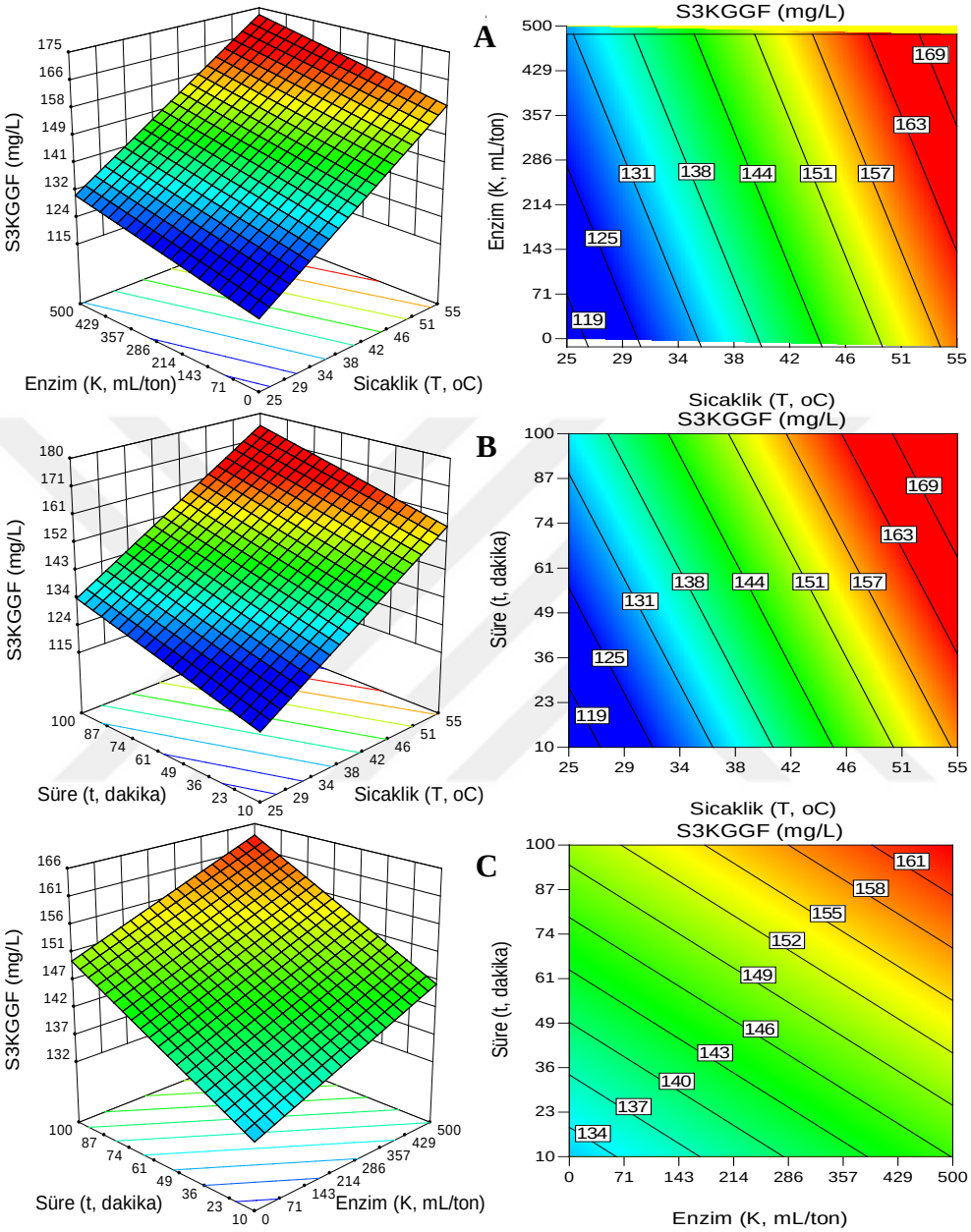
Enzimasyon için belirlenen sıcaklık, süre ve enzim konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin S3KGGF verimliliği üzerine etkisini matematiksel olarak ifade etmek için gerekli olan eşitliği yazılmasında kullanılacak terim katsayıları Çizelge 4.173'te verilmiştir. *T*, *K* ve *t* bağımsız değişkenlerinin S3KGGF verimliliği üzerine pozitif katkı sağlayarak model eşitliğinde yer edinecekleri anlaşılmaktadır. Sonuç olarak S3KGGF model eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S3KGGF\ (mg/L) = 70.15229 + 1.39896T + 0.027505K + 0.19805t$$

S3KGGF model eşitliği kullanılarak S3KGGF verimliliği ve enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi ifade eden 2D ve 3D grafikleri oluşturulabilmektedir (Şekil 4.47). Sabit bir enzimasyon süresinde (t=60 dakika) S3KGGF verimliliğinin sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile ilişkisi Şekil 4.47A'da sunulmuştur. Model eşitliğinin öngördüğü grafiklere göre sıcaklık ve enzim konsantrasyonu arttıkça artan eğilimli S3KGGF verimliliği elde edilecektir. Sıcaklığın 45-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun özellikle 250-500 mL/ton olduğu aralıkta siyah havuç posasından daha fazla S3KGGF ekstrakte edileceği anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklık ve enzim konsantrasyonlu enzimasyon koşullarında S3KGGF verimliliğinin azalacağı model eşitliği tarafından ortaya konmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=325 mL/ton) S3KGGF verimliliğinin sıcaklık ve süre ilişkisi Şekil 4.47B'de sunulmuştur. Sürenin de sabit tutulduğu enzimasyon koşullarında sıcaklık artışı ile verimlilik artacaktır. Diğer antosiyanin bileşiklerin geri kazanımında olduğu gibi sıcaklığın S3KGGF geri kazanımı üzerinde önemli düzeyde etki ettiği anlaşılmaktadır. Ayrıca sabit bir enzimasyon sıcaklığında da S3KGGF verimliğinin artan enzim konsantrasyonu ile artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=43 ^{o}C) S3KGGF verimliliğinin enzim konsantrasyonu ve süre ilişkisi Şekil 4.47C'de sunulmuştur. S3KGGF geri kazanımının en yüksek elde edileceği ekstraktların 400-500 mL/ton enzim konsantrasyonu ve 75-100 dakika enzimasyon süresi aralığında işlem görenlerde olacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Daha önceki antosiyanin bileşenlerinin benzer model grafiklerinde görüldüğü gibi düşük enzimasyon koşulları S3KGGF verimliliğinin en düşük olmasına sebep olacaktır.



Şekil 4.47. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) S3KGGF içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =60 dakika, B: *K* = 325 mL/ton, C: *T* = 43 ^{o}C için)

4.3.8. Enzimasyon Uygulamalarının S3KGGK Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGK içeriği Çizelge 4.174'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların S3KGGK içeriği 30.18-37.93 mg/L arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası antosiyaninlerinden S3KGGK'nin enzimasyon koşulları ile geri kazanımı için kurgulanan deneme desenleri posaya uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre en düşük S3KGGK içeriği Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için tespit edilmişken en yüksek S3KGGK içeriği Deneme-11 (47.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için belirlenmiştir.

Çizelge 4.174. Farklı enzimasyon koşullarının S3KGGK içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGK (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	30.39±0.18
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	35.50±0.08
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	33.84±0.34
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	33.49±0.25
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	35.61±0.57
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	35.49±0.05
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	33.02±0.13
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	36.27±0.29
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	32.58±0.23
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	30.18±0.18
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	37.93±0.22
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	31.18±0.26
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	36.19±0.42
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	34.41±0.09
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	30.42±0.26
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	32.67±0.22
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	37.89±0.13
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	31.63±0.15
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	31.56±0.15
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	33.29±0.27
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	36.24±0.18
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	30.84±0.15
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	34.07±0.08
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	37.10±0.25
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	37.84±0.20
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	37.23±0.18
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	35.61±0.33

Ekstraktların S3KGGK değerlerine farklı matematiksel modeller denenmiş ve uygunluk düzeyleri test edilmiştir. Elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.175'te verilmiştir. Lineer modelin S3KGGK değerlerinin enzimasyon

koşullarındaki geri kazanımını açıklamada en uygun model olacağı anlaşılmaktadır. Lineer matematik modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8966, 0.8831 ve 0.8555 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.6518 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında enzim konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin S3KGGK ile arasındaki matematiksel ilişkiye tanımlamak için lineer modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.175. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.86	0.8966	0.8831	0.8555	23.82	*Önerilen*
2FI	0.92	0.8979	0.8673	0.8046	32.21	
İkinci dereceden	0.98	0.9000	0.8471	0.7069	48.33	
Kübik	0.92	0.9329	0.8658	0.3587	105.75	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	7.14	11	0.65	0.79	0.6518	*Önerilen*
2FI	6.92	8	0.87	1.05	0.4547	
İkinci Dereceden	6.58	5	1.32	1.59	0.2356	
Kübik	1.15	1	1.15	1.40	0.2600	
Saf Hata	9.91	12	0.83			

Enzimasyon koşullarında S3KGGK verimliliğini ifade edecek olan lineer matematiksel modeli ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.176'da verilmiştir. Lineer modelin önem derecesinin yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). S3KGGK verimliliği için lineer matematiksel modelin tüm terimlerinin model açısından önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.1).

Çizelge 4.176. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	147.84	3	49.28	66.48	< 0.0001	*Önemli*
T	121.17	1	121.17	163.47	< 0.0001	
K	9.87	1	9.87	13.32	0.0013	
t	16.80	1	16.80	22.66	< 0.0001	
Kalıntı	17.05	23	0.74			
Uyum Eksikliği	7.14	11	0.65	0.79	0.6518	*Önemsiz*
Saf Hata	9.91	12	0.83			
Düzeltilmiş Toplam	164.89	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	18.85	1	1.10	16.58	21.13
T	0.30	1	0.023	0.25	0.35
K	5.131*E-3*	1	1.406*E-3*	2.222*E-3*	8.039*E-3*
t	0.037	1	7.811*E-3*	0.021	0.053

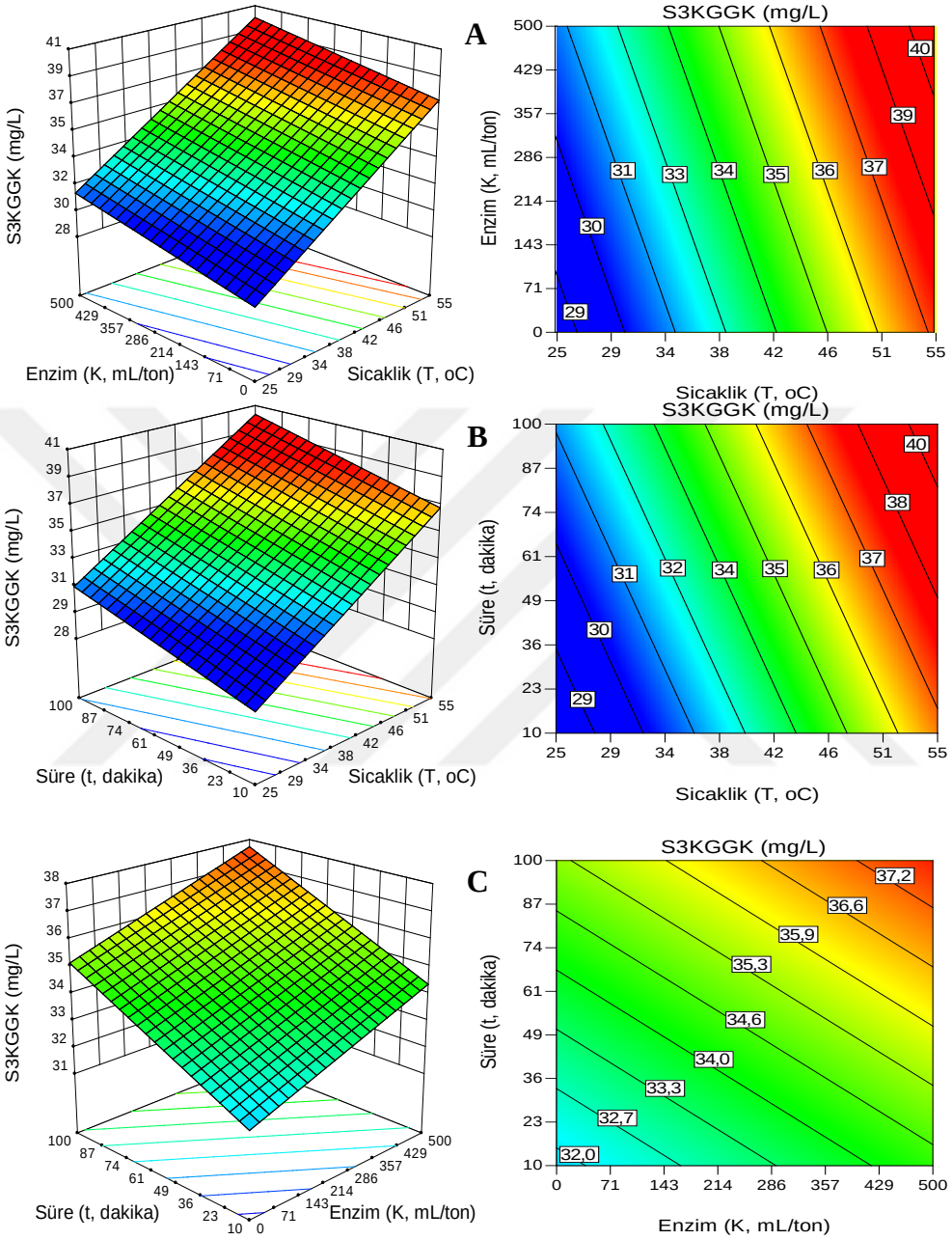
Enzimasyon koşullarının (enzim konsantrasyonu, sıcaklık ve süre) S3KGGK ile ilişkisini matematiksel olarak açıklayacak fonksiyonun yazılabilmesi için kullanılacak olan terimlerin katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.176'da verilmiştir. Terim katsayılarından da anlaşıldığı üzere modelin tüm terimlerinin S3KGGK verimliliğine pozitif katkı sağlamaktadır. Sonuç olarak enzimasyon koşulları için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$S3KGGK\,(mg/L) = 18.85450 + 0.29959T + 0.00513071K + 0.037184t$$

S3KGK model eşitliğinin oluşturulması ile modelin değişkenleri ile cevap yüzey arasındaki ilişkiyi görsel olarak ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri çizilmiştir. Sabit bir enzimasyon süresi koşulunda (t=60 dakika) değişen sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile S3KGGK verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.48A'da sunulmuştur. Enzim konsantrasyonu ve sıcaklık artışına bağlı olarak lineer artan S3KGGK verimliliğini betimleyen tipik grafikler elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile enzim konsantrasyonuna göre daha hızlı verimlilik artışların olacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın 45-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 100-500 mL/ton olacağı koşullarda en yüksek S3KGGK geri kazanımı sağlanacakken, en düşük geri kazanımlar düşük sıcaklık ve enzim konsantrasyon aralığındaki enzimasyon uygulamasında tespit edileceğini model eşitliği öngörmektedir.

Sabit bir enzim konsantrasyonu koşulunda (K=250 mL/ton) değişen sıcaklık ve süre ile S3KGGK verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.48B'de sunulmuştur. En iyi S3KGGK verimliliği sıcaklığın 45-55 ^{o}C ve enazimasyon süresinin 50-100 dakika aralığında olacağı koşullar için öngörülmektedir. Benzer şekilde sabit süre artan sıcaklık veya sabit sıcaklık artan sürelerde S3KGGK verimliliğinde artışların olacağı anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığı koşulunda (T=42 ^{o}C) değişen enzim konsantrasyonu ve süre ile S3KGGK verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.48C'de sunulmuştur. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere siyah havuç posasından en yüksek S3KGGK geri kazanımı süre ve enzim konsantrasyonun en yüksek olacağı enzimasyon koşullarında elde edilecektir. Sıcaklığın sabit olduğu durumlarda artan süre ve enzim konsantrasyonunda daha yüksek S3KGGK verimliliği elde edilmesine rağmen gerek çözünürlüğü ve kütle transferini geliştiren ve gerek enzimin çalışma performansında katkı sunan sıcaklığın S3KGGK geri kazanımında oldukça önemli bir rol üstlendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.48. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) S3KGGK içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =60 dakika, B: *K* = 250 mL/ton, C: *T* = 42 ^{o}C için)

4.3.9. Enzimasyon Uygulamalarının TMA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TMA içeriği Çizelge 4.177'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TMA içeriği 267.98-436.78 mg/L arasında değişmiştir.

Ekstraktlar için TMA bulgularına göre en yüksek TMA içeriği Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için elde edilen siyah havuç posası ekstraktında tespit edilmişken en düşük TMA içeriği Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için elde edilen posa ekstraktında belirlenmiştir.

Çizelge 4.177. Farklı enzimasyon koşullarının TMA içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TMA (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	289.46±7.98
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	364.72±7.60
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	363.63±4.91
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	325.65±5.18
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	381.20±9.00
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	358.88±1.99
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	348.23±6.85
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	386.32±7.70
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	311.13±8.53
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	267.98±5.07
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	416.39±5.94
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	322.20±4.82
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	394.45±7.65
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	362.50±1.98
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	301.98±3.68
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	309.50±6.09
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	436.78±0.90
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	344.15±4.70
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	309.94±2.94
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	336.68±1.65
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	414.75±8.74
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	310.97±2.79
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	359.89±2.60
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	397.17±5.52
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	412.03±8.70
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	415.57±3.26
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	378.33±8.56

Deneme desenlerinin deneysel TMA değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve test çıktıları Çizelge 4.178'de verilmiştir. Söz konusu veriler incelendiğinde sahip olduğu en yüksek performans çıktıları ile lineer model

önerilmiştir. Lineer modelin yanında 2FI ve ikinci dereceden matematiksel modellerin korelasyon katsayıları da azımsanmayacak düzeyde yüksektir. Lineer modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9814, 0.9790 ve 0.9743 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra uyum eksikliği test sonucu p=0.3885 ile önemsiz tespit edilmiştir. Sonuç olarak ekstraktların TMA içeriklerinin modellenmesinde lineer modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.178. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	6.47	0.9814	0.9790	0.9743	1332.45	*Önerilen*
2FI	6.62	0.9831	0.9780	0.9666	1727.49	
İkinci dereceden	6.94	0.9842	0.9758	0.9583	2159.70	
Kübik	6.06	0.9908	0.9816	0.9531	2428.02	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	502.10	11	45.65	1.19	0.3835	*Önerilen*
2FI	415.49	8	51.94	1.35	0.3070	
İkinci Dereceden	357.34	5	71.47	1.86	0.1751	
Kübik	16.10	1	16.10	0.42	0.5293	
Saf Hata	460.55	12	38.38			

Deneysel TMA değerlerine en uygun model olarak belirlenen lineer matematiksel model ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.179'da verilmiştir. Lineer modelin TMA'nın enzimasyon koşulları ile ilişkisinin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Benzer şekilde lineer model terimlerinin de siyah havuç TMA değerlerini tahminlemede önemli oldukları tespit edilmiştir (p<<0.1).

Çizelge 4.179. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	50826.81	3	16942.27	404.79	< 0.0001	*Önemli*
T	46126.69	1	46126.69	1102.08	< 0.0001	
K	711.94	1	711.94	17.01	0.0004	
t	3988.17	1	3988.17	95.29	< 0.0001	
Kalıntı	962.65	23	41.85			
Uyum Eksikliği	502.10	11	45.65	1.19	0.3835	*Önemsiz*
Saf Hata	460.55	12	38.38			
Düzeltilmiş Toplam	51789.45	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	80.10	1	8.28	62.97	97.22
T	5.85	1	0.18	5.48	6.21
K	0.044	1	0.011	0.022	0.065
t	0.57	1	0.059	0.45	0.69

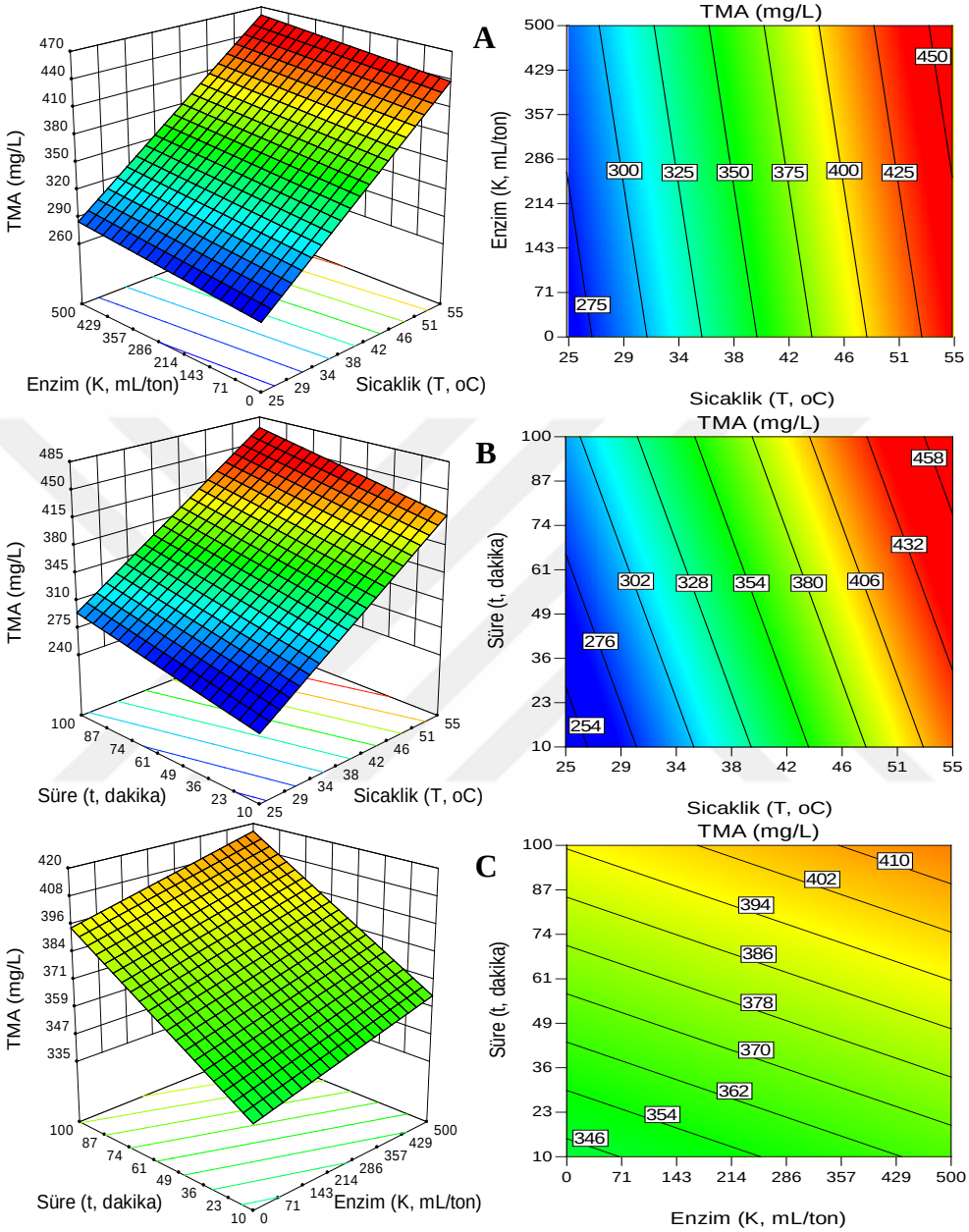
Siyah havuç posası TMA değerleri ile enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eden eşitliğin yazılması için terim katsayılarına ihtiyaç vardır. Önemli tespit edilen terimler için yapılan hesap neticesinde elde edilen terim katsayıları Çizelge 4.179'da verilmiştir. Böylece TMA model eşitliği aşağıdaki gibi olur:

$$TMA(mg/L) = 80.09712 + 5.84533T + 0.043572K + 0.57293t$$

TMA model eşitliğinin oluşturulması ile modelin değişkenleri ile cevap yüzey arasındaki ilişkiyi görsel olarak ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri çizilmiştir.

Sabit bir enzimasyon süresi için (t=65 dakika) değişen sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile TMA verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.49A'da sunulmuştur. Düşük enzimasyon sıcaklığında enzim konsantrasyonu artarken, TMA değeri düşük eğimli bir artışla cevap vermektedir. Fakat sıcaklık artışı ile TMA değerlerinin artışını açıklayan lineer eğimin de artacağı anlaşılmaktadır. Enzim konsantrasyonunun sabit olup sıcaklığın artan olduğu durumlarda TMA verimliliğinin önemli düzeylerde artacağını model grafikleri ortaya koymaktadır. Özellikle sıcaklığın 50-55 ^{o}C olduğu aralıkta yüksek TMA elde edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonu için (K=275 mL/ton) değişen sıcaklık ve süre ile TMA verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.49B'de sunulmuştur. Sıcaklığın ve sürenin aldığı değer aralıklarına göre elde edilecek en yüksek ve en düşük TMA değerleri sırasıyla; 25-30 ^{o}C ile 10-25 dakika ve 50-55 ^{o}C ile 50-100 dakika şeklinde olacağını model eşitliği öngörmektedir. Artan sıcaklığın artan süreye göre daha yüksek lineer eğimli TMA artışı sağlayacağı görülebilmektedir.



Şekil 4.49. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) TMA içeriği üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =65 dakika, B: *K* = 275 mL/ton, C: *T* = 44 ^{o}C için)

Sabit bir enzimasyon sıcaklığı için (T=44 ^{o}C) değişen enzim konsantrasyonu ve süre ile TMA verimliliği arasındaki ilişki Şekil 4.49C'de sunulmuştur. Model grafiklerinden de anlaşılacağı üzere artan sürenin artan enzim konsantrasyonuna nazaran daha yüksek eğimli lineer TMA artışı sağlayacaktır. Siyah havuçtan posasından en yüksek TMA geri kazanımı sağlamak için enzim konsantrasyonunun 400-500 mL/ton ve sürenin 75-100 dakika aralığında seçilmesi gerektiği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

4.3.10. Enzimasyon Uygulamalarının TF Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TF içeriği Çizelge 4.180'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların TF içeriği 698.52-869.82 mg/L arasında değişmiştir.

Deneme desenleri için elde edilen ekstraktların TF içeriği en yüksek olan 869.82 mg/L ile Deneme-11 (47.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken en düşük olanı 698.52 mg/L ile Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için olmuştur.

Çizelge 4.180. Farklı enzimasyon koşullarının TF içeriği üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TF (mg/L)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	714.29±9.26
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	822.58±14.53
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	774.64±14.95
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	767.20±6.42
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	813.13±9.36
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	792.74±10.48
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	770.47±7.44
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	815.37±11.62
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	751.00±9.88
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	698.52±14.59
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	869.82±9.24
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	738.01±6.19
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	811.98±11.83
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	797.32±13.51
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	711.82±8.78
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	735.43±13.68
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	863.80±10.35
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	751.22±10.83
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	722.26±11.06
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	747.10±10.31
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	839.57±8.38
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	728.03±7.09
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	784.99±8.91
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	839.11±14.74
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	838.74±8.88
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	854.12±9.58
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	819.79±9.80

Siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için modelleme çalışması yapılmış ve çıktılar Çizelge 4.181'e verilmiştir. Test edilen modellerden 2FI her ne kadar yüksek performans çıktılarına sahip olsa da lineer olanının sahip olduğu

korelasyon katsayıları ve uyum eksikliği test sonucuna göre en uygun model olacağı anlaşılmaktadır. Lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9485, 0.9418 ve 0.9272 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.5249 gibi yüksek bir değerle önemsiz tespit edilmiştir. Böylece TF verimliliğinin modellenmesinde lineer matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.181. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	12.18	0.9485	0.9418	0.9272	4824.09	*Önerilen*
2FI	12.68	0.9515	0.9369	0.9070	6164.12	
İkinci dereceden	13.52	0.9531	0.9283	0.8549	9615.32	
Kübik	11.99	0.9718	0.9436	0.8630	9082.53	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1594.76	11	144.98	0.96	0.5249	*Önerilen*
2FI	1401.00	8	175.12	1.16	0.3955	
İkinci dereceden	1292.52	5	258.50	1.71	0.2072	
Kübik	53.97	1	53.97	0.36	0.5615	
Saf Hata	1816.04	12	151.34			

TF içerikleri için en uygun modelin belirlenmesi ile model ve terimlerinin istatistiki analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.182'de verilmiştir. Lineer modelin TF değerleri için önem derecesi oldukça yüksek tespit edilmiştir (p<<0.01). Model terimlerinin tamamının önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir (p<<0.1).

Çizelge 4.182. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	62874.92	3	20958.31	141.33	< 0.0001	*Önemli*
T	54122.67	1	54122.67	364.97	< 0.0001	
K	2656.34	1	2656.34	17.91	0.0003	
t	6095.91	1	6095.91	41.11	< 0.0001	
Kalıntı	3410.80	23	148.30			
Uyum Eksikliği	1594.76	11	144.98	0.96	0.5249	*Önemsiz*
Saf Hata	1816.04	12	151.34			
Düzeltilmiş Toplam	66285.72	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	470.92	1	15.58	438.68	503.16
T	6.33	1	0.33	5.65	7.02
K	0.084	1	0.020	0.043	0.13
t	0.71	1	0.11	0.48	0.94

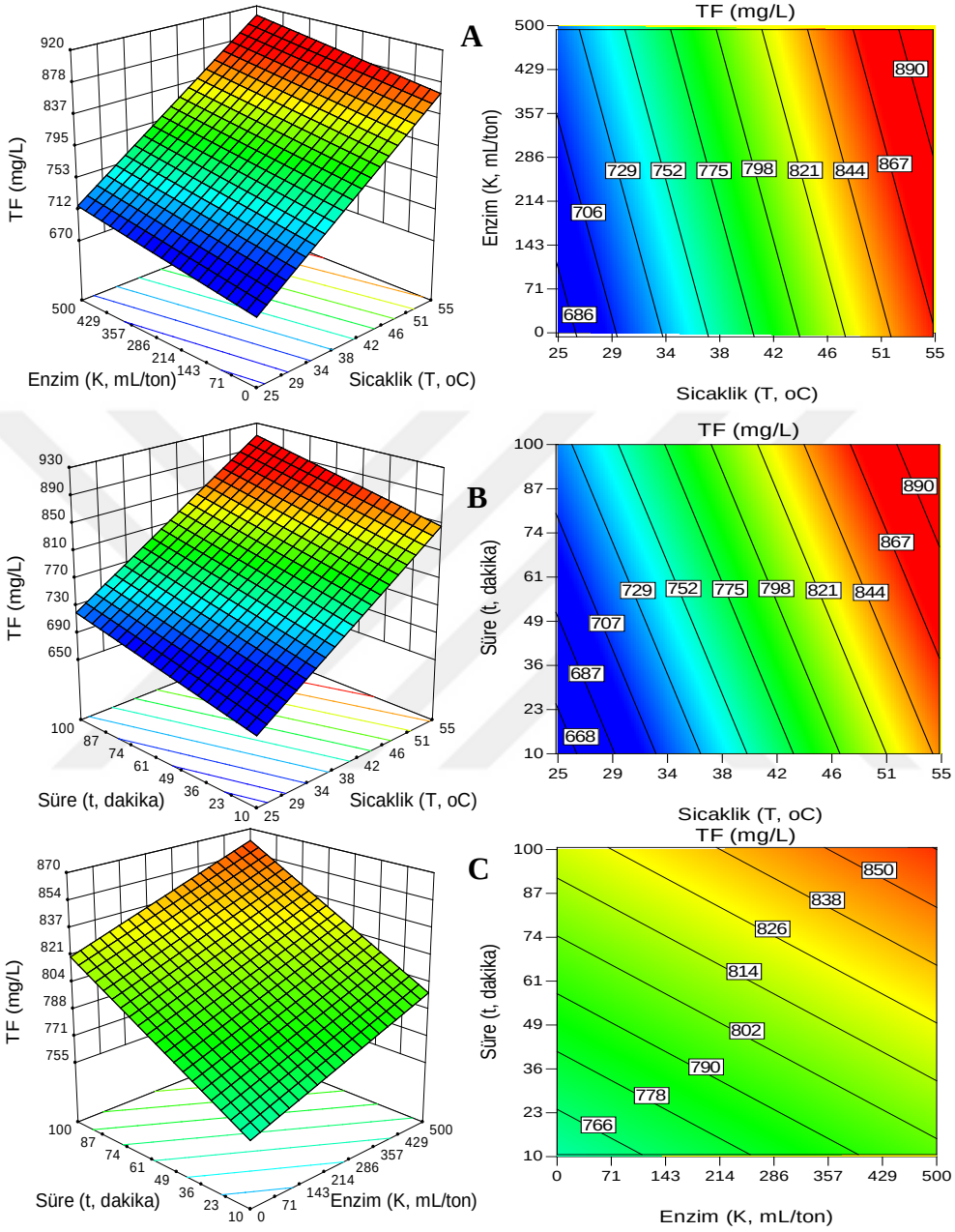
TF için model ve terimlerine karar verilmesiyle enzimasyon koşullarına ilişkin verimlilik değişimlerini tanımlayacak model eşitliğinin yazılmasına geçilebilir. Bu nedenle model terimlerinin katsayıları hesaplanmış Çizelge 4.182'de verilmiştir. Bu bulgular ışığında TF eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$TF\ (mg/L) = 470.91856 + 6.33174T + 0.084164K + 0.70832t$$

Model eşitliğinden anlaşıldığı üzere lineer terimlerin tamamı pozitif bağlamda TF verimliliğine katkı sunmaktadır. Model eşitliği aracılığı ile enzimasyon koşullarının TF verimliliği ile nasıl bir cevap yüzey ilişkisine sahip

olduğu görsel olarak 2D ve 3D grafikleriyle ortaya konabilmektedir. Sabit bir enzimasyon süresi için (t=65 dakika) enzimasyon konsantrasyonu ve sıcaklığın TF verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.50A'da sunulmuştur. Antosiyanin bileşenlerde olduğu gibi toplam fenolik içeriğinin de sıcaklık ve enzim konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak lineer artacağı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın 50-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 200-500 mL/ton aralığında siyah havuç posasına uygulanması ile en yüksek TF geri kazanımının sağlanacağı model eşitliği trafından öngörülmektedir. Özellikle düşük sıcaklık koşullarında enzim konsantrasyonunun herhangi bir değeri için düşük TF verimliliği elde edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonu çin (K=250 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin TF verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.50B'de sunulmuştur. Sıcaklığın sabit sürenin artan veya tam tersi durumda siyah havuç posasından TF geri kazanımı lineer olarak artacaktır. En düşük TF değerleri 25-30 ^{o}C sıcaklık ve 10-20 dakika aralığında enzimasyona uğrayan posadan elde edilecekken en yük sek TF verimliliği 50-55 ^{o}C sıcaklık ve 50-100 dakika aralığında enzimasyona uygulanmış siyah havuç posası ekstraktında belirleneceği model tarafından öngörülmektedir.



Şekil 4.50. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) TF değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =65 dakika, B: *K* = 250 mL/ton, C: *T* = 44 ^{o}C için)

Sabit bir enzimasyon sıcaklığı için (T=44 ^{o}C) sıcaklığın ve sürenin TF verimliliği üzerine etkisi Şekil 4.50C'de sunulmuştur. Süre ve enzim konsantrasyonu düşük olduğunda daha az TF verimliliği yüksek olduğunda ise daha çok TF verimliliği elde edileceğini model eşitliği öngörmektedir. Sabit sıcaklıktaki süre ve enzim konsantrasyonu değişkenlerinden sürenin daha yüksek düzeyde TF verimliliğine katkı sunduğu grafiklerden anlaşılmaktadır.

4.3.11. Enzimasyon Uygulamalarının AA Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların AA değeri Çizelge 4.183'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların AA değeri % 69.97-81.03 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posası karışımlarına farklı enzim konsantrasyonları, sıcaklık ve sürenin uygulanması ile elde edilen ekstraktların en düşük AA değeri % 69.97 ile Deneme-25 (47.5 ^{o}C, 125.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken en yüksek AA değeri % 81.03 ile Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55 dakika) için elde edilmiştir.

Çizelge 4.183. Farklı enzimasyon koşullarının AA değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**AA (%)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	78.95±0.98
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	75.86±0.83
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	74.93±0.25
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	76.59±0.54
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	72.30±0.44
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	76.00±0.57
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	76.03±0.17
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	72.32±0.91
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	76.86±0.80
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	81.03±0.98
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	73.50±0.48
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	77.08±0.49
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	73.21±0.91
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	74.69±0.52
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	78.90±0.47
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	78.08±0.63
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	71.07±0.40
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	73.06±0.10
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	78.38±0.30
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	76.27±0.13
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	70.00±0.41
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	76.55±0.24
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	76.06±0.83
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	74.04±0.15
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	69.97±0.36
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	73.00±0.44
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	73.56±0.27

AA için deneme desenlerine ilişkin elde edilen ekstraktların sonuçları matematiksel modeller için test edilmiş ve istatistiki bulgular Çizelge 4.184'te verilmiştir. Test edilen tüm matematik modellerin istatristiki performans çıktıları

yüksek olmasına rağmen ikinci dereceden matematiksel modelin en yüksek değerlere sahip olmasından ötürü önerilen model olmuştur. İkinci dereceden matematiksel modelin sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.9681, 0.9512 ve 0.9222 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca söz konusu modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.1858 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre ikinci dereceden matematiksel modelin enzimasyon yoluyla elde edilen ekstraktların AA değerlerine modellenmesinde kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.184. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.86	0.9168	0.9059	0.8835	23.60	
2FI	0.72	0.9490	0.9337	0.9103	18.17	
İkinci dereceden	0.62	0.9681	0.9512	0.9222	15.76	*Önerilen*
Kübik	0.55	0.9809	0.9618	0.8915	21.97	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	13.17	11	1.20	3.90	0.0137	
2FI	6.64	8	0.83	2.70	0.0588	
İkinci Dereceden	2.77	5	0.55	1.81	0.1858	*Önerilen*
Kübik	0.19	1	0.19	0.61	0.4497	
Saf Hata	3.68	12	0.31			

İkinci dereceden matematiksel modelin enzimasyon sonucu elde edilen ekstraktların AA değerlerini modellemede yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01) (Çizelge 4.185). Modelin terimlerinden *Tt* ve T^2 hariç geri kalan tamamının önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). *Tt* ve T^2 terimlerinin önem derecesi en düşük olandan başlayarak modelden kaldırılıp performansa olan etkileri araştırılmalıdır.

Çizelge 4.185. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	196.08	9	21.79	57.34	< 0.0001	*Önemli*
T	154.63	1	154.63	406.98	< 0.0001	
K	6.62	1	6.62	17.41	0.0006	
t	24.44	1	24.44	64.33	< 0.0001	
TK	4.88	1	4.88	12.83	0.0023	
Tt	0.12	1	0.12	0.33	0.5750	
Kt	1.53	1	1.53	4.03	0.0609	
T^2	0.28	1	0.28	0.72	0.4064	
K^2	2.03	1	2.03	5.35	0.0335	
t^2	1.28	1	1.28	3.36	0.0843	
Kalıntı	6.46	17	0.38			
Uyum Eksikliği	2.77	5	0.55	1.81	0.1858	*Önemsiz*
Saf Hata	3.68	12	0.31			
Düzeltilmiş Toplam	202.54	26				

Tt ve T^2 terimlerinin kaldırılmasıyla terimi azaltılmış ikinci dereceden model için hesaplanan istatistiki bulgular Çizelge 4.186'da verilmiştir. Modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.9661, 0.9537 ve 0.9305 düzeyinde tespit edilmiştir. R^2 değeri çok az miktarda azalırken, özellikle artışları önemsenen *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri hatırı sayılır düzeyde artmıştır. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri artarak 0.2636 olarak hesaplanmıştır. Bu koşullar altında önemsiz olan söz konusu terimlerin modelden kaldırıldığında modeli geliştirdiğinden kaldırılmalarına karar verilmiştir.

Çizelge 4.186. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

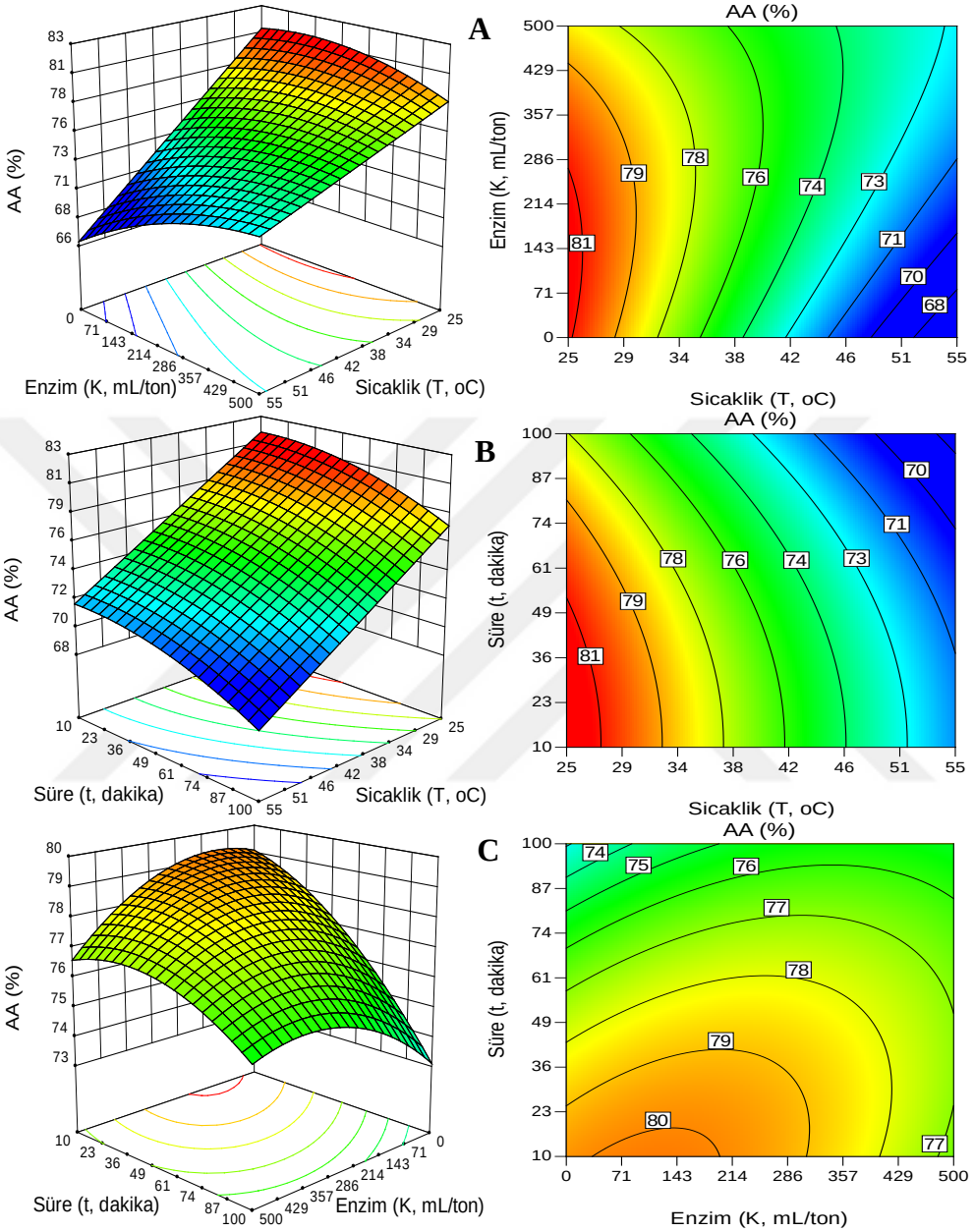
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	195.68	7	27.95	77.44	< 0.0001	
T	154.63	1	154.63	428.36	< 0.0001	
K	6.62	1	6.62	18.33	0.0004	
t	24.44	1	24.44	67.71	< 0.0001	
TK	4.88	1	4.88	13.51	0.0016	
Kt	1.53	1	1.53	4.24	0.0535	
K^2	2.59	1	2.59	7.16	0.0149	
t^2	1.70	1	1.70	4.70	0.0430	
Kalıntı	6.86	19	0.36			
Uyum Eksikliği	3.17	7	0.45	1.48	0.2636	
Saf Hata	3.68	12	0.31			
Düzeltilmiş Toplam	202.54	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	95.18	1	2.07	90.84	99.51
T	-0.49	1	0.043	-0.58	-0.40
K	-0.015	1	8.069*E-3*	-0.032	1.659*E-3*
t	-0.016	1	0.030	-0.078	0.045
TK	5.888*E-4*	1	1.602*E-4*	2.535*E-4*	9.241*E-4*
Kt	1.100*E-4*	1	5.341*E-5*	-1.824*E-6*	2.217*E-4*
K^2	-2.034*E-5*	1	7.600*E-6*	-3.625*E-5*	-4.435*E-6*
t^2	-5.086*E-4*	1	2.346*E-4*	-9.996*E-4*	-1.769*E-5*

İkinci dereceden matematiksel model ile AA değerlerini tahmin etmede kullanılacak eşitliğin yazılması için gerekli terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.186'da verilmiştir. Sonuç olarak enzimasyon koşullarının AA ile ilişkisini tanımlayan aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$AA(\%) = 95.17709 - 0.48564T - 0.015228K - 0.0016393t + 0.000588801TK + 0.000109956Kt + 0.0000203417K^2 + 0.000508632t^2$$

Model eşitliğinde lineer ve ikinci dereceden terimler AA değerini negatif yönde etki yaparken ikili etkileşim terimleri pozitif katkı sağlamaktadır. Eşitliğin kullanılmasıyla oluşturulan ve enzimasyon koşullarının AA cevap yüzeyi üzerine etkisini görsel betimleyen olarak 2D ve 3D grafikleri oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresi için (t=50 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklık değişkenleri ile pH değerlerinin ilişkisi Şekil 4.51A'da sunulmuştur. Sıcaklığın artışına paralel olarak ekstraktların AA değerlerinin lineer olarak tanımlanabilecek bir eğri ile azalacağı model tarafından öngörülmektedir. En yüksek AA değerleri sıcaklığın en düşük ve enzim konsantrasyonunun ~150 mL/ton olduğu enzimasyon koşullarında elde edilecektir. Sıcaklık düşükken (~25 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun artmasıyla AA değerleri azalan olacağı fakat sıcaklığın en yüksek olduğu koşullarda (~50 ^{o}C) enzim konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak AA değerinin aşamalı olarak artacağı anlaşılmaktadır. En düşük AA değerleri sıcaklığın 50-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 0-50 mL/ton olduğu koşullarda tespit edileceği model eşitliği öngörmektedir.



Şekil 4.51. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) AA değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =50 dakika, B: *K* = 250 mL/ton, C: *T* = 32 ^{o}C için)

Sabit bir enzim konsantrasyonu için (*K*=250 mL/ton) sıcaklık ve enzimasyon süresi değişkenleri ile AA değerlerinin ilişkisi Şekil 4.51B'de sunulmuştur. Sıcaklığın ve sürenin artışına bağlı olarak AA değerlerinin azalıp sıcaklığın 55 ^{o}C ve sürenin 100 dakika olduğu koşullarda en az AA değerinin elde edileceği model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Sıcaklık artışı ile lineer ve süre artışı ile aşamalı azalma gerçekleşeceği görülebilmektedir. Sıcaklığın ~25 ^{o}C ve sürenin azalan olduğu durumlarda ise ~25. dakikaya kadar aşamalı artış olacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=32 ^{o}C) enzim konsantrasyonu ve süre değişkenleri ile AA değerlerinin ilişkisi Şekil 4.51C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun 50-200 mL/ton ve sürenin 10-25 dakika aralığında olduğu durumlarda en yüksek AA değerine sahip siyah havuç posası ekstraktları tespit edilecektir. Gerek enzim konsantrasyonu ve gerekse süredeki artışlarla birlikte belirli bir doyma noktasına kadar AA değerlerinde aşamalı artış daha sonrasında ise aynı şekilde aşamalı bir azalış modeli eşitliği tarafından öngörülmektedir. Enzim konsantrasyonunun en düşük ve sürenin en yüksek olduğu enzimasyon koşullarında en düşük AA değerlerine sahip ekstraktlar elde edileceği anlaşılmaktadır.

4.3.12. Enzimasyon Uygulamalarının L* Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların L* değeri Çizelge 4.187'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların L* değeri 11.32-14.19 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.187. Farklı enzimasyon koşullarının L* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**L***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	12.84±0.04
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	13.65±0.06
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.26±0.04
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	14.19±0.01
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	11.32±0.06
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.39±0.03
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	11.99±0.05
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	12.80±0.01
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	11.97±0.02
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	13.18±0.02
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	12.59±0.02
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	12.87±0.06
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	12.48±0.06
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.05±0.03
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	14.15±0.04
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	13.53±0.04
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.12±0.01
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	11.33±0.05
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	11.98±0.01
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	14.04±0.06
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	11.73±0.06
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	12.63±0.05
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.75±0.04
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	13.16±0.02
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	11.91±0.02
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	12.60±0.03
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	11.39±0.04

Deneme desenleri için elde edilen ekstraktların L* değeri en yüksek Deneme-4 (32.5 °C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken, en düşük olanı Deneme-18 (47.5 °C, 125.0 mL/ton ve 32.5 dakika) için olmuştur.

Enzimasyon uygulaması kapsamında çalışılan 27 denemenin L* değerlerinin modellenmesi için lineer, 2FI, ikinci dereceden ve kübik matematik modelleri test edilmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.188'de verilmiştir. Test edilen modellerden lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8257, 0.8029 ve 0.7644 olarak hesaplanmasının yanı sıra uyum eksikliği test sonucunun p=0.3449 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında L* değerlerinin modellenmesi için lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.188. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.37	0.8257	0.8029	0.7644	4.16	*Önerilen*
2FI	0.37	0.8413	0.7937	0.7042	5.22	
İkinci dereceden	0.36	0.8771	0.8120	0.6734	5.76	
Kübik	0.34	0.9165	0.8329	0.5634	7.70	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.65	11	0.15	1.27	0.3449	*Önerilen*
2FI	1.38	8	0.17	1.45	0.2712	
İkinci Dereceden	0.75	5	0.15	1.26	0.3436	
Kübik	0.050	1	0.050	0.42	0.5290	
Saf Hata	1.42	12	0.12			

L* değerleri için öngörülen lineer matematik modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.189'da verilmiştir. Lineer modelin L* değerlerini tanımlamada yüksek önem düzeyine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Lineer model terimlerinden *t*'nin önemsiz olduğu tespit edilmişken *T* ve *K* terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1). *t* teriminin modelden kaldırılması ile

indirgenmiş lineer modelin performans çıktıları yükselmiştir. Fakat *t* teriminin modelden kaldırılmasıyla enzimasyon süresinin L* değerleri üzerine olan etkisi ortaya konamayacağından modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.189. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	14.56	3	4.85	36.32	< 0.0001	*Önemli*
T	4.40	1	4.40	32.95	< 0.0001	
K	10.14	1	10.14	75.86	< 0.0001	
t	0.019	1	0.019	0.14	0.7083	
Kalıntı	3.07	23	0.13			
Uyum Eksikliği	1.65	11	0.15	1.27	0.3449	*Önemsiz*
Saf Hata	1.42	12	0.12			
Düzeltilmiş Toplam	17.64	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	13.50	1	0.47	12.54	14.47
T	-0.057	1	9.951*E-3*	-0.078	-0.037
K	5.200*E-3*	1	5.971*E-4*	3.965*E-3*	6.435*E-3*
t	1.256*E-3*	1	3.317*E-3*	-5.605*E-3*	8.118*E-3*

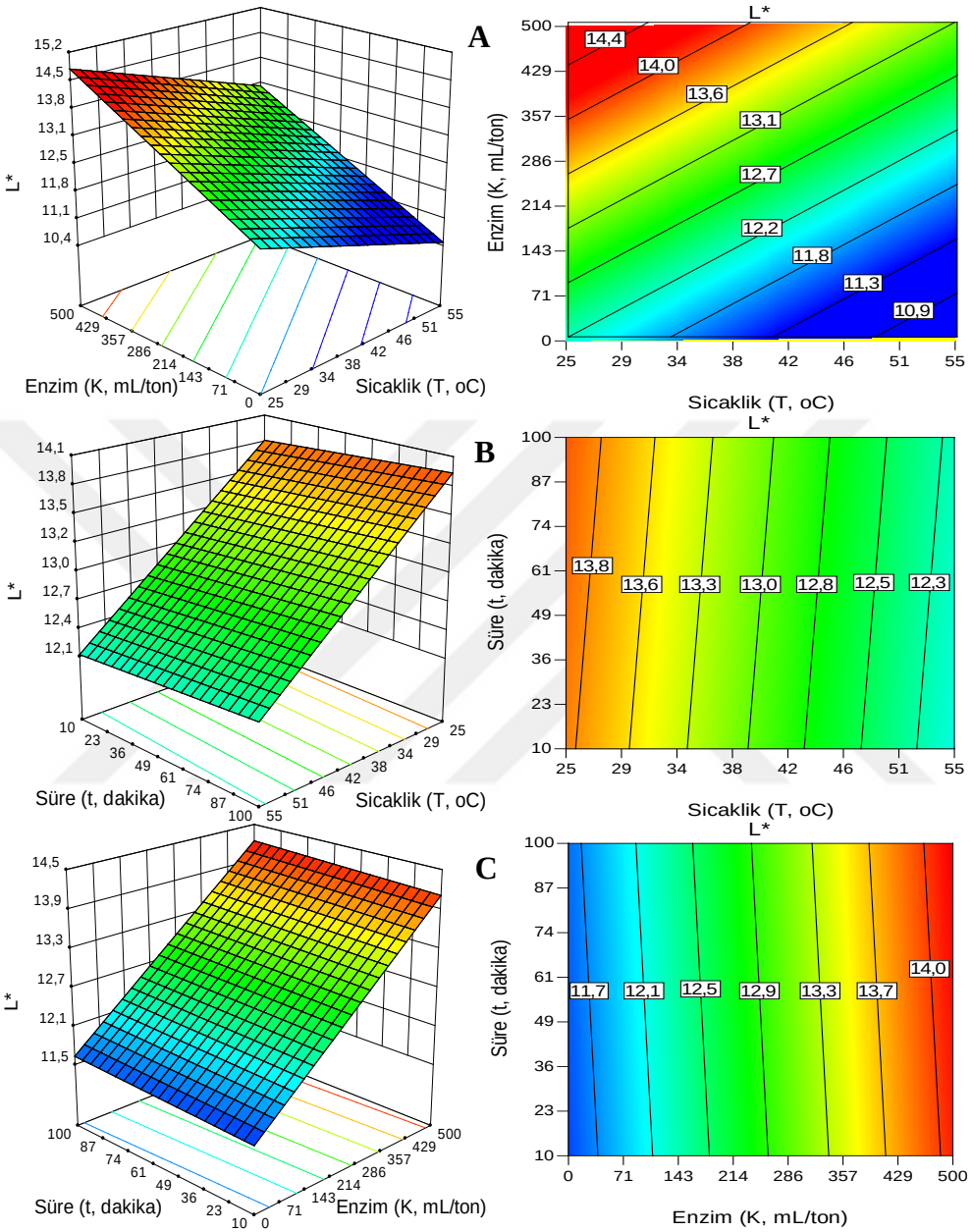
Farklı enzimasyon koşullarında elde edilecek ekstraktların L* değerlerinin tahminlenmesinde kullanılacak fonksiyonel eşitliğin yazılabilmesi için terim katsayıları Çizeelge 4.189'da verilmiştir. Böylece model eşitliği aşağıdaki gibi olacaktır:

$$L^* = 13.50475 - 0.057118T + 0.00520014K + 0.00125636t$$

L* değerleri için enzimasyon model eşitliğinden anlaşılacağı üzere sıcaklık negatif yönde katkı sağlarken süre ve enzim konsantrasyonu pozitif yönde L* değerine katkı sunacaktır. L* model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin L* ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri elde edilebilmektedir. Sabit bir işlem süresinde (t=90 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın L* ile ilişkisi Şekil 4.52A'da sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun sabit sıcaklığın artan olduğu durumlarda L* değeri azalacakken sıcaklığın sabit enzim konsantrasyonunun artan olduğu durumlarda L* değerlerinin artacağını model eşitliği öngörmektedir. En düşük L* değerleri sıcaklığın 40-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 0-50 mL/ton olduğu koşullarda elde edilecekken en yüksek L* değerleri sıcaklığın 25-30 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 350-500 mL/ton olacağı koşullarda tespit edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=335 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin L* ile ilişkisi Şekil 4.52B'de sunulmuştur. Sıcaklığın artışına paralel olarak L* değerinde önemli azalmalar gerçekleşeceği model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Fakat sürenin artışına bağlı L* değeri artması çok küçük bir eğimle gerçekleşeceği görülebilmektedir. Sıcaklığın en yüksek olduğu koşullarda en düşük ve sıcaklığın en düşük olduğu koşullarda en yüksek L* değerlerinin geniş bir enzimasyon süresi aralığında işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarından elde edileceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=35 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin L* ile ilişkisi Şekil 4.52C'de sunulmuştur. Enzim kosantrasyonun sabit enzimasyon süresinin artan olduğu koşullarda L* değerinde anlamlı bir değişimin olmayacağı anlaşılmaktadır. Fakat sürenin sabit enzim konsantrasyonunun artan L* değerinde önemli artışların gerçekleşeceğini model grafikleri ortaya koymaktadır.



