

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KEÇİBOYNUZUNDAN SIVI ŞEKER ÜRETİMİ

Çevre Mühendisi Funda ŞENAY

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALINDA
HAZIRLANAN**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Mehmet PALA
Yrd. Doç. Dr. İbrahim DOYMAZ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet PALA
Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR
Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTIMA LİSTE.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Keçiboynuzu Bitkisinin Morfolojisi.....	3
2.2 Türkiye ve Dünya’da Keçiboynuzu Dağılımı.....	6
2.3 Keçiboynuzu Meyvesinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	7
2.5 Keçiboynuzu Meyvesinin Kullanım Alanları ve Endüstriyel Önemi.....	18
2.6 Keçiboynuzundan Şeker Üretimi	23
3. METARYAL VE METOD.....	26
3.1 Metaryal.....	26
3.2 Metod.....	26
3.2.1 Analiz Metodları	26
3.2.1.1 Toplam Kuru Madde Tayini	26
3.2.1.2 Çözünür Kuru Madde Tayini	26
3.2.1.3 pH Tayini	26
3.2.1.4 Titrasyon Asitliği	27
3.2.1.5 Gluktoz, Fruktoz ve Sukroz Şekerleri Tayini	27
3.2.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Metodu	27
3.2.2.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi	27
3.2.2.2 Farklı Sıcaklıkların Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi ve Sıcaklığa Bağlı Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi	28
3.2.2.3 Su Oranının Verim Üzerine Etkisi	28
3.2.2.4 Partikül Büyüklüğünün Verim Üzerine Etkisi.....	28
3.2.2.5 Karıştırma ve Preslemenin Verim Üzerine Etkisi.....	29
3.2.2.6 Mayşe Enzimi Uygulamasının Verim Üzerine Etkisi	29
3.2.3 Belirlenen Optimum Şartlarda Şeker Şurubunun Hazırlanması	30
3.2.4 Şeker Şurubunun Durultma, Renk Giderme ve Konsantre Etme Çalışmaları	30

4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1	Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Bileşimi	33
4.2	Keçiboynuzu Meyvesinin Kesikli Sistemde Optimum Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi	34
4.2.1	Sıcaklığın Verim Üzerine Etkisi ve Ekstraksiyon Süresi	34
4.2.2	Su Oranının Verim Üzerine Etkisi	37
4.2.3	Partikül Büyüklüğünün Verim Üzerine Etkisi.....	38
4.2.4	Karıştırma ve Preslemenin Verim Üzerine Etkisi	39
4.2.5	Mayşe Enzimi Uygulamasının Verim Üzerine Etkisi	41
4.3	Yüksek Verimle Şeker Şurubu Üretimi.....	41
4.4	Şeker Şurubunun Durultma, Renk Giderme ve Konsantre Etme Çalışmaları	43
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
	KAYNAKLAR	50
	ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMA LİSTESİ

ÇKM	Çözünür Kuru Madde
FAO	Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
HMF	Hidroksimetilfurfural
M.Ö	Milattan Önce
ORS	Oral Rehidrasyon Solüsyonları
SSA	Susuz Sitrik Asit
TFM	Toplam Fenolik Madde
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Keçiboynuzu ağacının genel görünümü.....	4
Şekil 2.2 Ham keçiboynuzu meyvesi	5
Şekil 2.3 Olgun Keçiboynuzu Meyvesi	5
Şekil 3.1 Presleme sistemi	29
Şekil 3.2 Su banyosu	30
Şekil 3.3 Vakumlu filtre	32
Şekil 3.4 Vakumlu evaporatör	32
Şekil 4.1 Keçiboynuzu briks-süre eğrisi	35
Şekil 4.2 Keçiboynuzunun model sistemde ekstraksiyonu.....	36
Şekil 4.3 Verim su oranı eğrisi.....	38
Şekil 4.4 Farklı partikül boyutlarında parçalanmış keçiboynuzu örnekleri.....	39
Şekil 4.5 Durultmadan önce keçiboynuzu ekstrakt rengi	44
Şekil 4.6 2 g/l aktif karbon uygulamasından sonra keçiboynuzu ekstraktının filtrasyonu	45
Şekil 4.7 2 g/l aktif karbon uygulamasından sonra keçiboynuzu ekstraktının filtrasyonundan elde edilen koyu renkli şurup	45
Şekil 4.8 İlave 4 g/l aktif karbon uygulamasından sonra renk.....	46
Şekil 4.9 Konsantre etme işlemi esnasında ürün renginde meydana gelen değişim.....	46
Şekil 4.10 Konsantre etme işleminden önce ve sonra ürün rengi	47

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Keçiboynuzunun çeşitli dillerdeki isimleri.....	3
Çizelge 2.2 Türkiye'de yıllara göre keçiboynuzu üretim miktarı ve alanı.....	6
Çizelge 2.3 Dünya'daki keçiboynuzu üretim miktarı ve alanı	7
Çizelge 2.4 Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.5 Ülkemizde yetişen keçiboynuzu çeşitlerinin et kısımlarının bileşimi	8
Çizelge 2.6 Ülkemizde farklı bölgelerde yetişen keçiboynuzu meyvelerinin kimyasal bileşimi.....	9
Çizelge 2.7 Kavrulmuş ve kavrulmamış keçiboynuzu meyvesinin bileşimi	9
Çizelge 2.8 Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi	10
Çizelge 2.9 Farklı keçiboynuzu türlerinin kimyasal bileşimi	11
Çizelge 2.10 Keçiboynuzunun vitamin içeriği.....	11
Çizelge 2.11 Keçiboynuzu meyvesi, unu ve şurup örneklerinin kimyasal bileşimi	12
Çizelge 2.12 Keçiboynuzu meyvesi, unu ve şurup örneklerinin mineral içeriği	13
Çizelge 2.13 Keçiboynu fenolik bileşen dağılımı	14
Çizelge 2.14 Keçiboynuzunda fenolik bileşenlerin çeşitli solvent sistemleriyle ekstraksiyon sonuçları.....	15
Çizelge 2.15 Keçiboynuzu çekirdek özünün yağ asidi kompozisyonu	16
Çizelge 2.16 Keçiboynuzu çekirdek özünün ve protein izolatının aminoasit dağılımı	17
Çizelge 2.17 Keçiboynuzu pekmezinin kimyasal bileşimi.....	19
Çizelge 2.18 Keçiboynuzu ve kakao tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 2.19 Keçiboynuzu gamının fonksiyonel özellikleri ve çeşitli endüstrilerde kullanımı	22
Çizelge 2.20 Mikroorganizma kültürleri tarafından indirgen şeker ve tanin tüketim oranları	23
Çizelge 4.1 Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi	33
Çizelge 4.2 Keçiboynuzu meyvesinde şekerlerin dağılımı.....	33
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık derecelerinde elde edilen çözünür kuru madde artışı.....	34
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri	36
Çizelge 4.5 Farklı su oranlarında çalışılarak elde edilen verim değerleri	37
Çizelge 4.6 Partikül büyüklüğünün verime etkisi	39

Çizelge 4.7 Karıştırma yapılan ve yapılmayan örneklerin zamana bağlı çözünür kuru madde değerleri	40
Çizelge 4.8 Karıştırma yapılan ve yapılmayan örneklerin verim değerleri.....	40
Çizelge 4.9 Mayşe enzimi uygulamasının verim değerleri	41
Çizelge 4.10 Optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerin verim değerleri	42
Çizelge 4.11 Optimum şartlarda ekstrakte edilen numunenin zamana bağlı çözünür kuru madde değerleri.....	43

ÖNSÖZ

Son yıllarda dünyamızda ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği ve doğanın dengesinde meydana gelen değişimler, insanların sağlıklı gıdalara ulaşmada ciddi sıkıntılar yaşamalarına neden olurken, sağlıklı bir yaşamın beslenmeyle olan ilişkisini kanıtlayan araştırmalar da gün geçtikçe artmaktadır. Bunun yanı sıra, üretimde meydana gelen daralmanın aksine hızla artan nüfus nedeniyle, mevcut kaynakların en iyi şekilde değerlendirilme zorunluluğu doğmuştur.

Ülkemizde, tamamen doğal yollardan yetişen keçiboynuzu meyvesi bu açıdan ele alındığında, yüksek polifenol ve mineral içeriği nedeniyle insan sağlığına olumlu etkileri bulunan ve yüksek oranda şeker içeriğiyle ekonomik açıdan değerlendirilmesi gereken bir üründen, çekirdekleri ayrıldıktan sonra kalan meyve eti kısmı çok yaygın bir kullanım alanına sahip değildir.

Bu çalışmada keçiboynuzunun alternatif kullanım alanları araştırılmış, zengin şeker içeriğinin değerlendirilmesi amacıyla, gıda endüstrisinde çeşitli uygulamalarda kullanılacak sıvı şeker üretimi gerçekleştirilerek, atık olarak muamele gören bu ürünün ekonomik bir değer kazanması hedeflenmiştir.

Bana bu konuda çalışma fırsatı veren, araştırmalarım ve yüksek lisans eğitimim süresince, beni en doğru şekilde yönlendirip , hiçbir yardım ve desteği esirgemeyen tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Mehmet Pala ve Sayın Yrd. Doç.Dr. İbrahim Doymaz' a, çalışmam süresince bana tüm meteryal ve teknik desteği sunan Döhler Gıda San. ve Tic. A.Ş ve Gözlem Gıda Kontrol Laboratuvarları yetkililerine ve çalışanlarına, eğitim hayatım boyunca maddi manevi destek sunan aileme, anlayışı ve sonsuz sabrıyla her zaman yanımda olan eşim Gıda Mühendisi Fatih Çelik'e teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

KEÇİBOYNUZUNDAN SIVI ŞEKER ÜRETİMİ

Funda ŞENAY

Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışmanın amacı, keçiboynuzundan sıvı şeker üretebilmek için optimum ekstraksiyon ve durultma koşullarının belirlenmesidir.

Hammadde olarak Denizli ili Çal ilçesinde bulunan Konfrut Meyve Suyu Üretim tesisleri tarafından temin edilen çekirdekleri çıkartılmış ve parçalanmış keçiboynuzu meyvesi kullanılmıştır.

Ekstraksiyonda, çözücü olarak kullanılan su oranı, ekstraksiyon sıcaklığı, partikül boyutu, mayşe enzimi, karıştırma ve preslemenin verim üzerindeki etkisi incelenmiş, optimum şartlarda hazırlanan şeker şurubunun durultulması ve renginin giderilmesine çalışılmıştır. Bunun yanı sıra pH değeri, titrasyon asitliği, toplam kuru madde, nem, çözünür kuru madde ve şeker profili analizleri de gerçekleştirilmiştir.

Meyve suyu endüstrisinde kullanılan klasik durultma yöntemleriyle keçiboynuzundan 90°C ekstraksiyon sıcaklığında ve 1:4 su oranında oldukça açık renkli bir şeker şurubu üretilmiş ancak konsantre etme işleminden sonra üründe keçiboynuzunun yüksek polifenol içeriğinden kaynaklandığı düşünülen bir renk esmerleşmesi olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Keçiboynuzu, ekstraksiyon, durultma, sıvı şeker, polifenol

JÜRİ:

Prof. Dr. Mehmet PALA

Yrd. Doç. Dr. İbrahim DOYMAZ

Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

Kabul Tarihi: 24.02.2009

Sayfa Sayısı: 63

ABSTRACT

LIQUID SUGAR PRODUCTION FROM CAROB

Funda ŞENAY

Chemical Engineering, M.S. Thesis

This article is a study on, optimization of extraction and clarification conditions of carob for producing liquid sugar.

Deseeded and pieced carob pods which was supplied by Konfrut Fruit Juice Production Plant were used as a raw material.

Effects of water ratio, temperature, particle size, enzyme application, mixing and milling on extraction efficiency were examined, clarification and blaching of carob syrup were investigated. Furthermore, pH, acidity, total dry matter, moisture, soluble dry matter and sugar profile of carob were determined.

After an efficient sugar extraction at optimum conditions, a clear sugar syrup were gained by applying the fruit juice industry classical clarification materials. However, when the syrup was consantrated, the colour browning which is attributed to high polyphenol content of carob were experienced

Keywords: Carob, extraction, clarification, liquid sugar, polyphenol.

JÜRİ:

Prof. Dr. Mehmet PALA

Kabul Tarihi: 24.02.2009

Yrd. Doç. Dr. İbrahim DOYMAZ

Sayfa Sayısı: 63

Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

1.GİRİŞ

Türkiye’de Harnup, Boynuz, Yaban balı isimleriyle adlandırılan ve yeryüzünün en eski bitkileri arasında bulunan keçiboynuzu (*Cenatonia siligua* c.), Akdeniz ikliminin tipik bitki örtüsü olan makinin en önemli üyelerinden biridir (Seçmen, 1975; Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).

İlk olarak M.Ö. 4000 yıllarında Mısır’da yetiştiği tahmin edilen keçiboynuzu, botanikte Lequminaseae familyasından Caesalpinaceae alt familyası ve *Ceratonia* cinsine ait *Ceratonia siliqua* L. türü *oleaceratonin alliensi* (benzer birlik) içerisinde incelenmektedir (Marakis, 1996).

Ülkemizde Akdeniz kıyı şeridindeki kurak topraklarda Urla’dan (İzmir) Samandağ’a kadar olan 1750 km’lik bir alanda kültür ortamına alınmadan yetişen keçiboynuzu Dünya’da başta İtalya, İspanya, Fas, Portekiz, Yunanistan olmak üzere 11 ülkede yetişmektedir (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).

Çok eski çağlardan beri, yüksek şeker içeriğinden dolayı çocuklar için şekerleme olarak kullanılan yada savaş gibi yiyecek sıkıntısının yaşandığı dönemlerde yüksek enerji kaynağı olarak kabul edilen keçiboynuzu, yetiştirildiği bölgelerde insan ve hayvan beslenmesinde kullanım alanı bulmuş ve o bölgeye özel bazı gıdaların üretiminde sınırlı oranlarda da olsa değerlendirilmiştir (Marakis, 1992).

