

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**NAR KABUĞU VE SİYAH HAVUÇ POSASINDAN FENOLİK
BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU:
KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU

DENİZLİ, KASIM - 2018

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**NAR KABUĞU VE SİYAH HAVUÇ POSASINDAN FENOLİK
BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU:
KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU

DENİZLİ, KASIM - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU tarafından hazırlanan "NAR KABUĞU VE SİYAH HAVUÇ POSASINDAN FENOLİK BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU: KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.11.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Sami Gökhan ÖZKAL

Üye
Doç. Dr. Melike YILMAZER

Üye
Doç. Dr. Hakan KARACA

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/12/2018 tarih ve 52/09-22 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2017FBE021 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU



ÖZET

**NAR KABUĞU VE SİYAH HAVUÇ POSASINDAN FENOLİK
BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU: KİNETİK
MODELLEME VE OPTİMİZASYON
YÜKSEK LİSANS TEZİ
AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SAMİ GÖKHAN ÖZKAL)**

DENİZLİ, KASIM - 2018

Bu çalışmada, endüstri çıktısı olan nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinden yeşil teknoloji olan ultrasonik prob ile ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik bileşiklerin geri kazanımı, işlem koşullarının ekstraksiyon kinetiğine etkisinin araştırılması, ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi ve yanıt yüzey yöntemiyle ekstraksiyon işleminin optimizasyonu amaçlanmıştır. Ekstraksiyon verimi, elde edilen ekstraktların toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite analiz sonuçlarına göre yorumlanmıştır.

Çalışmada nar kabuğu ve siyah havuç posası örnekleri fırında kurutulup parçalayıcıda öğütüldükten sonra boyutlandırılarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon kinetiğinin belirlenmesinde koşullar nar kabuğu için; sıcaklık (20, 40 ve 60 °C), etanol konsantrasyonu (% 0, 20 ve 40) ve ultrases genliği seviyesi (% 10, 50 ve 90) ve siyah havuç posası için ekstraksiyon faktörleri sıcaklık (20 ve 40 °C), etanol konsantrasyonu (% 20 ve 40) ve ultrases genliği seviyesi (% 50 ve 90) seçilmiştir. Ekstraksiyon kinetikleri ikinci-derece kinetik model ile başarılı bir şekilde ifade edilmiştir. Sıcaklık (20, 40 ve 60 °C), etanol konsantrasyonu (% 0, 20 ve 40) ve ultrases genliği (% 10, 50 ve 90) ekstraksiyon faktörleri bağımsız değişken olarak ve toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri cevap olarak belirlenerek yanıt yüzey yöntemi ile ekstraksiyonun optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Optimum koşullar, gallik asit cinsinden toplam fenolik miktarı (mg GAE/g örnek) ve troloks eşdeğeri cinsinden toplam antioksidan aktivite değerlerinin (mmol TE/g örnek) maksimizasyonuna göre hesaplanmıştır. Nar kabuğu örneğinde optimum koşul % 30,1 etanol konsantrasyonu, 55,8 °C sıcaklık ve % 65,5 ultrases genliği seviyesi olarak hesaplanmıştır. Siyah havuç posası örneğinde optimum koşul; % 31,2 etanol konsantrasyonu, 54,8 °C sıcaklık ve % 68,5 ultrases genliği seviyesi olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Fenolik Bileşik, Ultrases Destekli Ekstraksiyon, Meyve-Sebze Endüstrisi Atıkları, Kinetik Modelleme, Yanıt Yüzey Yöntemi

ABSTRACT

ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM POMEGRANATE PEEL AND BLACK CARROT PULP: KINETIC MODELLING AND OPTIMIZATION

MSC THESIS

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. SAMİ GÖKHAN ÖZKAL)

DENİZLİ, NOVEMBER 2018

Aim of this study is the recovery of phenolic compounds from pomegranate peel and black carrot pulp wastes, obtained from fruit juices industry, with ultrasound-assisted extraction by ultrasonic probe a green technology to determine the effects of extraction conditions on extraction kinetics, to model extraction kinetics and to optimize extraction conditions by response surface methodology. Extraction yield was expressed as total phenolic compounds and total antioxidant activity values of the extracts.

Dried and milled pomegranate peel and black carrot pulp were used. Extraction conditions chosen to evaluate extraction kinetics were temperature (20, 40 and 60 °C), ethanol ratio (0, 20 and 40 %), and amplitude level (10, 50 and 90 %) for pomegranate peel and temperature (20 and 40 °C), ethanol ratio (20 and 40 %), and amplitude level (50 and 90 %) for black carrot pulp. Extraction kinetics were expressed successfully with the second-order kinetic model.

Response surface methodology was used in optimization of extraction. Independent variables were selected as temperature (20, 40 and 60 °C), ethanol ratio (0, 20 and 40 %), and amplitude level (10, 50 and 90 %) and responses were selected as total phenolic content and total antioxidant activity. Optimum conditions were found for maximum total phenolic content in terms of gallic acid (mg GAE/g sample) and total antioxidant activity in terms of trolox equivalent (mmol TE/g sample). Optimum conditions for pomegranate peel and black carrot pulp were 30,1 % ethanol concentration, 55,8 °C temperature, 65,5 % amplitude level and 31,2 % ethanol concentration, 54,8 °C temperature and 68,5 % amplitude level, respectively.

KEYWORDS: Phenolic Compounds, Ultrasound-Assisted Extraction, Waste Of Fruit-Vegetable Processing Industry, Kinetic Modelling, Response Surface Methodology

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. EKSTRAKSİYON TEKNOLOJİSİ	6
2.1 EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİNİN SINIFLANDIRILMASI.....	7
2.1.1. Sokslet Ekstraksiyonu.....	9
2.1.2. Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE).....	10
2.1.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE).....	11
2.1.4. Enzim Destekli Ekstraksiyon (EDE).....	13
2.1.5. Vurgulu Elektrik Alan Ekstraksiyonu (VEAE).....	14
2.1.6. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE).....	15
2.1.7. Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE).....	16
3. EKSTRAKSİYON İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU	22
3.1 Ekstraksiyon Kinetiğini Etkileyen Parametreler.....	22
3.2 Ekstraksiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	25
3.3 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology; RSM).....	28
4. FENOLİK BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUNUN OPTİMİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	30
5. MATERYAL VE YÖNTEM	40
5.1 Materyal.....	40
5.1.1 Örneklerin Hazırlanmasında, Ekstraksiyon İşleminde ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Cihazlar.....	40
5.1.2 Ekstraksiyon İşleminde ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
5.2 Yöntem.....	41
5.2.1 Örneklerin Hazırlanması.....	41
5.2.2 Ultrases Destekli Ekstraksiyon İşlemi.....	42
5.2.2.1 Ekstraksiyon Kinetiği Çalışmaları için Ultrases Destekli Ekstraksiyon.....	44
5.2.2.2 Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon Çalışmaları için Ultrases Destekli Ekstraksiyon.....	45
5.2.3 Kimyasal Analizler.....	47
5.2.3.1 Toplam Fenolik Miktarı Analizi.....	47
5.2.3.2 Toplam Antioksidan Aktivite Analizi.....	47
5.2.4 Kinetik Modelleme.....	48
5.2.5 İstatistiksel Analiz ve Model Hesaplaması.....	49
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
6.1 Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite Kinetikleri.....	50

6.1.1	Ekstraksiyon Parametrelerinin Toplam Fenolik Miktarı ve Toplam Antioksidan Aktivite Üzerine Etkisi	50
6.1.1.1	Etanol konsantrasyonunun Etkisi.....	50
6.1.1.2	Sıcaklığın Etkisi	55
6.1.1.3	Genliğin Etkisi	59
6.1.2	Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite Kinetiklerinin Modellenmesi	62
6.2	Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite için Ekstraksiyon Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu	69
6.2.1	Nar Kabuğu Ekstraksiyonunun Modellenmesi	69
6.2.2	Siyah Havuç Posası Ekstraksiyonunun Modellenmesi	78
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	89
8.	KAYNAKLAR.....	91
9.	ÖZGEÇMİŞ	99



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Narın genel görünümü.	2
Şekil 1.2: Siyah havucun genel görünümü.....	3
Şekil 2.1: BSE ekipmanının şematik görünümü (Conte ve diğ. 2016).	11
Şekil 2.2: Ultrases parametrelerinin gösterildiği grafik (Salazar ve diğ. 2012)	17
Şekil 2.3: Ultrases frekans aralığı (Jambrak ve Herceg 2015).....	18
Şekil 2.4: Kavitasyonel patlama oluşmu (Salazar ve diğ. 2012).....	19
Şekil 2.5: Ultrases destekli ekstraksiyon sistem tipleri: (a, b) Ultrasonik banyo; (c) ultrasonik uç; (d) sürekli ultrasonik uç sistemli ekstraksiyon birimi (Tiwari 2015).....	20
Şekil 2.6: Ultrasonik uç sistemi (Feng ve Yang 2011).	21
Şekil 3.1: Bitkisel örneklerden biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonlarındaki tipik ekstraksiyon eğrisi (Chan ve diğ. 2014).	25
Şekil 5.1: Nar kabuğunun öğütülmüş ve elenmiş görünümü.	42
Şekil 5.2: Siyah havuç posasının öğütülmüş ve elenmiş görünümü.	42
Şekil 5.3: Nar kabuğunun ekstraksiyon sistemindeki görünümü.	44
Şekil 5.4: Siyah havuç posasının ekstraksiyon sistemindeki görünümü.	44
Şekil 6.1: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci- derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.....	54
Şekil 6.2: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.....	54
Şekil 6.3: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.....	55
Şekil 6.4: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.....	55
Şekil 6.5: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	58
Şekil 6.6: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	58
Şekil 6.7: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli	

ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	59
Şekil 6.8: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	59
Şekil 6.9: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	61
Şekil 6.10: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	62
Şekil 6.11: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.	62
Şekil 6.12: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması.....	63
Şekil 6.13: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, ultrases genliği: % 50.	75
Şekil 6.14: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C.	75
Şekil 6.15: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20.....	76
Şekil 6.16: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcak faktörlerinin etkisi, genlik: % 50.	77
Şekil 6.17: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C.	77
Şekil 6.18: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20.....	78
Şekil 6.19: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, genlik: % 50.....	84
Şekil 6.20: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C.....	84
Şekil 6.21: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20.....	85
Şekil 6.22: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, genlik: % 50.....	86

Şekil 6.23 Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C.....	86
Şekil 6.24: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20.....	87



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1: Nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinin ultrases destekli ekstraksiyonlarında kullanılan Box-Behnken Tasarım deneme deseni.....	47
Tablo 6.1: Nar kabuğunun farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarının referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler.	64
Tablo 6.2: Nar kabuğunun farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler.....	65
Tablo 6.3: Siyah havuç posasının farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarının referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler.	66
Tablo 6.4: Siyah havuç posasının farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler.	67
Tablo 6.5: Nar kabuğu ekstraksiyonu için Box-Behnken Tasarım modeline göre bağımsız değişkenler ve yanıtların deneysel-tahmini değerleri.....	71
Tablo 6.6: Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam fenolik bileşik yanıtı için model analizi.	72
Tablo 6.7: Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam antioksidan aktivite yanıtı için model analizi.	73
Tablo 6.8: Kuadratik model denklem katsayıları.	74
Tablo 6.9: Nar kabuğundan fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonu için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşul ve bu optimum koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı, toplam antioksidan aktivite değerleri	79
Tablo 6.10: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için Box-Behnken Tasarım modeline göre bağımsız değişkenler ve yanıtların deneysel-tahmini değerleri.	80
Tablo 6.11: Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam fenolik bileşik yanıtı için model analizi.	81
Tablo 6.12: Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam antioksidan aktivite yanıtı için model analizi.	82
Tablo 6.13: Kuadratik model denklem katsayıları.....	83
Tablo 6.14: Siyah havuç posasından fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonu için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşul ve bu optimum koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı, toplam antioksidan aktivite değerleri	88

ÖNSÖZ

Çalışmamızın başlamasıyla birlikte her aşamada anlayışını ve maddi-manevi yardımlarını eksik etmeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sami Gökhan Özkal'a; çalışmamıza katkı sağlayan değerli jüri üyesi hocalarım Doç. Dr. Melike Yılmazer ve Doç. Dr. Hakan Karaca'ya, çalışmam boyunca laboratuvar uygulamalarında yardımcı olan ve elinden gelen her türlü desteği sağlayan sayın Arş. Gör. Özlem Zambak'a, arkadaşım Nesrin Sarıtaş'a; değerli fikirleri ile katkı sağlayan Öğr. Gör. Senem Tüfekçi'ye sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve hayatım boyunca destekleri ve sevgileri ile her zaman yanımda olan, varlıkları ile bana güven veren eşim Salim Çamuroğlu, annem İsmehan Dönmez, babam İbrahim Dönmez, kardeşlerim Zeynep, Büşra ve Elif'e mütemadiyen müteşekkir olacağım. Bana Denizli'de evlerini açan ve motivasyonumu yükselten, desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım İsmahan Özen ve Rukiye Aksoy'a teşekkür ederim.

AYŞE GÜL ÇAMUROĞLU
(Gıda Mühendisi)

1. GİRİŞ

Bitkilerin tümü sekonder metabolit olarak, bitki metabolizmasındaki görevi henüz netleşmemiş olan fenolik madde üretmektedirler. Bitkisel kökenli gıdaların yapısında genellikle farklı özellikte ve miktarda fenolik bileşikler bulunmaktadır. Fenolik bileşikler insan fizyolojine olumlu etkilerinden dolayı biyoflavonoid olarak da adlandırılmaktadır. Fenolik bileşiklerin kılcal dolaşım sisteminde geçirgenliği düzenleme ve kan basıncı düşürme etkileri bildirilmiştir. Vücutta serbest radikallerin protein, lipid ve nükleik asitlerin yapılarına zarar verdiği ve bu sebeple kanser ve arteroskleroz (damar sertleşmesinin bir türü) dahil birçok hastalığın patolojisinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Antioksidan etkili bileşiklerin ise serbest radikalleri nötralize ederek hastalıkların önlenmesinde önemli etkileri vardır. Fenolik bileşiklerin antioksidan özellikleri vardır, antioksidan etkileri yapılarındaki -OH grubu arttıkça artmaktadır (Acar ve Gökmen 2007).

Bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), tersiyer bütillhidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, sağlık odaklı düşünülünce doğal antioksidanlar öne çıkmaktadır. Sentetik antioksidanların doğal muadili fenolik bileşiklerdir. Doğal antioksidanları konu almış çok sayıda çalışma fenolik bileşiklere, özellikle de flavanoidlere ve hidroksinamik asitlere odaklanmıştır (Balasundram ve diğ. 2006).

Meyve ve sebzelerin çoğu mevsimlik ve dayanıksız oldukları için işlenmek durumundadırlar. İşleme sırasında çok miktarda artık (by-products) ortaya çıkmaktadır. Artıkların imhası gıda üreticileri için maliyet demektir ve çevre için potansiyel zararlıdır. 20 yılı geçkin süredir işletme artıklarının biyoaktif bileşik kaynağı olarak geri kazanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Kamiloğlu ve diğ. 2017). Ortaya çıkan gıda ve tarım artıkları biyoaktif bileşiklerin kaynağı olarak ekstrakte edilebilecek ideal kaynaklardır. Soğan kabuğu, elma, zeytin ağacı yaprağı, frambuaz atığı ve diğer gıda işleme atıklarından fenolik bileşik ekstraksiyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır (Sood ve Gupta 2015).

Nar kabuğu ve siyah havuç posası yoğun şekilde üretimleri ve içeriklerindeki zengin fenolik bileşikler nedeniyle potansiyel fenolik bileşik kaynağı olarak görülmüş ve bu tez çalışmasının konusu olmuştur.

Nar (*Punica granatum L.*) son yıllarda antimikrobiyal, antiviral, antikanser ve antioksidan özelliklerinden dolayı ilgi çeker hale gelmiştir. Buna bağlı olarak endüstride nar işlemeye ağırlık verilmiş ve nar tüketimi artmıştır. Artan nar tüketimi sonucunda nar kabuğu gıda endüstrisinin en çok oluşan artıkları arasına girmiştir (Demiray ve diğ. 2018). Nar meyvesinin görünümü Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1: Narın genel görünümü

Narın temel işleme prosesi taze nar suyu veya narlı içeceklerin üretimidir. Ancak elde edilen nar suyu toplam meyve ağırlığının yarısından bile azdır, meyvenin büyük bölümü kabuklardan oluşmaktadır (Kaderides ve diğ. 2015). Türkiye’de 2016 yılında 465.200 ton nar üretilmiş ve aynı yıl içinde bunun % 35-55’i artık olmuştur. Toplam artık miktarı hesaplamalara göre 162,820-255,860 ton arasındadır (Demiray ve diğ. 2018).

Narın işlenmesinden sonra ortaya çıkan artığın % 78’i kabuk ve % 22’si çekirdek olarak hesaplanmıştır. Kabuk çekirdeğe göre daha yüksek oranda antioksidan içermektedir (Zhu ve diğ. 2015). Nar artıkları geleneksel olarak hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Yapılan çalışmalar nar kabuğunun antioksidan ve fenolik bileşik yönünden zengin olduğunu ve nar kabuğunun doğal antioksidan kaynağı olarak

kullanılabileceğini bildirmektedir (Kaderides ve diğ. 2015). Nar kabuğundaki güçlü antioksidan özellikten fenolik asitler ellajik asit, punikalın ve gallik asit sorumludur (Demiray ve diğ. 2018).

Ortaya çıkan nar kabuğu miktarının artmasıyla nar kabuğunun biyolojik aktiviteleri ve kimyasal özellikleriyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Demiray ve diğ. 2018). Nar kabuğu ekstraktı üzerine yapılan bazı bilimsel bulgulara göre antiinflamatuvar, ağır metalleri uzaklaştırma, antioksidan, antimikrobiyal, antiinfektif, antimutajenik, hepatoprotaktif (karaciğeri koruyucu) özellikler saptanmıştır. Bu özelliklerle nar kabuğu gıda endüstrisinin en değerli artığıdır (Zhu ve diğ. 2015).

Siyah veya mor havuç olarak bilinen *Daucus carota* L. ssp. *Sativus* orijini Türkiye ve Orta ve Uzak Doğu'dur. Siyah havuç geleneksel olarak Türkiye'de şalgam üretiminde, Hindistan'da kanji üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde, eskiye göre daha fazla siyah havuç üretilmekte ve bunların çoğu antosiyanin üretimi için siyah havuç konsantresi üretiminde kullanılmaktadır. Bu durum siyah havucu endüstriyel hale getirmektedir (Kamiloğlu ve diğ. 2017). Siyah havucun genel görünümü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şeki 1.2: Siyah havucun genel görünümü

Siyah havuç açillenmiş antosiyanin içermesi nedeniyle doğal boya kaynağıdır ve nektar, soft içecekler, jeller ve şekerlemelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Mizgier ve diğ. 2016). Antosiyaninler kırmızı, mavi ve mor gibi renkler verebilen doğal pigmentlerdir. Gıdalarda kullanılan sentetik renklendiricilerin çocuklarda hiperaktivite bozukluklarına neden olmasından dolayı özellikle son on yılda gıda

endüstrisinde sentetik renklendiricilerin yerini doğal renklendiriciler almıştır. Doğal ticari renklendiriciler çoğunlukla mor üzüm posasından, siyah mürverden, mor lahanadan, mor patatesten ve siyah havuçtan üretilmektedir (Ersus-Bilek ve diğ. 2017). Siyah havuç başlıca antosiyanin pigmentleri p-kumarikasit, ferulik asit, p-hidroksibenzoik asit ve sinapik asittir (Khandere ve diğ. 2011). Siyah havuç geniş pH değerleri aralığında ve yüksek sıcaklıklarda stabildir ve diğer meyve ve sebzelerle kıyaslandığında daha yüksek oranda açillenmiş formda antosiyanine sahiptir. Bundan dolayı siyah havuç antosiyaninleri gıda endüstrisinde FD&C Red 40 ve karmine göre daha kullanılabilir. Siyah havuç antosiyaninlerinin stabilitesinin yanında siyah havucun güçlü antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesi olduğu bilinmektedir (Ersus-Bilek ve diğ. 2017) Ayrıca zengin antosiyanin içeriğiyle siyah havucun kanser ve inflamatuvar önleyici özelliği sağlık açısından önemlidir (Kamiloğlu ve diğ. 2017).

Türkiye, Dünya'nın lider siyah havuç üreticisidir ve üretim tonajı her geçen gün artmaktadır. Siyah havuç üretimi 2005 yılından 2010 yılına 18,000 tondan 46,000 tona artmıştır. 2013 yılında Türkiye'de 14,000 ton siyah havuç konsantresi (ca. 63–65°Bx) üretilmiş ve İtalya, Danimarka, Fransa, Japonya ve Çin gibi ülkelere doğal gıda renklendiricisi olarak ihraç edilmiştir (Ersus-Bilek ve diğ. 2017). Türkiye'de 2009 ve 2010 yıllarında siyah havuç suyu üretimleri sonunda 2700 ve 6900 ton siyah havuç posası ortaya çıkmıştır (Kamiloğlu ve diğ. 2017). Meyve ve sebze işletmelerinden edinilen verilere göre siyah havucun işleme sonrasında % 30'u posa olarak kalmaktadır (Ağcam ve Akyıldız 2015). Bu trendlerin önümüzdeki yıllarda hızlanarak artacağı beklenmektedir. Siyah havuç posası kurabiyelerin ve keklerin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi için ve fermente siyah havuç suyu üretimi için kullanılmıştır (Kamiloğlu ve diğ. 2017).

Gıda bileşenlerinin miktar ve özellik bakımından analizlerinde öncelikle analiz edilecek bileşiğin ayrılması için gereken proses ekstraksiyon işlemidir. Ekstraksiyon işlemi gıda mühendisliğinde bir bileşiği bulunduğu ortamdan bir çözücü ile ayırma işlemlerinden biridir (Kırıcı 2010). Ekstraksiyon klasik yöntemler ve gelişmiş yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılabilir (Sankar 2015). Klasik ekstraksiyon yöntemi olarak genelde Sokslet ekstraksiyonu akla gelmektedir. Gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri genel olarak klasik ekstraksiyon yöntemlerinin dezavantajlarının üstesinden gelmek ve yeşil teknoloji gerekliliklerini karşılamak üzere geliştirilmişlerdir. Günümüzde biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda sıklıkla,

basınçlı sıvı ekstraksiyonu, süper kritik akışkan ekstraksiyon, enzim destekli ekstraksiyon, vurgulu elektrik alan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrases destekli ekstraksiyon gibi gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı nar kabuğu ve siyah havuç posası gibi gıda endüstri artıklarından yeşil teknoloji olan ultrases destekli ekstraksiyon metoduyla zengin fenolik içeren ekstrakt üretimi, belirlenen faktörlerin ekstraksiyon verimine etkilerinin incelenmesi, ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi ve ekstraksiyon işleminin yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonunun yapılmasıdır.



2. EKSTRAKSİYON TEKNOLOJİSİ

Ekstraksiyon gıda endüstrisinde bazı ayırma işlemlerinde kullanılan bir tekniktir. Ekstraksiyon; bir veya birden çok hedef bileşiğin, bir fazdan ya da bileşiklerin orijinal konumlarından (örnekten veya matristen) başka bir faza ya da fiziksel olarak ayrılmış konuma yer değiştirmesidir. Ekstraksiyon ileri işlem ve analizlerin gerçekleşmesi için önemli bir procestir (Bicking, 2000). Ekstraksiyon işlemi katı fazdan sıvı faza, sıvı fazdan sıvı faza doğru gerçekleştirilebilir (Sankar 2015).

Ekstraksiyon, değerli gıda bileşenlerinin geri kazanımında (fenolik bileşikler gibi), ürün eldesinde (şeker, yağ, protein gibi), gıda bileşeninin izolasyonunda (aroma maddeleri gibi), gıdada istenmeyen bileşiklerin (alkoloid, kolesterol gibi) uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Kırıcı 2010). Bazı gıda ve çevresel örneklerde kontaminantların çok seyrek halde bulunması ve örnek matrislerinin oldukça karışık formda olması nedeniyle, bazı ön örnek hazırlama işlemleri yapılmaksızın bu örnekler analiz edilememektir (Picó ve diğ. 2007). Ekstraksiyon işlemi, örnek hazırlama işleminde hedef bileşiklerin örnek matristen uzaklaştırılmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılan ayırma yöntemlerinin başında gelmektedir (Pawliszyn 2003). Ekstraksiyon işlemi ayrıca biyoaktif bileşiklerin bitkisel materyallerden üretimi ve saflaştırılması aşamasında kullanılan bir işlemdir (Hernández-Carranza ve diğ. 2016).