Şekil 4.52. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) L* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =90 dakika, B: *K* = 335 mL/ton, C: *T* = 35 ^{o}C için)

4.3.13. Enzimasyon Uygulamalarının a* Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların a* değeri Çizelge 4.190'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların a* değeri 41.36-44.78 arasında değişmiştir.

Farklı siyah havuç posası ekstraktları için elde edile a* değerlerinden en düşük olanı Deneme-18 (40.0 ^{o}C, 0.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için belirlenmişken en yüksek a* değerli ekstrakt Deneme-4 (32.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmiştir.

Çizelge 4.190. Farklı enzimasyon koşullarının a* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**a***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	42.48±0.03
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	44.47±0.08
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.34±0.02
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	44.78±0.09
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	41.39±0.08
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.88±0.03
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	43.62±0.04
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	43.66±0.10
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	41.76±0.04
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.97±0.05
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	43.57±0.04
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	43.01±0.06
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	43.15±0.07
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.34±0.09
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	44.14±0.05
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	44.08±0.06
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.88±0.03
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	41.36±0.08
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	41.42±0.06
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	44.90±0.05
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	42.17±0.07
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	42.71±0.09
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	42.32±0.06
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	43.95±0.07
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	42.53±0.02
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	43.54±0.07
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	41.57±0.04

Ekstraktların deneysel a* değerlerine farklı matematik modellerin uygunlukları araştırılmış ve bu modeller için istatistiki bulgular Çizelge 4.191'de verilmiştir. Test edilen modellerden lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2

ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8175, 0.7937 ve 0.7563 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.5316 ile yüksek düzeyde önemsiz tespit edilmiştir. Bu değerler ile lineer matematiksel model diğer modellere kıyasla daha üstün olmuştur. Böylece farklı enzimasyon koşullarının a* üzerine etkisini ilişkilendirmede lineer modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.191. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.47	0.8175	0.7937	0.7563	6.76	*Önerilen*
2FI	0.47	0.8394	0.7912	0.7158	7.88	
İkinci dereceden	0.47	0.8630	0.7905	0.6644	9.30	
Kübik	0.46	0.9020	0.8040	0.7188	7.80	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	2.35	11	0.21	0.95	0.5316	*Önerilen*
2FI	1.75	8	0.22	0.97	0.5021	
İkinci Dereceden	1.09	5	0.22	0.97	0.4752	
Kübik	9.663*E-3*	1	9.663*E-3*	0.043	0.8395	
Saf Hata	2.71	12	0.23			

Lineer model ve terimleri için a* değerlerini temsili etme düzeyleri konusunda yapılan istatistiki araştırmanın sonuçları Çizelge 4.192'de verilmiştir. Lineer matematiksel modelin yüksek oranda önemli olduğu çalışmayla ortaya çıkmıştır (p<<0.01). a* değerlerini ifade etmede modelin tüm terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.192. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	22.66	3	7.55	34.34	< 0.0001	*Önemli*
T	0.87	1	0.87	3.97	0.0583	
K	20.71	1	20.71	94.16	< 0.0001	
t	1.08	1	1.08	4.90	0.0371	
Kalıntı	5.06	23	0.22			
Uyum Eksikliği	2.35	11	0.21	0.95	0.5316	*Önemsiz*
Saf Hata	2.71	12	0.23			
Düzeltilmiş Toplam	27.72	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	41.60	1	0.60	40.36	42.85
T	-0.025	1	0.013	-0.052	9.712*E-4*
K	7.432*E-3*	1	7.659*E-4*	5.848*E-3*	9.017*E-3*
t	9.415*E-3*	1	4.255*E-3*	6.126*E-4*	0.018

a* model eşitliğinin yazılmasında kullanılmış olan terim katsayıları Çizelge 4.192'de verilmiştir. a* değerlerinin enzimasyon sıcaklığından negatif yönde etkilenecekken enzim konsantrasyonu ve süreden pozitif yönde etkilenecektir. Sonuç olarak aşağıdaki a* model eşitliği elde edilecektir:

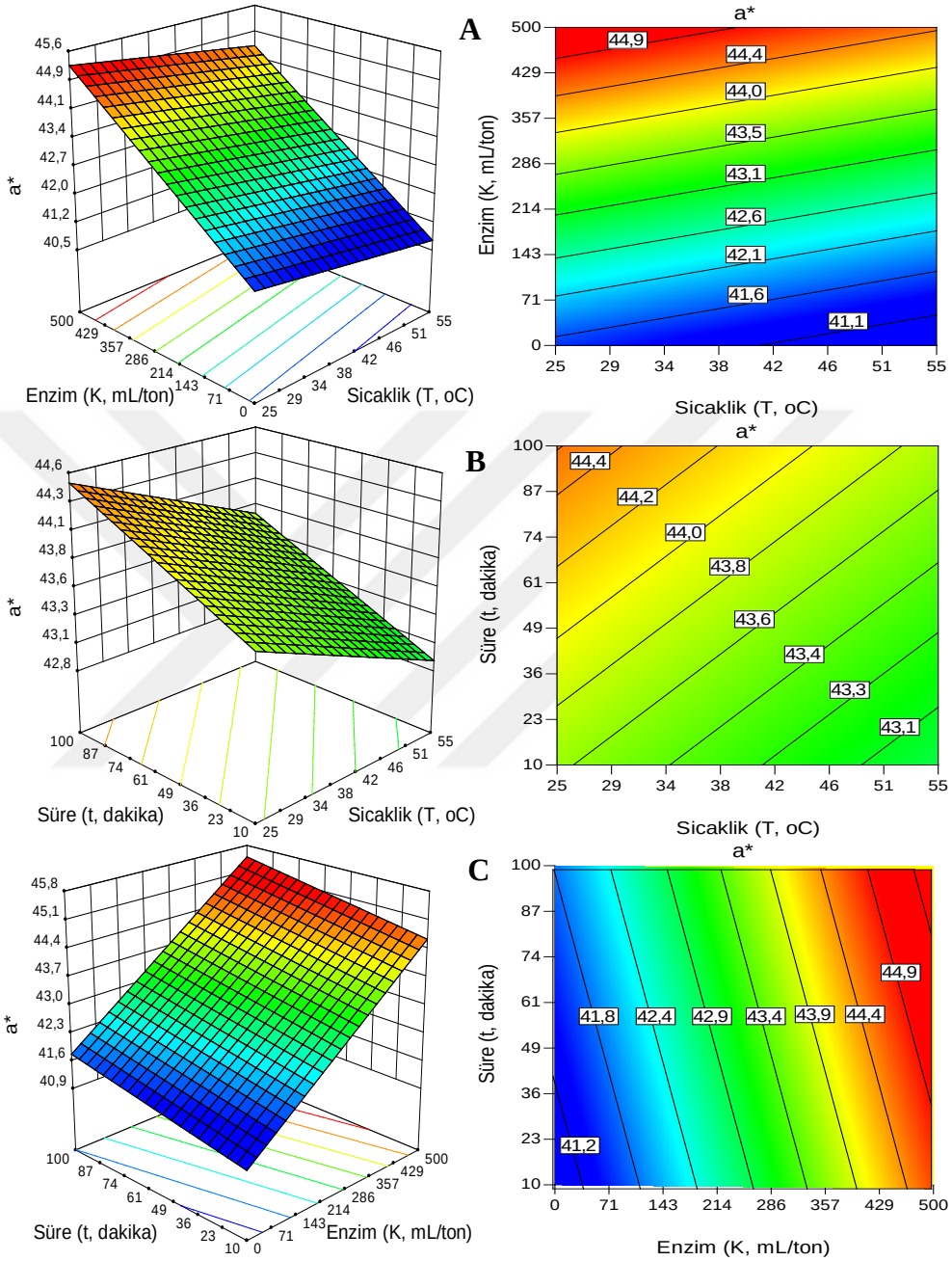
$$a^* = 41.60421 - 0.025436T + 0.0074322K + 0.00941481t$$

Eşitliğin kullanılmasıyla oluşturulan ve enzimasyon koşullarının a* cevap yüzeyi üzerine etkisini görsel betimleyen 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.53'te sunulmuştur. Sabit bir işlem süresi için (t=60 dakika) enzim konsantrasyonu ve

sıcaklık değişkenleri ile a* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.53A'da sunulmuştur. Sıcaklık artışı ile birlikte a* değerinde azalmaların gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Özellikle enzim konsanrasyonun düşük olduğu koşullarda en düşük a* değerlerinin elde edileceği öngörülmektedir. Sıcaklığın sabit olup enzim konsantrasyonun artan olduğu koşullar için a* değerlerinde yüksek eğimli artışların gerçekleşeceği model eşitliği tarafından ortaya konmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonu için (K=350 mL/ton) sıcaklık ve enzimasyon süresi değişkenleri ile a* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.53B'de sunulmuştur. Artan sıcaklık ile birlikte a* değerlerinde azalmaların olacakken artan enzimasyona bağlı olarak a* değerinde artışların gerçekleşeceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (T=30 ^{o}C) enzim konsantrasyonu ve süre değişkenleri ile a* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.53C'de sunulmuştur. Gerek artan süreyle ve gerekse enzim konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraktların a* değerinde lineer artışların gerçekleşeceği model eşitliği tarafından ortaya konmaktadır. Enzim konsantrasyonunun 400-500 mL/ton ve enzimasyon süresinin 50-100 dakika aralığında seçilmesi durumunda en yüksek a* değerli siyah havuç posası ekstraktlarının elde edileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.53. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim (*K*) ve sürenin (*t*) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =60 dakika, B: *K* = 350 mL/ton, C: *T* = 30 ^{o}C için)

4.3.14. Enzimasyon Uygulamalarının b* Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların b* değeri Çizelge 4.193'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların b* değeri 19.41-24.29 arasında değişmiştir.

Enzimasyon koşulları için oluşturulan deneme desenlerinin ekstraktlarından en yüksek b* değerine sahip olan Deneme-20 (32.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) olmuşken, en düşük b* değeri Deneme-18 (40.0 ^{o}C, 0.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için belirlenmiştir.

Çizelge 4.193. Farklı enzimasyon koşullarının b* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**b***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	22.08±0.09
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	23.34±0.12
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.08±0.09
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	24.11±0.06
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	19.31±0.06
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.24±0.05
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	20.73±0.04
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	21.96±0.03
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	20.49±0.03
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	22.65±0.03
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	21.64±0.04
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	22.08±0.01
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	21.37±0.13
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	20.70±0.02
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	24.03±0.10
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	23.17±0.09
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	20.85±0.03
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	19.41±0.09
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	20.74±0.05
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	24.29±0.08
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	20.14±0.08
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	21.75±0.01
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.93±0.09
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	22.81±0.06
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	20.37±0.01
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	21.59±0.03
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	19.52±0.06

Enzimasyon koşulları ile b* değerleri arasındaki ilişkiyi tanımlayacak olan modelin belirlenmesi için farklı matematiksel modellerin deneysel b* değerlerine olan uygunlukları test edilmiş ve istatistiki çıktıları Çizelge 4.194'te verilmiştir. Bu

modellerden lineer olanının sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8281, 0.8056 ve 0.7655 şeklinde olmuştur. Lineer matematiksel modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.3772 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu sonuçlar lineer modelin b* değerleri için en uygun model olduğunu işaret etmektedir. Sonuç olarak en yüksek performans çıktılarına sahip olduğu için lineer modelin ekstraktların b* değerleri ve enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi ifade etmede kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.194. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.62	0.8281	0.8056	0.7655	11.90	*Önerilen*
2FI	0.64	0.8365	0.7874	0.6861	15.94	
İkinci dereceden	0.63	0.8688	0.7994	0.6526	17.64	
Kübik	0.57	0.9158	0.8317	0.5879	20.92	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	4.58	11	0.42	1.20	0.3772	*Önerilen*
2FI	4.15	8	0.52	1.50	0.2548	
İkinci Dereceden	2.51	5	0.50	1.45	0.2770	
Kübik	0.12	1	0.12	0.34	0.5688	
Saf Hata	4.15	12	0.35			

Lineer matematiksel model ve terimleri için gerçekleştirilen istatistik analizin sonuçları Çizelge 4.195'te verilmiştir. Lineer modelin yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir. Lineer modelin terimlerinden t hariç diğerlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). t teriminin p=0.77170 gibi yüksek bir değerde önemsiz olmuştur. Terim azaltma işlemi uygulanmış ve korelasyon katsayısı değerleri ile uyum eksikliği testinin p-değeri artmıştır. Buna rağmen t

teriminin modelden kaldırılmamasına karar verilmiştir. Çünkü *t* teriminin kaldırılmasıyla enzimasyon süresini ifade edecek başka terim modelde kalmayacaktır.

Çizelge 4.195. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	42.05	3	14.02	36.92	< 0.0001	*Önemli*
T	12.79	1	12.79	33.70	< 0.0001	
K	29.20	1	29.20	76.93	< 0.0001	
t	0.051	1	0.051	0.13	0.7170	
Kalıntı	8.73	23	0.38			
Uyum Eksikliği	4.58	11	0.42	1.20	0.3772	*Önemsiz*
Saf Hata	4.15	12	0.35			
Düzeltilmiş Toplam	50.78	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	23.18	1	0.79	21.55	24.81
T	-0.097	1	0.017	-0.13	-0.063
K	8.824*E-3*	1	1.006*E-3*	6.743*E-3*	0.011
t	2.051*E-3*	1	5.589*E-3*	-9.512*E-3*	0.014

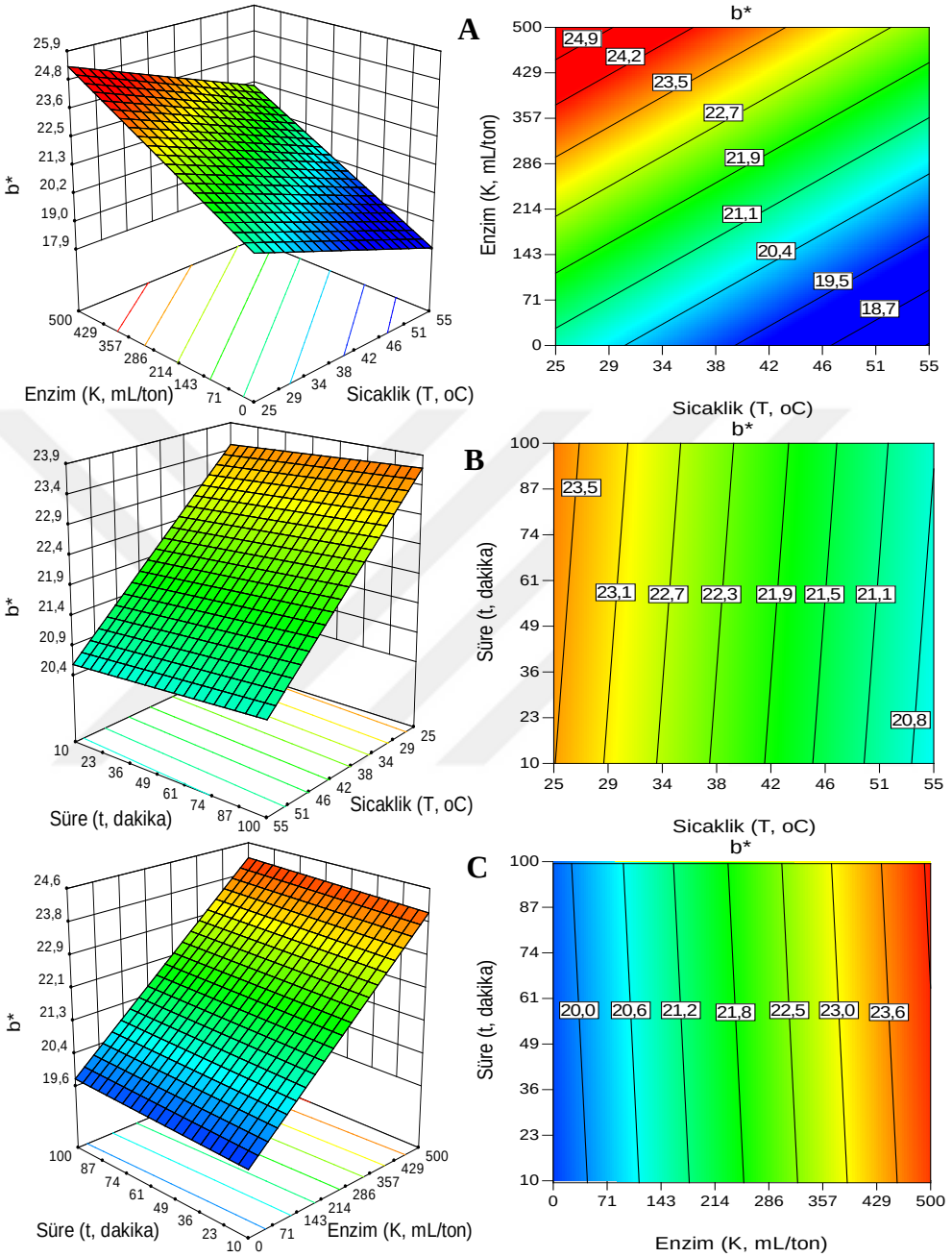
Ekstraktların b* değerleri için lineer model ve terimlerine karar verildikten sonra model eşitliğinin yazılmasına kullanılacak olan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve Çizelge 4.195'te verilmiştir. Bu koşullar altında model eşitliği aşağıdaki gibi olmuştur:

$$b^* = 23.18183 - 0.097349T + 0.0088244K + 0.00205086t$$

Model eşitliği kullanılarak enzimasyon koşullarının b* cevap yüzeyi ile ilişkisini gösteren 2D ve 3D grafikleri oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresi için (*t*=70 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklık değişkenleri ile b* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.54A'da sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun artışı ile b* değerinin artacağı fakat sıcaklık artışıyla b* değerinin azalacağı anlaşılmaktadır. En düşük b* değeri düşük enzim konsantrasyonu ile 40-55 ^{o}C arasındaki sıcaklıkta elde edilecekken en yüksek b* değeri 350-500 mL/ton aralığındaki düşük sıcaklıkta tespit edileceği model tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir enzim konsantrasyonu için (*K*=310 mL/ton) sıcaklık ve enzimasyon süresi değişkenleri ile b* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.54B'de sunulmuştur. Sıcaklık artışına paralele olarak b* değerinde önemli azalışlar gerçekleşecekken sürenin artışı ile b* değeri düşük eğimli bir artışla cevap vereceği anlaşılmaktadır.

Sabit bir işlem sıcaklığı için (*T*=37 ^{o}C) enzim konsantrasyonu ve süre değişkenleri ile b* değerlerinin ilişkisi Şekil 4.54C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun sabit olduğu durumlarda süre artışı ile b* değerinde anlamlı bir değişim olmayacağı anlaşılmaktadır. Herhangi bir işlem süresinde artan enzim konsantrasyonuna bağlı olarak b* değerinde önemli artışların gerçekleşeceğini model eşitliği öngörmektedir.



Şekil 4.54. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim (*K*) ve sürenin (*t*) a* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =70 dakika, B: *K* = 310 mL/ton, C: *T* = 37 ^{o}C için)

4.3.15. Enzimasyon Uygulamalarının C*Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların C* değeri Çizelge 4.196'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların C* değeri 45.67-51.05 arasında değişmiştir.

Deneme desenleri için elde edilen ekstraktların C* değeri en yüksek olan 51.05 ile Deneme-20 (32.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) için tespit edilmişken, en düşük olanı % 2.07 ile Deneme-5 (47.5 ^{o}C, 125.0 mL/ton ve 32.5 dakika) için olmuştur.

Çizelge 4.196. Farklı enzimasyon koşullarının C* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**C***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	47.88±0.09
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	50.22±0.04
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	47.30±0.03
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	50.86±0.07
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	45.67±0.05
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	47.85±0.04
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	48.29±0.05
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	48.87±0.11
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	46.51±0.14
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	48.58±0.03
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	48.65±0.04
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	48.35±0.17
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	48.15±0.12
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	47.13±0.09
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	50.25±0.03
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	49.80±0.10
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	47.68±0.02
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	45.69±0.03
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	46.32±0.07
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	51.05±0.08
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	46.73±0.01
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	47.93±0.12
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	47.67±0.11
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	49.52±0.06
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	47.16±0.06
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	48.60±0.07
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	45.93±0.04

Enzimasyon uygulaması kapsamında çalışılan 27 denemenin C* değerlerinin modellenmesi için lineer, 2FI, ikinci dereceden ve kübik matematik modelleri test edilmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.197'de verilmiştir. Test

edilen modellerden lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8371, 0.8158 ve 0.7750 olarak hesaplanmasının yanı sıra uyum eksikliği test sonucunun p=0.2976 ile önemsiz tespit edilmesi diğer modellere göre enzimasyon koşulları için deneysel C* değerlerini ifade etmede daha iyi sonuçlar alınacağını göstermektedir. Bu nedenle C* değerlerinin modellenmesi için lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.197. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.65	0.8371	0.8158	0.7750	13.23	*Önerilen*
2FI	0.65	0.8546	0.8110	0.7173	16.62	
İkinci dereceden	0.64	0.8825	0.8203	0.6802	18.81	
Kübik	0.58	0.9267	0.8535	0.6965	17.85	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	5.33	11	0.48	1.37	0.2976	*Önerilen*
2FI	4.31	8	0.54	1.52	0.2471	
İkinci Dereceden	2.66	5	0.53	1.51	0.2596	
Kübik	0.063	1	0.063	0.18	0.6810	
Saf Hata	4.25	12	0.35			

C* değerleri için öngörülen lineer matematik modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.198'de verilmiştir. Lineer modelin C* değerlerini tanımlamada yüksek önem düzeyine sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Enzimasyon süresini tanımlayan terimin dışında diğer tüm terimlerin C* değerlerini tanımlamada önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). Önemsiz tespit edilen t teriminin modelden kaldırılmasıyla R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri azalarak sırasıyla; 0.8192, 0.8042 ve 0.7709 şeklinde olmuştur. Uyum

eksikliği testinin *p*-değeri 0.2452'ye ayrıca gerilemiştir. Bu sonuçlara göre *t* teriminin önemsiz olmasına rağmen enzimasyon koşulları için C* değeri değişimini ifade etmede gereklidir. Bu nedenle lineer modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.198. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	49.22	3	16.41	39.39	< 0.0001	*Önemli*
T	6.00	1	6.00	14.39	0.0009	
K	42.18	1	42.18	101.26	< 0.0001	
t	1.05	1	1.05	2.52	0.1259	
Kalıntı	9.58	23	0.42			
Uyum Eksikliği	5.33	11	0.48	1.37	0.2976	*Önemsiz*
Saf Hata	4.25	12	0.35			
Düzeltilmiş Toplam	58.80	26				

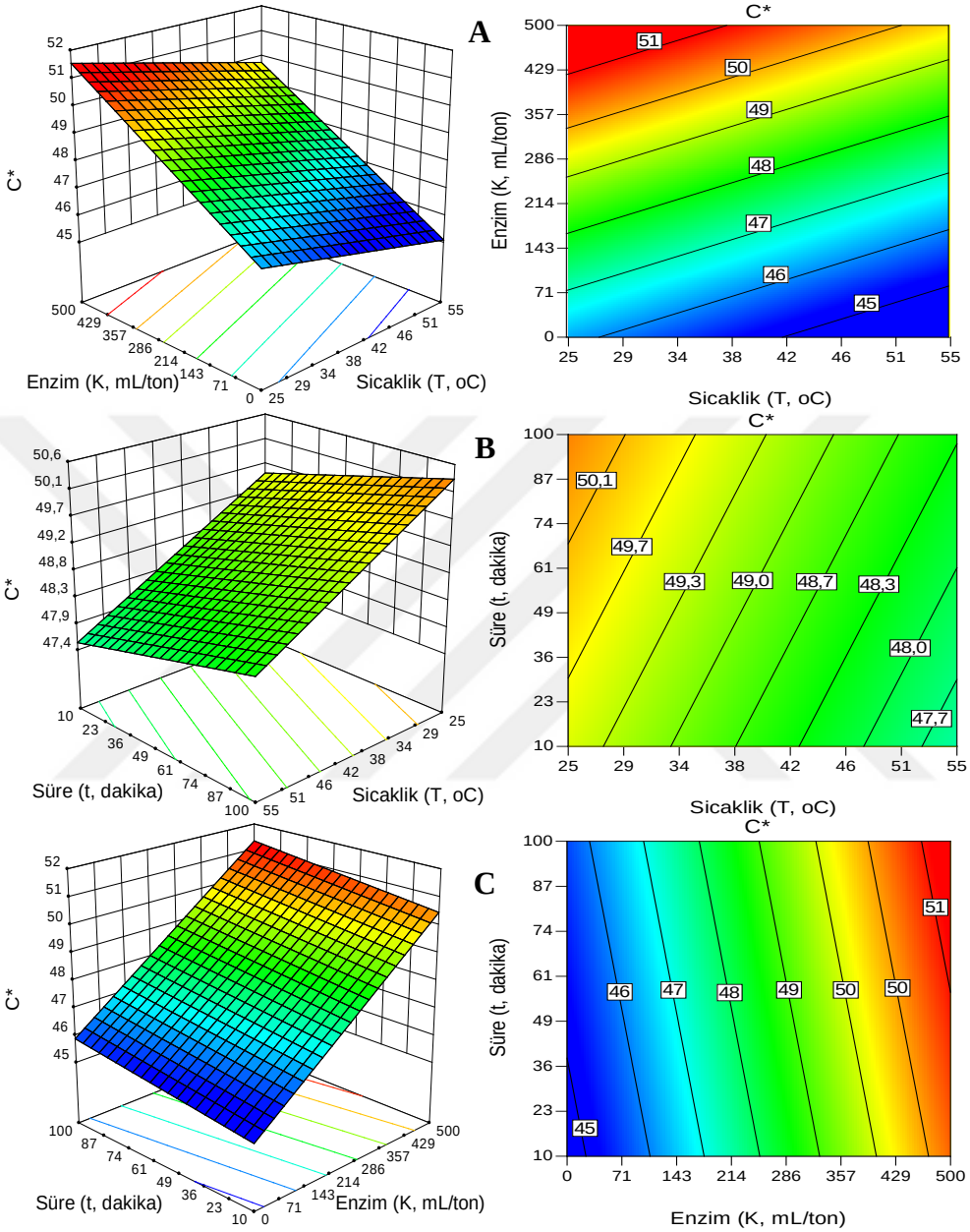
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	47.60	1	0.83	45.89	49.31
T	-0.067	1	0.018	-0.10	-0.030
K	0.011	1	1.054*E-3*	8.425*E-3*	0.013
t	9.298*E-3*	1	5.855*E-3*	-2.814*E-3*	0.021

Farklı enzimasyon koşullarında elde edilecek ekstraktların C* değerlerinin tahminlenmesinde kullanılacak fonksiyonel eşitliğin yazılabilmesi için terim katsayıları Çizelge 4.198'de verilmiştir. Böylece model eşitliği aşağıdaki gibi olacaktır:

$$C^* = 47.60038 - 0.06664T + 0.010606K + 0.00929811t$$

C* model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin C* değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri elde edilebilmektedir. Sabit bir işlem süresinde (t=70 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın C* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.55A'da sunulmuştur. C* değerlerinde sıcaklık artışı ile birlikte azalmalar ve enzim konsantrasyonun artışına bağlı olarak ise artışların gerçekleşeceği model eşitliği tarafından ortaya konmaktadır. Seçilen enzimasyon sıcaklığı 40-55 ^{o}C arasında ve düşük enzimasyon konsantrasyonunda olursa en düşük C* değerli ekstraktlar elde edileceği anlaşılmaktadır. Fakat enzim konsantrasyonunun 400-500 mL/ton ve sıcaklığın 25-30 ^{o}C aralığında seçildiğinde ise en yüksek C* değerlerine sahip siyah havuç posası ekstraktları elde edileceği öngörülmektedir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=330 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin C* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.55B'de sunulmuştur. Enzimasyon süresinin artışına C* değeri düşük eğimli lineer bir artış eğrisi ile cevap verirken, enzimasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak yüksek eğimli lineer bir azalışla cevap vereceği model grafiklerinden anlaşılmaktadır. C* değerinin en yüksek olduğu ekstraktların elde edileceği sıcaklık ve süre koşulları sırasıyla, 25-30 ^{o}C ve 75-100 dakika aralığında öngörülmektedir.



Şekil 4.55. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) C* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =70 dakika, B: *K* = 330 mL/ton, C: *T* = 37 ^{o}C için)

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=37 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin C* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.55C'de sunulmuştur. Siyah havuç posasına uygulanan enzimasyon koşullarından süre ve enzim konsantrasyonu arttıkça elde edilecek ekstraktın C* değerinin de aratacağı anlaşılmaktadır. Enzim konsantrasyonunun artışı ile C* değerindeki lineer artış eğiminin süre artışına göre çok daha yüksek olduğunu model grafikleri işaret etmektedir. Sonuç olarak en düşük süre-enzim konsantrasyonu için en düşük C* değerleri, en yüksek enzim konsantrasyonu-süre için en yüksek C* değerleri model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

4.3.16. Enzimasyon Uygulamalarının Hue* Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların Hue* değeri Çizelge 4.199'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların Hue* değeri 25.01-28.56 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posasına uygulanan enzimasyon deneme desenleri sonrası elde edilen ekstraktlardan en yüksek Hue* değerine sahip olanı 28.56 ile Deneme-15 (32.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 32.5 dakika) iken en düşük değere 25.01 ile Deneme-5 (47.5 ^{o}C, 125.0 mL/ton ve 32.5 dakika) sahip olmuştur.

Çizelge 4.199. Farklı enzimasyon koşullarının Hue* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**Hue***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	27.46±0.07
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	27.70±0.16
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	26.47±0.11
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	28.30±0.09
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	25.01±0.16
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	26.36±0.04
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	25.43±0.04
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	26.70±0.04
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	26.14±0.11
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	27.80±0.05
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	26.42±0.03
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	27.17±0.09
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	26.35±0.13
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	26.06±0.02
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	28.56±0.12
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	27.73±0.06
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	25.93±0.05
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	25.14±0.12
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	26.60±0.03
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	28.41±0.05
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	25.53±0.11
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	26.98±0.09
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	27.39±0.13
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	27.43±0.08
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	25.59±0.11
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	26.37±0.04
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	25.16±0.11

Enzimasyon ile elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine farklı matematiksel modellerin uygunluk düzeyleri araştırılmış ve söz konusu bu modellerin istatistiki çıktıları Çizelge 4.200'de verilmiştir. Araştırılan

modellerden lineer olanı sahip olduğu yüksek korelasyon katsayıları ve en iyi uyum eksikliği test sonucu ile önerilen model olmuştur. Lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.7845, 0.7564 ve 0.7215 olarak hesaplanmıştır. Modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=7465 gibi yüksek bir oranda önemsiz tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda lineer modelin enzimasyon ile elde edilen ekstraktların deneysel Hue* değerlerini modellemede kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.200. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.51	0.7845	0.7564	0.7215	7.74	*Önerilen*
2FI	0.54	0.7865	0.7225	0.6350	10.15	
İkinci dereceden	0.54	0.8195	0.7239	0.5891	11.42	
Kübik	0.54	0.8634	0.7269	0.4901	14.18	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	2.27	11	0.21	0.66	0.7465	*Önerilen*
2FI	2.21	8	0.28	0.89	0.5512	
İkinci Dereceden	1.30	5	0.26	0.84	0.5489	
Kübik	0.075	1	0.075	0.24	0.6324	
Saf Hata	3.72	12	0.31			

Hue* değerleri için öngörülen lineer matematik modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.201'de verilmiştir. Lineer modelin yüksek düzeyde bir temsil düzeyine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Modelin süre (t) terimi dışındaki terimler önemli tespit edilmiştir ($p<0.1$). Önemsiz tespit edilen *t* teriminin modelden kaldırılmasıyla R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.7811, 0.7629 ve 0.7335 şeklinde olmuştur. Özellikle *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2

değerlerinin artmış olması modelden kaldırılmasını gerektirmektedir. Fakat *t* teriminin kaldırılması ile enzimasyon parametrelerinden biri olan sürenin temsil edileceği herhangi bir terim kalmayacağından modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.201. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	21.81	3	7.27	27.91	< 0.0001	*Önemli*
T	10.77	1	10.77	41.36	< 0.0001	
K	10.94	1	10.94	42.01	< 0.0001	
t	0.094	1	0.094	0.36	0.5535	
Kalıntı	5.99	23	0.26			
Uyum Eksikliği	2.27	11	0.21	0.66	0.7465	*Önemsiz*
Saf Hata	3.72	12	0.31			
Düzeltilmiş Toplam	27.80	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	29.05	1	0.65	27.70	30.40
T	-0.089	1	0.014	-0.12	-0.061
K	5.402*E-3*	1	8.334*E-4*	3.678*E-3*	7.126*E-3*
t	-2.784*E-3*	1	4.630*E-3*	-0.012	6.794*E-3*

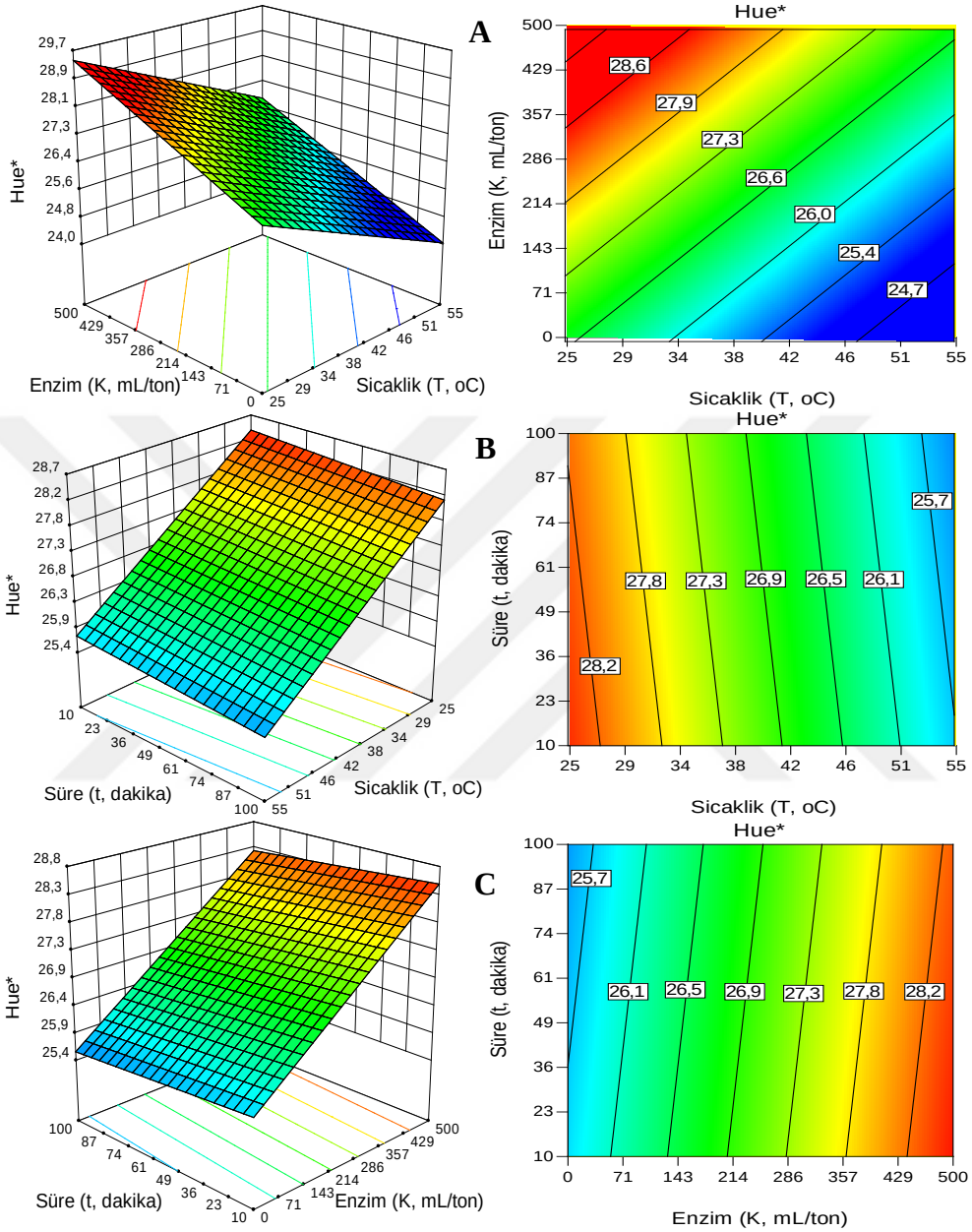
Hue* değerleri için lineer matematiksel modelin terim katsayıları Çizelge 4.201'de verilmiştir. Enzim konsantrasyonu Hue* değerlerine pozitif katkı sunarken, sıcaklık ve süre terimleri negatif katkı sağlayacaktır. Terim katsayılarının kullanılmasıyla Hue* değerleri ile enzimasyon koşulları arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$Hue^* = 29.04861 - 0.089336T + 0.00540195K - 0.00278403t$$

Hue* model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin Hue* değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri her sabit enzimasyon parametresi için oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresinde (t=35 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın Hue* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.56A'da sunulmuştur. Hue* değerlerinin artan sıcaklıkla azalacağı, artan enzim konsantrasyonu ile artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Düşük enzim konsantrasyonundaki 40-55 ^{o}C sıcaklık aralığı uygulamalarında en düşük Hue* değerleri belirlenecektir. Bir başka yandan enzim konsantrasyonun 350-500 ml/ton aralığı ile düşük sıcaklık koşullarında uygulanmasıyla en yüksek Hue* değerli siyah havuç posası ekstraktları elde edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=300 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin Hue* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.56B'de sunulmuştur. Sıcaklığın sabit olup sürenin artan olduğu enzimasyon koşullarında Hue* değerleri düşük eğimli lineer azalışla cevap vereceği anlaşılmaktadır. Öte yandan enzim konsantrasyonun sabit sıcaklığın artan olduğu enzimasyon koşullarında Hue* değerlerinin yüksek eğimli lineer bir azalışla cevap vereceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=36 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin Hue* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.56C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonun artışına bağlı olarak Hue* değerleri artarken, süre artışına bağlı olarak düşük eğimli lineer bir eğri azalacaktır. En yüksek Hue* değerli ekstraktlar enzimasyon süresinin 10-50 dakika ve enzim konsantrasyonun 400-500 mL/ton aralığında olacağı koşullarda elde edileceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.



Şekil 4.56. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) Hue* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =35 dakika, B: *K* = 300 mL/ton, C: *T* = 36 ^{o}C için)

Sabit bir Hue* değeri için sıcaklık ve süre ilişkisini tanımlayan referans çizgileri 2D grafiğinden incelendiğinde aynı değeri elde etmek için enzim konsantrasyonu veya süreden birinin arttığı vakit diğerinin de artması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu durum matematiksel olarak açıklanırsa model eşitliğinden anlaşıldığı üzere enzim konsantrasyonu pozitif eğimli iken enzimasyon süresi negatif eğilimlidir. Tamda burada enzimasyon süresi arttığı vakit Hue* değeri azalacağından bu azalmayı dengelemek için enzim konsantrasyonun da artması gerektiği aşikardır.

4.3.17. Enzimasyon Uygulamalarının ΔE* Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların ΔE* değeri Çizelge 4.202'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların ΔE* değeri 9.58-16.25 arasında değişmiştir.

Farklı enzimasyon uygulamaları sonrasında elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine göre; en yüksek ΔE* değeri Deneme-5 (47.5 ^{o}C, 125.0 mL/ton ve 32.5 dakika) için tespit edilmişken, en düşük ΔE* değeri Deneme-20 (32.5 ^{o}C, 375.0 mL/ton ve 77.5 dakika) koşulları uygulandıktan sonra elde edilmiş olan ekstraktlar için belirlenmiştir. Enzimasyon uygulamalarının ΔE* değerlerini en iyi ifade edecek olan modelin belirlenmesi için farklı matematiksel modeller test edilmiş ve istatistiki çıktılar Çizelge 4.203'te verilmiştir.

Çizelge 4.202. Farklı enzimasyon koşullarının ΔE* değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**ΔE***
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	13.01±0.01
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	10.68±0.07
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	14.05±0.08
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	9.71±0.05
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	16.25±0.08
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	13.59±0.06
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	13.80±0.07
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	12.48±0.07
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	14.91±0.09
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	12.18±0.02
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	12.86±0.05
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	12.70±0.05
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	13.32±0.18
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	14.41±0.07
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	10.14±0.07
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	11.05±0.12
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	14.00±0.02
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	16.18±0.07
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	14.92±0.06
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	9.58±0.11
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	15.06±0.09
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	13.20±0.14
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	13.24±0.14
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	11.54±0.05
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	14.62±0.10
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	12.910.05
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	15.97±0.08

Çizelge 4.203'te anlaşılacağı üzere, lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu modellerden, lineer olanı sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve

tahmini-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8389, 0.8179 ve 0.7770 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.2565 ile önemsiz belirlenmiştir. Lineer matematiksel modelin bu değerleri diğer modellere kıyasla daha yüksek olduğundan, siyah havuç posası ΔE* farklı enzimasyon uygulamalarıyla ekstraksiyonunu en iyi modelleyen matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle lineer matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.203. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	***R^2***	**Düzeltilmiş *R^2***	**Tahmini *R^2***	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.80	0.8389	0.8179	0.7770	20.31	*Önerilen*
2FI	0.82	0.8528	0.8087	0.7105	26.37	
İkinci dereceden	0.79	0.8847	0.8236	0.6797	29.17	
Kübik	0.70	0.9298	0.8595	0.6492	31.95	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	8.44	11	0.77	1.48	0.2565	*Önerilen*
2FI	7.17	8	0.90	1.73	0.1900	
İkinci Dereceden	4.27	5	0.85	1.64	0.2223	
Kübik	0.16	1	0.16	0.32	0.5842	
Saf Hata	6.23	12	0.52			

Farklı *T*, *E* ve *t* değerlerinin ΔE* üzerine etkisini açıklayan lineer matematik modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.204'te verilmiştir. Modelin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). Lineer model terimlerinden bir tek *t* önemsiz belirlenmiştir (p>0.1). *t* teriminin modelden kaldırılması ile yeni *düzeltilmiş-R^2* ve *tahmini-R^2* değerleri artarak sırasıyla; 0.8185 ve 0.7869 olarak hesaplanmıştır. Fakat lineer modelden *t* teriminin

çıkartılması ile lineer modelde süre parametresini temsil eden hiçbir terim kalmayacağından kaldırılmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.204. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	76.43	3	25.48	39.94	< 0.0001	*Önemli*
T	16.12	1	16.12	25.27	< 0.0001	
K	59.71	1	59.71	93.61	< 0.0001	
t	0.59	1	0.59	0.93	0.3444	
Kalıntı	14.67	23	0.64			
Uyum Eksikliği	8.44	11	0.77	1.48	0.2565	*Önemsiz*
Saf Hata	6.23	12	0.52			
Düzeltilmiş Toplam	91.10	26				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	12.37	1	1.02	10.25	14.48	
T	0.11	1	0.022	0.064	0.15	
K	-0.013	1	1.304*E-3*	-0.015	-9.921*E-3*	
t	-6.994*E-3*	1	7.246*E-3*	-0.022	7.995*E-3*	

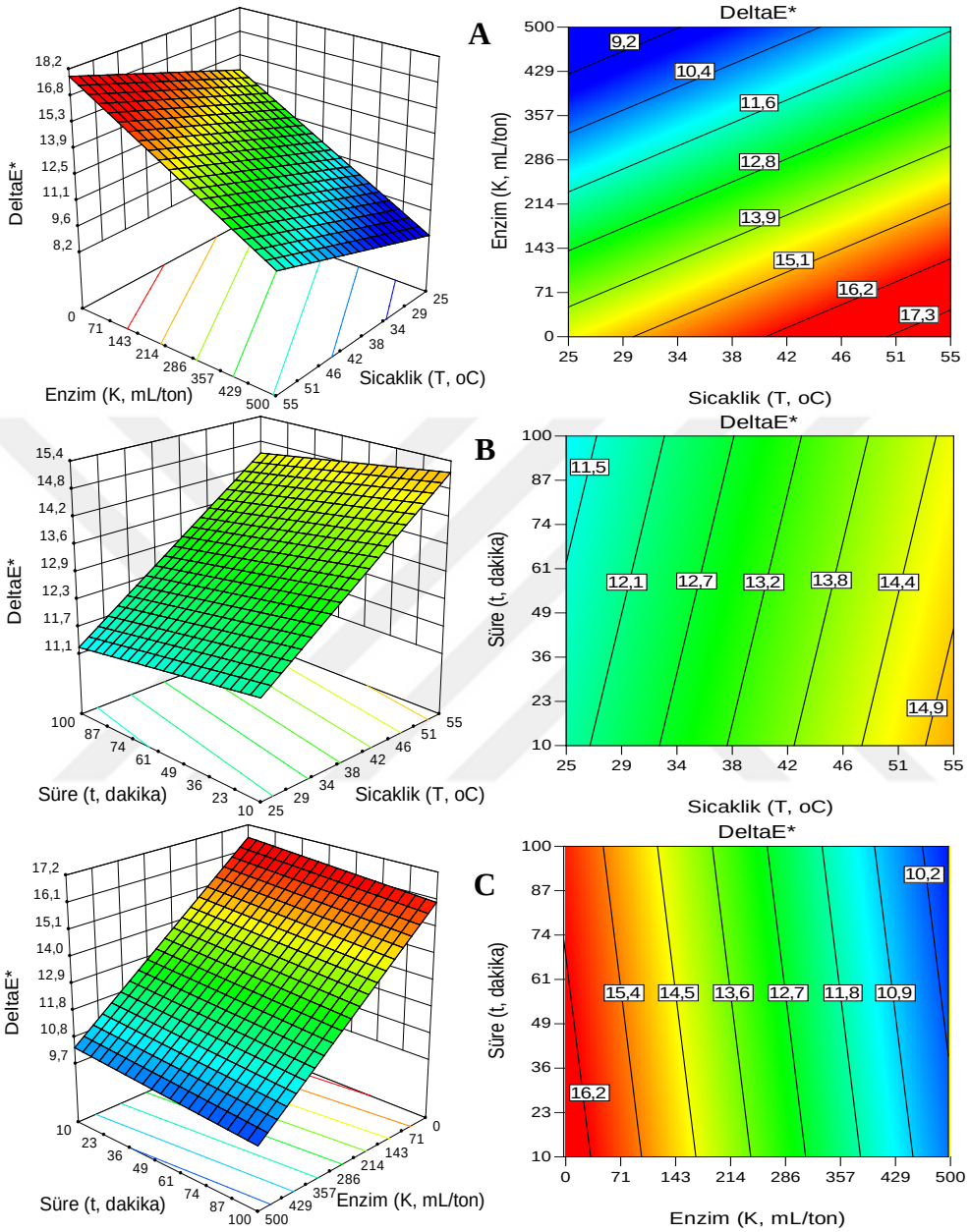
ΔE* değişiminin *T, K* ve *t* ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanması gerekmektedir. ΔE* modelinin terimleri için bu hesap yapıldığında belirlenen terim katsayıları Çizelge 4.204'te verilmiştir. Böylece farklı sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süreye karşılık gelen ΔE* içeriklerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\Delta E^* = 12.36765 + 0.10926T - 0.012619K - 0.00699416t$$

ΔE* model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin ΔE* değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri her sabit enzimasyon parametresi için oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresinde (*t*=80 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın ΔE* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.57A'da sunulmuştur. Model eşitliği sıcaklık artışına paralel olarak ΔE* değerinin artacağını ve enzim konsantrasyonu artışına bağlı olarak yüksek lineer eğimde ΔE*değerinin azalacağını öngörmektedir. En yüksek ΔE* değerleri sıcaklığın 45-55 ^{o}C ve enzim konsantrasyonunun 0-100 mL/ton aralığında olacağı koşularda elde edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (*K*=250 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin ΔE* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.57B'de sunulmuştur. ΔE* değeri sıcaklığın artışı ile yüksek eğimli bir lineer artışla cevap vereceği fakat enzimasyon süresi artışı ile düşük eğimli bir azalışın gerçekleşeceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Grafiklerden de anlaşıldığı üzere ΔE* değeri yani bir başka deyişle renk farkı enzimin çalışmasıyla azalacaktır.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (*T*=40 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin ΔE* değerleri ile ilişkisi Şekil 4.57C'de sunulmuştur. Bir önceki paragrafta tartışıldığı gibi enzimin varlığı ve çalışmasıyla ilgili parametrelerden enzimasyon süresi ve enzim konsantrasyonu arttıkça toplam renk farkı (ΔE*) azalacaktır. Yani bir başka deyişle hem enzim konsantrasyonu hem de enzimasyon süresi arttıkça ΔE* değerinin azalacağını model eşitliği öngörmektedir.



Şekil 4.57. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) ΔE* değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =80 dakika, B: *K* = 250 mL/ton, C: *T* = 40 ^{o}C için)

4.3.18. Enzimasyon Uygulamalarının RY Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların RY değeri Çizelge 4.205'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların RY değeri 16.16-24.29 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posasına uygulanan enzimasyon deneme desenleri sonrası elde edilen ekstraktlardan en küçük RY değerine sahip olanı 16.16 ile Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) iken, en büyük değere 24.29 ile Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) sahip olmuştur. Enzimasyon ile elde edilen siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine farklı matematiksel modellerin uyumluluk düzeyleri araştırılmış ve söz konusu bu modellerin istatistiki çıktıları Çizelge 4.206'da verilmiştir.