Yüksek şeker içeriğinin yanı sıra, keçiboynuzu meyvesini endüstriyel açıdan değerli hale getiren, çekirdeklerinden elde edilen ve çeşitli endüstri uygulamalarında kıvam arttırıcı olarak kullanılan keçiboynuzu zamkıdır.

Bir meyvede yaklaşık 10-15 çekirdek vardır. Keçiboynuzu çekirdeklerinin ağırlıkları birbirine yakın olduğundan eski çağlarda ağırlık ölçüsü olarak ve hassas ölçümü sayesinde mücevher tartımında kullanılmıştır. Bugün mücevher ağırlık birimi olan “karat” adını keçiboynuzundan almıştır.

Çekirdekler çıkarıldıktan sonra geriye kalan meyve eti çeşitli şekillerde işlenerek değerlendirilebilmektedir. Meyve etinin öğütülmesiyle elde edilen keçiboynuzu tozu, kakaoya benzer aroma ve görüntüsü nedeniyle, kakao yerine kullanılabilir.

Aynı zamanda insan vücudunda meydana gelebilecek dejeneratif hastalıklara karşı koruyucu, antioksidan özellik gösteren polifenoller ve yüksek lif içeriği nedeniyle sağlık üzerinde pek çok faydası olduğu bilinen bu meyvenin, ülkemizdeki tüketim miktarı sınırlıdır.

Türkiye, Dünya’da keçiboynuzu meyvesinin doğal ortamında yetiştiği önemli bölgeler arasında yer almasına rağmen, keçiboynuzu meyvesini işleyip mamul gıdalara dönüştüren işletmeler bulunmamaktadır. Locust Bean Gum üretiminde kullanılmak üzere çekirdekler ayrıldıktan geriye kalan meyve etinin, bazı bölgelerde pekmez üretimi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Ülkemizde meyveden elde edilen çekirdekler işlenmeden ihraç edilmekte ve keçiboynuzu gamı ise üretici ülkelerden ithal edildiğinden ciddi bir ekonomik değer yaratılamamaktadır.

Bu çalışmada, ülkemizde doğal ortamında, kültür şartlarına alınmaya ihtiyaç duymadan yetişebilen keçiboynuzunun, çekirdekleri çıktıktan sonra atık muamelesi gören ve %60’a varan oranlarda şeker içeren meyve etinin, gıda sanayinde alternatif kullanım alanlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Keçiboynuzu Bitkisinin Morfolojisi

Keçiboynuzu ağacının botanikteki ismi olan *Ceratonia Siliqua*, Yunanca boynuz anlamına gelen Keras ve meyvenin yapısını ifade eden Latince *Siliqua* kelimelerinden türetilmiştir. Ülkemizde boynuz, yaban balı gibi isimlerle de anılan keçiboynuzunun çeşitli dillerdeki isimleri Çizelge 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Keçiboynuzunun çeşitli dillerdeki isimleri (Turhan, 2005)

İsim	Orjin Ülke
Keçiboynuzu	Türkçe
Algarroba ve Garrofera	İspanyolca
Carruba	İtalyanca
Caroubier	Fransızca
Johanesbrot	Almanca
Alfarrobeira	Portekizce
Charaoupi	Yunanca
Kharov	İbranice
Garrofer veya garrover	Katalanca
Carob	İngilizce

Çiçekli bitkilerin en geniş ailelerinden *Legumenlere* ait olan keçiboynuzu, herdem yeşil, yetiştirme koşullarına bağlı olarak boyu 12-15 m’ye eni 85 cm’ye ulaşabilen, koyu renkli dayanıklı dalları olan ve Dünya’da tropikal, yarı tropikal bölgelerde yaygın olarak yetişen bir ağaçtır.

Yaprakları sapının her iki tarafında ve 10-20 cm uzunluğunda olup 3-7 cm arasında karşılıklı çiftler olarak ortalama 4-10 adet yaprakçığa sahiptir. Yaprakları serttir ve kalın, tek katmanlı üst epidermisten meydana gelir. İçerisindeki geniş kofullarda fenolik bileşenler ve stomata içeren hücreler, epidermisen alt katmanlarında bulunur. Keçiboynuzu aynı aile içinde bulunan diğer ağaçlar gibi renkli çiçeklere sahip değildir ve çiçekleri çok eşeylidir. Genel olarak rüzgar ile döllenmektedir (Battle ve Taus, 1997; Demirtaş, 2007).

Keçiboynuzu ağacı sonbaharda yapraklarının bir bölümünü yeniler, iki yıllık periyotlar halinde de temmuz ayında tüm yapraklarını döker.

Keçiboynuzu ağacının genel görünümü Şekil 2.1’de bulunmaktadır.



Şekil 2.1 Keçiboynuzu ağacının genel görünümü

Keçiboynuzu meyveleri Mayıs ayında büyümeğe başlar ve Haziran-Temmuz aylarında olgunlaşır. Meyve rengi olgunlaştıktan sonra yeşilden kahverengine dönüşür. Olgunlaşan meyveler Eylül ayında hasat edilmeye başlar ve hasat, mevsim koşullarına bağı olarak Kasım Aralık aylarına kadar devam edebilir (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).



Şekil 2.2 Ham keçiboynuzu meyvesi



Şekil 2.3 Olgun keçiboynuzu meyvesi

Hem asidik hem de alkali karakterli topraklarda kültür ortamına alınmadan yetişebilen keçiboynuzu, güçlü kök yapısı nedeniyle fazla suya ihtiyaç duymaz ve kurak alanlarda da meyve verebilir (Karkacier, 1995). Yetiştirilmesi esnasında hiçbir kimyasal maddeye ihtiyaç duymayan bu ağaç, ilk meyvesini 5-10 yaşında verir. 15 yaşında ticari olgunluğuna ulaştığı kabul edilmektedir. Keçiboynuzu ağaçları 100 yaşına kadar meyve verebilmektedir ve olgun bir ağacın yıllık meyve verimi 90-115 kilo arasında değişmektedir (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).

2.2 Türkiye ve Dünya’ da Keçiboynuzu Dağılımı

Keçiboynuzu, Dünya üzerinde Akdeniz ikliminin hakim olduğu tüm tropikal ve yarı tropikal bölgelerde, ülkemizde ise Urla’dan Samandağ’a kadar olan 1750 km’lik sahil şeridinde yetişmektedir. Bitkinin yetiştiği alan genellikle kıyıda 1-2 km iç kısımlara kadar uzanmaktadır. Bunun yanında Kozan’da kıyıda 90 km ve Mersin dolayında 25 km kadar içeride yetiştirme alanı bulunduğu da bilinmektedir (Vardar vd., 1980).

Türkiye’de yetişen ağaçların %90’ı yabancı ağaçlardan meydana geldiği için çok kaliteli meyve elde edilememektedir. Ülkemizde her 1000 keçiboynuzu ağacından 304 tanesinin meyve verdiği bildirilmiştir.

Türkiye’de tüketim miktarı oldukça kısıtlı olan ve endüstriyel olarak değerlendirilemeyen meyvenin bir kısmının ihracatı gerçekleştirilmektedir.

Ülkemizde 2000-2007 yılları arasında keçiboynuzu üretim miktarları ve toplam üretim alanı Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye’de yıllara göre keçiboynuzu üretim miktarı ve alanı (FAO, 2008)

	YILLAR						
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Üretim Alanı (hektar)	3080	3040	3060	3150	3160	2820	2800
Üretim Miktarı (ton)	14000	13500	13500	14000	12000	12388	12161

Dünya’da keçi boynuzunun yetiştiği en önemli ülkeler arasında, İspanya, İtalya, Fas, Portekiz, Yunanistan, Türkiye ve Kıbrıs yer almaktadır. En büyük üretici ülke İspanya’dır. İspanya dikili alan olarak Dünya’da %57,50, üretim olarak %47,6 oranına sahiptir. Türkiye ise %5,59 payı ile üretimde son sıralarda yer almaktadır (Tunalıoğlu ve Özkaya, 2003).

Aşağıdaki çizelgede 2000-2007 yılları arasında Dünya’daki keçi boynuzu üretim miktarlarını ve üretim alanını göstermektedir.

Çizelge 2.3 Dünya’da keçi boynuzu üretim miktarı ve alanı (FAO, 2008)

	Yıllar						
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Üretim Alanı (hektar)	125917	114696	115656	110546	112781	99544	-
Üretim Miktarı (ton)	226829	177787	188098	175405	187635	182865	184558

2.3 Keçi boynuzu Meyvesinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Keçi boynuzu meyvesinin %90’lık bir kısmı meyve eti, %10’luk kısmı çekirdekten oluşmaktadır (Yazıcıoğlu vd., 1983).

Çekirdekleri içeren meyvenin boyutu, şekli ve kalınlığı, yetiştirme yöntemine ve çeşidine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Daha önceki çalışmalarda 100 gr meyve için çekirdek ağırlığı, 20 gr olarak bildirilmiştir (Yousif ve Alghzawi, 1999). Türkiye’de farklı bölgelerden temin edilen keçi boynuzu örnekleri üzerinde yapılan fiziksel ölçümler sonucunda meyve boyunun 8-19 cm, meyve eninin 1,6-3,1 cm ve meyve kalınlığının 0,7-1,6 cm aralığında değiştiği saptanmıştır. Ayrıntılı fiziksel ölçüm sonuçları Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Keçi boynuzunun kimyasal bileşimi incelendiğinde yetiştirildiği bölgeye, cinsine ve hasat zamanına göre bir takım farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Şekerler bakımından zengin olan keçi boynuzu meyvesinde diğer meyvelerde olduğu gibi yağ oranı çok düşüktür.

Vardar vd. (1980), yaptığı araştırmada Türkiye’de Etli, Sisam ve Yabani olmak 3 farklı tip keçi boynuzu yetiştiğini belirlemiştir. Bu 3 farklı tip keçi boynuzu meyvesinin et kısımlarının

kimyasal bileşimi incelendiğinde, toplam şeker içeriği yabancı cinsinde %32,01 iken Sisam cinsi %43,84 ile en yüksek şeker oranına sahiptir. 3 farklı cinsin kül, yağ oranlarında ise ciddi farklar bulunmamaktadır (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.4 Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri (Karkacier, 1994)

Fiziksel Özellik	Değişim sınırları		
	Min	Max	Ortalama
En (mm)	16,0	31,0	23,470
Boy (mm)	80,0	190,0	138,870
Kalınlık(mm)	7,0	16,0	10,070
Çekirdek sayısı (*)	61,0	112,0	87,000
Çekirdek oranı (%)	8,185	18,19	13,437
Meyve ağırlığı (gr)	13,50	26,46	19,453
Çekirdek ağırlığı (gr)	0,855	2,154	1,486

Çizelge 2.5 Ülkemizde yetişen keçiboynuzu çeşitlerinin et kısımlarının bileşimleri (Vardar vd., 1980)

Bileşenler (%)	Sisam	Etli	Yabancı
Su	15,3	13,69	13,2
İndirgenmeyen şekerler	33,49	27,37	21,22
İndirgen şekerler	10,35	11,34	10,73
Toplam Şeker	43,84	38,71	32,01
Protein	4,76	3,01	2,48
Yağ	0,24	0,32	0,43
Kül	2,91	3,11	3,28

Keçiboynuzu meyvesinin bileşimi meyvenin çeşidi kadar yetiştirildiği bölgenin özelliklerinden de etkilenmektedir. Ülkemizde Akdeniz Bölgesinde farklı yörelerde ve Kıbrıs'da yetişen keçiboynuzu meyvelerinin üzerinde yapılan incelemelerde Çizelge 2.6'de görüleceği üzere Alanya ve Silifke yöresinde yetişen meyvelerde toplam şeker miktarı %65'e ulaşırken, Kaş'da yetişen meyvelerde şeker içeriği %52 ile sınırlıdır.

Çizelge 2.6 Ülkemizde farklı yörelerde yetişen keçiboynuzu meyvelerinin kimyasal bileşimi (Ekşi ve Artık, 1986)

Bileşenler (%)	Yetiştirme Yöresi				
	Datça	Kaş	Alanya	Silifke	Girne
Toplam Kuru Madde	91,7	91,3	91,3	91,1	91,8
Toplam Şeker	57,8	52,8	65,6	62,6	56,3
İndirgen Şeker	13,2	14,3	15,4	12,5	18,5
Sakaroz	44,6	38,5	50,2	50,1	37,8
Protein	3,6	5,4	4,5	4,2	4,9
Ham selüloz	5,8	4,6	6,1	5,5	6,2
Ham yağ	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2
Pektik madde	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03
Toplam Kül	2,34	2,23	2,31	2,39	2,42
Titasyon asitliği SSA	0,53	0,59	0,56	0,65	0,65

Protein ve yağ oranı düşük olan keçiboynuzu diğer meyvelere göre daha yüksek oranda ham selüloz içermekte, ancak kavurma işlemi selüloz miktarını önemli ölçüde düşürmektedir

Çizelge 2.7 Kavrulmuş ve kavrulmamış keçiboynuzu meyvesinin bileşimi (Yurdagel, 1985)

Bileşenler (%)	Kavrulmamış	Kavrulmuş
Su	16,5	-
Kül	2,2	2,7
Selüloz	5,5	1,3
Protein	6,8	5,8
Yağ	0,4	0,2
Toplam şeker	45,0	62,0

Sert bir tekstüre sahip olan keçiyoynuzu meyvesinde nem içeriği ortalama %8 civarındadır. Olgun meyve yaklaşık %91 kuru madde ve %64 çözünür kuru madde içermekte olup, pH değeri pek çok meyvede 4,5 civarındayken, keçiyoynuzunda oldukça yüksektir. Zaten keçiyoynuzu pek çok bölgede meyve değil bakla olarak tanımlanmaktadır (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8 Keçiyoynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi (Karkacier ve Artık, 1995)

Bileşim ögesi	Değişim Sınırları		
	Min	Max	Ortalama
Toplam kuru madde (TKM) (%)	91,300	91,900	91,591
Nem (%)	8,100	8,700	8,409
ÇKM (%)	62,00	67,00	64,68
Toplam TKM/ÇKM	1,3701	1,4742	1,4166
Titrasyon Asitliği (%SSA)	0,5707	0,9359	0,7273
pH değeri	5,14	5,84	5,53
Azotlu bileşikler(%)	3,2191	5.3487	4,0526
Formol sayısı	62,06	179,76	93,38
Ham selüloz (%)	4,033	8,567	6,246
Toplam Kül (%)	2,0905	2,8859	2,4645
Alkalite Mval/kg	31,756	38,979	35,526
Alkali Sayısı	12,365	17,253	14,600

Biner vd. (2005) tarafından yapılan araştırmada, Türkiye’de kültür ortamında yetişen ve yabani keçiboynuzu meyvesinin şeker profili incelenmiş ve izelge 2.9’da görüleceği gibi kültür ortamına alınarak yetiştirilen meyveler ortalama 531 gr/kg şeker ihtiva ederken, yabani meyvede bu oran 437 gr/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 2.9 Farklı keçiboynuzu türlerinin temel şeker profili (Biner vd., 2005)

Temel şekerler (g/kg)	Keçi boynuzu Türü					
	Kültür (n=22)			Yabani (n=31)		
	Min.	Max.	Ortalama	Min.	Max.	Ortalama
Fruktoz	67,1	179	115±27.1 ^a	59,9	176,9	102±28.0 ^a
Glukoz	14,5	70.0	33.0±16.2 ^a	7,2	90,7	36.8±16.2 ^a
Sukroz	298	635	384±76.4 ^a	172	464,5	299±75.9 ^a
Toplam	396	823	531±93.2^a	282	564,8	437±76.9^a
Fruktoz/toplam			0,22			0,23
Glukoz/toplam			0,06			0,08
Sukroz/toplam			0,72			0,68

Demirtaş (2007), tarafından bildirildiğine göre Grados ve Cruz (1996), keçiboynuzu meyvesinin yapısında bulunan vitaminleri incelemiş ve izelge 2.10’de de yer alan değerlere ulaşmışlardır.