Ekstraksiyon işleminin amacı; istenmeyen bileşik ekstraksiyonunun minimum seviyede tutularak hedef bileşiğin en az etkiye maruz kalacak şekilde ekstraksiyon veriminin maksimize edilmesidir (Tiwari 2015).

Ekstraksiyon verimini, iç faktörler olara örnek matrisinin yapısı, ekstrakte edilen hedef bileşik ve hedef bileşiğin matris yapısındaki yeri; dış faktörler olarak çözücü çeşidi, çözücü konsantrasyonu, pH değeri, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, basınç ve örneğin parçacık boyutu etkilemektedir (Büyüktuncel 2012; Aybastier ve diğ. 2013).

Bu bilgilere bağlı olarak ekstraksiyon işleminin verimli ve başarılı olması için, örneğin yapısal özelliklerinin ve ekstraksiyon basamaklarının anlaşılması büyük önem taşır (Waldebäck 2005).

En yüksek verim genel olarak ekstraksiyon işleminin hedefini çözmez. Verimin yüksek olmasıyla beraber yenilenmeyen kaynakların ve enerjinin en düşük tüketimi de dikkate alınmalıdır (Izadiyan ve Hemmateenejad 2016). Ekstraksiyon işlemi çevresel gereklilikleri karşılama yanında, ekonomik olarak da uygun olmalıdır (Tiwari 2015). İdeal ekstraksiyon yöntemi yüksek ekstraksiyon hızı, hedef bileşiğe zarar vermeme ve kısa sürede tamamlanma özelliklerini sağlamalıdır (Rombaut ve diğ. 2014).

2.1 EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Ayrırma yöntemi olarak ekstraksiyon denildiğinde akla ilk hedef bileşiğin bir çözücü kullanılarak doğal matrisinden ayrılma işlemi gelmektedir. Çözücü ekstraksiyonu ise klasik yöntemler ve gelişmiş yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Klasik ekstraksiyon yöntemi denildiğinde akla ilk gelen yöntem Sokslet ekstraksiyonudur. Sokslet ekstraksiyon ekipmanı ilk olarak Alman kimyacı F. Soxhlet tarafından 1879 yılında geliştirilmiştir (Sankar 2015). Sokslet ekstraksiyonu uygulanırken uzun süre ve çok miktarda çözücüye ihtiyaç duyulması ve hedef bileşiğin yükselen sıcaklıktan dolayı bozunabilecek olması olasılığı nedeniyle gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri tasarlanmıştır (Sankar 2015, Chemat ve diğ. 2017).

Geliştirilen ekstraksiyon teknikleriyle beraber tüm ekstraksiyon tekniklerinde genel amaç; seçiciliği geliştirmek, hedef bileşiği ekstrakte etmek, fonksiyonel bileşikler kullanılabılır duruma getirmek, örnek yapısının türüne bağlı olarak tekrarlanabilirlik sağlamaktır (Okolie ve diğ. 2018). Bunun yanında geliştirilen yeni ekstraksiyon yöntemlerinde amaç; gerekli sürenin azaltılması, ekstraksiyon işleminde kullanılacak çözücü miktarının azaltılması, kirliliğin önlenmesine yönelik olması ve düşük maliyetli olması gibi yeşil teknoloji gerekliliklerini karşılamaktır (Chemat ve diğ. 2017). 1990'lı yılların başında yeşil kimya yaklaşımının tanımlanması ve 12 yeşil kimya prensibinin Anastas ve Warner tarafından yayınlanmasından sonra yeşil ekstraksiyon tanımı yapılmıştır (Waldebäck 2005; Rombaout ve diğ. 2014; Chemat ve diğ. 2012). Yeşil Kimya; kimyasal ürün veya işlemlerin tehlikeli bileşik oluşumlarını azaltacak veya ortadan kaldıracak şekilde tasarlanması olarak tanımlanır (Waldebäck 2005). Bu tanım ekstraksiyon için uyarlanırsa yeşil ekstraksiyon; ekstraksiyon işlemlerinin enerji tüketimini azaltacak, alternatif çözücülerin ve yenilenebilir doğal ürünlerin kullanımına olanak sağlayacak, güvenilir ve yüksek kaliteli ekstrakt/ürün

elde edilebilecek ekstraksiyon işlemlerinin keşfedilmesine ve tasarlanmasına dayanan ekstraksiyon yöntemi olarak tanımlanır (Chemat ve diğ. 2012). Yeşil ekstraksiyon tanımının yapılmasıyla gıda ve nutrasötik endüstrileri, uygulanan ekstraksiyon işlemlerinde güvenli ve yüksek kalitede ekstrakt/ürün eldesi gerçekleştirilirken yeşil teknoloji gerekliliklerini karşılamayı da istemektedir (Tiwari 2015).

Klasik ekstraksiyon tekniklerinde yüksek miktar çözücü tüketilir ve bu durum yeşil ekstraksiyon gerekliliklerine ters bir durumdur ve klasik ekstraksiyon yöntemleri genel olarak düşük seviyede seçicilik göstermektedir. Bu durum ise genel ekstraksiyon amaçlarına uymamaktadır (Pawliszyn 2003). Basınçlı sıvı ekstraksiyonu, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, enzim destekli ekstraksiyon, vurgulu elektrik alan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrases destekli ekstraksiyon klasik ekstraksiyon yöntemin dezavantajlarının üstesinden gelebilecek gelişmiş ekstraksiyon metotları arasında yer alabilmektedir (Aybastier ve diğ. 2013). Bu metotlar arasında ultrases destekli ekstraksiyon son zamanlarda çokça araştırılan, birleştirilebilir ekstraksiyon yöntemlerindedir. Klasik metotlara kıyasla ultrases destekli ekstraksiyon karmaşık enstrümanlar gerektirmez ve daha ucuz bir yöntemdir. Bundan dolayı hem küçük hem büyük çapta fitofarmasötiksel ekstraksiyonda ve gıda endüstrisinde kullanılabilir (Izadiyan ve Hemmateenejad 2016).

Diğer yandan klasik ekstraksiyon metotları biyoaktif bileşik ekstraksiyonu için de uygun değildir. Biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu hassas bir işlemdir, biyoaktif bileşikler ısıya dayanıksızdır ve buldukları matrislerde az konsantrasyonda bulunmaktadır (Mustafa ve Turner 2011). Klasik ekstraksiyon yöntemi ile organik veya asit özellikle çözücü kullanılarak fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu gerçekleştirilebilmektedir (Zhang ve diğ. 2011). Ancak, uzun süren ekstraksiyon işlemi oksidasyon, iyonizasyon ve hidroliz reaksiyonları nedeniyle biyoaktif bileşik kaybına neden olmaktadır (Aybastier ve diğ. 2013). Klasik ekstraksiyon tekniklerinin kullanılmasıyla antioksidanların ve fenolik bileşiklerin ayrımının yapılmasında diğer bir dezavantaj ise zehirli atıkların ortaya çıkması, ekstraktların kimyasal transformasyonu gibi çeşitli kısıtlamalar ortaya çıkmıştır (Wang ve diğ. 2008; Izadiyan ve Hemmateenejad 2016). Biyoaktif bileşik ve doğal gıda bileşenlerinin çevreye dost bir yolla eldesi için yeşil ekstraksiyon yaklaşımları gerekmektedir (Mustafa ve Turner 2011). Kısa ekstraksiyon süresi, verimlilik, kolay uygulanabilirlik ve düşük maliyet uygun ekstraksiyon tekniğinde genel olarak aranan önemli özelliklerdir (Wang ve diğ.

2008; Izadiyan ve Hemmateenejad 2016). Bununla birlikte, örnek materyallerdeki tüm antioksidanların ekstraksiyonu için uygun bir ekstraksiyon yöntemi prosedürü yoktur. Bu nedenle, ekstraksiyon prosedürü ekstraksiyon yönteminin tipine ve hedef bileşiklere bağlı olarak optimize edilmelidir (Izadiyan ve Hemmateenejad 2016).

2.1.1. Sokslet Ekstraksiyonu

1879 yılında Franz Soxhlet gıdalardan yağları ayırmak için tasarladığı ve kendi ismini verdiği ekstraksiyon aparatını çizmiştir. Böyle bir ekstraksiyon uygulaması hiç yapılmadığı için bu ekipman büyük bir ilgi ile hayat bulmuştur (Buldini ve diğ. 2002). Sokslet ekstraksiyonu, tasarımı Franz Soxhlet'e ait bu özel ekipmanda gerçekleştirilir. Sokslet ekstraksiyonunun özel ekipmanı, bir solvent şişesi, orta çemberde bir sıvı akış borusu (sifon), soğutulmuş bir kondansör (yoğuşturucu) ve ısıtma sisteminden meydana gelmektedir (Chemat ve diğ. 2017). Sokslet ekstraksiyonu genelde gelişmiş ekstraksiyon metotlarının performanslarının belirlenmesinde referans olarak kullanılmaktadır (Saini ve Keum 2018).

Klasik Sokslet ekstraksiyonunun cazip bazı avantajları vardır. Örnek matrisi, sürekli olarak taze çözücü ile temas halindedir. Bu durum matristen uzaklaştırılan hedef bileşik miktarının artmasını sağlamakta, mikrodalga destekli ekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu gibi yöntemlere kıyasla daha fazla miktarda ekstrakt elde edilmektedir (De Castro ve Garcia-Ayuso 1998). Ekstrakt elde edildikten sonra filtrasyona gerek kalmamakta ve ayrıca örnekten üretilen ekstrakt miktarı, birkaç eşzamanlı ekstraksiyonla paralel gerçekleştirilerek arttırılabilmektedir (Chemat ve diğ. 2017). Çok kolay bir metottur, öğrenmek için çok az bir eğitim yeterli olmaktadır (De Castro ve Garcia-Ayuso 1998).

Aynı temel prensibe dayanan Soxhlet ekstraktörlerinin modern versiyonları geliştirilmiştir.

Bunlar;

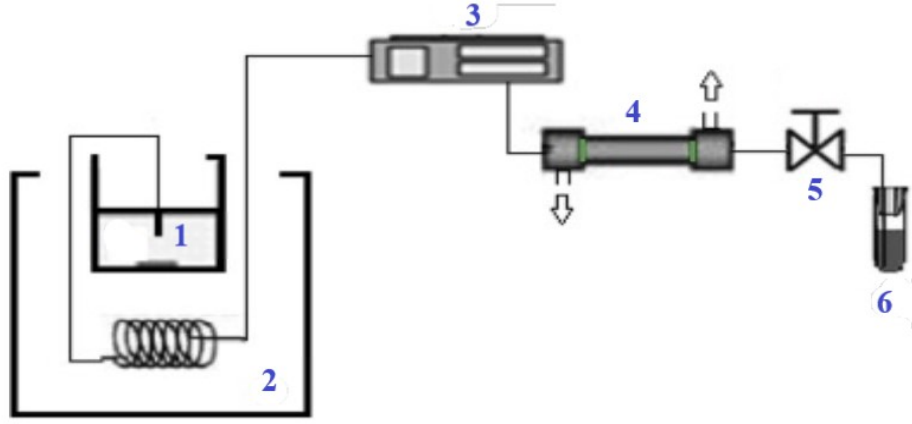
- Yüksek Basıncılı Sokslet Ekstraksiyonu,
- Otomatikleştirilmiş Sokslet Ekstraksiyonu,
- Ultrases Destekli Sokslet Ekstraksiyonu
- Mikrodalga Destekli Sokslet Ekstraksiyonudur (De Castro ve Priego-Capote 2010).

Yüzyıldan fazla zamandır yapılan çalışmalarla, Sokslet ekstraksiyonunun avantajları kanıtlanmıştır. Modern Sokslet Ekstraksiyonu yöntemleriyle klasik Sokslet ekstraksiyonu yönteminin çoğu dezavantajının üstesinden gelinmiştir (De Castro ve Priego-Capote 2010).

Sokslet ekstraksiyonunun dezavantajları; çok miktarda çözücüye ihtiyaç duyması (300-500 ml), hedef bileşiğin konsantre edilmesi için bu çözücünün buharlaştırılması gerekliliği ve sadece bir örnek için prosesin saatler veya günler sonra tamamlanıyor olmasıdır (Buldini ve diğ. 2002). Sokslet ekstraksiyonunda, örnekler genelde ekstraksiyon çözücüsünün kaynama noktasında uzun süre ekstrakte edilmektedir. Bu işlem ısı olarak kararsız olan hedef bileşiklerin bozunmasına yol açabilir ayrıca Soxhlet yönteminin otomasyonu zordur (Chemat ve diğ. 2017).

2.1.2. Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE)

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu yöntemi ekstraksiyon için oldukça yeni bir bakış açısidir. Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu olarak da adlandırılmaktadır (Saini ve Keum 2018). BSE ekipmanının şematik görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir, BSE sistemi genel olarak görseldeki gibi şematize edilmektedir. (1) numaralı bölüm çözücü rezervuarıdır, (2) numaralı bölüm termostatik banyodur, (3) numaralı bölüm akış hızının 0,01-10,0 ml/min ayarlandığı HPLC pompasıdır ve organik çözücünün iletilmesini sağlamaktadır. (4) numaralı bölüm etrafındaki su ceketiyile ekstraksiyon sıcaklığının korunduğu paslanmaz ekstraksiyon hücresidir, bu sistem için sıcaklık 250 °C'ye ve basınç 400 bar'a kadar çıkarılabilmektedir. (5) numaralı bölüm ise ince ayar vanasıdır (iğne vana), (6) numaralı bölüm ekstrakt toplama tankıdır. Tüm borular ve bağlantılar paslanmaz çeliktir (Conte ve diğ. 2016). Ekstraksiyon için belirlenen sıcaklık ve basınç ayarlanmaktadır. Örnek ekstraksiyon hücresine yüklenip, çözücü ekstraksiyon hücresine doğru pompalanmaktadır ve böylece ekstraksiyon gerçekleşmektedir. Bazı çalışmalarda ekstrakt, toplama tankına karbondioksit veya azot gazı gibi inört gazla taşınmaktadır (Buldini ve diğ. 2002; Kamali ve diğ. 2012; Vazquez-Roig ve Picó 2015)



Şekil 2.1: BSE ekipmanının şematik görünümü (Conte ve diğ. 2016)

Örnek, sızdırmaz ve yüksek basınçlı bir ortamda tutulur, klasik yöntemlere göre çözücülerin daha yüksek sıcaklıklara çıkarılmasına izin veren bir ekipman kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçla çözücünün örnek yapısına nüfuz etme gücü, hedef bileşiğin yayılma gücü ve çözünürlüğü artmaktadır (Büyüktuncel 2012). Çıkarılan yüksek sıcaklık ve basınç sayesinde çözücünün ekstraksiyon etkinliğini ve ekstraksiyon hızı artmaktadır (Buldini ve diğ. 2002). Basınçlı sıvı ekstraksiyonda harcanan enerji ve çözücü miktarı azdır, çözücü olarak su ve akışkan alkoller gibi doğaya dost ve zehirli olmayan çözücüler kullanılmaktadır. Çözücünün büyük bir bölümünü su oluşturduğu için de çözücü maliyeti düşüktür (Panja 2017; Saini ve Keum 2018).

BSE'nin dezavantajlarından biri ısı kararlı olmayan bileşiklerin ekstraksiyonu için uygun olmamasıdır (Büyüktuncel 2012). Yüksek sıcaklık aktif bileşiklerin bozunmasının yanında istenmeyen bileşiklerin çözünmesine de neden olabilmektedir (Panja 2017). Bitkisel örnek yapılarındaki şeker ve pektinden kaynaklı tıkanmalar nedeniyle büyük hacimlere uygulanması zordur (Saini ve Keum 2018). Yöntemin diğer bir dezavantajı ise gerekli ekipmanın çok pahalı olmasıdır (Buldini ve diğ. 2002).

2.1.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE)

Akışkan maddenin kritik noktası, bir sıcaklık ve bir basınç temel alınarak tanımlanan termodinamik bir özelliktir (Panja 2017). Süperkritik akışkan, kritik sıcaklık noktası değerinden daha yüksek sıcaklıklara ısıtılan ve kritik basınç

noktasından daha yüksek basınç uygulanan bir element, madde veya karışım olarak tanımlanmaktadır (Büyüktüncel 2012).

Akışkan süperkritik noktada tek faz gibi davranmakta, aynı anda hem gaz hem sıvı özelliklerini sürdürmektedir. Bu koşulda, akışkan katı örneğe gaz gibi difüze olmakta ve aktif maddeleri sıvı gibi çözmektedir (Panja 2017; Okolie ve diğ. 2018). Çözme ve yayılma gücü sıvılara göre daha fazla olduğu için, süperkritik akışkanlar hızlı ekstraksiyon kinetiğine sahiptirler (Büyüktüncel 2012). Sıcaklık ve basınçta meydana gelecek hafif değişiklikler süperkritik akışkanda belirgin değişimlere neden olmaktadır. Bu durum süperkritik akışkan ekstraksiyonunun temel prensibidir (Panja 2017).

SAE için uygun çözücü seçilirken güvenlik, tehlike, gereken enerji, çalışılabilirlik v.b. faktörler göz önünde bulundurulmaktadır. Seçilen çözücünün kritik sıcaklığı yüksekse işlem için yoğun bir enerji gerekmektedir. Bundan dolayı su SAE yönteminde potansiyel çözücü olarak düşünülemez. Güvenlik faktörü düşünüldüğünde yüksek sıcaklıkta yanıcı çözücülerden sakınılmalıdır. Örnek olarak propan, metanol, etanol, kritik sıcaklıkları sırasıyla 97, 239, 235 °C'dir, sistemden herhangi bir sızıntı yangına sebebiyet verebilmektedir (Panja 2017). CO₂, düşük kritik sıcaklığı (≈ 31 °C) ve düşük kritik basıncı (≈ 73 bar) sayesinde SFE yöntemi için ideal çözücüdür. Ayrıca CO₂ toksik ve yanıcı değildir, kokusuz, tatsız, inört ve ucuzdur (Zhu ve diğ. 2016). SAE yönteminde çözücü olarak CO₂ kullanılmasının bir başka avantajı ise ekstrakte edilen maddeden kolayca ayrılmasıdır. Ayrıca neredeyse toplanan karbondioksitin tamamı kompresör kullanılarak geri kazanılabilmektedir (Panja 2017). Karbondioksit nonpolar olduğu için daha polar hedef bileşiklerin ekstraksiyonunu artırmak için karbondioksite modifikatörler eklenmektedir (Büyüktüncel 2012).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu prosesinin tamamlanması için 20 dakikadan daha kısa bir süre yeterli olmaktadır. Bu yöntem düşük kritik sıcaklığa sahip süperkritik akışkan seçildiğinde ısıya dayanıklı olmayan bileşiklerin ekstraksiyonuna uygulanabilmektedir (Buldini ve diğ. 2002). Klasik ekstraksiyon yöntemlerine göre önemli avantajı organik çözücülerin az kullanımınıdır (Büyüktüncel 2012). Ayrıca çok etkili ve kısa zamanda tamamlanabilen bir metottur (Okolie ve diğ. 2018).

Bu tekniğin yaygın ayırma yöntemi olması başarısızlığa uğramıştır çünkü süperkritik akışkanın ayırması ve değişimler çoğunlukla deneyseldir, çok küçük bileşik çözünebilirlik verilerinin varlığı ve ayrıca süperkritik akışkan ile hedef bileşik ilişkisi ve gıdadaki emici kısımlar hala tam anlaşılammıştır (Buldini ve diğ. 2002). Yüksek su içerikli örneklerin ekstraksiyonu için uygun bir ekstraksiyon yöntemi değildir. SAE ekipmanı pahalı bir ekipmandır (Saini ve Keum 2018). Ayrıca bu işlem yoğun enerji gerektirmektedir (Okolie ve diğ. 2018).

SAE yönteminde kullanılan ekipman BSE yönteminde kullanılan ekipmana çok benzemektedir (Kamali ve diğ. 2012).

2.1.4. Enzim Destekli Ekstraksiyon (EDE)

Enzim destekli ekstraksiyon, ekstraksiyon ortamına geri dönüşümü geliştirmesi için ekstraksiyon sistemine enzim eklenen yeni bir yeşil ekstraksiyon tekniğidir (Panja 2017). EDE yönteminde hücre duvarı hidrolitik enzimlerle parçalanmak suretiyle hücre içi bileşikler salıverilmekte ve ekstraksiyon verimi böylece geliştirilmektedir (Saini ve Keum 2018).

Bitkisel kaynaklı olan ekstraksiyon ortamındaki enzimin temel amacı hücre duvarını parçalamak veya yumuşatmaktır. Böylece çözücüye doğru aktif bileşenlerin geçişi sağlanabilmektedir (Panja 2017). Genelde enzimatik ekstraksiyonda enzim olarak selüloz, pektinaz, proteaz v.b. gibi enzimler kullanılmaktadır (Puri ve diğ. 2012). Selüloz hücre duvarında bulunan selülozun 1,4-β- d-glikozidik bağına hidrolize etmekte, benzer olarak pektinaz pektik maddeleri ve hücre duvar ve orta tabakada yer alan pektini parçalamaktadır (Strati ve diğ. 2015). Bu ekstraksiyon yönteminin temel basamağı 35-50 °C gibi düşük sıcaklıklarda ve ayarlanmış pH değerinde örnek, enzim ve çözücü (genelde su) karışımındaki enzimatik hidrolizdir. Enzimler en iyi asidik ortamlarda çalışmaktadırlar. Hidroliz 80-90 °C'ye yükselen sıcaklıklarda enzimin aktifliğini yitirmesiyle durmaktadır (Puri ve diğ. 2012). Enzim destekli ekstraksiyon, proteinler ya da karbonhidratlarla hücre içinde veya hücre duvarı yüzeyinde bağlı bulunan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için çok etkili bir ekstraksiyon yöntemidir (Panja 2017).

Enzim destekli ekstraksiyonun en önemli avantajı çevre dostu bir teknik olmasıdır. Genel olarak organik çözücüler yerine çözücü olarak su kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışılması ayrıca diğer bozunmaların da önüne geçer ve bu yöntem diğer yöntemlere göre az miktarda enerji gerektirmektedir (Panja 2017). Enzim ile ekstrakte edilecek örneğe ön işlem uygulanması ekstraksiyon süresini kısaltmakta, kullanılacak çözücü miktarını en aza indirmekte, verimin ve elde edilecek ürün kalitesinin artmasını sağlamaktadır (Puri ve diğ. 2012).

Enzim destekli ekstraksiyonun temel dezavantajı ise 1 saatten 48 saate kadar uzayan ekstraksiyon süresidir (Panja 2017). Bunun yanında bitki yapılarından biyoaktif bileşiklerin enzim destekli ekstraksiyonlarında ticari ve teknik kısıtlamaların başında; (i) Büyük hacimde bitkilerin ekstraksiyonu için enzimlerin fiyatı yüksektir; (ii) Günümüzde ulaşılabilir enzim preparatları hücre zarlarını tamamen hidrolize edemezler ve bu durum bileşik ekstraksiyonunda verimi kısıtlar (iii) Enzim destekli ekstraksiyonun endüstriyel alana taşınması zordur çünkü enzimler yüzde çözünmüş oksijen, sıcaklık ve kullanılabilir besin çeşitliliği gibi çevresel koşullara göre farklı davranışlar sergilemektedirler (Puri ve diğ. 2012).

2.1.5. Vurgulu Elektrik Alan Ekstraksiyonu (VEAE)

Vurgulu elektirik alan ekstraksiyonunda hücre duvarının parçalanması için bir elektrik alandan üretilen elektrik potansiyeli kullanılmaktadır (Okolie ve diğ. 2018). VEAE yöntemi yüksek voltajlı vuruşların hücre yapısına milisaniyeden bile daha az sürede tekrarlı olarak uygulanmasıyla gerçekleşmektedir. Bu sayede elektroporasyon olarak adlandırılan olay gerçekleşmektedir (Saini ve Keum 2018). Elektroporasyon hücre zarının, iyonların ve makromoleküllerin çözücüye taşınımlarındaki geçirgenliğinin artması demektir. Böylece biyoaktif bileşiklerin hücre zarından çözücüye difüzyonları artmakta, kolaylaşmakta ve ekstraksiyon verimi artmaktadır (Redondo ve diğ. 2018). VEAE öncelikli olarak mikrobiyolojide hücre membranının geçirgenliğini artırarak hücreye kimyasal, ilaç veya hücre içine DNA aktarımında kullanılmaktadır (Panja 2017).