Çizelge 4.205. Farklı enzimasyon koşullarının RY değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**RY**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	16.63±0.22
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	21.59±0.24
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.83±0.04
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	20.06±0.06
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	23.15±0.15
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	21.55±0.10
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	20.04±0.15
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	22.27±0.98
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	18.41±0.13
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	16.16±0.37
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	23.34±0.16
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	19.12±0.67
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	24.03±0.03
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	20.67±0.06
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	17.88±0.12
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	19.69±0.04
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	24.29±0.77
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	19.26±0.07
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	18.72±0.04
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	20.79±0.59
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	24.22±0.92
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	17.83±0.10
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	22.02±0.29
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	23.28±0.67
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	24.13±0.07
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	23.35±0.14
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	21.17±0.26

Lineer matematiksel modelin sahip olduğu yüksek korelasyon katsayıları ve en iyi uyum eksikliği test sonucu ile önerilen model olmuştur. Lineer matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8807,

0.8651 ve 0.8351 olarak hesaplanmıştır. Modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.4993 gibi yüksek bir düzeyde önemsiz tespit edilmiştir. Bu koşullar altında lineer modelin enzimasyon ile elde edilen ekstraktların deneysel RY değerlerini modellemede kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.206. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.88	0.8807	0.8651	0.8351	24.63	*Önerilen*
2FI	0.88	0.8957	0.8644	0.7931	30.90	
İkinci dereceden	0.92	0.9043	0.8537	0.7652	35.08	
Kübik	0.89	0.9312	0.8624	0.3878	91.45	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	8.51	11	0.77	1.00	0.4993	*Önerilen*
2FI	6.26	8	0.78	1.01	0.4775	
İkinci Dereceden	4.97	5	0.99	1.28	0.3340	
Kübik	0.96	1	0.96	1.23	0.2886	
Saf Hata	9.32	12	0.78			

RY değerlerinin modellenmesi seçilen lineer model ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.207'de verilmiştir. Lineer matematik modelin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). Tüm model terimlerinin önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.207. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	131.55	3	43.85	56.58	< 0.0001	*Önemli*
T	116.62	1	116.62	150.48	< 0.0001	
K	6.85	1	6.85	8.83	0.0068	
t	8.08	1	8.08	10.42	0.0037	
Kalıntı	17.82	23	0.77			
Uyum Eksikliği	8.51	11	0.77	1.00	0.4993	*Önemsiz*
Saf Hata	9.32	12	0.78			
Düzeltilmiş Toplam	149.37	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	6.70	1	1.13	4.37	9.03
T	0.29	1	0.024	0.24	0.34
K	4.273*E-3*	1	1.438*E-3*	1.299*E-3*	7.247*E-3*
t	0.026	1	7.987*E-3*	9.264*E-3*	0.042

RY değişimini enzimasyon koşulları için tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanmış elde edilen sonuçlar Çizelge 4.207'de verilmiştir. Böylece, ekstraktların RY değerlerini tanımlayan eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

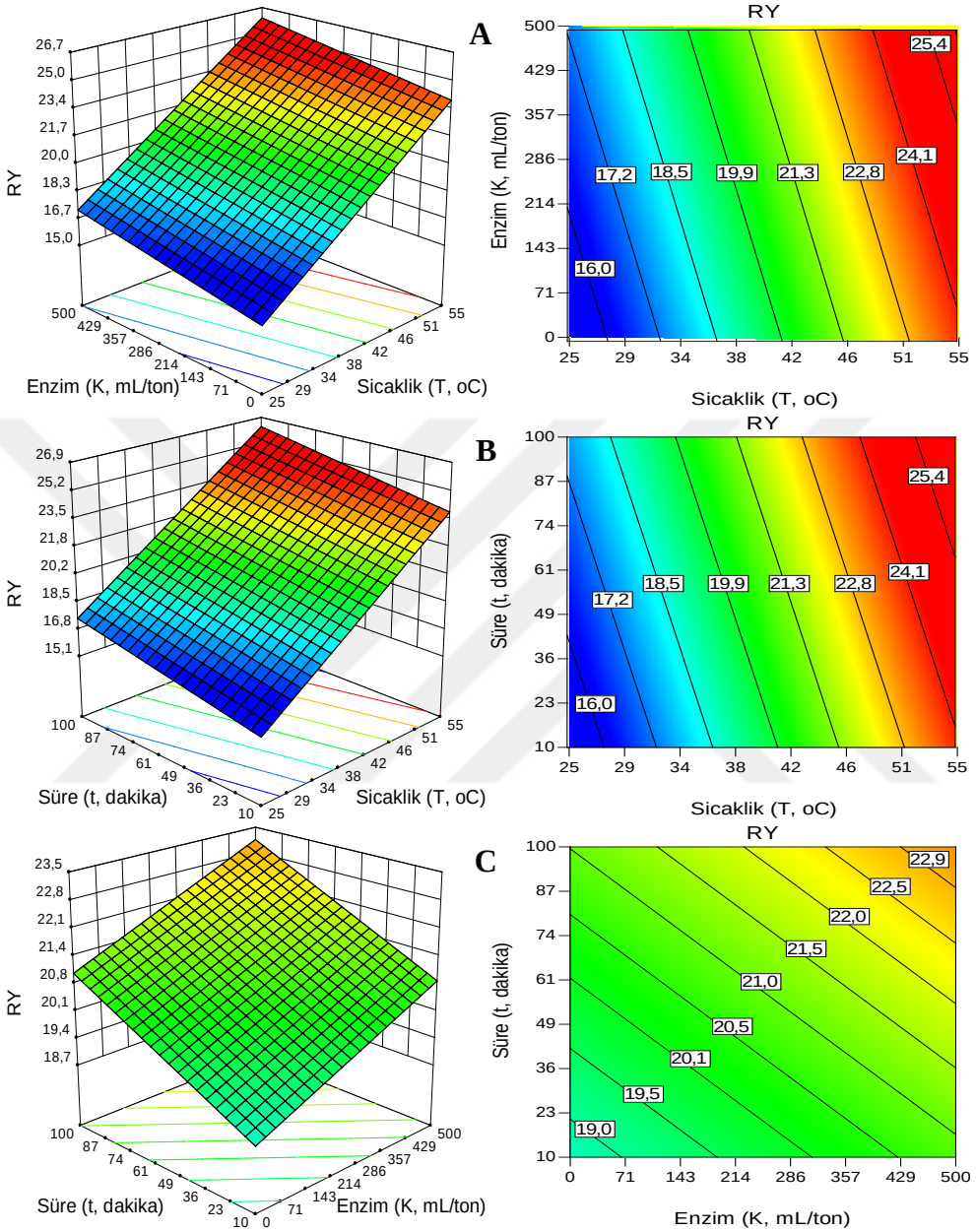
$$RY = 6.70147 + 0.29391T + 0.00427271K + 0.025786t$$

RY model eşitliğindeki tüm terimlerin pozitif bir eğimle RY değerine katkı sağlayacağı anlaşılmaktadır. RY model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin RY değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D

grafikleri her sabit enzimasyon parametresi için oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresinde (t=40 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın RY değerleri ile ilişkisi Şekil 4.58A'da sunulmuştur. Gerek enzim konsantrasyonu ve gerekse sıcaklığın artışına bağlı olarak RY artacağını model öngörmektedir. 25-30 ^{o}C sıcaklık ve 0-150 mL/ton enzim konsantrasyonu aralıklarında en düşük RY değerleri buna karşın 45-55 ^{o}C sıcaklık ve 250-500 mL/ton aralıklarında en yüksek RY değerlerinin elde edileceği anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=200 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin RY değerleri ile ilişkisi Şekil 4.58B'de sunulmuştur. Siyah havuç posasının enzimasyonu için sıcaklık ve süre arttırıldıkça elde edilecek olan ekstraktların RY değerlerinin de artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. En yüksek RY değerleri sıcaklığın 50-55 ^{o}C ve sürenin 75-100 dakika aralığında uygulanacağı koşullarda elde edilecektir.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=40 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin RY değerleri ile ilişkisi Şekil 4.58C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonu ve sürenin artışına paralel olarak RY değerlerinin de artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. En düşük RY değerleri süre ve enzim konsantrasyonunun en az olduğu koşullarda elde edilecekken en yüksek RY değerleri aynı parametrelerin sahip olduğu en yüksek koşullarda tespit edileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.58. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) RY değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =40 dakika, B: *K* = 200 mL/ton, C: *T* = 40 ^{o}C için)

RY model grafiklerinden anlaşılacağı üzere sabit bir RY değeri ve enzimasyon değişkenleri arasındaki referans çizgileri azalan bir eğime sahiptir. Bu durum enzimasyon koşulunu tanımlayan değişkenlerden birinin sabit olduğunda geri kalan ikisi arasında ters orantılı bir ilişkinin olacağını belirtmektedir. Örneğin sabit bir enzim konsantrasyonunda süre ve sıcaklık arasındaki ilişki incelenecek olursa sıcaklık arttıkça sabit bir RY değeri için gerekli olan enzimasyon süresi azalmaktadır. Bunun temel sebebi model eşitliğinde hem süre hem de sıcaklığın pozitif yönlü eğime sahip olmasındandır. Sabit bir RY değerini tanımlayan referans çizgi boyunca sıcaklık arttıkça gerekli olan süreyi model azaltarak RY değerini sabitleyebilmektedir.

4.3.19. Enzimasyon Uygulamalarının PR Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PR değeri Çizelge 4.208'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların PR değeri 0.85-2.05 arasında değişmiştir.

Siyah havuç posasına enzimasyon koşullarına ilişkin deneme desenleri uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların en düşük PR değeri 0.85 ile Deneme-10 (25.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 55.0 dakika) için tespit edilmişken, en yüksek PR değeri 2.05 ile Deneme-8 (40.0 ^{o}C, 250.0 mL/ton ve 100.0 dakika) için elde edilmiştir. Farklı enzimasyon koşullarının değerleri matematiksel modeller için test edilmiş ve bulgular Çizelge 4.209'da verilmiştir.

Çizelge 4.208. Farklı enzimasyon koşullarının PR değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, °C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PR**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.10±0.02
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	1.30±0.02
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.29±0.02
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.23±0.02
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.82±0.05
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.11±0.03
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.16±0.02
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	2.05±0.01
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.23±0.01
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	0.85±0.02
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.19±0.05
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	1.71±0.04
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.43±0.02
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.14±0.01
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.20±0.02
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.53±0.03
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.12±0.01
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	1.54±0.01
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.25±0.02
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.46±0.04
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.03±0.03
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	1.20±0.02
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	1.14±0.01
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	1.24±0.01
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	2.03±0.01
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	1.13±0.04
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	1.50±0.07

İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.8793, 0.8153 ve 0.6663 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.2213 ile önemsiz tespit edilmiştir. Elde edilen

bu bulgular ışığında PR değerlerinin modellenmesinde ikinci dereceden matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.209. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.30	0.2219	0.1204	-0.1288	2.92	
2FI	0.26	0.4817	0.3262	0.1437	2.21	
İkinci dereceden	0.14	0.8793	0.8153	0.6663	0.86	*Önerilen*
Kübik	0.12	0.9235	0.8471	0.4322	1.47	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.83	11	0.17	10.77	0.0001	
2FI	1.16	8	0.14	9.36	0.0004	
İkinci Dereceden	0.13	5	0.025	1.65	0.2213	*Önerilen*
Kübik	0.013	1	0.013	0.82	0.3837	
Saf Hata	0.19	12	0.015			

Farklı sıcaklık ve süre değerlerinin PR üzerine etkisini açıklayan ikinci dereceden matematik modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.210'da verilmiştir. İkinci dereceden matematik modelin yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Ayrıca model terimlerinden t, Tt ve T^2 hariç diğer tüm terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). Önemsiz tespit edilen terimlerin modelden kaldırılıp modelin performans çıktılarına olan etkisi araştırılmalıdır.

Çizelge 4.210. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.27	9	0.25	13.76	< 0.0001	*Önemli*
T	0.31	1	0.31	16.94	0.0007	
K	0.21	1	0.21	11.55	0.0034	
t	0.051	1	0.051	2.75	0.1155	
TK	0.57	1	0.57	31.14	< 0.0001	
Tt	8.099*E-3*	1	8.099*E-3*	0.44	0.5156	
Kt	0.092	1	0.092	5.00	0.0390	
T^2	0.038	1	0.038	2.08	0.1676	
K^2	0.11	1	0.11	5.94	0.0261	
t^2	0.80	1	0.80	43.58	< 0.0001	
Kalıntı	0.31	17	0.018			
Uyum Eksikliği	0.13	5	0.025	1.65	0.2213	*Önemsiz*
Saf Hata	0.19	12	0.015			
Düzeltilmiş Toplam	2.59	26				

Tt teriminin kaldırılmasıyla terimi azaltılmış ikinci dereceden model için hesaplanan istatistiki bulgular Çizelge 4.211'de verilmiştir. Modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 sırasıyla; 0.8761, 0.8211 ve 0.6983 düzeyinde tespit edilmiştir. R^2 değeri çok az miktarda azalırken özellikle artışları önemsenen *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri artmıştır. Ayrıca uyum eksikliği testinin *p*-değeri artarak 0.2708 olarak hesaplanmıştır. Fakat T^2 teriminin kaldırılmasıyla *tahmini*-R^2 değeri hariç geri kalan tüm performans çıktıları gerilemiştir. Modelin bir diğer önemsiz terimi olan *t* terimi önemli çıkan *Kt* ve t^2 terimleri sebebiyle hiyerarşik olarak modelden kaldırılamamaktadır. Sonuç olarak *Tt* teriminin modelden kaldırılması ile model geliştiğinden kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.211. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.27	8	0.28	15.91	< 0.0001	*Önemli*
T	0.31	1	0.31	17.48	0.0006	
K	0.21	1	0.21	11.92	0.0028	
t	0.051	1	0.051	2.84	0.1092	
TK	0.57	1	0.57	32.13	< 0.0001	
Kt	0.092	1	0.092	5.16	0.0356	
T^2	0.038	1	0.038	2.15	0.1603	
K^2	0.11	1	0.11	6.13	0.0234	
t^2	0.80	1	0.80	44.98	< 0.0001	
Kalıntı	0.32	18	0.018			
Uyum Eksikliği	0.14	6	0.023	1.46	0.2708	*Önemsiz*
Saf Hata	0.19	12	0.015			
Düzeltilmiş Toplam	2.59	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	-1.51	1	0.93	-3.46	0.44
T	0.12	1	0.040	0.038	0.21
K	6.639*E-3*	1	1.805*E-3*	2.847*E-3*	0.010
t	-0.031	1	6.728*E-3*	-0.045	-0.017
TK	-2.017*E-4*	1	3.558*E-5*	-2.764*E-4*	-1.269*E-4*
Kt	-2.694*E-5*	1	1.186*E-5*	-5.186*E-5*	-2.027*E-6*
T^2	-7.091*E-4*	1	4.841*E-4*	-1.726*E-3*	3.081*E-4*
K^2	4.316*E-6*	1	1.743*E-6*	6.541*E-7*	7.978*E-6*
t^2	3.608*E-4*	1	5.379*E-5*	2.478*E-4*	4.738*E-4*

PR değerinin *T, K* ve *t* ile değişimini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanması

gerekmektedir. PR modelinin önemli terimleri için bu hesap yapıldığında elde edilen terim katsayıları Çizelge 4.211'de verilmiştir. Böylece, farklı sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süreye karşılık gelen PR değerlerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olacaktır:

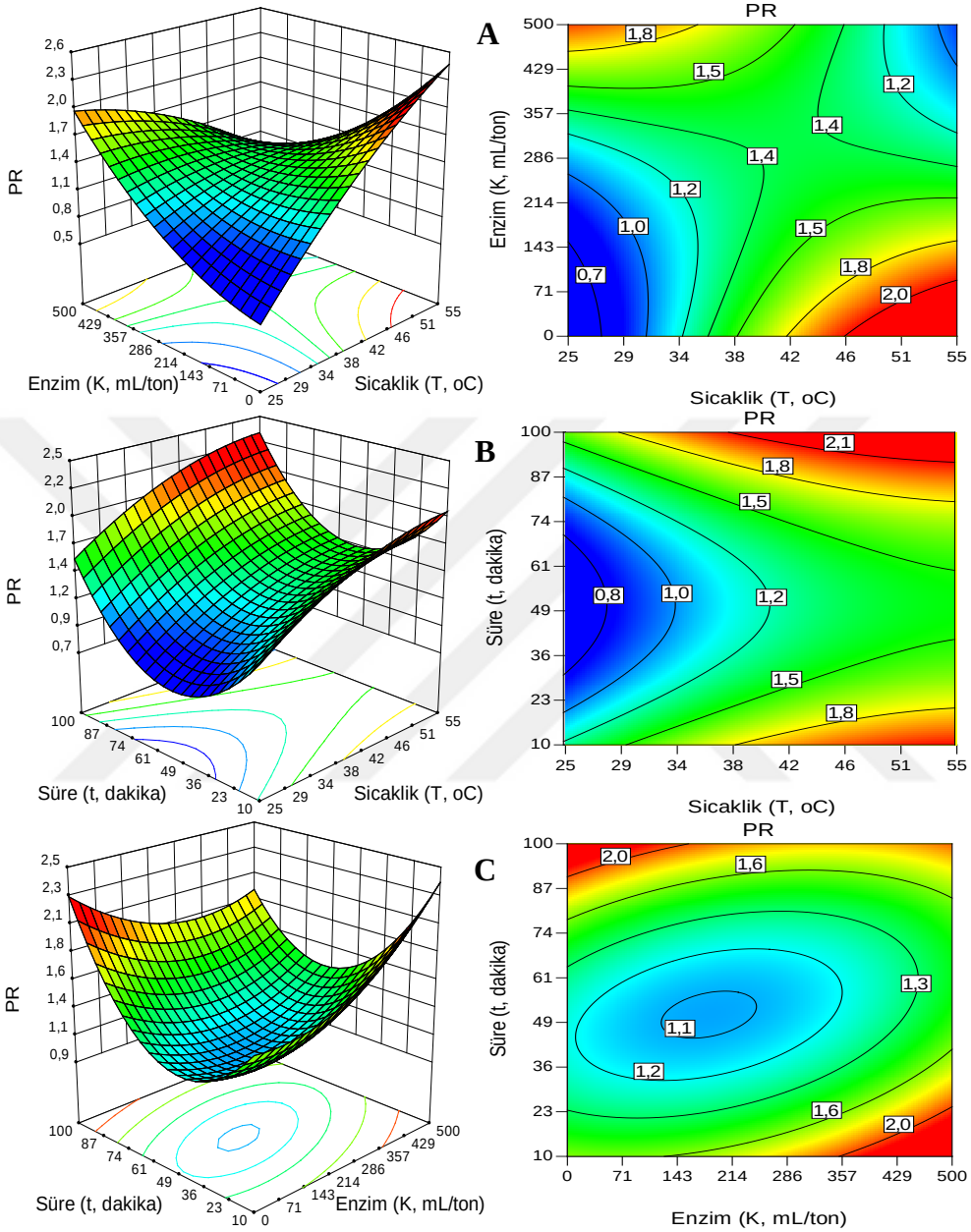
$$PR = -1.50954 + 0.12233T + 0.00663869K - 0.030911t - 0.000201679TK - 0.000026942Kt - 0.00070909K^2 + 0.00000431592T^2 + 0.000360778t^2$$

PR model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin PR değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri her sabit enzimasyon parametresi için oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresinde (t=30 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın PR değerleri ile ilişkisi Şekil 4.59A'da sunulmuştur. Düşük sıcaklıkta enzimasyon sıcaklığında (~25 ^{o}C) enzim konsantrasyonun artışına bağlı olarak PR değerinin aşamalı artacağı anlaşılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıkta (~55 ^{o}C) bu durumun tam tersi gerçekleşeceği ve artan enzim konsantrasyonu ile PR değerinin aşamalı azalacağı öngörülmektedir. Benzer durum sabit enzim konsantrasyonundaki sıcaklık artışı içinde geçerlidir. Enzim konsantrasyonun düşük olduğu ve sıcaklığın arttığı koşullarda PR değerinin aşamalı artacağı model tarafından ortaya konmaktadır. Fakat yüksek enzim konsantrasyonunda sıcaklığın artışı ile PR değerinde aşamalı azalışlar olacağı model tarafından öngörülmektedir. En düşük PR değerleri bir başka deyişle antosiyanin parçalanması sonucu oluşan esmer renkli bileşen indeksi en düşük sıcaklık ve enzim konsantrasyonu veya en yüksek sıcaklık ve enzim konsantrasyonu ile muamele görecek siyah havuç posası ekstraktlarında tespit edilecektir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=200 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin PR değerleri ile ilişkisi Şekil 4.59B'de sunulmuştur. Enzimasyon süresinin düşük ve en yüksek olduğu enzimasyon koşullarında artan sıcaklık ile birlikte PR değeri aşamalı artış ile cevap verip ~55 ^{o}C'de en yüksek düzeye ulaşacaktır. Sıcaklığın

sabit bırakılıp sürenin artan olacağı durumlarda PR değerinin ~50 dakikalık enzimasyon süresine kadar aşamalı azalacağı daha sonrasında ise aşamalı artacağı grafiklerden anlaşılmaktadır. En düşük PR değerleri 25-75 dakika enzimasyon süresi ve 25-30 ^{o}C sıcaklı aralığında işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarından elde edileceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=34 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin PR değerleri ile ilişkisi Şekil 4.59C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak PR değişiminin eliptik bir fonksiyonla cevap vereceği grafiklerden anlaşılmaktadır. En yüksek PR değerleri cevap yüzeyin uç koşullarını tanımlayan düşük enzim konsantrasyonunda (<50 mL/ton) ve 80-100 dakika enzimasyon süresi aralığı ile yüksek enzim konsantrasyonu (>350 mL/ton) ve 10-25 dakika enzimasyon süresi aralığında tespit edileceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir. En düşük PR değeri ise ~200 mL/ton enzim konsantrasyonu ve ~50 dakika enzimasyon süresinde elde edilecektir.



Şekil 4.59. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) PR değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =30 dakika, B: *K* = 200 mL/ton, C: *T* = 34 ^{o}C için)

4.3.20. Enzimasyon Uygulamalarının PRO Üzerine Etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (25-55 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (0-500 mL/ton) ve süre (10-100 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PRO değeri Çizelge 4.212'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların PRO değeri % 4.63-9.19 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.212. Farklı enzimasyon koşullarının PRO değeri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***			***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Konsantrasyon (*K*, mL/ton)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PRO (%)**
1	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	6.60±0.13
2	Eksen	40.0 (0)	500.0 (+2)	55.0 (0)	6.00±0.10
3	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.92±0.14
4	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	6.11±0.09
5	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	7.86±0.08
6	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.15±0.03
7	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.80±0.08
8	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	100.0 (+2)	9.19±0.34
9	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	6.66±0.02
10	Eksen	25.0 (-2)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.28±0.14
11	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	5.08±0.22
12	Eksen	40.0 (0)	250.0 (0)	10.0 (-2)	8.95±0.33
13	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	5.96±0.16
14	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.53±0.10
15	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	6.70±0.08
16	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	7.75±0.14
17	Eksen	55.0 (+2)	250.0 (0)	55.0 (0)	4.63±0.09
18	Eksen	40.0 (0)	0.0 (-2)	55.0 (0)	8.00±0.12
19	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	6.69±0.12
20	Faktöriyel	32.5 (-1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	7.00±0.20
21	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	8.39±0.31
22	Faktöriyel	32.5 (-1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	6.74±0.16
23	Merkez	40.0 (0)	250.0 (0)	55.0 (0)	5.17±0.05
24	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	32.5 (-1)	5.31±0.14
25	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	77.5 (+1)	8.42±0.01
26	Faktöriyel	47.5 (+1)	375.0 (+1)	77.5 (+1)	4.86±0.13
27	Faktöriyel	47.5 (+1)	125.0 (-1)	32.5 (-1)	7.09±0.13

Siyah havuç posası karışımına enzimasyon koşullarına göre uygulama yapıldıktan sonra elde edilen ekstraktların PRO değeri en düşük Deneme-17 (55.0 ^{o}C, 250 mL/ton ve 55 dakika) koşullarında tespit edilmişken en yüksek PRO değeri Deneme-8 (40.0 ^{o}C, 250 mL/ton ve 55 dakika) koşullarında elde edilmiştir. Deneme deseni koşullarına göre enzimasyona uğratılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.213'te verilmiştir.

Çizelge 4.213. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	***R*^{2}**	**Düzeltilmiş *R*^{2}**	**Tahmini *R*^{2}**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.25	0.1830	0.0764	-0.1810	52.04	
2FI	1.15	0.4034	0.2244	0.0879	40.19	
İkinci dereceden	0.37	0.9464	0.9180	0.8739	5.55	*Önerilen*
Kübik	0.39	0.9541	0.9082	0.8188	7.98	
Uyum Eksikliği Testi						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	34.00	11	3.09	18.58	< 0.0001	
2FI	24.29	8	3.04	18.25	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.37	5	0.073	0.44	0.8119	*Önerilen*
Kübik	0.026	1	0.026	0.16	0.6973	
Saf Hata	2.00	12	0.17			

Modellerin performansına ilişkin sonuçlar yorumlandığında farklı sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süre değişimlerinin PRO değerleri üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. Modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9464, 0.9180 ve 0.8739 olarak hesaplanmıştır. Ayı modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.8139

agibi yüksek bir değerle önemsiz tespit edilmiştir. Böylece ikinci dereceden matematiksel modelin farklı enzimasyon koşullarındaki PRO değişimini tahminlemede en uygun istatistiki çıktılara sahip olduğu için modelleme çalışmasında kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.214'te ikinci dereceden matematiksel model ve parametreleri için istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin önem düzeyinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değişimini ifade etmede kullanılacak terimlerden T, t, Tt ve T^2 hariç geriye kalan tüm terimlerin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$). T ve t terimleri ilişkili oldukları ve önemli tespit edilen karşılıklı etkileşim ve ikinci dereceden terimlerden ötürü hiyerarşik olarak kaldırılamamaktadır. Tt ve T^2 modelden sırayla kaldırılmış ve tekrar istatistiki analize tabi tutulmuştur. Sonuç olarak terimi azaltılmış yeni modelin hem korelasyon katsayıları hem de uyum eksikliği test sonucu gerilemiştir. Bu koşullar altında her ne kadar önemsiz düzeyde p-değerlerine sahip olsalar da Tt ve T^2 terimlerinin modelin tahminleme gücüne katkıları olduğu sonucuna ulaşılmış ve modelde kalmalarına karar verilmiştir.

Çizelge 4.214. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	41.70	9	4.63	33.32	< 0.0001	*Önemli*
T	0.28	1	0.28	1.99	0.1764	
K	7.78	1	7.78	55.97	< 0.0001	
t	2.296*E-3*	1	2.296*E-3*	0.017	0.8993	
TK	8.17	1	8.17	58.79	< 0.0001	
Tt	0.19	1	0.19	1.39	0.2544	
Kt	1.34	1	1.34	9.67	0.0064	
T^2	0.42	1	0.42	3.00	0.1012	
K^2	3.45	1	3.45	24.85	0.0001	
t^2	19.31	1	19.31	138.88	< 0.0001	
Kalıntı	2.36	17	0.14			
Uyum Eksikliği	0.37	5	0.073	0.44	0.8119	*Önemsiz*
Saf Hata	2.00	12	0.17			
Düzeltilmiş Toplam	44.06	26				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	2.78	1	2.86	-3.26	8.83
T	0.33	1	0.12	0.084	0.57
K	0.019	1	5.044*E-3*	8.828*E-3*	0.030
t	-0.20	1	0.029	-0.26	-0.13
TK	-7.624*E-4*	1	9.943*E-5*	-9.722*E-4*	-5.526*E-4*
Tt	6.516*E-4*	1	5.524*E-4*	-5.139*E-4*	1.817*E-3*
Kt	-1.031*E-4*	1	3.314*E-5*	-1.730*E-4*	-3.315*E-5*
T^2	-2.345*E-3*	1	1.353*E-3*	-5.200*E-3*	5.099*E-4*
K^2	2.428*E-5*	1	4.871*E-6*	1.400*E-5*	3.456*E-5*
t^2	1.772*E-3*	1	1.503*E-4*	1.455*E-3*	2.089*E-3*

Siyah havuç posası ekstraktlarının enzimasyon uygulamalarına ilişkin PRO değişimini tanımlayan eşitliğin yazılabilmesi için terim katsayılarının hesaplanması gerekmektedir. Terim katsayıları için yapılan hesap neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge4.214'te verilmiştir. Böylece PRO değişimi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

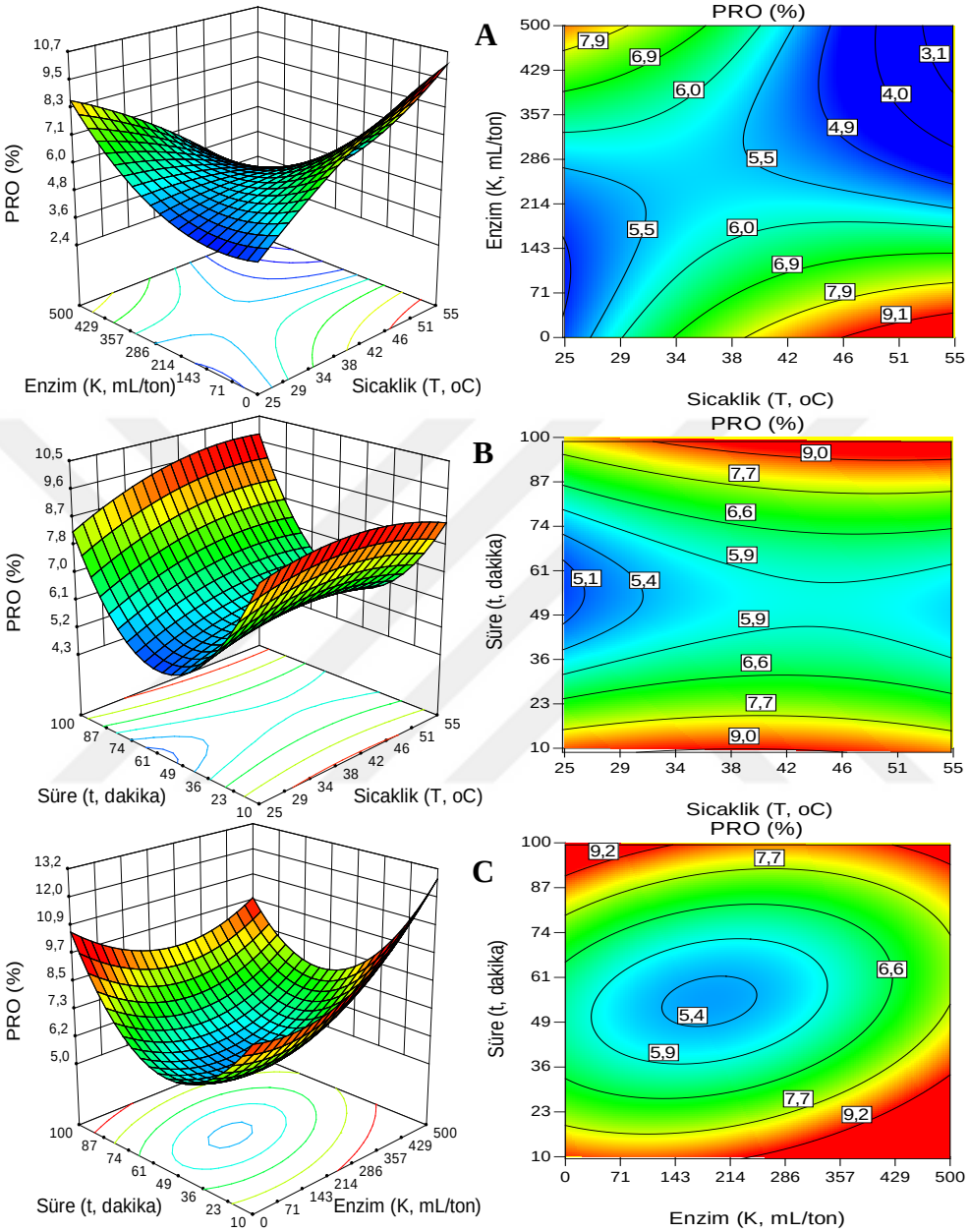
$$PRO\,(\%) = 2.78471 + 0.32805T + 0.019470K - 0.19563t - 0.000762431TK + 0.000651626Tt - 0.000103078Kt - 0.00070909K^2 - 0.00234495T^2 + 0.0000242813K^2 + 0.00177181t^2$$

PRO model eşitliği kullanılarak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve sürenin PR değerleri ile ilişkisini ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri her sabit enzimasyon parametresi için oluşturulmuştur. Sabit bir işlem süresinde (t=50 dakika) enzim konsantrasyonu ve sıcaklığın PRO değerleri ile ilişkisi Şekil 4.60A'da sunulmuştur. Sabit ve düşük enzim konsantrasyonunda sıcaklığın artışına bağlı olarak PRO değerlerinin aşamalı artarak 55 ^{o}C en yüksek düzeye erişecektir. Fakat enzim konsantrasyonun artışı ile bu artma eğilimi yerini azalma eğilimine bırakacağı anlaşılmaktadır. Öte yandan sıcaklığın sabit ve düşük seçildiği durumunda artan enzim konsantrasyonuna bağlı olarak PRO değeri yüksek olan siyah havuç posası ekstraktları elde edileceği model eşitliği tarafından öngörülmektedir. Bu durum sıcaklığın artışı ile kendini azalan eğilime bırakacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Enzim konsantrasyonun en yüksek, sıcaklığın enzimin çalışma performansı arttırdığı düzeylerde PRO değerlerinin en az değer alacak olması dikkat çekicidir.

Sabit bir enzim konsantrasyonunda (K=200 mL/ton) sıcaklığın ve sürenin PRO değerleri ile ilişkisi Şekil 4.60B'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonun en düşük en yüksek olduğu koşullarda artan sıcaklıklı enzimasyon sonucu elde edilen ekstraktların PRO değerleri daha yüksek tespit edilecektir. Sıcaklığın da sabit

tutulduğu ve enzim konsantrasyonunun arttırıldığı durumlarda öncelikle ~55. dakikaya kadar PRO değerinin aşamalı olarak azalacağı bu noktadan sonra aşamalı olarak artacağı model eşitliği tarafından öngörülmektedir. En düşük PRO değerlerinin elde edileceği enzimasyon parametreleri kuşağı 40-70 dakika ve 25-55 ^{o}C aralığında olacağı anlaşılmaktadır.

Sabit bir enzimasyon sıcaklığında (T=30 ^{o}C) enzim konsantrasyonunun ve sürenin PR değerleri ile ilişkisi Şekil 4.60C'de sunulmuştur. Enzim konsantrasyonunun sabit enzimasyon süresinin artan olduğu durumlarda ~50. dakikaya kadar PRO değerinin aşamalı artacağı bu noktadan sonra ise aşamalı olarak azalacağı öngörülmektedir. Enzimasyon süresinin sabit enzim konsantrasyonunun artan olduğu koşullarda doyma noktası olan ~200 mL/ton noktasına kadar PRO'nun aşamalı azalacağı bu noktadan sonra ise tekrar aşamalı olarak artacağı grafiklerden anlaşılmaktadır. En yüksek PRO değerlerinin genellikle en yüksek süre ve enzim konsantrasyonu için elde edileceğini model eşitliği ortaya koymaktadır. Öte yandan en düşük PRO değerleri için hem enzimasyon konsantrasyonu hem de sürenin doyma noktası olan ~50 dakika ve ~200 mL/ton enzimasyon koşullarını model işaret etmektedir.



Şekil 4.60. Enzim ile işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*), enzim konsantrasyonu (*K*) ve sürenin (*t*) PRO değeri üzerine etkisinin 3D ve 2D grafiksel gösterimi (A: *t* =50 dakika, B: *K* = 200 mL/ton, C: *T* = 30 ^{o}C için)

4.3.21. Enzimasyon Modellerinin Validasyonu

Enzimasyon koşulları için sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süre parametreleri ile cevaplar arasındaki ilişkiyi tanımlayan matematiksel modellerin validasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için siyah havuç posasına ekstraktlarının özelliklerine ilişkin gerçekleştirilen 20 analiz sonucu kullanılmıştır. Validasyon için üç farklı enzimasyon koşullarına sahip deneyler belirlenmiştir. Bunun üç sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süre kura çekilerek eşleştirilmiştir. Validasyon çalışmasında kullanılan enzimasyon koşulları 30 ^{o}C, 100 mL/ton ve 20 dakika (V1); 40 ^{o}C, 450 mL/ton ve 90 dakika (V2) ve son olarak 50 ^{o}C, 300 mL/ton ve 90 dakika (V3) şeklinde olmuştur. Validasyon koşulları belirlenirken deneme desenlerinde kullanılan aralıklar dikkate alınmıştır. Böylece modellerin deneme desenlerinde kullanılan aralıkların genel bir temsili sağlanmıştır.

Validasyon çalışması için belirlenen koşullar siyah havuç posası karışımına uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların deneysel sonuçları ile validasyon çıktıları Çizelge 4.215'te verilmiştir. Modellerin öngördüğü tahmini ve deneysel sonuçları kullanılarak modellerin hata düzeyleri hesaplanmıştır. Asitlik değerleri (pH ve TA) için % 0.29-3.81 hata düzeyi aralığında, toplam kuru madde için (TKM) % 2.69-4.65 aralığında, antosiyanin bileşenler (S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF ve S3KGGK) için % 0.75-4.58 aralığında, toplam monomerik antosiyanin (TMA) için % 2.23-4.31 aralığında, toplam fenolik (TF) için % 1.33-1.69 aralığında, antioksidan aktivite (AA) için % 1.54-3.92 aralığında, renk değerleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) için % 0.56-6.21 aralığında ve son olarak parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) için % 2.41-6.09 aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.215. Enzimasyon koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken			Cevap		Hata (%)
		T (°C)	K (mL/ton)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
pH	V1	30	100	20	3.40	3.41±0.01	0.29±0.15
	V2	40	450	90	3.32	3.30±0.01	0.70±0.31
	V3	50	300	45	3.29	3.32±0.00	2.32±0.15
TA (g/L)	V1	30	100	20	1.41	1.38±0.02	2.01±1.41
	V2	40	450	90	1.76	1.76±0.03	1.25±0.99
	V3	50	300	45	1.79	1.86±0.02	3.81±1.20
TKM (%)	V1	30	100	20	2.01	1.92±0.02	4.65±0.85
	V2	40	450	90	2.59	2.57±0.08	2.69±0.12
	V3	50	300	45	2.48	2.49±0.10	3.07±1.64
S3KGG (mg/L)	V1	30	100	20	21.99	21.13±0.07	4.08±0.37
	V2	40	450	90	26.96	27.11±0.28	0.92±0.45
	V3	50	300	45	30.39	29.30±0.08	3.75±0.28
S3KG (mg/L)	V1	30	100	20	81.57	80.97±0.26	0.75±0.32
	V2	40	450	90	168.81	163.82±1.00	3.05±0.63
	V3	50	300	45	201.25	194.30±1.74	3.58±0.93
S3KGGS (mg/L)	V1	30	100	20	44.14	42.64±0.24	3.52±0.59
	V2	40	450	90	55.51	53.03±0.52	3.93±1.03
	V3	50	300	45	56.95	55.71±0.55	2.25±1.00
S3KGGF (mg/L)	V1	30	100	20	118.83	113.64±1.47	4.58±1.36
	V2	40	450	90	156.31	150.27±0.64	4.02±0.45
	V3	50	300	45	157.26	154.80±1.30	1.60±0.85
S3KGGK (mg/L)	V1	30	100	20	29.10	28.23±0.20	3.07±0.75
	V2	40	450	90	36.49	35.47±0.41	2.88±1.19
	V3	50	300	45	37.05	36.32±0.06	1.99±0.17
TMA (mg/L)	V1	30	100	20	271.27	265.39±3.27	2.23±1.27
	V2	40	450	90	385.08	373.10±4.84	3.22±1.32
	V3	50	300	45	411.22	396.44±11.81	4.31±1.97
TF (mg/L)	V1	30	100	20	683.45	685.16±10.71	1.33±0.55
	V2	40	450	90	825.81	817.75±11.47	1.34±1.02
	V3	50	300	45	844.63	831.75±16.48	1.69±1.93
AA (%)	V1	30	100	20	80.34	82.14±0.36	2.20±0.43
	V2	40	450	90	74.24	75.21±1.17	1.54±1.13
	V3	50	300	45	73.05	76.03±0.39	3.92±0.49
L*	V1	30	100	20	12.34	12.45±0.05	0.94±0.38
	V2	40	450	90	13.67	13.26±0.06	3.09±0.43
	V3	50	300	45	12.27	11.94±0.03	2.69±0.28

Çizelge 4.215'in devamı

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken			Cevap		Hata (%)
		T (°C)	K (mL/ton)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
a*	V1	30	100	20	41.77	43.03±0.06	2.91±0.12
	V2	40	450	90	44.78	43.91±0.09	1.99±0.22
	V3	50	300	45	42.99	42.35±0.07	1.51±0.17
b*	V1	30	100	20	21.19	21.33±0.17	0.80±0.56
	V2	40	450	90	23.44	23.36±0.16	0.56±0.42
	V3	50	300	45	21.05	20.46±0.14	2.89±0.69
C*	V1	30	100	20	46.85	48.02±0.12	2.44±0.24
	V2	40	450	90	50.54	49.74±0.05	1.62±0.11
	V3	50	300	45	47.87	47.03±0.03	1.78±0.06
Hue*	V1	30	100	20	26.85	26.37±0.16	1.85±0.62
	V2	40	450	90	27.66	28.02±0.20	1.29±0.72
	V3	50	300	45	26.08	25.79±0.18	1.11±0.72
ΔE*	V1	30	100	20	14.24	13.42±0.17	6.11±1.32
	V2	40	450	90	10.43	11.12±0.10	6.21±0.87
	V3	50	300	45	13.73	14.63±0.08	6.18±0.51
RY	V1	30	100	20	16.46	15.84±0.18	3.92±1.16
	V2	40	450	90	22.70	23.23±0.75	2.67±2.51
	V3	50	300	45	23.84	22.96±0.79	3.90±3.58
PR	V1	30	100	20	1.14	1.18±0.08	6.09±1.43
	V2	40	450	90	1.53	1.60±0.03	4.39±1.54
	V3	50	300	45	1.15	1.13±0.03	2.41±2.42
PRO (%)	V1	30	100	20	7.40	7.46±0.41	4.57±1.12
	V2	40	450	90	7.03	6.89±0.33	3.72±3.18
	V3	50	300	45	4.77	4.93±0.02	3.25±0.45

Elde edilen validasyon bulgularına göre modellerin hata düzeyleri % 0.29-6.09 aralığında değişim göstermiştir. Bir matematiksel modelin hata düzeyinin %10'nun altında olması gerektiği bilinmektedir. Enzimasyon koşullarında elde edilmiş siyah havuç posası ekstraktları için oluşturulan matematiksel modellerin hata düzeyleri %10 altında değerler almıştır. Bu durumda üretilen modellerin validasyon testinden geçtiğini ve ayrıca tahminleme ve optimizasyon çalışmasında kullanılmalarında yüksek doğruluğa sahip sonuçlar elde edileceği tespit edilmiştir.

4.3.22. Enzimasyon Koşullarının Optimizasyonu

Enzimasyon koşullarına ilişkin üretilen matematiksel modellerin valide edilmesinden sonra enzimasyon koşullarında siyah havuç posasından optimum antosiyanin geri kazanımı sağlayacak sıcaklık, enzim konsantrasyonu ve süre değerleri belirlenebilir.

Enzimasyon koşullarının optimizasyonu için üretilen modellerin bağımlı ve bağımsız değişkenleri için tanımlanan hedefler Çizelge 4.216'da verilmiştir. Bağımsız değişkenlerin tamamının model aralıkları arasında herhangi bir değer alabilecekleri şekilde tanımlanmışlardır.

Bağımlı değişkenlerden pH, TA, TKM ve renk parametreleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) için herhangi bir kısıtlayıcı koşul getirilmemiştir. Enzimasyon koşulları için de ekstraktların renk değerleri (ΔE* hariç) ile antosiyanin içerikleri arasında ters orantılı ilişki olduğu tespit edilmiştir. Yani antosiyanin içeriğinin yüksek olduğu koşullarda renk değerleri daha düşük değerler almaktadır. ΔE* renk parametresi ise antosiyanin içerikleri ile doğru orantılı bir trendi takip etmektedir. Yani antosiyanin içeriklerinin yüksek olduğu koşullarda görece daha yüksek ΔE* değerleri elde edilmiştir. Bu koşullar altında renk parametrelerindeki değişimin hangi aralıklara kadar siyah havuç biyoaktif bileşenlerin geri kazanımına katkı veya zarar sağlayacağı öngörülemediğinden herhangi bir değer almalarına karar verilmiştir. Fakat çalışmadan elde edilen bulgulara göre renk değerleri ile antosiyaninler arasında bir ilişki vardır. Bunun daha detaylı ortaya konması gerekmektedir. Antosiyanin bileşenlerin geri kazanımı ana amaç olduğundan tüm bileşenlerin en yüksek düzeyde geri kazanım sağlayacağı koşullar hedef olarak tanımlanmıştır. Ayrıca toplam antosiyaninlerin bir ölçüsü olan TMA, ekstraktların toplam fenolik içeriğini ifade eden TF, ekstraktların antioksidan kapasite değeri olan AA ve son olarak ekstraktlardaki antosiyanin miktarı ve kalitesi hakkında fikir veren ve bir indeks değeri olan RY için hedef en yüksek olarak uygun görülmüştür.

Parçalanma ölçütlerinden PR ve PRO elde edilen siyah havuç ekstraktlarındaki parçalanmış antosiyaninlerin bir indeksi olup bu değerlerin düşük olması meyve

Çizelge 4.216. Enzimasyon koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri

Değişken Tipi	Değişken	Hedef
Bağımsız	Sıcaklık (T, ^{o}C)	Aralıkta bir değer ($25 \leq T \leq 55$)
	Enzim (K, mL/ton)	Aralıkta bir değer ($0 \leq K \leq 500$)
	Süre (t, dakika)	Aralıkta bir değer ($10 \leq t \leq 100$)
Bağımlı	pH	Herhangi bir değer
	TA (g/L)	Herhangi bir değer
	TKM (%)	Herhangi bir değer
	S3KGG (mg/L)	En yüksek
	S3KG (mg/L)	En yüksek
	S3KGGS (mg/L)	En yüksek
	S3KGGF (mg/L)	En yüksek
	S3KGGK (mg/L)	En yüksek
	TMA (mg/L)	En yüksek
	TF (mg/L)	En yüksek
	AA (%)	En yüksek
	L*	Herhangi bir değer
	a*	Herhangi bir değer
	b*	Herhangi bir değer
	C*	Herhangi bir değer
	Hue*	Herhangi bir değer
	ΔE*	Herhangi bir değer
	RY	En yüksek
	PR	En düşük
	PRO (%)	En düşük

suyu sanayisinde aranan bir kriterdir. Bu nedenle optimizasyon hedefi için en az olmalarına karar verilmiştir.

Enzimasyon koşullarının optimizasyonu için ortaya konan hedefler doğrultusunda optimum noktanın çözümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre en yüksek istenebilirlik değerleri sıralandığında birbirine benzer çözümler elde edilmiştir. Enzimasyon ile siyah havuç posası biyoaktif bileşenlerinin belirtilen hedefler doğrultusunda geri kazanımı için optimum koşullar 54.0 ^{o}C, 457.7 mL/ton ve 36.4 dakika olarak hesaplanmıştır. Optimum çözüm noktasının istenebilirlik değeri 0.880 olarak belirlenmiştir. Enzimasyon koşullarına ilişkin belirlenen optimum koşullar ile kontrol ekstraktlarının karşılaştırması yapılmış ve Çizelge 4.217'de verilmiştir.

Enzim destekli ekstraksiyon için kontrol örneği siyah havuç posası karışımı oda sıcaklığında elde edilir edilmez alınan posa karışımı olmuştur. Böylece enzimatik konsantrasyonun, sıcaklığın ve sürenin değişken olduğu modeller için karşılaştırma yapılabilecek ekstraktlar elde edilmiştir.

Bitki hücresinin iç materyallerinin ekstraksiyonunda enzimlerin kullanımı yaygındır. Bitki hücresinin içerisinde bulunan biyoaktif bileşenlerin hücre dışına transferi için hücre duvarı ve hücre zarı gibi direnç faktörlerini elemine etmek gerekir. Söz konusu yapıların kimyasal bileşiminde pektin, selüloz, hemiselüloz, lignin, protein vb bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenleri substrat olarak kullanan enzimler (pektinazlar, selülazlar, hemiselülazlar, proteinazlar vb) ilave edildiğinde hücre duvarı ve zarında istenen düzeyde yıkımlar meydana gelerek gözenekli yapı oluşmakta ve hücre içi materyallerin hücre dışına aynı şekilde çözücünün de hücre içine herhangi bir dirençle karşılaşmadan geçişi söz konusu olmaktadır. Sonuç olarak kütle transferi iyileştiğinden hücre içi biyoaktif bileşenlerinin ekstraksiyonunda yüksek verimlilikler elde edilmektedir (Heinonen ve ark, 2016; de Camargo ve ark, 2016; Lotfi ve ark, 2015).

Çizelge 4.217. Enzimasyonun optimum koşullarına ilişkin sonuçlarının kontrol değerleri ile karşılaştırılması

Bağımlı Değişken	Kontrol	Optimum*	Değişim (%)
pH	3.39±0.01	3.28	-3.34±0.16
TA (g/L)	1.46±0.01	1.89	+29.53±0.85
TKM (%)	1.85±0.05	2.62	+41.52±3.71
S3KGG (mg/L)	19.14±0.02	30.75	+59.72±0.18
S3KG (mg/L)	66.96±0.49	224.19	+234.81±2.43
S3KGGS (mg/L)	36.99±0.22	59.26	+60.23±0.96
S3KGGF (mg/L)	105.53±0.24	165.55	+56.88±0.36
S3KGGK (mg/L)	25.06±0.68	38.75	+54.71±4.14
TMA (mg/L)	244.82±5.96	436.77	+78.49±4.36
TF (mg/L)	616.43±8.84	877.38	+42.36±2.03
AA (%)	81.07±0.98	72.83	-10.16±1.08
L*	18.25±0.02	12.84	-29.63±0.06
a*	49.85±0.03	43.98	-11.79±0.06
b*	31.33±0.06	22.04	-29.68±0.14
C*	58.88±0.02	49.19	-16.45±0.03
Hue*	32.15±0.07	26.60	-17.29±0.17
ΔE*	--	12.24	--
RY	14.05±0.08	25.48	+81.33±0.99
PR	1.14±0.01	0.85	-24.91±0.81
PRO (%)	8.09±0.11	3.6	-55.60±0.61

*Enzimasyon için elde edilen optimum koşullara göre (54.0 oC, 457.7 mL/ton ve 36.4 dakika) hesaplanmıştır. Bu koşullar için istenebilirlik değeri 0.880'dir. % değişim kontrol örneğine göre hesaplanmıştır.

Fenolik maddeler bitki hücresinin sitoplazmasında üretilir ve vakoullerde (koful) depolanmaktadır. Ayrıca üretilen fenolik maddelerin bir kısmı da hücre duvarı polisakkaritleri ile hidrojen veya hidrofobik etkileşimlerle zayıf bağlarla bağlanırlar. Fenolik bileşenlerin hücreler arası difüzyonu için hücre duvarı bariyerini ve içeriğinde bulunan polisakkaritlerin fenoliklerle yaptıkları bağların

elemine edilmesi fenolik ekstraksiyonunda hayatidir. Selülaz, hemiselülaz, pektinaz ve diğer enzimler hücre duvarı ve söz konusu bağların elemine edilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Fernandez ve ark, 2015).

Swer ve ark. (2016) antosiyanin bileşenler bakımından zengin Shiong meyvesindeki (*Prunus nepalensis*) antosiyaninlerinin ekstraksiyonu için farklı enzimleri farklı enzimasyon koşullarında test etmişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre en yüksek antosiyanin verimliliği selülaz ve pektinaz uygulamaları sonrasında elde edilen ekstraktlarda tespit etmişlerdir. Selülaz uygulaması sonrası en yüksek antosiyanin geri kazanımı sağladığı için selülazın farklı sıcaklık (20-60 ^{o}C) ve süre (30-480 dakika) uygulamalarında antosiyenin verimliliğini ayrıca araştırmışlardır. Antosiyanin verimliliğinin 40 ^{o}C'ye kadar arttığını bu sıcaklık değerinden sonra azalma trendi olduğunu raporlamışlardır. Aynı eğilim süre içinde geçerli olup 180 dakikayı geçen enzimasyon uygulamasında görece daha düşük verimliliklerin elde edileceğini bildirmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta (>40 ^{o}C) gerek antosiyaninlerin parçalanması hızlandığından ve gerekse enzimlerin çalışma kinetiği yüksek sıcaklıktaki protein denatürasyonundan ötürü olumsuz yönde etkilendiğinden antosiyanin verimliliğinin azalmış olabileceğini bildirmişlerdir. Siyah havuç çalışması için sunulan çalışmada optimum işlem koşulları 54.0 ^{o}C, 457.7 mL/ton ve 36.4 dakika olarak saptanmıştır. Swer ve ark. (2016) 40 ^{o}C üzerini önermezken sunulan çalışmada siyah havuç için 54 ^{o}C'nin en iyi sonuç vereceği belirlenmiştir. Süre içinde benzer şekilde fark bulunmuştur. Bunun temel sebepleri arasında kullanılan araştırma materyali farkının yanı sıra Swer ve ark. (2016) saf selülaz kullanmışken; siyah havuç posası çalışmasında karışık enzim preparatı kullanılmıştır. Ticari enzim preparatları birçok enzim grubunu aynı anda içerdiğinden enzimasyon için gerekli olan optimum sıcaklık ve süreyi değiştirebilmektedir. Siyah havuç posası için optimum enzimasyon süresi 36.4 dakika olarak Swer ve ark (2016)'ın belirlediği sürenin çok altında hesaplanmıştır.

Bu durum farklı enzimleri bir arada barındıran ticari enzim preparatının sinerjik etkili çalışmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Hankun ve ark. (2014) böğürtlen antosiyaninlerinin geri kazanımı için pektolitik enzimleri içeren preparat kullanmış ve enzimasyonun optimum işlem koşullarını belirlemişlerdir. Sıcaklık için 20-70 ^{o}C, enzim konsantrasyonu için % 0-0.5 ve süre için 0-2.5 saat aralığında deneme desenleri kurup modellemişlerdir. Model grafiklerine göre enzim konsantrasyonu arttıkça % 0.2 düzeyine kadar artış bu noktadan sonra azalış, sıcaklık arttıkça ~50 ^{o}C'ye kadar antosiyanin geri kazanımında artış daha sonrasında ise azalış ve son olarak enzimasyon süresi arttıkça ~1.2 saat düzeyine kadar antosiyanin içeriğinde artış sonrasında ise azalışın gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Bu çalışmanın antosiyanin bulguları ile siyah havuç posası için elde bulgular bazı yönleri ile örtüşmektedir. Fakat Hankun ve ark. (2014) çalışmasında antosiyanin bileşenler için bir doyma noktası belirlerken siyah havuç posası çalışması için seçilen koşullar arasında lineer artışlar belirlenmiştir. İki araştırma arasındaki bu farkın sebebi kullandıkları enzimasyon koşullarına ilişkin üst limitlerinin siyah havuç posası çalışmasından daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Hankun ve ark. (2014) çalışmalarında optimum antosiyanin geri kazanımı için % 0.2 enzim konsantrasyonunu, 52 ^{o}C'yi ve 1.1 saati önermişlerdir. Aynı çalışmada L* renk değeri ile antosiyanin bileşenler arasında negatif korelasyon tespit ettiklerini raporlamışlardır (r=-0.833). Aynı bulgu siyah havuç posası antosiyaninleri ile L* ve diğer renk değerleri için belirlenmiştir.

de Camargo ve ark. (2016) şaraplık üzümlere iki ayrı enzim preparatı uyguladıktan sonra elde edilen ekstraktlara toplam fenolik, fenolik bileşen ve antioksidan aktivite analizlerini uygulamış ve karşılatırmışlardır. Bulgulara göre her iki enzim preparatında kontrolle kıyaslandığında toplam fenolik, fenolik bileşen içerikleri ile antioksidan aktivitelerinin önemli düzeyde arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca enzimler ile işlenen üzüm ekstraktlarında hücre duvarlarına bağlı çözünmez

nitelikli fenolikler tespit edilmiştir. Fakat siyah havuç posası çalışması için optimum enzimasyon uygulaması için AA değerinde kontrole göre % 10.16 düzeyinde azalma öngörülmektedir. Toplam fenolik ve antosiyeninlerin arttığı bir durumda AA'nın azalması dikkat çekicidir. Bu azalma, fenol bileşen grubundan olmayan ve siyah havuçta bulunan hassas bir antioksidan maddenin zamanla okside olması ile ilişkili olabilir.