Çizelge 2.10 Keçiboynuzunun vitamin içeriği (Grados ve Cruz, 1996)

Vitaminler	Miktarı (mg/kg)
A	-
E	5
B1	1,9
B2	0,6
B6	2,35
Nikotinic asit	31
C Vitamini	60
Folik asit	0,18

Keçiboynuzu meyvesinin ve Türkiye’de bu meyveden elde edilen geleneksel gıdaların (keçiboynuzu unu, keçiboynuzu şurubu) ortalama bileşimi ve mineral içeriği karşılaştırıldığında protein, ham lif, kül miktarı ve enerji değerleri keçiboynuzu şurubunda meyveden ve undan daha düşükken, şeker içeriği ise daha yüksektir (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11 Keçiboynuzu meyve, un ve şurup örneklerinin kimyasal bileşimi
(Özcan vd., 2007)

Bileşen	Meyve	Un	Şurup
Nem %	6,01±0,11	6,27 ± 0,22	
Protein%	4,71±0,66	5,34 ± 0,17	1,40 ± 0,42
Yağ %	0,23 ± 0,02	0,15 ± 0,19	
Ham Lif%	9,69± 1,2	11,66 ± 1,35	3,34 ± 0,82
Kül %	3,33 ± 0,20	2,92 ± 0,41	2,16 ± 0,03
Toplam Şeker %	48,35 ± 0,52	41,55 ± 1,18	63,88 ± 0,75
Enerji (kcal/100 gr)	395,22 ± 15,23	399,82 ± 2,30	248,38 ± 7,6
Suda çözünebilen ekstrakt %	50,67 ± 0,11	43,70 ± 0,53	95,54 ± 0,62
Alkolde çözünebilen ekstrakt %	6,92± 0,60	7,97 ± 0,14	32,63 ± 0,40
5-HMF (mg/kg)	-		10,03 ± 0,53

Bu ürünler, yüksek miktarda kalsiyum, potasyum, magnezyum, sodyum, fosfor ihtiva etmektedir. Örnekler arasında, potasyum, fosfor ve kalsiyum en yüksek oranda keçiboynuzu şurubu içindedir. Kalsiyum , potasyum , magnezyum, sodyum ve fosfor keçiboynuzunda en yoğun bulunan minerallerdir (Çizelge 2.12).

Keçiboynuzunda bulunan bakırın bioyararlanımı düşük, çinkonun bioyararlanımı ise yüksek olarak belirlenmiştir (Kıroğlu, 2001).

Çizelge 2.12 Keçiboynuzu meyve, un ve şurup örneklerinin mineral bileşimi
(Özcan vd., 2007)

Mineral	Keçiboynuzu meyvesi (mg/kg)	Keçiboynuzu unu (mg/kg)	Keçiboynuzu şurubu (mg/kg)
Alüminyum	49,56±10,22 ^{bc}	109,45±6 ^{ae}	21,76±2,43 ^{cd}
Arsenik	-	-	7,42±1,35 ^D
Boron	69,02±10,43 ^{ac}	72,05±10,86 ^{ae}	43,2±3,64 ^{bd}
Baryum	2,26±0,12 ^{bc}	4,41±0,25 ^{ae}	0,97±0,01 ^{cd}
Kalsiyum	4206,74±100,17 ^{bb}	6076,14±206,96 ^{acd}	860,34±68,32 ^{cc}
Kobalt	0,64±0,23	0,46±0,14	0,37±0,01
Krom	4,45±0,45 ^{ac}	4,76±0,37 ^{ae}	1,82±0,7 ^{bd}
Bakır	2,40±0,28 ^{ac}	2,64±0,23 ^{ae}	-
Demir	42,57±3,43 ^{bc}	58,39±8,54 ^{ae}	11±1,25 ^{cd}
Potasyum	24665,63±286,46 ^{aba}	27200,23±565,21 ^{aa}	16074,67±744,03 ^{ba}
Lityum	1,03±0,01 ^{ac}	1,1±0,1 ^{ae}	0,8±0,01 ^{ad}
Magnezyum	1435,57±191,41 ^{ac}	1219,54±106,14 ^{ad}	523,23±79,34 ^{bd}
Manganez	-	1,06±0,34	-
Gümüş	45,02±10,76 ^{bc}	29,11±9,66 ^{ae}	140,03±15,34 ^{cd}
Sodyum	1261,56±218,52 ^{bc}	2052,56±291,44 ^{ac}	1130,83±255,11 ^{bd}
Nikel	3,17±0,25 ^{ac}	2,26±0,23 ^{be}	0,84±0,01 ^{cd}
Fosfor	5427,01±439,22 ^{bb}	8500,94±289,05 ^{ab}	2390,77±240,27 ^{cb}
Stronsyum	70,54±5 ^{ac}	11,87±0,39 ^{be}	3,98±0,2 ^{bd}
Titanyum	0,86±0,01 ^{cc}	2,26±0,14 ^{be}	4,34±2,67 ^{ad}
Vanadyum	0,33±0,14 ^{ac}	0,32±0,15 ^{ae}	0,06±0,02 ^{bd}
Çinko	0,26±0,01 ^{bc}	1,88±0,29 ^{ae}	-

Keçiboynuzu meyvesi vitamin ve mineral içeriğinin yanı sıra, insan vücudunda oluşan ve serbest radikal adı verilen zararlılarla savaşan, antioksidan bileşenler olan polifenoller bakımından da zengindir. Keçiboynuzu meyvesinde 24 adet fenolik bileşen bulunmaktadır ve bu bileşenler içinde Gallik asit en yüksek orandadır (Owen vd., 2003).

Çizelge 2.13 Keçiboynuzu meyvesinin fenolik bileşen dağılımı (Owen vd., 2003)

Fenolik Antioksidant	% TFM*
Sinamik asit	1,25
p-Kumerik asit	0,29
Ferulik asit	0,41
Sirincik asit	0,06
Gallik asit	41,76
Metil galat	1,03
Apigenin	0,32
Kriseryol	0,76
Trisetin3',5' dimetil eter	0,08
Luteolin	0,96
Kuersetin	0,31
Isorhamnetin	0,51
Mirisetin	0,37
Kamferol	0,04
Kamferol	0,48
Kamferol ramnosid	10,23
Kuercetin ramnosid	0,70
Myrisetin ramnosid	9,28
Myrisetin glukosid	1,58
Naringerin	0,48
Genistein	0,01
1,6-Di-o-galloyl-B-D-glucose	3,99
1,2,6Tri-o-galloyl-B-D glucose	10,62
1,2,3,6tetra-o-galloyl-B-D-glukoz	14,49
TOPLAM	100,00

*TFM: Toplam Fenolik Madde

Taninler, gıdalarda yaygın olarak bulunan kompleks fenolik bileşiklerdir, hidrolize edilebilen ve kondens tanin veya proantosiyanidin olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Hidrolize taninler, gallik asit polimerleridir veya ellagik asidin öz bir moleküle glukoz yada bir polifenole esterifiye olmuş halidir (katekin gibi). Kondens taninler flavonoid polimerleridir. Keçiboynuzunda, ellagitanin ve gallotanin şeklinde hidrolize olabilenlerin yanında, yüksek miktarda kondens tanin ve proantosiyanidin içeriği ortaya konmuştur. Taninler meyvenin acı tadından ve yarattığı burukluk hissinden sorumludur. Bazı proteinleri etkileyerek ve proteolitik enzimleri inaktive ederek sindirim prosesini olumsuz etkileyebilirler (Avallone vd., 1997).

Keçiboynuzu içindeki taninlerin giderilebilmesi amacıyla yapılan ekstraksiyon denemelerinde, saf asetonun polifenollerin ekstraksiyonunda yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir. Ancak Çizelge 2.14’de görüldüğü gibi tanin ekstraksiyonunun etkinliği su ilavesiyle artırılmıştır ve %70’lik aseton ile 19,5 mg toplam polifenol/gr (kuru ağırlık), 2,9 mg proantosiyanidin/gr, 0,46 mg ellagitanin/gr sonuçları elde edilmiştir ve bu değerler %100 aseton ve %70 metanol ile elde edilen değerlerden yüksektir (Avallone vd., 1997).

Çizelge 2.14 Keçiboynuzu fenolik bileşenlerinin, çeşitli solventlerle ekstraksiyon sonuçları (Avallone vd., 1997)

Çözücü	N° Ekstraksiyon Adımları	Toplam Polifenoller mg/g (kuru ağırlık)	Proantosiyaninler mg/g (kuru ağırlık)	Ellagitaninler mg/g kuru ağırlık
Aseton %70	1	17±2,40	2,5±0,460	0,4±0,29
	2	2±0,60	0,3±0,19	0,05±0,010
	3	0,5±0,19	0,1±0,05	0,01±0,010
		19,5	2,9	0,46
Aseton %100	1	0,8±0,23	0,3±0,13	0,07±0,030
	2	0,6±0,23	0,3±0,13	0,03±0,007
	3	0,6±0,24	0,2±0,10	0,2±0,00
		2,0	0,8	0,3
Metanol %70	1	10±2,3	1±0,30	0,2±0,05
	2	2±0,60	0,3±0,20	0,06±0,000
	3	0,5±0,18	0,1±0,03	0,03±0,007
		12,5	1,4	0,29

Değerler 6 ekstraksiyonun ortalama değerleridir ± standart sapma

Keçiboynuzu meyvesinin etli kısmı, meyvenin kıymetli kısmı olarak kabul edilen çekirdekten gum işleme tesislerinde bir yan ürün olarak görülmektedir. Ancak Dimitris ve Kefalas (2004), tarafından yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde doğal fenolik fitokimyasalların ucuz bir kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Keçiboynuzu çekirdek özü doymamış yağ asitleri bakımından zengindir ve %38,5 oleik asit ve %43,6 oranında linoleik asit içermektedir (Dakia vd., 2005). Keçiboynuzu çekirdeklerinden su ve asit ile muamele sonunda elde edilen saf çekirdek özünün ve endosperm ile kabukları da içeren tam çekirdek özünün yağ asidi kompozisyonları Çizelge 2.15’de verilmiştir.

Germ A; saf su ile muamele edilen saf çekirdek özünü, Germ AC; asit ile muamele edilen saf çekirdek özünü, Germ W ise kabuk ve embriyoyu da içeren tam çekirdeği ifade etmektedir.

Çizelge 2.15 Keçiboynuzu çekirdeği özünün yağ asidi kompozisyonu (Dakia vd., 2005)

Yağ Asitleri	Germ A	Germ AC	Germ W
Miristik asit	-	-	-
Palmitikasit	1,4±0,4	16,2±0,1	15,7±0,4
Palmitoleik asit	0,3±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1
Stearic asit	3,4±0,4	3,4±0,5	3,5±0,5
Oleik asit	35,3±2,0	34,4±0,1	34,7±0,2
Linolik asit	45,0±0,1	44,5±0,2	44,5±0,3
Linolenic asit	0,7±0,4	0,7±0,2	0,6±0,1
Araşidik asit	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1
Gadoleik asit	0,3±0,03	0,3±0,1	0,3±0,04

Keçiboynuzu çekirdeklerinden elde edilen özün ve protein izolatlarının yapısı incelendiğinde özellikle esansiyel olmayan aminoasitler bakımından zengin olduğu görülmektedir. Protein içeriği soya fasülyesinden bile daha yüksektir. Keçiboynuzu çekirdek özü değerli aminoasit dağılımı nedeniyle ve özellikle Glutamik asit ve Arginine aminoasitleri bakımından zengin olduğundan fonksiyonel gıdalara ve sporcu gıdalarına sağlıklı bir bileşen olarak ilave edilebilir (Bengoechea vd., 2008).

Çizelge 2.16’de keçiboynuzu çekirdek özünün ve protein izolatlarının aminoasit dağılımı yer almaktadır. Çizelgeden de görüleceği gibi Metionin, Sistein, Triptofan ve Fenilalanin keçiboynuzu aminoasit dağılımı içinde sınırlandırıcı bileşenler olarak görülmektedir.