VEAE inovatif ve geliştirilebilecek gıda proseslerinde kullanılabilecek ısı olmayan bir metottur (Zhu ve diğ. 2016). VEAE düşük enerji maliyetlidir, hücre zarının hafif denaturasyonu sayesinde istenmeyen bileşiklerin çözücüye geçişi

engellenir ve hiç sıcaklık artışı meydana gelmediği için sıcaklığa duyarlı biyoaktif bileşiklerin kaybı azaltılmaktadır (Kazemi ve diğ. 2016). Bu yöntemin işlem parametrelerinin (elektrik alan gücü, vurgu süresi, vurgu sayısı, hücre zarındaki porların boyutu gibi) kontrolü kolaydır. İşlem parametreleri istenen bileşiğin salıverilmesi ve istenmeyen bileşiklerin hücre içinde kalmasını sağlayacak şekilde ayarlanabilmektedir (Panja 2017).

VEAE yöntemi için gerekli ekipman pahalı bir ekipmandır. Örnek içinde baloncuk olması metot uygulanırken teknik problemlere neden olabilmektedir. Ayrıca ekstrakte edilecek örneğin elektrik geçirgenliğine göre işlem parametreleri farklılık gösterebilmektedir (Saini ve Keum 2018).

2.1.6. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)

Mikrodalga, 1 mm-1m aralığında dalgaboyu aralığında ve 300 MHz (1m)-300 GHz (1mm) frekans aralığında olan elektromanyetik radyasyondur (Panja 2017). Mikrodalga elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürmektedir (Okolie ve diğ. 2018). Mikrodalga yoluyla ısıtmanın prensibi, iyonik kondüksiyon ve dipol rotasyonu ile molekül üzerine mikrodalga enerjisinin direkt etkisi temeline dayanmaktadır. İyonik kondüksiyon, bir manyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik göçüdür. Çözeltinin gerçekleşen bu iyon göçüne direnci sürtünme ile sonuçlanmakta ve böylece çözelti ısınmaktadır (Büyüktuncel 2012). Isınan çözelti örnek hücrelerinin içinde ısınmaya neden olmaktadır. Isınan hücreler patlar, hücre içi bileşikler dışarıya salıverilmiş olur (Okolie ve diğ. 2018).

MDE yöntemi son zamanlarda geliştirilen ve fenolik bileşik geri kazanımında kullanılan ileri ekstraksiyon tekniklerinden biridir (Panja 2017). MDE etkili, güvenli ve ekonomik ekstraksiyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Okolie ve diğ.). MDE işlemi çözücü seçiminde mikrodalga enerjisini absorplaması, çözücünün örnek yapısıyla etkileşimi ve hedef bileşiğin çözücüdeki çözünürlüğü göz önüne alınmalıdır. Daha büyük dipol momente sahip olan çözücü, mikrodalga enerjisi altında daha hızlı ısınacaktır (Büyüktuncel 2012). Hekzan, diklorometan ve toluen gibi çok sayıda çözücü mikrodalgalar ile ısıtılamamaktadır. Dimetil sulfoksit (DMSO), etanol ve metanol mikrodalgaları yüksek oranda absorplama kapasitesine sahiptirler. Su, asetik asit, bütanol ve dimetilformamid (DMF) orta kapasite aralığındadır (Panja 2017). Eğer

ekstraksiyonda hekzan ve toluen gibi mikrodalga saydam çözücülerin kullanılması gerekiyse, bu çözücüler su, metanol ve aseton gibi yüksek dipol momente sahip polar çözücülerle karıştırılarak kullanılabilirler. Bunun yanı sıra seçilen çözücü mikrodalga enerjisiyle çabuk ısınıyorsa bu durum hedef bileşiklerin bozunmasına yol açabilmektedir (Büyüktüncel 2012).

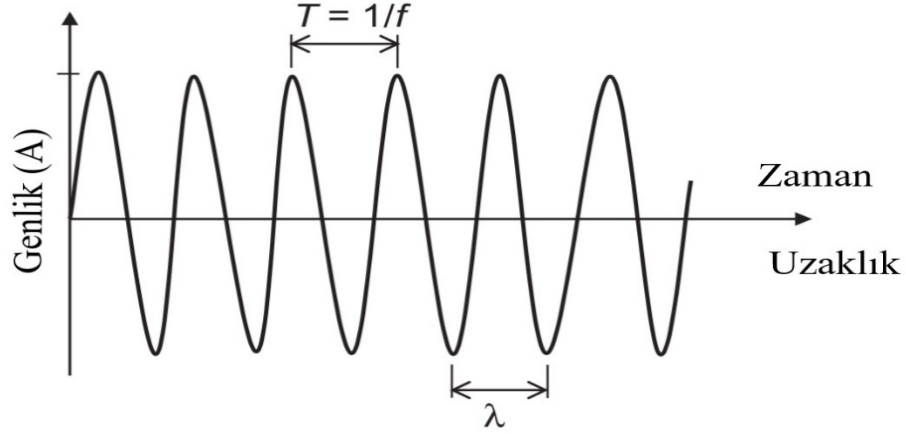
MDE ile geniş spektrumda bileşik ekstraksiyonu yapılabilmektedir. Mikrodalga yardımlı ekstraksiyonun temel avantajları; düşük sıcaklık gerektirmesi, tamamen otomatik yüksek verimli bir ekstraksiyon işlemi olması ve birbirleriyle etkileşimleri olmadan farklı birkaç tür örneği eş zamanlı olarak ekstrakte edebiliyor olmasıdır (Buldini ve diğ. 2002). MDE işlemi, az miktarda çözücü ile gerçekleştirilmektedir (Panja 2017). Bunun yanında, ucuz ve çevre dostu bir yöntemdir (Okolie ve diğ. 2018).

MDE'nin dezavantajları ise şöyle sıralanabilir: Örneğin içinde yer alan hedef bileşik harici diğeri bileşikler de ekstrakte edildiğinden seçici bir ekstraksiyon tekniği olduğu söylenemez ve genellikle her işlem sonrasında temizleme basamağı gerekmektedir (Büyüktüncel 2012), işlem esnasında sadece mikrodalga geçirir maddeden yapılmış araçların kullanımı gerekmektedir (Buldini ve diğ. 2002), hedef bileşiğin kimyasal yapısı işlem esnasında değişebilmektedir, MDE işlemi ile gerçekleştirilen uçucu ve polar olmayan hedef bileşiklerin ekstraksiyon verimleri azdır ve metot ticari kullanım için henüz standardize edilmemiştir (Okolie ve diğ. 2018).

2.1.7. Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE)

Ultrases, insan kulağının duyabileceği 16 kHz-18 kHz frekans aralığından yüksek frekanstaki ses dalgaları tarafından üretilen enerjidir (Dolatowski ve diğ. 2007; Jambrak ve Herceg 2015). Ultrases, 20 kHz ile 10 MHz frekansları arasındaki ses dalgalarını kapsamaktadır ve yayılabilmesi için elastik bir ortam gereklidir (Pingret ve diğ. 2012). Ultrases ile çalışırken ultrasonik ekipman ile ilgili olan ultrases dalgasının genliği (A), frekansı (f), dalgaboyu (λ) ve ultrases gücü ve yoğunluğu gibi parametreler işlemi etkiler ve optimize edilmelidirler (Pingret ve diğ. 2013). Ultrasesin bir maddede yayılmasını, yayılma hızı v , sönümlenme katsayısı α , bir döngünün gerçekleşmesi için gereken süre olarak bilinen period T gibi parametreler de etkilemektedirler. Genlik

ortamın dengesinden maksimum yer değiştirme, frekans ise saniyedeki salınım sayısı olarak tanımlanmaktadır (Salazar ve diğ. 2012). Ultrases parametrelerinin yer aldığı grafik Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

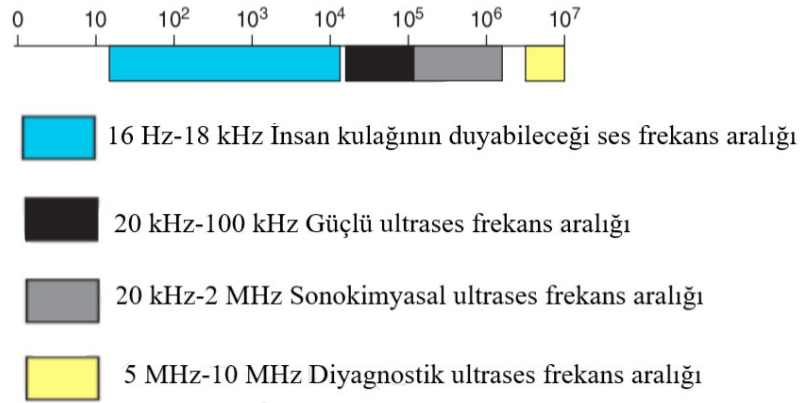


Şekil 2.2: Ultrases parametrelerinin gösterildiği grafik (Salazar ve diğ. 2012)

Ultrases, mekaniksel metotlar (ayro- ve hidrodinamik), ısıl metotlar (elektriksel boşalma), optik metotlar (yüksek güçte lazer vuruş), geri dönüşümlü elektrik ve magnetik metotların kullanıldığı metotlar (piezoelektrik, elektriksel boyut değişimi, magnetiksel boyut değişimi) olmak üzere farklı metotlarla üretilebilmektedir (Feng ve Yang 2011). 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie kardeşler Rochelle tuz kristalinden bir tabakanın mekanik basınç altında elektrik potansiyeli üretme özelliğini keşfetmişlerdir. Bu olay piezoelektrik etki olarak adlandırılmıştır. Kristal tabakaya alternatif gerilim uygulandığında piezoelektrik etkinin tersi gerçekleşmiştir. Alternatif gerilim lineer boyut ve mekanik titreşimin değişmesine neden olmuştur. 1881 yılında araştırmacılar bu kristali ses dalgası üretiminde ve tespitinde kullanmaya başlamışlardır. II. Dünya Savaşı’ndan sonra yüksek kalitede piezoelektrik materyalleri geliştirilmiştir. Ucuz ve ulaşılabilir hale gelen piezoelektrik ultrases üretiminde pratik uygulama alanı bulmuştur (Cheeke 2002; Feng ve Yang 2011).

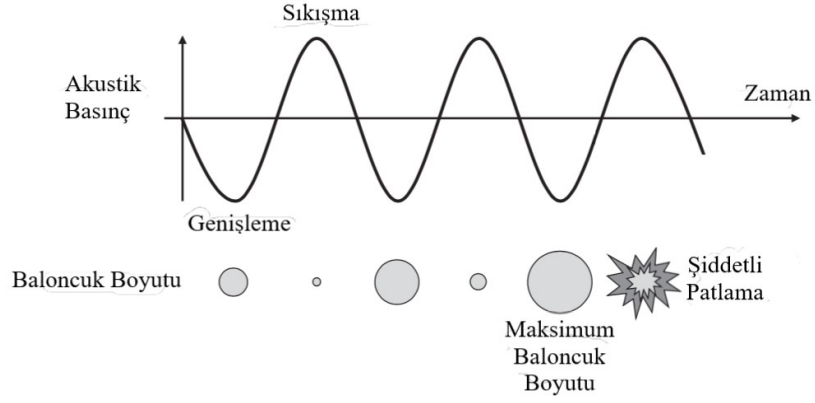
Ultrases hayvanların iletişim kurmasında (yunuslar, balinalar, köpekler v.b.), beton binalardaki kusurların tespitinde, bazı kimyasalların sentezinde ve hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Cheeke 2002; Dolatowski ve diğ. 2007). Ultrasesin frekans aralıklarının değişimiyle fiziksel ve biyokimyasal etkileri değişmektedir. Değişen etkilere göre ultrasesin kullanım alanları farklılık göstermektedir. Örneğin; 20-100 kHz gibi düşük frekanslarda fiziksel etki baskındır, 200-500 kHz frekans aralığında kimyasal etki ve yüksek frekanslarda (>1 MHz) akustik akış etkisi daha

baskındır (Salazar ve diğ. 2012). Ultrases frekans aralıklarına göre; diyagnostik ultrases (1-10 MHz), yüksek frekanslı ultrases (100 kHz-1 MHz), düşük frekanslı güçlü ultrases (20-100 kHz) olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır. Tipik olarak diyagnostik ultrases dalgaları, bir ortamdaki 1-10 MHz aralığındaki dalgaların hızını ve absorpsiyon katsayısını ölçmek için kullanılır. Diyagnostik ultrases dalgaları yumurta, et, meyve ve sebze, süt ürünleri ve diğer ürünlerin kompozisyonlarının tespitleri ile katı ve sıvı gıdaların tekstür, viskozite ve konsantrasyon ölçümleri gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Sonokimyasal ultrases, yüksek frekanslı ultrasesdir. 0,1-1 W/cm² yoğunluğundaki düşük güçte, 20 kHz-2 MHz frekans aralığındadır. Düşük frekanslı ultrases dalgaları “güçlü ultrases” olarak bilinir. Güçlü ultrases dalgalarının frekans aralığı 20-100 kHz aralığındadır ekstraksiyon, dondurma, kurutma, köpük kırma, temizleme, depolimerizasyon, disagregasyon, mikroorganizmaların inaktivasyonu v.b. gibi gıda işlemlerinde kullanılır. Ultrasesin frekans aralıklarına gruplandırılması Şekil 2.3’te gösterilmiştir (Jambrak ve Herceg 2015).



Şekil 2.3: Ultrases frekans aralığı (Jambrak ve Herceg 2015)

Ultrasesin bir sıvı ortamda uygulanması sırasında meydana gelen en önemli olay kavitasyon olayıdır (Pingret ve diğ. 2013). Sıvı ortam güçlü ultrasese maruz kaldığında ultrases dalgasındaki sıkışma ve genişlemelerle küçük baloncuklar yani kaviteler oluşur. Ultrasesin sıkışma ve genişleme döngüsüne tepki olarak bu baloncuklar genişler ve kritik boyuta ulaşır, sonunda patlar. Kavistasyonel patlama oluşumu Şekil 2.4’te gösterilmiştir (Salazar ve diğ. 2012).



Şekil 2.4: Kavitasyonel patlama oluşmu (Salazar ve diğ. 2012)

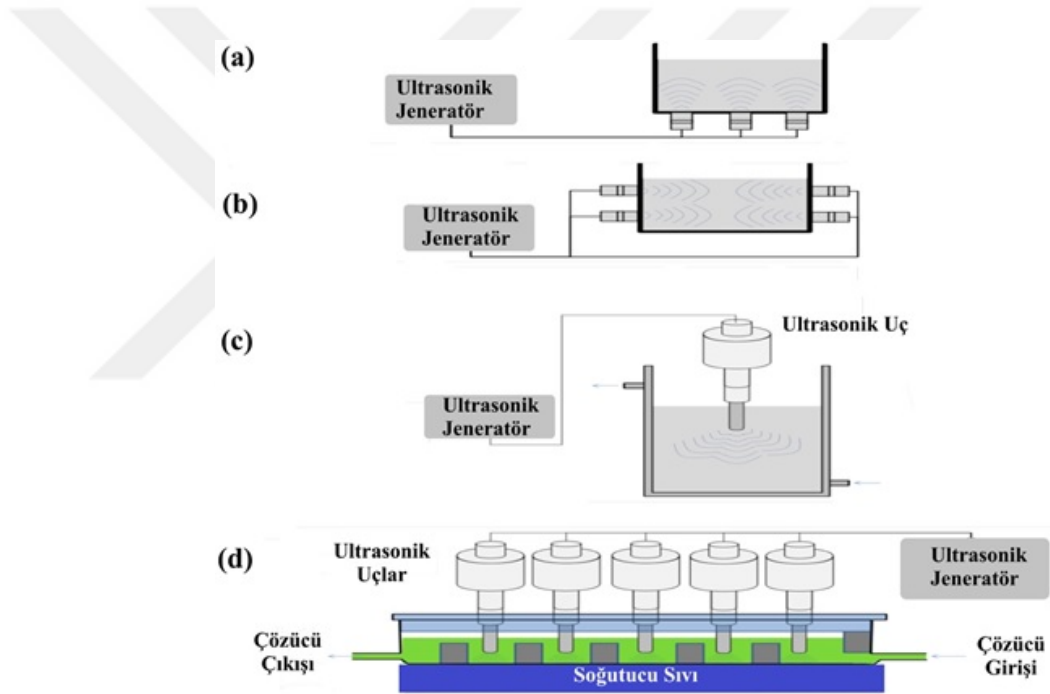
Kavitasyonel patlama ile geçici sıcak noktalar oluşur bu noktalar lokal sıcaklığı 5000 K ve lokal basıncı 5000 atm gibi yüksek seviyede değerlere çıkarmaktadırlar (Pingret ve diğ. 2013). Kavitasyon olayının kimyasal etkisi; uygulandığı ortamda OH ve H radikallerinin sıvı ortamda üretilmesine ve bu radikallerin baloncuk yüzeyinde birikmesine neden olması ve bu serbest radikallerin yığın çözültide hedef bileşiğin bozulması dahil olmak üzere çeşitli kimyasal reaksiyona neden olabilme durumu olarak tanımlanabilmektedir (Pingret ve diğ. 2013; Tiwari 2015). Kavitasyon olayının fiziksel etkisi; hücre parçalanmaları ve mikroyapıların bozulması olarak tanımlanabilmektedir (Bermú dez-Aguirre ve Barbosa-Ca'novas 2011). Kavitasyon olayının neden olduğu bu kimyasal ve fiziksel değişikliklerden faydalanmak için ultrases uygulaması gıda endüstrisinde ekstraksiyon, emülsifikasyon, filtrasyon, kristalizasyon, homojenizasyon, enzimlerin ve mikroorganizmaların inaktivasyonu, muhafaza ve saklama gibi proseslerde uygulanmaya başlanmıştır (Bermú dez-Aguirre ve Barbosa-Ca'novas 2011; Chemat ve diğ. 2011).

UDE yönteminde ultrases dalgaları sıvı ortamda kavitasyon ve mikro akış (mikroskobik sıvı hareketleri) olaylarına neden olmaktadır (Golmohamadi ve diğ. 2013). Kavitasyonel patlamalardan dolayı meydana gelen sıcaklık ve basınç değişikliklerinin hücre zarının incelmeye ve hücre parçalanmasına böylece çözücünün hücre içine nüfuzunun gelişmesi ve hedef bileşiğin çözücüye kütle akışının kuvvetlenmesi olayları gerçekleşmektedir (Tiwari 2015; Zhu ve diğ. 2016).

UDE yönteminde ekstraksiyon mekanizması i) hücre duvarından difüzyon ve ii) hücre duvarının parçalanmasından sonra hücre içeriğinin parçalanması olmak üzere iki fiziksel olay içerir (Zhu ve diğ. 2016). Kavitasyon, hücre duvarı yüzeyine yakın

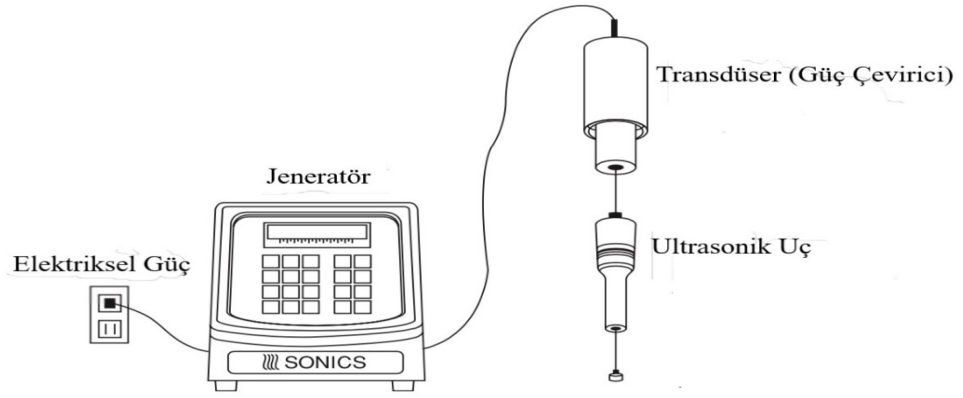
asimetrik baloncuk çarpışmaları ve mikro akış nedeniyle ekstraksiyon sisteminde sıcaklığı yükseltmektedir. Sıcaklık yükselmelerinin önüne geçmek için ekstraksiyon sisteminde soğutma sistemi kullanılmaktadır (Golmohamadi ve diğ. 2013).

Ultrases, ultrasonik banyo veya tank olarak adlandırılan tank sistemleri ve ultrasonik uç sistemleri ile uygulanabilir (Feng ve Yang 2011). Ultrasonik uç sisteminde küçük yüzeyden yayılan ultrases, ultrasonik banyo sisteminde yayılan ultrasese göre daha güçlüdür, ultrasonik uç reaksiyonun gerçekleştiği kabın içinde olduğu için ultrases direkt olarak örneğe uygulanmaktadır (Rombaut ve diğ. 2014). Ultrases destekli ekstraksiyon sistem tipleri Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Ultrases destekli ekstraksiyon sistem tipleri: (a, b) Ultrasonik banyo; (c) ultrasonik uç; (d) sürekli ultrasonik uç sistemli ekstraksiyon birimi (Tiwari 2015)

Uç sistemler ultrasonik gücü direkt olarak örneğe iletir. Uç sistemler elektrik enerjisini yüksek frekans alternatif akıma çeviren jeneratör, alternatif akımı mekanik titreşimlere çeviren transdüser (güç çevirici) ve sonik titreşimleri uygulama ortamına ileten ve ortama ultrasonik titreşimleri uygulayan iletici uç ekipmanlarından oluşur. Şekil 2.6'da ultrasonik uç sistemi gösterilmiştir. Uç genellikle titanyum, alüminyum ve çelik olabilir (Feng ve Yang 2011).



Şekil 2.6: Ultrasonik uç sistemi (Feng ve Yang 2011)

UDE avantajlarıyla çevre dostu, temiz ekstraksiyon sunmaktadır. UDE işleminin klasik ekstraksiyon metotlarına göre ve MDE, SAE ve BSE gibi gelişmiş diğer yeşil ekstraksiyon metotlarına kıyasla uygulanması kolaydır ve daha ucuz yatırımlar gerektirmektedir (Chemat ve diğ. 2011; Tiwari 2015). Ayrıca ekstraksiyon sıcaklığının çok yüksek olması gerekmez ve daha ucuz operasyon maliyeti gerektirmektedir (Zhu ve diğ. 2016).

UDE yönteminin dezavantajlarından biri ekstraksiyon sisteminde ultrasesin ulaşmadığı “kör nokta” kalmayacak şekilde özel olarak tasarlanması gereksinimidir (Zhu ve diğ. 2016). UDE yönteminde kullanılan çözücü miktarı MDE, SAE ve BSE metotlarına göre daha fazla miktarda gerekmektedir (Chemat ve diğ. 2011).

3. EKSTRAKSİYON İŞLEMİNİN OPTİMİZASYONU

3.1 Ekstraksiyon Kinetiğini Etkileyen Parametreler

Bitkisel örneklerden aktif bileşiklerin ekstraksiyonunda, seçilen çözücü ve çözücü konsantrasyonu önemli rol oynamaktadır. Farklı çözücülerin ekstraksiyon için gerekli enerji bariyerini yani ekstraksiyon aktivasyon enerjisini aşma kabiliyetlerinin farklı olduğu bildirilmiştir. Çözücünün uygun seçilmesi ekstraksiyonun yıkama basamağını hızlandırarak ekstraksiyon süresini kısaltmıştır. Ayrıca hedef bileşiklerin çözücüye difüzyonları gelişmiş ve ekstraksiyon verimi maksimize edilmiştir (Chan ve diğ. 2014). Başarılı bir ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesi için çözücü seçimi yapılırken hedef bileşiğin çözücü içinde çözünebilirliği, dağılma gücü ve örnek yapısının karakteristiği düşünülmesi gereken temel faktörler olarak belirtilmiştir. Hızlı ve nicel bir ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesi için çözücü örnekteki diğer çözünen maddelerin çözünmesi durumu düşünülerek doğru kimyasal özelliklerde seçilmelidir. Başka bir deyişle çözücü gereğinden fazla güçte olmamalıdır (Waldebäck 2005). Çözücünün buhar basıncı, viskozite ve polarite indeksi gibi değerleri ekstraksiyonda önemli rol oynamaktadır. Buhar basıncı kavitasyon olayını etkileyebilmektedir; düşük buhar basınçlı bir çözeltilde ultrases içe doğru daha şiddetle patlayan az sayıda baloncuk üretmektedir. Düşük viskoziteli bir çözücüde, kavitasyon çok kolayca meydana gelmekte ve çözücünün örneğin içine doğru difüzyonu daha hızlı meydana gelmektedir. Polarite indeks değeri, çözücünün polarite ölçüm değeridir, yüksek değerde olması çözücünün daha polar olduğu ve polar bileşikleri kolaylıkla çözebileceği anlamına gelmektedir (Patil ve Akamanchi 2017). Genel olarak organik çözücüler ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmaktadır. Etanol-su karışımı ise sıkça tercih edilen ekstraksiyon çözücüsüdür (Chan ve diğ. 2014). Su-etanol çözücüsündeki etanol konsantrasyonunun ekstraksiyon verimindeki etkisi örnekte bulunan fenolik bileşiklerin polaritesine bağlı olarak değişim gösterebilir. Çözücüdeki su oranının artışı çözeltilin polaritesinin artışı demektir. Örnekteki fenolik bileşiklerin çoğunluğu yapısal olarak daha polar ise “benzer benzeri çözer” prensibine göre çözücüdeki su oranı arttıkça ekstraksiyon veriminde artış beklenir, örnekteki hedef bileşiklerin çoğunluğu yapısal olarak apolar ise etanol konsantrasyonundaki artışla ekstraksiyon veriminde artış beklenebilir. Buna göre, çözücüdeki etanol konsantrasyonu sadece

ekstrakttaki fenolik miktarını değil, fenolik kompozisyonunu da etkilemektedir (Tabaraki ve diğ. 2012).