Fernandez ve ark. (2015) farklı enzim preparatlarını bireysel veya karışım olarak üzüm çekirdeği ve kabuklarına uygulayarak toplam fenolik verimliliği üzerine etkilerini araştırmışlardır. Uygulamalar neticesinde enzimasyon sonucu elde edilen bazı ekstraktların kontrole göre 2.5 kat daha yüksek toplam fenolik madde içerdiğini rapor etmişlerdir. Buchert ve ark. (2005) yaban mersini ve frenk üzümü antosiyaninleri ile diğer renksiz fenolikleri 6 farklı enzim preparatı kullanarak ekstrakte etmiş ve enzim preparatlarının performansını karşılaştırmışlardır. Enzim preparatlarının biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu konusunda farklı değerler vermiş olup yapan mersininden elde edilen ekstraktlardan kontrole göre en çok % 35 daha fazla geri kazanım sağlanmışken frenk üzümünde en yüksek geri kazanım % 60 düzeylerinde belirlenmiştir. Toplam antosiyanin geri kazanımını yaban mersini için % 13-41 düzeyinde kontrolden daha yüksek tespit etmişlerken frenk üzümü için % 18-29 düzeyinde daha yüksek olarak hesapladıklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca kontrolde HPLC ile belirlenemeyen bazı antosiyanin bileşenlerin enzim uygulanmış ekstraktlarda belirlenmeye başladığını bildirmişlerdir.

4.4. Isıtma Uygulamalarının Bulguları

4.4.1. Isıtma uygulamalarının pH üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların pH değeri Çizelge 4.218'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 3.56-3.63 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.218. Farklı ısıtma koşullarının pH üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**pH**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	3.62±0.01
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	3.63±0.01
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	3.57±0.00
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	3.57±0.01
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	3.58±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	3.63±0.02
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	3.58±0.01
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	3.57±0.00
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	3.57±0.01
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	3.58±0.01
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	3.59±0.01
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	3.59±0.01
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	3.58±0.01
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	3.56±0.02
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	3.59±0.02
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	3.56±0.01
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	3.57±0.02
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	3.60±0.01
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	3.58±0.01
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	3.57±0.01
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	3.59±0.02

pH değeri en yüksek Deneme-6 (76.1°C ve 6.9 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en düşük değer Deneme-14 (76.1°C ve 6.9 dakika) ve Deneme-16 (76.1°C ve 23.1 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel pH değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.219'da verilmiştir.

Çizelge 4.219. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının pH değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.019	0.2276	0.1418	-0.0507	8.543*E-3*	*Önerilen*
2FI	0.019	0.2279	0.0916	-0.1920	9.692*E-3*	
İkinci dereceden	0.019	0.3066	0.0755	-0.2870	0.010	
Kübik	0.020	0.3645	0.0222	-0.3881	0.011	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1.160*E-3*	6	1.934*E-4*	0.45	0.8295	*Önerilen*
2FI	1.158*E-3*	5	2.316*E-4*	0.54	0.7409	
İkinci Dereceden	5.177*E-4*	3	1.726*E-4*	0.40	0.7525	
Kübik	4.761*E-5*	1	4.761*E-5*	0.11	0.7441	
Saf Hata	5.120*E-3*	12	4.267*E-4*			

Çizelge 4.219'dan da anlaşılacağı üzere, lineer, ikili faktör etkileşimleri (2FI), ikinci ve üçüncü dereceden matematiksel modellerin istatistiksel değerlendirmesi pH için yapılmıştır. Analiz edilen modellerden hiç biri istenen düzeyde R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerlerine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle ısıtma işlemi sonrası elde edilen siyah havuç ekstraktların pH değerlerinin matematiksel olarak modellenmesi söz konusu değildir.

4.4.2. Isıtma uygulamalarının TA üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TA değeri Çizelge 4.220'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 1.14-1.25 g/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.220. Farklı ısıtma koşullarının TA değerleri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TA (g/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.15±0.02
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	1.16±0.03
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.18±0.02
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	1.17±0.02
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.15±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.24±0.04
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.25±0.03
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	1.22±0.01
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.16±0.01
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	1.14±0.03
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.17±0.03
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.21±0.00
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.17±0.03
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.23±0.02
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.16±0.02
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.22±0.02
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.16±0.01
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.16±0.01
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.20±0.01
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.16±0.00
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.16±0.03

Isıtma deneme desenlerinden Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) en düşük TA değerine sahip olurken, en yüksek TA değeri Deneme-7 (76.1 ^{o}C ve 6.9

dakika) için belirlenmiştir. Isıtma koşulları ile işlenen siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine farklı matematiksel modeller denenmiş ve bu modellerin istatistiki bulguları Çizelge 4.221'de verilmiştir. Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar 2FI matematiksel modeli için elde edilmiştir. 2FI matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.6837, 0.6279 ve 0.5501 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise yüksek oranda önemli tespit edilmiştir (p<<0.01). Uyum eksikliği test sonucunun önemli çıkması oluşturulan modelin TA değerlerini tahminlemede yetersiz kalacağını gösterir. Bir modelin uyum eksikliği önemli çıktı ise bunu önemsiz hale getirmek için bağımsız değişkenin (burada TA) deneysel sonuçlarının ya dönüştürülmesi gerekmektedir. Yapılan veri dönüştürme denemeleri neticesinde de uyum eksikliği önemsiz olarak tespit edilememiştir. Bu aşamada TA değerlerinin bağımsız ısıtma değişkenleri ile ilişkisini ortaya koymak için 2FI matematiksel modeli ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.221. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti

Model	Standart Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	TKHKT	Yorum
Lineer	0.022	0.6326	0.5918	0.5184	0.011	
2FI	0.021	0.6837	0.6279	0.5501	0.010	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.020	0.7517	0.6689	0.2169	0.018	
Kübik	0.020	0.7770	0.6569	-6.5887	0.18	

Uyum Eksikliği Testi

Source	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	*F* Değeri	*p* Değeri	Yorum
Lineer	7.685*E-3*	6	1.281*E-3*	19.25	< 0.0001	
2FI	6.504*E-3*	5	1.301*E-3*	19.55	< 0.0001	*Önerilen*
İkinci Dereceden	4.935*E-3*	3	1.645*E-3*	24.72	< 0.0001	
Kübik	4.351*E-3*	1	4.351*E-3*	65.38	< 0.0001	
Saf Hata	7.986*E-4*	12	6.655*E-5*			

TA değerlerinin modellenmesi seçilen 2FI model ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.222'de verilmiştir. 2FI modelinin yüksek oranda önemli olduğu tespit edilmiştir (p=0.0002). Terimlerden *T* önemli iken, *t* ve *Tt* önemsiz olarak belirlenmiştir (p>0.1). Hiyerarşik olarak *Tt* teriminin kaldırılmasıyla model tekrar istatistiki olarak test edilmiş ve elde edilen bulgulara göre modelin performans çıktıları gerilemiştir. Bu sebepten ötürü 2FI modelinden terim azaltma yapmadan TA değerlerini ifade etmede kullanılacak olan eşitliğin oluşturulmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.222. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TA değerleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	0.016	3	5.263E-003	12.25	0.0002	*Önemli*
T	0.015	1	0.015	33.77	< 0.0001	
t	1.009*E-4*	1	1.009*E-4*	0.23	0.6341	
Tt	1.181*E-3*	1	1.181*E-3*	2.75	0.1156	
Kalıntı	7.303*E-3*	17	4.296*E-4*			
Uyum Eksikliği	6.504*E-3*	5	1.301*E-3*	19.55	< 0.0001	*Önemli*
Saf Hata	7.986*E-4*	12	6.655*E-5*			
Düzeltilmiş Toplam	0.023	20				

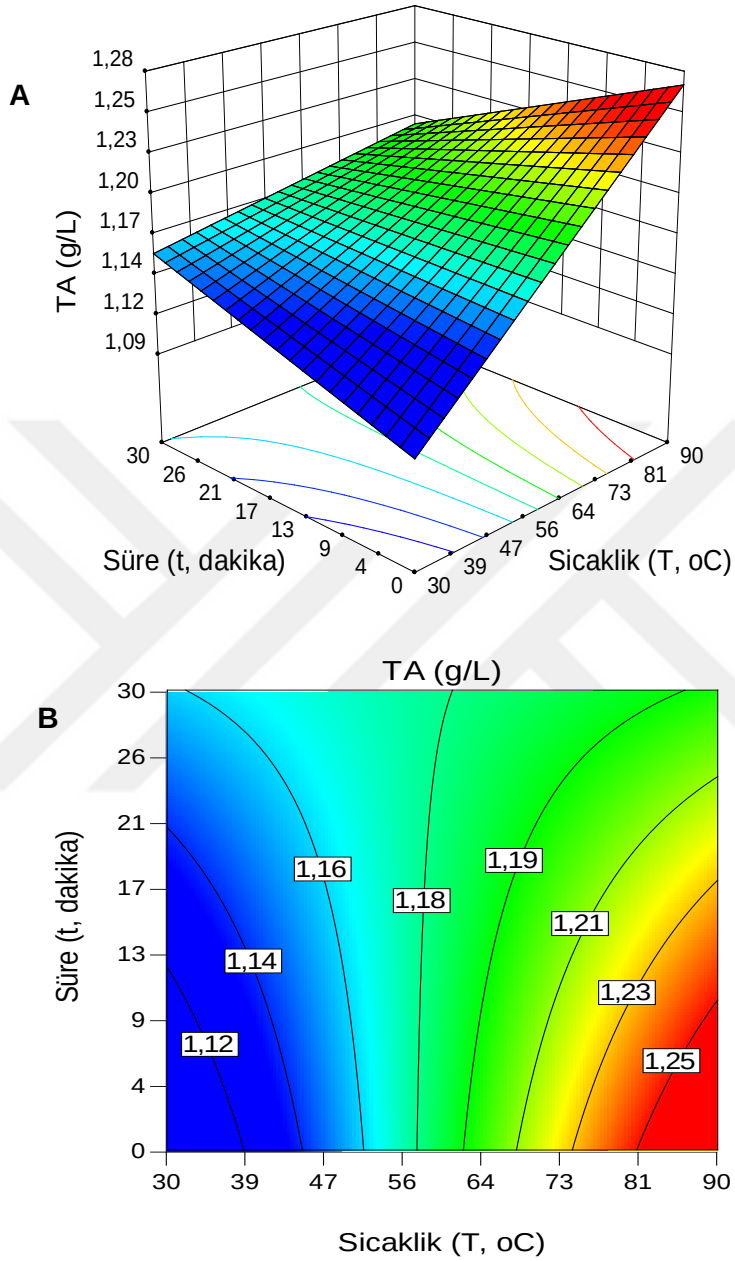
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.01	1	0.046	0.92	1.11
T	2.863*E-3*	1	7.514*E-4*	1.278*E-3*	4.448*E-3*
t	4.296*E-3*	1	2.826*E-3*	-1.667*E-3*	0.010
Tt	-7.637*E-5*	1	4.606*E-5*	-1.735*E-4*	2.080*E-5*

TA değişiminin *T* ve *t* ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanmış ve *E, t*

ve *ET* için terim katsayıları Çizelge 4.222'de verilmiştir. Böylece, ekstraktların TA içeriklerini tanımlayan eşitlik aşağıdaki gibi olacaktır:

$$TA(g/L) = 1.01357 + 0.00286299T + 0.00429563t - 0.0000763685Tt$$

Isıtma koşullarına bağlı olarak TA değişimini öngörmede kullanılacak eşitlik yardımı ile 2D ve 3D grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.61'de sunulmuştur. TA değerlerinin en az düşük sıcaklık ve sürede işlenen ekstarktlarda tespit edileceği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın ~50 ^{o}C kadar sabit olduğu koşullarda süre artışına bağlı olarak TA değerinin de artacağı öngörülmektedir. Fakat bu durum daha yüksek sıcaklıklarda tam tersi bir değişimle karşılık bulmaktadır. Sürenin sabit olduğu her koşulda sıcaklığın artışına TA'nın cevabı artış olmuştur. Son olarak sıcaklığın 75-90 ^{o}C ve sürenin 0-5 dakika olduğu ısıtma koşullarında en yüksek TA değerli ekstraktlar elde edilecektir.



Şekil 4.61. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) TA değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.3. Isıtma uygulamalarının TKM üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TKM değerleri Çizelge 4.223'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları % 1.70-1.93 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.223. Farklı ısıtma koşullarının TKM değerleri üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TKM (%)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.74±0.02
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	1.77±0.01
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.73±0.01
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	1.79±0.01
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.75±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.84±0.04
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.88±0.01
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	1.93±0.01
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.76±0.02
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	1.70±0.01
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.74±0.03
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.87±0.01
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.75±0.02
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.80±0.01
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.76±0.02
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.88±0.01
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.72±0.03
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.76±0.02
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	1.87±0.02
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.75±0.03
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.73±0.01

Çalışmada kullanılan deneme desenlerinden Deneme-10 (90 ^{o}C ve 15.0 dakika) % 1.93 ile en yüksek TKM değerine sahip olurken, en düşük değer %

1.70 ile Deneme-10 için (30 ^{o}C ve 15.0 dakika) belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel TKM sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistiki çıktıları Çizelge 4.224'te verilmiştir. Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için elde edilmiştir. R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri söz konusu model için sırasıyla, 0.8960, 0.8614 ve 0.7462 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.0624 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek TKM değerlerini en iyi tanımlayan modelin ikinci dereceden matematiksel model olacağı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.224. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.035	0.7415	0.7128	0.6696	0.028	
2FI	0.034	0.7601	0.7177	0.6687	0.028	
İkinci dereceden	0.024	0.8960	0.8614	0.7462	0.021	*Önerilen*
Kübik	0.025	0.9004	0.8468	-0.7833	0.15	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.017	6	2.811*E-3*	6.95	0.0023	
2FI	0.015	5	3.061*E-3*	7.57	0.0020	
İkinci Dereceden	3.880*E-3*	3	1.293*E-3*	3.20	0.0624	*Önerilen*
Kübik	3.512*E-3*	1	3.512*E-3*	8.68	0.0122	
Saf Hata	0.017	6	2.811*E-3*	6.95	0.0023	

Çizelge 4.225'te ısıtma uygulanmış siyah havuç ekstraktlarının, TKM değerleri için ikinci dereceden model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre modelin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir

(p<<0.01). İkinci dereceden modelinin TKM değişimini açıklamamda T, T^2 ve t^2 terimleri önemli bulunmuşken (p<0.1), t ve Tt terimleri önemsiz bulunmuştur (p>0.1).

Çizelge 4.225. Isıtılmış Siyah havuç posası ekstraktlarının TKM değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	0.075	5	0.015	25.86	< 0.0001	*Önemli*
T	0.062	1	0.062	105.74	< 0.0001	
t	7.285*E-4*	1	7.285*E-4*	1.25	0.2809	
Tt	1.563*E-3*	1	1.563*E-3*	2.68	0.1222	
T^2	0.010	1	0.010	17.94	0.0007	
t^2	3.296*E-3*	1	3.296*E-3*	5.66	0.0311	
Kalıntı	8.735*E-3*	15	5.823*E-4*			
Uyum Eksikliği	3.880*E-3*	3	1.293*E-3*	3.20	0.0624	*Önemsiz*
Saf Hata	4.854*E-3*	12	4.045*E-4*			
Düzeltilmiş Toplam	0.084	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	1.99	1	0.096	1.79	2.20
T	-9.037*E-3*	1	2.798*E-3*	-0.015	-3.074*E-3*
t	-0.011	1	4.230*E-3*	-0.020	-1.809*E-3*
Tt	8.786*E-5*	1	5.362*E-5*	-2.644*E-5*	2.022*E-4*
T^2	9.382*E-5*	1	2.215*E-5*	4.661*E-5*	1.410*E-4*
t^2	2.108*E-4*	1	8.859*E-5*	2.193*E-5*	3.996*E-4*

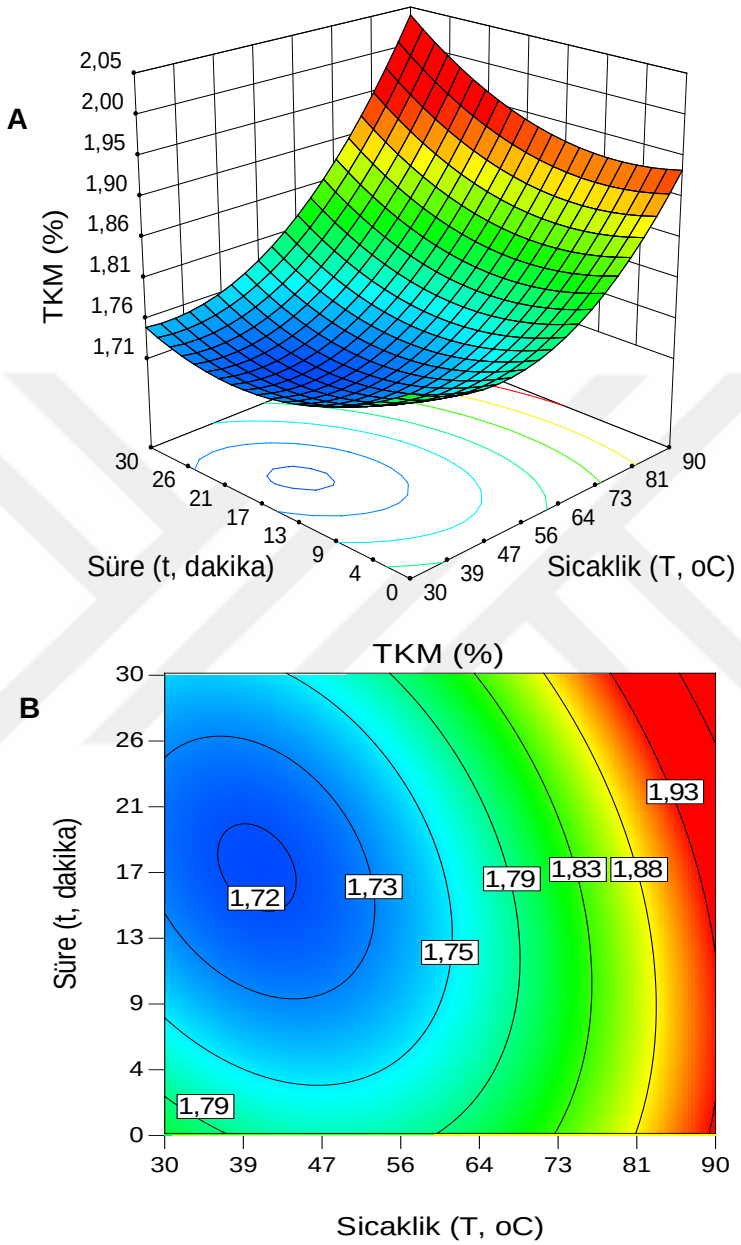
TKM değerlerini ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden denklemin önemsiz terimlerden t'nin kaldırılması t^2 terimi önemli tespit edildiği için söz konusu değilken, ET teriminin modelden kaldırılması ile tüm korelasyon

katsayıları azalmış ve ayrıca uyum eksikliği test sonucu (p=0.*0458*) önemli olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında ısıtma koşulları için TKM değişimini ifade etmede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel modele terim azaltma işlemi uygulanmamasına karar verilmiştir.

Model ve terimlerine karar verilmesine müteakip farklı ısıtma koşullarına karşılık gelecek TKM değerlerini tahmin etmede kullanılacak fonksiyonel eşitliğin yazılması gerekmektedir. Bu eşitliği oluşturan terimlerin katsayıları Çizelge 4.225'te verilmiştir. Böylece TKM eşitliği aşağıdaki gibi olmuştur:

$$TKM\,(\%) = 1.99136 - 0.00903742T - 0.010824t + 0.000087856Tt + 0.0000938172T^2 + 0.000210759t^2$$

Eşitlikten anlaşılacağı üzere T ve t terimleri ekstraktların TKM içerikleri için negatif katkı sunarken Tt,T^2 ve *t2* pozitif bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu eşitlik yardımı ile TKM değerinin sıcaklık ve süreye bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren 3D ve 2D grafikler elde edilebilmektedir. Elde edilen matematiksel eşitlikteki bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken olan TKM ile ilişkisi 3D ve 2D olarak Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Model grafiklerine göre ekstraktların TKM içeriği sabit bir ısıtma süresinde sıcaklık artışına bağlı olarak artarken tam tersi durumda yani sıcaklığın sabit süresinin arttığı koşullarda ~15. dakikaya kazar aşamalı azalış sonrasında ise aşamalı artış model tarafından öngörülmektedir. TKM değerinin en yüksek elde edileceği koşullar için model şiddetli sıcaklığı ve süreyi işaret etmektedir.



Şekil 4.62. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) TKM değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.4. Isıtma uygulamalarının S3KGG üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGG değerleri Çizelge 4.226'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 23.56-30.41 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.226. Farklı ısıtma koşullarının S3KGG üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGG (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.80±0.49
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	27.48±0.27
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	27.68±0.80
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	29.10±0.39
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.84±0.29
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	29.31±0.08
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	29.83±0.12
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	28.23±0.42
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	28.47±0.75
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	23.56±0.41
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	28.46±0.19
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	29.87±0.18
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	30.41±0.14
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	29.93±0.12
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	27.22±0.97
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	29.78±0.43
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.80±0.04
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	26.91±0.96
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	29.30±0.79
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.93±0.44
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	26.27±0.19

S3KGG içeriği en düşük Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en yüksek değer

Deneme-13 (60.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel S3KGG değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.227'de verilmiştir. S3KGG değerlerini gerek uyum eksikliği ve gerekse korelasyon katsayıları bakımından en iyi temsil edecek olan modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. İkinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri, 0.9614, 0.9485 ve 0.9159 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.2797 ile önemsiz tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular ışığında S3KGG ile ısıtma koşulları arasındaki ilişkiyi tanımlamak için ikinci dereceden modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.227. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.23	0.5025	0.4472	0.2727	39.98	
2FI	1.23	0.5310	0.4482	0.3044	38.24	
İkinci dereceden	0.38	0.9614	0.9485	0.9159	4.62	*Önerilen*
Kübik	0.39	0.9644	0.9452	0.6579	18.81	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	25.79	6	4.30	33.02	< 0.0001	
2FI	24.22	5	4.84	37.22	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.56	3	0.19	1.44	0.2797	*Önerilen*
Kübik	0.40	1	0.40	3.04	0.1069	
Saf Hata	1.56	12	0.13			

Çizelge 4.228'de siyah havuç ekstraktlarının S3KGG verimliliğini tahminlemede kullanılacak ikinci dereceden denklemin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu

(p<<0.01) ve model terimlerinin tamamının önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.228. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGG değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***P* Değeri**	**Yorum**
Model	52.85	5	10.57	74.63	< 0.0001	*Önemli*
T	24.95	1	24.95	176.19	< 0.0001	
t	2.67	1	2.67	18.85	0.0006	
Tt	1.57	1	1.57	11.07	0.0046	
T^2	23.22	1	23.22	163.98	< 0.0001	
t^2	3.69	1	3.69	26.08	0.0001	
Kalıntı	2.12	15	0.14			
Uyum Eksikliği	0.56	3	0.19	1.44	0.2797	*Önemsiz*
Saf Hata	1.56	12	0.13			
Düzeltilmiş Toplam	54.97	20				

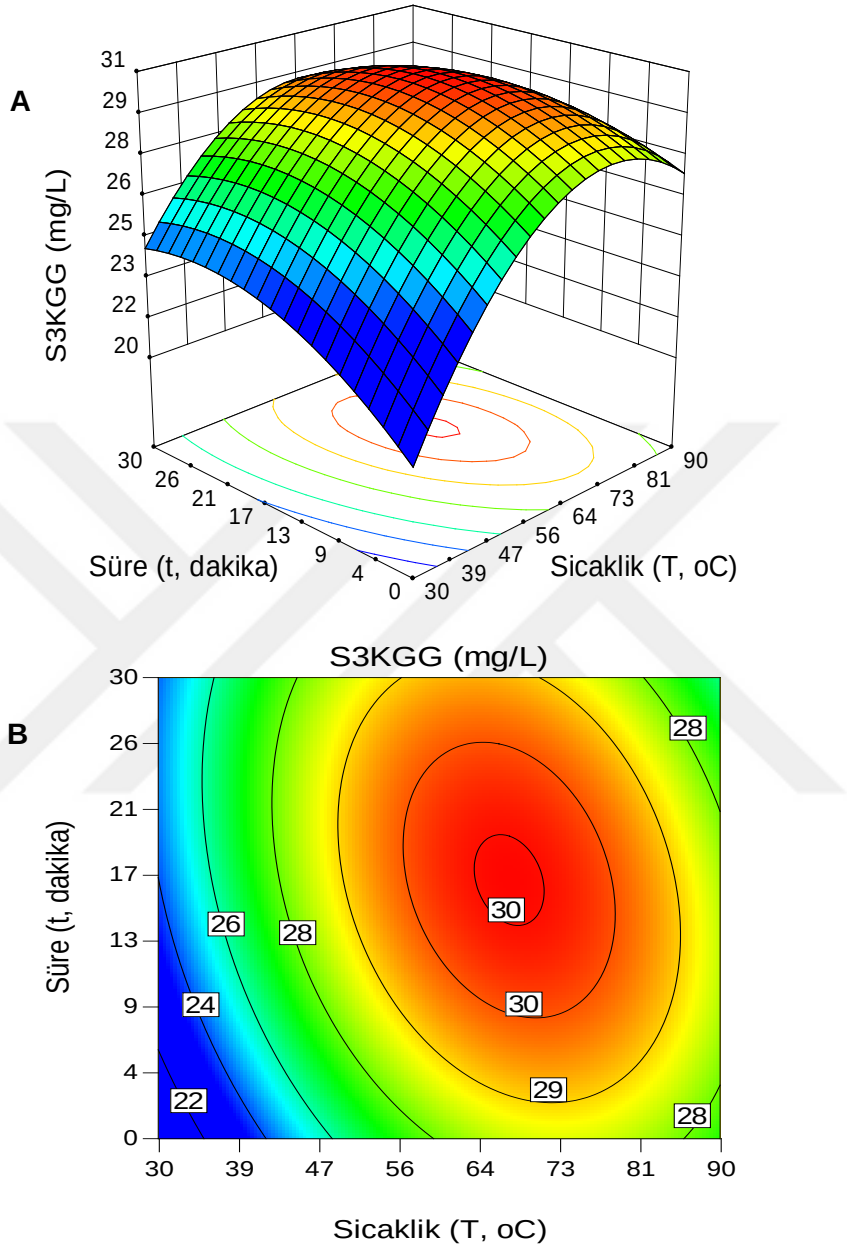
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	5.09	1	1.50	1.89	8.29
T	0.64	1	0.044	0.55	0.74
t	0.43	1	0.066	0.28	0.57
Tt	-2.782*E-3*	1	8.363*E-4*	-4.565*E-3*	-9.995*E-4*
T^2	-4.423*E-3*	1	3.454*E-4*	-5.159*E-3*	-3.687*E-3*
t^2	-7.056*E-3*	1	1.382*E-3*	-0.010	-4.111*E-3*

Farklı ısıtma uygulamaları için S3KGG geri kazanımını ifade etmede kullanılacak olan ikinci dereceden denklemin terim katsayıları Çizelge 4.228'de verilmiştir. S3KGG verimliliğinin değişimini sıcaklık ve süre cinsinden ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$S3KGG\left(mg/L\right)=5.089+0.64374T+0.42521t-0.0027821Tt-0.00442315T^{2}$$
$$-0.00705605t^{2}$$

Model katsayılardan anlaşılacağı üzere, *T* ve *t* terimleri S3KGG verimliliğine pozitif etki sağlarken, *Tt, T^2* ve *t^2* terimleri negatif bir etkiyle modelde yer almaktadır. Model eşitliği kullanılarak oluşturulan 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.63'te verilmiştir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere gerek süre artışı ve gerekse süre artışı ile birlikte belirli bir noktaya S3KGG verimliliği artmakta bu noktadan sonra ise verimlilikte azalmalar olacağı anlaşılmaktadır. S3KGG verimliliğinde ~70 ^{o}C ile 15dakikalık bir ısıtma işleminde doyma noktası olacağı model tarafından öngörülmektedir. En yüksek S3KGG verimliği için işlem koşulları 55-75 ^{o}C sıcaklık ile 10-20 dakika arasındaki ısıtma süresi olacağı grafiklerden görülmektedir.

Siyah havuç posası karışımına düşük sıcaklık ve süre uygulandıktan sonra elde edilecek ekstraktın S3KGG içeriğinin en az olacağını model grafikleri ortaya koymaktadır. Ayrıca S3KGG'nin ~75 ^{o}C'yi aşan sıcaklıklarda ve ~15 dakikanın üzerindeki ısıtma sürelerinde görece daha düşük tespit edileceği öngörülmektedir. Sonuç olarak bu durum S3KGG'nin aşırı yüksek sıcaklık ve sürelerde parçalanma eğiliminde olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 4.63. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KGG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.5. Isıtma uygulamalarının S3KG üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KG değerleri Çizelge 4.229'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 108.16-189.88 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.229. Farklı ısıtma koşullarının S3KG üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KG (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	171.21±0.68
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	140.80±1.32
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	140.81±1.01
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	162.05±1.41
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	166.38±1.11
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	158.24±1.00
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	173.63±0.63
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	164.85±1.11
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	145.72±0.71
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	108.16±0.56
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	149.54±0.93
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	189.88±1.46
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	169.20±0.36
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	162.33±0.96
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	134.74±0.35
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	181.58±1.33
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	166.78±1.25
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	140.18±0.66
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	185.30±1.39
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	174.06±1.82
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	129.05±0.94

Elde edilen bulgulara göre S3KG değeri en yüksek olan Deneme-12 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) olmuş iken en düşük S3KG değeri Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve

15.0 dakika) belirlenmiştir. Deneme deseni koşullarına göre işlem görmüş siyah havuç posası ekstraktlarının sonuçları farklı matematiksel modeller için test edilmiş ve elde edilen istatistiki çıktılar Çizelge 4.230'da verilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında farklı sıcaklık ve süre değişimlerinin S3KG üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. Önerilen ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9536, 0.9382 ve 0.9006 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir istatistiki test olan uyum eksikliği testi de p=0.3824 ile önemsiz çıkmıştır. Sonuç olarak ikinci dereceden matematiksel modelin ekstraktların S3KG içeriğini ifade etmede uygun olacağına karar verilmiştir.

Çizelge 4.230. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	10.80	0.7481	0.7201	0.6381	3019.71	
2FI	10.91	0.7574	0.7146	0.6402	3001.51	
İkinci dereceden	5.08	0.9536	0.9382	0.9006	829.06	*Önerilen*
Kübik	5.13	0.9590	0.9370	0.7420	2152.64	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	1798.64	6	299.77	11.88	0.0002	
2FI	1721.33	5	344.27	13.65	0.0001	
İkinci Dereceden	84.19	3	28.06	1.11	0.3824	*Önerilen*
Kübik	39.08	1	39.08	1.55	0.2370	
Saf Hata	302.73	12	25.23			

Isıtma koşulları için S3KG değişimini modellemede kullanılacak olan ikinci dereceden model ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.231'de verilmiştir. Modelin yüksek düzeyde bir önem derecesine sahip olduğu

belirlenmiştir (p<<0.01). *Tt* terimi hariç diğer tüm terimlerin S3KG değişimini ifade etmede önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). Fakat *Tt* teriminin modelden kaldırılması ile R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri azalarak sırasıyla; 0.944, 0.9304 ve 0.8991 olarak belirlenmiştir. Ayrıca uyum eksikliği testinin p-değeri 0.2374'e gerilemiştir. Bu sonuçlar göre *Tt* teriminin önemsiz olmasına rağmen ısıtma koşullarında S3KG değişimini ifade etmede önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sebepten ötürü terimin modelde kalmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.231. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KG içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

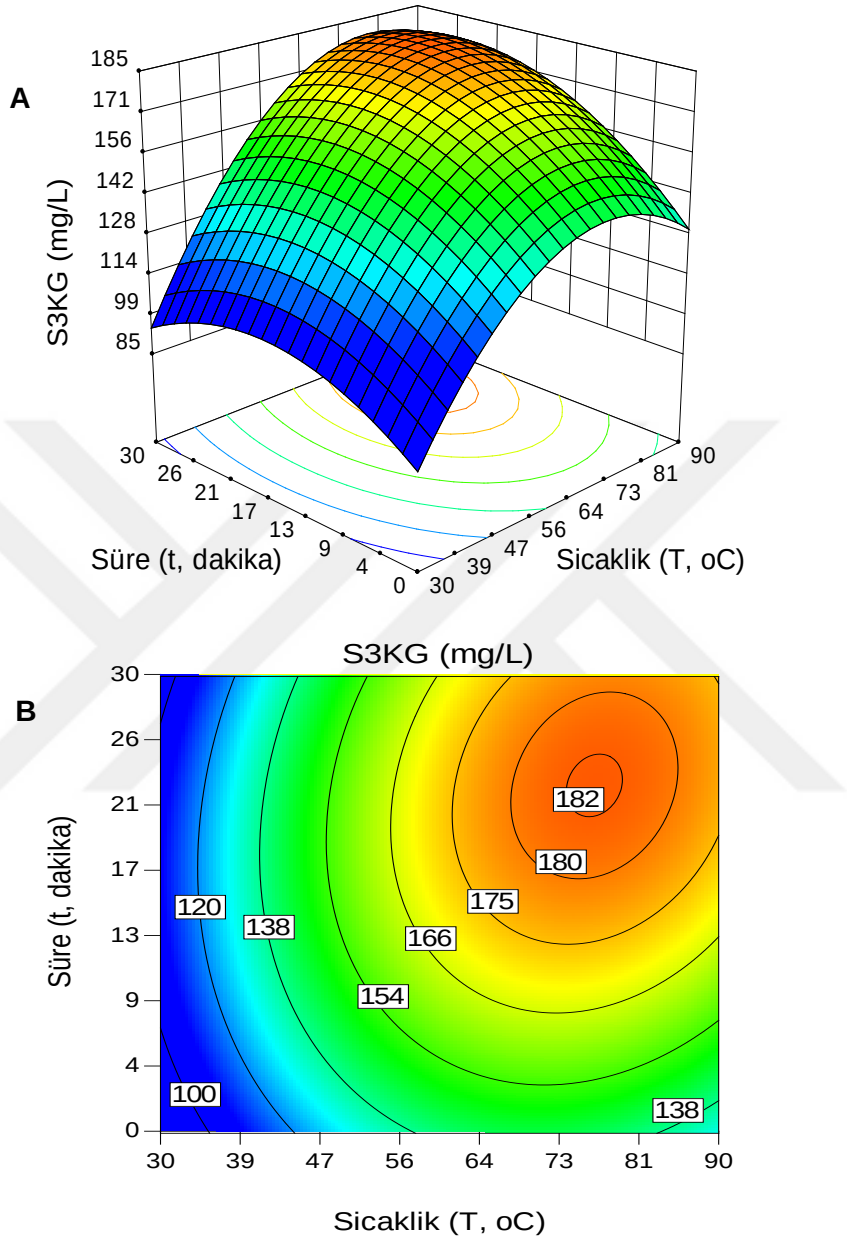
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	7956.13	5	1591.23	61.69	< 0.0001	*Önemli*
T	5289.69	1	5289.69	205.07	< 0.0001	
t	952.00	1	952.00	36.91	< 0.0001	
Tt	77.31	1	77.31	3.00	0.1039	
T^2	1518.48	1	1518.48	58.87	< 0.0001	
t^2	437.21	1	437.21	16.95	0.0009	
Kalıntı	386.92	15	25.79			
Uyum Eksikliği	84.19	3	28.06	1.11	0.3824	*Önemsiz*
Saf Hata	302.73	12	25.23			
Düzeltilmiş Toplam	8343.05	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	-33.17	1	20.24	-76.32	9.98
T	5.04	1	0.59	3.78	6.29
t	2.01	1	0.89	0.11	3.91
Tt	0.020	1	0.011	-4.517*E-3*	0.044
T^2	-0.036	1	4.661*E-3*	-0.046	-0.026
t^2	-0.077	1	0.019	-0.12	-0.037

Ekstraktların S3KG içeriğinin farklı *T* ve *t* değerleri ile ilişkisini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılmasında kullanılmış olan terim katsayıları Çizelge 4.231'de verilmiştir. Böylece herhangi bir sıcaklık ve süreye karşılık gelen S3KG içeriğini ifade eden fonksiyon aşağıdaki gibi olmuştur:

$$S3KG\left(mg/L\right) = -33.16587 + 5.03584T + 2.01056t + 0.019539Tt - 0.035765T^2 - 0.076764t^2$$

S3KG verimlilik eşitliğinden de anlaşılacağı üzere *T, t* ve *Tt* terimleri pozitif bir etkiye sahip iken T^2 ve t^2 terimleri negatif bir etkiyle modelde yer edinmişlerdir. Farklı sıcaklık ve sürenin S3KG geri kazanımı üzerine etkisini tanımlayan yukarıdaki fonksiyon eşitliği vasıtasıyla modelin 2D ve 3D grafiksel gösterimi mümkün olmaktadır. Bu fonksiyon eşitliğinin kullanılması ile elde edilen grafikler Şekil 4.64'te sunulmuştur. Model grafiklerinden sabit süre artan sıcaklık veya tam tersi durumda belirli bir noktaya kadar S3KG verimliliğinin aşamalı artacağını ve doyma bu noktasından sonra verimlilikte aşamalı azalmaların gerçekleşeceği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın düşük olduğu koşullarda S3KG veriminin de düşük olacağı görülebilmektedir. Fakat sıcaklığın 65-75 ^{o}C ve sürenin 17-25 dakika olduğu aralıklarda siyah havuç posasından en yüksek S3KG geri kazanımının elde edileceğini model öngörmektedir. Ayrıca, sabit bir S3KG değerinin elde edilebilmesi için sıcaklık süre ilişkisini tanımlayan fonksiyonun eliptik bir koordinata sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yani sabit bir S3KG cevabı için sıcaklık ve süre arasında hem doğru hem de ters orantı ilişkisi olduğunu model ortaya koymaktadır.



Şekil 4.64. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KG içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.6. Isıtma uygulamalarının S3KGGS üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGS değerleri Çizelge 4.232'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 41.45-47.22 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.232. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGS üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGS (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	43.65±0.31
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	41.98±0.33
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	43.20±0.22
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	45.78±0.23
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	43.48±0.06
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	43.53±0.13
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	44.71±0.01
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	46.25±0.81
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	43.55±0.26
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	41.45±0.44
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	44.12±0.63
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	47.17±0.52
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	44.68±0.30
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	44.23±0.37
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	42.46±0.68
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	46.90±0.47
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	44.45±0.26
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	42.54±0.06
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	47.22±0.43
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	44.86±0.69
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	41.63±0.25

Isıtma koşullarına tabi olmuş siyah havuç posası ekstraktları için en düşük S3KGGS içeriği Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında tespit

edilmişken en yüksek S3KGGS içeriği Deneme-19 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel S3KGGS içerikleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.233'te verilmiştir. Modellerin performans çıktılarına göre ısıtma koşulları için S3KGGS değişimini en uygun ifade eden modelin 2FI matematiksel modeli olduğu anlaşılmaktadır. 2FI modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9372, 0.9261 ve 0.9084 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.8424 gibi yüksek bir değerle önemsiz tespit edilmiştir. Sonuç olarak S3KGGS verimliliğini ısıtma koşulları için tanımlamak için 2FI matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.233. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.55	0.9085	0.8983	0.8778	7.39	
2FI	0.47	0.9372	0.9261	0.9084	5.54	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.49	0.9403	0.9204	0.8948	6.37	
Kübik	0.52	0.9409	0.9091	0.6982	18.26	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	2.28	6	0.38	1.40	0.2922	
2FI	0.54	5	0.11	0.40	0.8424	*Önerilen*
İkinci Dereceden	0.35	3	0.12	0.43	0.7327	
Kübik	0.31	1	0.31	1.16	0.3032	
Saf Hata	3.26	12	0.27			

Çizelge 4.234'te siyah havuç ekstraktlarının S3KGGS verimliliğini tahminlemede kullanılacak 2FI denkleminin parametrelerine ilişkin istatistiki çıktılar verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu (p<<0.01) ve

model terimlerinin tamamının istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.234. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGS içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

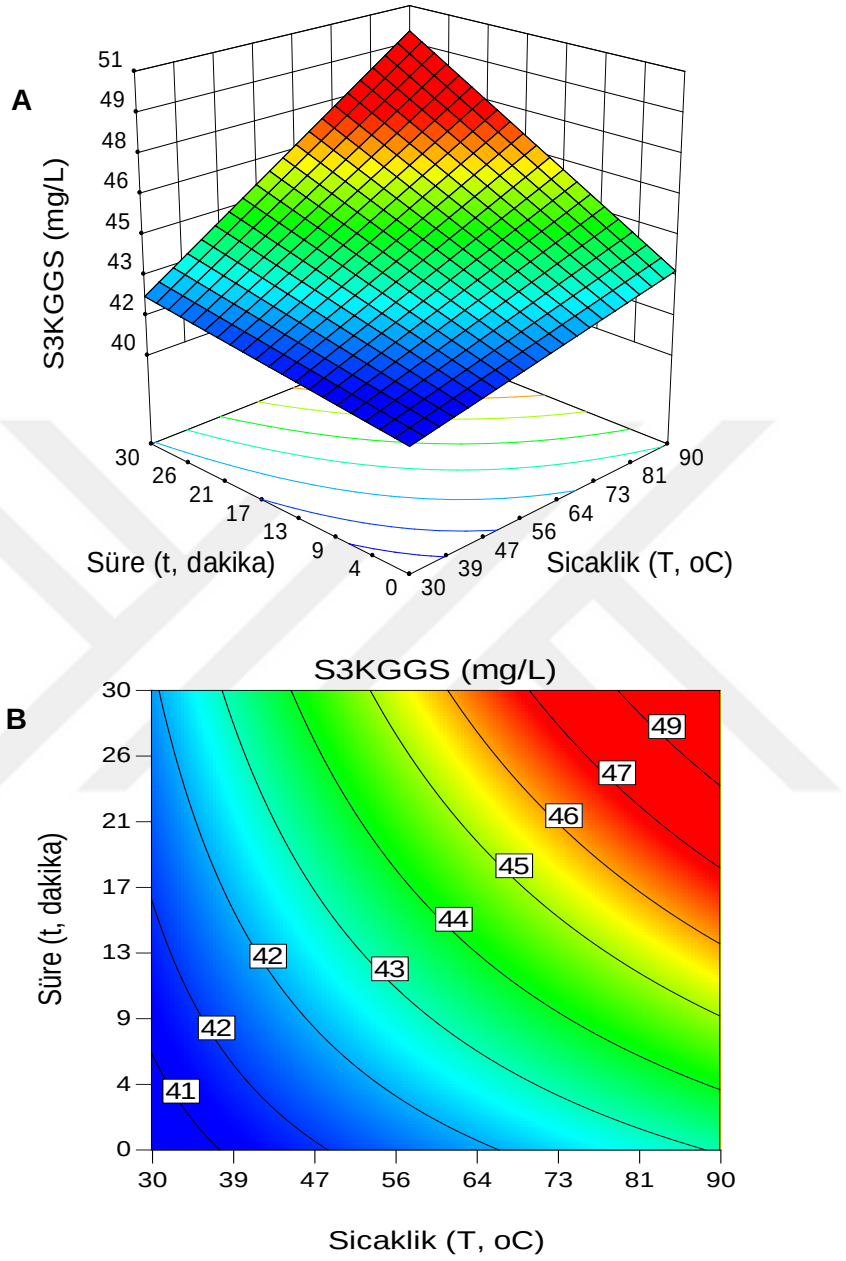
2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	56.70	3	18.90	84.60	< 0.0001	*Önemli*
T	33.57	1	33.57	150.27	< 0.0001	
t	21.39	1	21.39	95.75	< 0.0001	
Tt	1.74	1	1.74	7.79	0.0125	
Kalıntı	3.80	17	0.22			
Uyum Eksikliği	0.54	5	0.11	0.40	0.8424	*Önemsiz*
Saf Hata	3.26	12	0.27			
Düzeltilmiş Toplam	60.50	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	39.89	1	1.05	37.66	42.11	
T	0.039	1	0.017	2.501*E-3*	0.075	
t	-0.044	1	0.064	-0.18	0.092	
Tt	2.931*E-3*	1	1.050*E-3*	7.152*E-4*	5.147*E-3*	

S3KGGS verimliliğini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesiyle birlikte artık modelin fonksiyonel eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin yazılması için terim katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.234'te verilmiştir. Böylece ısıtma uygulamalarının bağımsız değişkenlerine karşılık S3KGGS verimlilik eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S3KGGS\left(mg/L\right) = 39.88532 + 0.038656T - 0.043965t + 0.00293124Tt$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere *T* ve *Tt* S3KGGS verimliliğine pozitif katkı sunarken *t* teriminin negatif yönde bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. S3KGGS model eşitliği kullanılarak sıcaklık süreye bağlı olarak S3KGGS verimliliğinin nasıl değiştiği grafiksel olarak gösterilebilmektedir (Şekil 4.65).

Model grafiklerine göre hem sabit sıcaklıkta artan sürede hem de sabit sürede artan sıcaklıkta siyah havuçtan S3KGGS geri kazanımı lineer olarak artacaktır. S3KGGS geri kazanımı sıcaklık ve sürenin karşılıklı etkileşimi sonucu önemli ölçüde artacağı model tarafından öngörülmektedir. En düşük S3KGGS değerleri sıcaklığın ve sürenin en düşük olduğu koşullarda elde edilecekken en yüksek değerler sıcaklığın ve sürenin en yüksek olduğu koşullarda (65-90 ^{o}C sıcaklık ve 20-30 dakika işlem süresi aralığında) tespit edileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca S3KGGS model grafiğinden siyah havuçtaki S3KGGS'nin yüksek sıcaklıktaki işleme süresine dahi dirençli olduğu sonucu çıkmaktadır.



Şekil 4.65. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.7. Isıtma uygulamalarının S3KGGF üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGF içerikleri Çizelge 4.235'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 112.66-130.60 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.235. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGF üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGF (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	119.76±0.67
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	117.64±0.59
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	117.61±1.53
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	123.54±0.06
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	120.30±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	123.79±0.25
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	124.96±0.12
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	128.97±1.19
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	119.56±0.11
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	112.66±1.60
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	119.33±1.32
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	129.56±0.65
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	119.88±0.43
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	123.40±0.30
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	117.35±0.56
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	130.60±0.77
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	123.20±0.29
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	118.01±0.06
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	129.52±0.44
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	121.46±1.02
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	114.14±0.23

Siyah havuç ekstraktlarının S3KGGF içeriği en yüksek Deneme-16 (76.1^{o}C ve 23.1 dakika) için tespit edilmişken en düşük S3KGGF içeriği Deneme-2

(30.0 ^{o}C ve 15.0 daikaka) için belirlenmiştir. Deneme desenlerine ilişkin S3KGGF içerikleri matematiksel modelleme çalışması için test edildiğinde elde edilen istatistik çıktılar Çizelge 4.236'da verilmiştir. Gerek uyum eksikliği sonuçlarına göre (p=0.2719) ve gerekse R^2 (0.9321), *düzeltilmiş*-R^2 (0.9201) ve *tahmini*-R^2 (0.8973) sonuçlarına göre siyah havuç posası ekstraktının ısıtma koşullarına göre S3KGGF verimliliğini en iyi ifade eden modelin 2FI matematiksel olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.236. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.55	0.9137	0.9041	0.8834	58.55	
2FI	1.42	0.9321	0.9201	0.8973	51.57	*Önerilen*
İkinci dereceden	1.50	0.9324	0.9099	0.8461	77.30	
Kübik	1.59	0.9349	0.8999	0.0099	497.36	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	22.14	6	3.69	2.09	0.1306	
2FI	12.92	5	2.58	1.46	0.2719	*Önerilen*
İkinci Dereceden	12.75	3	4.25	2.41	0.1181	
Kübik	11.49	1	11.49	6.51	0.0254	
Saf Hata	21.19	12	1.77			

S3KGGF değişimini ifade etmede kullanılacak modelin 2FI olmasına karar verdikten sonra, söz konusu modelin ve terimlerinin detaylı istatistik analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.237'de verilmiştir. Modelin yüksek öneme sahip olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Ayrıca modelin tüm terimlerinin istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.237. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGF içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	468.21	3	156.07	77.77	< 0.0001	*Önemli*
T	392.36	1	392.36	195.52	< 0.0001	
t	66.63	1	66.63	33.20	< 0.0001	
Tt	9.22	1	9.22	4.59	0.0468	
Kalıntı	34.11	17	2.01			
Uyum Eksikliği	12.92	5	2.58	1.46	0.2719	*Önemsiz*
Saf Hata	21.19	12	1.77			
Düzeltilmiş Toplam	502.32	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	107.31	1	3.16	100.65	113.97
T	0.18	1	0.051	0.073	0.29
t	-0.17	1	0.19	-0.58	0.24
Tt	6.747*E-3*	1	3.148*E-3*	1.056*E-4*	0.013

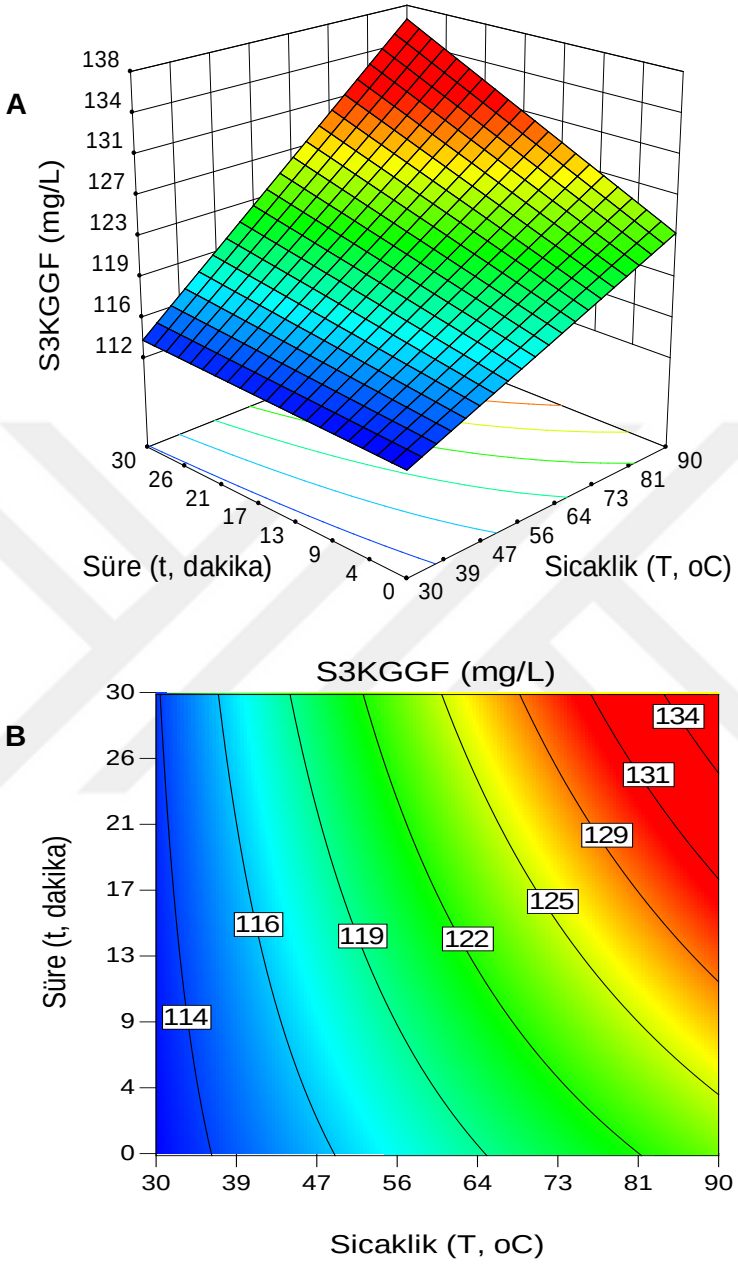
Modelde yer alacak terimlerinde belirlenmesiyle birlikte sıcaklık ve süre değişkenlerine karşılık S3KGGF verimliliğinin hesaplanmasında kullanılacak eşitlik yazılabilir. Bu eşitliğin yazılabilmesi için gerekli olan terim katsayıları Çizelge 4.237'de verilmiştir. Böylece S3KGGF eşitliği aşağıdaki gibi olacaktır:

$$S3KGGF\left(mg/L\right)=107.31258+0.18125T-0.17203t+0.00674722Tt$$

Elde edilen S3KGGF eşitliği yardımı ile oluşturulan 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.66'da sunulmuştur. Sürenin sabit olduğu tüm koşullarda artan sıcaklığa paralel olarak S3KGGF verimliliğinde önemli lineer artışları olacağı

öngörülmektedir. Fakat sıcaklığın ~30 ^{o}C düzeyinde sabitlendiği koşullarda ekstraksiyonunu artan süresine rağmen anlamlı bir değişimin olmayacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Sıcaklığın bahsi geçen değerin üzerinde sabitlendikten sonra sürenin arttırılmasıyla S3KGGF geri kazanımlarında lineer bir artış olacağını model işaret etmektedir. Siyah havuç posasından S3KGGF geri kazanımının en yüksek olacağı ısıtma koşulları 70-90 ^{o}C sıcaklık ve 20-30 dakika işlem süresi aralığında öngörülmektedir. Ayrıca sıcaklık ve sürenin karşılıklı etkileşiminin S3KGGF verimliliği üzerine olumlu katkıları olduğu anlaşılmaktadır.