Çizelge 2.16 Keçiboynuzu çekirdek özünün ve protein izolatının aminoasit dağılımı
(Bengoechea vd., 2008)

	Keçiboynuzu çekirdek		Keçiboynuzu protein izolatı		FAO-WHO standartları
	AAC	CS	AAC	CS	
Aspartik asit	8,75±0,07	-	8,55±0,07	-	
Glutamik asit	28,1±0,07	-	30,2±0,57	-	
Arginin	11,5±0,21	-	13,7±0,28	-	
Serin	5,05±0,07	-	5,0±0,3	--	
Glysin	5±0	-	4,9±0,1	-	
Alanin	4,4±0	-	4,1±0	-	
Prolin	8,2±0,3	-	5,1±0,3	-	
Histidin	2,3±0,0	121	2,4±0,2	126	1,9
Threonin	3,5±0	103	3,3±0,2	97	3,4
Valin	3,05±0,07	87	2,5±0,3	71	3,5
İzolöysin	2,3±0,0	82	2,15±0,07	77	2,8
Löysin	5,9±0	89	6,35±0,071	96	6,6
Lizin	5,5±0	95	4,9±0	84	5,8
Triptofan	0,9±0	82	1,05±0,07	95	1,1
Fenilalanin	2,9±0	78 ^a	3±0	78 ^a	6,3 ^a
Tirosin	2±0		1,95±0,07		
Metiyonin	0±0	32 ^b	0,05±0,07	24 ^b	2,5 ^b
Sistein	0,8±0		0,55±0,07		

AAS: g aminoasit / 100 gr protein

CS: % FAO

^a fenilalanin + tirosin

^b Methionin + sistein

^c Sonuçlar iki hesaplamının ortalama + standart sapmasıdır.

2.4 Keçiboynuzu Meyvesinin Kullanım Alanları ve Endüstriyel Önemi

Keçiboynuzu Türkiye ve Dünya genelinde ticari değeri henüz önemli oranda fark edilememiş ve üretim kapasitesi düşük bir bitki olmasına rağmen oldukça geniş alanlarda değerlendirilebilecek bir üründür.

Çok eski çağlardan beri zengin şeker içeriğinden dolayı çocuklar için şekerleme olarak kullanılan yada savaş gibi yiyecek sıkıntısının yaşandığı dönemlerde yüksek enerji kaynağı olarak kabul edilen keçiboynuzu, yetiştirildiği bölgelerde insan ve hayvan beslenmesinde kullanım alanı bulmuş ve o bölgeye özel bazı gıdaların üretiminde sınırlı oranlarda da olsa değerlendirilmiştir (Marakis, 2004).

İlk defa Yunanlılar tarafından gıda olarak kullanıldığı bilinen keçiboynuzunun daha sonraki dönemlerde Araplar tarafından daha fazla rağbet gördüğü bilinmektedir. Keçiboynuzu Arap ülkelerinde Ramazan aylarında tüketilen geleneksel bir içeceğin ve şekerlemelerin yapımında kullanılmaktadır.

Türkiye’de doğal ortamında yetişen bitkinin henüz kültür ortamına alınması konusunda bir çalışma mevcut değildir. Keçiboynuzu meyvesi ülkemiz pazarında talep bulamadığı için diğer meyvelere göre düşük fiyatla alıcı bulmaktadır. Endüstriyel olarak yeterli oranda değerlendirilemeyen keçiboynuzu ülkemizde herhangi bir işleme tabi tutulmadan çekirdekleri çıkartılıp parçalandıktan sonra ham olarak satılmaktadır.

Türkiye’de uzun yıllardan beri keçiboynuzu meyvesinin en yaygın değerlendirme yöntemi pekmez üretimidir. Pekmez meyveye göre daha iyi bir enerji kaynağıdır.

Yazıoğlu vd. (1983) tarafından yapılan keçiboynuzundan pekmez üretimi denemelerinde sürekli ekstraktörde ters akım prosesiyle çalışılarak %46 kuru maddeli keçiboynuzundan %72 kuru maddeli şıra elde edilmiştir. 70°C’nin üzerinde şekerler karamelize olduğundan iyi bir pekmez üretimi için vakum altında konsantrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ekşi ve Artık (1986), yaptıkları çalışmada piyasada bulunan keçiboynuzu pekmezinin çözünür kuru madde oranını %79,4 ve toplam şeker içeriğini %70,1 olarak bulmuşlardır.

Çizelge 2.17’den de görüleceği gibi ekstraksiyon esnasında uygulanan maserasyon işleminde meyvenin çekirdekli yada çekirdeksiz oluşu pekmezin bileşimini etkilemektedir. Çekirdekli meyvenin maserasyon ekstraktından elde edilen pekmez daha yüksek çözünür kuru madde (ÇKM) ve şeker içeriğine sahipken pH değeri, çekirdeksiz meyveden elde edilen pekmezde daha yüksektir.

Çizelge 2.17 Keçiboynuzu pekmezinin kimyasal bileşimi (Ekşi ve Artık, 1986)

Bileşim Ögesi (%)	Ticari Pekmez	Deneme Pekmezi ¹	Deneme Pekmezi ²
ÇKM	79,4	76,1	68,5
Toplam Şeker	70,1	70,2	62,3
İndirgen Şeker	23,4	19,6	15,7
Sakaroz	46,7	50,6	45,6
Toplam Asit (SSA)	1,21	0,51	0,38
pH	5,3	5,4	5,7
Protein (Nx6.25)	2,3	1,9	1,9
Toplam Kül	1,57	1,98	1,91

1 Çekirdekli meyvenin maserasyon ekstraktından

2 Çekirdeksiz meyvenin maserasyon ekstraktından

Keçiboynuzu uygun bir teknolojiyle işlenip değişik gıdalara katılabilir. Özellikle yüksek düzeyde çözünür kuru madde içerdiğinden, içecek endüstrisi için uygun bir hammadde olarak görülmektedir

Batı ülkelerinde ise çekirdeklerin çıkartılmasıyla elde edilen keçiboynuzu tozu (Yousif ve Alghzawi, 2000) kakaoya benzer görünümü ve aroması nedeniyle unlu mamüllerde, bazı içeceklerde ve dondurma üretiminde alternatif bir aromalandırıcı ve tatlandırıcı olarak değerlendirilmektedir. Kakaoya göre daha tatlı olan keçiboynuzun yağ oranı ise kakaodan daha düşüktür (Çizelge 2.18).

Kakao yerine keçiboynuzu kullanımının en önemli avantajı Kafein ve Theobromin içermemesidir. Ancak kakaoya göre daha yüksek su aktivitesi ve şeker içeriği, öğütülme

kabiliyetinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kakaoya göre daha iri partikül boyutuna sahip olması gıdalarda kullanımı kısıtlayan bir neden olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 2.18 Keçiboynuzu ve kakao tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Yousif ve Alghzawi, 2000)

	Kavrulmamış Keçiboynuzu tozu	Kavrulmuş Keçiboynuzu tozu	Kakao tozu
Nem (%)	11,07	9,03	2,51
Protein (%)	5,54	5,82	22,9
Yağ (%)	0,30	0,74	22,88
Kül (%)	2,79	2,48	6,40
Lif (%)	10,99	7,24	4,93
Tanin(%)	3,15	3,75	4,91
Toplam şeker (%)	45	38,7	2,16
İndirgen şeker(%)	13,6	11,6	-
İndirgenmeyen şeker (%)	31,4	27,1	2,16
pH	5,96	4,81	7,10
Su aktivitesi	0,45	0,33	0,18
Renk	0,21	0,85	0,7
Partikül boyutu(µm)	500	150	70

Keçiboynuzu sırası şarap mayasıyla aşıl原因 olarak ispiroto üretimi amacı ile de değerlendirilebilmektedir. Yapılan çalışmada %40 şeker içeren keçiboynuzunun 100 kg'ından %100'lük 19 litre alkol üretilebilmiştir (Yazıcıoğlu, 1983).

Keçiboynuzu meyvesi, insan vücudunda antioksidan özellik gösteren polifenoller bakımından zengin yapısı, yüksek mineral ve diyet lifi içeriyle insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri bulunan ve ülkemizde herhangi bir ilaç uygulaması yapılmadan doğal ortamında yetişen ekolojik bir gıda olarak kabul edilebilir. Literatür incelemelerinde, keçiboynuzunun sağlık üzerindeki olumlu etkileriyle ilgili araştırmalara rastlanılmıştır.

Yüksek lif içeriğinden dolayı, kan yağlarının dengelenmesine yardımcı olduğu bilinen keçiyoynuzunun kolesterol seviyesi üzerindeki etkinliğinin incelendiği bir çalışmada günde 15 gr keçiyoynuzu tüketiminin kolesterolü %10,5, kandaki trigliserid miktarını ise %11,3 oranında düşürdüğü saptanmıştır (Zurft vd., 2003).

Keçiyoynuzunun kolesterol düşürücü etkisi taninlerin sindirim sisteminde gösterdiği yağ bağlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır (Silanikove vd., 2006).

Pratikte, çok eski çağlardan beri diare tedavisinde kullanılmakta olan keçiyoynuzunu, oral rehidrasyon solüsyonlarıyla birlikte kullanıldığında diare süresini %45 oranında azaltmakta ve ORS kullanımını %38 düşürmektedir (Akşit vd., 1998).

Keçiyoynuzunun yüksek polifenol içeriği antioksidan kapasitesi açısından önemli olmakla birlikte, kullanımı da kısıtlayan temel sebep olarak karşımıza çıkmaktadır. Taninler meyvenin yaratmış olduğu burukluk hissinden sorumlu bileşenlerdir. Ayrıca yüksek tanin içeriği sindirim sistemini etkileyerek, özellikle geviş getiren hayvanlarda büyümeyi ve süt üretimini kısıtlayıcı bir etki de yapabilmektedir. Ancak yem olarak değerlendirilecek keçiyoynuzuna polietilenglikol ilavesiyle taninlerde hidroksil gruplarıyla kurulan hidrojen bağları sayesinde tanin-protein komplekslerinin oluşumu engellenebilmekte ve keçiyoynuzu kullanımı yaygınlaştırılabilmektedir (Silanikove vd., 2006).

Keçiyoynuzu çekirdeklerinden elde edilen protein izolatları, yüksek aminoasit içeriği nedeniyle insanlar için gıda üretiminde kullanılabilir önemli bir alternatiftir. Glutamik asit ve arginine bakımından zengin olduğundan özellikle sporcu gıdaları ve fonksiyonel gıdalarda kullanılabilir (Dakıa vd., 2006 ; Bengoechea vd., 2007).

Keçiyoynuzunun zengin şeker içeriği ve besleyici değeri özellikle son yıllarda biyoteknoloji alanında da dikkate alınmasına neden olmuştur. Yapılan araştırmalarda, *Aspergillus niger* kültür mikroorganizmalarından katı-sıvı fermentasyonla, keçiyoynuzu kullanılarak yapılan sitrik asit üretimi denemelerinde 176 gr/kg üretim sağlanmıştır (Roukas, 1998). Keçiyoynuzu yüksek şekerleri nedeniyle *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B512(f) kültürü vasıtasıyla dekstran üretimi amacıyla da değerlendirilebilmektedir (Santos vd., 2005).

Keçiboynuzu şeker içeriğinin yanı sıra tanin içeriğinden dolayı, bazı selülotik bakterilere (Celvibrio fulvus) karşı bakteriostatik ve bakteriosidal etki göstermektedir (Henis vd., 1963).

Keçiboynuzu bitkisine endüstriyel açıdan asıl önem kazandıran kısım meyvenin içinde bulunan çekirdekleridir. Keçiboynuzu çekirdeği 3 katmandan meydana gelmektedir. Kabuk, endosperm ve embriyo. Üç katmanın çekirdek içindeki dağılımları, %30-33 kabuk, %40-50 endosperm ve embriyo. Üç katmanın çekirdek içindeki dağılımları, %30-33 kabuk, %40-50 endosperm ve %20-25 öz şeklindedir. Keçiboynuzu çekirdeklerinin kimyasal bileşimi incelendiğinde, %9 nem, %1 protein, %1,1 yağ ve 0,661mg/g polifenol içerdiği görülmektedir (Avallone vd., 1997).

Keçiboynuzu çekirdeklerinden elde edilen ve Locust Bean Gum olarak adlandırılan keçiboynuzu sakızı %25 oranında galaktoz – mannoz polimeri içermekte ve bu özelliğinden dolayı iyi bir gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu doğal polisakkaritlerin en önemli özelliği yüksek viskoziteli jel oluşturması ve bunun yanında geniş bir sıcaklık ve pH aralığında stabil kalabilmesidir. Aynı zamanda, agar, ksanthan ve carrageenan gibi diğer polisakkaritlerle gösterdiği sinerjik etkiden dolayı daha güçlü ve elastik jel yapımında da değerlendirilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı keçiboynuzu zamkı Çizelge 2.22’de belirtildiği gibi endüstride pek çok alanda kullanılmaktadır (Battle ve Taus, 1997).

Çizelge 2.19 Keçiboynuzu gaminın fonksiyonel özellikleri ve çeşitli endüstrilerde kullanımı (Battle ve Taus 1997)

Fonksiyonel Özellik	Endüstriyel Örnek	Kullanım Oranı %
Adezyon	Şekerlemeler ve İçecekler	0,2-0,5
Bağlayıcı Ajan	Hayvansal Gıdalar	0,2-0,5
Vücut ajanı	Diyet İçecekler	0,2-1,0
Kristalizasyonu Önleyici	Dondurma ve Ekmek	0,1-0,5
Bulanıklık ajanı	Meyve İçecekleri	<0,1
Diyet Lif	Tahıllar ve ekmek	0,2-0,5
Köpük Stabilizatörü	Dondurmalar	0,1-0,5
Jelleştirici Ajan	Pudingler ve şekerlemeler	0,2-1,0
Şekillendirici	Şekerlemeler	0,5-2,0
Koruyucu kolloid	Tatlandırıcı emülsiyonları	0,2-0,5
Sterilize edici ajan	Mayonez ve dondurmalarda	0,1-0,5
Suspance edici ajan	Çikolatalı Süt	<0,1
Şişirici Ajan	Et ve et ürünleri	02-0,5
Sinerjist Ajan	Light peynir ve dondurulmuş gıda	02-0,5

2.5 Keçiboynuzundan Şeker Üretimi

Yapılan literatür taramalarında, keçiboynuzundan şeker üretimiyle ilgili sınırlı sayıda kaynağa rastlanılmıştır.