Çözücü-örnek oranı da diğer önemli ekstraksiyon parametresidir. Bu oran doğru şekilde ayarlandığında aktif bileşik difüzyonunun kütle aktarım beriyerini düşürür ve böylece daha iyi bir ekstraksiyon verimi sağlanmaktadır. Eğer çözücü-örnek oranı optimum seviyenin üstünde olursa, çözücü-örnek oranının artması ekstraksiyon verimini belirgin şekilde etkilememektedir. Bunun yanı sıra, başlangıç ekstraksiyon hızı, ekstraksiyon işleminin yıkama basamağında çözücü-örnek oranından belirgin şekilde etkilenmemektedir. Diğer yandan, düşük çözücü-örnek oranında, daha düşük ekstraksiyon denge veriminden dolayı, ekstraksiyon dengeye yüksek çözücü-örnek oranından hızlı ulaşır (Chan ve diğ. 2014).

Parçacık boyutu ekstraksiyon verimini etkileyen parametrelerden bir diğeridir. Ekstraksiyon işleminin yıkama basamağında örneğin küçük parçacık boyutunda olması ekstraksiyon verimini artırmaktadır. Ancak bu durum istenmeyen bileşiklerin yüksek oranda ekstraksiyonuna neden olduğu için küçük parçacık örnek istenmemektedir (Chan ve diğ. 2014).

Ekstraksiyon sıcaklığı da ekstraksiyon verimini etkileyen önemli faktörlerdendir. Sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyon verimi orantılı olarak artmaktadır. Ekstraksiyonunun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesiyle van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol çekimi gibi hedef bileşik-örnek matrisi etkileşimlerinin zayıflamasıyla ekstraksiyon verimi artmaktadır (Büyüktuncel 2012). Ekstraksiyon sıcaklığının aktif bileşiklerin stabilitesine ve ekstraksiyon performansına etkisi bildirilmiştir. Isıl olarak kararlı bileşiklerin ekstraksiyonlarında yüksek sıcaklıklar ekstraksiyon süresi kısaltmaktadır. Bu durum sıcaklığın hedef bileşiklerin çözücüye difüzyonlarını artırması ve ekstraksiyon aktivasyon enerjisini düşürmesiyle alakalandırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyonun yıkama basamağındaki ekstraksiyon hızının artması çözücünün çözme gücünün artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Sıcaklık etkisinin pozitif etkisi ısıl stabilitesi olmayan bileşiklerin ekstraksiyonunda yüksek sıcaklıklarda yerini negatif etkiye bırakmaktadır. Bu yüzden uygun ekstraksiyon sıcaklığı değerine ekstraksiyon verimi ve aktif bileşiklerin ısıl stabilitelere göre karar verilmektedir (Chan ve diğ. 2014). Sıcaklık koşullarındaki değer aralığının seçimi fenolik bileşiklerin bozunmamaları için elzemdir. Ultrases etkisinin, 40-50 °C sıcaklıklardan yukarı sıcaklıklarda azalmasından dolayı işlem

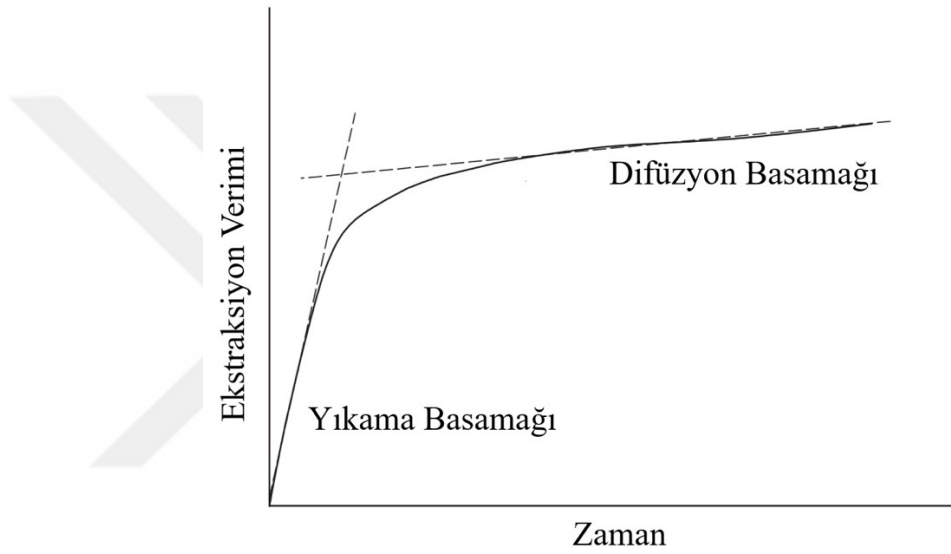
sırasında 9,9-40 °C sıcaklıklar gibi orta derecede ekstraksiyon sıcaklıkları seçilerek etkin bir ultrases etkisi sağlanabilir. Kaviteasyon olayındaki artış sistem sıcaklığını yükseltir, çok yüksek sıcaklıklar şok dalgalarını azaltır ve böylece ultrases etkisi azalır. Ultrases ile 40 °C sıcaklıktan yüksek ekstraksiyon sıcaklığının kombine etkisiyle fenolik bileşikler bozunabilir (Pingret ve diğ. 2013).

Ultrases destekli ekstraksiyon işleminde sistemde sıcaklık artışı belirli bir noktaya kadar gelene kadar yüzey gerilimini düşürmekte ve baloncuk oluşumunu ve baloncukların patlamasını etkilemektedir. Belirli sıcaklık noktasından az sıcaklıklarda, az baloncuk oluşmakta ancak baloncuk patlamasının daha yoğun güçte olmasıyla hücrelerin parçalanmasını sağlanmaktadır. Belirli noktadan büyük sıcaklıklarda ise daha fazla baloncuğun oluşması enerjiyi dağıtmaktadır, bu nedenle baloncuklar daha az yoğunlukta patlamakta ve hücre parçalanması daha az yoğunlukta gerçekleşmektedir. Bundan dolayı kütle aktarımı azalmakta, sıcaklık ekstraksiyona negatif etki etmeye başlamaktadır (Patil ve Akamanchi 2017). Başka bir görüş ise ekstraksiyon sürecinde örneğin ısınması bitki dokusunu yumuşatıyor ve fenol-protein ve fenol-polisakkarit ilişkisini zayıflatıyor, böylece çözücüye doğru fenolik bileşik difüzyonu artıyor olabileceği yönündedir. Ancak belli bir sıcaklık noktasından sonra sıcaklık fenolik ekstraksiyonuna negatif etki etmeye başlar bunun nedeni fenoliklerin oksidatif bozunması olabileceği belirtilmiştir (Das ve diğ. 2017).

Ultrases destekli ekstraksiyon için diğer ekstraksiyon parametrelerinin yanında ultrases yoğunluğu ekstraksiyon verimi için önemli etkiye sahiptir. Genel olarak ultrases yoğunluğu arttıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda ise ultrases etkisinin çok güçlü olmadığı görülmüştür. Bu durumun örnek parçacıklarının geometrik yapısıyla alakalı olabileceği bildirilmiştir (Chan ve diğ. 2014). Yüksek genlikte ultrases uygulaması ile serbest radikallerin oluşması dahil tüm diğer reaksiyonlar başlayabilir. Bu durumda fenolik bileşikler reaktif oksijen türleri indirgemek üzere, oksidasyona maruz kalabilir (Carrera ve diğ. 2012).

3.2 Ekstraksiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Çözücü ekstraksiyonu yıkama ve difüzyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Yıkama aşamasında bitki yapısının dış yüzeyindeki (perifer) hedef bileşik çözünmekte, ikinci aşamada ise kütle aktarımı gerçekleşmekte; hedef bileşik bitki yapısının iç bölümlerinden çözücüye difüze olmaktadır. Yıkama aşaması hızlı, difüzyon aşaması yavaş gerçekleşmektedir (Chan ve diğ. 2014; Patil ve Akamanchi 2017). Aktif bileşiklerin bitkisel örneklerden ekstraksiyonları sırasında yıkama ve difüzyon basamaklarının gösterildiği ekstraksiyon eğrisi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Bitkisel örneklerden biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonlarındaki tipik ekstraksiyon eğrisi (Chan ve diğ. 2014)

Ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde Fick yasasından türetilen model yaklaşımları, hız yasasına dayanan diğer matematiksel modeller, Peleg’in ampirik modeli ve diğer iki-parametrelili ampirik modeller kullanılmaktadır. Fick yasasından türetilen ve ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde kullanılan film teorisi ve kararsız hal difüzyon eşitliği Eşitlik 3.1-3.2’de gösterilmiştir (Chan ve diğ. 2014).

Film teorisi:

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - (1 - b)e^{-kt} \quad (3.1)$$

Kararsız hal difüzyon denklemi:

$$\frac{C}{C_0} = (1 - b')e^{-k't} \quad (3.2)$$

Bu eşitliklerde b ve b' yıkama basamağı ekstraksiyon kinetik katsayıları, k ve k' difüzyon basamağı ekstraksiyon kinetik katsayılarıdır. Eşitlik 3.2 çözücüde ekstrakte edilen bileşik miktarına dayanmaktadır, bu denklem Eşitlik 3.3 olarak değiştirilebilir (Chan ve diğ. 2014).

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = (1 - b')e^{-k't} \quad (3.3)$$

Eşitlikte $(C_0 - C)$ çözücüde çözülmüş hedef bileşik miktarını simgelemektedir. Fick yasasını da içeren bu modelleme denklemleri temel kütle aktarım teorisini yansıtmakta ve çözücü ekstraksiyon işleminin modellenmesinde sıkça kullanılmaktadır (Chan ve diğ. 2014).

Fick yasasından türetilen modellerin ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde sık kullanılmasına rağmen düzensiz parçacık boyutu ve geometrisi bu modelleri ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi için yetersiz hale getirmektedir (D'Alessandro ve diğ. 2014). Fick yasasından türetilen kinetik modellere, hız yasasına dayanan modeller ve ampirik denklemler alternatiftir (Chan ve diğ. 2014).

Hız yasası çeşitli bitkisel kaynaklardan aktif bileşiklerin çözücü ekstraksiyonu işlemine uyarlanabilmektedir. İkinci-derece kinetik model hız yasasına dayanmaktadır (Chan ve diğ. 2014). İkinci derece kinetik model klasik ve yeni ekstraksiyon işlemlerinin modellenmesi için kullanılabilir (Chan ve diğ. 2014; Lazar ve diğ. 2016; Patil ve Akamanchi 2017; Da Porto ve Natolino 2018). Aktif bileşiklerin ekstraksiyon çözücüsüne difüzyon hızları Eşitlik 3.4 ile verilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = k(C - C_\infty)^2 \quad (3.4)$$

Eşitlikte k ikinci-derece ekstraksiyon hız sabitidir. Başlangıç ve sınır koşullarda $t=0$ 'dan t' 'ye ve $C=0$ 'dan C' 'ye yaklaşırken, birleştirilmiş hız yasası şu şekildedir:

$$C = \frac{C_{\infty}^2 \cdot k \cdot t}{1 + C_{\infty} \cdot k \cdot t} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'in lineerleştirilmiş hali Eşitlik 3.6'da verilmiştir, Eşitlik 3.7, 3.6'dan türetilmiştir.

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{kC_{\infty}^2} + \frac{t}{C_{\infty}} \quad (3.6)$$

$$\frac{C}{t} = \frac{1}{\left(\frac{1}{kC_{\infty}^2}\right) + \left(\frac{t}{C_{\infty}}\right)} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7'de C/t başlangıç ekstraksiyon hızını ifade etmektedir, başlangıç ekstraksiyon hızı h ile de gösterilebilmekte ve ekstraksiyon süresi t sifıra yaklaşırken denklem Eşitlik 3.8'deki şeklini almaktadır:

$$h = k \cdot C_{\infty}^2 \quad (3.8)$$

Hedef bileşiğin herhangi bir zamanda çözücüdeki konsantrasyonu ise şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$C = \frac{t}{\left(\frac{1}{h}\right) + \left(\frac{t}{C_{\infty}}\right)} \quad (3.9)$$

Hız yasası'ndan türetilen Eşitlik 3.7'deki denklem ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde sıkça kullanılan ikinci-derece kinetik model denklemdir. İkinci-derece kinetik model ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi için uygun bulunan ve sık kullanılan bir ekstraksiyon kinetiği modelleme yöntemidir (Lazar ve diğ. 2016; Patil ve Akamanchi 2017; Da Porto ve Natolino 2018).

Çözücü ekstraksiyonunun modellenmesinde çeşitli ampirik denklemler kullanılabilir. En çok kullanılan deneysel model Patricelli ve diğ. (1979) ve So ve Macdonald (1986) tarafından bildirilmiştir. Bu model Eşitlik 3.10'da gösterilmiştir (Chan ve diğ. 2014).

$$C = C_w[1 - \exp(-k_w t)] + C_d[1 - \exp(-k_d t)] \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte C_w ve C_d yıkama ve difüzyon basamaklarında çözücüdeki hedef bileşik miktarıdır, k_w ve k_d ise yıkama ve difüzyon basamaklarındaki ekstraksiyon kinetik katsayılarıdır (Chan ve diğ. 2014).

Peleg (1988) tarafından sorpsiyon eğrilerinin tanımlanmasında kullanılan model, çözücü ekstraksiyon işleminin modellenmesine Eşitlik 3.11’de uyarlanmıştır:

$$C = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (3.11)$$

Bu denklemde K_1 model hız sabitidir, K_2 model kapasite sabitidir ve C_0 genelde sifıra eşittir. Peleg modeli ve ikinci-derece model hiperbolik denklemlerdir. Ponomaryov denklemi ve parabolik difüzyon modeli ve güç yasası modeli gibi diğer iki-parametrik deneysel modeller de çözücü ekstraksiyonunu modellemede kullanılabilir (Chan ve diğ. 2014).

3.3 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology; RSM)

Yanıt yüzey yöntemini Box ve Wilson (1951) “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” adı ile tanımlamış ve geliştirmişlerdir. Yanıt yüzey yöntemi ilk olarak kimya endüstrisinde uygulanmıştır. Myers ve Montgomery (1995) yanıt yüzey yöntemine, “*Proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem*” tanımını getirmişlerdir (Koç ve Kaymak-Ertekin 2010).

Yanıt yüzey yöntemi birkaç bağımsız değişkenden etkilenen cevabın geliştirilmesi, güçlendirilmesi ve optimize edilmesi için istatistiksel ve matematiksel teknikleri cevabın optimizasyonu amacıyla bir araya getirmektedir. Yanıt yüzey yönteminin yeni ürünlerin tasarımı, geliştirilmesi ve formüle edilmesi ve var olan ürünlerin güçlendirilmesi için önemli bir uygulama olduğu bildirilmiştir. Bu metot ile bağımsız değişkenlerin yalnız veya kombinasyonlarının cevap üzerine etkileri tanımlanmaktadır. Bağımsız değişkenlerin cevap üzerine etkilerinin tanımlanmasının yanı sıra, çalışılan kimyasal veya biyokimyasal işlemi tanımlayan matematiksel model geliştirilmektedir. Yöntemin ismi olan yanıt yüzey yöntemi matematiksel modele grafiksel bakış açısından gelen bir terimdir (Baş ve Boyacı 2007).

Yanıt yüzey yöntemiyle optimize edilecek cevap ve cevabı etkileyen bağımsız değişkenler arasındaki ilişki Eşitlik 3.12’de gösterilmiştir:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon \quad (3.12)$$

Denklemden η cevaptır, f bilinmeyen cevap fonksiyonudur, x_1, x_2, \dots, x_n ise bağımsız değişkenlerdir, n bağımsız değişken sayısı ve ε f fonksiyonunda değerlendirilmeyen ve ölçüm hatalarını da içeren diğer kaynaklardan gelebilecek istatistiksel hatalardır. Genelde ε sıfır kabul edilmektedir. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon 3 basamağa ayrılabilir. İlk basamak bağımsız değişkenlerin ve derecelerinin belirlendiği ön çalışma basamağı, ikinci basamak deneysel tasarımın ve model denkleminin tahminlenmesi ve doğrulanması, son basamak ise bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olarak cevabın yanıt yüzey ve kontur grafiklerinin çizimi ve optimum noktaların belirlenmesi olarak tanımlanmıştır (Baş ve Boyacı 2007).

4. FENOLİK BİLEŞİKLERİN ULTRASES DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUNUN OPTİMİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Literatürde farklı bitkisel matrislerden fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanımı ve optimizasyonuna yönelik çalışmalar mevcut olup bunların bazıları özetlenmiştir.

Ghafoor ve diğ. (2009) üzüm çekirdeğinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ve antosiyanin geri kazanımını amaçlamışlardır. Ultrases uygulaması ultrasonik su banyosu ile sağlanmıştır. Yöntemin etkinliğinin maksimizasyonu amacıyla yanıt yüzey yöntemi merkez esaslı döndürülebilir merkez esaslı döndürülebilir kompozit dizayn (CCRD) ile optimizasyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Optimizasyon çalışmalarında çözücüdeki etanol konsantrasyonu (% 33-67), ekstraksiyon sıcaklığı (33-67 °C) ve ekstraksiyon süresi (16-34 dakika) bağımsız değişkenler, toplam fenolik miktarı, toplam antioksidan aktivite ve toplam antosiyanin miktarı cevaplar olarak değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine etkileri belirgin şekilde gözlenmiştir. Çözücüdeki etanol konsantrasyonu % 53,15, ekstraksiyon sıcaklığı 56,03 °C ve ekstraksiyon süresi 29,03 min koşulunda maksimum fenolik, çözücüdeki etanol konsantrasyonu % 53,06, ekstraksiyon sıcaklığı 60,65 °C ve ekstraksiyon süresi 30,58 dakika koşulunda maksimum toplam antioksidan aktivite ve çözücüdeki etanol konsantrasyonu % 52,35, ekstraksiyon sıcaklığı 55,13 °C ve ekstraksiyon süresi 29,49 dakika koşulunda maksimum antosiyanin değerleri elde edilmiştir.

Virot ve diğ. (2010) elma şırası endüstri atığı olan elma posasının potansiyel polifenol kaynağı olarak düşünmüşler. Bu amaçla ultrases destekli ekstraksiyon ve geleneksel ekstraksiyon yöntemleri ile işletmeden kurutulmuş olarak alınan kuru elma posası polifenol kaynağı olarak kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon 3 L (25 KHz, 150 W) kapasiteli ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. İki yöntem ekstraksiyonda etil alkol-su (50:50, v:v) çözücü olarak kullanılmıştır. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi yanıt yüzey yöntemi (merkez esaslı kompozit dizayn; CCD) ile optimize edilmiştir. Optimizasyonda bağımsız değişkenler ultrasonik güç, sıcaklık ve sonikasyon süresi, cevap ise Folin-Ciocalteu analiz yöntemi ile ulaşılan toplam fenolik bileşik parametresidir. Ultrases destekli

ekstraksiyon ve geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılabilmesi için zamana bağlı olarak ekstrakt toplanmış ve 45. dakikada bile ultrases destekli ekstraksiyon veriminin geleneksel yöntemle kıyasla % 20 daha fazla olduğu saptanmıştır.

Tabaraki ve diğ. (2012) endüstriyel atık olan nar kabuklarını fenolik ve antioksidan kaynağı olarak ele almış ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyon işlemini nar kabuklarında uygulamışlardır. Ultrases destekli ekstraksiyon 4 L (35 kHz,140 W) kapasiteli ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi CCD ile deneysel koşullar optimize edilmiştir. Çözücü tipi, çözücü:kati madde oranı, partikül büyüklüğü, etil alkol konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi bağımsız değişken olarak ele alınmıştır. Cevaplar ise Folin-Ciocalteu analizi ile elde edilecek toplam fenolik bileşik değeri, FRAP (Demir (III) İyonu İndirgeyici Antioksidan Gücü (FRAP) Yöntemi) ve DPPH (Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) Radikal Söndürücü Kapasite Yöntemi) yöntemleri ile elde edilecek toplam antioksidan aktivite değeri ve ekstraksiyon verimi olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyonda kullanılacak çözücü seçimi için metanol, etanol, su, aseton ve etil asetat çözümleri kullanılarak 45 °C sıcaklıkta, çözücü ve kati madde oranı 40:1 (v:m) olarak ayarlanarak 20 dakika ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam fenolik bileşik, FRAP, DPPH ve ekstraksiyon verimi değerlerine göre etil alkol-su çözeltilsinin çözücü olarak kullanımına karar verilmiştir. Çözücü:kati madde oranına karar vermek için 20:1, 30:1, 40:1, 50:1, 60:1 oranları denenmiştir. % 50 etil alkol çözeltilisi çözücü olarak belirlenmiştir. 45 °C sıcaklıkta 20 dakika ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam fenolik bileşik, FRAP, DPPH ve ekstraksiyon verimi değerlerine göre 50:1 ve 60:1 oranlarının etkileri arasında pek fark görülmemiş ve optimum orana 50:1 olarak karar verilmiştir. Partikül büyüklüğüne karar vermek için 0,85, 0,425, 0,25, 0,18 standart elekleri nar kabuğu tozu boyutunu ayarlamak için kullanılmıştır. Nar kabuğu toz partikülü küçüldükçe antioksidan ekstraksiyon değeri ve ekstraksiyon veriminde artış gözlenmiştir. % 50 etil alkol çözücü olarak ve 50:1 çözücü:kati madde oranında kullanılıp 45 °C sıcaklıkta 20 dakika ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimum koşullar hacimce % 70 etil alkol-su oranı, 60 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 30 dakika ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda ekstrakt 40 °C'de buharlaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bu ürünün BHT ve BHA gibi sentetik antioksidanlar yerine kullanılabilceği savunulmuştur.

Pingret ve diğ. (2012) polifenol içeriği bakımından zengin elma suyu ve elma sırası endüstrisinin atığı olan elma posasını ultrases destekli ekstraksiyon yöntemini kullanarak antioksidanca zengin ekstrakt üretimi için kullanmışlardır. Ultrases destekli ekstraksiyon çalışmaları ultrasonik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yöntemin optimizasyonu için yanıt yüzey yöntemi (CCD) kullanılmıştır. Yanıt yüzey yönteminde bağımsız değişkenler ekstraksiyon sıcaklığı (9,9-40 °C), sonikasyon süresi (5-55 dakika) ve ultrasonik yoğunluk (W/cm^2), cevap ise toplam fenolik bileşik miktarı olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışması sonunda maksimum toplam fenolik miktarı için optimum koşul parametreleri 40 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 40 dakika sonikasyon süresi ve $0,764 W/cm^2$ ultrasonik yoğunluk olarak hesaplanmıştır. Çalışmada ultrases destekli ekstraksiyon ile klasik yöntem ekstraksiyon yöntemi kıyaslanmıştır. Bu iki yöntem için kinetik çalışma yürütülmüştür ve kinetik çalışmada Fick yasasına dayanan birinci-derece kinetik modeli kullanılmıştır. Yapılan kinetik çalışma sonunda iki yöntemin ekstraksiyon kinetiğinin aynı olduğu, 40 dakika ekstraksiyon süresinin sonunda ultrases destekli ekstraksiyon veriminin klasik yöntem ekstraksiyona göre % 30 daha fazla olduğu görülmüştür. Ultrases destekli ekstraksiyon sonunda Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Diyot Dizinli Dedektör (HPLC-DAD) kullanılarak ultrases etkisiyle polifenollerin bozunmaları analiz edilmiş ve sadece % 5 polifenolin bozunmuş olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ultrases destekli ekstraksiyon için büyük ölçekte çalışma yürütülmüş ve bu yöntemin endüstriyel alanda da uygulanabilme potansiyeli gösterilmiştir.