S3KGGF modelinin 2D grafiği özellikle incelendiğinde sabit bir S3KGGF değeri için öngörülen sıcaklık süre ilişkisini ortaya koyan referans çizgileri görülebilmektedir. Bu çizgiler sabit bir S3KGGF değeri için sıcaklık ve süre arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bir başka deyişle sabit bir S3KGGF değeri için model sıcaklık arttığında gerekli olan ekstraksiyon süresinin azalacağını öngörmektedir. Ayrıca ısıtmanın sıcaklık ve süresindeki artışa bağlı olarak bu referans çizgilerinin eğiminin arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.66. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KGGF içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.8. Isıtma uygulamalarının S3KGGK üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların S3KGGK içerikleri Çizelge 4.238'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 27.80-32.66 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.238. Farklı ısıtma koşullarının S3KGGK üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**S3KGGK (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.43±0.13
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	28.29±0.35
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	29.02±0.30
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	30.88±0.11
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.97±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	29.87±0.21
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	30.43±0.39
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	31.19±0.01
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	29.96±0.03
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	27.80±0.08
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	29.84±0.03
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	32.66±0.36
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.99±0.37
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	30.38±0.03
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	29.53±0.45
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	32.04±0.22
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	30.20±0.33
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	28.79±0.31
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	32.02±0.18
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	29.75±0.19
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	28.62±0.23

Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktlarının S3KGGK içeriği en düşük Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) için tespit

edilmişken en yüksek S3KGGF içeriği ve Deneme-12 (76.1^{o}C ve 23.1 dakika) için belirlenmiştir. Deneme desenlerinin S3KGGF sonuçları matematiksel modelleme çalışması için test edildiğinde elde edilen istatistik çıktılar Çizelge 4.239'da verilmiştir. Gerek uyum eksikliği sonuçlarına göre (p=0.1011) ve gerekse R^2 (0.8837), *düzeltilmiş*-R^2 (0.8632) ve *tahmini*-R^2 (0.8109) sonuçlarına göre siyah havuç posası ekstraktının ısıtma koşullarına göre S3KGGK verimliliğini en iyi ifade eden modelin 2FI matematiksel olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.239. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	***R^2***	**Düzeltilmiş *R^2***	**Tahmini *R^2***	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.53	0.8365	0.8184	0.7670	7.13	
2FI	0.46	0.8837	0.8632	0.8109	5.78	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.48	0.8858	0.8478	0.7181	8.62	
Kübik	0.52	0.8866	0.8255	-1.3114	70.69	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	3.21	6	0.54	3.60	0.0280	
2FI	1.77	5	0.35	2.38	0.1011	*Önerilen*
İkinci Dereceden	1.71	3	0.57	3.82	0.0392	
Kübik	1.68	1	1.68	11.32	0.0056	
Saf Hata	1.78	12	0.15			

S3KGGK için 2FI modeline karar verilmesiyle söz konusu modelin ve terimlerinin istatistiki analizi gerçekleştirilmiş ve çıktılar Çizelge 4.240'ta verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre 2FI modelinin ısıtma koşulları ve S3KGGK verimliliği arasındaki ilişkiyi tanımlamada oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). 2FI matematiksel modelin tüm terimlerinin önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.240. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının S3KGGK içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	27.02	3	9.01	43.05	< 0.0001	*Önemli*
T	17.00	1	17.00	81.24	< 0.0001	
t	8.58	1	8.58	41.03	< 0.0001	
Tt	1.44	1	1.44	6.89	0.0177	
Kalıntı	3.56	17	0.21			
Uyum Eksikliği	1.77	5	0.35	2.38	0.1011	*Önemsiz*
Saf Hata	1.78	12	0.15			
Düzeltilmiş Toplam	30.58	20				

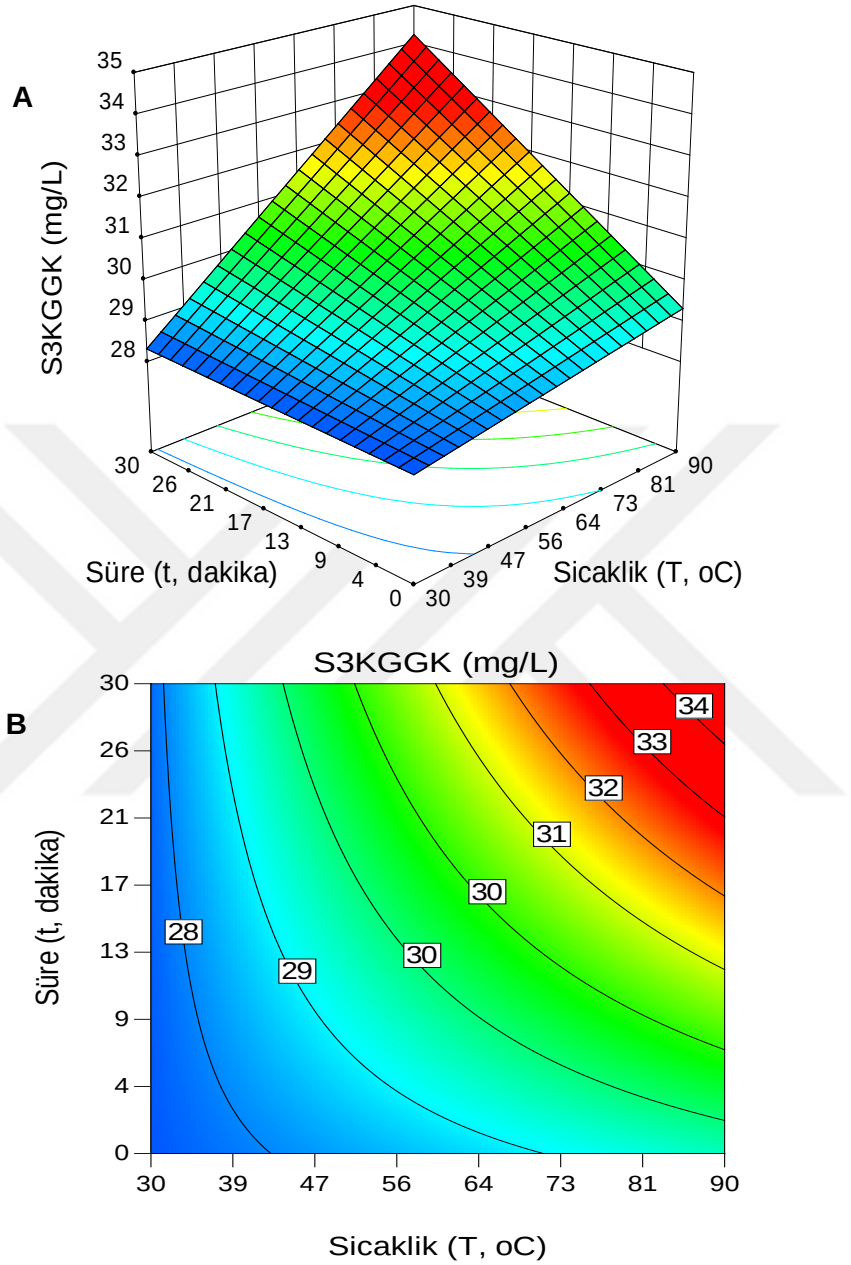
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	27.65	1	1.02	25.50	29.80
T	0.019	1	0.017	-0.016	0.054
t	-0.077	1	0.062	-0.21	0.055
Tt	2.669*E-3*	1	1.016*E-3*	5.245*E-4*	4.814*E-3*

Çizelge 4.240'ta S3KGGK'nın 2FI matematiksel modelinin terimleri için hesaplanmış katsayılar ayrıca verilmiştir. Terim katsayıları aracılığı ile S3KGGK verimliliği için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$S3KGGK\left(mg/L\right) = 27.6529 + 0.018754T - 0.076582t + 0.00266907Tt$$

Elde edilen eşitlikten *T* ve *Tt* terimleri S3KGGK verimliliğine pozitif katkı sağlarken *t* terimi negatif bir etkiyle denklemde yer edinmiştir. Şekil 4.67'de oluşturulan model eşitliği kullanılarak çizilen 2D ve 3D grafikleri sunulmuştur. Model grafiklerinden artan sıcaklık ve süreyle bağlı olarak S3KGGK verimliliğinin

de artacağı anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklık koşullarında en düşük S3KGGK değerleri elde edilirken sıcaklığın ve sürenin daha şiddetli olduğu koşullarda daha yüksek S3KGGK geri kazanımının olacağı model tarafından öngörülmektedir. Süre ve sıcaklıktan birinin sabit kalıp diğerinin arttığı ekstraksiyon koşullarında S3KGGK verimliliğinin lineer olarak artacağı anlaşılmaktadır. S3KGGK için en iyi işlem koşullarını model 75-90 ^{o}C sıcaklık ile 20-30 dakika aralığında öngörmektedir.



Şekil 4.67. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KGGK içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.9. Isıtma uygulamalarının TMA üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TMA içerikleri Çizelge 4.241'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 270.87-376.37 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.241. Farklı ısıtma koşullarının TMA üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TMA (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	351.48±2.83
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	306.09±8.43
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	307.73±13.82
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	334.16±14.13
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	348.76±5.72
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	338.88±3.07
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	339.49±4.35
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	354.58±12.35
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	306.04±9.16
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	270.87±13.00
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	319.14±7.13
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	374.19±1.32
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	356.92±10.67
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	334.14±6.05
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	306.88±5.86
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	373.24±13.85
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	353.63±8.85
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	311.43±6.09
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	376.37±1.04
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	362.61±7.01
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	310.90±6.48

TMA içeriği en düşük 270.87 mg/L ile Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken

en yüksek değer 376.37 mg/L ile Deneme-16 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel TMA verimlilik değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik çıktıları Çizelge 4.242'de verilmiştir. TMA değerlerini gerek uyum eksikliği ve gerekse korelasyon katsayıları bakımından en iyi temsil edecek olan modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. İkinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9829, 0.9772 ve 0.9695 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.8038 ile önemsiz tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular ışığında TMA ile ısıtma koşulları arasındaki ilişkiyi tanımlamak için ikinci dereceden modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.242. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti

Model	Standart Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2	Tahmini R^2	TKHKT	Yorum
Lineer	16.06	0.7077	0.6752	0.6025	6316.72	
2FI	14.71	0.7684	0.7276	0.6834	5031.02	
İkinci dereceden	4.25	0.9829	0.9772	0.9695	484.12	*Önerilen*
Kübik	4.41	0.9841	0.9756	0.9677	513.87	

Uyum Eksikliği Testi

Source	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	*F* Değeri	*p* Değeri	Yorum
Lineer	4393.71	6	732.29	35.08	< 0.0001	
2FI	3428.81	5	685.76	32.85	< 0.0001	
İkinci Dereceden	20.67	3	6.89	0.33	0.8038	*Önerilen*
Kübik	1.82	1	1.82	0.087	0.7727	
Saf Hata	250.53	12	20.88			

İkinci dereceden matematiksel modelin ve terimlerinin TMA bağımlı değişkeni için istatistiki bulguları Çizelge 4.243'te verilmiştir. Modelin ve

terimlerinin önem düzeyinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). Bu sonular ikinci dereceden matematiksel modelin farklı sıcaklık işlem sürelerindeki TMA değerlerini tahmin etme becerisinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.243. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içerikleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	15618.02	5	3123.60	172.76	< 0.0001	*Önemli*
T	9767.46	1	9767.46	540.23	< 0.0001	
t	1477.52	1	1477.52	81.72	< 0.0001	
Tt	964.90	1	964.90	53.37	< 0.0001	
T^2	2557.83	1	2557.83	141.47	< 0.0001	
t^2	1731.73	1	1731.73	95.78	< 0.0001	
Kalıntı	271.20	15	18.08			
Uyum Eksikliği	20.67	3	6.89	0.33	0.8038	*Önemsiz*
Saf Hata	250.53	12	20.88			
Düzeltilmiş Toplam	15889.22	20				

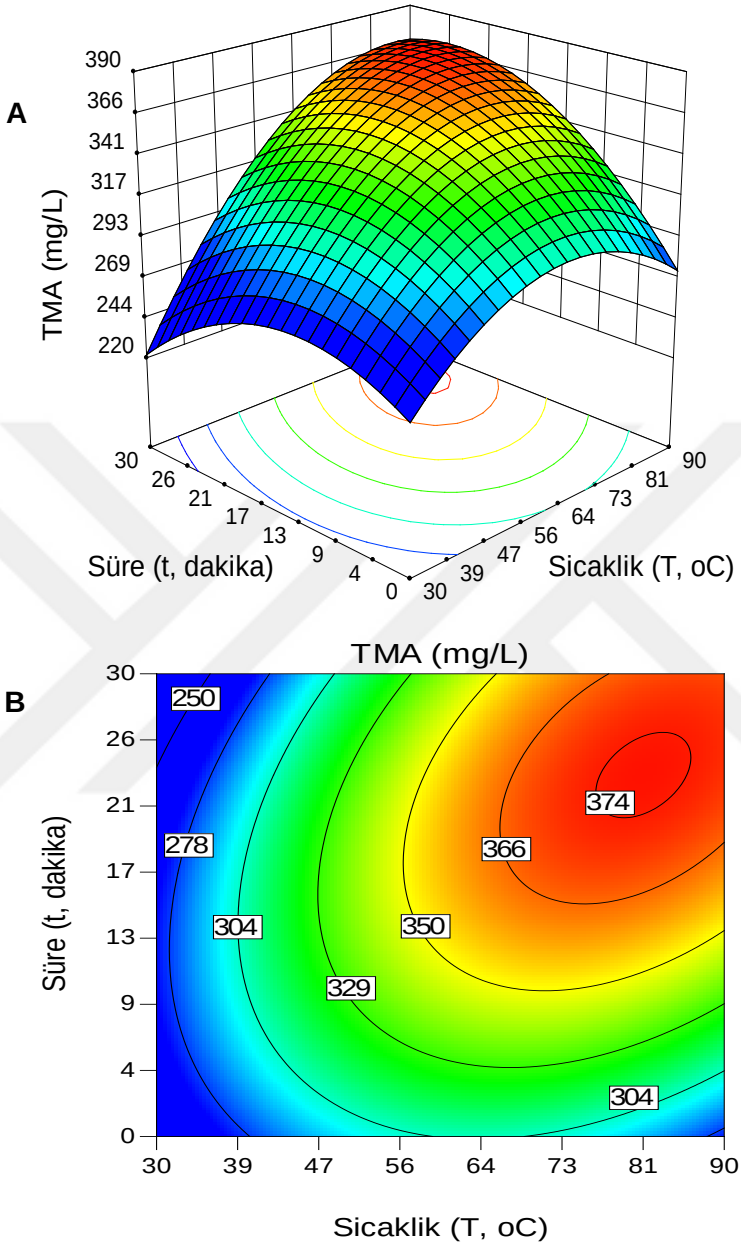
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	114.58	1	16.95	78.45	150.70
T	5.94	1	0.49	4.89	6.99
t	1.54	1	0.75	-0.051	3.13
Tt	0.069	1	9.449*E-3*	0.049	0.089
T^2	-0.046	1	3.903*E-3*	-0.055	-0.038
t^2	-0.15	1	0.016	-0.19	-0.12

İkinci dereceden matematiksel modelini tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.243'te verilmiştir. Söz konusu katsayılar

kullanılarak sıcaklık ve süre ile TMA değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$TMA(mg/L) = 114.57707 + 5.94409T + 1.53783t + 0.069028Tt - 0.046418T^2 - 0.15278t^2$$

Eşitliğe göre lineer ve karşılıklı etkileşim terimlerinin (*T, t* ve *Tt*) TMA üzerine pozitif bir etkiye sahip olurken ikinci dereceden terimler (T^2 ve t^2) negatif bir etkiyle modelde yer almaktadır. TMA modelinde her bir işlem parametresinin cevap yüzeyle olan ilişkisini daha iyi somutlaştırmak için iki ve üç boyutlu grafikler çizilebilmektedir (Şekil 4.68). Süre veya sıcaklık değişkenlerinden birinin sabit diğerinin artan olduğu koşullarda TMA değerlerinin belirli bir noktaya kadar aşamalı artacağı ardından tekrar aşamalı olarak azalacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TMA içeriği düşük sıcaklıkta en düşük değerlere sahip olacağı öngörülürken ~80 ^oC sıcaklıktaki ~20 dakikalık ısıtma sonrasında en yüksek değere erişecektir. Bu erişilen verimlilik noktası TMA için doygunluk noktası olup daha şiddetli sıcaklık ve sürede TMA'nın göreceli olarak azalacağını model ortaya koymaktadır.



Şekil 4.68. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) TMA içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.10. Isıtma uygulamalarının TF üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların TF içerikleri Çizelge 4.244'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 621.65-676.03 mg/L arasında değişmiştir.

Çizelge 4.244. Farklı ısıtma koşullarının TF üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**TF (mg/L)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	648.48±13.56
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	627.09±8.33
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	641.94±18.21
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	669.27±13.48
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	649.52±17.75
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	648.74±23.70
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	656.74±18.52
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	676.03±20.82
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	647.20±8.01
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	621.65±23.49
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	642.10±16.98
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	673.46±19.41
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	645.98±24.77
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	655.75±22.08
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	623.18±7.20
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	671.05±12.87
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	652.54±12.01
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	625.25±15.97
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	673.34±21.47
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	649.48±18.82
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	620.14±12.92

TF içeriği en düşük Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken en yüksek değer

Deneme-8 (90^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre süre sabit iken artan sıcaklıkla orantılı olarak ekstraktların TF içeriğinin de arttığı anlaşılmaktadır. Deneme desenlerine göre ısıtma işlemi uygulanmış siyah havuç posası ekstraktları için elde edilen deneysel TF sonuçları matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.245'te verilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında farklı sıcaklık ve süre değişimlerinin TF üzerine etkisini en iyi ifade eden modelin lineer matematiksel model olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra 2FI ve ikinci dereceden matematiksel modellerinin de performans çıktıları oldukça yüksek olarak belirlenmiştir. Fakat en iyi sonuçlar lineer model için elde edilmiştir. Önerilen lineer modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2, ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9825, 0.9805 ve 0.9764 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bir matematiksel model açısında önemli bir istatistiki test olan uyum eksikliği testi de p=0.9083 gibi oldukça yüksek bir değer ile önemsiz çıkmıştır. Sonuç olarak lineer matematiksel modelin ekstraktların TF içeriğini ifade etmede en uygun model olacağına karar verilmiştir.

Çizelge 4.245. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TF içeriklerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	2.48	0.9825	0.9805	0.9764	149.34	*Önerilen*
2FI	2.52	0.9830	0.9800	0.9732	169.85	
İkinci dereceden	2.65	0.9833	0.9777	0.9683	200.54	
Kübik	2.73	0.9847	0.9765	0.9617	242.40	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	15.72	6	2.62	0.33	0.9083	*Önerilen*
2FI	12.66	5	2.53	0.32	0.8920	
İkinci Dereceden	10.52	3	3.51	0.44	0.7273	
Kübik	1.55	1	1.55	0.20	0.6660	
Saf Hata	95.20	12	7.93			

Farklı ısıtma koşullarında işlem gördükten sonra elde edilen ekstraktların TF içeriklerini tahminlemede kullanılacak olan modele karar verdikten sonra söz konusu modelin ayrıntılı istatistik analizi yapılmıştır. TF içeriklerine ilişkin lineer modelin ve terim katsayılarının istatistiki sonuçları Çizelge 4.246'da sunulmuştur. Modelin *p*-değerinin çok düşük olması, yüksek düzeyde önemli olduğuna işaret etmektedir ($p<0.0001$). Ayrıca modelin tüm terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.246. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının TF içerikleri için lineer modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Lineer Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	6222.53	2	3111.26	504.89	< 0.0001	*Önemli*
T	4155.49	1	4155.49	674.35	< 0.0001	
t	2067.04	1	2067.04	335.44	< 0.0001	
Kalıntı	110.92	18	6.16			
Uyum Eksikliği	15.72	6	2.62	0.33	0.9083	*Önemsiz*
Saf Hata	95.20	12	7.93			
Düzeltilmiş Toplam	6333.45	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	573.91	1	2.44	568.80	579.03
T	0.92	1	0.035	0.84	0.99
t	1.30	1	0.071	1.15	1.45

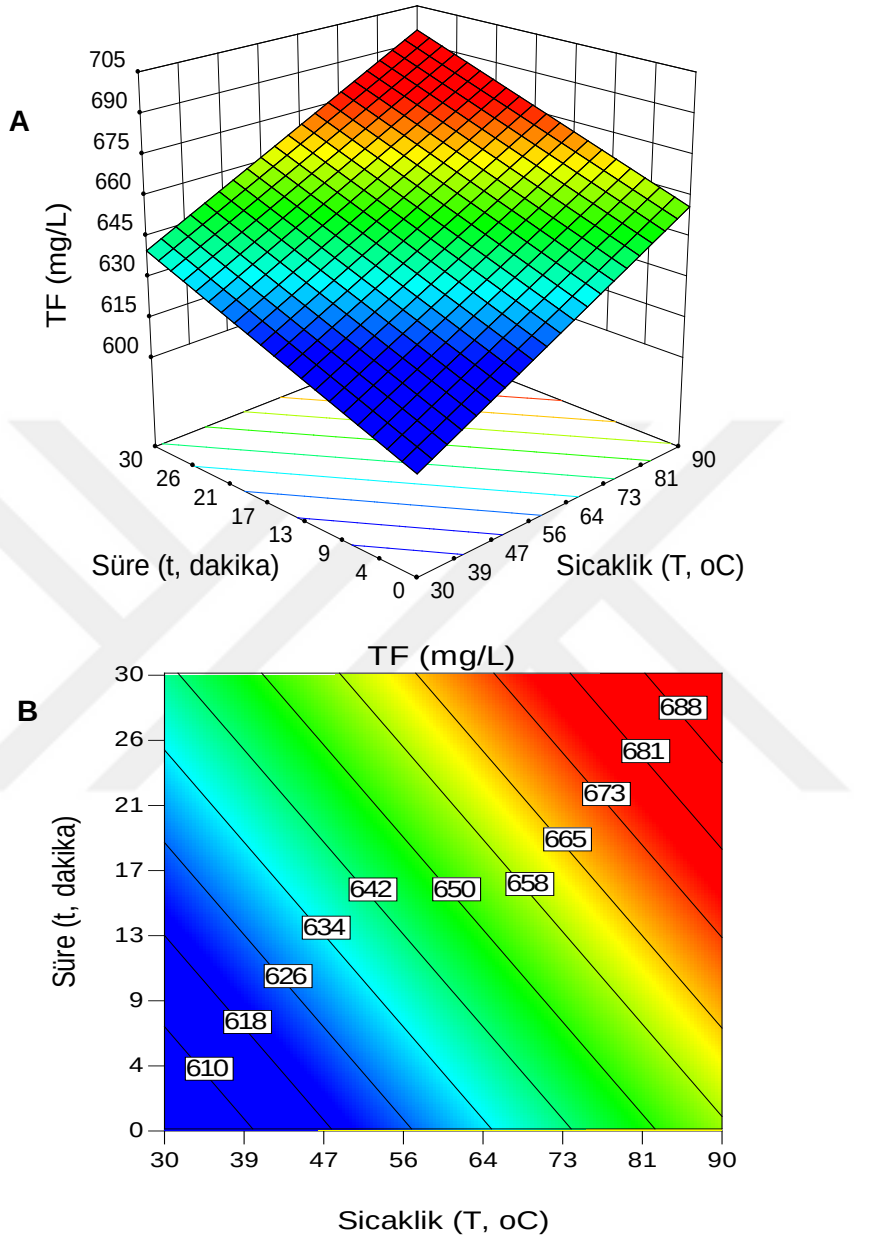
Lineer model terimlerine de karar verdikten sonra farklı ısıtma koşullarına karşılık gelecek olan TF içeriklerini hesaplamada kullanılacak olan matematiksel eşitlik yazılabilir. Bu eşitliğin yazılabilmesi için model terimlerine ilişkin katsayıların hesaplanması gerekmektedir. Önemli tespit edilen terimlerin

katsayıları Çizelge 4.246'da verilmiştir. *T* ve *t* terimlerinin ekstraktların TF verimine pozitif katkı sağlayarak modelde yer almışlardır. Sonuç olarak ısıtma koşulları ve TF arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$TF\left(mg/L\right) = 573.91498 + 0.91924T + 1.29665t$$

TF model eşitliğine göre oluşturulan 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.69'da sunulmuştur. Sıcaklığın sabit olduğu ve sürenin arttığı koşullarda TF verimliliği de lineer olarak artmaktadır. Tam tersi durumda yani sürenin sabit sıcaklığın arttığı koşullarda da TF verimliliğinde yine lineer artışlar olacağını model ortaya koymaktadır. En düşük TF içerikleri 30-45 ^{o}C sıcaklık ve 0-15 dakikalık işlem süresi aralığında elde edileceği anlaşılmaktadır. En yuüksek TF verimlilik değerleri ise sıcaklığın 70-90 ^{o}C ve sürenin 20-30 dakika olduğu aralıkta olacsğını model öngörmektedir.

Sabit bir TF değeri elde etmek için ısıtmaya dayalı ekstraksiyonun süre sıcaklık ilişkisini tanımlayan referans çizgileri özellikle 2D grafiğinde görülebilmektedir. Referans çizgilerinden anlaşılacağı üzere sıcaklık ve süre arasında ters otantı ilişkisi vardır. Buna göre sabit bir TF cevabı için model artan sıcaklığa bağlı olarak süre değerini azaltmaktadır. Bunun tam tersi durumlarında yani artan ıstma süresine cevaben sıcaklığı azaltacaktır.



Şekil 4.69. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) TF içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.11. Isıtma uygulamalarının AA üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların AA değerleri Çizelge 4.247'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları % 58.93-64.91 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.247. Farklı ısıtma koşullarının AA üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**AA (%)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	62.19±1.04
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	60.75±0.96
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	65.06±0.99
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	63.04±0.64
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	62.57±1.06
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	63.76±0.92
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	63.69±0.86
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	61.21±1.79
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	64.91±1.24
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	63.10±0.74
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	63.97±1.25
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	58.93±0.87
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	61.81±0.39
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	62.95±1.88
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	59.73±1.18
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	60.58±0.65
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	61.74±1.25
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	59.76±0.74
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	59.05±0.65
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	62.47±0.75
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	60.82±0.56

Siyah havuç posası ekstraktları için elde edilen AA değerlerinden en düşük olanı Deneme-12 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) için tespit edilmişken, en yüksek olanı

Deneme-9 (43.9 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında elde edilen örnekte belirlenmiştir. Deneme desenlerine ilişkin ekstraktların AA değerleri kullanılarak farklı matematik modellerin ısıtma koşulları ve AA değerleri arasındaki ilişkiyi ifade etme düzeyleri araştırılmıştır. Çizelge 4.248'de AA değerleri için matematik modellerin istatistiki çıktıları verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre AA değerleri için en uygun modelin 2FI matematiksel model olduğu belirlenmiştir. Fakat ikinci dereceden matematiksel modelin de yüksek performans çıktılarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Uyum eksikliği sonuçları da 2FI modelini işaret ettiği için AA değerleri için 2FI modelinin kullanılmasına karar verilmiştir. 2FI matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9182, 0.9037 ve 0.8663 olarak hesaplanmıştır. Modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.6263 değeri ile önemsiz belirlenmiştir.

Çizelge 4.248. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının AA değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.82	0.0922	-0.0086	-0.2662	82.91	
2FI	0.56	0.9182	0.9037	0.8663	8.76	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.59	0.9203	0.8937	0.8251	11.45	
Kübik	0.57	0.9353	0.9005	0.8136	12.20	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	55.30	6	9.22	26.77	< 0.0001	
2FI	1.23	5	0.25	0.71	0.6263	*Önerilen*
İkinci Dereceden	1.09	3	0.36	1.05	0.4049	
Kübik	0.10	1	0.10	0.30	0.5936	
Saf Hata	4.13	12	0.34			

Isıtılmış ekstraktların AA değerleri için seçilen 2FI matematiksel modelin ve terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.249'da verilmiştir. Modelin önem

derecesinin yüksek olduğu belirlenmiştir (p<0.0001). Modelin lineer terimleri ile ikili etkileşim terimi önemli bulunmuştur (p<0.1).

Çizelge 4.249. Isılmış siyah havuç posası ekstraktlarının AA içerikleri için 2FI modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

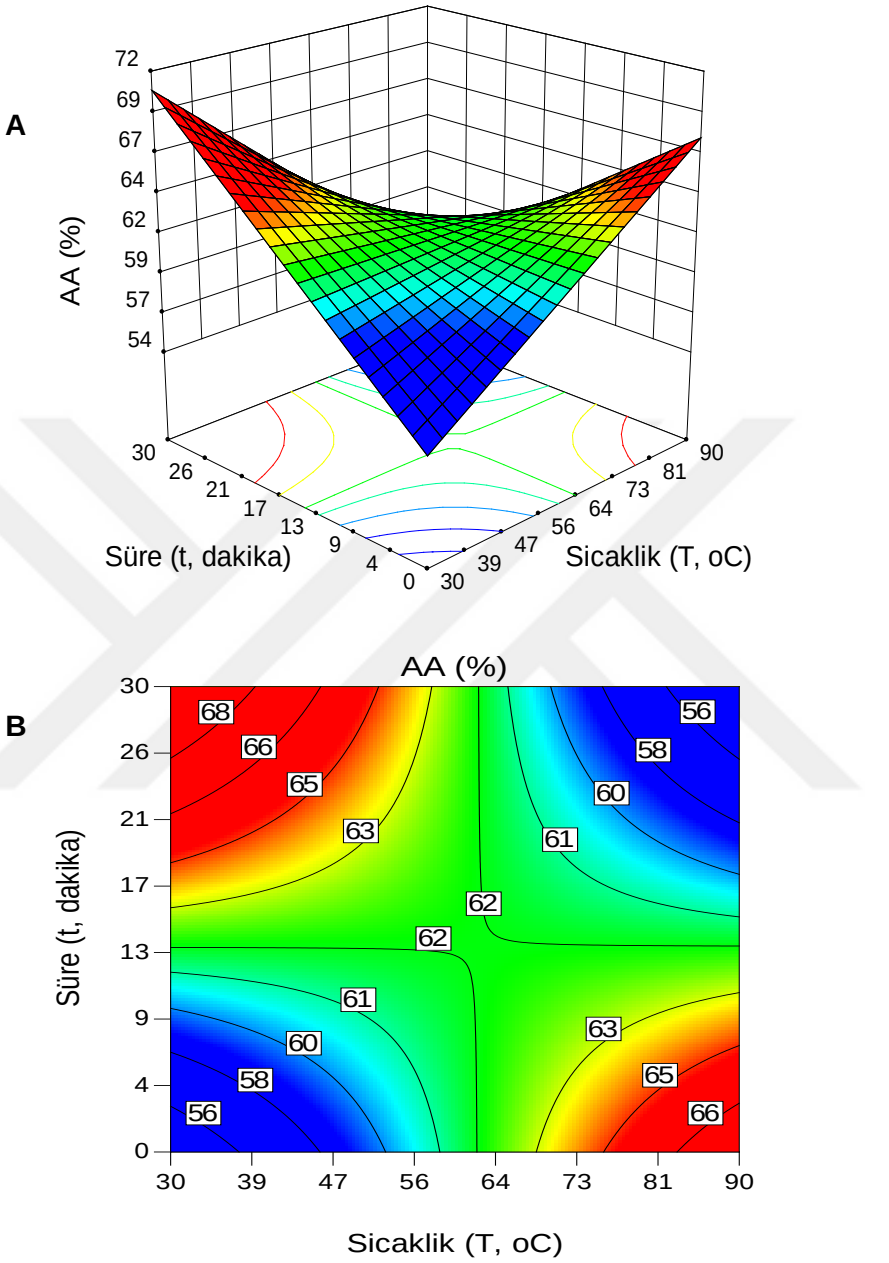
2FI Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	60.12	3	20.04	63.59	< 0.0001	*Önemli*
T	4.11	1	4.11	13.05	0.0021	
t	1.93	1	1.93	6.11	0.0243	
Tt	54.08	1	54.08	171.60	< 0.0001	
Kalıntı	5.36	17	0.32			
Uyum Eksikliği	1.23	5	0.25	0.71	0.6263	*Önemsiz*
Saf Hata	4.13	12	0.34			
Düzeltilmiş Toplam	65.48	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	48.44	1	1.25	45.80	51.08	
T	0.22	1	0.020	0.17	0.26	
t	1.02	1	0.077	0.86	1.18	
Tt	-0.016	1	1.248*E-3*	-0.019	-0.014	

AA değerleri için modele ve terimlerine karar verdikten sonra model eşitliği terim katsayıları kullanılarak yazılabilir. Modelin terim katsayıları Çizelge 4.249'da verilmiştir. Terim katsayılarının yazılmasıyla birlikte AA değerleri ve ısıtma koşullarına ilişkin bağımsız değişkenler (T ve t) arasındaki ilişkiyi tanımlayan eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur:

$$AA(\%) = 48.43751 + 0.21621T + 1.0201t - 0.016342Tt$$

AA eşitliği kullanılarak bağımsız değişkenlerin AA üzerine etkisi grafiksel olarak ifade edilebilmektedir. Şekil 4.70'de sıcaklık ve sürenin AA üzerine etkisinin 2D ve 3D grafiksel gösterimi verilmiştir.

Model grafiklerinde de anlaşılacağı üzere sıcaklığın 30-45 ^{o}C ile 0-10 dakika aralığında veya sıcaklığın 70-90 ^{o}C ile 20-30 dakika aralığında siyah havuç posasına uygulanması ile elde edilen ekstraktların AA değerlerinin en az olacağı model tarafından öngörülmektedir. Bunun aksine sıcaklığın 75-90 ^{o}C ile 0-8 dakika aralığında veya sıcaklığın 30-50 ^{o}C ile 20-30 dakika aralığında siyah havuç posasına uygulanması ile elde edilen ekstraktların AA değerlerinin en çok olacağı model tarafından işaret edilmektedir. Düşük işlem süresi koşullarında artan sıcaklıkla birlikte AA değeri lineer olarak önemli artışlar gösterirken daha yüksek sürelerde bu durumun tam tersi söz konusudur. Benzer şekilde bu sefer sıcaklığın düşük olduğu koşullarda artan süreyle birlikte yüksek eğimli bir lineer artışın varlığı görülebilmektedir. Fakat sıcaklığın artışıyla tekrar AA değerinde lineer azalışların olacağını model grafikleri ortaya koymaktadır. Modelin öngördüğü böylesi AA değişim senaryosu ısıya dayanımları farklı antioksidanların varlığına işaret etmektedir. Bunlarda bazıları düşük sıcaklık artan süreyle birlikte ortama difüze olarak AA değerini yükselttiği düşünülmektedir. Bu antioksidan grubunun sıcaklığa dayanımının düşük olduğu söylenebilir. Bir diğer açıdan çözünürlüğü sıcaklıkla artan fakat yüksek sıcaklıktaki artan ısıtma süresine dayanımı az olan antioksidan madde gruplarının var olduğu da düşünülmektedir. Böylece iki zıt kutupta yüksek AA değerinin elde edilmesi söz konusu olmuş olabilir.



Şekil 4.70. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) S3KGGS içerikleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.12. Isıtma uygulamalarının L* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların L* değerleri Çizelge 4.250'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 9.03-12.00 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.250. Farklı ısıtma koşullarının L* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**L***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	9.34±0.04
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	10.89±0.04
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	10.44±0.04
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	9.68±0.01
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	9.67±0.02
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	10.05±0.03
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	9.64±0.06
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	9.78±0.02
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	10.09±0.04
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	12.00±0.01
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	10.20±0.09
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	8.47±0.01
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	9.03±0.04
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	9.47±0.03
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	10.46±0.03
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	9.19±0.03
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	9.69±0.04
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	10.45±0.05
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	8.41±0.06
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	9.33±0.03
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	10.40±0.03

Siyah havuç posasına uygulanan ısıtma koşulları sonrası elde edilen ekstraktlardan L* değeri en yüksek Denem-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) için tespit

edilmişken en düşük değer Deneme-13 (60 ^{o}C ve 15 dakika) için belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre ısıtılmış siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel L* değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerden elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.251'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre önerilen ikinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.8916, 0.8554 ve 0.7597 olarak belirlenmiştir. Ayrıca ikinci dereceden modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.1460 değeri ile önemsiz tespit edilmiştir. Böylece farklı sıcaklık ve işlem süresi ile L* bağımlı değişkeni arasındaki ilişkiyi tanımlamada ikinci dereceden matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.251. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.53	0.6190	0.5767	0.4381	7.39	
2FI	0.51	0.6591	0.5990	0.4773	6.87	
İkinci dereceden	0.31	0.8916	0.8554	0.7597	3.16	*Önerilen*
Kübik	0.33	0.8920	0.8338	-0.6323	21.46	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	4.08	6	0.68	8.82	0.0008	
2FI	3.56	5	0.71	9.22	0.0009	
İkinci Dereceden	0.50	3	0.17	2.16	0.1460	*Önerilen*
Kübik	0.49	1	0.49	6.41	0.0263	
Saf Hata	0.93	12	0.077			

Isıtılmış siyah havuç posası L* değerlerini modellemede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel model ile terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.252'de verilmiştir. Modelin L* değerlerini ifade etmede oldukça önemli olduğu tespit

edilmiştir ($p<<0.01$). Ayrıca ikinci dereceden modelin sıcaklık ve süre parametrelerine ilişkin tüm terimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.252. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	11.72	5	2.34	24.67	< 0.0001	*Önemli*
T	6.30	1	6.30	66.35	< 0.0001	
t	1.83	1	1.83	19.29	0.0005	
Tt	0.53	1	0.53	5.54	0.0326	
T^2	2.79	1	2.79	29.39	< 0.0001	
t^2	0.89	1	0.89	9.32	0.0081	
Kalıntı	1.43	15	0.095			
Uyum Eksikliği	0.50	3	0.17	2.16	0.1460	*Önemsiz*
Saf Hata	0.93	12	0.077			
Düzeltilmiş Toplam	13.15	20				

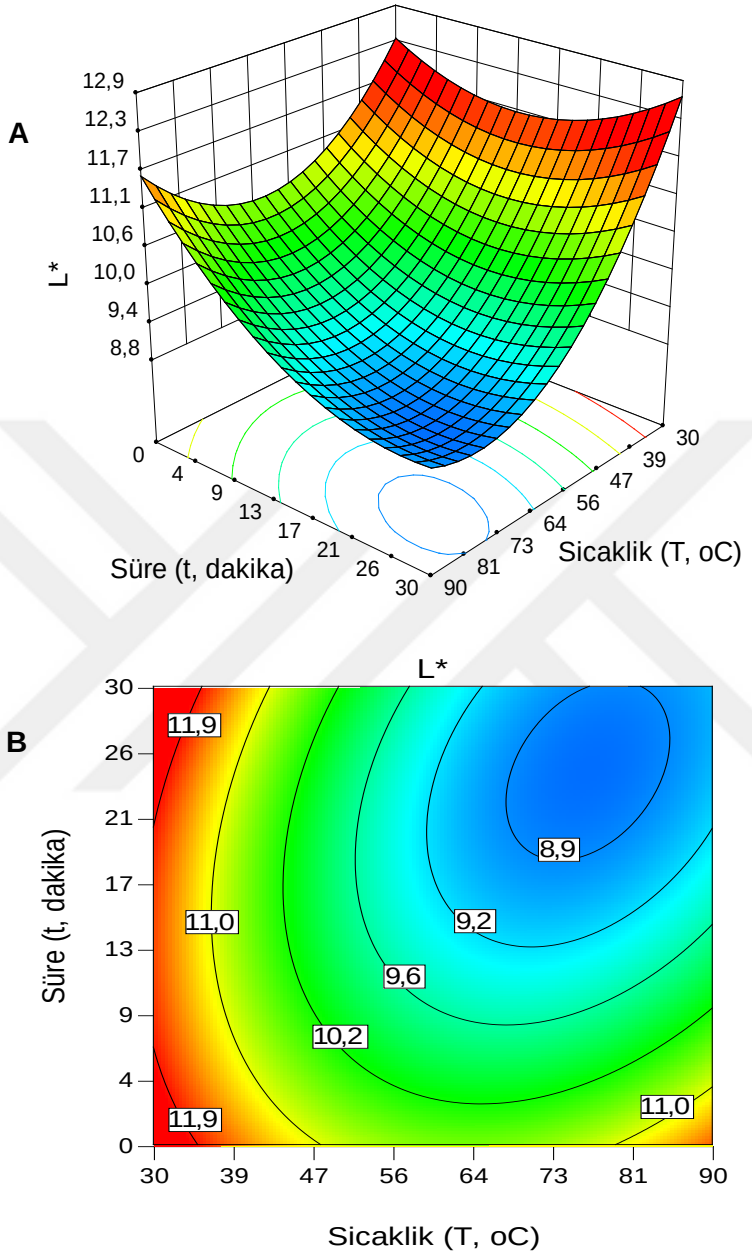
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	16.86	1	1.23	14.24	19.48
T	-0.20	1	0.036	-0.27	-0.12
t	-0.045	1	0.054	-0.16	0.070
Tt	-1.613*E-3*	1	6.850*E-4*	-3.073*E-3*	-1.529*E-4*
T^2	1.534*E-3*	1	2.829*E-4*	9.308*E-4*	2.137*E-3*
t^2	3.455*E-3*	1	1.132*E-3*	1.042*E-3*	5.867*E-3*

Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının L* değerlerini tanımlayan modele ve terimlerine karar verilmesinin ardından model eşitliği terim katsayıları kullanılarak yazılabilir. Bu eşitliğin terimleri için hesaplanan katsayılar Çizelge

4.252'de verilmiştir. Böylece ısıtma uygulamalarının bağımsız değişkenleri ve L* değerleri ilişkisi için eşitlik aşağıdaki gibi olur:

$$L^* = 16.85647 - 0.19567T - 1.61301t - 0.001161301Tt + 0.00153383T^2 + 0.00345459t^2$$

Siyah haposası ekstraktının farklı sıcaklık ve süre uygulamaları neticesinde sahip olacağı L* renk değerini öngörmede kullanılacak model aracılığı ile 2D ve 3D grafikleri oluşturulmuş ve Şekil 4.71'de sunulmuştur. Sıcaklığın veya süreden birinin sabit diğerinin artan olduğu koşullarda L* değeri aşamalı bir azalışla cevap vermektedir. En yüksek L* değerleri sıcaklığın ~30 ^{o}C olduğu tüm sürelerde elde edileceğini model öngörmektedir. En düşük L* değerleri ise sıcaklığın ~75 ^{o}C ve sürenin ~25 dakika olduğu işlem koşullarında tespit edileceği anlaşılmaktadır. Antosiyanin verimliliğin en yüksek olduğu koşullarda L* değerinin en düşük değerler alması dikkat çekici bir durumdur.



Şekil 4.71. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) L* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.13. Isıtma uygulamalarının a* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların a* değerleri Çizelge 4.253'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 38.00-42.20 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.253. Farklı ısıtma koşullarının a* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**a***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	38.66±0.03
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	41.16±0.09
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	40.30±0.02
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	39.35±0.08
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	39.03±0.09
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	39.53±0.04
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	39.26±0.15
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	39.26±0.04
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	40.52±0.10
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	42.20±0.07
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	39.97±0.09
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	38.00±0.02
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	38.44±0.05
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	38.78±0.05
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	40.38±0.05
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	38.58±0.05
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	39.32±0.08
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	40.32±0.07
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	37.50±0.10
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	38.63±0.12
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	40.18±0.11

Isıtma deneme desenlerinin uygulandığı siyah havuç posası ekstraktlarının en yüksek a* değeri 42.20 ile Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında

elde edilmiş iken en düşük a* değeri 38.00 ile Deneme-12 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında tespit edilmiştir. Ekstraktların a* değeri sonuçlarına göre yüksek sıcaklık ve sürede daha düşük a* değeri elde edildiği anlaşılmaktadır. Deneme deseni ekstraktlarının a* değerlerine farklı matematik modelleri sınanmış ve bu modelleri ilişkin istatistiki çıktılar Çizelge 4.254'te verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin sahip olduğu R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9058, 0.8744 ve 0.7896 şeklinde olmuştur. Bunun yanı sıra uyum eksikliği test sonucu p=0.1826 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu koşullar altında ısıtma tekniği deneme desenlerinin a* değerlerini en iyi tanımlayacak olan matematiksel modelin ikinci dereceden olmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.254. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.72	0.6231	0.5812	0.4557	13.30	
2FI	0.70	0.6625	0.6029	0.4956	12.32	
İkinci dereceden	0.39	0.9058	0.8744	0.7896	5.14	*Önerilen*
Kübik	0.41	0.9127	0.8657	-0.0573	25.83	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	7.65	6	1.27	9.82	0.0005	
2FI	6.69	5	1.34	10.30	0.0005	
İkinci Dereceden	0.74	3	0.25	1.91	0.1826	*Önerilen*
Kübik	0.57	1	0.57	4.43	0.0571	
Saf Hata	1.56	12	0.13			

İkinci dereceden matematiksel model ve terimlerine uygulanan istatistiki analiz sonrasında elde edilen çıktılar Çizelge 4.255'te verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin önem derecesinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir

(p<<0.01). Ayrıca model terimlerinin tamamının bir tahminleyici eleman olarak önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.255. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının a* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

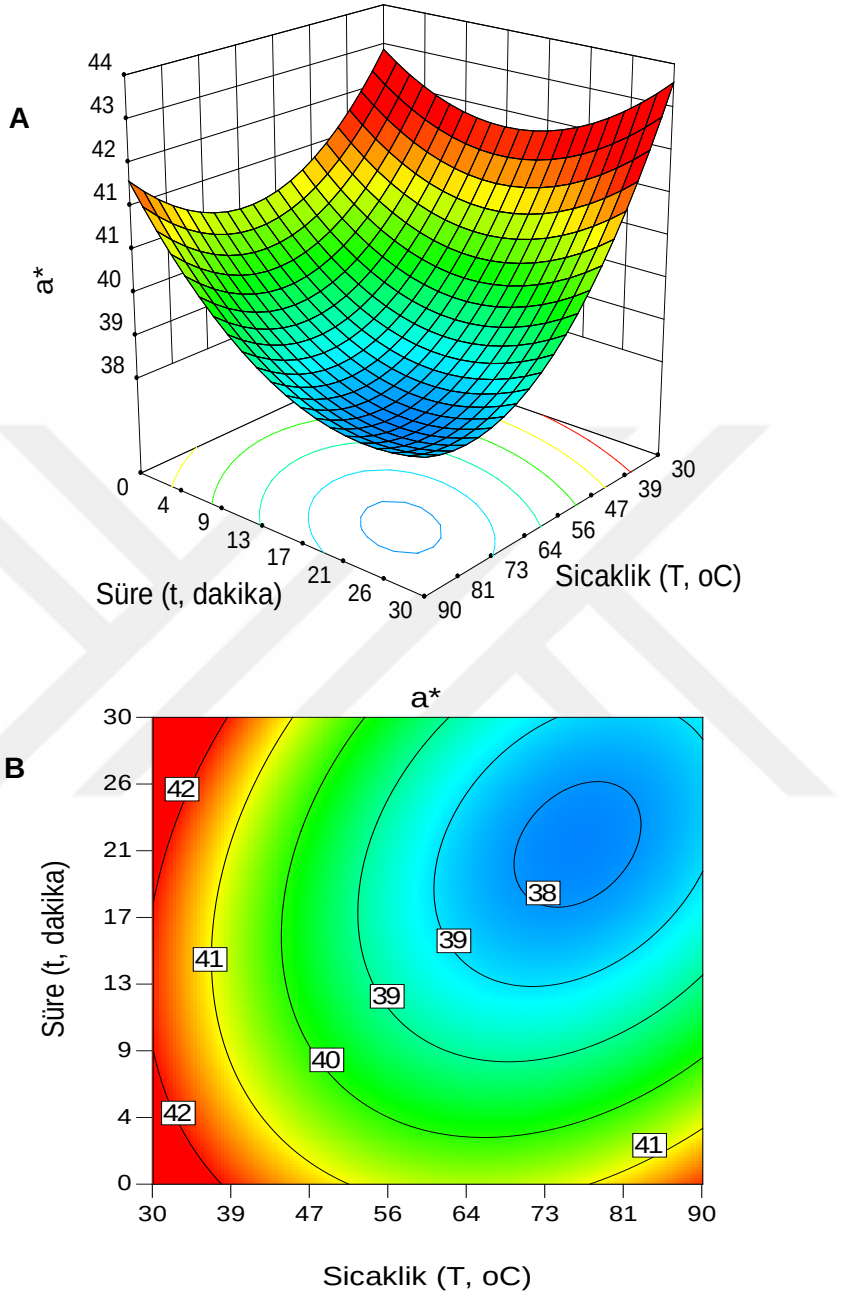
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	22.13	5	4.43	28.86	< 0.0001	*Önemli*
T	12.67	1	12.67	82.64	< 0.0001	
t	2.55	1	2.55	16.61	0.0010	
Tt	0.96	1	0.96	6.27	0.0243	
T^2	4.80	1	4.80	31.31	< 0.0001	
t^2	2.61	1	2.61	17.03	0.0009	
Kalıntı	2.30	15	0.15			
Uyum Eksikliği	0.74	3	0.25	1.91	0.1826	*Önemsiz*
Saf Hata	1.56	12	0.13			
Düzeltilmiş Toplam	24.43	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	49.02	1	1.56	45.69	52.35
T	-0.26	1	0.045	-0.36	-0.16
t	-0.093	1	0.069	-0.24	0.054
Tt	-2.179*E-3*	1	8.703*E-4*	-4.034*E-3*	-3.239*E-4*
T^2	2.011*E-3*	1	3.594*E-4*	1.245*E-3*	2.777*E-3*
t^2	5.934*E-3*	1	1.438*E-3*	2.869*E-3*	8.998*E-3*

Model terimlerinin de belirlenmesi ile bu terimlerin katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.255). Bu katsayılar vasıtasıyla oluşturulacak denklemden değişik sıcaklık ve süreler için ekstraktların a* değerleri öngörülebilecektir. a* model denklemi aşağıdaki gibi olmuştur:

$$a^* = 49.01818 - 0.25942T - 0.092799t - 0.00217886Tt + 0.00201115T^2 + 0.0059335t^2$$

a* model denkleminin bağımsız parametrelerine ilişkin 2D ve 3D cevap yüzey grafikleri Şekil 4.72'de sunulmuştur. L* değerlerine benzer cevap yüzey a* değeri için elde edilmiştir. Sıcaklığın düşük olduğu herhangi bir işlem süresinde a* değeri en yüksek öngörülmektedir. a* değeri artan sıcaklığa ve süreye bağlı olarak aşamalı azalacağını model öngörmektedir. a* değerinin en az olacağı sıcaklık ve süre sırasıyla; ~75 ^{o}C ve ~20 dakika şeklindedir. Söz konusu ısıtma koşulları a* değerinin en az olduğu değerler için doyma noktası olmuştur. Yani bu sıcaklık ve süreden daha yüksek koşullarda işlem göre siyah havuç posası ekstraktlarının görece daha yüksek a* değere sahip olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.72. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) a* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.14. Isıtma uygulamalarının b* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların b* değerleri Çizelge 4.256'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ekstraktların sonuçları 14.89-20.57 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.256. Farklı ısıtma koşullarının b* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**b***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	16.01±0.03
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	18.68±0.06
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	17.78±0.11
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	16.96±0.06
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	16.57±0.03
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	17.25±0.03
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	16.30±0.14
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	16.76±0.08
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	18.19±0.07
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	20.57±0.10
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	17.45±0.08
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	14.57±0.05
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.49±0.05
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	16.82±0.07
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	17.93±0.03
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	15.76±0.05
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	16.11±0.09
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	17.93±0.05
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	14.89±0.05
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	16.00±0.09
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	17.83±0.07

b* değeri en yüksek Deneme-10 (30.0^{o}C ve 15.0 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken en düşük değer

Deneme-12 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Deneme desenlerine göre ısıtma işlemi görmüş siyah havuç ekstraktları için elde edilen deneysel b* değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.257'de verilmiştir.

Çizelge 4.257. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.93	0.5856	0.5395	0.4004	22.74	
2FI	0.90	0.6382	0.5744	0.4608	20.45	
İkinci dereceden	0.44	0.9217	0.8956	0.8324	6.35	*Önerilen*
Kübik	0.48	0.9222	0.8802	-0.0155	38.51	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	13.63	6	2.27	13.07	0.0001	
2FI	11.63	5	2.33	13.39	0.0001	
İkinci Dereceden	0.88	3	0.29	1.70	0.2204	*Önerilen*
Kübik	0.87	1	0.87	4.99	0.0453	
Saf Hata	2.09	12	0.17			

b* değerleri için test edilen farklı modellerin istatistiki performans çıktılarına göre en uygun modelin ikinci dereceden matematiksel model olacağı anlaşılmaktadır. İkinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9217, 0.8956 ve 0.8324 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu önemsiz tespit edilmiştir (p=0.2204). Bu veriler ışığında b* değerlerini modellemek ikinci dereceden modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

İkinci dereceden modelin ve terimlerinin b* değeri için istatistiki sonuçları Çizelge 4.258'de verilmiştir. Modelin p<0.0001 değeri ile yüksek oranda önemli

olduğu tespit edilmiştir. İkinci derece modeli tanımlayan tüm terimlerin b* değerini ifade etmede önemli olduğu ayrıca belirlenmiştir (p<0.1).