Ortalama %91 oranında kuru madde içeren ve nem oranı çok düşük olan keçiboynuzu meyvesinin doğal haliyle işlenmesi mümkün olmadığından, su ile ekstraksiyonun en uygun işleme yöntemi olduğu düşünülmektedir.

Yüksek miktarda ÇKM içeren keçiboynuzunda (%64,65), ÇKM'nin önemli bir kısmı şekerlerden meydana gelmektedir. Keçiboynuzu meyvesinde şekerlerin %52-60 kadarını sakaroz oluşturmaktadır. Fakat sakaroz yanında önemli miktarlarda indirgen şeker ve polifenolik bileşenler içermesi nedeniyle, şeker endüstrisinde kullanılan geleneksel yöntemlerle sakarozun kristalize edilerek ayrılması mümkün olmamıştır.

Marakis (1992) tarafından yapılan bir çalışmada keçiboynuzu ekstraktının, *Rhizopus Oligosporus* ve *Saccharomyces rouxii* mikroorganizma kültürleriyle muamelesiyle, yüksek kaliteli bir sakaroz şurubu üretilebileceği ortaya konmuştur. Bu kültürlerin seçici şeker tüketim özellikleri ve tanin parçalama özelliğiyle keçiboynuzu ekstraktı içindeki indirgen şekerlerin tamamının ve taninlerin %97'sinin giderilebildiği bildirilmiştir.

Çizelge 2.20 Mikroorganizma kültürü tarafından indirgen şeker ve tanin tüketim oranları (Marakis1992)

Mikroorganizmalar	İnkubasyon zamanı (saat)	Şeker tüketim hızı	Tanenlerin parçalanması
<i>R. oligosporus</i>	36	%100	%58
<i>S. rouxii</i>	42	-	%41
Karışık kültür	30	-	%97

İndirgen şeker içeriği nedeniyle, keçiboynuzundan geleneksel yöntemlere şeker üretmek mümkün görünmediğinden, keçiboynuzunda bulunan ÇKM'nin su ile ekstrakte edilerek, sıvı şeker ya da şeker şurubu olarak gıda endüstrisinde kullanılabilmesi öngörülmektedir.

Yapılan araştırmalarda keçiboynuzundan sakaroz şurubu etimi ile ilgili bir patente rastlanmıştır (US Patent 5451262). Bu yöntemde, temizlenmiş ve çekirdekleri çıkartılmış keçiboynuzu parçalama işlemine tabi tutulduktan sonra 1-3 saat zaman aralığında ve 15-30°C su ile ekstrakte edilmiş, n filtrasyon ve dekalsifikasyon işleminden sonra kromotografik olarak safsızlıklar ayrılmadan önce ekstrakt 30 briks'den 60 briks'e kadar konsantr edilmiştir. Bu kademede elde edilen şurup nebilen taninler ve şeker olmayan safsızlıklar nedeniyle koyu renkli ve bulanıktır. Mevcut safsızlıkların giderilmesi amacıyla filtreden geçirilmiş ve dekalsifiye edilmiş keçiboynuzu, polistren üzerine aę şeklinde yerleştirilmiş katyonik reçinelerden (aktif sülfonik grupları monovalent katyonlar tarafından yüklenmiş K ve NA) geçirilmiştir ve filtre yatağından ekstrakt geçerken sakaroz gibi küçük iyonize olmayan moleküller reçine yataklarında tutulurken, organik ve mineral asit tuzları gibi iyonize, şeker olmayan bileşenler elektrik yüklü aktif grupların hareketiyle atılmıştır. Bu kademede elde edilen şurup tamamen transparan olmadığından bir sonraki aşamada yine anyonik ve katyonik iyon değiştiriciler vasıtasıyla deminaralizasyon ve dekolorizasyon gerçekleştirilmiş. Mevcut patent, bu yöntemin transparan ve yüksek saflıkta bir sakaroz şurubu etimi için uygun olduğunu öngörmektedir.

Mevcut literatürde, keçiboynuzundan sıvı şeker etimi amacıyla uygulanacak ekstraksiyonun koşulları ve gıda endüstrisinde uygulanan klasik durultma yöntemlerinin keçiboynuzu şurubundaki safsızlıkları gidermedeki etkinliğiyle ilgili de sınırlı sayıda kaynağa ulaşılmıştır.

Karkacier (1994), tarafından yapılan araştırmada, 20°C, 50°C ve 85°C gibi sınırlı sıcaklık aralığında ve farklı su oranlarında ekstraksiyon denemeleri yapılarak, su sıcaklığının, su oranının verim üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada KM'nin ekstraksiyonu bu üç farklı sıcaklıkta 5 aşamalı ve 5 tekrarlı olacak şekilde kademeli olarak gerçekleştirilerek, verim hesaplamaları yapılmıştır. Bu sistemde 20°C'de %47,05, 50°C'de %54,88 ve 85°C'de %65,38 verim değerlerine ulaşılmıştır. Optimum su oranı olarak 1:9 ngrlmştir.

Yine aynı çalışmada meyve suyu işleme teknolojisinde kullanılan durultma yardımcı maddelerin etkinliği incelenmiş, 20°C ve 50°C için dozajlar 0,2 g/l jelatin (%0,5'lik zelti halinde), 0,4 g/l bentonit (%0,5'lik sspsiyon halinde) ve 0,45 ml/l kizelzol (%15'lik zelti halinde), 85°C için ise, 2 g/l jelatin (%0,5'lik zelti halinde, 0,5 g/l bentonit (%0,5'lik sspsiyon halinde) ve 0,45 ml/l kizelzol (%15'lik zelti halinde) olarak

bulunmuştur. Aktif karbon uygulaması sonucunda elde edilen filtratın transmitter değerleri spektrofotometre ile ölçüldüğünde, 0,05g/l oranının çok yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir.

Turhan (2005), tarafından yürütülen bir başka çalışmada da, yine aynı sıcaklık derecelerinde çalışılmış ve keçiboynuzunda ÇKM'nin ekstraksiyonu için ters akım prosesiyle çalışan sürekli ekstraktör kullanılmıştır. Ekstraksiyon 1:6 su oranında gerçekleştirilmiş ve model sistemde 20°C'de %50,22, 50°C'de %56,01 ve 85°C'de %59,70 verim değerlerine ulaşılmıştır. Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan incelemede optimum reaksiyon süresi 180 dakika olarak bildirilmiştir. Fenolik bileşenler bakımından zengin olan keçiboynuzunda, Çizelge 2.22'den de görüleceği gibi 20°C'den sonra ekstrakta fenolik madde geçiş miktarı hızla artmaktadır. 3 saat ekstraksiyon sonunda 20°C 456,71 mg/l, 50°C 846,62 mg/l ve 85°C 1582,75 mg/l fenolik madde olduğu bildirilmiştir.

Yapılan incelemelerde, ekstraksiyonu etkileyen parametreler olan su sıcaklığı, su oranı, hammadde partikül boyutu, hammadde-çözücü temas süresi, karıştırma ve preslemenin ve mayşe enzimi uygulamasının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi ve ayrıca keçiboynuzundan sıvı şeker olarak kullanılacak berrak şurubun eldesinde, meyve suyu durultulmasında kullanılan maddelerin etkinliğiyle ilgili çok detaylı çalışmalara ulaşılamamıştır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Keçiboynuzu meyvesinin, sıvı şeker üretiminde kullanılmak üzere kesikli sistemde ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla Denizli ili Çal ilçesinde yer alan KONFRUT Meyve Suyu İşleme Tesisleri tarafından temin edilen, çekirdekleri çıkartılmış ve ortalama boyutları; boy:1,2–1,8 mm, en: 0.7-1,3 mm olan keçiboynuzu meyvesi kullanılmıştır. Numune hazırlama esnasında, numuneler çekirdeklerden arındırılmış ve parçalanmış halde bulunduğundan, herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmamıştır.

3.2 Metod

3.2.1 Analiz Metodları

3.2.1.1 Toplam Kuru Madde Tayini

Knifetec 1095 sample mill su soğutmalı değirmen ile öğütülmüş keçiboynuzundan 3 gr tartılıp, 103°C’de vakumlu etüvde sabit sıcaklığa gelinceye kadar kurutulmasıyla belirlenmiştir (TS 2927).

3.2.1.2 Çözünür Kuru Madde Tayini

Çözünür kuru madde tayini, analiz boyunca 20°C’ye ayarlı soğutmalı ve sirkülasyonlu su banyosu ile bağlantılı durumda bulunan Abbe refraktometresi ile yapılmıştır. Analiz Döhler Gıda Sanayi laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.2.1.3 pH Tayini

Keçiboynuzundan elde edilen ekstraktın pH değeri, Metler Toledo MP220 dijital pH metre ile ölçülerek bulunmuştur (TS 1728 ISO 1842,2001). Analiz Gözlem Gıda Kontrol ve Araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.4 Titrasyon Asitliği

Titrasyon asitliği tayini, ekstraktan alınan ve 250 ml'ye seyreltilen 25 ml numunenin 0,1 N NaOH ile Fenolfitaleyn indikatörlüğünde titre edilmesiyle yapılmıştır (TS 1125). Analiz Gözlem Gıda Kontrol ve Araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.5 Glukoz , Fruktoz, Sakaroz şekerleri Tayini

Perkin Elmar HPLC cihazında refraktif index dedektöründe yapılmıştır.(AOAC 980.13,2000).Analiz Gözlem Gıda Kontrol ve Araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Metodu

Ekstraksiyonda kullanılacak numuneler önceden parçalanmış halde bulunduğundan herhangi bir işleme tabi tutulmadan partikül boyutları; boy: 1,2–1,8 mm ve en: 0,7–1,3 mm arasında olan keçiboynuzu numuneleri ekstraksiyon için kullanılmıştır. Denemelerde ekirdeksiz meyveye ait sonuçlar elde edilmiştir. Ancak partikül boyutunun, ekstraksiyon verimi üzerine etkilerini incelemek üzere numunelerin bir kısmı dane boyutları en: 0,3-0,5 mm ve boy: 0,5-0,7 mm olacak şekilde parçalama işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.2.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonunda maksimum verim ve KM oranına ulaşabilmek amacıyla, ekstraksiyonunu etkileyebileği düşünölen parametreler belirlenerek bu parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Karkacier (1994) ve Turhan (2005) tarafından yapılan çalışmalarda su sıcaklığının ve su oranının ekstraksiyon verimi üzerine etkinliği incelenirken, bu çalışmada karıştırmanın, preslemenin, numunenin partikül boyutu ve numunenin mayşe enzimiyle muamele edilmesi gibi farklı parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında 3.1 denklemini kullanılmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Briks Değeri (\%)} * \text{Ekstrakt Miktarı}}{\text{Meyve Miktarı} * \text{Toplam Çözünür Kuru Madde (\%)}} \quad (3.1)$$

3.2.2.2 Farklı Sıcaklıkların Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi ve Sıcaklığa Bağlı Ekstraksiyon Süresinin Belirlenmesi

Oldukça sert bir tekstüre sahip keçiboynuzu meyvesi yüksek düzeyde çözünür kuru madde içermektedir. Bu özelliğinden dolayı su ile ekstrakte edilip değişik gıdalara dönüştürülmesi uygun görülmüştür.

İlk aşamada ekstraksiyonda kullanılacak su sıcaklığının verim üzerine etkisini belirlemek üzere yapılan analizlerde sıcaklık parametre olarak ele alınmıştır.

Bu amaçla toplam kuru madde miktarı %91 olan numuneden 50 gr alınıp (su oranı 1:4 olarak seçilmiştir) 200 ml farklı sıcaklıklarda su ile ekstrakte edilmiştir.

Ekstraksiyonda uygulanacak sıcaklıklar 20°C, 40°C, 60°C, 80°C ve 90°C olarak belirlenmiştir. Daha önce keçiboynuzu ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda 20°C, 50°C ve 85°C ekstraksiyon sıcaklığı olarak denendiğinden, sıcaklık aralığını genişletip, sıcaklığın verim üzerindeki etkisini detaylı bir sonucunu görmek adına, önceki çalışmalarda belirlenen sıcaklıklardan daha farklı bir aralıkta denemeler yapılması uygun görülmüştür.

3.2.2.3 Su Oranının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Keçiboynuzundan elde edilen ekstraktın konsantrasyonu esnasında fazla su oranı gereksiz enerji sarfiyatına neden olacağından optimum şartların belirlenmesi amacıyla farklı su oranlarıyla deneme yapılmıştır.

3.2.2.4 Partikül Büyüklüğünün Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Çözünür kuru madde ekstraksiyonda, çözücü ile çözünen maddenin temas alanı elde edilen verimi etkilemektedir. Bu amaçla keçiboynuzu meyvesinin partikül büyüklüğü azaltılarak ÇKM verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.2.5 Karıştırma ve Preslemenin Verim Üzerine Etkisi

Keçiboynuzunun ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla daha önce yapılan araştırmalar sürekli sistemde, ters akım prosesiyle gerçekleştirilmiş ve bu işlem sonunda presleme ve karıştırmanın verim üzerindeki etkinliğiyle ilgili bir dataya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, özellikle ekstrakt miktarında yarattığı artıştan dolayı preslemenin verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 3.1 Kullanılan pres sistemini göstermektedir.



Şekil 3.1 Presleme sistemi

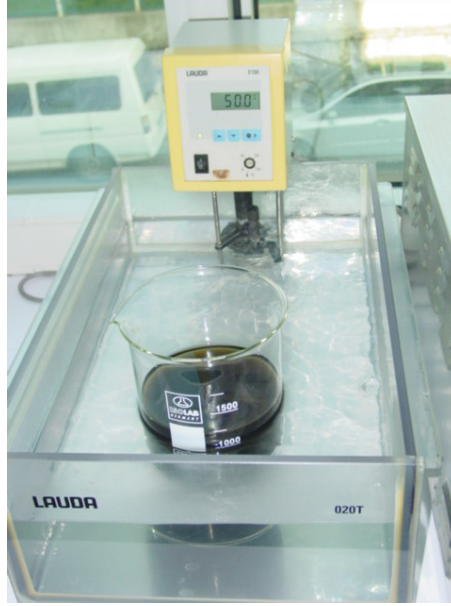
3.2.2.6 Mayşe Enzimi Uygulaması

Keçiboynuzu meyvesi çok sert bir tekstüre sahip olduğunda ekstrakte edilebilme özelliğini iyileştirmek üzere hammaddeye mayşe enzimi uygulaması denendi.