Şahin ve diğ. (2013) pelin otu (*Artemisia Absinthium*) bitkisinden fenolik bileşiklerin ultrases destekli geri kazanımı üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmalarında ultrases uygulamasını ultrasonik temizleyici ile sağlamışlardır. Ekstraksiyon işleminin optimizasyonu için yanıt yüzey yöntemi (CCD) kullanılmıştır. Toplam fenolik ve toplam antioksidan aktivite cevaplarının üzerine çözücüdeki HCl konsantrasyonu (0,4-1,6 M), çözücüdeki metanol konsantrasyonu (% 20-80), ekstraksiyon sıcaklığı (30-70 °C) ve ekstraksiyon süresi (20-120 dakika) faktörlerinin etkileri araştırılmıştır. Maksimum toplam fenolik ve toplam antioksidan aktivite değerlerine göre optimum koşul çözücüdeki HCl konsantrasyonu 0,41-0,44 M, çözücüdeki metanol konsantrasyonu % 55-59, ekstraksiyon sıcaklığı 64-70 °C ve ekstraksiyon süresi 101-107 dakika değerlerindeki koşulda hesaplanmıştır. Pelin otu fenolik bileşikleri HPLC-DAD ile tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada pelin otunun

gıda endüstrisinde kullanılabilir doğal kaynaklı antioksidan bileşikler için iyi bir kaynak olduğu görülmüştür.

Cheok ve diğ. (2013) mangostan kabuklarının potansiyel biyoaktif bileşiği kaynağı olması bilgisine dayanarak mangostan kabuklarından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ve antosiyanin geri kazanımı üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada ultrasonik uç ve ultrasonik banyo denenmiştir. Ultrases uygulamasının direkt yani ultrasonik uç ile uygulandığı durumda ekstraksiyon veriminin hem fenolik hem monomerik antosiyanin bakımından daha yüksek olduğunu raporlamışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak etanol ve metanol kullanılmış, kıyaslanmıştır. Toplam fenolik için maksimum verim elde edildiği durumda çözücü etanol, toplam monomerik antosiyanin için maksimum verim elde edildiği durumda çözücü metanoldür. Ultrases destekli ekstraksiyon için ultrasonik uç kullanılarak optimizasyon çalışması Minitab programında birinci-derece model ile yapılmıştır. Ultrases genliği ve ekstraksiyon süresi bağımsız değişkenlerdir. Toplam fenolik için maksimum değere ulaştığı optimum koşulda çözücü etanol iken ultrases genliği % 80, ekstraksiyon süresi 25 dakika ve toplam monomerik antosiyaninin maksimum değere ulaştığı optimum koşulda çözücü metanol iken ultrases genliği % 20, ekstraksiyon süresi 15 dakika değerlerindedir. Ultrases uygulaması olmayan ekstraksiyon işlemine göre ultrases uygulandığında toplam monomerik antosiyanin verimi % 45,6 ve toplam fenolik verimi % 8,8 oranında artmıştır.

D'Alessandro ve diğ. (2014) ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle aronya (*Aronia Melanocarpa*) posasından fenolik bileşik ve antosiyanin geri kazanımı üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Ultrases uygulama işlemi karıştıcılı ekstraktörde indirekt olarak uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi için Peleg kinetik modeliyle kinetik ve optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Optimizasyon çalışmalarında ekstraksiyon süresi (0-240 dakika), ekstraksiyon sıcaklığı (20-70 °C), çözücüdeki (etanol-su) etanol konsantrasyonu (% 0-50) ve ultrasonik güç (0-100 W) bağımsız değişken parametrelerinin ekstrakttaki toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin ve toplam antioksidan aktivite değerleri üzerine etkileri gözlenmiştir. Sıcaklığın ve etanol konsantrasyonunun ekstraksiyon verimini arttırdığı ve ultrases gücünün ise ekstraksiyon kinetiğini geliştirdiği görülmüştür. Ultrases gücünün, etkisi ekstraksiyonun başlangıcında ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek gözlenmiştir. Çalışmanın sonunda ultrases destekli ekstraksiyon yönteminin siyah kuş kirazı

posasından yüksek verimle fenolik bileşik ve antosiyanince zengin ekstrakt elde edilmesinde işlem süresini ve gerekli enerjiyi azalttığı ve siyah kuş kirazı posasının yüksek antioksidan kapasitesiyle gıda endüstrisi ve kozmetik endüstrisinde sentetik antioksidan ve renklendiricilerin yerini alabilecek bileşenlerin üretilmesinde kaynak olabileceği bildirilmiştir.

Jabbar ve diğ. (2014) havuç suyu üretiminde hammaddenin % 50'sinin atık olarak çıktığı ya da hayvan yemi olarak kullanıldığı bilgisine dayanarak ortaya çıkan bu havuç posasını zengin antioksidan (fenolik bileşikler ve karetenoidler) içeriği nedeniyle antioksidanca zengin ekstrakt üretimi için kullanmak üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada klasik yöntemle kıyaslandığında kısa sürede tamamlanması, daha az enerji ve çözücü tüketimi gibi özelliklerinden dolayı ultrases destekli ekstraksiyon kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi (CCD) ile yöntemin ekstraksiyon süresi (3-37 dakika), sıcaklık (10-60 °C) ve etanol konsantrasyonu (% 13-97) faktörlerinin toplam fenolik bileşik, toplam antioksidan aktivite ve klorojenik asit, kafeik asit, kateşin ve epikateşin gibi fenoliklerin ekstraksiyon verimleri üzerine etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Toplam fenolik miktarı üzerine süre ve sıcaklık etkisi çok belirgin, etanol konsantrasyonu belirgin etkilidir. Toplam antioksidan aktivite üzerine ise en belirgin etkili faktör süredir, sıcaklık ve etanol konsantrasyonu da belirgin etkilidir. Optimizasyon çalışmalarında, toplam fenolik miktarının maksimizasyonu için ekstraksiyon süresi 17 dakika, sıcaklık 34 °C ve etanol konsantrasyonu % 48 olduğu koşul, toplam antioksidan aktivitenin maksimizasyonu için ekstraksiyon süresi 17 dakika, sıcaklık 29 °C ve etanol konsantrasyonu % 54 olduğu koşul optimum koşul olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda havuç posasından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik bileşik geri kazanımının endüstriyel ortamda uygulanabileceği ve böylece doğaya dost, zaman tasarrufu sağlayan bir yöntemle doğal antioksidan üretimi yapılabileceği belirtilmiştir.

Aronya (*Aronia Melanocarpa*) meyve suyu üretiminde kalan posa öğütülüp demlik poşet çay haline getirilmektedir. Aronya meyve çayı üretiminde öğütülen posasının % 20'lik kısmı demlik poşet parlarından geçebilecek kadar küçük boyuttadır. Ramic' ve diğ. (2015) aronyanın biyoaktif bileşiklerce zengin olduğu bilgisine dayanarak posanın bu % 20'lik kısmından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ve antosiyanin geri kazanımı üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Ultrases destekli ekstraksiyon işlemi ultrasonik su banyosunda yürütülmüştür. Ultrases

destekli ekstraksiyon işleminin optimizasyonu yanıt yüzey yöntemi (yüz merkezli dizayn; FCD) ile yapılmıştır. Optimizasyon çalışmasında ultrasonik güç (72-216 W), ekstraksiyon sıcaklığı (30-70 °C), ekstraksiyon süresi (30-90 dakika) parametreleri bağımsız değişken olarak belirlenip toplam fenolik, toplam monomerik antosiyanin, toplam flavanoid, toplam proantosiyanin değerleri referans alındığı durumlar için ekstraksiyon verimine etkileri hesaplanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında etanol konsantrasyonu %50 değerinde sabit tutulmuştur. Toplam fenolik bileşik, toplam flavonoid ve toplam proantosiyanin bileşik ekstraksiyonlarının koşullardan etkilenme durumları benzerlik gösterirken ısıl parçalanmadan dolayı toplam monomerik antosiyanin ekstraksiyonunun koşullardan etkilenme durumu farklılık gösterdiği saptanmıştır. Toplam fenolik, toplam monomerik antosiyanin, toplam flavanoid, toplam proantosiyanin değerlerinin sırasıyla maksimize edildiği optimum koşullar; X1 = 206,64 W, X2 =70 °C, X3 =80,1 dakika; X1 =210,24 W, X2 =70 °C, X3 =75 dakika; X1 =216 W, X2 =70 °C, X3 =45,6 dakika ve X1 = 199,44 W, X2 = 70 °C, X3 = 89,7 dakika olarak belirtilmiştir. Tüm optimum koşullar için optimum sıcaklığın 70 °C bulunmasından da anlaşılacağı gibi istatistiksel ve grafiksel analizlerin sonunda tüm cevaplar için ekstraksiyon verimini en çok etkileyen parametrenin sıcaklık olduğu görülmüştür.

Rodrigues ve diğ. (2015) siyah yumuşak meyve olan (berry türü) jabuticaba meyve kabuklarının antosiyanin ve fenolik bileşiklerce zengin olduğunu belirtmişlerdir. Jabuticaba meyve kabuklarından antosiyanin ve fenolik bileşik geri kazanımı için ultrasonik su banyosunda ultrases destekli ekstraksiyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak asitlendirilmiş etanol-su kullanılmıştır. Organik çözücü olarak etanolün seçim nedeni olarak GRAS (Amerika Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) tarafından genel olarak güvenilir kabul edilen) listesinde yer alması ve şeker pancarından üretilen etanol kullanılıyor olması belirtilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi yanıt yüzey yöntemi (CCRD) ile optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında çözüdeki etanol konsantrasyonu (% 12-46,86), çözücü pH değeri (0,98-6,02) ve ekstraksiyon süresi (6,36-73,64 dakika) bağımsız değişkenler ve toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik miktarı cevaplar olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında örnek-çözücü oranı 1:20 oranına ve ekstraksiyon sıcaklığı 30 °C'ye sabitlenmiştir. Tüm parametrelerin ekstraksiyon verimini belirgin şekilde etkilediği görülmüştür. 4,8 mg/g kuru kabuk monomerik antosiyanin ve 92,8 mg GAE/g kuru kabuk toplam fenolik bileşik) ekstraksiyon süresi

10 dakika, çözücü konsantrasyonu % 46 (etanol:su) ve çözücü asitliği pH 1 koşullarında ulaşımlardır. Bu sonuçların basınçlı karbondioksit destekli ekstraksiyon gibi karışık ekstraksiyon sistemlerinden alınan sonuçlara göre daha iyi olduğu bildirilmiştir.

Chen ve diğ. (2015) şeker üretiminin çıktılarında olan şeker pancarı melasının fenolik bileşikçe zengin olduğuna dayanarak şeker pancarı melasından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile fenolik ve antosiyanin geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Ultrases uygulaması ultrasonik banyo ile sağlanmıştır. Yöntemin optimizasyonu yanıt yüzey yöntemi (CCD) ile yapılmıştır. Ekstraksiyon verimi belirlenirken toplam fenolik miktarı, toplam antosiyanin miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri referans alınmıştır. Bu değerler üzerine, çözücüdeki HCl konsantrasyonu (0,8-2,0 mol/L), çözücü etanol konsantrasyonu (su içinde; % 50-90), ekstraksiyon sıcaklığı (20-60 °C) ve ekstraksiyon süresi (30-90 dakika) bağımsız değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı toplam fenolik miktarı, toplam antosiyanin miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerini belirgin şekilde etkilemiştir. Optimizasyon çalışmaları sonunda çözücüdeki HCl konsantrasyonu 1,55-1,72 mol/L, çözücü etanol konsantrasyonu % 57-63, ekstraksiyon sıcaklığı 41-48 °C ve ekstraksiyon süresi 66-73 dakika değerlerinde maksimum toplam fenolik miktarı, toplam antosiyanin miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri için optimum koşul sağlanmıştır. Bu çalışma şeker pancarı melasından yeşil ekstraksiyon yöntemlerinden olan ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle sentetik antioksidanların yerini alabilecek doğal antioksidan üretilebileceğine işaret etmiştir.

He ve diğ. (2016) yabanmersini şarap posasından toplam antosiyanin ve toplam fenolik ekstraksiyonunu yanıt yüzey yöntemi (Box-Behnken dizaynı; BBD) ile optimize edilen ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Yanıt yüzey yöntemi ile kontrol edilen parametrelerin optimum koşullar için olması gereken değerler; ekstraksiyon sıcaklığı 61,03 °C, sıvı/katı oranı 21,70 mL/g, sonikasyon süresi 23,67 dakika olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon verimi toplam antosiyanin değerinin pH-diferansiyel yöntemi ile analizi ve toplam fenolik değerinin ise Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak analizi ile belirlenmiştir. Yabanmersini şarap posası 30 °C'de 48 saat hava sirkülasyonlu fırında kurutulmuştur ve öğütülerek 0,6 mm boyutunda partikülleri olacak şekilde bir toz elde edilmiştir. Her iki yöntemde çözücü etil alkol (% 70, v:v) ve hidroklorikasit (%0,01, v:v) çözeltisinden oluşmaktadır. 61 °C sıcaklık ve

22:1 sıvı:kıta parametreleri sabitlenip ultrases destekli ekstraksiyon ve geleneksel ekstraksiyon yöntemi karşılaştırılmıştır. Ultrases destekli ekstraksiyonda toplam antosiyanin 4,27 mg C3G (siyanidin-3-O-glukozid) /g örnek ve toplam fenolik 16,41 mg GAE/g örnek değerleri ile 30. dakikada maksimum verime ulaşırken, geleneksel ekstraksiyonda toplam antosiyanin 1,72 mg C3G/g örnek ve toplam fenolik 5,08 mg GAE/g örnek 35. dakikada maksimum verime ulaşmıştır.

Dranca ve Oroian (2016) meyve ve sebze tüketiminin kronik hastalık riskini azaltmakla ilgisi olduğuna dikkat çekmişlerdir. Patlıcan kabuğunun biyoaktif bileşiklerce zengin olmasından dolayı ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle antosiyanin ve fenolik bileşiklerin geri kazanımı üzerine çalışılmıştır. Elde edilen ekstraktın doğal antioksidan ve boya sentezleyen güneş pilleri için doğal sentezci olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak metanol ve 2-propanol kullanılmıştır. Denemeler sonunda metanolün 2-propanole göre toplam fenolik bileşik ekstraksiyonunda daha yüksek verim verdiği görülmüştür. Ultrases uygulaması için ekstraksiyon işlemi ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Patlıcan kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon yoluyla biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı için koşul parametreleri yanıt yüzey yöntemi (BBD) ile optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında çözücü konsantrasyonu (% 50-90), ultrases frekansı (12,5-37,5 kHz), ekstraksiyon sıcaklığı (50-70 °C) ve ultrases uygulama süresi (15-45 dakika) parametreleri bağımsız değişkenler ve toplam fenolik miktarı ve toplam monomerik antosiyanin miktarı cevaplar olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışması sonucunda toplam fenolik bileşik ekstraksiyon veriminin 4 bağımsız değişkenle pozitif lineer bir ilişkisi olduğu saptanırken toplam monomerik antosiyanin ekstraksiyon veriminin çözücü konsantrasyonu ile negatif lineer ilişkide olduğu diğer 3 parametre ile pozitif lineer ilişkide olduğu saptanmıştır. Maksimum toplam fenolik bileşik için % 76,6 metanol, 33,88 kHz ultrases frekansı, 69,4 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 57,5 dakika ultrases uygulama süresi değerlerinden oluşan optimum koşul yanıt yüzey yöntemiyle hesaplanmıştır. Maksimum toplam monomerik antosiyanin için % 54,4 metanol, 37 kHz ultrases frekansı, 55,1 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 44,85 dakika ultrases uygulama süresi değerlerinden oluşan optimum koşul yanıt yüzey yöntemiyle hesaplanmıştır.

Espada-Bellido ve ark. (2017) karadut meyvesinden antosiyanin ve fenolik ekstraksiyonu için ultrases destekli ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Dut örneği öğütülmüş ve $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır. Deneysel ekstraksiyon koşulları yanıt yüzey yöntemi (BBD) ile optimize edilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak metanol-su karışımı kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler metanol-su oranı (% 50, 75 ve 100), ekstraksiyon sıcaklığı (10, 40 ve $70\text{ }^{\circ}\text{C}$), ultrason genliği (%30, 50 ve 70), ultrases döngüsü (0,2, 0,45 ve 0,7 s), çözücü pH değeri (3,5 ve 7), çözücü ve katı oranı (10:1,5, 15:1,5 ve 20:1,5) olarak ele alınmıştır. Yanıt yüzey cevapları olarak UHPLC toplam antosiyanin analizi sonuç değeri ve Folin-Ciocalteu yöntemi toplam fenolik bileşik analizi sonuç değeri belirlenmiştir. Koşullar toplam antosiyanin 1,5 g öğütülmüş dut 4 ml çözücü ile ekstrakte edilmiştir, ekstrakt 25 ml tüpe alınmış ve üzeri çözücü ile tamamlanmıştır, ekstrakt $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ saklanmıştır. Toplam antosiyanin için optimum deneysel koşullar % 76 metanol-su oranı, pH 3, ekstraksiyon sıcaklığı $48\text{ }^{\circ}\text{C}$, ultrason genliği % 70, ultrases döngüsü 0,7 sn ve çözücü ve katı oranı 12:1,5 değerlerinde saptanmıştır. Toplam fenolik bileşik için optimum deneysel koşullar % 61 metanol-su oranı, pH 7, ekstraksiyon sıcaklığı $64\text{ }^{\circ}\text{C}$, ultrases genliği % 70, ultrases döngüsü 0,7 s ve çözücü ve katı oranı 11:1,5 değerlerinde saptanmıştır. Zamana bağlı ekstrakt toplanarak kinetik çalışması yürütülmüş ve hem toplam antosiyanin ekstraksiyonu hem de toplam fenolik ekstraksiyonu için maksimum verim 10. dakikada gerçekleşmiştir. Bu çalışmanın amacı antosiyanin ve fenolik bileşik ekstraksiyonlarının optimum koşulda gerçekleşmesi için gerekli verilerin saptanması olarak bildirilmiştir. Optimum koşullar dut reçellerinde toplam antosiyanin ve toplam fenolik bileşik analizleri için uygulanmıştır.

Das ve diğ. (2017) tarımsal artıkların biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı için potansiyel kaynak olduğunu ve bu artıklardan biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı için etkin ve çevre dostu bir ekstraksiyon tekniğine ihtiyaç duyulduğuna vurgu yapmışlardır. Yaptıkları çalışma için siyah ve mor pirinç kepeğinden ultrases destekli ekstraksiyon tekniği ile biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı, modellenmesi ve optimizasyonu üzerine çalışmışlardır. Ultrases destekli ekstraksiyon çalışmaları ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon ve modelleme çalışmaları yanıt yüzey yöntemi (merkez esaslı döndürülebilir kompozit dizayn; RCCD) ile yürütülmüştür. Çözücü pH değeri (2-4), çözücü içindeki etanol konsantrasyonu (% 20-60), ekstraksiyon süresi (10-60 dakika) ve ekstraksiyon sıcaklığı ($30-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) toplam fenolik ve toplam monomerik antosiyanin cevaplarını etkileyen bağımsız değişkenler

olarak belirlenmiştir. Yanıt yüzey hesaplamalarına göre toplam monomerik antosiyanin için 4 parametre de belirgin şekilde etkiliyken toplam fenolik miktarı için ekstraksiyon sıcaklığı hariç diğer değişkenler belirgin şekilde etkili görülmüştür. Hem siyah hem mor pirinç kepeğinin ultrases destekli ekstraksiyon verimleri klasik yöntem ekstraksiyon verimlerine göre yüksek olduğu ve mor pirinç kepeği ekstraktının siyah pirinç kepeği ekstraktına göre toplam fenolik ve toplam monomerik antosiyanin miktarlarınca daha zengin olduğu GC-MS (Gaz kromatografi-Kütle spektrometresi) analizlerinde görülmüştür. HPLC ile her iki örnek ekstraktlarındaki baskın biyoaktif bileşikler tespit edilmiştir.

Maran ve diğ. (2017) Güneydoğu Asya'da yetişen Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) meyvesinin işlemeden arta kalan kabuklarından polifenol ve antosiyanin geri kazanımı için ultrases destekli ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Ultrases uygulaması ultrasonik banyo ile sağlanmıştır. Ultrases destekli ekstraksiyon optimizasyon çalışmaları yanıt yüzey yöntemi (merkez esaslı yüz merkezli kompozit dizayn; CCFCD) ile yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında sıcaklık (30-50 °C), ultrases gücü (20-40 W), ekstraksiyon süresi (10-30 dakika) ve örnek:çözücü oranı (1:10-1:20 g/ml) bağımsız değişkenler, bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon verimi üzerine etkilerinin izlendiği parametreler ise toplam fenolik, toplam antosiyanin ve toplam flavanoid miktarları olarak belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonunda sıcaklık, ultrases gücü ve örnek çözücü oranının ekstraksiyon veriminin 3 parametresini de belirgin şekilde etkilediği görülmüştür. Ekstraksiyon süresi ise 10. dakikadan 20. dakikaya artarken ekstraksiyon veriminin bu 3 bağımsız değişkenle birlikte arttığı 20. dakikadan sonra azalmaya başladığı görülmüştür. Optimum koşul maksimum polifenol ve antosiyanin ekstrakt içerikleri için sıcaklık 50 °C, ultrases gücü 20 W, ekstraksiyon süresi 20 dakika ve örnek: çözücü oranı 1:18,6 değerlerindeyken sağlanmıştır.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Materyal

Çalışma konusu nar kabuğu ve siyah havuç posası meyve ve sebze suyu üretimi yapan Döhler Natural Food and Beverage Ingredients, Karaman fabrikasından donuk olarak polietilen torbalarda temin edilmiştir.

5.1.1 Örneklerin Hazırlanmasında, Ekstraksiyon İşleminde ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Örneklerin muhafazası için yatık tipi derin dondurucu (Elcold), ekstraktların muhafazası için buzdolabı (Altus AL 370 EY, Türkiye), örneklerin kurutulması için tepsili kurutma kabini (Yücebaş Makine Tic. Ltd. Şti., Türkiye), kurutulan nar kabuğunun öğütülmesi için öğütücü (Bosfor; Endüstriyel Mutfak Makineleri San. Tic. Ltd. Şti., Türkiye), kurutulan siyah havuç posasının öğütülmesi için mutfak tipi doğrayıcı (Tefal, 7070 MB450B30, Fransa), örneklerin % kuru madde içeriklerinin tayini için etüv (Memmert UNB 400 Etüv, Almanya), çalışmada gerçekleştirilen tüm tartım işlemlerinde hassas terazi (Vibra AJ 420 CE, Japonya), ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin ekstraksiyon sıcaklığına gelmesi için su banyosu (WiseBath WB-22, Güney Kore), ultrases destekli ekstraksiyon işleminde ultrasonik uç sistemi ve su ceketini (Bandelin Sonoplus HD 3400 Ultrasonik Uç ve Bendelin Sonopuls Su Ceketini, Almanya), ekstraksiyon sürecinde belirlenen sıcaklığın su ceketinde sağlanması için su banyosu (PolyScience Su Banyosu, Amerika), ekstraktların santrifüj işlemi için kullanılan santrifüj (Nüve NF1200R, Türkiye), analizlere hazırlanan tüplerin vortekslenmesi için kullanılan vorteks (Yellow line TTS 2, Belçika), spektrofotometrik analizlerde analiz sonuçlarının okunması ve hesaplanmasında spektrofotometre (PG Instruments T80 UV/VIS, İngiltere) kullanılmıştır.

5.1.2 Ekstraksiyon İşleminde ve Kimyasal Analizlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak su-etanol çözeltisi kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde ve yapılan analizlerde TKA-Pasific, Germany saf su cihazından elde edilen saf su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar; etanol (\geq % 99,9) (Isolab Laborgeräte GmbH, Almanya), gallik asit (\geq % 98) (Carl Roth GmbH +Co. KG, Almanya), Folin-Ciocalteu fenol reaktifi (Merck KGaA, Almanya), sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Almanya), 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Almanya), 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (Troloks) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Almanya) şeklinde sıralanabilir.