Çizelge 4.258. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının b* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	34.95	5	6.99	35.30	< 0.0001	*Önemli*
T	18.26	1	18.26	92.24	< 0.0001	
t	3.94	1	3.94	19.91	0.0005	
Tt	2.00	1	2.00	10.08	0.0063	
T^2	9.19	1	9.19	46.44	< 0.0001	
t^2	4.05	1	4.05	20.45	0.0004	
Kalıntı	2.97	15	0.20			
Uyum Eksikliği	0.88	3	0.29	1.70	0.2204	*Önemsiz*
Saf Hata	2.09	12	0.17			
Düzeltilmiş Toplam	37.92	20				

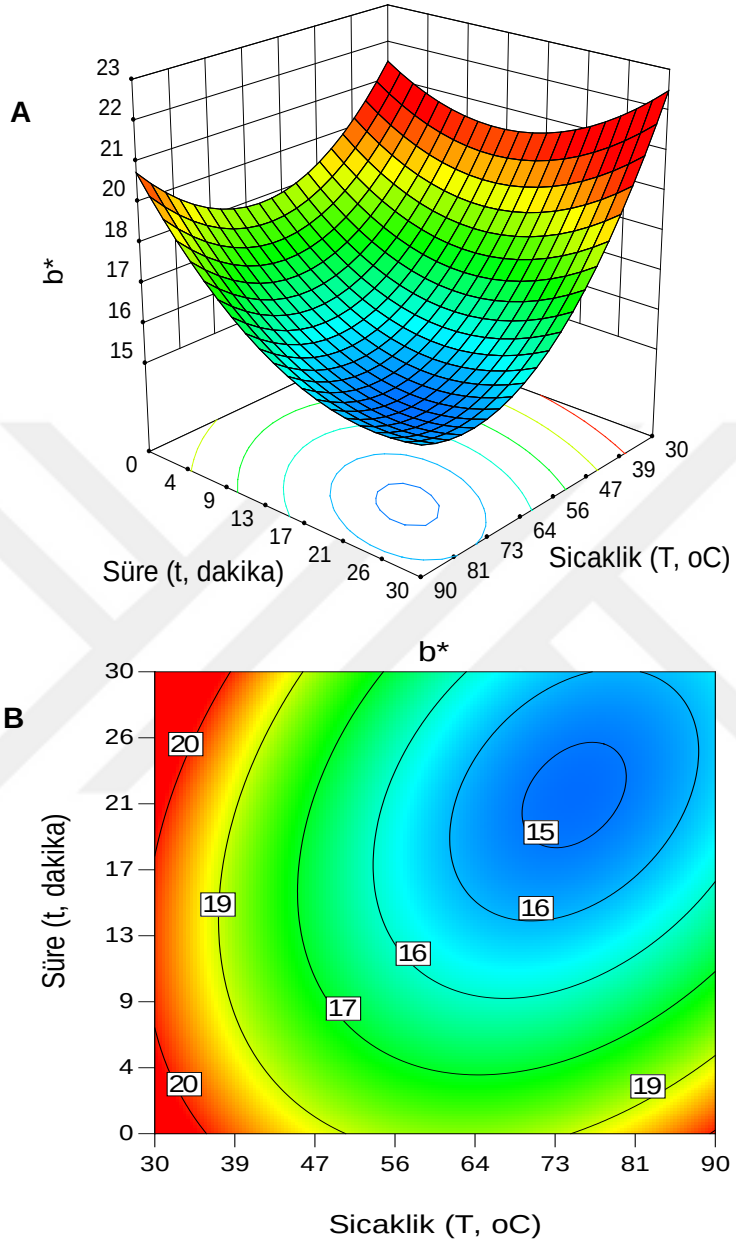
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	29.22	1	1.77	25.44	33.00
T	-0.35	1	0.052	-0.46	-0.24
t	-0.090	1	0.078	-0.26	0.076
Tt	-3.139*E-3*	1	9.888*E-4*	-5.247*E-3*	-1.032*E-3*
T^2	2.783*E-3*	1	4.084*E-4*	1.913*E-3*	3.653*E-3*
t^2	7.387*E-3*	1	1.634*E-3*	3.905*E-3*	0.011

b* değerinin farklı sıcaklık sürelerde nasıl değişeceğini matematiksel olarak ortaya koymak için ikinci dereceden model eşitliğinin terimlerinin katsayıları hesaplanıp Çizelge 4.258'de verilmiştir. Terim katsayılarının eşitliğe

ilave edilmesiyle b* bağımsız değişkeninin ısıtma koşulları ile ilişkisi aşağıdaki eşitlik ile açıklanır:

$$b^* = 29.22133 - 0.34781T - 0.089863t - 0.00313948Tt + 0.00278301T^2 + 0.00738684t^2$$

b* model eşitliği kullanılarak çizilen ve ısıtma koşullarının b* değeri üzerine etkisini görsel olarak ortaya koyan 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.73'te sunulmuştur. Model grafgiklerine göre sıcaklığın artam sürenin sabit veya sürenin sıcaklığın sabit olduğu koşullarda b* değerinin aşamalı bir şekilde azaldığı anlaşılmaktadır. Model sıcaklığın 65-80 ^{o}C ve sürenin 17-25 dakika aralığında olduğu koşullarda b* değerinin en az olacağını öngörürken sıcaklığın ~30 ^{o}C olduğu koşullarda en yüksek olacağını ortaya koymaktadır. Ayrıca model sabit bir cevap elde etmek için sıcaklık ve süre arasındaki değişimi eliptik bir fonksiyonla açıklamaktadır. L* ve a* değerlerinde olduğu gibi antosiyanin bileşenlerin yüksek olduğu ısıtma koşullarında b* değeride en düşük değerler almıştır.



Şekil 4.73. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) b* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.15. Isıtma uygulamalarının C* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların C* değerleri Çizelge 4.259'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 40.34-46.94 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.259. Farklı ısıtma koşullarının C* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**C***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	41.84±0.03
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	45.20±0.32
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	44.05±0.05
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	42.85±0.05
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	42.40±0.07
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	43.13±0.02
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	42.51±0.11
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	42.69±0.03
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	44.41±0.06
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	46.94±0.08
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	43.61±0.11
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	40.70±0.11
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	41.44±0.05
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	42.27±0.06
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	44.18±0.03
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	41.67±0.03
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	42.49±0.04
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	44.12±0.07
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	40.34±0.11
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	41.82±0.09
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	43.96±0.07

Deneme desenlerinin koşullarına göre üretilen siyah havuç ekstraktlarından en düşük C* değeri Deneme-19 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) için belirlenmişken en

yüksek C* değeri Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve15.0 dakika) için elde edilmiştir. Farklı ısıtma koşullarında ekstratlar için belirlenen C* değerleri matematiksel modeller için test edilmiş ve bulgular Çizelge 4.260'ta verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9217, 0.8956 ve 0.8243 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.1523 ile önemsiz tespit edilmiştir. En uygun sonuçlar ikinci dereceden matematiksel modeli için tespit edildiğinden önerilen model olmuştur. Bu bulgular ışığında sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek C* değerlerini en iyi tanımlayan modelin ikinci dereceden model olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.260. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.01	0.6169	0.5743	0.4448	26.77	
2FI	0.98	0.6601	0.6001	0.4930	24.45	
İkinci dereceden	0.50	0.9217	0.8956	0.8243	8.47	*Önerilen*
Kübik	0.53	0.9248	0.8843	-0.0512	50.69	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	16.00	6	2.67	12.95	0.0001	
2FI	13.92	5	2.78	13.51	0.0001	
İkinci Dereceden	1.30	3	0.43	2.11	0.1523	*Önerilen*
Kübik	1.15	1	1.15	5.60	0.0356	
Saf Hata	2.47	12	0.21			

İkinci dereceden modelin C* bağımlı değişkeni için önem düzeyi yüksek tespit edilmiştir (p<<0.01)(Çizelge 4.261). Modelin tüm terimlerinin C* bağımlı değişkenini tanımlamada önemli tespit edilmiştir (p<0.1). Bu koşullar altında ikinci dereceden matematiksel modelin tüm terimleri ile C*, sıcaklık ve süre arasındaki ilişki ifade edilecektir.

Çizelge 4.261. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının C* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

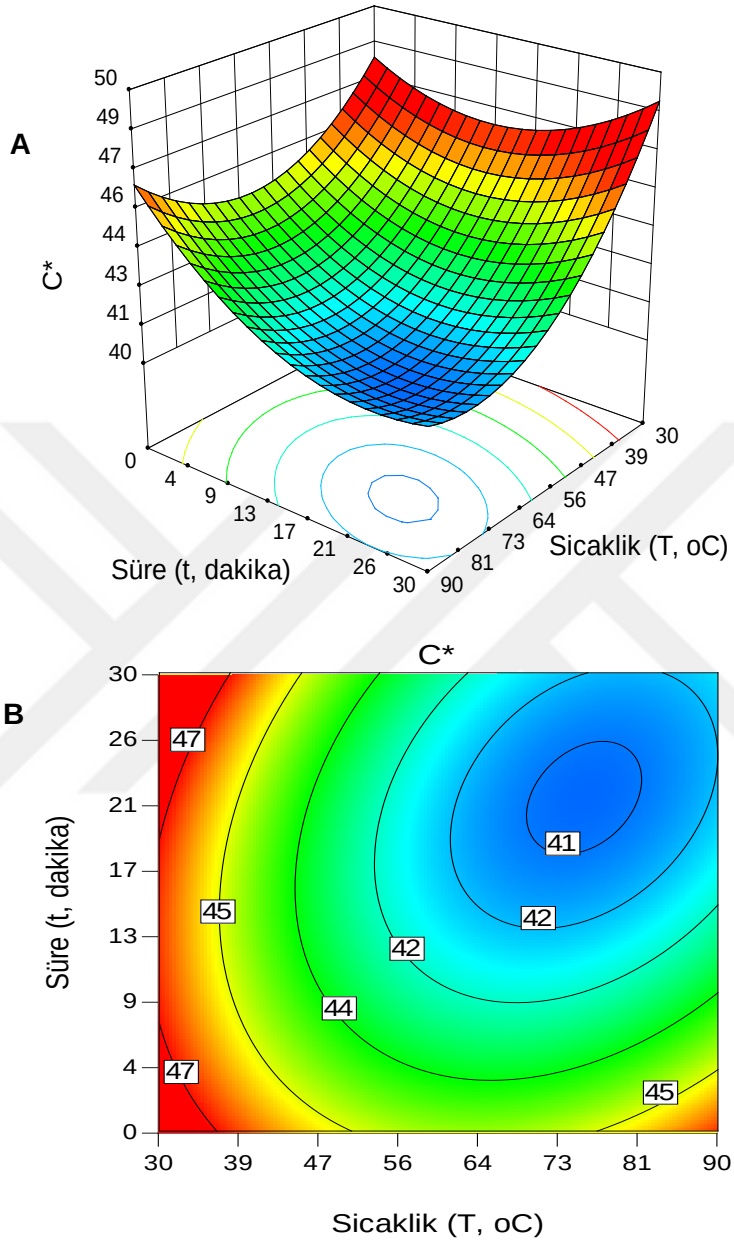
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	44.45	5	8.89	35.31	< 0.0001	*Önemli*
T	24.72	1	24.72	98.16	< 0.0001	
t	5.03	1	5.03	19.98	0.0004	
Tt	2.08	1	2.08	8.28	0.0115	
T^2	10.47	1	10.47	41.57	< 0.0001	
t^2	5.19	1	5.19	20.60	0.0004	
Kalıntı	3.78	15	0.25			
Uyum Eksikliği	1.30	3	0.43	2.11	0.1523	*Önemsiz*
Saf Hata	2.47	12	0.21			
Düzeltilmiş Toplam	48.22	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	56.69	1	2.00	52.43	60.96
T	-0.38	1	0.058	-0.50	-0.26
t	-0.12	1	0.088	-0.31	0.065
Tt	-3.208*E-3*	1	1.115*E-3*	-5.585*E-3*	-8.313*E-4*
T^2	2.969*E-3*	1	4.605*E-4*	1.988*E-3*	3.951*E-3*
t^2	8.360*E-3*	1	1.842*E-3*	4.434*E-3*	0.012

İkinci dereceden modeli tanımlayan terim katsayılarının hesabı yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.261'de verilmiştir. Söz konusu katsayılar kullanılarak sıcaklık ve süre ile C* değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi tanımlayacak olan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$C^* = 59.69396 - 0.37907T - 0.1223t - 0.00320803Tt + 0.00296917T^2 + 0.00836028t^2$$

C* model eşitliği kullanılarak oluşturulan sıcaklık ve süreye bağımlı C* değerlerinin 2D ve 3D cevap yüzeyleri Şekil 4.74'te sunulmuştur. C* değerleri daha önce tartışılan renk değerlerinde olduğu sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak aşamalı azalacağı model grafiklerinden anlaşılmaktadır. C* değeri ~30 ^{o}C'de değişen sürelerde en yüksek belirleneceği model tarafından öngörülmektedir. En düşük C* değerlerinin elde edileceği ısıtma koşulları ise ~75 ^{o}C ve ~20 dakika şeklinde olacağı grafiklerden görülmektedir.



Şekil 4.74. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) C* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.16. Isıtma uygulamalarının Hue* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların Hue* değerleri Çizelge 4.262'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 20.97-25.98 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.262. Farklı ısıtma koşullarının Hue* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**Hue***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	22.50±0.02
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	24.41±0.01
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	23.80±0.13
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	23.32±0.11
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	23.00±0.09
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	23.58±0.05
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	22.55±0.25
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	23.12±0.12
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	24.17±0.13
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	25.98±0.10
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	23.58±0.06
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	20.97±0.05
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	21.95±0.07
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	23.45±0.09
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	23.94±0.06
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	22.22±0.09
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	22.27±0.14
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	23.97±0.07
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	21.65±0.03
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	22.50±0.16
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	23.93±0.13

Deneme desenlerine ilişkin elde edilen Hue* değerlerine göre en düşük Hue* değeri Deneme-12 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) için belirlenmişken en yüksek

Hue* değeri Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve15.0 dakika) için elde edilmiştir. Isıtma işlemine tabi tutulmuş siyah havuç posası ekstraktları için deneysel Hue* değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerin elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.263'te verilmiştir. Modellerin istatistiki sonuçları göre ikinci dereceden matematiksel model önerilmektedir. Önerilen söz konusu matematik modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.8901, 0.8535 ve 0.7804 olarak hesaplanmıştır. Bir matematiksel modelin güvenle tahminleme çalışmalarında kullanılabilmesi için uyum eksikliği test sonucunun da önemsiz tespit edilmesi gerekmektedir. Hue* değerlerine ilişkin ikinci dereceden matematiksel modelin uyum eksikliği test sonucu p=0.4263 ile yüksek düzeyde önemsiz belirlenmiştir.

Çizelge 4.263. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.79	0.5428	0.4920	0.3457	16.21	
2FI	0.75	0.6096	0.5407	0.4179	14.42	
İkinci dereceden	0.43	0.8901	0.8535	0.7804	5.44	*Önerilen*
Kübik	0.45	0.8929	0.8353	0.0704	23.03	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	9.15	6	1.52	8.40	0.0010	
2FI	7.49	5	1.50	8.26	0.0014	
İkinci Dereceden	0.54	3	0.18	1.00	0.4263	*Önerilen*
Kübik	0.47	1	0.47	2.61	0.1319	
Saf Hata	2.18	12	0.18			

İkinci dereceden matematiksel model için olumlu düzeyde performans çıktıları elde edildiği için Hue* değerlerinin modellenmesinde kullanılmasına karar verilmiştir. İkinci dereceden modelin ve terim katsayılarının istatistiki analiz

sonuçları Çizelge 4.264'te verilmiştir. Modelin oldukça yüksek düzeyde önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<<0.01$). Modelin tüm terimlerinin Hue* değerlerinin ısıtma koşullarındaki değişimini ifade etmede önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.1$).

Çizelge 4.264. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının Hue* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	22.05	5	4.41	24.30	< 0.0001	*Önemli*
T	10.82	1	10.82	59.60	< 0.0001	
t	2.63	1	2.63	14.48	0.0017	
Tt	1.66	1	1.66	9.12	0.0086	
T^2	5.96	1	5.96	32.83	< 0.0001	
t^2	2.59	1	2.59	14.29	0.0018	
Kalıntı	2.72	15	0.18			
Uyum Eksikliği	0.54	3	0.18	1.00	0.4263	*Önemsiz*
Saf Hata	2.18	12	0.18			
Düzeltilmiş Toplam	24.78	20				

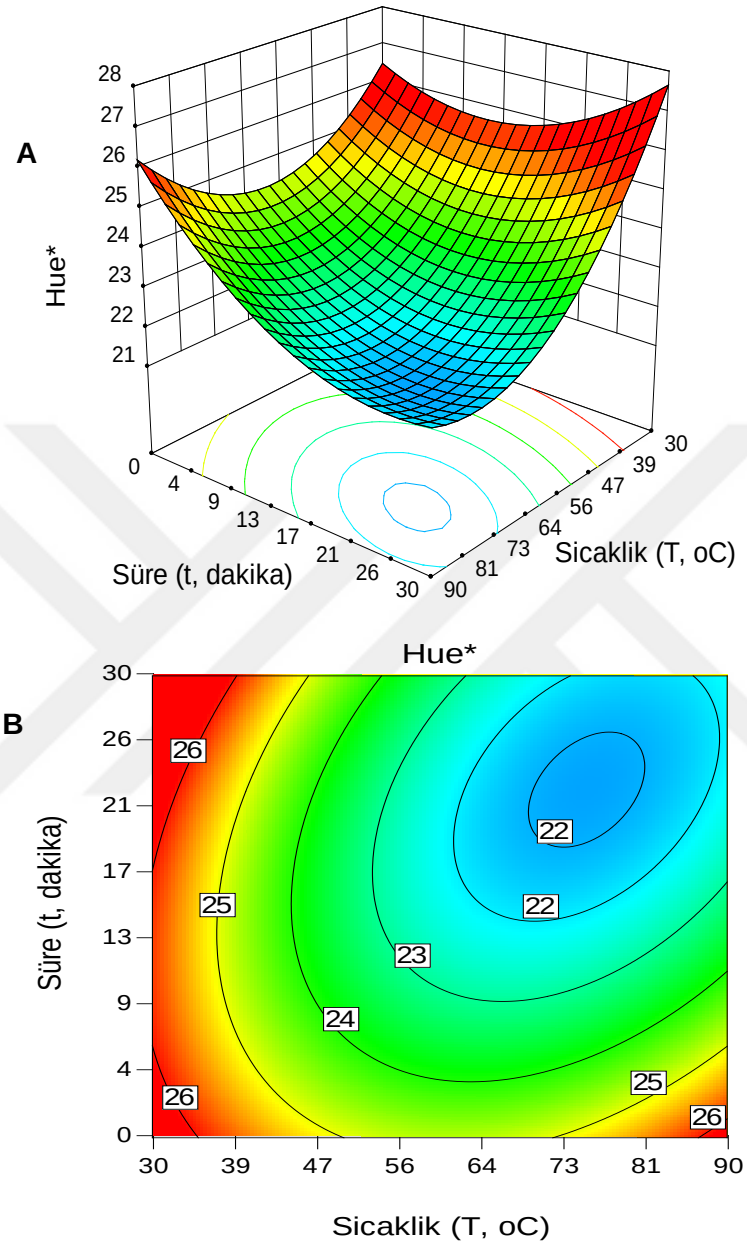
Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	32.65	1	1.70	29.03	36.27
T	-0.27	1	0.049	-0.38	-0.17
t	-0.052	1	0.075	-0.21	0.11
Tt	-2.859*E-3*	1	9.468*E-4*	-4.877*E-3*	-8.410*E-4*
T^2	2.241*E-3*	1	3.911*E-4*	1.407*E-3*	3.074*E-3*
t^2	5.914*E-3*	1	1.564*E-3*	2.580*E-3*	9.248*E-3*

Hue* değerlerinin farklı ısıtma koşullarındaki değişimini açıklayacak olan modele ve terimlerine karar verilmesiyle model eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik için

kullanılacak olan terim katsayıları Çizelge 4.264'te verilmiştir. Böylece aşağıdaki ısıtma koşullarına ve Hue* değerlerine ilişkin fonksiyonel eşitlik yazılabilir:

$$Hue^* = 32.64558 - 0.27291T - 0.052108t - 0.00285913Tt + 0.00224075T^2 + 0.00591366t^2$$

Hue* model eşitliğine göre oluşturulmuş ve sıcaklık, süre ile Hue* değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.75'te sunulmuştur. Model grafiklerinden de anlaşılacağı üzere sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak Hue* değeri belirli bir doyma noktasına kadar aşamalı azalışa tabi olacaktır. En düşük değer için doyma nokası koşulları daha önceki renk değerlerinde olduğu ~75 ^{o}C ve ~20 dakika olarak öngörülmektedir. Bu doyma noktasından sonra Hue* değerleri göreceli olarak aşamalı bir artışa geçeği anlaşılmaktadır. Hue* değerinin en yüksek değerlerinin ($Hue^* \cong 26$) ya ~30 ^{o}C'deki herhangi bir süre yada ~90 ^{o}C'de en düşük sürelerde elde edileceğini model grafikleri ortaya koymaktadır.



Şekil 4.75. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) Hue* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.17. Isıtma uygulamalarının ΔE* değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların ΔE* değerleri Çizelge 4.265'te verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 8.10-16.25 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.265. Farklı ısıtma koşullarının ΔE* üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**ΔE***
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	14.42±0.03
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	10.52±0.04
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	11.80±0.09
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	13.22±0.02
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	13.67±0.01
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	12.75±0.02
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	13.78±0.09
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	13.37±0.04
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	11.55±0.04
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	8.10±0.09
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	12.32±0.02
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	16.21±0.02
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.06±0.04
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	13.71±0.08
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	11.64±0.02
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	14.71±0.02
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	13.87±0.04
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	11.68±0.06
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	16.25±0.03
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	14.44±0.06
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	11.84±0.01

Isıtma deneme desenlerinden Deneme-6 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) en yüksek ΔE* değerine sahip olurken en düşük ΔE* değeri Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve

15.0 dakika) için belirlenmiştir. Isıtma koşulları ile işlenen siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine farklı matematiksel modeller denenmiş ve bu modellerin istatistiki bulguları Çizelge 4.266'da verilmiştir. Araştırılan modellerden korelasyon katsayıları kıyaslandığında en iyi sonuçlar ikinci dereceden matematiksel model için elde edilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelinin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla, 0.9230, 0.8973 ve 0.8294 olarak hesaplanmıştır. Uyum eksikliği testi ise p=0.1516 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bu bulgular ışığında sıcaklık ve süre bağımsız değişkenlerine karşılık gelecek ΔE* değerlerini en iyi tanımlayan modelin ikinci dereceden matematiksel model olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.266. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.26	0.6107	0.5674	0.4338	41.71	
2FI	1.22	0.6576	0.5972	0.4877	37.75	
İkinci dereceden	0.61	0.9230	0.8973	0.8294	12.57	*Önerilen*
Kübik	0.66	0.9237	0.8827	-0.1275	83.07	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	24.97	6	4.16	13.46	0.0001	
2FI	21.52	5	4.30	13.92	0.0001	
İkinci Dereceden	1.96	3	0.65	2.12	0.1516	*Önerilen*
Kübik	1.91	1	1.91	6.17	0.0287	
Saf Hata	3.71	12	0.31			

Çizelge 4.267'de proses edilmiş siyah havuç ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden matematiksel model parametrelerinin istatistik çıktıları verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre ikinci dereceden regresyon modelinin yüksek oranda önemli olduğu belirlenmiştir (p<<0.01). Ayrıca modelin tüm

terimlerinin ΔE* değerlerini ifade etmede önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). Model ve terimlerinin istatistiki analizi yapılıp modelde yer edinecek terimlerin belirlenmesi ile model eşitliği için söz konusu terimlerin katsayısı hesaplanmıştır (Çizelge 4.267).

Çizelge 4.267. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının ΔE* değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

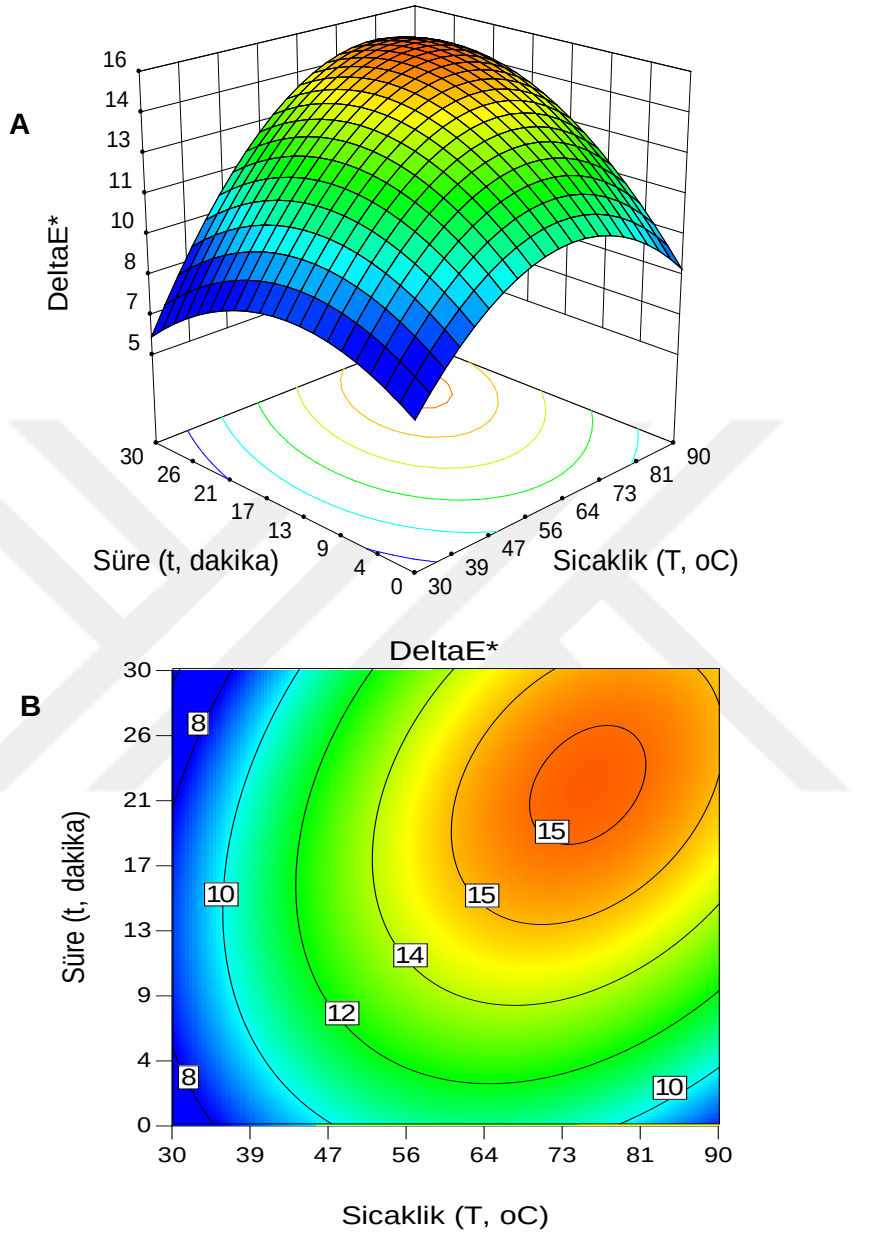
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	68.00	5	13.60	35.96	< 0.0001	*Önemli*
T	36.76	1	36.76	97.19	< 0.0001	
t	8.24	1	8.24	21.77	0.0003	
Tt	3.45	1	3.45	9.13	0.0086	
T^2	16.72	1	16.72	44.21	< 0.0001	
t^2	7.37	1	7.37	19.49	0.0005	
Kalıntı	5.67	15	0.38			
Uyum Eksikliği	1.96	3	0.65	2.12	0.1516	*Önemsiz*
Saf Hata	3.71	12	0.31			
Düzeltilmiş Toplam	73.67	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	-3.90	1	2.45	-9.12	1.33
T	0.47	1	0.071	0.32	0.63
t	0.13	1	0.11	-0.097	0.36
Tt	4.130*E-3*	1	1.367*E-3*	1.217*E-3*	7.043*E-3*
T^2	-3.753*E-3*	1	5.644*E-4*	-4.956*E-3*	-2.550*E-3*
t^2	-9.967*E-3*	1	2.258*E-3*	-0.015	-5.154*E-3*

Elde edilen terim katsayılarının kullanılmasıyla ısıtma koşulları için oluşturulan ΔE* model eşitliği aşağıdaki olmuştur:

$$\Delta E^* = -3.89712 + 0.47486T + 0.13302t + 0.00413038Tt - 0.00375299T^2 - 0.0099666 1t^2$$

Şekil 4.76'da model eşitliğinin öngördüğü sıcaklık ve süreye ilişkin ΔE* değişiminin 2D ve 3D grafikleri sunulmuştur. Elde edilen cevap yüzeyin daha önce tartışılan renk değerlerinin tam tersi olacağı öngörülmektedir. Yani bir başka deyişle daha önceki renk değerlerinin en yüksek olduğu koşullarda ΔE* değeri en düşük veya bu durumunun tam tersi söz konusudur. Ayrıca ısıtma koşulları için ΔE* cevap yüzeyinin TMA ve siyah havuçta en baskın antosiyanin bileşen olan S3KG cevap yüzeyleri neredeyse aynı olması ayrıca dikkat çekicidir. Bir başka ifade ile ΔE* değerinin en yüksek belirlendiği koşullarda antosiyanin bileşenler de en yüksek belirlenmiştir. ΔE* ekstraktların L*, a* ve b* değerleri kullanılarak hesaplanan toplam renk değişimidir. Isıtma koşulları için ekstraktların antosiyanin geri kazanımı arttıkça ΔE* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Ekstraktların ΔE* değeri sıcaklığın sabit sürenin artan veya sürenin sabit sıcaklığın artan olduğu koşullarda belirli bir doyma noktasına kadar aşamalı artacağını model öngörmektedir. Bu doyma noktasının sıcaklık ve süre ilişkisi ~75 ^{o}C ve ~20 dakika olduğu model grafiklerinden anlaşılmaktadır. Son olarak daha önceki renk değerlerinde olduğu gibi sabit bir ΔE* cevabı elde etmek için de süre ve sıcaklık arasında eliptik koordinatlara sahip fonksiyonel ilişki vardır.



Şekil 4.76. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) ΔE* değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.18. Isıtma uygulamalarının RY değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların RY değerleri Çizelge 4.268'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 10.33-16.84 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.268. Farklı ısıtma koşullarının RY üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**RY**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.03±0.11
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	13.46±0.14
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	14.23±0.28
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	16.14±0.18
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.56±0.31
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	14.59±0.17
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	15.31±0.68
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	13.60±0.19
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	14.60±0.29
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	10.33±0.07
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	14.74±0.22
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	16.28±0.33
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.67±0.60
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	15.26±0.28
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	12.67±0.26
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	16.84±0.12
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.59±0.15
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	13.70±0.31
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	15.78±0.06
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	15.27±0.07
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	12.44±0.18

Siyah havuç posasına ısıtma koşullarına ilişkin deneme desenleri uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların en düşük RY değeri Deneme-10

(30.0 ^{o}C ve15.0 dakika) için belirlenmişken en yüksek RY değeri Deneme-16 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) için elde edilmiştir. Farklı ısıtma koşulların RY değerleri matematiksel modeller için test edilmiş ve bulgular Çizelge 4.269'da verilmiştir. İkinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9290, 0.9053 ve 0.8421 olarak hesaplanmıştır. Aynı modelin uyum eksikliği test sonucu ise p=0.1764 ile önemsiz tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular ışığında RY değerlerinin modellenmesinde ikinci dereceden matematiksel modelin kullanılmasına karar verilmiştir.

.

Çizelge 4.269. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	1.05	0.5705	0.5227	0.3323	30.76	
2FI	1.08	0.5724	0.4969	0.3210	31.28	
İkinci dereceden	0.47	0.9290	0.9053	0.8421	7.27	*Önerilen*
Kübik	0.50	0.9298	0.8921	0.0125	45.49	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	17.59	6	2.93	15.98	< 0.0001	
2FI	17.50	5	3.50	19.08	< 0.0001	
İkinci Dereceden	1.07	3	0.36	1.94	0.1764	*Önerilen*
Kübik	1.03	1	1.03	5.62	0.0354	
Saf Hata	2.20	12	0.18			

Isıtılmış siyah havuç posası RY değerlerini modellemede kullanılacak ikinci dereceden matematiksel model ile terimlerinin istatistiki çıktıları Çizelge 4.270'te verilmiştir. Modelin RY değerlerini ifade etmede oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir (p<<0.01). Ayrıca ikinci dereceden modelin karşılıklı etkileşim terimi olan *Tt* ve ikinci dereceden süre terimi olan t^2 terimleri hariç diğer sıcaklık ve süre parametrelerine ilişkin terimlerin önemli olduğu belirlenmiştir (p<0.1). Bu

sebepten ötürü *p*-değeri en büyük olan terimden başlayarak terim azaltma işlemi modele uygulanıp tekrar istatistiki analiz gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.270. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	42.80	5	8.56	39.25	< 0.0001	*Önemli*
T	16.67	1	16.67	76.44	< 0.0001	
t	9.61	1	9.61	44.08	< 0.0001	
Tt	0.089	1	0.089	0.41	0.5329	
T^2	16.18	1	16.18	74.20	< 0.0001	
t^2	0.35	1	0.35	1.63	0.2217	
Kalıntı	3.27	15	0.22			
Uyum Eksikliği	1.07	3	0.36	1.94	0.1764	*Önemsiz*
Saf Hata	2.20	12	0.18			
Düzeltilmiş Toplam	46.07	20				

Tt terimini ikinci dereceden modelden kaldırılmasıyla elde edilen model performans çıktıları Çizelge 4.271'de verilmiştir. Terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9271, 0.9088 ve 0.8560 olarak hesaplanmıştır. İndirgenmiş yeni modelin R^2 değeri hariç diğerlerinin arttığı belirlenmiştir. R^2 değerindeki azalış her ne kadar çok az olsa da makul karşılanmaktadır. Çünkü modele terim eklendikçe R^2 değeri artma eğilimindedir. Önemli olan *düzeltilmiş*-R^2 değerinin de artmasıdır. RY modelinde *Tt* terimi kaldırıldığında *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değeri artmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.2427 ile önemsiz tespit edilmiştir. Bir başka deyişle uyum eksikliği testinin *p*-değeri artmıştır. Fakat durum t^2 terimi için aynı yönde değildir. t^2 teriminin modelden kaldırılmasıyla oluşan yeni modelin

düzeltilmiş-R^2 ve uyum eksikliği değerleri azalarak sırasıyla; 0.9051 ve 0.2210 olarak hesaplanmıştır. Bu koşullar altında RY değerlerine ilişkin ikinci dereceden matematiksel modelden sadece *Tt* teriminin kaldırılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.271. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının RY değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

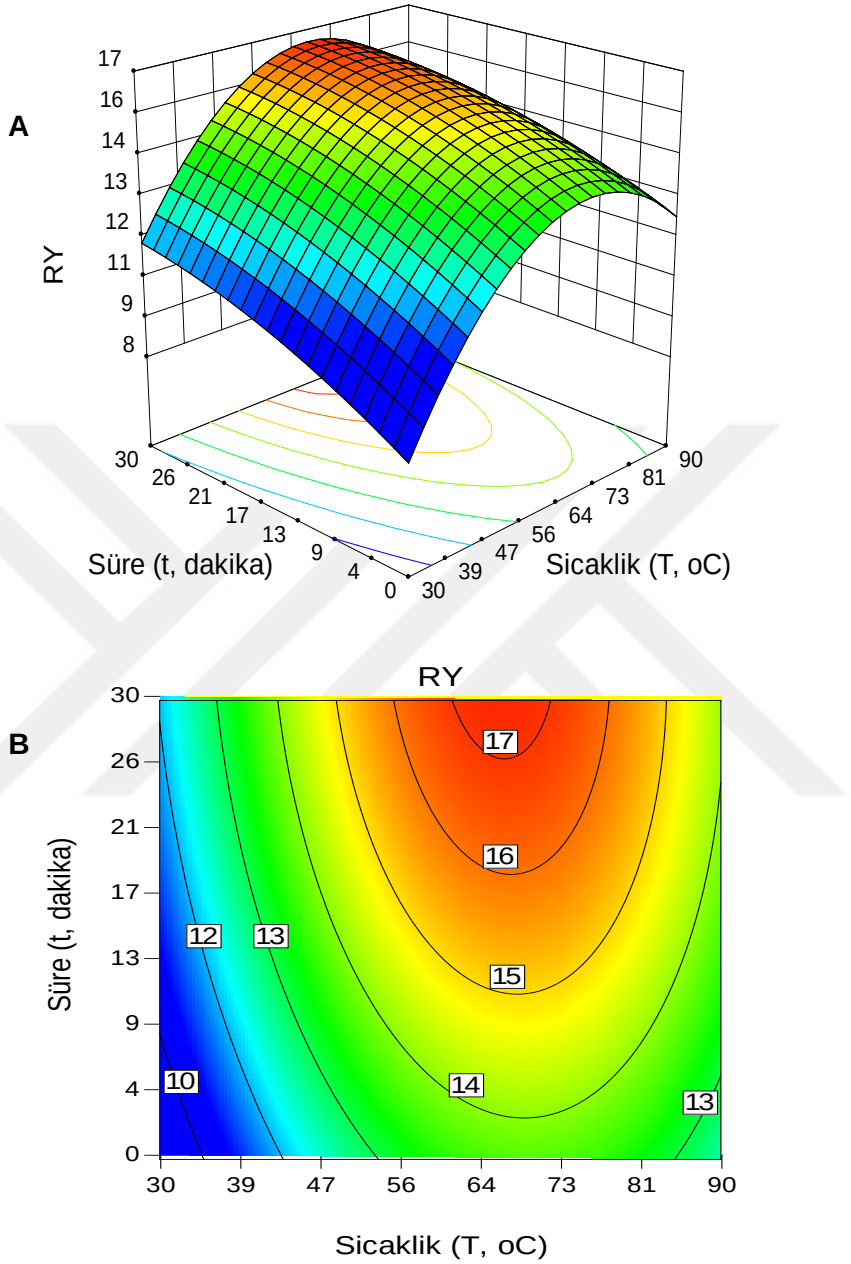
Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	42.71	4	10.68	50.85	< 0.0001	*Önemli*
T	16.67	1	16.67	79.38	< 0.0001	
t	9.61	1	9.61	45.78	< 0.0001	
T^2	16.18	1	16.18	77.06	< 0.0001	
t^2	0.35	1	0.35	1.69	0.2122	
Kalıntı	3.36	16	0.21			
Uyum Eksikliği	1.16	4	0.29	1.58	0.2427	*Önemsiz*
Saf Hata	2.20	12	0.18			
Düzeltilmiş Toplam	46.07	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	-2.99	1	1.58	-6.34	0.36
T	0.50	1	0.051	0.39	0.61
t	0.15	1	0.052	0.043	0.26
T^2	-3.692*E-3*	1	4.206*E-4*	-4.584*E-3*	-2.800*E-3*
t^2	-2.186*E-3*	1	1.682*E-3*	-5.752*E-3*	1.380*E-3*

Ekstraktların RY değerleri için belirlenen terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin eşitliğinin yazılması için hesaplanan terim katsayıları Çizelge 4.271'de verilmiştir. Sonuç olarak RY ve ısıtma parametreleri arasındaki ilişkiyi tanımlayan nihai eşitlik aşağıdaki gibi olur:

$$RY = -2.9866 + 0.50126T + 0.154t - 0.00369198T^2 - 0.00218598t^2$$

RY model eşitliği kullanılarak oluşturulan 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.77'de sunulmuştur. RY antosiyanin konsantrasyonu doğrudan ilişkili olan bir kalite parametresidir. Antosiyanin bileşenlerin parçalanma ölçütlerinin hesaplanmasında RY değeri kullanılmaktadır. Bu nedenle uygulanan işlem koşullarının antosiyaninler üzerine etkisinin araştırılmasında önemli bir başvuru kriteridir. Beklenildiği gibi sıcaklığın ve sürenin düşük olduğu koşullarda RY değerleri de düşüktür. Fakat sıcaklığın ve sürenin artışına bağlı olarak belir bir doyma noktasına kadar aşamalı RY artışı model tarafından öngörülmektedir. En yüksek RY değerleri ısıtma sıcaklığının 55-70 ^{o}C ve sürenin 20-30 dakika arasında olduğu koşullarda elde edileceği anlaşılmaktadır. RY değerlerinin ~70 ^{o}C üzerindeki ısıtma koşullarda aşamalı azalışa geçeceği model grafiklerinden görülebilmektedir.



Şekil 4.77. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) RY değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.19. Isıtma uygulamalarının PR üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PR değerleri Çizelge 4.272'de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 1.13-2.31 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.272. Farklı ısıtma koşullarının PR üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PR**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.72±0.04
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	1.40±0.06
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.52±0.03
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	2.05±0.03
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.73±0.04
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.73±0.03
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.84±0.02
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	2.10±0.03
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.65±0.03
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	1.13±0.02
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	1.62±0.04
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	2.23±0.04
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.78±0.06
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	1.80±0.02
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.23±0.06
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	2.31±0.04
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.77±0.02
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.37±0.06
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	2.27±0.04
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	1.68±0.03
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	1.27±0.06

PR değeri en düşük Deneme-10 (30.0 ^{o}C ve 15 dakika) koşullarında işlem gören siyah havuç posası ekstraktı için tespit edilmişken, en yüksek değer Deneme-

16 (76.1 ^{o}C ve 23.1 dakika) koşullarında işlem görmüş ekstrakta belirlenmiştir. Isıtma tekniği için kurgulanan deneme desenlerine göre işlem görmüş siyah havuç ekstraktlarının deneysel PR değerleri matematik model analizine tabi tutulduğunda farklı modellerden elde edilen istatistik sonuçları Çizelge 4.273'te verilmiştir. Analiz edilen modellerden lineer, 2FI ve ikinci dereceden matematiksel modellerin yüksek korelasyon katsayılarına sahip oldukları belirlenmiştir. Lineer modelin uyum eksikliği test sonucunun önemli tespit edilmesi elenmesine sebep olmuştur. Bu koşullar altında 2FI ve ikinci dereceden matematiksel model arasında bir seçim yapılmalıdır. 2FI modelinin *tahmini-*R^2 değerinin ikinci dereceden modele göre daha yüksek olması ve tahmini kalıntı hata kareleri toplamı (TKHT) değerinin 2FI matematik modelinde en düşük olması sebebiyle *Design-Expert* tarafından önerilmiştir. Fakat aradaki fark çok büyük olmadığı için ikinci dereceden matematiksel modelin de PR değerlerini temsil edebilir. Bu nedenle her iki model detaylı istatistiki analize tabi tutulmuştur. Sonuç olarak ikinci dereceden matematiksel modelin bir önemsiz terimi kaldırıldığında modelin performans çıktıları ve özellikle uyum eksikliği testinin *p*-değeri önemli düzeyde gelişmektedir. Bu bulgular ışığında PR modelinin oluşturulmasında ikinci dereceden matematik modelinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.273. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.072	0.9595	0.9550	0.9408	0.13	
2FI	0.064	0.9694	0.9640	0.9500	0.11	*Önerilen*
İkinci dereceden	0.058	0.9778	0.9704	0.9491	0.12	
Kübik	0.058	0.9810	0.9708	0.8299	0.39	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	0.057	6	9.476*E-3*	3.23	0.0399	
2FI	0.034	5	6.864*E-3*	2.34	0.1060	*Önerilen*
İkinci Dereceden	0.015	3	5.093*E-3*	1.73	0.2131	
Kübik	8.002*E-3*	1	8.002*E-3*	2.72	0.1247	
Saf Hata	0.035	12	2.937*E-3*			

Farklı sıcaklık ve süre değerlerinin PR üzerine etkisini açıklayan ikinci dereceden matematik modelin ve terimlerinin istatistiki bulguları Çizelge 4.274'te verilmiştir. İkinci dereceden matematik modelin yüksek düzeyde önemli olduğu belirlenmiştir ($p<<0.01$). Ayrıca model terimlerinden t^2 hariç diğer tüm terimlerin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.1$). t^2 teriminin modelden kaldırılıp model performansı üzerine etkisi test edilmelidir.

Çizelge 4.274. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.22	5	0.44	132.12	< 0.0001	*Önemli*
T	1.51	1	1.51	449.59	< 0.0001	
t	0.67	1	0.67	198.67	< 0.0001	
Tt	0.023	1	0.023	6.69	0.0206	
T^2	0.018	1	0.018	5.20	0.0376	
t^2	5.414*E-6*	1	5.414*E-6*	1.607*E-3*	0.9685	
Kalıntı	0.051	15	3.368*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.015	3	5.093*E-3*	1.73	0.2131	*Önemsiz*
Saf Hata	0.035	12	2.937*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	2.28	20				

Önemsiz t^2 terimin modelden kaldırılması ile elde edilen terimi azaltılmış ikinci dereceden matematiksel modelin istatistiki çıktıları Çizelge 4.275'te verilmiştir. Terimin kaldırılması ile modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla 0.9778, 0.9722 ve 0.9558 olarak hesaplanmıştır. Model için bir diğer gelişme ise uyum eksikliği testinin *p*-değeri için olmuştur. Uyum eksikliği test sonucu p=0.3241 ile önemsiz tespit edilmiştir. Böylece başta önerilen 2FI matematik modelinin performans çıktılarından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

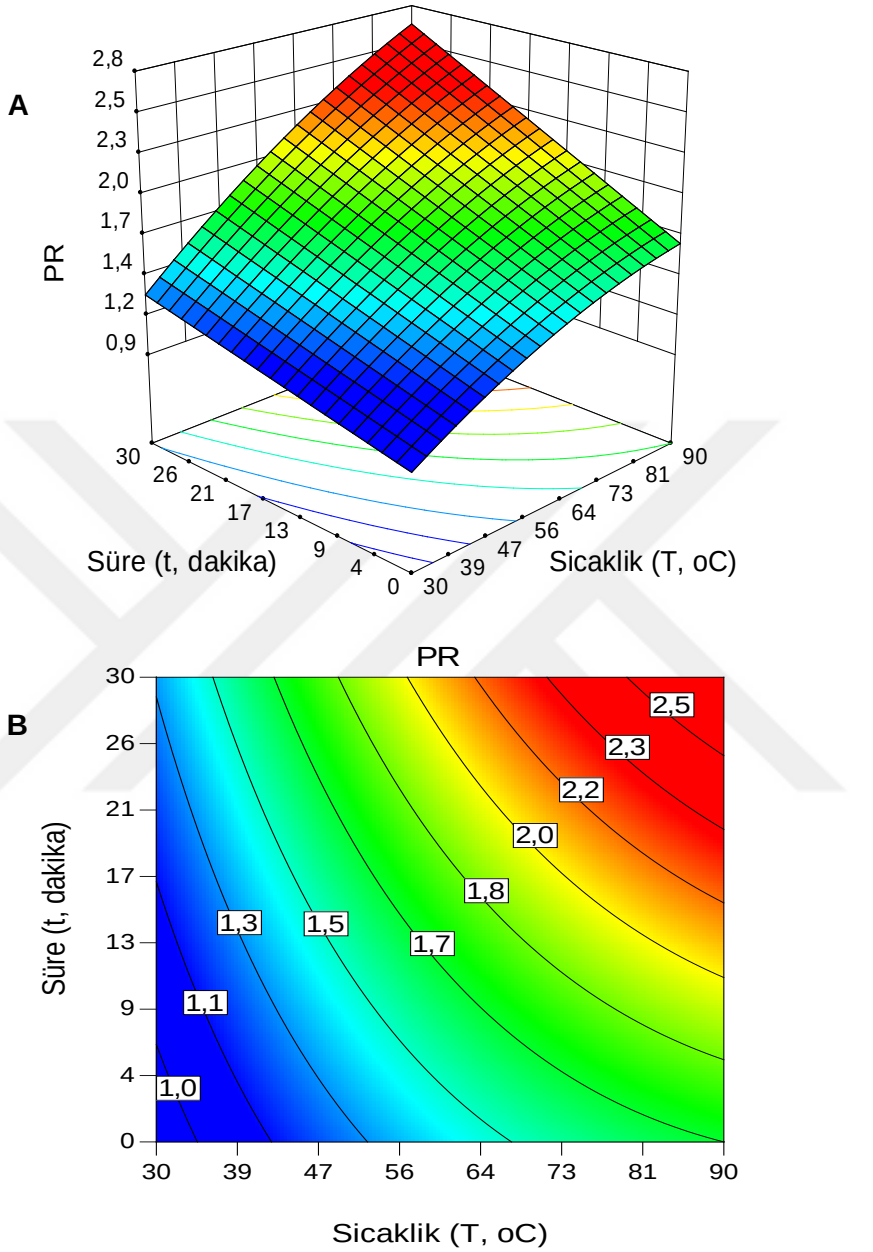
Çizelge 4.275. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PR değerleri için terimi azaltılmış ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

Terimi Azaltılmış İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	2.22	4	0.56	176.14	< 0.0001	*Önemli*
T	1.51	1	1.51	479.51	< 0.0001	
t	0.67	1	0.67	211.90	< 0.0001	
Tt	0.023	1	0.023	7.14	0.0167	
T^2	0.019	1	0.019	6.03	0.0259	
Kalıntı	0.051	16	3.158*E-3*			
Uyum Eksikliği	0.015	4	3.821*E-3*	1.30	0.3241	*Önemsiz*
Saf Hata	0.035	12	2.937*E-3*			
Düzeltilmiş Toplam	2.28	20				
Model Eşitliği						
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**	
Sabit	0.21	1	0.21	-0.23	0.65	
T	0.027	1	6.302*E-3*	0.014	0.041	
t	3.313*E-3*	1	7.662*E-3*	-0.013	0.020	
Tt	3.336*E-4*	1	1.249*E-4*	6.889*E-5*	5.983*E-4*	
T^2	-1.220*E-4*	1	4.970*E-5*	-2.274*E-4*	-1.666*E-5*	

PR'nin T ve t ile değişimini tanımlayan matematiksel eşitliğin yazılabilmesi için, modeli oluşturan her bir terimin katsayısının hesaplanması gerekmektedir. PR modelinin önemli terimleri için bu hesap yapıldığında belirlenen terim katsayıları Çizelge 4.275'te verilmiştir. Böylece, farklı sıcaklık ve süreye karşılık gelen PR değerlerinin fonksiyonu aşağıdaki gibi olacaktır:

$$PR = 0.21036 + 0.027185T + 0.00331252t + 0.00033361Tt - 0.000122021T^2$$

PR model eşitliğinin öngördüğü sıcaklık ve sürenin PR üzerine etkisini betimleyen 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.78'de sunulmuştur. Model grafiklerinden de anlaşılacağı üzere sıcaklığın sabit sürenin artan veya sürenin sabit sıcaklığın artan olduğu koşullarda PR değerinin de artacağı anlaşılmaktadır. PR değeri ekstraktlarının antosiyaninleri renksiz hale getirildikten sonra esmer renkli bileşenlerin spektrofotometrik analizine dayalı bir parametredir. Yüksek PR değeri antosiyaninlerin ve diğer bileşenlerinin parçalanması sonucu oluşan yüksek esmer renkli bileşenlere işaret etmektedir. Model grafikleri şiddetli sıcaklık ve sürede bu esmer renkli bileşenlerin arttığını işaret etmektedir. En yüksek PR değeri sıcaklığın 75-90 ^{o}C ve sürenin 20-30 dakika olduğu aralıkta elde edilirken en düşük PR değeri 30-40 ^{o}C sıcaklık ve 0-15 dakika süre aralığında elde edileceği model eşitliği öngörmektedir. Sonuç olarak antosiyanince zengin ürünlerde şiddetli ısıtma sıcaklığı ve süreye maruz kalmanın istenmeyen esmer renkli bileşenlerin artışına sebep olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.78. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) PR değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.20. Isıtma uygulamalarının PRO değeri üzerine etkisi

Siyah havuç posası karışımına uygulanan farklı sıcaklık (30-90 ^{o}C) ve süre (0.0-30 dakika) koşulları sonrası elde edilen ekstraktların PRO değerleri Çizelge 4.276'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ekstraktların sonuçları 9.68-15.45 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.276. Farklı ısıtma koşullarının PRO üzerine etkisi

Desen		***Bağımsızlar***		***Cevap***
Deneme	**Uzay Tipi**	**Sıcaklık (*T*, ^{o}C)**	**Süre (*t*, dakika)**	**PRO (%)**
1	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	11.43±0.22
2	Eksen	60.0 (0)	0.0 (-1.86)	10.44±0.14
3	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	10.66±0.20
4	Eksen	60.0 (0)	30.0 (+1.86)	12.67±0.13
5	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	11.12±0.02
6	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	11.89±0.11
7	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	12.01±0.28
8	Eksen	90.0 (+1.86)	15.0 (0)	15.45±0.25
9	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	11.28±0.28
10	Eksen	30.0 (-1.86)	15.0 (0)	10.89±0.39
11	Faktöriyel	43.9 (-1)	23.1 (+1)	11.02±0.25
12	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	13.73±0.28
13	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	11.36±0.12
14	Faktöriyel	76.1 (+1)	6.9 (-1)	11.80±0.10
15	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	9.68±0.30
16	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	13.70±0.19
17	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	11.35±0.10
18	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	9.98±0.36
19	Faktöriyel	76.1 (+1)	23.1 (+1)	14.42±0.32
20	Merkez	60.0 (0)	15.0 (0)	10.97±0.26
21	Faktöriyel	43.9 (-1)	6.9 (-1)	10.23±0.20

Deneme desenlerinden elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere en düşük PRO değeri Deneme-15 (43.9 ^{o}C ve 6.9 dakika)) için belirlenmişken, en yüksek

PRO değeri Deneme-14 (90.0 ^{o}C ve 15 dakika) için tespit edilmiştir. Isıtma koşullarına göre PRO değerlerinin nasıl değiştiğini öngörmede kullanılacak modelin belirlenmesi için deneme desenlerine ilişkin PRO sonuçları farklı modeller için test edilmiştir. Matematiksel modellere ilişkin istatistiki bulgular Çizelge 4.277'de verilmiştir. Sonuçlara göre ikinci dereceden matematiksel modelin en iyi performans çıktılarını sahip olduğu anlaşılmaktadır. İkinci dereceden modelin R^2, *düzeltilmiş*-R^2 ve *tahmini*-R^2 değerleri sırasıyla; 0.9745, 0,9660 ve 0.9438 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca uyum eksikliği test sonucu p=0.2808 değeri ile önemsiz belirlenmiştir. İkinci dereceden matematiksel denklemin sahip olduğu bu değerlerden ötürü PRO modelleme çalışması için kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.277. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerlerine ilişkin model istatistik özetleri ile uyum eksikliği test sonuçları

Model İstatistik Özeti						
Model	**Standart Sapma**	**R^2**	**Düzeltilmiş R^2**	**Tahmini R^2**	**TKHKT**	**Yorum**
Lineer	0.63	0.8411	0.8235	0.7581	10.89	
2FI	0.61	0.8587	0.8337	0.7773	10.03	
İkinci dereceden	0.28	0.9745	0.9660	0.9438	2.53	*Önerilen*
Kübik	0.28	0.9772	0.9650	0.8043	8.81	
Uyum Eksikliği Testi						
Source	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Lineer	6.31	6	1.05	14.91	< 0.0001	
2FI	5.52	5	1.10	15.66	< 0.0001	
İkinci Dereceden	0.30	3	0.10	1.44	0.2808	*Önerilen*
Kübik	0.18	1	0.18	2.55	0.1363	
Saf Hata	0.85	12	0.070			

İkinci dereceden matematiksel model ve terimlerine ilişkin istatistiki sonuçlar Çizelge 4.278'de verilmiştir. Modelin PRO değerini modellemede oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir. Modelin t^2 terimi hariç geri kala diğer tüm terimlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.1). Önemsi bir p-değerine sahip

olan t^2 terimi modelden kaldırılmış ve istatistiki değişimler belirlenmiştir. Modelin özellikle *düzeltilmiş*-R^2 değeri artacağına azalmıştır. Bu nedenle t^2 önemsiz tespit edilmesine rağmen model için önemli bir tahminleyici terimi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle ikinci dereceden matematiksel modelin tüm terimlerle PRO değerlerini tahminleyecek eşitlikte yer edinmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.278. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktlarının PRO değerleri için ikinci dereceden modele göre hesaplanmış parametrelerin istatistik çıktıları

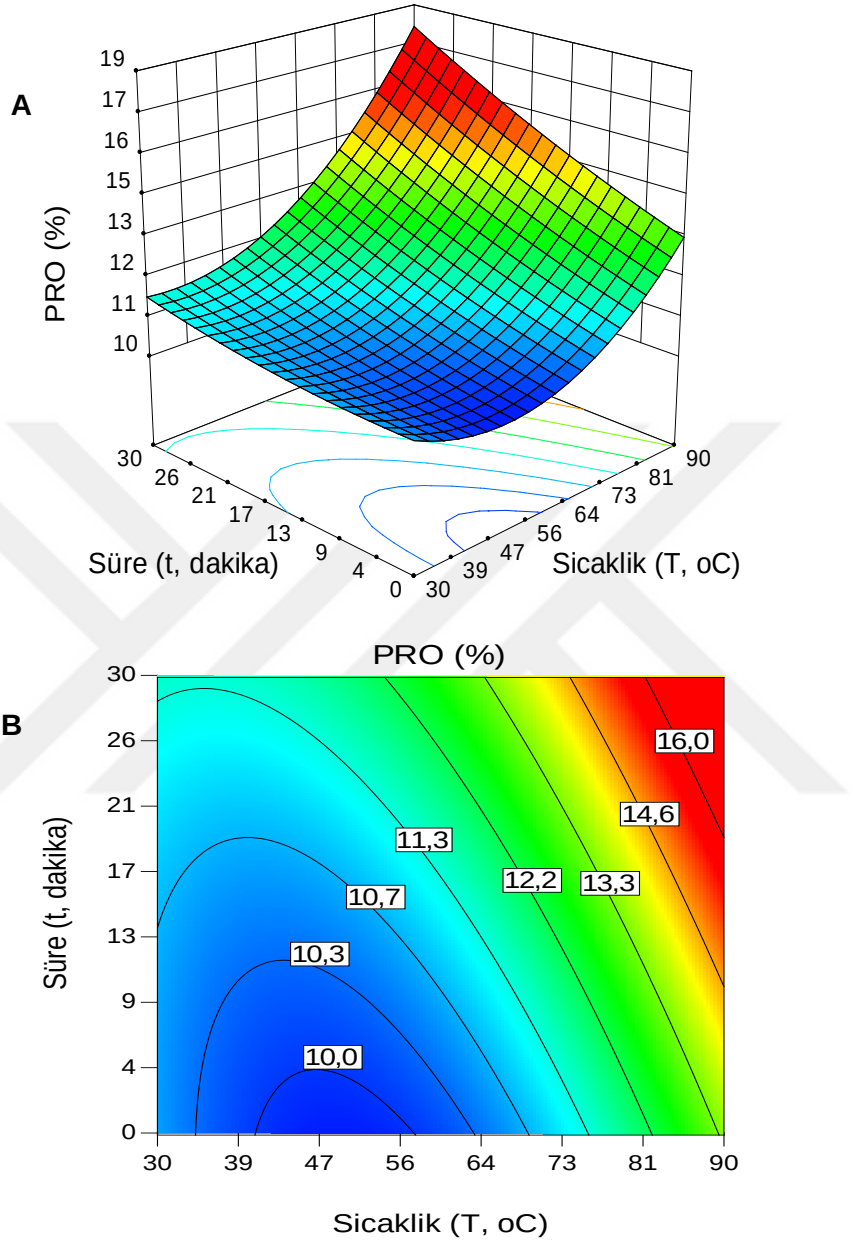
İkinci Dereceden Cevap Yüzey için ANOVA Çıktıları						
Kaynak	**Kareler Toplamı**	**SD**	**Kareler Ortalaması**	***F* Değeri**	***p* Değeri**	**Yorum**
Model	43.87	5	8.77	114.50	< 0.0001	*Önemli*
T	28.40	1	28.40	370.55	< 0.0001	
t	9.47	1	9.47	123.63	< 0.0001	
Tt	0.79	1	0.79	10.31	0.0058	
T^2	5.12	1	5.12	66.76	< 0.0001	
t^2	0.092	1	0.092	1.21	0.2893	
Kalıntı	1.15	15	0.077			
Uyum Eksikliği	0.30	3	0.10	1.44	0.2808	*Önemsiz*
Saf Hata	0.85	12	0.070			
Düzeltilmiş Toplam	45.02	20				

Model Eşitliği					
Faktör	**Katsayı**	**SD**	**Standart Hata**	**95% GA Düşük**	**95% GA Yüksek**
Sabit	14.79	1	1.10	12.44	17.14
T	-0.20	1	0.032	-0.27	-0.13
t	-0.064	1	0.049	-0.17	0.039
Tt	1.975*E-3*	1	6.152*E-4*	6.638*E-4*	3.286*E-3*
T^2	2.076*E-3*	1	2.541*E-4*	1.534*E-3*	2.618*E-3*
t^2	1.117*E-3*	1	1.016*E-3*	-1.050*E-3*	3.283*E-3*

PRO için belirlenen ikinci dereceden matematiksel modelin terimleri için katsayı hesabı yapılmış ve Çizelge 4.278'de verilmiştir. Söz konusu terim katsayıları kullanılarak ısıtma koşulları ve PRO arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki model eşitliği yazılmıştır:

$$PRO(\%) = 14.79257 - 0.20276T - 0.064208t + 0.00197494Tt + 0.00207599T^2 + 0.00111652t^2$$

PRO model eşitliğinin ısıtma koşullarına ilişkin öngördüğü cevap yüzeyin 2D ve 3D grafikleri Şekil 4.79'da sunulmuştur. Model grafiklerinden de anlaşılaccağı üzere en yüksek PRO değerleri sıcaklık ve sürenin sırasıyla, 80-90 ^{o}C ve 20-30 arasında olduğu koşullarda elde edilecektir. En düşük değerler ise 35-55 ^{o}C sıcaklık ve 0.1-5 dakika arasında seçilen ısıtma koşullarında tespit edileceği model tarafından öngörülmektedir. Sıcaklık ve sürenin birinin artan diğerinin sabit olduğu koşullarda PRO değerinin aşamalı artışa geçeceğini model eşitliği ortaya koymaktadır. Aşırı yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtmanın her ne kadar antosiyanin geri kazanımını arttırdığı bir gerçek olsada aynı koşullarda antosiyanin parçalanmasının da yüksek olduğu ve renk kalitesini etkileyebileceği anlaşılmaktadır. Taze elde edilmiş antosiyanince zengin meyve-sebze sularında PRO değer düşük tespit edilirken çeşitli işlemler ve beklemeyle birlikte bu değer yükselmektedir.