Bu amaçla 100 gr partikül boyutu en: 0,3–0,5 mm ve boy: 0,5–0,7 mm olacak şekilde azaltılmış keçiboynuzu, 400 ml su ile ekstrakte edilirken, Erbslöh firmasından temin edilen

200 ml/ton selüloz, 150 ml/ton pektinaz ilavesi yapıldı. Ancak daha önceki uygulamalarda 90°C olan su sıcaklığı bu uygulamada enzimin aktivite gösterebileceği optimum sıcaklık değeri olan 50°C'ye düşürüldü.

Numune 3 saatlik ekstraksiyon süresince 50°C'deki su banyosunda muhafaza edilerek sıcaklığın sabit tutulması sağlandı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Su banyosu

3.2.3 Belirlenen Optimum Şartlarda Şeker Şurubunun Hazırlanması

Elde edilen analiz sonuçları değerlendirilerek, keçiboynuzu meyvesinden şeker şurubu üretimi için en verimli sıcaklık, su oranı, süre gibi işletme şartları belirlendikten sonra, meyve suyu işleme endüstrisinde kullanılan klasik durultma yönteminin, keçiboynuzundan trasparan, berrak ve çeşitli gıda uygulamalarında kullanıma uygun sıvı şeker üretimi üzerindeki etkinliğinin belirlenmesinde kullanılmak üzere, 500gr keçiboynuzu numunesiyle şeker şurubu üretimi gerçekleştirildi.

3.2.4 Şeker Şurubunun Durultma, Renk Giderme ve Konsantre Etme Çalışmaları

Berrak meyve suyu üretiminde en önemli aşama durultmadır. Meyve suyunun içinde bulunan kolloidlerin parçalanarak, koloidal içeriğin düşük düzeyde bulunması daha sonraki durultma

işlemini kolaylaştırır. Presleme, meyve suyu içindeki en önemli kolloid olan pektinin suya geçiş miktarını arttırmaktadır.

Bu çalışma da şeker şurubu üretimi esnasında, posaya presleme işlemi uygulandığından durultma aşmasında 50°C'de Erbslöh Firmasından temin edilen VEGAZYME P ve FRUCTAMYL HT 300 enzim preparatıyla işleme tabi tutulmuştur. İşlem süresinde ekstratlar Şekil 3.2'de görülen 50°C'ye ayarlı su banyosu içerisinde bekletilmiştir.

Jelatin, Bentonit ve Kizelzol gibi durultma yardımcı maddelerinin optimum dozajlarının belirlenmesi amacıyla bazı denemeler yapılmıştır. Keçiboynuzu meyvesinin yüksek polifenol içeriği ve yüksek ekstraksiyon sıcaklığı sonucu şekerlerde meydana gelen esmerleşme reaksiyonları nedeniyle elde edilen ekstraktların çok koyu renkli ve bulanık olması göz önünde bulundurularak yüksek dozlarda denemeler yapılmıştır.

Denemelerde, jelatin %1'lik çözelti halinde 0,5, 0,25 ve 0,1gr/l oranlarında, bentonit %10'luk süspansiyon halinde 0,25 ml/l, 0,5 ml/l, 1 ml/L oranlarında, ve kizelzol %5'lik çözelti halinde 0,25 ml/l, 0,5 ml/l, 1 ml/l dozlarında uygulanmıştır.

Karkacier (1996) tarafından yapılan çalışmada 85°C için optimum dozajlar 0,2 gr/l jelatin (%0,5'lik çözelti halinde), 0,5 gr/l bentonit (%0,5'lik süspansiyon halinde) ve 0,45 ml/l %0,15'lik kizelzol olarak belirlenmiştir. Aktif karbon miktarı ise 0,05 gr/l olarak bildirilmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda aktif karbon uygulamasının ilk denemelerinde 0,05 gr/l dozu kullanılsa da, belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında keçiboynuzu ekstraktından renk gideriminde başarısız olduğu görüldüğünden 1 gr/l, 2 gr/l, 4 gr/l ve 6 gr/l dozlarında çalışmalar yürütülmüştür. Aktif karbon ilave edilen örnekler su banyosunda 50°C sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. İlk yarım saat 10 dakikalık aralıklarla karıştırma yapılmış, daha sonra 2 saat süreyle beklemeye bırakılmıştır. Bu işlemin ardından Whatman 42 filtre kağıdıyla Şekil 3.3'de görülen düzenekte vakum altında filtre edilmiştir.



Şekil 3.3. Vakumlu Filtre

Keçiboynuzundan %60-70 ÇKM oranında bir şeker şurubu eldesi amacıyla, durultmadan sonra elde edilen şurup Şekil 3.4'de görüldüğü gibi vakumlu evaporatörde, maksimum 65-70°C sıcaklıkta konsantre edilmiştir.



Şekil 3.4 Vakumlu Evaporatör

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Özellikleri

Keçiboynuzu meyvesinin çekirdeklerinden ayrılmış, meyve eti kısmında yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi

Toplam Kuru Madde (%)	91,15
Çözünür Kuru madde (%)	64,5
pH	5,48
Nem (%)	8,85
Titrasyon asitliği(% SSA)	0,153

Keçiboynuzunda ÇKM’nin önemli bir kısmı şekerlerden meydana gelmiştir. Keçiboynuzu meyvesindeki şekerlerin dağılımı Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Keçiboynuzu meyvesinde şekerlerin dağılımı

Fruktoz (gr/100ml)	14,1
Glukoz (gr/100ml)	6,24
Sakaroz (gr/100ml)	43

Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi keçiboynuzunun en belirgin özelliği düşük nem ve yüksek kuru maddedir. % 64.5 oranında çözünür kuru madde içeren keçiboynuzunda, ÇKM’nin önemli bir bölümü şekerlerden meydana gelmektedir. Sakaroz 43 gr/100 ml oranıyla keçiboynuzunda en baskın şekerdir.

4.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Kesikli Sistemde Optimum Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1 Sıcaklığın Verim Üzerine Etkisi ve Ekstraksiyon Süresi

Ekstraksiyon işleminde kullanılacak keçiboynuzu meyvesi 1:4 oranında farklı sıcaklık derecelerinde su ile karıştırılarak briks artışı 0,1-0,2 seviyesine ulaşana kadar ekstrakte edilmiştir. Bu amaçla ekstraksiyon süresince her yarım saatte briks ölçümü yapılmıştır.

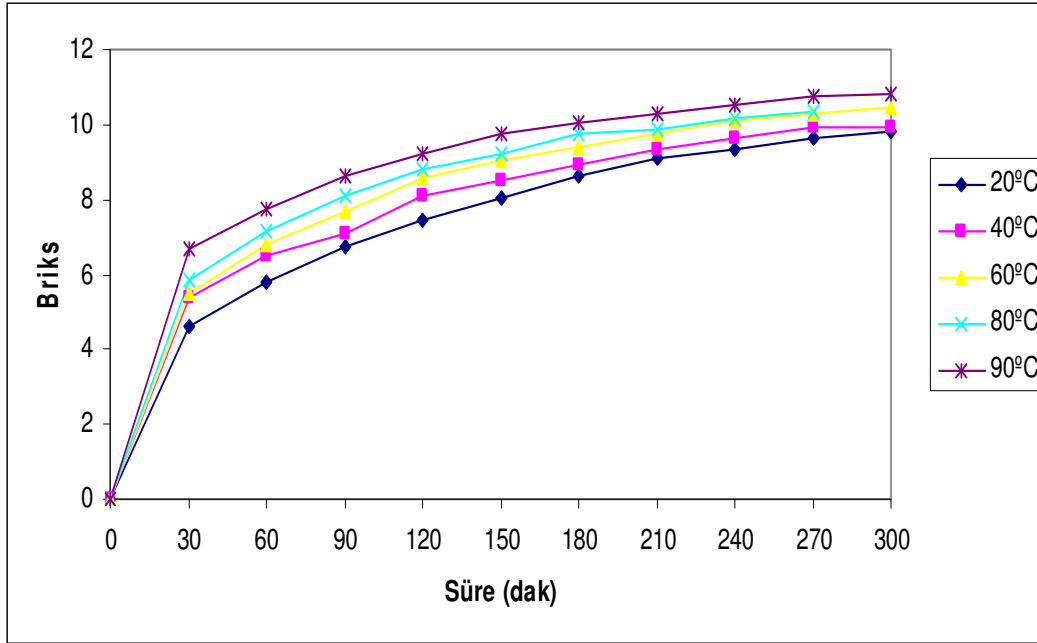
Keçiboynuzu meyvesinde 1:4 su oranında, farklı sıcaklık derecelerinde gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonucunda Çizelge 4.3’de verilen briks değerlerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık derecelerinde elde edilen (%) çözüner kuru madde artışı

Sıcaklık (°C) Süre (dak)	Briks				
	20	40	60	80	90
30	4,63	5,40	5,49	5,85	6,67
60	5,79	6,51	6,82	7,13	7,73
90	6,75	7,12	7,71	8,08	8,62
120	7,42	8,10	8,55	8,82	9,25
150	8,04	8,54	9,04	9,21	9,74
180	8,64	8,90	9,38	9,76	10,02
210	9,11	9,35	9,77	9,90	10,27
240	9,32	9,66	10,11	10,16	10,50
270	9,63	9,93	10,30	10,35	10,73
300	9,79	9,95	10,49	10,42	10,79

Sıcaklık derecesi yükseldikçe, başlangıç briks ölçümünün daha yüksek olduğu ve dengelenmiş ÇKM oranına çok daha çabuk ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ekstraksiyonun ilk aşamalarında ÇKM artışı hızlı bir şekilde gerçekleşirken, zaman geçtikçe yapılan briks ölçümlerindeki değişimler azalmıştır. Şekil 4.1'den de görüleceği ilk 2 saatlik süre içerisinde keçiyoynuzundaki ÇKM'nin suya geçişi oldukça yüksek oranda gerçekleşirken, 2. saatten sonra briks artış oranında azalma görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyon denemeleri sonucunda elde edilen değerler kıyaslandığında sıcaklık yükseldikçe dengelenmiş ÇKM oranına ulaşma süresinin kısaldığı gözlemlenmiştir. 90°C'de 90 dakikada ulaşılan briks değerlerine, 20°C'de ancak 180 dakika sonunda ulaşabilmektedir.



Şekil 4.1 Briks-Süre Eğrisi

Yapılan ölçümlerde ve grafik incelemesi sonucunda, keçiyoynuzu meyvesinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinde ÇKM miktarının 3 saat sonunda denge noktasına ulaştığı belirlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki denemelerde optimum ekstraksiyon süresi 3 saat olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.2 Keçiboynuzunun model sistemde ekstraksiyonu

Kesikli sistemde farklı sıcaklık derecelerinde gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinde optimum süre olarak belirlenen 3. saat sonunda elde edilen verim değerleri, metod kısmında verilen (3.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Farklı Sıcaklıklarda 3. saat Ekstraksiyon Sonunda Elde Edilen Verim Değerleri

Sıcaklık(° C)	Ekstraktın ÇKM oranı (%)	Ekstrakt (ml)	Verim (%)
20	8,64	137,93	36,86
40	8,90	145,46	40,04
60	9,38	149,47	43,37
80	9,76	152,04	46,9
90	10,02	152,92	47,40

Çizelge 4.4’de görüleceği gibi 20°C’de meyvedeki ÇKM’nin ancak %36,86 gibi bir oranı ekstrakte edilebilirken, 90°C bu değer % 47,40’a ulaşmıştır.

Verim değerlerinin hesabından elde edilen sonuçlar doğrultusunda bundan sonraki denemelerde optimum su sıcaklığı 90°C olarak kabul edilmiştir.

4.2.2 Su Oranının Verim Üzerine Etkisi

Bir önceki aşamada yapılan denemeler sonucunda keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonu için optimum sıcaklık ve süre 90°C ve 3 saat olarak belirlendiğinden, su oranının belirlenmesi amacıyla kesikli sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinde sıcaklık ve süre sabit parametreler olarak su oranı ise değişken parametre olarak ele alınmıştır.

Farklı su oranlarıyla gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda elde edilen verim değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

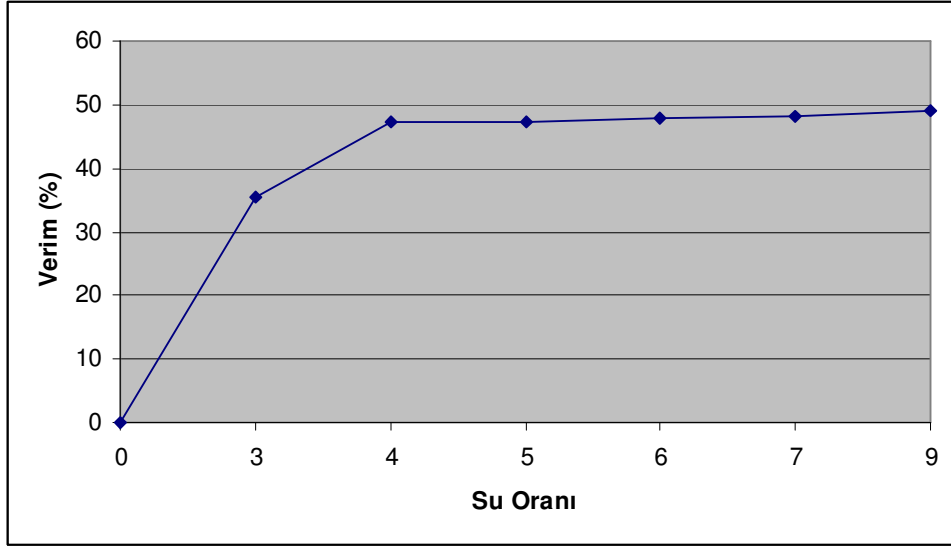
Çizelge 4.5 Farklı su oranlarında çalışılarak elde edilen verim değerleri

Su Oranı	Briks (%)	Ekstrakt (ml)	Verim (%)
1:3	10,39	109,7	35,52
1:4	10,02	152,92	47,40
1:5	7,18	214,8	47,41
1:6	5,85	264,14	47,80
1:7	5,18	300,56	48,16
1:9	4,03	393,96	49,11

Çizelge 4.5’de görüleceği gibi 1:3 su oranında yapılan ekstraksiyon denemesinde ÇKM’nin % 35,52’si ekstrakte edilirken, su oranı 1:4 e yükseltildiğinde daha iyi bir kütle transferi sağlanmış olduğu görülmüş ve bu oran % 47,40 çıkmıştır. 1:9 su oranıyla yapılan denemede ise elde edilen verim % 49,11’dir.