5.2 Yöntem

5.2.1 Örneklerin Hazırlanması

Donuk olarak polietilen torbalarda temin edilen nar kabuğu ve siyah havuç posası çalışma vaktine kadar derin dondurucuda $-20\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Örneklerin çalışmaya hazırlanması için örnekler derin dondurucudan çıkarılıp çözdürülmüştür. Çözünen örnekler $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta tepsili kurutma kabininde nem dengesi sağlanana kadar kurutulmuştur. Kurutulan nar kabuğu öğütücüde, siyah havuç posası mutfak tipi doğrayıcıda öğütülmüşlerdir. Öğütülen nar kabuğu (400-800 mikron arası boyut) ve siyah havuç posası (400-800 mikron arası boyut) paslanmaz çelik laboratuvar tipi eleklerle elenmiştir. Elenen örnekler ekstraksiyon işlemine kadar vakumlanmış polietilen ambalajlarda, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Öğütülmüş ve elenmiş nar kabuğu ve siyah havuç posası görünümleri Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmiştir.

Ekstraksiyona hazırlanan nar kabuğunun ve siyah havuç posasının kuru madde oranı tayini için örnekler 3 paralel olmak üzere kurutma kaplarına tartılmış ve $105\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta etüvde nem dengesi sağlanana kadar kurutulmuşlardır.

Kullanılan nar kabuğu örneğinin kuru madde oranı % 85,2 ve siyah havuç posası örneğinin kuru madde oranı % 92,5 olarak tayin edilmiştir.



Şekil 5.1: Nar kabuğunun öğütülmüş ve elenmiş görünümü



Şekil 5.2: Siyah havuç posasının öğütülmüş ve elenmiş görünümü

5.2.2 Ultrases Destekli Ekstraksiyon İşlemi

Hazırlanan ve polietilen vakumlu ambalajlarda $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta muhafaza edilen örneklerden 1 g tartılmıştır. Kapaklı şişelere su-etanol çözeltisi (değişen su-etanol oranlarında) 40 ml konulmuş ve su banyosunda belirlenen ekstraksiyon sıcaklığına gelmesi üzere bekletilmiştir. Ekstraksiyonlar, su ceketli cam ekstraktörde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığının ayarlanması, ekstraktörün su banyosuyla bağlantısı sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraktöre bağlı su banyosunun termostatından gözlenmiştir.

Ekstraktöründe belirlenen ekstraksiyon sıcaklığına gelmesi için ekstraktörle bağlantılı su banyosu çalıştırılmıştır. Belirlenen sıcaklığa gelen çözücü ile 1 g olarak tartılan örnek ekstraktörde 10 saniye manuel olarak cam bagetle karıştırılıp, belirlenen genlik ve ultrases uygulama süresi cihazda ayarlandıktan sonra ultrasonik uç ekstraktöre daldırılmıştır. Nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinin ekstraksiyon sistemindeki görünümü Şekil 5.3-4'te verilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sona erdiğinde ekstraktördeki örnek-çözücü karışımı Whatman no.1 filtre kağıdından santrifüj tüplerine süzölmüştür. Filtrasyon süresi tüm ekstraktlar için 2 dakika olarak belirlenmiştir. Süzölen ekstraktlar 8000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilip faz ayrımı sağlanmıştır. Supernatantlar kapaklı amber renkte cam şişelere alınmıştır. Amber şişelere alınan ekstraktlar analiz vaktine kadar 4 °C sıcaklıkta buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 5.3: Nar kabuğunun ekstraksiyon sistemindeki görünümü



Şekil 5.4: Siyah havuç posasının ekstraksiyon sistemindeki görünümü

5.2.2.1 Ekstraksiyon Kinetiği alışmaları için Ultrases Destekli Ekstraksiyon

Bu çalışmada ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde ikinci-derece kinetik model kullanılmıştır. Lazar ve diğ. (2016) ultrases destekli ekstraksiyon için ekstraksiyon sıcaklığı ve ultrases genliği gibi parametrelerinin değiştirilmesiyle oluşan farklı ekstraksiyon koşullarındaki kinetiklerin tanımlanmasında ikinci-derece kinetik modelin kullanılabileceğini söylemişlerdir. Patil ve Akamanchi (2017) ultrases destekli ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde ikinci-derece kinetik model, ilk kez So ve Macdonald (1986) tarafından tanımlanan ve ampirik denklemlerden olan iki yönlü kinetik model, g yasası kinetik modelini kıyaslamışlar ve ultrases destekli ekstraksiyonun modellenmesinde ikinci-derece kinetik modelin en iyi olduğunu bildirmişlerdir. Bostyn ve diğ. (2018) keiboynuzundan fenolik ekstraksiyonu çalışmalarında ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesinde ikinci-derece kinetik modeli ve g yasası kinetik modelini kıyaslamışlar ve ikinci-derece kinetik model ile ekstraksiyon kinetiğinin daha başarılı şekilde ifade edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Bostyn ve diğ. (2018) ikinci-derece kinetik model ve Peleg model denklemlerinin benzediklerini belirtmişlerdir. Bu sonuçlar doğrultusunda, bu çalışmada nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinin ultrases destekli ekstraksiyon kinetiklerinin modellenmesinde, toplam fenolik madde ve toplam antioksidan aktivite değerleri referans alınarak, ikinci-derece kinetik model kullanılmasına karar verilmiştir.

Kinetik çalışmalarda nar kabuğu rneği için çözücü etanol konsantrasyonu (%0, 20 ve 40), ekstraksiyon sıcaklığı (20, 40 ve 60 C) ve ultrases uygulama genliği (%10, 50 ve 90) parametrelerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Siyah havuç posası örneğinin ekstraksiyonunda çözücü etanol konsantrasyonu (% 20 ve 40), ekstraksiyon sıcaklığı (20 ve 40 C) ve ultrases uygulama genliği (% 50 ve 90) parametrelerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi saptanmak istenmiştir.

Ekstraksiyon için hazırlanmış örneklerden 1 g, belirlenmiş etanol konsantrasyonu ve belirlenmiş ekstraksiyon sıcaklığındaki çözücü ile ekstraksiyonun gerçekleştirileceği su ceketinde karıştırılmıştır. Ultrases genliği cihazda ayarlanıp kinetik çalışma için belirlenen her bir süre için ultrases destekli ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 ve 180. saniyelerde ekstraktlar alınmıştır.

5.2.2.2 Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon Çalışmaları için Ultrases Destekli Ekstraksiyon

Yanıt yüzey yöntemi ile nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinin ultrases destekli ekstraksiyonlarının optimizasyon çalışmalarında Box-Behnken Tasarımı kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında çözücüdeki etanol konsantrasyonu (X_1) (% 0, 20 ve 40), ekstraksiyon sıcaklığı (X_2) (20, 40 ve 60 °C) ve ultrases uygulama genliği (X_3) (% 10, 50 ve 90) değişkenleri bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Folin-Ciocalteu Yöntemi ile belirlenen toplam fenolik miktarı ve DPPH Yöntemi ile belirlenen toplam antioksidan aktivite verileri ise cevaplar olarak belirlenmiştir.

Box-Behnken Tasarım'da 3 bağımsız değişken ve 2 cevap için verilen 15 farklı koşulda 60 saniye süreyle ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken Tasarım'da belirlenen nar kabuğu ve siyah havuç posası örnekleri için verilen proses koşullarının yer aldığı deneme deseni Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinin ultrases destekli ekstraksiyonlarında kullanılan Box-Behnken Tasarım deneme deseni

Deney No	BAĞIMSIZ DEĞİŞKENLER					
	GERÇEK DEĞERLER			KODLANMIŞ DEĞERLER		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
	Etanol Konsantrasyonu (%)	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ultrases Genliği (%)	Etanol Konsantrasyonu (%)	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ultrases Genliği (%)
1	0	20	50	-1	-1	0
2	40	20	50	1	-1	0
3	0	60	50	-1	1	0
4	40	60	50	1	1	0
5	0	40	10	-1	0	-1
6	40	40	10	1	0	-1
7	0	40	90	-1	0	1
8	40	40	90	1	0	1
9	20	20	10	0	-1	-1
10	20	60	10	0	1	-1
11	20	20	90	0	-1	1
12	20	60	90	0	1	1
13	20	40	50	0	0	0
14	20	40	50	0	0	0
15	20	40	50	0	0	0

5.2.3 Kimyasal Analizler

5.2.3.1 Toplam Fenolik Miktarı Analizi

Toplam fenolik miktarı, Singleton ve diğ. (1999) tarafından raporlanan çalışmadaki Folin-Ciocalteu yöntemine bazı değişiklikler uygulanarak tayin edilmiştir. Standart eğri gallik asitin çözeltilerine göre çizdirilmiştir ve analiz sonuçlarının birimi mg GAE/g örnek cinsinden verilmiştir. Analizin yapılabilmesi için ekstraktlar belirli oranlarda seyreltilmiş ve bu seyreltmeler hesaplamalara dahil edilmiştir. Nar kabuğu ekstraktı (1:100 v/v) ve siyah havuç posası ekstraktı (1:10 v/v) oranında saf su ile seyreltilmişlerdir. Seyreltilmiş 300 µl ekstrakt çözeltilisine 1500 µl 1 N Folin-Ciocalteu reaktifi eklenmiş ve 1200 µl % 7.5 (w/v) Na₂CO₃ çözeltisi eklenmiştir. Tüpler parafilm ile kapatılıp 10 saniye vortekslenmiştir.

Oda sıcaklığında karanlık ortamda 120 dakika bekletilen örneklerin UV-VIS spektrofotometrede 760 nm'de absorbans değerlerine göre toplam fenolik miktarı analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 3 paralel, 2 tekrarlı yapılmıştır. Sonuçların ortalaması alınmıştır.

5.2.3.2 Toplam Antioksidan Aktivite Analizi

Toplam antioksidan aktivite analizi örneklerin DPPH (Difenil-1-pikrihidrazil) serbest radikalini indirgeme kapasitesi prensibine dayanan Thaipong ve diğ. (2006) tarafından bildirilen DPPH yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Analizin yapılabilmesi için ekstraktlar belirli oranlarda seyreltilmiş ve bu seyreltmeler hesaplamalara dahil edilmiştir. Nar kabuğu ekstraktı (1:100 v/v) ve siyah havuç posası ekstraktı (1:10 v/v) oranında saf su ile seyreltilmişlerdir. Seyreltilen ekstraktlardan 150 µl analiz tüpüne alınmış üzerine 1,1 Abs değerinde konsantrasyonda hazırlanmış olan DPPH radikalinden 2850 µl eklenmiştir. Tüpler parafilm ile kapatılıp 10 saniye vortekslenildikten sonra oda sıcaklığında, karanlık ortamda 60 dakika bekletilmiştir. UV-VIS spektrofotometrede absorbans değerleri 515 nm'de okunmuştur. DPPH analizinde standart eğri troloksun (6-Hidroxy-2,5,7,8-Tetrametilkroman-2-Karboksilik Asit) çözeltilerine göre çizdirilmiştir ve antioksidan kapasite birimleri

troloks eşdeğeri cinsinden (mmol TE/g örnek) verilmiştir. Analizler 3 paralel, 2 tekrarlı yapılmıştır. Sonuçların ortalaması alınmıştır.

5.2.4 Kinetik Modelleme

Nar kabuğu ve siyah havuç posası ekstraksiyonlarının toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerine göre kinetik modelleme çalışmalarında ikinci-derece kinetik model (Second-Order Rate Model) kullanılmıştır. İkinci-derece kinetik modelin katı-sıvı ekstraksiyon prosesinin tanımlanmasında yeterli olduğu bildirilmiştir (Da Porto ve Natolino 2018, Patil ve Akamanchi 2017, Lazar ve diğ. 2016). Modelin tanımlaması Eşitlik 5.1'de verilmiştir:

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_s - C_t)^2 \quad (5.1)$$

Denklemden, C_t ekstraksiyon modellemesi yapılacak bileşiğin verilen t zamanında ekstrakttaki konsantrasyonudur, C_s ekstraksiyondaki doyum noktasında bileşiğin ekstrakttaki konsantrasyonudur ve k ise ikinci-dereceden model hız sabitidir.

Eşitlik 5.1'deki tanımlanan parametrelerden sınır şartlarında denklemler türetilebilir. $C_t = 0$ 'dan C_t 'ye ve $t = 0$ 'dan t 'ye yaklaşırsa, Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3 yazılabilir.

$$C_t = \frac{k \cdot t \cdot C_s^2}{1 + C_s \cdot k \cdot t} \quad (5.2)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_s^2} + \frac{t}{C_s} = \frac{1}{h} + \frac{t}{C_s} \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3'te h başlangıç ekstraksiyon hızıdır, toplam fenolik miktarının ve toplam antioksidan aktivite konsantrasyonlarının doyumunda, C_s ve ikinci-dereceden oran model sabit katsayısı k , $\frac{t}{C_t}$ 'ye karşı t grafiğinin eğim ve kesim noktalarından hesaplanabilir (Da Porto ve Natolino 2018).

5.2.5 İstatistiksel Analiz ve Model Hesaplaması

Model verileriyle deneysel verilerin arasındaki uyumun hesaplanması için R^2 ve NRMSD (normalized root means squared deviation) değerleri kullanılmıştır. NRMSD Eşitlik 5.4'te tanımlanmıştır.

$$NRMSD = \frac{RMSD}{deneysel maks} = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n}\right) \cdot \sum_{i=1}^n (deneysel_i - model_i)^2}}{deneysel maks} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4'te n sayısı deneysel nokta sayısıdır, $deneysel_i$ i noktasındaki deneysel veridir, $model_i$ i noktasındaki modelden hesaplanan tahmini veridir ve $deneysel maks$ ise n sayıdaki deneysel veriler arasındaki maksimum değerdir.

Yüksek değerdeki R^2 ve düşük değerdeki NRMSD (normalized root means squared deviation) değeri modelin deneysel verilerle uyumunu gösterir.

Kinetik model çalışmaları, Microsoft Excel 2016 programı kullanılarak yapılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemiyle optimizasyon çalışmalarında hesaplamalar kuadratik denklem (ikinci-dereceden denklem) seçilerek yapılmıştır. Çalışmada kullanılacak denkleme, elde edilen R^2 sayılarının 1'e yakınlıklarına göre karar verilmiştir. Hesaplamalar sonunda $p < 0,05$ değerini veren koşul parametrelerinin toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan ekstraksiyon verimleri üzerinde belirgin etkileri olduğu kabul edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin yanıtlar üzerine etkisinin gözlenmesi için 3 boyutlu grafikler kullanılmıştır.

Yanıt yüzey yöntemiyle Box-Behnken Tasarım modeli kullanılarak optimizasyon çalışmalarında Stat-Ease Design Expert 11 programı kullanılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite Kinetikleri

6.1.1 Ekstraksiyon Parametrelerinin Toplam Fenolik Miktarı ve Toplam Antioksidan Aktivite Üzerine Etkisi

Ultras ses destekli ekstraksiyon işleminin sırasında çözücü konsantrasyonu (etanol konsantrasyonu), sıcaklık, uygulanan ultras ses genliği, döngüsü ve gücü, çözücü pH değeri, örnek-çözücü oranı, ekstraksiyon süresi, örnek partikül boyutu koşulları ekstraksiyon verimini etkileyebilmektedir (Espada-Bellido ve diğ. 2017; Pradal ve diğ. 2016). Bu çalışmada ultras ses döngüsü 0,2 s, partikül boyutu 400-800 mikron boyutları arası değerlerinde ve örnek-çözücü oranı 1:40 (g/ml) olarak belirlenmiştir. Çözücü asitlendirilmemiştir.

6.1.1.1 Etanol konsantrasyonunun Etkisi

Çözücü seçimi ile ilgili bir çalışmada *Nothapodytes nimmoniana* bitkisinden bir kinolin alkaloid olan kamptotesin bileşiğinin ultras ses destekli ekstraksiyonu işleminde, etanol, metanol, aseton ve kloroform çözeltilerininin ekstraksiyon güçleri incelenmiş ve buhar basıncı, viskozite ve polarite indeksi gibi çözücü değerlerine göre ekstraksiyon çözücüsüne karar verilmiştir. Buna göre, metanolün ultras ses destekli ekstraksiyon işleminin için etanolden daha etkin bir çözücü olduğu bildirilmiştir (Patil ve Akamanchi 2017). Ancak gıda bileşenleri işleme proseslerinde kullanılan organik çözeltiler ciddi şekilde düzenlenmiştir. Örneğin, metanol gıdaya uygun organik çözeltiler arasında yer almaz. “US Food and Drug Administration” tarafından etanol ve n-butanol organik çözeltilerinin çevreye zarar vermedikleri ve zehirli olmadıkları için ekstraksiyon amaçlı kullanımları tavsiye edilmiştir (Tabaraki ve diğ. 2012). Bu bilgilere dayanarak bizim yaptığımız bu çalışmada ekstraksiyon işleminde organik çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Etanol konsantrasyonunun su içindeki konsantrasyonuna göre çözücünün polaritesi ve sonuç olarak fenoliklerin çözücü içindeki çözünürlükleri değişmiştir.

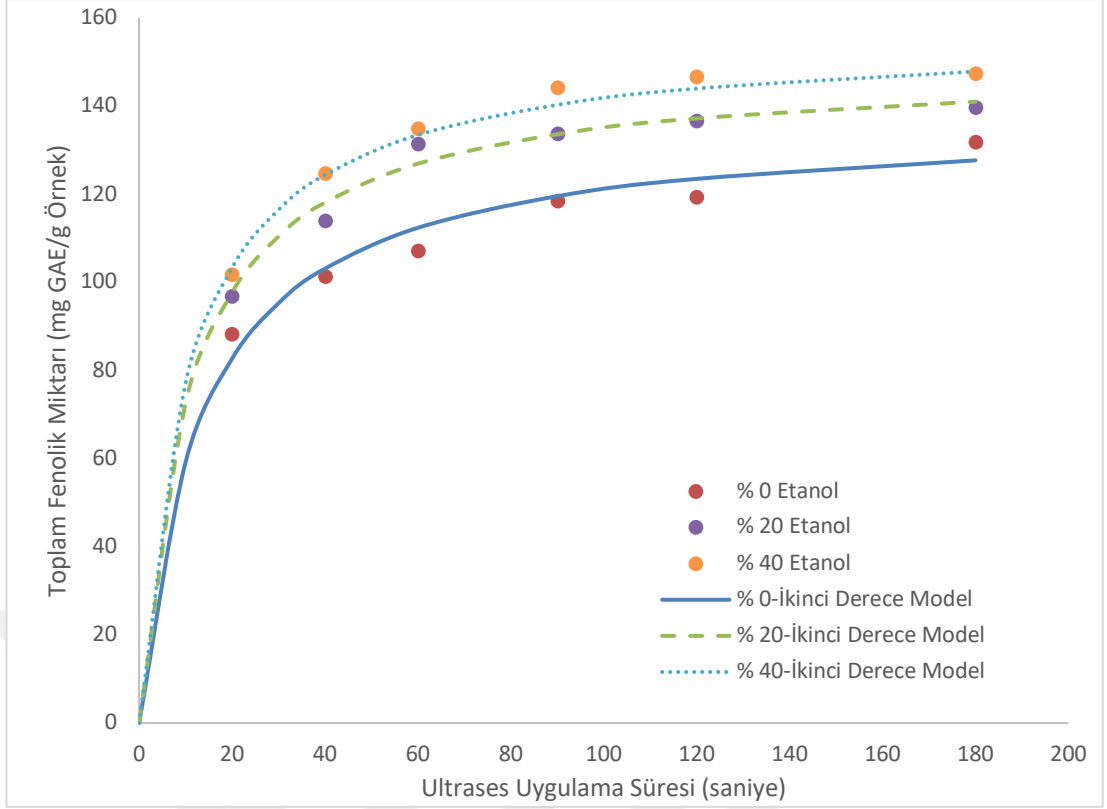
Sıcaklık 40 °C, genlik % 50 değerlerinde sabit tutulup etanolün su içindeki konsantrasyonları değiştirilerek nar kabuğu (% 0, 20 ve 40 etanol konsantrasyonu) ve siyah havuç posası (% 20 ve 40 etanol konsantrasyonu) örneklerinin ekstraksiyon verimleri zamana bağlı toplam fenolik ve toplam antioksidan değerleri referans alınarak incelenmiştir (Şekil 6.1-4).

Nar kabuğu örneğinin ekstraksiyon işleminde çözücüdeki etanol konsantrasyonunun ekstrakttaki toplam fenolik miktarını pozitif olarak etkilemiştir; Şekil 6.1'de görülmektedir. Ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değerinde, etanol konsantrasyonu % 0'dan % 20'ye artırıldığında 60. saniyede % 22,7 ve 180. saniyede % 6 artış meydana gelirken, etanol konsantrasyonu % 20'den % 40'a artırıldığında 60. saniyede % 2,7 ve 180. saniyede % 5,5 artış gözlenmiştir. Nar kabuğu örneğinin ekstraksiyon işleminde ekstraktın toplam antioksidan aktivitesi üzerine etanol konsantrasyonu etkisi Şekil 6.2'de görülmektedir. Ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değerinde, etanol konsantrasyonu % 0'dan % 20'ye artırıldığında 60. saniyede % 106,8 ve 180. saniyede % 83,8 artış görürürken, etanol konsantrasyonu % 20'den % 40'a artırıldığında 60. saniyede % 1,18 ve 180. saniyede % 0,1 artış gözlenmiştir.

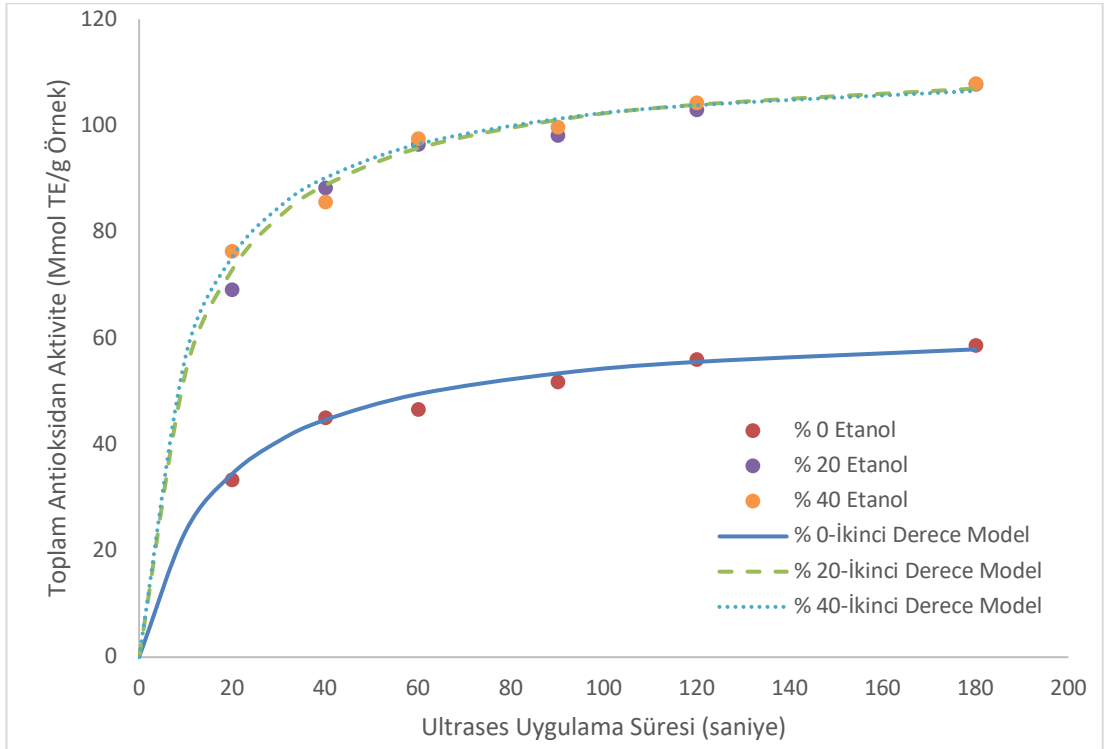
Siyah havuç posası örneğinin ekstraksiyon işleminde çözücüdeki etanol konsantrasyonunun ekstrakttaki toplam fenolik miktarını pozitif etkilediği Şekil 6.3'te görülmektedir. Etanol konsantrasyonunun % 20'den % 40'a artırılmasıyla ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değeri 60. saniyede % 7,6 ve 180. saniyede % 8,3 artış göstermiştir. Siyah havuç posası örneğinin ekstraksiyon işleminde ekstraktın toplam antioksidan aktivitesi üzerine etanol konsantrasyonu etkisi Şekil 6.4'te görülmektedir. Etanol konsantrasyonunun % 20'den % 40'a artırıldığında ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değerinde 60. saniyede % 44,4 ve 180. saniyede % 19,7 artış görülmüştür.