Şekil 4.79. Isıtılmış siyah havuç posası ekstraktları için sıcaklık (*T*) ve sürenin (*t*) PRO değerleri üzerine etkisinin 3D (A) ve 2D (B) grafiksel gösterimi

4.4.21. Isıtma Modellerinin Validasyonu

Isıtma koşullarından elde edilen ekstraktlar için oluşturulan matematiksel modellerin gerçek deneylerle performansları test edilmelidir. Ekstraktlara uygulan 20 özellik gerçek deneylerle elde edilen ekstraktlara uygulanmış ve modellerin tahminleme yetenekleri test edilmiştir. Validasyon çalışmasına konu olan ısıtma koşulları model aralıkları dikkate alınarak tesadüfi bir şekilde belirlenmiştir. Bunu yaparken üç farklı sıcaklık ve süre değeri kura yoluyla eşleştirilmiştir. Sonuç olarak validasyon çalışmasında kullanılacak gerçek deneye ilişkin 70 ^{o}C, 1 dakika (V1); 50 ^{o}C, 25 dakika (V2) ve son olarak 85 ^{o}C, 10 dakika (V3) koşulları elde edilmiştir.

Validasyon çalışması için belirlenen koşullar siyah havuç posası karışımına uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktların deneysel sonuçları ile validasyon çıktıları Çizelge 4.279'da verilmiştir. pH değerlerine ilişkin anlamlı bir model üretilemediğinden bu çalışmaya dahil edilememiştir. Modellerin öngördüğü tahmini ve deneysel sonuçları kullanılarak modellerin hata düzeyleri hesaplanmıştır. Toplam asitlik (TA) için % 2.44-3.55 hata düzeyi aralığında, toplam kuru madde için (TKM) % 1.87-4.68 aralığında, antosiyanin bileşenler (S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF ve S3KGGK) için % 1.38-4.58 aralığında, toplam monomerik antosiyanin (TMA) için % 2.95-4.03 aralığında, toplam fenolik (TF) için % 2.67-3.66 aralığında, antioksidan aktivite (AA) için % 2.98-5.23 aralığında, renk değerleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) için % 0.27-6.01 aralığında ve son olarak parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) için % 3.19-5.93 aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.279. Isıtma koşullarına ilişkin matematiksel modellerin validasyon çıktıları

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken		Cevap		Hata (%)
		T (°C)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
TA (%)	V1	70	1	1.21	1.17±0.01	3.55±0.91
	V2	50	25	1.17	1.22±0.03	4.33±2.00
	V3	85	10	1.24	1.25±0.05	2.44±2.15
TKM (%)	V1	70	1	1.81	1.73±0.02	4.68±1.44
	V2	50	25	1.75	1.81±0.02	3.73±0.96
	V3	85	10	1.89	1.85±0.03	1.87±1.58
S3KGG (mg/L)	V1	70	1	28.70	27.59±0.45	4.05±1.70
	V2	50	25	28.96	27.69±0.22	4.58±0.83
	V3	85	10	29.03	27.91±0.46	4.02±1.71
S3KG (mg/L)	V1	70	1	147.40	145.40±1.25	1.38±0.88
	V2	50	25	155.92	149.96±1.04	3.98±0.72
	V3	85	10	165.52	160.66±1.90	3.03±1.22
S3KGGS (mg/L)	V1	70	1	42.75	41.10±0.10	4.03±0.26
	V2	50	25	44.38	42.94±0.37	3.36±0.90
	V3	85	10	45.22	44.11±0.36	2.52±0.84
S3KGGF (mg/L)	V1	70	1	120.30	115.71±1.82	3.99±1.64
	V2	50	25	120.51	115.65±0.67	4.20±0.60
	V3	85	10	126.73	123.65±0.68	2.49±0.56
S3KGGK (mg/L)	V1	70	1	29.08	28.59±0.18	1.72±0.64
	V2	50	25	30.01	29.16±0.56	2.94±1.98
	V3	85	10	30.75	29.63±0.66	3.81±2.31
TMA (mg/L)	V1	70	1	309.43	312.32±11.87	2.95±1.98
	V2	50	25	324.98	313.67±10.52	4.03±2.94
	V3	85	10	343.23	336.07±11.80	3.65±1.27
TF (mg/L)	V1	70	1	639.56	621.63±12.07	3.09±3.07
	V2	50	25	652.29	629.41±9.89	3.66±1.60
	V3	85	10	665.02	652.75±14.97	2.67±0.96
AA (%)	V1	70	1	63.45	60.32±1.41	5.23±2.43
	V2	50	25	64.32	62.49±1.69	2.98±2.77
	V3	85	10	63.13	60.93±1.79	3.67±3.02
L*	V1	70	1	10.52	10.76±0.02	2.26±0.14
	V2	50	25	9.91	9.73±0.11	1.93±1.15
	V3	85	10	9.83	9.86±0.08	0.76±0.26

Çizelge 4.279'un devamı

Özellik	Kod	Bağımsız Değişken		Cevap		Hata (%)
		T (°C)	t (dakika)	Tahmini	Deneysel	
a*	V1	70	1	40.47	40.43±0.16	0.31±0.19
	V2	50	25	39.74	41.02±0.02	3.01±0.05
	V3	85	10	39.31	38.34±0.08	2.54±0.20
b*	V1	70	1	18.21	18.46±0.09	1.34±0.48
	V2	50	25	17.23	17.50±0.06	1.54±0.33
	V3	85	10	16.94	16.45±0.04	2.93±0.25
C*	V1	70	1	44.37	44.44±0.13	0.27±0.13
	V2	50	25	43.32	44.60±0.04	2.87±0.09
	V3	85	10	42.81	41.72±0.08	2.62±0.19
Hue*	V1	70	1	24.28	24.54±0.16	1.07±0.67
	V2	50	25	23.42	23.11±0.06	1.36±0.27
	V3	85	10	23.28	23.23±0.05	0.22±0.23
ΔE*	V1	70	1	11.37	11.09±0.08	2.51±0.73
	V2	50	25	12.72	12.03±0.09	5.76±0.84
	V3	85	10	13.20	14.04±0.09	6.01±0.58
RY	V1	70	1	14.16	13.50±0.78	5.93±4.86
	V2	50	25	15.33	14.74±0.40	4.03±2.81
	V3	85	10	14.27	14.96±0.16	4.65±1.02
PR	V1	70	1	1.54	1.53±0.10	4.90±2.77
	V2	50	25	1.76	1.74±0.10	3.99±3.09
	V3	85	10	1.96	1.94±0.08	3.19±1.78
PRO (%)	V1	70	1	10.85	11.33±0.07	4.23±0.63
	V2	50	25	11.41	11.79±0.47	4.10±2.29
	V3	85	10	13.71	12.99±0.49	5.65±3.88

Tüm modellerin validasyon bulguları değerlendirildiğinde modellerin hata düzeyleri % 0.27-6.01 aralığında değişim göstermiştir. Bir matematiksel modelin kabul edilebilmesi için hata düzeyinin en çok %10 olması gerektiği daha önce ifade edilmişti. Siyah havuç posası ekstraktları için oluşturulan matematiksel modellerin hata düzeyleri %10 altında değerler almıştır. Bu durumda üretilen modellerin

validasyon testinden geçtiğini ve ayrıca tahminleme ve optimizasyon çalışmasında kullanılmalarında yüksek doğruluğa sahip sonuçlar elde edileceği tespit edilmiştir.

4.4.22. Isıtma Koşullarının Optimizasyonu

Isıtma koşullarına ilişkin modelleme çalışmaları ve elde edilen modellerin validasyonu sonrasında ısıtma koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilebilir. Optimizasyon için ilk olarak ısıtma koşullarının hedefleri oluşturulup ona göre çözüme geçilmelidir.

Isıtma koşullarının optimizasyonu için bağımsız ve bağımlı değişkenler için öngörülen hedefler Çizelge 4.280'de sıralanmıştır. Bağımsız değişkenler olan sıcaklık ve sürenin için herhangi özel bir koşul konmamış ve deneme desenleri oluşturulurken belirlenen aralıklar arasında bir değere sahip olmalarında herhangi bir sakınca görülmemiştir. TA'nın yüksek veya düşük olmasının ekstraktların kalitesinde olumsuz bir durum yaratacağı öngörülmediğinden herhangi bir değer alabileceğine karar verilmiştir. TKM değerleri sıcaklık ve süre artışıyla görece daha yüksek değerler almıştır. TKM'nin de yüksek ve düşük olmasının ekstraktlar üzerindeki etkisine ilişkin somut bilgiler olmadığından herhangi bir değer almasında sakınca görülmemiştir.

Çalışmanın en önemli amaçlarından olan siyah havuç posası antosiyaninlerinin en yüksek düzeyde geri kazanımını tanımlayacak olan optimizasyon hedefleri için ise S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF, S3KGGK ve TMA'nın en yüksek olarak tanımlanmasına karar verilmiştir. Bunun yanı sıra siyah havuçta bulunan renksiz ve renkli fenoliklerin (antosiyaninler) ölçüsü olan TF değerinin ve TF içeriği ile doğru orantılı AA değerinin de ekstraktlarda en yüksek düzeyde tutulması hedef olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.280. Isıtma koşullarının optimizasyonu için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin hedefleri

Değişken Tipi	Değişken	Hedef
Bağımsız	Sıcaklık (T, ^{o}C)	Aralıkta bir değer ($30 \leq T \leq 90$)
	Süre (t, dakika)	Aralıkta bir değer ($0 \leq t \leq 30$)
Bağımlı	TA (g/L)	Herhangi bir değer
	TKM (%)	Herhangi bir değer
	S3KGG (mg/L)	En yüksek
	S3KG (mg/L)	En yüksek
	S3KGGS (mg/L)	En yüksek
	S3KGGF (mg/L)	En yüksek
	S3KGGK (mg/L)	En yüksek
	TMA (mg/L)	En yüksek
	TF (mg/L)	En yüksek
	AA (%)	En yüksek
	L*	Herhangi bir değer
	a*	Herhangi bir değer
	b*	Herhangi bir değer
	C*	Herhangi bir değer
	Hue*	Herhangi bir değer
	ΔE*	Herhangi bir değer
	RY	En yüksek
	PR	En düşük
	PRO (%)	En düşük

Renk değerlerinin (ΔE* hariç) ısıtma koşullarında antosiyaninlerin verimliliği arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Bu aralarındaki ters ilişki neredeyse aynı fonksiyonel ilişki gerçekleştiği tespit edilmiştir. Aynı durum ΔE* renk parametresi için doğru orantılı ilişki için geçerlidir. Böylece antosiyaninlerin analizinin zor ve maliyetli olduğu koşullarda renk değerleri ve antosiyanin içeriği arasında ilişkiyi

tanımlayan denklemler kullanılarak zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanabilir. Bu denklemleri üretmek için çalışma kapsamında elde edilen renk ve antosiyanin modelleri kullanılabilir. Renk modellerinin bu faydası bir yana optimizasyon çalışması için özel bir hedefleri konmamış olup herhangi bir değer almalarında sakınca görülmemiştir.

Parçalanma ölçütlerinden RY antosiyaninlerin varlığı ile ilişkili olduğundan en yüksek, PR ve PRO antosiyaninlerin parçalanması ilişkili olduğundan en düşük değerler almasını sağlayacak optimizasyon hedefleri tanımlanmıştır.

Isıtma koşulları için belirlenen hedefler doğrultusunda optimizasyon problemi çözüldüğünde elde edilen çözümler istenebilirliği en yüksek olanlar için sıralandığında. İlk on çözümün birbirine çok yakın ısıtma koşullarını tanımladığı tespit edilmiştir. Hedefleri karşılayan optimum ısıtma koşulları 64.2 ^{o}C ve 21.2 dakika olarak hesaplanmıştır. Bir başka deyişle tespit edilen bu ısıtma koşulları siyah havuç posasına uygulanırsa optimizasyon hedeflerini en iyi şekilde karşılayan ekstraktlar elde edilecektir. Optimum ısıtma koşulları için (64.2 ^{o}C ve 21.2 dakika) istenebilirlik değeri 0.656 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.281'de kontrol örneği ile optimum koşullar için modellerin öngördüğü değerlerin karşılaştırması yapılmış ve değişim % olarak verilmiştir. Kontrol örneğinin ekstraktları, siyah havuç posası karışımı oda sıcaklığında hazırlandıktan sonra karışım santrifüjlenerek elde edilmiştir. Isıtma koşullarının bağımsız değişkenleri sıcaklık ve süre olduğundan karşılaştırma sırasında bu husus kontrol örneklerinin toplanması sırasında dikkate alınmalıdır. Bu nedenle kontrol örnekleri için oda koşullarındaki sıcaklıkta üretilen posa karışımından bekletilmeden örnek alınmasına karar verilmiştir. Böylece hem sıcaklık hem de süre etkisi kontrol örneği için elemine edilmiş olacaktır.

Çizelge 4.281. Isıtma uygulamasının optimum koşullarına ilişkin sonuçların kontrol değerleri ile karşılaştırılması

Bağımlı Değişken	Kontrol	Optimum*	Değişim (%)
TA (g/L)	0.97±0.01	1.19	+22.77±1.73
TKM (%)	1.29±0.03	1.78	+38.13±3.18
S3KGG (mg/L)	16.94±0.22	30.25	+82.21±2.68
S3KG (mg/L)	64.95±1.00	177.47	+178.94±4.94
S3KGGS (mg/L)	31.85±0.40	45.43	+44.51±2.01
S3KGGF (mg/L)	85.02±0.94	124.50	+48.50±1.82
S3KGGK (mg/L)	21.74±0.47	30.87	+42.18±3.14
TMA (mg/L)	208.46±9.59	362.81	+75.76±8.69
TF (mg/L)	440.92±18.12	660.42	+50.28±6.21
AA (%)	71.52±3.20	61.70	-13.21±4.42
L*	15.62±0.04	9.01	-39.95±0.15
a*	45.88±0.06	38.38	-15.81±0.11
b*	26.80±0.09	15.50	-40.25±0.21
C*	53.13±0.01	41.39	-21.09±0.01
Hue*	30.29±0.12	22.02	-25.72±0.30
ΔE*	--	15.09	--
RY	10.86±0.27	16.26	+54.93±4.75
PR	1.24±0.04	1.98	+65.09±7.07
PRO (%)	10.52±0.35	12.16	+15.67±3.81

*Isıtma için elde edilen optimum koşullara göre (64.2 oC ve 21.2 dakika) hesaplanmıştır. Bu koşullar için istenebilirlik değeri 0.652'dir. % değişim kontrol örneğine göre hesaplanmıştır.

Isıtma koşullarının optimum düzeyde uygulanması ile TA, TKM, S3KGG, S3KG, S3KGGS, S3KGGF, S3KGGK, TMA, TF ve parçalanma ölçütleri (RY, PR ve PRO) pozitif anlamda değişim gösterirken renk değerleri (L*, a*, b*, C*, Hue* ve ΔE*) negatif anlamda değişim göstermiştir. TA değerlerinin kontrole göre % 22.77 ve TKM değerlerinin % 38.13 düzeyinde artacağı belirlenmiştir. Antosiyanin bileşenler için ısıtma koşullarında elde edilen verimlilik % 42.18-178.94 arasında

değişim göstererek en yüksek verimliliğin % 178.94 ile S3KG için elde edileceği tespit edilmiştir. TMA ve TF için verimlilik değerleri sırasıyla, % 75.76 ve % 50.28 olarak hesaplanmıştır. Ekstraktlar için bir diğer önemli kalite kriteri olan AA değeri için kontrol örneğine göre % 13.21 düzeyinde azalma gerçekleşecektir. Benzer durum renk parametrelerinin renk değerleri için de söz konusudur. Renk değerlerinin kontrole göre % 15.81-40.25 arasında azalacağı ve en yüksek azalışın % 40.25 ile b* değeri için gerçekleşeceği belirlenmiştir. Parçalanma ölçütlerinin değişimine bakıldığında ise değişim aralığının % 15.67-65.09 arasında artış şeklinde olacağı tespit edilmiştir.

Bitki hücresinin zarı ve sitoplazmik zarlar çoğu zaman glikozillenmiş lipidler ve proteinler içerirler. Lipid ve proteinler sıcaklık gibi çevresel etmenlerden etkilenmektedir. Sıcaklık normal limitlerin (genellikle >45 ^{o}C) üstüne çıktığında çift katmanlı fosfolipid tabakası ile proteinler yapısal değişime uğramaktadır. Bu değişimlerden biri olan hücre zarı lipidlerinin faz ayrışması, madde taşıma proseslerinden sorumlu yarı geçirgen mekanizmasının çökmesine sebep olmaktadır (Quin, 1988). Sıcaklık fenolik maddelerin çözünürlüğü ve difüzyon katsayısını arttırması sebebi ile ekstraksiyonda oldukça önemli rol almaktadır (Cacace ve Mazza, 2003; Lou ve ark, 1997). Sıcaklık arttıkça difüzyon hızı veya bir başka ifadeyle moleküllerin hareketi artmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıkta ortamın kinetik enerjisinin artması ile ilişkilidir. Artan kinetik enerji hücre zarı moleküllerinde bulunan atomların daha çok titreyerek proteinlerin yapmış olduğu iyonik ve hidrojen bağlarının kopmasına sebep olur. Aynı şekilde hücre zarının sahip olduğu fosfolipid molekülleri de hareket ettiğinden hücre içi materyaller hücre zarından dışarı kolayca sızabilmektedir. Sonuç olarak protein ve hücre zarı sisteminin üç boyutlu yapısı bozulmaktadır. Sıcaklığın daha da arttığı koşullarda yarı geçirgenlik sisteminden sorumlu proteinler denatüre olmakta ve hücre zarında kütle transferini hızlandıracak delik ve gözenekler oluşmaktadır. Türker ve Erdoğdu (2006) siyah havuç dilimleri için farklı sıcaklık ve pH

değerlerindeki antosiyaninlerin difüzyon katsayılarını deterministik modeller ile ortaya koymuşlardır. Difüzyon katsayısının sıcaklık ve dinamik viskozite ile orantılı olduğunu ($D \sim T/\eta$) bildirmişlerdir. Bir başka deyişle sıcaklığın yüksek, dinamik viskozitenin düşük olduğu koşullarda yüksek difüzyon katsayısının elde edileceğini göstermişlerdir. Fakat antosiyaninler için difüzyon katsayısının her sıcaklık artışına aynı oranda karşılık vermeyeceğini, bir başka ifade ile antosiyaninler yüksek sıcaklığa duyarlı olduklarından parçalanacağını ve sonuç itibari ile belirli bir sıcaklığa kadar antosiyaninlerin difüzyon katsasayısının iyileştirilebileceğini raporlamışlardır. Siyah havuç antosiyaninlerin difüzyon katsayısını belirlemek için 25-50 ^{o}C ve 2-4 pH aralığını kullanmışlardır. Çalışılan sıcaklık ve pH aralığının bulgularına göre antosiyaninlerin difüzyon katsayısının sıcaklıkla doğru, pH ile ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Düşük pH'larda antosiyaninler daha kararlı oldukları için daha yüksek antosiyanin geri kazanımlı ekstraktlar elde ettiklerini aktarmışlardır. Sonuç olarak endüstriyel uygulamalar için yüksek sıcaklık, düşük pH değeri ve kısa süreli ekstraksiyon koşullarında antosiyanin geri kazanımını önermişlerdir. Sunulan tez çalışmasında siyah havuç posası için, benzer şekilde en baskın antosiyanin bileşen olan S3KG ile TMA geri kazanımının ~75 ^{o}C ve ~20 dakikaya kadar artacağı daha sonrasında ise azalmaların gerçekleşeceği belirlenmiştir. Siyah havuç posasının ısıtma koşullarının optimizasyon çalışması neticesinde ılımlı ısıtma koşulları hesaplanmıştır. Bu koşullar 64.2 ^{o}C ve 21.2 dakika şeklinde olmuştur.

Khanal ve ark. (2010) farklı sıcaklık ve sürenin (40-125 ^{o}C ve 8-72 saat) yaban mersini ve üzüm posası prosiyanidin ve antosiyaninleri üzerine etkisini araştırmışlardır. 40 ^{o}C ve 72 saat bekletme sonrasında prosiyanidin ve antosiyaninlerin değişmediğini bildirmişlerdir. Fakat sıcaklığın 105 ^{o}C'ye kadar çıkarılmasıyla önemli azalmaların gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Ekstraktların prosiyanidin içeriğinin 105-125 ^{o}C aralığında önemli düzeyde değişmediği bildirmişlerdir. Fakat aynı sıcaklık aralığında antosiyaninlerin daha yüksek bir

eğimle parçalanmaya başladığını tespit etmişlerdir. Benzer bir diğer çalışmada ise, Sólyom ve ark. (2014) siyah üzüm posasını 80-150 ^{o}C ve 0-250 dakika aralığında ısıtmış elde antosiyaninlerinin, renksiz fenoliklerin ve antioksidan aktivitenin değişim kinetiğini incelemişlerdir. Tüm sıcaklık aralıklarında artan süreyle birlikte ekstraktların antosiyanin içeriğinin önemli düzeyde azaldığını tespit etmişlerdir. Fakat toplam fenolik içeriği için tüm sıcaklıklarda 250 dakikalık uygulama sonrasında bile başlangıç değerlerine göre kayda değer bir azalmayı tespit etmemişlerdir. Siyah havuç posası için de bezer sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle baskın antosiyanin bileşenler ile TMA değerinin verimleri belirli bir sıcaklık ve sürede doygunluk noktasına gelirken TF verimliliği, en yüksek sıcaklık-süre koşulu olan 90 ^{o}C ve 30 dakikalık uygulamada bile doygunluğa gelmemektedir. Buda siyah havuç TF bileşenlerinin ısıya dirençli özellikte olduğunu göstermektedir.

Fenolik maddelerin yüksek sıcaklıkta polimerizasyon reaksiyonlarına girdiği bilinmektedir. Böylece serbest radikalleri inhibe etme özelliğine sahip aktif hidroksil gruplar azalmaktadır (Pinelo ve ark, 2004). Siyah havuç posası için AA modeli incelendiğinde sıcaklığın düşük süresinin yüksek veya sıcaklığın yüksek sürenin kısa olduğu koşullarda AA değeri artmaktadır. Ayrıca ısıtma destekli ekstraksiyon için belirlenen optimum koşullarda AA değerinin % 13.21 düzeyinde azalacağı öngörülmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi antosiyenin ve renksiz fenoliklerin geri kazanımı artarken AA değerinin azalması dikkat çekicidir. AA modelinin grafikleri yüksek sıcaklık ve ısıtma sürelerinde en düşük AA değerlerine öngörmektedir. Bu durum siyah havuç posasında antioksidan aktivitesi yüksek fakat sıcaklığa oldukça duyarlı bir madde veya madde grubunun varlığını işaret ediyor olabilir.

.

4.5. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Verimlilik Düzeylerinin Karşılaştırılması

Yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma destekli siyah havuç posası antosiyaninlerinin ve diğer biyoaktif bileşenlerinin geri kazanım koşulları üretilen modeller aracılığı ile optimize edilmiştir. Yöntemlerin ekstraksiyon koşulları için konan kısıtlar ve hedefler doğrultusunda elde edilen optimum koşullar çalışma kapsamında araştırılan her bir yöntemin kontrol örneği ile karşılaştırılmış ve değişimler yüzde olarak belirlenmiştir. Bu aşamada ise yöntemlerin siyah havuç posası biyoaktif bileşenlerini (özellikle antosiyanin) geri kazanma yetenekleri tartışılmıştır. Bunun için yöntemlerin optimum koşullarına ilişkin antosiyanin bileşenler, TMA, TF, AA ve parçalanma ölçütlerinin % değişim değerleri kullanılmıştır. Karşılaştırma çalışması için sadece bahsi geçen bağımlı değişkenlerin seçilmesinin temel sebebi elde edilen ekstraktların hem antosiyanin ve diğer biyoaktif bileşen içeriğini hem de kalitesini tanımlayan özellikte olmalarındandır.

Çizelge 4.282'de farklı ekstraksiyon yardımcı yöntemlerinin optimum koşullarına ilişkin kontrol örnekleriyle kıyaslama neticesinde elde edilen % değişim değerleri verilmiştir. S3KGG verimliliğinde en yüksek artış % 82.21 ile ısıtma yöntemi için gerçekleşeceğini, bunu % 59.72 ile enzimasyon, %27.11 ile ise termosonikasyonun takip edeceğini modeller öngörmüştür. Yüksek basınç için belirlenen optimum koşullarda S3KGG geri kazanımının kontrolüne göre %13.80 azalacağı hesaplanmıştır. S3KG ger kazanımı en yüksekten en küçüğe doğru enzimasyon (% 234.8), ısıtma (% 178.94), yüksek basınç (% 93.65) ve termosonikasyon (% 27.11) şeklinde olmuştur. S3KGGS için ise bu sıralama yüksek basınç (% 93.71), enzimasyon (% 60.23), ısıtma (% 44.51) ve termosonikasyon (% 25.38) şeklinde sıralanmıştır. Ekstraktların S3KGGF verimliliği de tüm yöntemlerde kontrole göre artış göstermiş ve bu artışların sıralaması enzimasyon (% 56.88), yüksek basınç (% 52.63), ısıtma (% 48.50) ve termosonikasyon (% 23.89) olarak belirlenmiştir. S3GGK verimlilik artışları %

33.93-57.90 aralığında hesaplanmış olup yöntemlerin S3GGK için sıralaması yüksek basınç, enzimasyon, ısıtma ve termosonikasyon şeklinde olmuştur. Ekstraktların TMA içeriği için verimlilik artışları % 37.20-78.49 aralığında ve enzimasyon, ısıtma, yüksek basınç ve termosonikasyon sıralamasına sahip olmuştur. TF için verimlilik artışı %15.48-50.28 aralığında hesaplanmış olup TMA için belirlenen sıralama düzeninde sadece ısıtma enzimasyonun önüne geçmiştir. Ekstraktların AA değeri için enzimasyon ve ısıtma yöntemlerinde kontrollerine göre azalmalar gerçekleşecekken, yüksek basınç ve termosonikasyon için artışlar öngörülmektedir. Yöntemlerin AA değerine ilişkin sıralaması en yüksekten en düşüğe doğru yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma şeklinde olmuştur. Parçalanma ölçütlerinden RY için en yüksek artışın birbirine yakın sonuçlar veren yüksek basınç (% 86.45), ısıtma (% 82.21) ve enzimasyon (% 81.33) elde edileceği ve bunları % 28.83'lük artışla termosonikasyonun takip edeceği belirlenmiştir. En yüksek PR artışı beklenildiği gibi ısıtma koşulları (% 178.94) için tespit edilmiş bunu % 120.31 ile yüksek basınç ve % 18.56 ile termosonikasyon takip etmiştir. Enzimasyon yöntemi için PR değeri optimum koşullarda kontrole göre % 24.91 düzeyinde azalacağı belirlenmiştir. Son olarak ekstraktların PRO değerleri için ısıtma (% 44.51) ve yüksek basınçta (% 9.73) artışlar olacağı tespit edilmişken, termosonikasyon (% 8.59) ve enzimasyonda (% 55.60) kontrollerine göre azalışlar gerçekleşecektir. Parçalanma ölçütleri elde edilen ekstraktın kalitesi hakkında doğrudan fikir vermektedir. Enzimasyon ve termosonikasyon yöntemlerin siyah havuç posası antosiyaninlerinin geri kazanımını geliştirmekle kalmayıp elde edilecek ekstraktın kalitesini de iyileştirmektedir.

Çizelge 4.282. Farklı ekstraksiyon yardımcı tekniklerin optimum koşullara göre hesaplanmış değişim oranlarının (%) karşılaştırması

Bağımlı Değişken	Ekstraksiyon yardımcı tekniği			
	Yüksek basınç	Termosonikasyom	Enzimasyon	Isıtma
S3KGG	-13.80±1.52	+27.11±3.24	+59.72±0.18	+82.21±2.68
S3KG	+93.65±2.20	+37.79±2.22	+234.81±2.43	+178.94±4.94
S3KGGS	+93.71±5.28	+25.38±3.35	+60.23±0.96	+44.51±2.01
S3KGGF	+52.63±6.94	+23.89±2.85	+56.88±0.36	+48.50±1.82
S3KGGK	+57.90±6.86	+33.93±3.45	+54.71±4.14	+42.18±3.14
TMA	+64.51±3.28	+37.20±4.98	+78.49±4.36	+75.76±8.69
TF	+45.06±3.29	+15.48±5.65	+42.36±2.03	+50.28±6.21
AA	+20.23±4.90	+3.56±1.82	-10.16±1.08	-13.21±4.42
RY	+86.45±5.19	+28.83±4.51	+81.33±0.99	+82.21±2.68
PR	+120.31±5.14	+18.56±4.93	-24.91±0.81	+178.94±4.94
PRO	+9.73±0.83	-8.59±1.53	-55.60±0.61	+44.51±2.01

Yöntemlerin genel anlamda siyah havuç posası antosiyaninlerini geri kazanma yetkinliklerini sıralamak için antosiyanin bileşenler ve TMA değişim oranları dikkate alındığında enzimasyon>ısıtma>yüksek basınç>termosonikasyon şeklinde gerçekleşmektedir. Fakat ekstraktların kalitesi hakkında doğrudan fikir veren antosiyanin parçalanma ölçütleri de hesaba katıldığında sıralama değişebilmektedir. Çünkü endüstriyel ölçekli üretimlerde yüksek verimliliğin yanında önemli olan bir diğer parametre elde edilen ürünün kalitesidir. Siyah havuç konsantresi ticaretinde parçalanma ölçütleri sık yapılan bir analiz olup ürüne uygulanan işlemlerin şiddeti ve depolama süresi hakkında fikir veren önemli parametrelerdir. Bu bağlamda enzimasyon ve termosonikasyon işlemlerinin özellikle PRO değerlerini düşürmeleri dikkat çekicidir. Bunun yanında yüksek basıncın da hem verimi ciddi bir şekilde arttırıp hem de PRO değerini kontrole göre % 9.73 düzeyinde arttırması önemli bir husustur. Parçalanma ölçütleri de dikkate alındığında yeni sıralamanın enzimasyon>yüksek basınç>termosonikasyon>ısıtma şeklinde olacağı düşünülmektedir.

Jun ve ark. (2009) çay polifenollerini geleneksel ekstraksiyon (20 ^{o}C, 20 saat), ultrasonikasyon (250 W, 50 Hz ve 90 dakika), ısıl geri akış (85 ^{o}C ve 45 dakika) ve son olarak yüksek basınç ekstraksiyon yöntemlerini kullanarak geri kazanmaya çalışmışlardır. Bulgulara göre tüm yöntemlerle yakın bir verimlilik (yaklaşık %30) elde etmişlerdir. Fakat yüksek basıncın ekstraksiyon süresini 1 dakikaya indirmesini dikkat çekici olarak ifade etmişlerdir.

Qadir ve ark. (2009) Kore sarı çalı bitkisinden geleneksel (60 ^{o}C, 24 saat), yüksek basınç (500 MPa, 25 ^{o}C, 5 ve 15 dakika) ve yüksek basınç-ultrasound (500 MPa basınç uygulaması sonrası 40 kHz ve 1 saat ultrasonikasyon, 25 ^{o}C) destekli ekstraksiyonla ekstraktlar elde etmiş antioksidan aktivite ve toplam fenolik içeriğini karşılaştırmışlardır. En yüksek toplam fenolik geri kazanımı yüksek basınç/ultrasound destekli ekstraksiyon yönteminde elde etmişlerdir. Yüksek basınç koşullarında 15 dakika bekletilmiş olan örneklerin 5 dakika bekleyenlere

göre daha düşük fenol bileşen içerdiğini rapor etmişlerdir. 24 saat boyuncu ısıtılmış örnekler en düşük biyoaktif bileşen içeriğini sahip olmuştur. Sonuç olarak ekstraktların biyoaktif içeriği sırasının yüksek basınç-ultrasound>500MPa-5 dakika>500MPa-15 dakika>ısıtma-24saat şeklinde olduğunu bildirmişlerdir.

Prasad ve ark. (2009b) liçi meyvesi biyoaktif bileşenlerinin ekstraksiyonu için ultrasonikasyon, yüksek basınç ve geleneksel yöntemi kıyaslamışlardır. Yüksek basınç için 200-500 MPa, 2.5-30 dakika ve 30-90 ^{o}C aralığını test ederken ultrasonikasyon işlemini için 40 kHz 30 ^{o}C ve 30 dakika ve son olarak geleneksel ekstraksiyonu 30 ^{o}C'de 24 saat gerçekleştirmişlerdir. Yüksek basınç uygulaması için sıcaklık (30 ^{o}C) ve sürenin (30 dakika) sabit basıncın artan olduğu koşullarda elde edilen ekstraktların verimliliği için önemli fark tespit edilmediğini bildirmişlerdir. Sıcaklığın (30 ^{o}C) ve basıncın (500 MPa) sabit sürenin artan olduğu koşullarda istatistiki bir fark bulmalarına rağmen bunun anlamlı olmadığını rapor etmişlerdir. Son olarak basınç ve sürenin sabit sıcaklığın artan olduğu koşullarda ekstrakt verimliğinin de artan eğilimli olduğunu tespit etmişlerdir. Karşılaştırma çalışması için 500 MPa basınç, 30 ^{o}C sıcaklık ve 2.5 dakika koşullarına karar vermiş ve geleneksel yöntem için ekstraksiyon verimliliğini % 19.9, ultrasonik destekli ekstraksiyon için % 23.0 ve yüksek basınç destekli ekstraksiyon için % 29.3 olduğunu belirlemişlerdir. Her üç yöntemin antioksidan aktivite ve toplam fenolik değerleri için fark tespit etmemişlerdir.

Xi ve ark. (2011) çay polifenolleri ve antioksidan aktivitesi üzerine yüksek basınç ve geleneksel ısıl geri akış ekstraksiyon yöntemlerinin etkisini araştırmışlardır. Yüksek basınçla işlenen çaydan elde edilen ekstraktlardaki polifenol miktarının ısıl geri akış yöntemi ile elde edilenlerden ya daha iyi ya da eşit olduğunu rapor etmişlerdir. Biyoaktif bileşen verimliliğinin 400 MPa basınçta sadece 15 dakika uygulama sonrası iki saatlik ısıl geri akışla aynı olduğunu bulmuşlardır. En yüksek antioksidan aktivite yüksek basınç uygulanmış çay ekstraktlarında tespit edilmiş olup artan basınçla arttığını da bildirmişlerdir.

Chen ve ark. (2009) 200 MPa, 60 ^{o}C ve 5 dakikalık yüksek basınç koşullarında hem Soxhlet (90 ^{o}C) hem de ısıl geri akış (80 ^{o}C) ekstraksiyon yöntemlerinden daha yüksek ginsenoside elde ettikleri rapor etmişlerdir. Corrales ve ark (2008) yüksek basınç (600 MPa, 70 ^{o}C, 1 saat), sıcak su (70 ^{o}C, 1 saat) ve vurgulu elektrik alan yöntemlerinin siyah üzüm kabuğundaki antosiyaninleri geri kazanma düzeylerini araştırmışlardır. Yüksek basınç uygulanmış ekstraktlarda en yüksek antosiyanin geri kazanımı elde etmişlerdir. Ayrıca ekstraktların antioksidan aktivitesinin yüksek basınçla arttığını, yüksek basınç uygulanmış olanların ultrasound uygulanmış olanlardan 1.7 kat ve sıcak su uygulanmış olanlardan ise 3 kat fazla olduğu rapor etmişlerdir.

Joo ve ark. (2012) çay yapraklarının biyoaktif bileşenlerini geri kazanmak için ultrasound (20 kHz-750 W, 25 ^{o}C ve 1 saat) ve yüksek basınç (50 MPa/100 MPa, 25 ^{o}C ve 1saat) yöntemlerini kullanmışlardır. 100 MPa'lık yüksek basınç denemesinde en yüksek antioksidan aktiviteye sahip ekstraktlar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ekstraktların toplam fenolik değerleri 100 MPa uygulaması için 381.3 mg/g, 50 MPa uygulaması için 360.6 mg/g ve son olarak ultrasonikasyon için 301.9 mg/g düzeyinde tespit etmişlerdir. Benzer trendi bileşen bazında analiz ettikleri kateşinler ve kafein için elde ederken en yüksek değerler 100 MPa>50 MPa>ultrasonikasyon ekstraktları için belirlendiğini rapor etmişlerdir. Aynı çalışma grubu Japon kızılçam bitki kökünün biyoaktif bileşenleri için benzer bir çalışmayı yapmıştır. Japon kızılçam bitki kökü ekstraktları için de 50-100 MPa ve 1-3 saat aralığında antioksidan aktivite değerlerinin ve toplam fenolik değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. 100 MPa basınçta 3 saat işlem gören ekstraktın ultrasonikasyon uygulanan ekstrakta göre 1.3 kat daha yüksek toplam fenolik içerdiğini ve ayrıca bitkiye özgü taksifolin-3-glikosit içeriğinin de 2.93 kat daha faazla olduğunu rapor etmişlerdir (Joo ve ark, 2011).

Lee ve ark. (2010) taze ginseng bitkisinin ginsenoidlerini ısıtma (90 ^{o}C ve 1 saat) ve yüksek basınç (80 MPa, 20 ^{o}C ve 12 saat) desteği ile ekstrakte etmiş ve

bulguları karşılaştırmıştır. Taze ginseng ginsenoidleri için yüksek basınç uygulanmış örneklerden elde edilen ekstraktlarda ısıtılmışlara göre 1.3 kat daha fazla ginsenoid tespit etmişlerdir. Ayrıca 30-80 MPa aralığı için aynı koşullarda yaptıkları deneylerde basınç artışına bağlı olarak ekstraktların ginsenoid bileşenlerinin de arttığını rapor etmişlerdir.

Yüksek basınç yardımlı ekstraksiyon daha düşük işlem süresi ile daha yüksek düzeyde verimlilik elde edilebilmektedir (Zhang ve ark., 2004; Ahmed ve Ramaswamy, 2006). Yüksek basınç ekstraksiyon için uygulanan koşullara bağlı olarak litre veya kilogram başına 0.05-0.5 $ arasında bir işlem maliyetine sahiptir. Ultrasound destekli ekstraksiyon için daha düşük rakamlar telaffuz edilmektedir. Ayrıca literatürde geçen bilgilere göre yüksek basınç işlem maliyetinin geleneksel ısıtma yöntemi ile ekstraksiyonunun %1'i kadar olduğu bildirilmektedir (Huang ve ark, 2013). Bu perspektiften bakıldığında ekstraksiyon teknolojilerinin seçiminde enerji maliyetlerinin, sürdürülebilirliklerinin ve çevreye olan etkilerinin değerlendirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Yüksek basınç ve termosonikasyon teknolojilerinin tüm proses parametrelerinin kontrol altında olması, temiz enerjiyi olan elektrik enerjisini kullanmaları, toksik etkiye sahip kimyasal çözücülere olan ihtiyacı azaltarak hem çevreci hem de düşük maliyetli ekstraksiyon uygulamalarının önünü açmaları üstünlükleri arasındadır. Diğer taraftan gerek antosiyanin verimliliği ve gerekse kalitesi açısından siyah havuç posası antosiyaninlerinin geri kazanımında üstün çıkan enzimasyon tekniği için gerekli enzimlerin üretimi ve saflaştırılması sırasında hem çevreye yük hem de üretim maliyetleri artmaktadır. Benzer durum ısıtma destekli ekstraksiyon için de söylenebilir. Isıtma destekli ekstraksiyonda antosiyanin verimliliği yüksek bulunmuştur. Fakat kalite ölçütlerine bakıldığında her ne kadar antosiyanin verimliliği yüksek olsa da kalitesi düşük tespit edilmiştir. Bu koşullar altında ısıtma teknolojisinin ekstraksiyon uygulamalarında kullanımı sınırlanmaktadır. Ayrıca yüksek enerji maliyetleri sebebi ile sürdürülebilir olmaktan uzaktır. Bu nedenle

yakın gelecekte çevreci, sürdürülebilir, uygulama maliyetleri düşük ve proses kontrolü kolay teknolojilere geçiş kaçınılmaz olacaktır. Yüksek basınç ve termosonikasyon destekli ekstraksiyon yöntemlerinin bu bağlamda yüksek potansiyel barındırdığı düşünülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Siyah havuç posasından antosiyaninlerin ve diğer biyoaktif bileşenlerin en yüksek düzeyde ve en iyi kalitede yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma gibi ekstraksiyon yardımcı yöntemlerle geri kazanılmasını amaçlayan bu çalışmadan elde edilen bulgular etraflıca incelendiğinde sonuç ve öneri olarak aşağıdakiler söylenebilir;

Meyve-sebze suyu işleme sanayisinin bir artığı olarak üretilen siyah havuç posasının hala yüksek düzeyde antosiyanin içerdiği tespit edilmiştir. Posada HPLC sonuçlarına göre beş farklı antosiyanin bileşen belirlenmiştir. Bunlar siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit (S3KGG), siyanidin-3-ksilozil-galaktozit (S3KG), siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-sinapik asit (S3KGGS), siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asit (S3KGGF) ve son olarak siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-kumarik asit (S3KGGK) şeklinde olmuştur. Tespit edilen siyah havuç antosiyaninlerinden üç tanesi organik asitler tarafından açillenmiş (S3KGGS, S3KGGF ve S3KGGK) olup en baskın siyah havuç posası antosiyaninlerinin S3KG ve S3KGGF olduğu belirlenmiştir.

Siyah havuç posasına uygulanan yüksek basınç (basınç-sıcaklık-süre), termosonikasyon (ultrasound enerji yoğunluğu-sıcaklık), enzimasyon (enzim konsantrasyonu-sıcaklık-süre) ve son olarak ısıtma (sıcaklık-süre) koşullarının bağımsız değişkenleri ile antosiyanin bileşenler, toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik, antioksidan aktivite, renk değerleri, antosiyanin parçalanma ölçütleri ve diğer genel kalite özelliklerinden oluşan toplamda 20 farklı bağımlı değişken arasındaki ilişki cevap yüzey metodolojisi kullanılarak başarılı bir şekilde matematiksel olarak modellenmiştir (ısıtma tekniği için pH hariç). Çalışma kapsamında elde edilen tüm ekstraksiyon yardımcı yöntemlerinin matematiksel modelleri rastgele seçilen işlem koşulları ile validasyon testine tabi tutulmuş ve

modellerin hata düzeyleri % 10 değerinin altında kalarak validasyon testini başarıyla geçmişlerdir.

Yüksek basınç koşullarının şiddetli olduğu durumlarda (aşırı yüksek basınç, sıcaklık veya süre) antosiyanin bileşenlerinin negatif yönde etkilenip azaldığı tespit edilmişken toplam fenolik bileşenlerin pozitif yönde etkilenerek arttığı belirlenmiştir. Siyah havuç posası pektin bakımından zengin olduğundan 400 MPa basınç ve 60 ^{o}C sıcaklık ve üzeri koşullarda jelleştiği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda hem antosiyanin ekstraksiyonu hem de elde edilen ekstrakt kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Yüksek basınç uygulamaları için konan kısıt koşulları doğrultusunda optimum ekstraksiyon koşulları 50.0 MPa, 68.3 ^{o}C ve 0.6 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu koşullar için modellerin öngördüğü antosiyanin bileşenlerin geri kazanım ortalaması kontrol örneğine göre % 56.8, toplam monomerik antosiyanin içeriği için % 64.5 ve toplam fenolik için % 45.1 daha fazla elde edilecektir.

Termosonikasyon koşullarını tanımlayan değişkenlerden ultrasound enerji yoğunluğu (*E*) düşük veya şiddetli olduğu durumlarda antosiyanin geri kazanımı olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu nedenle termosonikasyon tekniği ile ekstraksiyon gerçekleştirilmek istendiğinde ılımlı bir *E* değeri tercih edilmelidir. Termosonikasyon uygulamaları için konan kısıt koşulları doğrultusunda optimum ekstraksiyon koşulları 219.7 J/g ve 50 ^{o}C olarak hesaplanmıştır. Termosonikasyon uygulamalarının bu koşullarında antosiyanin bileşenler için kontrol örneğine göre ortalama % 29.6, toplam monomerik antosiyaninler için % 37.2 ve son olarak toplam fenolikler için % 15.5 daha fazla tespit edileceği anlaşılmaktadır.

Çalışmada kullanılan ve enzimasyon koşullarını tanımlayan enzim konsantrasyonu, sıcaklık ve süre için belirlenen alt ve üst düzeylere ilişkin matematiksel modellerin genellikle lineer özellikte olduğu tespit edilmiştir. Özellikle sıcaklığın düşük tutulduğu enzim destekli ekstraksiyon koşullarında antosiyanin geri kazanımının negatif yönde etkilendiği belirlenmiştir. Enzimasyon

sıcaklığının ~50 ^{o}C olarak seçildiği durumlarda hem enzimin çalışması için gerekli olan optimum sıcaklık hem de antosiyaninlerin çözünürlüğü arttıran ılımlı sıcaklık koşulu sağlanmış olacaktır. Böylece yüksek antosiyanin ve fenolik bileşen içerikli ekstraktlar elde edilecektir. Enzimasyon koşulları için konan kısıt koşulları doğrultusunda optimum ekstraksiyon koşulları 54.0 ^{o}C, 457.7 mL/ton ve 36.4 dakika olarak hesaplanmıştır. Optimum enzimasyon koşulları uygulandığında elde edilecek ekstraktın kontrol örneğine göre antosiyanin bileşenler içeriği ortalama % 93.27, toplam monomerik antosiyanin içeriği % 78.5 ve son olarak toplam fenolik içeriği % 42.4 daha fazla olacağı modeller tarafından öngörülmektedir.

Isıtma çalışması için bağımsız değişkenler olan sıcaklık ve süre şiddetli olarak siyah havuç posasına uygulandığında antosiyeninlerin ve diğer fenolik bileşiklerin olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Model eşitlikleri de grafiksel olarak bu durumu ortaya koymuştur. Yüksek antosiyanin içerikli ve iyi kalitede ekstraktlar elde etmek için ılımlı ısıtma koşullarının tercih edilmesi gerekmektedir. Isıtma koşulları için tanımlanan kısıt koşulları doğrultusunda optimum ısıtma destekli ekstraksiyon koşulları 64.2 ^{o}C ve 21.2 dakika olarak hesaplanmıştır. Optimum koşulların siyah havuç posasına uygulanması ile elde edilecek ekstraktların antosiyanin bileşenler içeriği kontrol örneğine göre ortalama % 79.3, toplam monomerik antosiyanin içeriği % 78.8 ve son olarak toplam fenolik içeriği % 55.3 daha fazla tespit edilebilecektir.