Ekonomik olmak kaydıyla su oranının artırılması ÇKM ekstraksiyonunu arttıran ve verimi yükselten bir etki göstermiştir.

Ancak Şekil 4.3’de görüldüğü gibi su oranının 1:3 den 1:4’e çıkarılması verimi önemli miktarda arttırırken, 1:4’ün üzerinde uygulanan su oranlarında verimde önemli bir değişme meydana gelmemiştir. Bu nedenle keçiboynuzu ekstraksiyonu için optimum su oranı 1:4 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonunda farklı su oranlarıyla elde edilen verim değerleri

4.2.3 Partikül Büyüklüğünün Verim Üzerine Etkisi

Metodlar bölümünde tarif edildiği gibi keçiboynuzu meyvesinin optimum ekstraksiyon şartlarını belirlemek amacıyla boy: 1,2–1,8 mm, en: 0,7-1,3 mm boyutlarında temin edilen keçiboynuzu örnekleri, boyutları en: 0,3–0,5 mm ve boy: 0,5–0,7 mm ye indirilecek şekilde bıçakla parçalanmış ve Şekil 4.4’de görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Denemelerde kullanılan keçiboynuzu örnekleri halihazırda parçalanmış olarak temin edildiğinde partikül boyutlarında çok büyük değişiklikler yapılamamıştır ve ekstraksiyon denemesi yukarıda belirtilen iki farklı partikül boyutu için gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 Keçiboynuzu örnekleri

(en:0,3–0,5 mm ve boy: 0,5 – 0,7mm ve boy:1,2 – 1,8mm, en: 0.7-1,3mm)

Çizelge 4.6'dan görüleceği gibi aynı şartlarda sadece numune boyutlarını değiştirdiğimizde ekstraksiyon verimi %47,50'den %52,51'e yükselmiştir.

Çizelge 4.6 Partikül büyüklüğünün verim üzerine etkisi

Meyve Boyutları	Ekstrakt	Briks	Verim (%)
1En:0,3 – 0,5 mm Boy : 0,5 – 0,7mm	167,26	10,15	52,51
En: 0.7 -1,3 mm Boy: 1,2 – 1,8 mm	152,92	10,02	47,40

4.2.4 Karıştırma ve Preslemenin Verime Etkisi

Çözünürlüğün temel kavramlarından yola çıkarak, etkin bir karıştırma işleminin çözünen madde miktarını arttırdığı temeline dayanarak aynı şartlardaki farklı numunelere karıştırma uygulandığında daha önce elde edilen briks değerlerinde ve hesaplanan verimlerde bazı değişiklikler meydana geldiği belirlendi.

90°C’de 1:4 oranında su ile 2 saat süreyle ekstrakte edilen keçiboynuzunda, karıştırma süresince örneklerden biri yarım saatte bir, ikinci örnek 2 saat boyunca sürekli, üçüncü örnek ise işlem süresince herhangi bir karıştırma işlemi görmedi.

Çizelge 4.7’de 2 saat süreyle yarım saate bir karıştırılan, karıştırma işlemi uygulanmayan ve sürekli bir sistemde aralıksız karıştırılan ekstraksiyon denemelerinde elde edilen zamana bağlı ÇKM artışı görülmektedir.

Çizelge 4.7 Karıştırma yapılan ve yapılmayan örneklerin zamana bağlı ÇKM değerleri

Süre (dak)	ÇKM (%)		
	Karıştırılan örnek (briks)	Karıştırma Uygulanmayan örnek (briks)	Sürekli karıştırılan örnek (briks)
0	0	0	0
30	6,97	6,67	7,13
60	8,86	7,73	8,28
90	9,60	8,62	8,97
120	10,06	9,25	9,42

Çizelge 4.8 Karıştırma yapılan ve yapılmayan örneklerin verim değerleri

Örnek tipi	Verim (%)
Karıştırma uygulanmayan örnek	43,75
Yarım Saatte bir karıştırılan örnek	46,79
Sürekli karıştırılan örnek	40,07

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi yarım saatte bir düzenli karıştırma işlemi ekstraksiyon verimini arttırırken, sürekli karıştırma uygulanan numunede ekstraksiyonda kullanılan 90°C su sıcaklığı daha hızla düştüğünden verim üzerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

Daha önceki analizlerden elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, 90°C 3 saat devam ettirilen ekstraksiyonda verim değeri % 47,40 olarak hesaplanmıştı. Çizelge 4.8’de bulunan değerlerle karşılaştırıldığında düzenli ve etkili bir karıştırma işleminin verimi arttırdığı kadar ÇKM’nin suya geçme oranını da arttırdığı, bu nedenle de ekstraksiyon süresini kısalttığı gözlemlenmiştir.

Düzenli bir karıştırma ile 2 saatlik sürede elde edilen verim değerine, karıştırma yapmadan ancak 3.saat sonunda ulaşılabilir. Düzenli karıştırma yapılan örnek metodlar

bölümünde belirtilen bir sistemde preslendiğinde elde edilen ekstrakt miktarı, 1503,65 ml'den 1680,96 ml'ye yükselmiş ekstraktta ÇKM oranı değişmese de ekstrakt miktar arttığından verim değerinin %52,31'e yükseldiği gözlemlenmiştir.

4.2.5 Mayşe Enzimi Uygulaması

Mayşe enzimiyle muamele görmüş ve ekstraksiyon sonunda preslenmiş keçiboynuzundan elde edilen ÇKM ve verim değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Mayşe enzimi uygulamasının verim değerleri

	ÇKM (%)	Ekstrakt (ml)	Verim (%)
Enzim İlaveli Örnek	10,35	173,45	% 55,53
Enzim İlavesiz Örnek	9,22	169,41	% 48,32

Çizelge 4.9'da görüleceği gibi mayşe enzimi 50°C gibi düşük bir ekstraksiyon sıcaklığında uygulanmış olmasına rağmen verimin artmasını sağlamış ve ÇKM'nin %57,14'ü ekstrakte edilebilmiştir.

Elde edilen bu sonucun, enzimasyon sayesinde oldukça sert bir tekstürü olan hammaddenin hücrelerinin geçirgenliğinin ve böylece presleme yeteneğinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şartlarda karıştırma ve presleme işlemine tabi tutulan 90°C ile yapılan boyutları küçültülmüş numune ekstraktında %52,31 verim elde edilirken, aynı çalışma şartlarında mayşe enzimi uygulamasıyla 50°C daha yüksek bir verim değerine ulaşılmıştır.

4.3 Yüksek Verimle Şeker Şurubu Üretimi

Keçiboynuzunun optimum reaksiyon şartlarının belirlenerek, en yüksek verim değerine ulaşılan yöntemin belirlenmesi amacıyla yapılan denemeler sonucunda elde edilen verim değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10'da görüleceği gibi 90°C'de 3 saatlik ekstraksiyon sonucunda partikül boyutu değiştirilmeden çalışıldığında ÇKM'nin %47,40'ı ekstrakte edilirken, partikül boyutları küçültüğünde %52,51'lik ÇKM oranına ulaşılabilmektedir.

Çizelge 4.10 Optimum ekstraksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerin verim değerleri

Su oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Uygulanan İşlem	Verim (%)
1:4	90	3	-	47,40
1:4	90	3	Partikül boyutunu küçültme	52,51
1:4	90	2	Partikül boyutunu küçültme	43,75
1:4	90	2	Partikül boyutunu küçültme Yarım saatte bir karıştırma	46,79
1:4	90	2	Partikül boyutunu küçültme Sürekli karıştırma	40,07
1:4	90	2	Partikül boyutunu küçültme Yarım saatte bir karıştırma Presleme	52,33
1:4	50	3	Partikül boyutunu küçültme Mayşe enzimi Karıştırma Presleme	55,33
1:4	50	3	Partikül boyutunu küçültme Yarım saatte bir karıştırma Presleme	48,52

Düzenli ve yeterli bir karıştırma işleminin ÇKM'nin suya geçiş oranını arttırdığı gözlenirken, 90°C gibi yüksek bir sıcaklıkta, uygulanan sürekli karıştırma prosesi suyun hızla buharlaşmasına ve soğumasına neden olduğundan beklenenin aksine verimde pozitif bir etki yapmamıştır.

Karıştırma ve küçük partikül boyutu ekstraksiyon süresini kısaltan parametreler olarak belirlenmiştir. Partikül boyutu küçültülmüş numuneler üzerinde, düzenli ve yeterli bir karıştırma ile 2 saate elde edilen ÇKM oranının, partikül boyutu değiştirilmemiş, karıştırma işlemi uygulanmayan denemelerde 3 saatte elde edilen ÇKM'ye yakın olduğu görülmüştür. Presleme işlemi, posada kalan ÇKM oranını azaltıp elde edilen ekstrakt miktarını arttırdığından sadece presleme işleminin ilave olarak uygulandığı bir denemede, verimin değerinin % 46,79'dan % 52,33'e yükseldiği görülmüştür.

Elde edilen değerler doğrultunda şeker şurubu olarak sonraki aşamalarda muamele edilecek ekstraktın elde edilmesinde, 1:4 oranında 90°C su kullanılmıştır ve ekstraksiyon, partikül boyutu en: 0,3–0,5 mm ve boy: 0,5–0,7 mm olan numunelerle, presleme ve yarım saatte bir aralıklı karıştırma işlemi uygulanılarak geręekleřtirilmiřtir.

500 gr paręalanmıř numune ve 2000 ml su ile geręekleřtirilen ekstraksiyonunda 3 saat sũreyle elde edilen çözüner kuru madde miktarının zamana bağlı değişimi Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Optimum şartlarda ekstrakte edilen numunenin zamana bağlı ÇKM değerleri

Sũre (dak)	Çözüner Kuru Madde(%)
0	0
30	7,6
60	9,67
90	10,48
120	10,97
150	11,23
180	11,54

Yapılan preslemeden sonra ekstrakt miktarı 1596,64 ml’den, 1674,2 ml’ye yükselmiştir. Ekstraksiyon verimi %59,76 olarak hesaplanmıştır. Bu aşamada elde edilen, çözüner kuru madde oranı %11,54 olan 1674,2 ml ekstrakt şeker şurubu olarak değerlendirilmek üzere bir sonraki aşamada durultma işlemlerine tabi tutulmuştur.

4.4 şeker şurubunun Durultma, Renk Giderme ve Konsantre Etme Çalışmaları

Belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında elde edilen %11,54 oranında çözüner kuru madde içeren keçiboynuzu şeker şurubunun, şekil 4.4’de görũldũęũ gibi oldukça koyu bir renge ve bulanıklığa sahip olduğu gözlendi.

Metodlar bölümünde belirtildiği gibi elde edilen numune üzerinde geręekleřtirilen durultma yardımcıları dozaj denemelerinde, hızlı floklaşma görũlen, askıda katı madde iğeriği dũřük olan denemeler başarılı olarak değerlendirilerek optimum dozajlar, jelatin için (%1’lik çözelti

halinde) 0,1 gr/l, bentonit (%10'luk süspansiyon halinde) 1 gr/l, Kizelzol (%15'lik çözelti halinde) 0,5 gr/l uygulandı.



Şekil 4.5 Durultmadan önce keçiboynuzu ekstraktının rengi

Uygun dozajlarla floklaşmanın sağlanmasının ardından, tortular ayrıldıktan sonra aktif karbonla ürün muamele edildi. Aktif karbon uygulamasında tavsiye edilen doz olan 0,1-1 gr/l (Cemeroğlu, 2001) aralığında yapılan denemelerde 90°C'de üretilen numuneden istenilen sonuç alınamadığından metodlar bölümünde öngörüldüğü gibi 2 gr/l, 4 gr/l ve 6 gr/l'lik dozlarda yapılan denemelerde 2 gr/l'lik dozun uygulandıktan sonra 2 saat bekletilmesinin ardından 4 gr/l'lik dozun uygulanarak tekrar 2 saatlik bekleme süresinde en iyi sonuçlara ulaşılmıştır.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 2 gr/l aktif karbon uygulaması ve 50°C su banyosunda 2 saat bekleme süresi sonrasında filtrasyondan elde edilen sonuçları göstermektedir.



Şekil 4.6 2 gr/L aktif karbon uygulamasından sonra keçiboynuzu ekstraktının filtrasyonu



Şekil 4.7 2 gr/l aktif karbon uygulamasından sonra keçiboynuzu ekstraktının filtrasyonundan sonra elde edilen koyu renkli şurup

İlk filtrasyonun ardından, rengi başlangıç noktasına göre açılmış olan numuneye tekrar 2 saat süreyle 50°C 'de 4 gr/l aktif karbon uygulandığında, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi açık renkli ve berrak ve 48 mg/l oranında sakaroz içeren sıvı şeker olarak kullanılabilir bir ürün eldesi sağlanmıştır.