Tabaraki ve diğ. (2012) nar kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle antioksidan ekstraksiyonu gerçekleştirip, etanol konsantrasyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine sıcaklık ve zaman faktörlerine kıyasla pozitif olarak daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Pradal ve diğ. (2016) hindiba köklerinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ekstraksiyonu gerçekleştirip, etanol konsantrasyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine etkisi incelemiş ve etanol konsantrasyonunun % 50-60 oranına kadar toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine

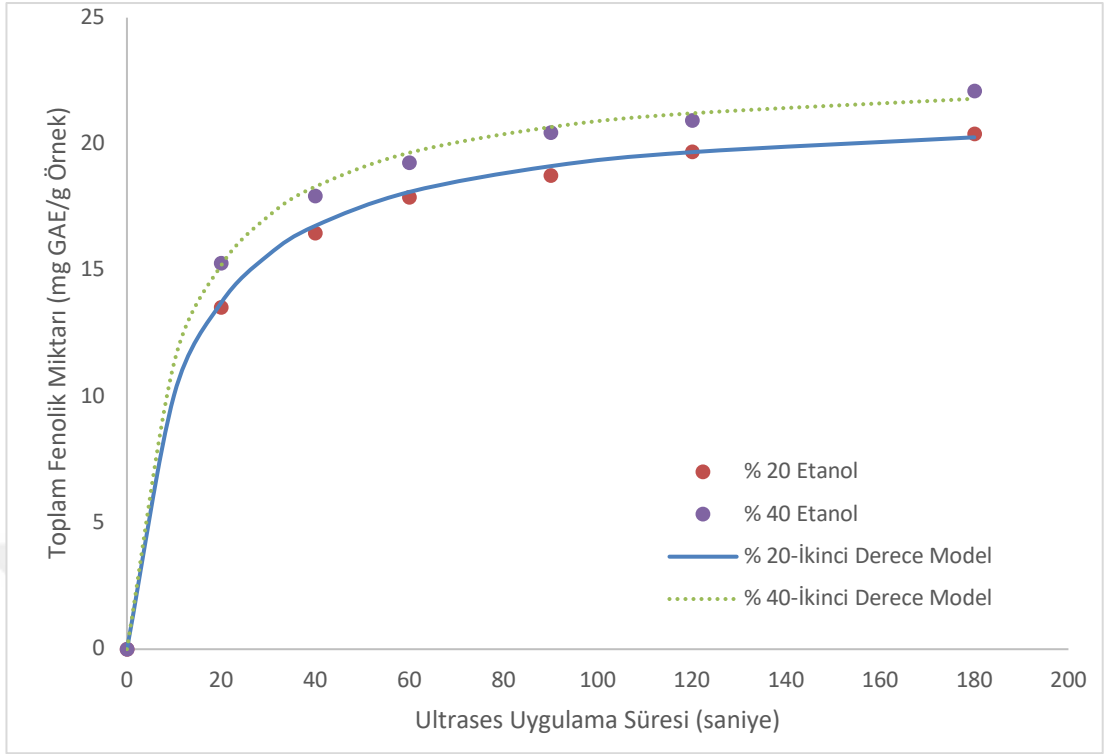
pozitif yönde etkili olduğunu saptamışlardır. Etanol konsantrasyonunun % 50-60'tan daha fazla değerlerde toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine negatif etkisinin gözlemlendiği, saf etanol çözücünün ise tamamen etkisiz olduğu (toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan değerleri 0 olarak belirtilmiştir) bildirilmiştir. Rodrigues ve diğ. (2015) jaboticaba meyve kabuklarından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ekstraksiyonu gerçekleştirip, etanol konsantrasyonunun toplam fenolik miktarı üzerine pozitif lineer etkisi olduğunu saptamışlardır. Ghafoor ve diğ. (2009) üzüm çekirdeğinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik, antioksidan ve antosiyanin ekstraksiyonu üzerine bir çalışma yürütmüşler ve etanol konsantrasyonunun artırılmasıyla toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivitenin yavaş bir şekilde arttığını belirtmişlerdir. *Aronia* meyvesinden polifenol ekstraksiyonu ile ilgili bir çalışmada çözüdeki optimum etanol konsantrasyonunun % 50 olduğu bildirilmiştir. Ancak etanol kullanımının finansını, çevresel etkilerini ve yüksek etanol içerikli çözücünün karıştırma işlemindeki bazı potansiyel teknolojik problemleri düşünüldüğünde daha az etkinlikteki su ve etanol-su karışımlarının endüstride çözücü olarak kullanımının daha uygun olduğu bildirilmiştir (D'Alessandro ve diğ. 2014).



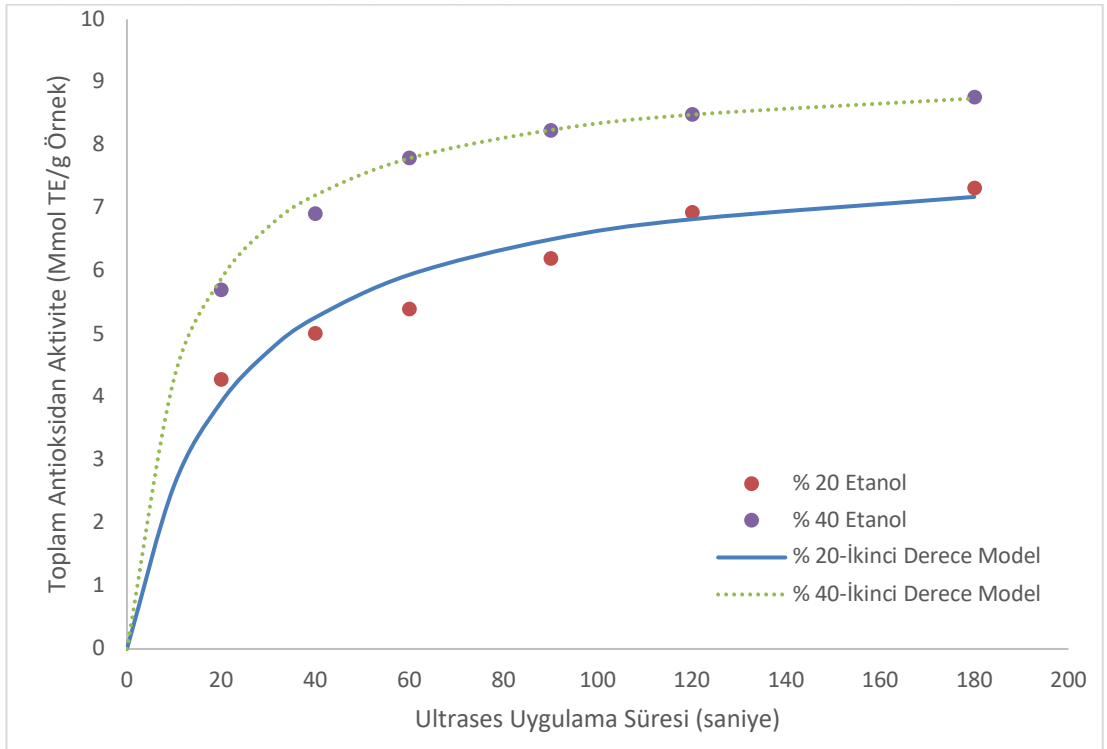
Şekil 6.1: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.2: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.3: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.4: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine etanol konsantrasyonunun etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması

6.1.1.2 Sıcaklığın Etkisi

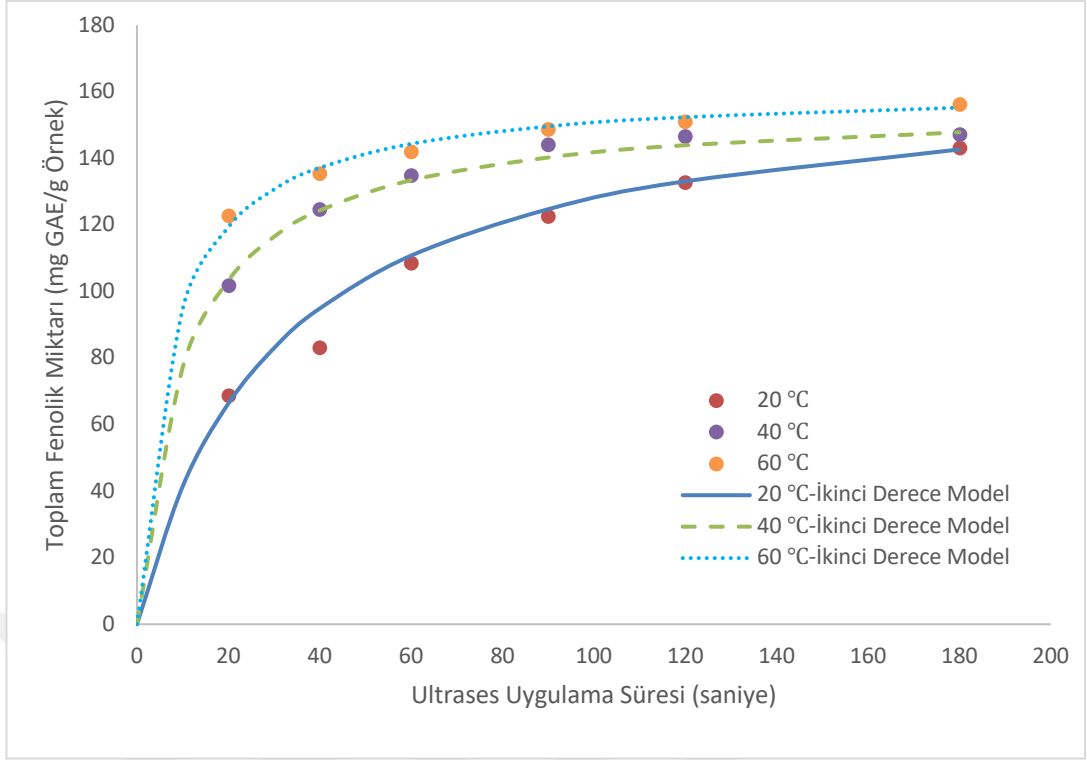
Sıcaklık hem çözünebilirliği hem de kütle aktarım hızını etkileyen bir ekstraksiyon faktörüdür. Bundan dolayı, sıcaklık faktörünün hedef bileşiğin örneğin iç yapısından ekstraksiyonunun gerçekleşmesinde pozitif etkisi mümkün olabilir (Patil ve Akamanchi 2017). Literatürde sıcaklık artışının fenoliklerin biyokütlelerden ekstraksiyonunu olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe fenoliklerin çözülme ve difüzyon katsayıları artar, çünkü ekstraktın viskozitesi azalır, bu sayede kütle aktarımı ve ekstraksiyon işlemi hızlanır (Lazar ve diğ. 2016). Sıcaklık optimum sıcaklık noktasına kadar ekstraksiyon verimini olumlu etkilerken optimum sıcaklıktan yüksek sıcaklıklar ısıya dayanıklı olmayan bileşikleri degradasyona uğratar ve bu nedenle optimum sıcaklık noktasından yüksek sıcaklık değerleri ekstraksiyon verimini olumsuz etkilemektedir (Das ve diğ. 2016; Patil ve Akamanchi 2017).

Bu çalışmada etanol konsantrasyonu % 40, genlik % 50 değerlerinde sabit tutulup ekstraksiyon sıcaklığı değiştirilerek nar kabuğu (20, 40 ve 60 °C sıcaklık) ve siyah havuç posası (40 ve 60 °C sıcaklık) örnek ekstraksiyon verimleri zamana bağlı toplam fenolik ve toplam antioksidan değerleri referans alınarak incelenmiştir (Şekil 6.5-6.8).

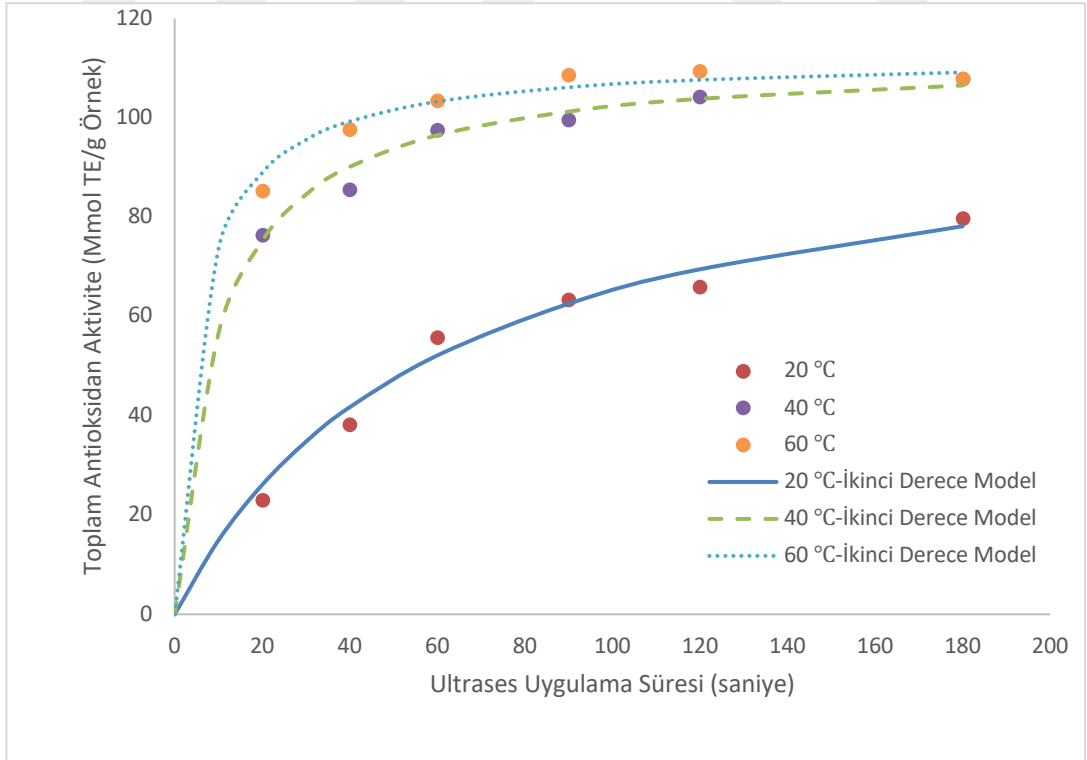
Nar kabuğu örneğinin ekstraksiyon işleminde sıcaklığın toplam fenolik miktarı üzerine etkisi Şekil 6.5'te görülmektedir. Sıcaklık 20 °C'den 40 °C'ye kadar artırıldığında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değeri 60. saniyede % 24,4 ve 180. saniyede % 3 artmıştır. Sıcaklık 40 °C'den 60 °C'ye sıcaklık artışında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değeri 60. saniyede % 5,3 ve 180. saniyede % 6 artış göstermiştir. Nar kabuğu örneğinin ekstraksiyon işleminde sıcaklığın ekstrakttaki toplam antioksidan aktivitesi üzerine etkisi Şekil 6.6'da görülmektedir. Sıcaklık 20 °C'den 40 °C'ye kadar artırıldığında ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değeri 60. saniyede % 74,8 ve 180. saniyede % 35,3 artmıştır. Sıcaklık 40 °C'den 60 °C'ye artırıldığında ise ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değeri 60. saniyede % 6 ve 180. saniyede % 0,001 artış göstermiştir.

Siyah havuç posası örneğinin ekstraksiyon işleminde sıcaklığın ekstrakttaki toplam fenolik miktarı üzerine etkisi Şekil 6.7’de görülmektedir. Sıcaklık 20 C’den 40 C’ye kadar artırıldığında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değeri 60. saniyede % 39 ve 180. saniyede % 19,3 artmıştır. Siyah havuç posası örneğinin ekstraksiyon işleminde sıcaklığın ekstrakttaki toplam antioksidan aktivitesi üzerine etkisi Şekil 6.8’de görülmektedir. Sıcaklık 20 C’den 40 C’ye artırıldığında ise ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değerinde 60. saniyede % 101,4 ve 180. saniyede % 73,6 artış gözlenmiştir.

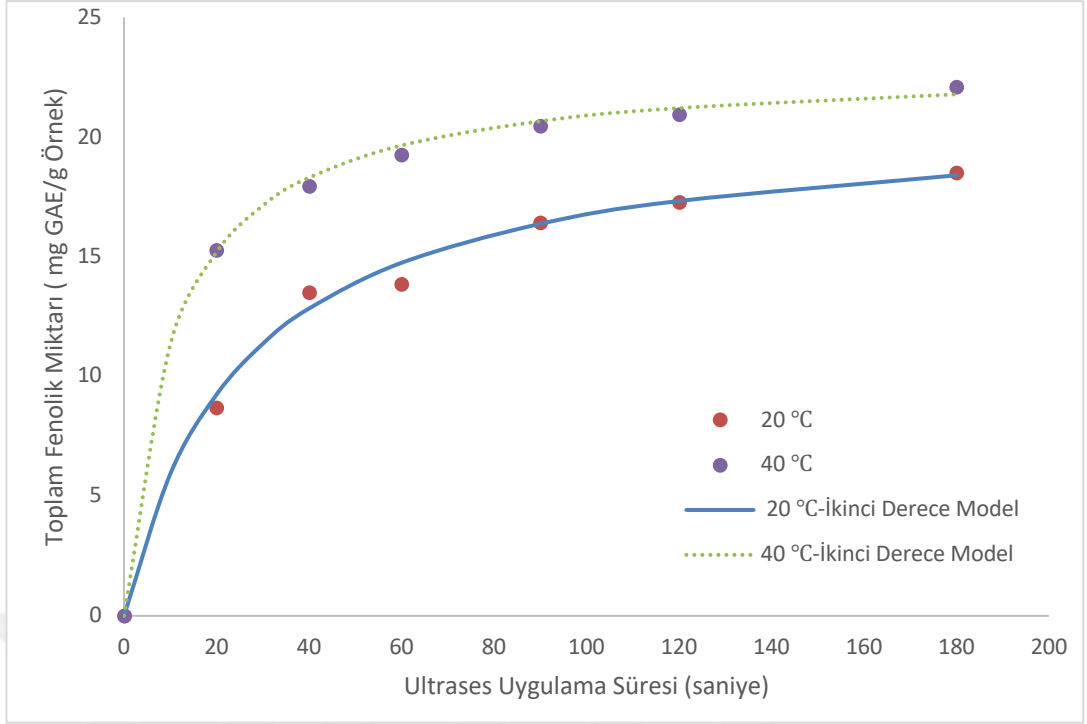
Wang ve diğ. (2008) buğday kepeğinden; Lazar ve diğ. (2016) am kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ekstraksiyonu çalışmalarında sıcaklığın ekstraksiyon verimini pozitif etkilediğini ancak yüksek sıcaklıklarda (333 K veya 60 C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklar) fenolik bileşiklerin bozunduğunu ve bu sıcaklıkların çözücünün buharlaşma hızını artırdığını böylece işlem veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Das ve diğ. (2016) etanol-su karışımını çözücü olarak kullandıkları siyah ve mor pirinç kepeğinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ekstraksiyonu çalışmalarında sıcaklığın ekstraksiyon verimini 30 C’den 37,5 C’ye kadar pozitif etkilediği, ancak 37,5 C’den sonra toplam fenolik üzerine sıcaklığın etkisinin negatif yönde olduğu, belirgin Şekilde, gözlenmiştir. He ve diğ. (2016) yabanmersininden şarap üretim artığı olan yabanmersini posasından ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle fenolik ekstraksiyonu çalışmalarında sıcaklığın ekstraksiyon verimini pozitif etkilediğini ve 60 C sıcaklıkta toplam fenolik miktarının maksimum değere ulaştığını görmüşlerdir.



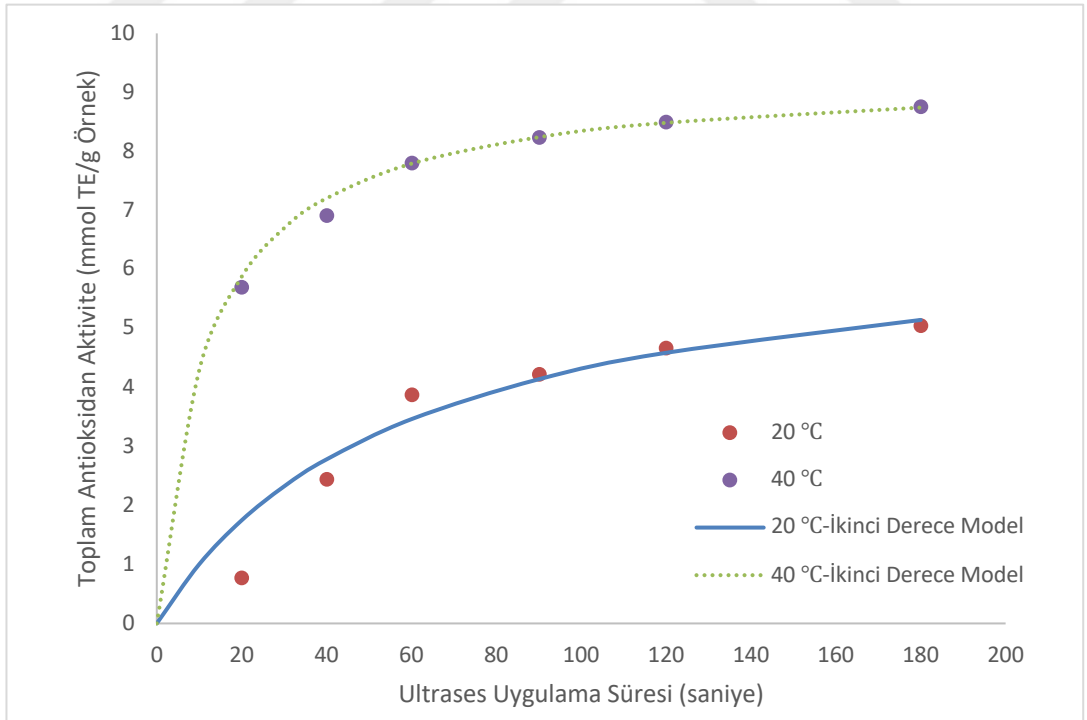
Şekil 6.5: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.6: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.7: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.8: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine sıcaklığın etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması

6.1.1.3 Genliğin Etkisi

Ultras ses uygulamasının yanında ultras ses genliği de ekstraksiyon verimi üzerinde etkilidir, ultras sesin g¼c¼n¼n artması k¼tle aktarımını g¼çlendirir ve ekstraksiyon veriminde artışa sebep olur (Lazar ve diğ. 2016).

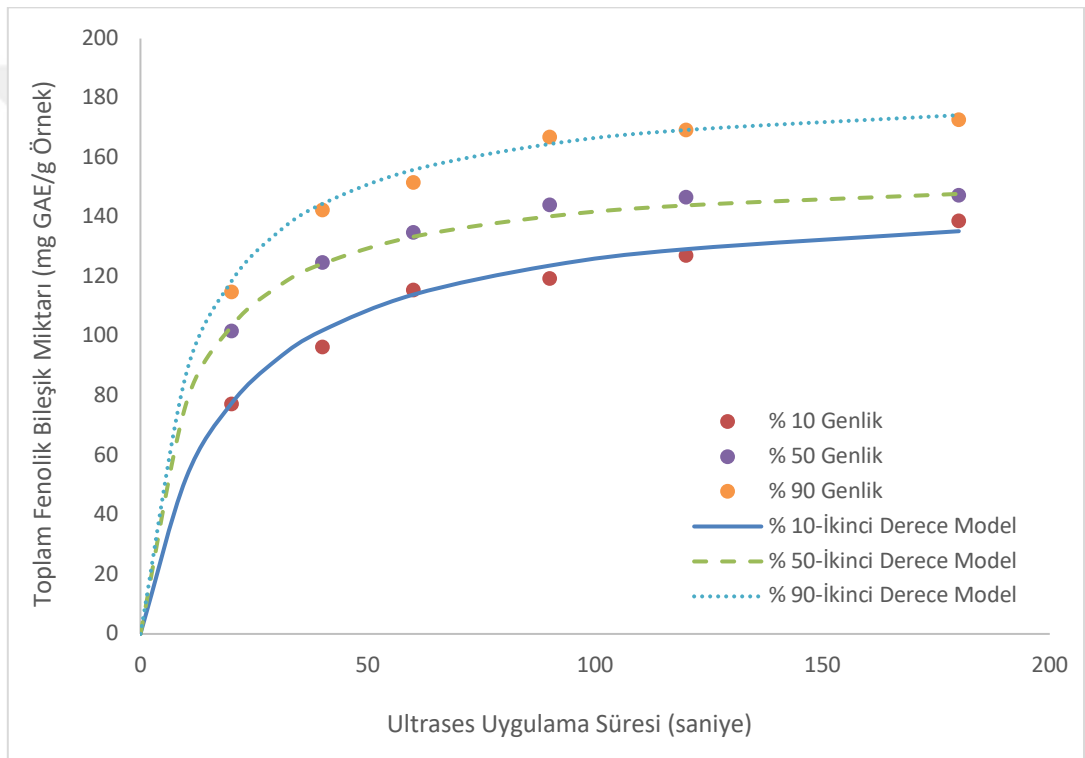
Etanol konsantrasyonu % 40, sıcaklık 40 °C değerlerinde sabit tutulup ultras ses genliği değiştirilerek nar kabuğu (%10, 50 ve 90) ve siyah havuç posası (% 50 ve 90) ¼rnek ekstraksiyon verimleri zamana bağlı toplam fenolik ve toplam antioksidan değerleri referans alınarak incelenmiştir (şekil 6.9-12).