Çalışmada yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma desteği ile elde edilen ekstraktların renk parametrelerinden L*, a*, b*, C* ve Hue* değerleri artan antosiyanin konsantrasyonu ile birlikte azalırken ΔE* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Renk parametrelerinden ΔE*'nin hem antosiyanin artışına hem de kalite kusurlarına bağlı olarak değişim göstermesinden ötürü ekstraktın antosiyanin verimliliği ve kalitesinin takibi için kullanılabilir bir parametredir.

Farklı ekstraksiyon yardımcı tekniklerinden elde edilen ve ekstraktların içiresinde bulunan antosiyaninlerin kalitesi hakkında referans bilgiler veren

antosiyanin parçalanma ölçütleri karşılaştırıldığında en yüksek kaliteden en düşüğe olacak şekilde teknikler enzimasyon>termosonikasyon>yüksek basınç>ısıtma şeklinde sıralanmıştır. Ekstraksiyon yardımcı yöntemlerin optimum koşulları dikkate alınarak kontrol örneklerine göre yapılan hesapta, yüksek basınç ve ısıtmanın PRO değerlerini yükseltirken, enzimasyon ve termosonikasyonun azalttığı tespit edilmiştir. Özellikle enzimasyonun optimum işlem koşulları için kontrole göre % 55.60 daha az ve ısıtmanın % 44.51 daha çok PRO değerine sahip olması dikkat çekici olarak nitelendirilmiştir.

Yöntemlerin genel anlamda siyah havuç posası antosiyaninlerini geri kazanma yetkinliklerini sıralamak için antosiyanin bileşenler ve TMA değişim oranları dikkate alındığında enzimasyon>ısıtma>yüksek basınç>termosonikasyon şeklinde sıralanmıştır. Elde edilen ekstraktların antosiyanin kalitesi de dikkate alındığında sıralama değişebilmektedir. Bu bağlamda enzimasyon ve termosonikasyon işlemlerinin özellikle PRO değerlerini düşürmeleri dikkat çekicidir. Bunun yanında yüksek basıncın da hem verimi ciddi bir şekilde arttırıp hem de PRO değerini kontrole göre % 9.73 düzeyinde arttırması önemli bir husustur. Parçalanma ölçütleri de dikkate alındığında yeni sıralamanın enzimasyon>yüksek basınç>termosonikasyon>ısıtma şeklinde olacağı anlaşılmaktadır.

Tez kapsamında araştırılan yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma yöntemlerinin antosiyanin ekstraksiyon verimlilikleri ile kalite parametreleri modellenip optimize edilmiştir. Fakat çalışılan yöntemlerin proses maliyet modelleri eksik kalmıştır. Gelecek çalışmalar için bu yöntemlerin yatırım ve proses maliyet fonksiyonlarının oluşturulması önerilmektedir. Böylece yöntemlerin mühendislik ekonomisinin de dahili ile optimizasyon sırasında maliyete ilişkin kısıt koşulları eklenerek tekrar optimize edilebileceklerdir.

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular yorumlandığında, yöntemlere ilişkin ekstraktların renk değerleri ile antosiyanin içeriği arasında bir ilişki olduğu

belirlenmiştir. L*, a*, b*, C* ve Hue* renk parametreleri için bu ilişki ters orantılı iken ΔE* için doğru orantılı şeklinde olmuştur. Bu bağlamda renk parametreleri ile antosiyanin bileşenleri arasında ayrıntılı modelleme çalışmalarının yapılması gelecek çalışmalar için tavsiye edilmektedir. Bu çalışmada renk parametrelerine ilişkin üretilen matematiksel modeller yol gösterici olacaktır. Antosiyanin bileşenlerin analizi zahmetli ve yüksek maliyetli iken renk parametrelerinin analizi kolay ve düşük maliyetlidir. Yapılacak modelleme çalışmaları ile antosiyanin bileşenler ve renk parametreleri arasındaki ilişki ortaya konduğunda hızlıca bir renk analizi ile antosiyanin içeriği hakkında veri elde edilebilecektir. Böylece hem zamandan hem de maliyetten tasarruf sağlanmış olacaktır.

Yüksek basınç çalışmaları sırasında basıncın (>400 MPa) ve sıcaklığın (>60 ^{o}C) aynı anda yüksek olduğu durumlarda siyah havuç posası ekstraktının jelleştiği tespit edilmiştir. Bu durumun siyah havuç posasından ekstrakta geçen pektinin söz konusu koşullarda jelleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Meyve-sebze suyu işleme endüstrisi açısından bu durum kabul edilebilir olmamasına rağmen reçel-marmelat işleme endüstrisi için önemli sonuçlar getirebilir. Bu gözlemler doğrultusunda yüksek basınç yönteminin pektin jelleştirme potansiyelinin araştırılması ayrıca önerilmektedir.

Son söz olarak, meyve-sebze endüstrisinin artıklarından biri olan siyah havuç posasının biyoaktif bileşenleri yüksek basınç, termosonikasyon, enzimasyon ve ısıtma yöntemleri kullanılarak geri kazanılmaya çalışılmıştır. Böylece hem insan sağlığı açısından önem arz eden bu bileşenler geri kazanılmış hem de meyve-sebze artıkları değerlendirilip artı değeri yüksek ürünlere işlenmeye çalışılmıştır. Siyah havuç posası özelinde yapılan bu çalışmanın meyve-sebze işleme sanayisinde elde edilen diğer artıkların işlenmesine dikkat çekeceği düşünülmektedir. Ayrıca çalışma kapsamında elde edilen matematiksel modellerin ve bulguların endüstriyel ölçekli üretimler için seçilecek yöntemin ve seçilen yönteme ilişkin etkili

parametrelerin, ürün biyoaktif bileşen içeriği ve kalitesi üzerine etkilerini öngörme konusunda üreticiye yardımcı olup pratik bilgiler sunacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdulkasim, P., Songchitsomboon, S., Techagumpuch, M., Balee, N., Swatsitang, P., and Sungpuag, N., 2007. Antioxidant Capacity, Total Phenolics and Sugar Content of Selected Thai Health Beverages. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 58(1):77-85.

Abdullah, A.G.L., Sulaiman, N.M., Aroua, M.K., and Noor, M.J.M.M., 2007. Response Surface Optimization of Conditions for Clarification of Carambola Fruit Juice Using a Commercial Enzyme. Journal of Food Engineering, 81:65–71.

Acar, J., 1998. Gıda Kimyası (İ. Saldamlı editör). Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Agcam, E., 2011. Vurgulu Elektrik Alan ve Isıl İşlem Uygulamalarının Portakal Suyunun Özellikleri ve Raf Ömrü Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi.

Agcam, E., Akyildiz, A., and Akdemir Evrendilek, G., 2014. Comparison of Phenolic Compounds of Orange Juice Processed by Pulsed Electric Fields (PEF) and Conventional Thermal Pasteurisation. Food Chemistry, 143:354-361.

Ağçam, E., ve Akyıldız, A., 2015. Siyah havuç posasindan antosiyaninlerin ekstraksiyonuna farkli çözgen ve asit konsantrasyonlarinin etkileri. Gıda, 40(3), 149-156.

Ahmed, J., and Ramaswamy, H. S. (2006). High Pressure Processing of Fruits and Vegetables. Stewart Postharvest Review, 1, 1–10.

Ahmed, J., and Ramaswamy, H.S., 2006. High Pressure Processing of Fruits and Vegetables. Stewart Postharvest Review, 1:1–10.

Alana, A., Alkorta, I., Dominguez, J.B., Llama, M.J., and Serra, J.L., 1990. Pectin Lyase Activity in A *Penicillium italicum* strain. Applied and Environmental Microbiology, 56:3755–3759.

Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, J.P., and Mason, T.J., 2004. Potential for the Use of Ultrasound in the Extraction of Antioxidants from Rosmarinus officinalis for the Food and Pharmaceutical Industry. Ultrasonics Sonochemistry, 11:261–265.

Alkorta, I., Garbisu, C., Llama, M.J., and Serra, J.L., 1998. Industrial Applications of Pectic Enzymes—A Review. Process Biochemistry, 33:21–28.

ANONYMOUS, 2012a. http://www.food.hacettepe.edu.tr/turkish/ouyeleri/gmu428/bilesenler_1.pdf

ANONYMOUS, 2012b. http://www.jbei.org/feedstocks/cwb.shtml

AOAC., 1990. Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry, 15 th. Edition. USA.

Arunachalam, C., and Asha, S., 2010. Pectinolytic Enzyme - A Review of New Studies. Advanced Biotech Journal- Online.

Ashokkumar, M., Sunartio, D., Kentish, S., Mawson, R., Simons, L., Vilkhu, K., and Versteeg, C., 2008. Modification of Food Ingredients by Ultrasound to Improve Functionality: A Preliminary Study on A Model System. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 9(2), 155-160.

Bagger-Jørgensen, R., and Meyer, A.S., 2004. Effects of Different Enzymatic Pre-Press Maceration Treatments on the Release of Phenols into Blackcurrant Juice. European Food Research and Technology, 219:620–629.

Balachadran, S., Kentish, S.E., Mawson, R., and Ashokkumar, M., 2006. Ultrasonic Enhancement of the Supercritical Extraction from Ginger. Ultrasonics Sonochemistry, 13:471–479.

Baumann, J.W., 1981. Application of Enzymes in Fruit Juice Technlogy, Enzymes and Food Processing (G.G. Birch, N.K. Blakebrough and J. Parker editors). Applied Science Publishers Ltd., London, s.129-147.

Bhat, M.K, 2000. Cellulases and related enzymes in biotechnology. Biotechnology Advances, 18: 355–383.

Bimakr, M., Rahman, R. A., Taip, F. S., Adzahan, N. M., Sarker, M. Z., and Ganjloo, A., 2013. Supercritical carbon dioxide extraction of seed oil from winter melon (*Benincasa hispida*) and its antioxidant activity and fatty acid composition. Molecules, 18(1), 997-1014.

Blanco, P., Sieiro, C., and Villa, T.G., 1999. Production of Pectic Enzymes in Yeasts. FEMS Microbiology Letters, 175:1–9.

Boonkird, S., Phisalaphong, C., and Phisalaphong, M., 2008. Ultrasound-Assisted Extraction of Capsaicinoids from Capsicum frutescens on A Lab- and Pilot-Plant Scale. Ultrasonics Sonochemistry, 15:1075–1079.

Buchert, J., Koponen, J. M., Suutarinen, M., Mustranta, A., Lille, M., Törrönen, R., and Poutanen, K., 2005. Effect of Enzyme-Aided Pressing on Anthocyanin Yield and Profiles in Bilberry and Blackcurrant Juices. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85(15), 2548-2556.

Butz, P., and Tausher, B., 2002. Emerging Technologies: Chemical Aspects. Food Research International, 35:279–284.

Butz, P., Koller, W.D., Tauscher, B., andWolf, S., 1994. Ultra-high pressure processing of onions: chemical and sensory changes. Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie 27 (30), 463–467.

Cacace, H.E., and Mazza, G., 2003. Mass Transfer Process During Extraction of Phenolic Compounds from Milled Berries. Journal of Food Engineering 59 (4), 379–389.

Canbaş, A., 1985. Siyah Havucun Renk Maddesi Üzerine Bir Arastırma. Doga-Bilim Dergisi, Seri D2, 9(3):394-398.

Canbaş, A., 1991. Recovery of Anthocyanins from Black Carrot to be used in Foodstuffs, European Patent, Patent no: EP 0480297/ TR 90/929.

Canbaş, A., ve Deryaoğlu, A., 1993. Şalgam Suyunun Üretim Tekniği ve Bileşimi Üzerinde Bir Araştırma. Turkish Journal of Agricultural and Forestry, 17:119-129.

Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., and Galán-Vidal, C. A., 2009. Chemical Studies of Anthocyanins: A Review. Food Chemistry, 113:859-871.

Cemeroğlu, B., 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Biltav Yayıncılık, Ankara.

Cemeroğlu, B., 2009. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, 1. Cilt, Kültür ve Turizm Bakanlığı Yayınları, Ankara.

Cemeroğlu, B., 2013. Gıda Analizleri. Bizim Grup Basımevi, Ankara.

Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M., 2001. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Meyve ve Sebzelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 24, Başkent Klişe Matbaacılık, Ankara, 328.

Chen, F., Sun, Y., Zhao, G., Liao, X., Hu, X., Wu, J., and Wang, Z., 2007. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins in Red Raspberries and Identification of Anthocyanins in Extract Using High-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. Ultrason Sonochem, 14(6), 767-778.

Chen, F., Sun, Y., Zhao, G., Liao, X., Hu, X., Wu, J., and Wang, Z., 2007. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins in Red Raspberries and Identification of Anthocyanins in Extract Using High-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. Ultrasonics Sonochemistry, 14:767–778.

Chen, R., Meng, F., Zhang, S., and Liu, Z., 2009. Effects of Ultrahigh Pressure Extraction Conditions on Yields And Antioxidant Activity of Ginsenoside from Ginseng. Separation and Purification Technology, 66, 340-346.

Chen, W. J., Huang, Y. L., Qi, J., Tang, M., Zheng, Y. J., Zhao, S. L., and Chen, L. Q., 2014. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Areca Husk. Journal of Food Processing and Preservation, 38(1), 90-96.

Cho, S.W., Lee, S., and Shin, W., 2001. The X-Ray Structure of *Aspergillus aculeatus* Polygalacturonases and A Modeled Structure of the Polygalacturonase–Octagalacturonate Complex. Journal of Molecular Biology, 314:863–878.

Cochran, W. G., Cox, G. M., 1957. Some Methods for the Study of Response Surfaces. Experimental Designs (2nd ed.), New York: John Wiley and Sons Inc., 12–20.

Codner, R.C., 2001. Pectinolytic and Cellulolytic Enzymes in the Microbial Modification of Plant Tissues. Journal of Applied Bacteriology, 84:147–160.

COMMISSION DIRECTIVE 95/45/EC, 1995. Official, Journal of the European Communities, no. L 226, 40-41.

Corrales, M., Garcia A.F., Butz, P., and Tauscher, B., 2009. Extraction of Anthocyanins from Grape Skins Assisted by High Hydrostatic Pressure. Journal of Food Engineering, 90:415–421.

Corrales, M., Toepfl, S., Butz, P., Knorr, D., and Tauscher, B., 2008. Extraction of Anthocyanins from Grape By-Products Assisted by Ultrasonic, High Hydrostatic Pressure or Pulsed Electric Fields: A Comparison. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 9:85–91.

Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., and Cintas, P., 2008. Improved Extraction of Vegetable Oils Under High-Intensity Ultrasound and/or Microwaves. Ultrasonics Sonochemistry, 15:898–902.

Çalimli, A., 2003. Kayısı ve Vişne Suyu Üretimindeki Atıkların Değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri.

de Camargo, A. C., Regitano-d'Arce, M. A., Biasoto, A. C., and Shahidi, F, 2016. Enzyme-Assisted Extraction of Phenolics from Winemaking By-Products: Antioxidant Potential and Inhibition of Alpha-Glucosidase and Lipase Activities. Food Chemistry, 212, 395-402.

del Valle, J.W., Rogalinski, T., Zetzl, C., and Brunner,G., 2005. Extraction of boldo (*Peumus boldus* M.) leaves with supercritical CO_2 and hot pressurized water. Food Research International, 38, 203–213.

Demir, N., Acar, J., Sarioğlu, K., and Mutlu, M., 2001. The Use of Commercial Pectinase in Fruit Juice Industry. Part 3: Immobilized Pectinase for Mash Treatment. Journal of Food Engineering, 47:275-280.

Deryaoğlu, A., 1990. Şalgam Suyu Üretimi ve Bileşimi Üzerinde Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi.

Dolatowski, Z., and Stasiak, D., 2011. Ultrasonically Assisted Diffusion Processes. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry (F. Lebovka, N. Vorobiev and E. Chemat editors), (pp. 123-144): CRC Press.

Dolatowski, Z.J., 1988. Ultraschall. 2. Einfluss von Ultraschall auf die Mikrostruktur von Nuskelgewebe bei der Poekehuig. Fleischwirtschaft, 68:1301–1303.

Dolatowski, Z.J., 1999. Influence of Low Frequency Ultrasound on Properties of Meat. Agricultural University in Lublin, No. 221, (In Polish).

Dornenburg, H., and Knorr, D., 1993. Cellular Permeabilization of Cultured Plant Tissues by High Electric Field Pulses or Ultra High Pressure for the Recovery of Secondary Metabolites. Food Biotechnology, 7:35–48.

Ebringerová, A., and Hromádková, Z., 2010. An Overview on the Application of Ultrasound in Extraction, Separation and Purification of Plant Polysaccharides, Central European Journal of Chemistry, 8:243–257.

Erten, H., Tangüler, H., 2010. Fermente Bitkisel Ürünler. Gıda Biyoteknolojisi (N. Aran editör), Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, s.241-277.

Erten, H., Tangüler, H., and Canbaş, A., 2008. A Traditional Turkish Lactic Acid Fermented Beverage: Shalgam (Salgam). Food Reviews International, 24:352-359.

FAO, 2017. www.faostat.fao.org, (22.08.2017).

Fernandes, L., Casal, S.I.P., Pereira, J.A., Ramalhosa, E., and Saraiva, J.A., 2017. Optimization of high pressure bioactive compounds extraction from pansies (*Viola×wittrockiana*) by response surface methodology. High Pressure Research, 37:3, 415-429.

Fernandez, K., Vega, M., and Aspe, E., 2015. An Enzymatic Extraction of Proanthocyanidins from Pais Grape Seeds and Skins. Food Chemistry, 168, 7-13.

Fuleki, T., Francis, F.J., 1968. Quantitative Methods for Anthocyanins. 2. Determination of Total Anthocyanin and Degradation Index for Cranberry Juice. Journal of Food Science, 33:78-82.

Ghasemzadeh, A., Jaafar, H. Z. E., Karimi, E.,and Rahmat, A., 2014. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Flavonoid Compounds and Their Pharmaceutical Activity from Curry Leaf (*Murraya koenigii* L.) Using Response Surface Methodology. Bmc Complementary and Alternative Medicine, 14.

Giusti, M.M., and Wrolstad, R.E., 2003. Acylated Anthocyanins from Edible Sources and Their Applications in Food Systems. Biochemical Engineering Journal, 14(3):217- 225.

Giusti, M.M., Wrolstad R. E., 2001. Characterization and Measurement with UV-Visible Spectroscopy (R.E. Wrolstad and S.J. Schwartz editors). Current Protocols in Food Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, New York, p.1-13.

Glories, Y., 1999. Substances responsible for astringency, bitterness and colour. Journal International des Sciences de Vigne de Vin, Wine-Tasting, 107-110.

González-Centeno, M. R., Rosselló, C., Simal, S., Garau, M. C., López, F., and Femenia, A., 2010. Physico-Chemical Properties of Cell Wall Materials Obtained from Ten Grape Varieties and Their Byproducts: Grape Pomaces and Stems. LWT – Food Science and Technology, 43, 1580–1586.

Grassin, C., Fauquembergue, P., 1996. Fruit Juices, Industrial Enzymology (T. Godfrey and S. West editors). MacMillan Press, 2nd edn., London, U.K., s.225–264.

Gribova, N., Yu., Filippenko, T.A., Nikolaevskii, A.N., Khizhan, E.I., Bobyleva, O.V., 2008. Effects of Ultrasound on the Extraction of Antioxidants from Bearberry (*Arctostaphylos adans*) Leaves. Pharmaceutical Chemistry Journal-USSR, 42:593–595.

Guo, X., Han, D., Xi, H., Rao, L., Liao, X., Hu, X., and Wu, J., 2012. Extraction of Pectin from Navel Orange Peel Assisted by Ultra-High Pressure, Microwave or Traditional Heating: A Comparison. Carbohydrate Polymers, 88(2), 441-448.

Halliwell, B., 2007. Dietary polyphenols: Good, Bad, or Indifferent for Your Health?. Cardiovascular Research, 73: 341–347.

Hankun, G., Qi, L., and Zhendong, Y., 2014. Optimization of Enzyme-Assisted Extraction of Anthocyanins from Blackberry (*Rubus fruticosus* L.) Juice Using Response Surface Methodology. African Journal of Pharmacy and Pharmacology, 8(34), 841-848.

Heinonen, J., Farahmandazad, H., Vuorinen, A., Kallio, H., Yang, B., and Sainio, T., 2016. Extraction and Purification of Anthocyanins from Purple-fleshed Potato. Food and Bioproducts Processing, 99, 136-146.

Höhn A., Maier, G., Stutz C., 2010. Successfully Developed, Innovative and Robust Enzymes for Fruit Juice Processing, 16th IFU Congress, İstanbul-Türkiye.

Höhn, A., Sun, D., Nolle, F., 2005. Enzymes in The Fruit Juice and Wine Industry (D. Barret, L. Somogyii and H. Ramswamy editors). Processing Fruits: Science and Technology, 2nd Ed, CRC Press, Florida-USA.

Hromádková, Z., Ebrigerová, A., and Valachowic, P., 1999. Comparison of Classical and Ultra-Sound-Assisted Extraction of Polysaccharides from *Salvia officinalis* L. Ultrasonics Sonochemistry, 5:163–168.

Huang, H. W., Hsu, C. P., Yang, B. B., and Wang, C. Y., 2013. Advances in the extraction of natural ingredients by high pressure extraction technology. Trends in Food Science & Technology, 33(1), 54-62.

Izadifar, Z., 2013. Ultrasound Pretreatment of Wheat Dried Distiller's Grain (DDG) for Extraction of Phenolic Compounds. Ultrason Sonochem, 20(6), 1359-1369.

İstanbullu, Ö., 2007. Kara Havuç (*Daucus carota* var L.) Antosiyaninlerinin Ferulik Asit ile Kopigmentasyonu. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi.

İyiçinar, H., 2007. Kontrollü Şartlarda Şalgam Suyu Üretimi Üzerine Farklı Formulasyonların Etkisi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi.

Jackman, R. L., Yada, R.Y., Tung, M.A., and Speers, R. A., 1987. Anthocyanins as Food Colorants- A Review. Journal of Food Biochemistry, 11:201-247.

Jacob, N., and Prema, P., 2006. Influence of Mode of Fermentation on Production of Polygalacturonase by A Novel Strain of Streptomyces Lydicus. Food Technol. Biotechnol., 44(2):263–267.

Jayani, R.S., Saxena, S., and Gupta, R., 2005. Microbial Pectinolytic Enzymes: A Review. Process Biochemistry, 40:2931–2944.

Jensen, K., Christensen, L., Hansen, P., Jørgensen, U., and Kaack, K., 2001. Olfactory and Quantitative Analysis of Volatiles in Elderberry (*Sambucus nigra* L) Juice Processed from Seven Cultivars. Journal of the Science of Food and Agriculture, 81:237–244.

Jiang, Y., Wang, Y., Song, L., Liu, H., Lichter, A., Kerdchoechuen, O., Joyce, D.C., and Shi, S., 2006. Production and Postharvest Characteristics and Technology of Litchi Fruit: An Overview. Australian Journal of Experimental Agriculture, 46:1541–1556.

Jiménez, A., Beltrán, G., and Uceda, M., 2007. High-Power Ultrasound in Olive Paste Pretreatment. Effect on Process Yield and Virgin Olive Oil Characteristics. Ultrasonics Sonochemistry, 14:725–731.

Joo, C. G., Lee, K. H., Park, C., and Lee, B. C., 2011. Antioxidative Activities and Composition Analysis of Pinus Densiflora Root by Ultra High Pressure Extraction. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 17(4), 712-716.

Joo, C. G., Lee, K. H., Park, C., Joo, I. W., Choe, T. B., and Lee, B. C., 2012. Correlation of Increased Antioxidation with The Phenolic Compound and Amino Acids Contents of *Camellia sinensis* Leaf Extracts Following Ultra High Pressure Extraction. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(2), 623-628.

Jun, X., Deji, S., Shou, Z., Bingbing, L., Ye, L., and Rui, Z., 2009. Characterization of Polyphenols from Green Tea Leaves Using A High Hydrostatic Pressure Extraction. International Journal of Pharmaceutics, 382(1-2), 139-143.

Jun, X., Shuo, Z., Bingbing, L., Rui, Z., Ye, L., Deji, S., and Guofeng, Z., 2010. Separation of Major Catechins from Green Tea by Ultra High Pressure Extraction. International Journal of Pharmaceutics, 386:229–231.

Kammerer, D., Carle, R., and Schieber, A., 2003. Detection of Peonidin and Pelargonidin Glycosides in Black Carrots (*Daucus carota* spp. *sativas* var. *atrorubens*) by High Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 17:2407-2412.

Kammerer, D., Carle, R., and Schieber, A., 2004. Quantification of Anthocyanins in Black Carrot Extracts (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) and Evaluation of Their Color Properties. European Food Research and Technology, 219(5):479-486.

Kashyap, D.R., Vohra, P.K., Chopra, S., and Tewari, R., 2001. Applications of Pectinases in the Commercial Sector: A Review. Bioresource Technology, 77(3):215-227.

Kaur, S., Sarkar B. C., Sharma H. K., and Singh C., 2009. Optimization of Enzymatic Hydrolysis Pretreatment Conditions for Enhanced Juice Recovery from Guava Fruit Using Response Surface Methodology. Food Bioprocess Technol., 2:96–100.

Khan, M.K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A.S., Dangles, O., and Chemat, F., 2010. Ultrasound-Assisted Extraction of Polyphenols (Flavanone Glycosides) from Orange (*Citrus sinensis* L.) Peel. Food Chemistry, 2:851–858.

Khanal, R. C., Howard, L. R., and Prior, R. L., 2010. Effect of Heating on The Stability of Grape and Blueberry Pomace Procyanidins and Total Anthocyanins. Food Research International, 43(5), 1464-1469.

Khandare, V., Walia, S., Singh, M., and Kaur, C., 2011. Black Carrot (*Daucus carota* spp. *sativus*) Juice: Processing Effects on Antioxidant Composition and Color. Food and Bioproducts Processing, 89:482-486.

Khosravi-Darani, K., 2010. Research Activities on Supercritical Fluid Science in Food Biotechnonlogy. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 50:479–488.

Kirca, A., 2004. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi. Ankara Üniversitesi-Yüksek Lisans Tezi.

Kirca, A., Özkan, M., and Cemeroğlu, B., 2007. Effects of Temperature, Solid Content and pH on the Stability of Black Carrot Anthocyanins. Food Chemistry, 101:212-218.

Klimczak, I., Malecka, M., Szlachta, M., and Gliszczyńska-Świglo, A., 2007. Effect of Storage on the Content of Polyphenols, Vitamin C and the Antioxidant Activity of Orange Juices. Journal of Food Composition and Analysis, 20:313–322.

Knorr, D., 2003. Impact of Non Thermal Processing on Plant Metabolites. Journal of Food Engineering, 56:131–134.

Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., and Lee, D.U., 2004. Applications and Potential of Ultrasonics in Food Processing. Trends in Food Science & Technology, 15:261–266.

Konczak, I., and Zhang, W., 2004. Anthocyanins-more than Nature´s Colours. Journal of Biomedicine and Biotechnology, 5:239–240.

Ladjama, A., Taibi, Z., and Meddour, A., 2007. Production of Pectinolytic Enzymes Using Streptomyces Strains Isolated from Palm Grove Soil in Biskra Area (Algeria). African Crop Science Conference Proceedings, 8:155-158.

Landbo, A.K., and Meyer, A.S., 2004. Effects of Different Enzymatic Maceration Treatments on Enhancement of Anthocyanins and Other Phenolics in Black Currant Juice. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 5:503–513.

Landbo, A.K., Kaack, K., and Meyer, A.S., 2007. Statistically Designed Two Step Response Surface Optimization of Enzymatic Prepress Treatment to Increase Juice Yield and Lower Turbidity of Elderberry Juice. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 8:135–142.

Lee, H. S., and Castle, W. S., 2001. Seasonal Changes of Carotenoid Pigments and Color in Hamlin, Earlygold, and Budd Blood Orange Juices. J. Agric. Food Chem, 49:877-88.

Lee, H. S., Lee, H. J., Yu, H. J., Ju, D. W., Kim, Y., Kim, C. T., et al., 2010. A Comparison between High Hydrostatic Pressure Extraction and Heat Extraction of Ginsenosides from Ginseng (*Panax ginseng* CA Meyer). Journal of the Science of Food and Agriculture, 91, 1466-1473.

Lee, H.S., and Wicker, L., 1990. Anthocyanin Pigments in The Skin of Lychee Fruit. Journal of Food Science, 56:466–468, 483.

Lee, W.C., Yusof, S., and Hamid, N.S.A., Baharin, B.S., 2006. Optimizing Conditions for Enzymatic Clarification of Banana Juice Using Response Surface Methodology (RSM). Journal of Food Engineering 73:55–63.

Li, H., Pordesimo, L., and Weiss, J., 2004. High Intensity Ultrasound-Assisted Extraction of Oil from Soybeans. Food Research International, 37:731–738.

Li, J., Ding, S., and Ding, X., 2007. Optimization of the Ultrasonically Assisted Extraction of Polysaccharides from *Zizyphus jujuba* cv. Jinsixiaozao. Journal of Food Engineering, 80:176–183.

Liu, C. W., Wang, Y. C., Lu, H. C., and Chiang, W. D., 2014. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction Conditions for Total Phenols With Anti-Hyperglycemic Activity from *Psidium guajava* Leaves. Process Biochemistry, 49(10), 1601-1605.

Lopes, M.L.M., Mesquita, V.L.V., Chiaradia, A.C.N., Fernendes, A.A.R., and Farnandes, P.M.B., 2010. High Hydrostatic Pressure Processing of Tropical Fruits. Importance for Maintenance of the Natural Food Properties. Annals of the New York Academy of Sciences, 1189:6–15.

Lotfi, L., Kalbasi-Ashtari, A., Hamedi, M., and Ghorbani, F., 2015. Effects of Enzymatic Extraction on Anthocyanins Yield of Saffron Tepals (*Crocos sativus*) along with Its Color Properties and Structural Stability. Journal of Food and Drug Analysis, 23(2), 210-218.

Lou, X., Janssen, H., and Cramers, C.A., 1997. Parameters Affecting the Accelerated Solvent Extraction of Polymeric Samples. Analytical Chemistry 69 (8), 1598–1603.

Maier, G., 2003. Enzymatic Applications in Fruit Juice Industry, Meyve Suyu 2003, Gelişmeler ve Eğilimler Semineri, Meyve Suyu Endüstri Derneği Yayını, No:1, 121-129.

Mantysalo, M., and Mantysalo, E., 2000. Extraction and Filtering in Ultrasonic Field: Finite Element Modeling and Simulation of the Processes. Ultrasonics, 38:723–726.

Maras, M., Çavusoglu, K., Aksöz, E., ve Kirindi, T., 2004. Pektin, Poligalakturonik Asit ve Liyofilize Pektinaz Enziminin Yapısal Analizi. İTÜ Dergisi/C, 2(1):3-10.

Mason, T.J., and Lorimer, J.P., 2002. The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing (J.P. Lorimer editor). Applied Sonochemistry, Wiley-VCH, Weinheim.

Mazza, G., Miniati, E., 1993. Anthocyanins in Fruits. Vegetables and Grains, CRC Press, Boca Raton, USA, 362s.

Mehrlander, K., Dietrich, H., Sembries, S., Dongowski, G., and Will, F., 2002. Structural Characterization of Oligosaccharides and Polysaccharides from Apple Juices Produced by Enzymatic Pomace Liquefaction. J. Agric. Food Chem., 50:1230-1236.

MEYED, 2013. www.meyed.org.tr, Sektör İstatistikleri, (03.09.2013).

Minjares-Fuentes, R., Femenia, A., Garau, M. C., Meza-Velazquez, J. A., Simal, S., and Rossello, C., 2014. Ultrasound-Assisted Extraction of Pectins From Grape Pomace Using Citric Acid: A Response Surface Methodology Approach. Carbohydr Polym, 106, 179-189.

Mutlu, M., Sarioğlu, K., Demir, N., Ercan M. T., and Acar, J., 1999. The Use of Commercial Pectinase in Fruit Juice Industry. Part I: Viscosimetric Determination of Enzyme Activity. Journal of Food Engineering, 4:147-150.

Naghshineh, M., Olsen, K., and Georgiou, C. A., 2013. Sustainable Production of Pectin from Lime Peel by High Hydrostatic Pressure Treatment. Food Chemistry, 136(2), 472-478.

Namiki, M., 1990. Antioxidants/Antimutagens in Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 29:273–300.

Narayan, M.S., and Venkataraman, L.V., 2000. Characterization of Anthocyanins Derived from Carrot (*Daucus carota*) Cell Culture. Food Chemistry, 70:361-363.

Nazary, S.H., Entezari, M., Haddad, M., and Nazari, A.H., 2004. The Effect of Direct Ultrasound on the Extraction of Date Syrup. Joint Agriculture and Natural Resources Symposium, Tabriz–Ganja.

Netzel, M., Strass, G., Herbst, M., Dietrich, H., Bitsch, R., and Bitsch, I., 2005. The Excretion and Biological Antioxidant Activity of Elderberry Antioxidants in Healthy Humans. Food Research International, 38:905–910.

Oszmiánski, J., Wojdylo, A., and Kolniak, J., 2009. Effect of Enzymatic Mash Treatment and Storage on Phenolic Composition, Antioxidant Activity, and Turbidity of Cloudy Apple Juice. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 57:7078–7085.

Otero, L., and Sanz, P. D., 2003. Modelling Heat Transfer in High Pressure Food Processing: A Review. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 4:121–134.

Özen, G., 2008. Siyah Havuç Suyu Konsantresinin Türk Lokumunda Renklendirici Olarak Kullanılması ve Depolama Stabilitesinin Belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi.

Özkan, M., Yemenicioğlu, A., Asefi, N., and Cemeroğlu, B., 2002. Degradation Kinetics of Anthocyanins from Sour Cherry, Pomegranate and Strawberry Juices by Hydrogen Peroxide. Journal of Food Science, 67(2):525- 529.

Paniwnyk, L., Beaufoy, E., Lorimer, P., and Mason, J., 2001. The Extraction of Rutin from Flower Buds of Sophora japonica. Ultrasonics Sonochemistry, 8:299–301.

Pietro, A.D., and Roncero, M.I.G., 1996. Purification and Characterization of an Exo-Polygalacturonase from the Tomato Vascular Wilt Pathogen, *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*. FEMS Microbiology Letters, 145:295–298.

Pinelo, M., Manzocco, L., Núnez, M.J., and Nicoli, M.C., 2004. Interaction Among Phenols in Food Fortification: Negative Synergism on Antioxidant Capacity. Journal of Agriculture and Food Chemistry 52 (5), 1177–1180.

Pistrick, K., 2001. Umbelliferae (Apiaceae) (P. Harelt editor). Mansfeld's Encyclopedia of Agricultural and Horticultural Crops, 1st edn., Springer, Berlin-Heidelberg, p.1259-1267.

Plaza, L., Sanchez-Moreno, C., De Ancos, B., Elez-Martinez, P., Martin-Belloso, O., and Cano, M. P., 2011. Carotenoid and flavanone content during refrigerated storage of orange juice processed by high-pressure, pulsed electric fields and low pasteurization. Lwt-Food Science and Technology, 44(4), 834-839.

Povey, M.J.W., Mason, T., 1998. Ultrasound in Food Processing (T. Mason editor). Blackie Academic & Professional, London.

Pradal, D., Vauchel, P., Decossin, S., Dhulster, P., and Dimitrov, K., 2016. Kinetics Of Ultrasound-Assisted Extraction of Antioxidant Polyphenols from Food By-Products: Extraction and Energy Consumption Optimization. Ultrason Sonochem, 32, 137-146.

Prasad, K.M.N., Ismail, A., Shi, J., and Jiang, Y.M., 2011. High Pressure-Assisted Extraction: Method, Technique, and Application. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry (F. Lebovka, N. Vorobiev and E. Chemat editors), (pp. 303-319): CRC Press.

Prasad, N.K., Chun, Y., En, Y., Zhao, M., and Jiang, Y., 2009c. Effects of High Pressure on the Extraction Yield, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Longan Fruit Pericarp. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10:155–159.

Prasad, N.K., Hao, J., Jhon, S., Liu, T., Jiang, L., Xiaoyi, W., Qiu, S., Xiu, S., and Jiang, Y., 2009d. Antioxidant and Anticancer Activities of High Pressure-Assisted Extract of Longan (*Dimpcarpus longan* Lour.) Fruit Pericarp. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10:413–419.

Prasad, N.K., Yang, B., Shi, S., Yi, C., Zhao, M., Xue, S., and Jiang, Y., 2010. Enhanced Antioxidant and Antityrosinase Activities of Longan Fruit Pericarp by Ultra-High Pressure-Assisted Extraction Processing. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 51:471–477.

Prasad, N.K., Yang, B., Zhao, M., Ruenroengklin, N., and Jiang, Y., 2009a. Application of Ultrasonication or High Pressure Extraction of Flavonoids from Litchi Fruit Pericarp. Journal of Food Process Engineering, 32:828–843.

Prasad, N.K., Yang, B., Zhao, M., Wang, B., Chen, F., and Jiang, Y., 2009b. Effects of High Pressure Treatment on The Extraction Yield, Phenolic Content and Antioxidant Activity of Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) Fruit Pericarp. International Journal of Food Science and Technology, 44:960–966.

Prasad, N.K., Yang, B., Zhao, M., Wei, X., Jiang, Y., and Chen, F., 2009e. High Pressure Extraction of Corilagin from Longan (*Dimocarpus longan* Lour.) Fruit Pericarp. Separation and Purification Technology, 70:41–45.

Prathyusha, K., and Suneetha, V., 2011. Bacterial Pectinases and Their Potent Biotechnological Application in Fruit Processing/Juice Production Industry: A Review. Journal of Phytology, 3(6):16-19.

Qadir, S. A., Kwon, M. C., Han, J. G., Ha, J. H., Chung, H. S., Ahn, J., and Lee, H. Y., 2009. Effect of Different Extraction Protocols on Anticancer and Antioxidant Activities of *Berberis koreana* Bark Extracts. Journal of Bioscience and Bioengineering, 107(3), 331-338.

Quin, P.J., 1988. Effects of Temperature on Cell Membranes. Society for Experimental Biology, 237-258.

Rai, P., Majumdar, G.C., Dasgupta, S., and De, S., 2004. Optimizing Pectinase Usage in Pretreatment of Mosambi Juice for Clarification by Response Surface Methodology. Journal of Food Engineering, 64:397–403.

Rao, G., 2010. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Cyanidin 3-rutinoside from Litchi (*Lichi chinensis* Sonn.) Fruit Pericarp. Analytical Methods, 2(8), 1166.

Raviyan, P., Zhang, Z., and Feng, H., 2005. Ultrasonication for Tomato Pectinmethylesterase Inactivation: Effect of Cavitation Intensity and Temperature on Inactivation. Journal of Food Engineering, 70(2), 189-196.

Ribeiro, D.S., Henrique, S.M.B., Oliveira, L.S., Macedo, G.A., and Fleuri, L.F., 2010. Enzymes in Juice Processing: A Review. International Journal of Food Science and Technology, 45:635–641.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., and Dubourdieau, D., 2000. Handbook of Enology, Vol. II, The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments, John Wiley and Sons Ltd., 404.

Riera, E., Blanco, A., Garcia, J., Benedito, J., Mulet, A., Gallego-Juarez, J.A., and Blasco, M., 2010. High-Power Ultrasonic System for The Enhancement of Mass Transfer in Supercritical CO_2 Extraction Processes. Ultrasonics, 50:306–309.

Riera, E., Golas, Y., Blanco, A., Gallego, J.A., Blasco, M., and Mulet, A., 2004. Mass Transfer Enhancement In Supercritical Fluids Extraction by Means of Power Ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, 11:241–244.

Rodrigues, S., 2012. Enzyme Maceration (S. Rodrigues and F.A.N. Fernandes editors). Advances in Fruit Processing Technologies, CRC Press, Boca Raton.

Rodriguez-Nogales, J.M., Ortega. N., Perez-Mateos, M., Busto, M.D., 2008. Pectin Hydrolysis in A Free Enzyme Membrane Reactor: An Approach to the Wine and Juice Clarification. Food Chemistry, 107:112–119.

Rodriguez-Sevilla, M.D., Villanueva-Suárez, M.J., Redondocuenca, A., 1999. Effects of Processing Conditions on Soluble Sugars Content of Carrot, Beetroot and Turnip. Food Chemistry, 66:81-85.

Rostagno, M.A., Palma, M., and Barroso, C.G., 2003. Ultrasound-Assisted Extraction of Soy Isoflavones. Journal of Chromatography, 1012:119–128.

Sakai, T., Sakamoto, T., Hallaert, J., and Vandamme, E.J., 1993. Pectin, Pectinase and Protopectinase: Production, Properties and Applications. Advances in Applied Microbiology, 39:231–294.

Saldamli, İ., Saglam, F., 1998. Fenolik Bileşikler ve Renk Maddeleri (İ. Saldamlı editör). Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, Ankara, s.434-449.

Sarioglu, K., Demir, N., Acar, J., and Mutlu, M., 2001. The Use of Commercial Pectinase in The Fruit Juice Industry, Part 2: Determination of The Kinetic Behaviour of Immobilized Commercial Pectinase. Journal of Food Engineering, 47:271-274.

Sarni-Manchado, P., Roux, E.L., Guerneve, C.L., Lozano Y., and Cheynier, V., 2000. Phenolic Composition of Litchi Fruit Pericarp. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48:5995–6002.

Sethi, V., 1990. Lactic Fermentation of Black Carrot Juice for Spiced Beverage. Indian Food Packer, 44(3):7-12.

Shouqin, Z., Ruizhan, C., and Changzheng, W., 2007. Experiment Study on Ultrahigh Pressure Extraction of Ginsenosides. Journal of Food Engineering, 79(1), 1-5.

Shouquin, Z., Jun, X., and Changzheng, W., 2005. Effect of High Hydrostatic Pressure on Extraction of Flavonoids from Propolis. International Journal of Food Science and Technology, 11:213–216.

Sin, H.N., Yusof, S., Sheikh Abdul Hamid, N., and Abd. Rahman, R., 2006. Optimization of Enzymatic Clarification of Sapodilla Juice Using Response Surface Methodology. Journal of Food Engineering, 73, 313–319.

Sivakumar, V., and Rao, P.G., 2003. Studies on the Use of Power Ultrasound in Leather Dyeing. Ultrasonics Sonochemistry, 10:85–94.

Solyom, K., Sola, R., Cocero, M. J., and Mato, R. B., 2014. Thermal Degradation of Grape Marc Polyphenols. Food Chemistry, 159, 361-366.

Stasiak, D.M., 2005. Ultrasonically Assisted Extraction of Sugar Beet. Acta Sci Pol-Tech Agr, 4:31–39. (in Polish).

Sturm, K., Koron D., and Stampar, F., 2003. The Composition of Fruit of Different Strawberry Varieties Depending on Maturity Stage. Food Chemistry, 83:417-422.

Sun, D.W., 2006. Emerging Technologies for Food Processing. Elsevier Academic Press, London.

Sun, J., Jiang, Y., Shi, S., Wei, X., Xue, S.H., Shi, J., and Yi, C., 2010. Antioxidant Activities and Contents of Polyphenol Oxidase Substrates from Pericarp Tissues of Litchi Fruit. Food Chemistry, 119:753–757.

Suslick, K.S., 1990. Sonochemistry. Science, 247:1439–1445.

Swer, T. L., Chauhan, K., Paul, P. K., and Mukhim, C., 2016. Evaluation of Enzyme Treatment Conditions on Extraction of Anthocyanins from *Prunus nepalensis* L. International Journal of Biological Macromolecules, 92, 867-871.

Szajdek, A., Borowska, E.J., and Czaplicki, S., 2009. Effect of Bilberry Mash Treatment on the Content of Come Biologically Active Compounds and the Antioxidant Activity of Juices. Acta Alimentaria, 38:281–289.

Tangüler, H., Erten, H., 2009. Geleneksel Laktik Asit Fermantasyonu Ürünü Şalgam Suyu ve Üretim Yöntemleri, II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Van, s.650-654.

Tao, Y., Wu, D., Zhang, Q. A., and Sun, D. W., 2014. Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolics from Wine Lees: Modeling, Optimization and Stability of Extracts During Storage. Ultrason Sonochem, 21(2), 706-715.

Taşkin, E., and Eltem, R., 2008. The Enhancement of Polygalacturonase and Polymethylgalacturonase Production on Solid-State Conditions by *Aspergillus foetidus*. Food Biotechnology, 22:203-217.

Tiwari, B. K., 2015. Ultrasound: A Clean, Green Extraction Technology. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 71, 100-109.

Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., and Mason, T., 2001. Investigation of the Effects of Ultrasound on Vegetal Tissues During Solvent Extraction. Ultrasonics Sonochemistry, 8:137–142.

Trejo Araya, X.I., Hendrickx, M., Verlinden, B.E., Van Buggenhout, S., Smale, N.J., and Stewart, C., 2007. Understanding the Changes of High Pressure Processed Fresh Carrots: A Microstructural and Biochemical Approach. Journal of Food Engineering, 80:873–884.

Turfan, Ö., Yemis, Ö., ve Özkan, M., 2008. Nar Suyu Konsantresi Üretim ve Depolama Sürecinde Antosiyaninlerdeki Değisimler, Türkiye 10. Gıda Kongresi; Erzurum, s.63-64.

TÜİK, 2017. www.tuik.gov.tr, (22.08.2017).

Türker, N., Aksay, S., and Ekiz, H.İ., 2004. Effect of Storage Temperature on the Stability of Anthocyanins of a Fermented Black Carrot (*Daucus carota* var. L.) Beverage: Shalgam. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(12):3807-3813.

Türker, N., Aksay, S., Istanbullu, Ö., and Artuvan, E., 2007. A Study on the Relation Between Anthocyanin Content and Product Quality: Shalgam as A Model Beverage. Journal of Food Quality, 30:953-969.

Türker, N., and Erdoğdu, F., 2006. Effects of pH and Temperature of Extraction medium on Effective Diffusion Coefficient of Anthocyanin Pigments of Black Carrot (*Daucus carota* var. L.). Journal of Food Engineering, 76:579-583.

Türkyilmaz, M., Yemiş, O., and Özkan, M., 2012. Clarification and Pasteurisation Effects on Monomeric Anthocyanins and Percent Polymeric colour of Black Carrot (*Daucus carota* L.) Juice. Food Chemistry, 134:1052-1058.

U.S. FDA, 2007. Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies-High Pressure Processing, http://www.fda.gov/Food/ResourcesForYou/StudentsTeachers/ScienceandTheFoodSpply/ucm183567.htm, (Accessed on August 12, 2010).

Ugliano, M., 2009. Enzymes in Winemaking, Wine Chemistry and Biochemistry, Part I, 103-126.

Vila, D.H., Mira, F.J.H., Lucena, R.B., and Recamales, M.F., 1999. Optimization of an Extraction Method of Aroma Compounds in White Wine Using Ultrasound. Talanta, 50:413–421.

Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., and Bates, D., 2008. Applications and Opportunities for Ultrasound Assisted Extraction in the Food Industry. A Review. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 9:161–169.

Vinatoru, M., 2001. An Overview of the Ultrasonically Assisted Extraction of Bioactive Principles from Herbs. Ultrasonics Sonochemistry, 8:303–313.

Vinatoru, M., Toma, M., Radu, O., Filip, P., Lazurca, D., and Mason, T.J., 1997. The Use of Ultrasound for The Extraction of Bioactive Principles from Plant Materials. Ultrasonics Sonochemistry, 4:135–139.

Whitaker, J.R., 1990. Microbial Pectinolytic Enzymes (W.M. Fogarty and C.T. Kelly editors). Microbial Enzymes and Biotechnology, 2nd edn., Elsevier Science Ltd, London, U.K.

Will, F., Bauckhage, K., and Dietrich, H., 2000. Apple Pomace Liquefaction with Pectinases and Cellulases: Analytical Data of the Corresponding Juices. Eur Food Res Technol., 211:291-297.

Xi, J., Shen, D., Li, Y., and Zhang, R., 2011. Ultrahigh pressure extraction as a tool to improve the antioxidant activities of green tea extracts. Food Research International, 44, 2783-2787.

Yang, B., Jiang, Y., Wang, R., Zhao, M., and Jian, S., 2009. Ultra-High Pressure Treatment Effects on Polysaccharides and Lignins of Longan Fruit Pericarp. Food Chemistry, 112:428–431.

Yang, B., Wang, J., Zhao, M., Liu, Y., Wang, W., and Jiang, Y., 2006. Identification of Polysaccharides from Pericarp Tissues of Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) Fruit in relation to Their Antioxidant Activities. Carbohydrate Research, 341:634–638.

Yuan, P., Meng, K., Huang, H., Shi, P., Luo, H., Yang, P., and Yao, B., 2011. A Novel Acidic and Low-Temperature-Active Endo-Polygalacturonase from *Penicillium* sp. CGMCC 1669 with Potential for Application in Apple Juice Clarification. Food Chemistry, 129:1369–1375.

Zbigniew, J.D., and Dariusz M.S., 2011. Ultrasonically Assisted Diffusion Processes. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry (F. Lebovka, N. Vorobiev and E. Chemat editors), (pp. 123-141): CRC Press.

Zhang, D.L., Quantick, P.C., and Grigor, J.M., 2000. Changes in Phenolic Compounds in Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) Fruit During Posthravest Storage. Postharvest Biology and Technology, 19:165–172.

Zhang, S., Chen, R., Wu, H., and Wang, C., 2006. Ginsenoside Extraction from *Panax quinquefolium* L. (American Ginseng) Root by Using Ultra High Pressure, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 41:57–63.

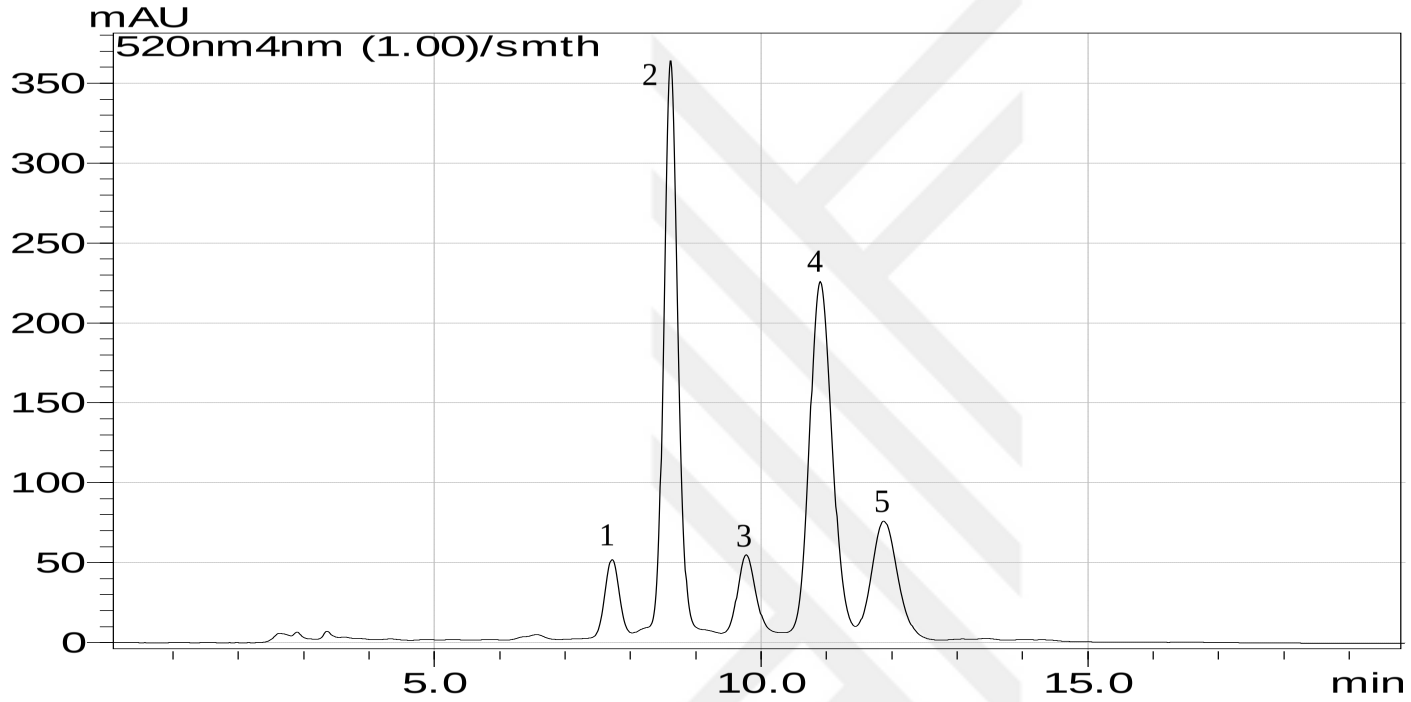
Zhang, S., Junjie, Z., and Changzhen, W., 2004. Novel High Pressure Extraction Technology. International Journal Pharmaceutics, 278,471–474.

Zou, T.B., Wang, M., Gan, R.Y., and Ling, W.H., 2011. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins From Mulberry, Using Response Surface Methodology. International Journal of Molecular Sciences, 12(5), 3006-3017.

ÖZGEÇMİŞ

02/12/1985 tarihinde Arsuz ilçesine bağlı Gözcüler Mahallesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gözcüler İlk Öğretim Okulunda ve lise öğrenimini Gözcüler Çok Programlı Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2007 yılında Gıda Mühendisliği lisansını tamamladıktan sonra aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimini tamamladıktan sonra aynı bilim dalında doktora öğrenimine 2011'de başlamıştır. Gıda Mühendisleri Odası Adana Şubesi kurucu üyeliği görevlerinin yanı sıra, 2008-2012 yılları arasında Yönetim Kurulu Yazman Üyeliği görevini üstlenmiştir. 2014-2015 yılları arasında TÜBİTAK-BİDEB bursu ile Ohio Devlet Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümünde 12 ay misafir öğretim üyesi olarak bulunmuş ve ortak araştırmalar yapmıştır. 2008 yılında hala sürdürmekte olduğu araştırma görevlisi kadrosuna atandı.

EKLER



634

EK-1. Antosiyanin bileşenlerin HPLC kromatogramı (1: siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit (S3KGG), 2: siyanidin-3-ksilozil-galaktozit (S3KG), 3: siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-sinapik asit (S3KGGS), 4: siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asit (S3KGGF), 5: siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-kumarik asit (S3KGGK))