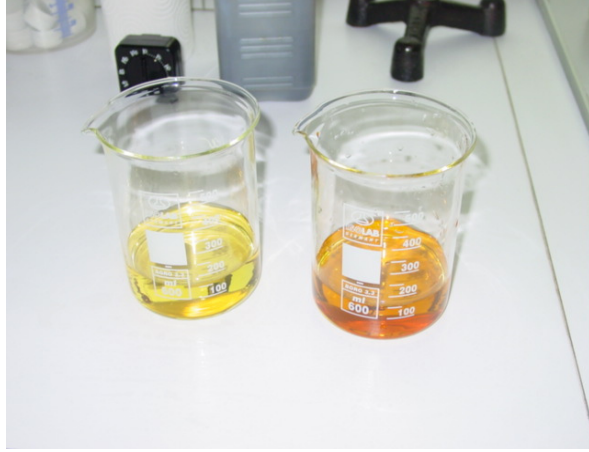
Şekil 4.8 İlave 4 gr/L aktif karbon uygulamasından sonra renk

Bu çalışmada uygulanan 6 gr/L literatürde önerilen maksimum dozdan yaklaşık 6 kat daha yüksek bir değer olduğundan, ekonomik olmayacağı sebebiyle aktif karbon dozajının artırılarak rengin daha fazla açılmasına çalışılmamıştır.

Çözünür kuru madde miktarı %11,54 olan açık sarı renkli ve berrak keçiboynuzu şurubu, sıvı şeker olarak değerlendirilmek üzere metodlar bölümünde bahsedildiği gibi vakumlu evaporatörde, 70°C sıcaklıkta %64,65 kuru madde içerecek şekilde konsantre edilirken ürün renginde esmerleşme meydana gelmeye başlamıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.9 Konsantre etme işlemi esnasında ürün renginde meydana gelen değişim



Şekil 4.10 Konsantre etme işleminden önce ve sonra ürün rengi

Belirlenen optimum dozajlarda durultma yardımcı maddeleri (jelatin için (%1'lik çözelti halinde) 0,1 gr/l, bentonit (%10'luk süspansiyon halinde) 1 gr/l, Kizelzol (%15'lik çözelti halinde) 0,5 gr/l ve 6 gr/l aktif karbon, 90°C'de 1:4 su oranıyla, karıştırma ve presleme uygulanarak partikül boyutu küçülmüş numuneden yüksek verim ile elde edilen ekstraktan, berrak ve oldukça açık renk bir şeker şurubu üretimini sağlanmış olmasına rağmen sonradan meydana gelen bu renk esmerleşmesinin, keçiyoynuzunun kimyasal yapısında bulunan ve meyve suyu gibi gıdaların işlenmesinde renk ve berraklık stabiliteilerinin bozulmasının en önemli nedeni olan fenolik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde Akdeniz kıyı şeridinin yarı kurak alanlarında, kültür ortamına alınmaya ihtiyaç duymadan yetişen keçiboynuzunun tüketimi oldukça sınırlıdır. Çekirdekleri çeşitli endüstri uygulamalarında kıvam arttırıcı olarak kullanılan zambak üretimi amacıyla ayrıldıktan sonra, kalan meyve eti bazı bölgelerde pekmez yapımında ve hayvan yemi olarak değerlendirilse de, endüstriyel boyutta bu ürünün işlenerek ekonomik değer taşıyan ürünlere dönüştürülmesiyle ilgili yeterli çalışmanın yapılmadığı görülmüştür.

Ancak, yüksek miktarda çözünür kuru madde içeren keçiboynuzunda çözünür kuru maddenin önemli bir kısmını meydana getiren şekerler, bu meyvenin endüstriyel açıdan değerlendirilebilir bir ürün olabileceği sonucunu yaratmaktadır.

Keçiboynuzunda çözünür kuru maddenin % 40-60'lık bir kısmı sakarozdan meydana gelse de, indirgen şeker içeriği nedeniyle şeker endüstrisinde kullanılan klasik yöntemlerle sakarozun kristallenerek ayrılması mümkün olmadığından, keçiboynuzunun işlenmesinde en uygun yöntem su ile ekstraksiyondur.

Bu çalışmada, keçiboynuzundan çeşitli gıda uygulamalarında kullanılacak sıvı şeker üretimi için, en verimli ekstraksiyon koşullarının belirlenmesine çalışılmış ve meyve suyu endüstrisinde kullanılan durultma yöntemlerinin keçiboynuzu şurubundan renk giderme işlemi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler olarak su sıcaklığı, su oranı, hammadde partikül büyüklüğü, mayşe enzimi uygulaması, karıştırma ve presleme ele alınmıştır. Her bir parametrenin verim üzerindeki etkinliğini belirlemek üzere çok sayıda ekstraksiyon denemesi gerçekleştirilmiştir, ve bu denemelerde incelenen parametre değişken diğerleri ise sabit alınmıştır.

Sonuç olarak, bu denemelerde keçiboynuzu meyvesinde 90°C'de 1:4 oranında suyla, küçük partikül boyutunda ve 3 saat süreyle gerçekleştirilen ekstraksiyonda, düzenli karıştırma ve presleme işleminin uygulanmasıyla en yüksek verim değerlerinin elde edildiği saptanmıştır.

Belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilen ekstraksiyon sonunda elde edilen ürünün durultma yardımcı maddeleri ve aktif karbon ile belirlenen dozajlarda yapılan uygulamalarında ise oldukça açık renkte ve berrak bir şeker şurubu üretimi sağlanmıştır.

Ancak, şeker şurubunun üretiminin ardından uygulanan, konsantre etme işleminden sonra ürün renginde ciddi bir esmerleşme gözlenmiştir. Buna neden olarak, keçiboynuzu meyvesinin yüksek fenolik bileşen içeriği gösterilebilir. Yüksek verim elde etmek amacıyla uygulanan yüksek sıcaklık değerinin, ekstrakta fenolik maddelerin geçişini arttırıcı bir etki yaptığı ve fenolik bileşenlerin, yüksek antioksidan özellikleri nedeniyle oksidasyona uğrayarak rengin koyulaşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda, şeker kamışı ve şeker pancarından çok daha ucuz ve dayanıklı bir alternatif olan, şeker içeriği yüksek bu meyvenin sıvı şeker olarak işlenmesi esnasında karşılaşılan bu renk sorununun aşılması amacıyla, fenolik maddeleri gidermede daha başarılı olabilecek polivinilpolipirrolidone gibi absorbanların denenmesi yada daha etkili alternatif bir üretim yönteminin geliştirilmesi halinde, ülkemizde yeterli ticari önemi bulunmayan keçiboynuzu meyvesinin ekonomik bir değer kazanması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Avallone, R., Plessi, M., Baraldi, M. ve Monzani, A., (1997), "Determination of Chemical Composition of Carob (Ceratonia Siliqua): Protein, Fat, Carbonhydrates, and Tannins", Journal of Food Composition and Analysis, 10: 166 -172.

Akşit, S., Çağlay, S., Cukan, R. ve Yaprak, (1998), "Carob Bean Juice: a Powerful Adjunct to Oral Rehydration Solution Treatment in Diarrhoe", Pediatric and Perinatal Epidemiology, 12: 176-181

Baubaker, A. G.,Bergaoui, R., Khaldi, A., Mosquera-Losada, M. R. ve Ketata, A., (2008), "First Attempt to Study Carob Pulp Utilization in Rabbits Feedings", World Journal of Agricultural Sciences, 4: 67-70.

Battle, I. ve Tous, J., (1997), "Carob Tree (Ceratonia siliqua L.)", International Plant Genetic Resources Institute. Via Dele Sette Chiese 142 00145 Rome, Italy. 97 ss.

Bengoechea, C., Romero, A., Villanueva, A., Moreno, G., Alaiz, M., Millan, F., Guerrero, A. ve Puppo, M. C., (2007), "Composition and Structure of Carob (Ceratonia Siligua L.) Germ Proteins", Food Chemistry, 107: 675-683.

Biner, B., Gubbuk, H., Karhan. M., Aksu, M.ve Pekmezci, M., (2005), "Sugar Profiles of The Pods of Cultivated and Wild Types of Carob Bean (Ceratonia Siliqua L.) in Turkey", Food Chemistry, 100: 1453-1455.

Cemeroğlu, B., (1992), Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Bitav Yayını, 381 ss.

Dakia, P. A., Wathélet, B. Ve Paquot, M.,(2006), "Isolation and Chemical Evaluation of Carob (Ceratonia siliqua L.) Seed Germ", Food Chemistry, 102: 1368-1374.

Demirtaş, Ö.,(2007), Keçiboynuzu Çekirdeklerinden Gam Üretim Yollarının Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Drouliscos, N. J., Macris, B.J. ve Kokke, R.,(1976),"Growth Fusarium of Moniliforme on Carob Aqueous Extract and Nutritional Evaluation of Its Biomass", Applied and Environmental Microbiology, 691-694.

Ekşi, A. ve Artık, N., (1986), "Harnup (keçiboynuzu) Meyvesi ve Pekmezinin Kimyasal Bileşimi", Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, 36: 77-82.

Fao (2008). [http// www. fao.org](http://www.fao.org).

Henis, Y., Tagari, H. ve Volcanı, R., (1963),"Effects of Water Extracts of Carob pods, Tannic Acid, And Their Derivatives on the Morphology and Growth of Microorganisms", Applied Microbiology, 12 : 204- 209.

Karabulut, A., Canbolat, O. ve Kamalak, A., (2006), “ Evaluation of Carob, *Ceratonia siliqua* Pods as a Feed for Sheep”, *Journal of Dairy Sciences*, 74: 3583-3597.

Karkacier, M., (1994), Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Koşulları ve Durultulması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ankara 53 ss

Kıroğlu, F., (2001), Keçiboynuzu Meyvesinde Bakır ve Çinkonun Kimyasal Formlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin 48 ss.

Lambraki, M., Marakis, S. ve Roussos, S., (1996),”Effects of Initial Sugar and Mineral Concentrations of Carobs Substrates on The Growth of *Aspergillus Carbonarius* in Solid State Fermentation System”, *Micol. Neotrop. Apl*, 9: 1-14.

Marakis, S.G., (1992),”Sucrose Syrup from Carob Pods”, *Biotechnology Letters*, 14 (11): 1075-1080.

Markis, D. P. ve Kefalas, P., (2004), “ Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a Source of Polyphenolic Antioxidants “, *Food Technol. Biotechnol.*, 42 (2): 105-108.

Owen, R. W., Haubner, R., Hull, W. E., Erben, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. Ve Haber, B., (2003), “Isolation and Structure Elucidation of The major Individual Polyphenols in Carob Fibre “, *Food and Chemical Toxicology*, 41: 1727-1738

Özcan, M. M., Arslan, D. ve Gökçalık, H., (2007), “Some Compositional Properties and Mineral Contents of Carob (*Ceratonia Siliqua*) Fruit, Flour and Syrup”, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58 (8): 652-658.

Roukas, T., (1999), “ Citric Acid Production from carob Pod by Solid- State Fermentation”, *Enzyme and Microbial Technology*, 24: 54-59.

Santos, M., Rodrigues, A. ve Teixeira, J.A., (2005),” Production of Dextran and Fructose from Carob Pod Extract and Cheese Whey by *Leuconostoc Mesenteroides* NRRL B512 (f)”, *Biochemical Engineering Journal*, 25: 1-6.

Seçmen, Ö., (1975),”Studies In The Biosystematıcs of *Ceratonia Siliqua* L. In Turkey”, *Protuc. Acta. Biol.*, (A) XVI (1-4) : 75-86.

Sengül, M., Ertugay, M. F., Sengül, M. ve Yüksel, Y.,(2007),”Rheological Characteristics of Carob Pekmez”, *International Journal of Food Properties*, 10: 39-46.

Silenikove, N., Landau, S., Or, D., Kababya, D., Bruckental, I. Ve Nitsari, Z., (2005), “Analytical Approach and Effects of Condensed Tannins in Carob Pods (*Ceratonia siliqua*) on Feed İntake, Digestive and Metabolic Responses of Kids”, *Livestock Sciences*, 99: 29-38.

Tunalıoğlu, R. ve Özkaya, M. T. ,(2003), ” Keçiboynuzu”, *Tarımsal Ekonomi araştırma Enstitüsü T.E.A.E – Bakış*, Sayı 3 Nüsha 5

Turhan, İ., Tetik, N. , Aksu, M., Karhan, M. ve Certel, M., (2006), “Liquid-Solid Extraction of Soluable Solids and Total Phenolic Compounds of Carob Bean”, *Journal of food Process Engineering*, 29: 498-507.

Turhan, İ., Tetik, N. Ve Karhan, M.,(2007),”Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları”, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergi, 2: 39-44.
United States Patent 5451262

Vardar, Y., ve Seçmen, Ö., Öztürk, M., (1980), “Some Distributional Problems and Biological Characteristics of Ceratonia in Turkey”, Portuc. Acta. Biol. , (1-4): 75-86

Yazıcıoğlu, T., Ömeroğlu, S. ve Ceritoğlu, (1983),”Keçiboynuzundan Pekmez ve İçki İspirtosu Yapılması Üzerinde Bir Araştırma”, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, İstanbul 34 ss.

Yousif, A. K. Ve Alghzawi, H. M., (2000), “Processing and Characterization of Carob Powder”, Food Chemistry, 69: 283-287.

Yurdagel, U. Ve Teke, İ., (1985), ”Keçiboynuzu Meyvesinin Kavrulmasıyla Oluşan Renk Değişimlerinin Araştırılması”, Gıda Sanayi , 1: 39-42

Zunft, H. J. F., Lüder, W., Harde, A., Haber, B., Graubaum, H. J., Koebnick, C. ve Grünwald, J., (2003),” Carob Pulp Preparation Rich in Soluable Fibre Lowers Total and LDL Cholesterol in Hypercholesterolemic Patients”, Eur J Nutr, 42: 235-242.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	21.10.1980	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1994-1998	Kabataş Erkek Anadolu Lisesi
Lisans	1999-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2006 2006-2009	Bilimsel Hazırlık Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı

Çalıştığı Kurumlar

2005-2006	Tekno Su arıtma Sistemleri San. Tic. A.Ş Satış Mühendisi
2006-2007	GNC Doğal Gıda Takviyeleri Bakara İlaç San. Tic. A.Ş Satış Mühendisi
2007-Devam ediyor	Mt Sağlık Kozmetik San. Tic. A.Ş Ürün Müdürü