Nar kabuğu ¼rneđinin ekstraksiyon işleminde genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkisi şekil 6.9'da g¼r¼lmektedir. Ultras ses genliği % 10'dan % 50'ye çıkarıldığında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değer 60. saniyede % 16,8 ve 180. saniyede % 6,3 artmıştır. Ultras ses genliği % 50'den % 90'a çıkarıldığında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değer 60. saniyede % 12,4 ve 180. saniyede % 17,2 artmıştır. Nar kabuğu ¼rneđinin ekstraksiyon işleminde genliğin toplam antioksidan aktivite üzerine etkisi şekil 6.10'da g¼r¼lmektedir. Ultras ses genliği % 10'dan % 50'ye çıkarıldığında ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değer 60. saniyede % 15,5 ve 180. saniyede % 4,6 artış g¼zlenmiřtir. Ultras ses genliği % 50'den % 90'a çıkarıldığında ise 60. saniyede % 9,5 ve 180. saniyede % 10,7 ekstraktta toplam antioksidan aktivite değer ¼rtiř g¼stermiřtir.

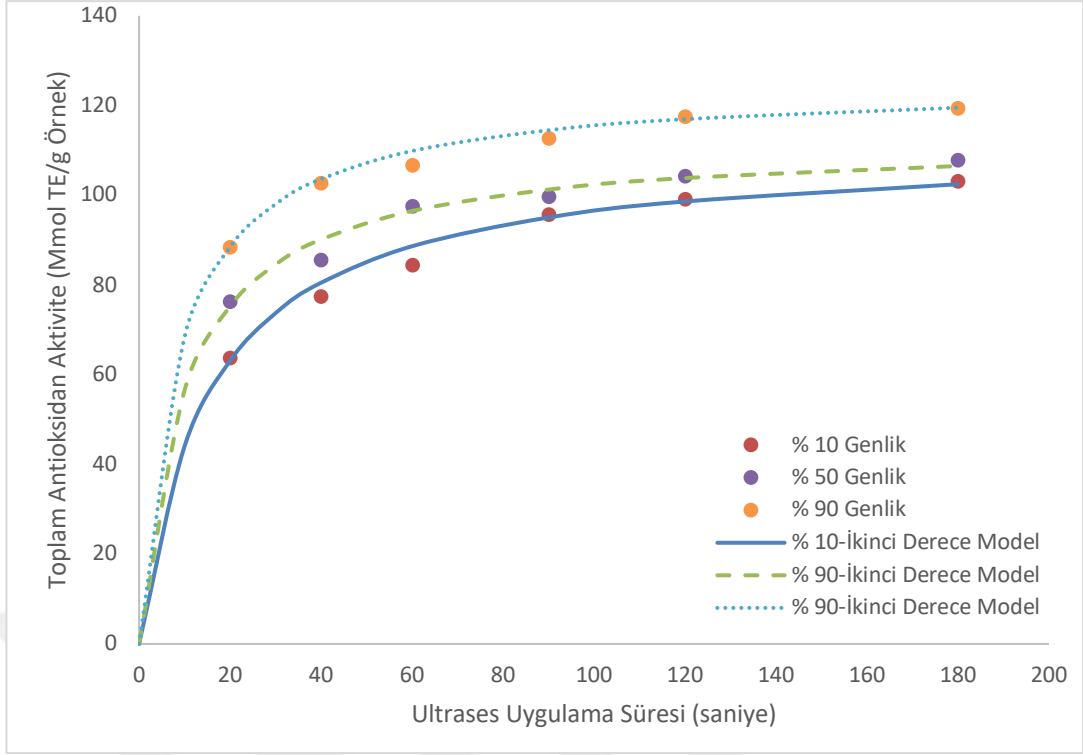
Siyah havuç posası ¼rneđinin ekstraksiyon işleminde genliğin ekstrakttaki toplam fenolik miktarı üzerine etkisi şekil 6.11'de verilmiştir. Genlik % 50'den % 90'a çıkarıldığında ekstrakttaki toplam fenolik miktarı değer 60. saniyede % 1,2 ve 180. saniyede % 3,4 artırmıştır. Siyah havuç posası ¼rneđinin ekstraksiyon işleminde genliğin ekstrakttaki toplam antioksidan aktivitesi üzerine etkisi şekil 6.12'de g¼r¼lmektedir. Genlik % 50'den % 90'a çıkarıldığında ekstrakttaki toplam antioksidan aktivite değerinde 60. saniyede % 4,9 ve 180. saniyede % 7 artış g¼zlenmiřtir.

Cheok ve diğ. (2013) mangostan kabuklarından ultras ses destekli ekstraksiyon y¼ntemiyle fenolik ve antosiyanin ekstraksiyonu çalışmalarında ultras ses genliğinin ekstraksiyon verimini ¼z¼c¼ olarak metanol kullanıldığında etkilediğini ancak ¼z¼c¼ olarak etanol kullanıldığında ekstraksiyon verimini etkilemediğini belirtmişlerdir. Pradal ve diğ. (2016) hindiba artıklarından ultras ses destekli

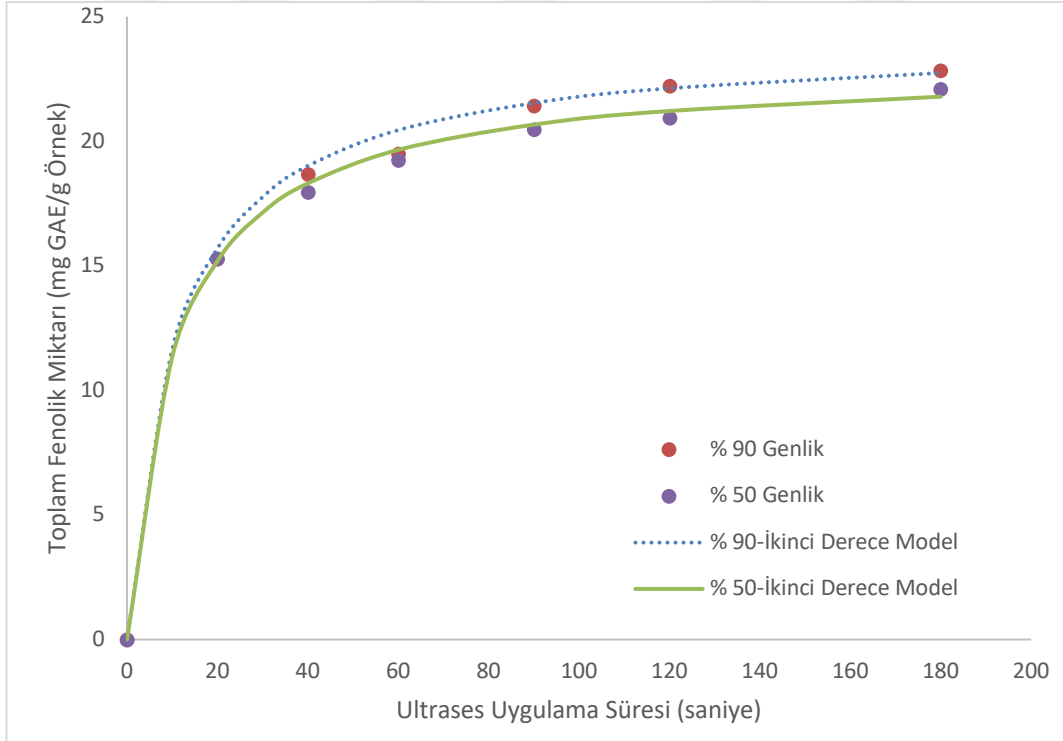
ekstraksiyon yöntemiyle polifenol ekstraksiyonu çalışmalarında ultrases genliğinin ve sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkilerini incelemişlerdir, ekstraksiyon verimini her iki ekstraksiyon faktörünün de pozitif etkilediğini ancak sıcaklığın etkisinin daha belirgin olduğunu görmüşlerdir. Carrera ve diğ. (2012) yüksek genlik ile yüksek geri kazanım sağlanabileceğini ancak çoğu durum için % 100 genlik ile % 50 genlik değerlerinin ekstraksiyon verimi üzerine belirgin farklılık oluşturmadığı, bununla birlikte % 100 genlikteki ekstraksiyon veriminin % 20 genlikteki ekstraksiyon verimine göre belirgin şekilde yüksek olduğunu belirtmişlerdir.



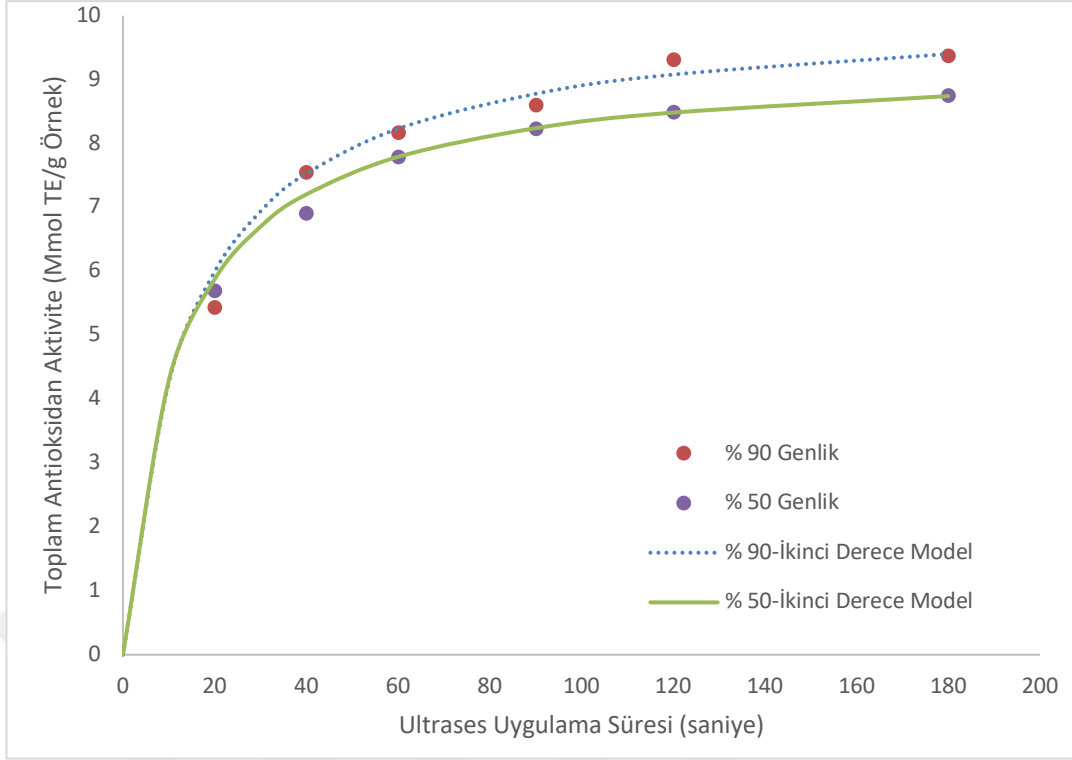
Şekil 6.9: Nar kabuğu örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.10: Nar kabuğu örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.11: Siyah havuç posası örneğinin toplam fenolik miktarı değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması



Şekil 6.12: Siyah havuç posası örneğinin toplam antioksidan aktivite değerinin zamana bağlı değişimine genliğin etkisi: Ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen deneysel veriler ile ikinci-derece kinetik modelden elde edilen değerlerin karşılaştırması

6.1.2 Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite Kinetiklerinin Modellenmesi

Ekstraksiyon faktörlerinin (etanol konsantrasyonu, sıcaklık, genlik) değiştirilmesiyle farklı koşullar oluşturulmuş ve bu koşullardaki ekstraksiyon işlemlerinde elde edilen toplam fenolik madde ve toplam antioksidan aktivitenin zamana bağlı deneysel ve ikinci-derece kinetik modele göre hesaplanan tahmini değerleri Şekil 6.1-12'de karşılaştırılmıştır. Toplam fenolik madde ve toplam antioksidan aktivitenin ikinci-derece kinetik model ile hesaplanan matematiksel model sabitleri ve istatistiksel değerler nar kabuğu için Tablo 6.1-2'de, siyah havuç posası için Tablo 6.3-4'te gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Nar kabuğunun farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarının referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Cs (mg GAE/g Örnek)	h (g/ml.min)	k (ml/g.min)	R ²	NRMSD
Etanol Oranı Etkisi	0	40	50	136,986	10,417	5,551x10 ⁻⁴	0,9961	3,061x10 ⁻²
	20	40	50	149,254	13,680	6,340x10 ⁻⁴	0,9992	1,827x10 ⁻²
	40	40	50	156,250	15,221	6,234x10 ⁻⁴	0,999	1,439x10 ⁻²
Sıcaklık Etkisi	40	20	50	166,667	5,507	1,982x10 ⁻⁴	0,9837	3,506x10 ⁻²
	40	40	50	156,250	15,221	6,234x10 ⁻⁴	0,999	1,439x10 ⁻²
	40	60	50	161,290	22,936	8,817x10 ⁻⁴	0,9998	1,247x10 ⁻²
Genlik Etkisi	40	40	10	149,254	8,032	3,606x10 ⁻⁴	0,9958	2,419x10 ⁻²
	40	40	50	156,250	15,221	6,234x10 ⁻⁴	0,999	1,439x10 ⁻²
	40	40	90	185,185	16,420	4,788x10 ⁻⁴	0,9996	1,558x10 ⁻²

Tablo 6.2: Nar kabuğunun farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Cs (mmol TE/g Örnek)	h (g/ml.min)	k (ml/g.min)	R ²	NRMSD
Etanol Oranı Etkisi	0	40	50	63,291	3,781	9,438x10 ⁻⁴	0,9973	2,506x10 ⁻²
	20	40	50	113,636	10,132	7,846x10 ⁻⁴	0,9973	1,849x10 ⁻²
	40	40	50	112,360	11,390	9,022x10 ⁻⁴	0,9986	1,984x10 ⁻²
Sıcaklık Etkisi	40	20	50	104,167	1,740	1,603x10 ⁻⁴	0,9764	3,643x10 ⁻²
	40	40	50	112,360	11,390	9,022x10 ⁻⁴	0,9986	1,984x10 ⁻²
	40	60	50	112,360	21,322	16,889x10 ⁻⁴	0,9993	1,981x10 ⁻²
Genlik Etkisi	40	40	10	111,111	7,305	5,917x10 ⁻⁴	0,9975	2,125x10 ⁻²
	40	40	50	112,360	11,390	9,022x10 ⁻⁴	0,9986	1,984x10 ⁻²
	40	40	90	125,000	15,129	9,682x10 ⁻⁴	0,9994	1,267x10 ⁻²

Tablo 6.3: Siyah havuç posasının farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarının referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Cs (mg GAE/g Örnek)	<i>h</i> (g/ml.min)	<i>k</i> (ml/g.min)	R ²	NRMSD
Etanol Oranı Etkisi	20	40	50	21,930	1,583	3,292x10 ⁻³	0,9998	1,347x10 ⁻²
	40	40	50	23,641	1,735	3,104x10 ⁻³	0,9996	2,416x10 ⁻²
Sıcaklık Etkisi	40	20	50	21,186	0,790	1,760x10 ⁻³	0,9965	2,670x10 ⁻²
	40	40	50	23,641	1,735	3,104x10 ⁻³	0,9996	2,416x10 ⁻²
Genlik Etkisi	40	40	50	23,641	1,735	3,104x10 ⁻³	0,9996	2,416x10 ⁻²
	40	40	90	24,631	1,776	2,927x10 ⁻³	0,9995	1,796.x10 ⁻²

Tablo 6.4: Siyah havuç posasının farklı koşullarda ultrases destekli ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durumdaki ikinci-derece kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	C _s (mmol TE/g Örnek)	<i>h</i> (g/ml.min)	<i>k</i> (ml/g.min)	R ²	NRMSD
Etanol Oranı Etkisi	20	40	50	8,658	0,265	3,531x10 ⁻³	0,9965	4,647x10 ⁻²
	40	40	50	9,434	0,699	7,853x10 ⁻³	0,9998	1,592x10 ⁻²
Sıcaklık Etkisi	40	20	50	6,794	0,118	2,549x10 ⁻³	0,9691	9,132x10 ⁻²
	40	40	50	9,434	0,699	7,853x10 ⁻³	0,9998	1,592x10 ⁻²
Genlik Etkisi	40	40	50	9,434	0,699	7,853x10 ⁻³	0,9998	1,592x10 ⁻²
	40	40	90	10,163	0,717	6,938x10 ⁻³	0,9987	2,559x10 ⁻²

Tablo 6.1-4'te belirtilen ikinci-derece kinetik model terimleri; ikinci-derece hız sabiti (k), başlangıç ekstraksiyon hızı (h), doyum noktası konsantrasyonu (C_s) matematiksel regresyon denklemleriyle hesaplanmıştır. Geri kazanım oranı ise bir koşuldaki doyum noktası konsantrasyonu ve aynı koşulda gerçekleşen maksimum deneysel konsantrasyon verileriyle hesaplanmıştır.

Nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda, toplam fenolik miktarının referans alındığı durum için ikinci-derece kinetik modele uyumluluğu R^2 (0,984-0,999) ve NRMSD (0,014-0,035) değerleriyle ve toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durum için ikinci-derece kinetik modele uyumluluğu R^2 (0,977-0,999) ve NRMSD (0,013-0,036) değerleriyle doğrulanmıştır. Ekstraksiyon başlangıç hızı (h), toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerinin referans alındığı her iki durumda da belirlenen ekstraksiyon faktörlerinin artmasıyla artış göstermiştir. Siyah havuç posasının ultrases destekli ekstraksiyonunda toplam fenolik miktarının referans alındığı durum için ikinci-derece kinetik modele uyumluluğu R^2 (0,997-0,999) ve NRMSD (0,014-0,032) değerleriyle ve toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durum için ikinci-derece kinetik modele uyumluluğu R^2 (0,956-0,999) ve NRMSD (0,016-0,091) değerleriyle doğrulanmıştır. Ekstraksiyon başlangıç hızı (h) ve doyum konsantrasyonu (C_s) toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durumlarda belirlenen ekstraksiyon faktörlerinin artmasıyla artmıştır. Çalışmamızda hesaplanan kinetik model sabitlerine göre etanol konsantrasyonu, sıcaklık ve genlik faktörleri nar kabuğu ve siyah havuç posası ekstraktlarındaki toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerini pozitif etkilemiştir.

Çalışmamızda bulunan sonuçlara benzer olarak, gıda endüstrisi artıklarından fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonunun ikinci-derece kinetik model ile kinetik modellemesi ve optimizasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada su içinde etanol konsantrasyonunun artmasıyla toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerinin benzer şekilde artış gösterdiği belirtilmiştir (Pradal ve diğ. 2016). Etanol konsantrasyonunun fenolik ekstraksiyonuna pozitif etkisi yapılan benzer çalışmalarla da doğrulanmıştır (Virot ve diğ. 2010; D'Alessandro ve diğ. 2014). Çözücüdeki etanol konsantrasyonu arttıkça çözücünün polaritesi artmaktadır, artan polariteyle çözücünün fenolikleri çözme gücü artmakta ancak yapılan çalışmalara göre çözüdeki etanol

konsantrasyonunun % 50 veya % 60 oranından fazla olması ekstraksiyon verimini olumsuz etkilemektedir (Virot ve diğ. 2010; D'Alessandro ve diğ. 2014).

Sıcaklık faktörünün çalışmamıza benzer olarak ekstraksiyon kinetiğine pozitif etkisi, Ho ve diğ. (2005) ihlamur ağacı kabuğundan biyoaktif bileşikleri de kapsayan suda çözünebilir bileşiklerin ekstraksiyonlarının ikinci-derece kinetik model ile kinetik modellenmesi, Rakotondramasy-Rabesiaka ve diğ. (2007) şahtere otundan (*Fumaria officinalis*) protopin bileşiğinin ekstraksiyonunun ikinci-derece kinetik model ile modellenmesi ve Lazar ve diğ. (2016) tarafından çam kabuğundan fenoliklerin ultras destekli ekstraksiyonunun kinetik modellenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda sıcaklığın ekstraksiyon başlangıç hızı, doyum konsantrasyonu ve kinetik model sabitini yani ekstraksiyon kinetiğini bu çalışmadakine benzer olarak pozitif etkilediği belirtilmiştir. Sıcaklığın ekstraksiyon verimini geliştirmesi bitkisel yapıda hücre duvarının sıcaklıktaki artışla yumuşaması ve geçirgenliğinin artması ile çözücünün artan sıcaklıkla viskozitesinin düşmesiyle çözme gücünün artmasından kaynaklanabilir.

Ultrases genliği nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu geliştirmiştir. Pan ve diğ. (2012) nar kabuğundan fenolik bileşiklerin ultras destekli ekstraksiyonunun ikinci-derece kinetik modellemesinde de bizim çalışmamızda olduğu gibi ultrasonik gücün artırılmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Goula (2013) nar çekirdeğinden yağın ultras destekli ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi ile ilgili yaptığı çalışmada ultrases genliğinin artırılmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığını saptamıştır. D'Alessandro ve diğ. (2012) siyah kuş kirazından polifenollerin ultras destekli ekstraksiyonlarında ultrases genliğinin ekstraksiyon verimini geliştirdiğini belirtmişlerdir. Bu durum, artan kavitasyon ve ultrases etkisiyle gelişen mekanik etkilerle örnek ve çözücünün temas yüzeyinin artması ve çözücünün örnek yapısına nüfuzunun artması ve böylece hedef bileşiklerin çözücüye difüzyonunun gelişmesinden kaynaklanıyor olabilir.

6.2 Toplam Fenolik Madde ve Toplam Antioksidan Aktivite için Ekstraksiyon Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonlarının optimizasyonu için seçilen bağımsız değişkenler X_1 : Etanol konsantrasyonu (% 0, 20 ve 40), X_2 : Ekstraksiyon Sıcaklığı (20, 40 ve 60 °C) ve X_3 : Ultrases Genliği (% 10, 50 ve 90) değer aralıklarında seçilmişlerdir.

6.2.1 Nar Kabuğu Ekstraksiyonunun Modellenmesi

Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri referans alınarak Box-Behnken Tasarım modeli ve deneysel-tahmini yanıtlar Tablo 6.5'te yer almaktadır. Deneysel yanıtların ve tahmini yanıtların aralarındaki farkın az olması modelin nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonu için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.5: Nar kabuğu ekstraksiyonu için Box-Behnken Tasarım modeline göre bağımsız değişkenler ve yanıtların deneysel-tahmini değerleri

DENEY NO	Bağımsız Değişkenler						Deneysel ve Tahmini Yanıtlar			
	Gerçek değerler			Kodlanmış değerler			Toplam Fenolik Miktarı (mg GAE/g Örnek)		Toplam Antioksidan Aktivite (mmol TE/g Örnek)	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Deneysel Değer	Tahmini Değer	Deneysel Değer	Tahmini Değer
	Etanol konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Etanol konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)				
1	0	20	50	-1	-1	0	92,722	92,787	70,154	69,054
2	40	20	50	1	-1	0	113,210	112,37	77,328	65,039
3	0	60	50	-1	1	0	127,418	128,258	86,301	98,590
4	40	60	50	1	1	0	161,293	161,228	149,069	150,169
5	0	40	10	-1	0	-1	94,757	93,930	76,529	70,638
6	40	40	10	1	0	-1	116,510	116,587	85,005	90,303
7	0	40	90	-1	0	1	122,643	122,566	89,139	83,841
8	40	40	90	1	0	1	151,636	152,463	105,849	111,740
9	20	20	10	0	-1	-1	82,930	83,692	55,464	62,455
10	20	60	10	0	1	-1	140,718	140,705	131,811	125,413
11	20	20	90	0	-1	1	130,784	130,797	79,000	85,399
12	20	60	90	0	1	1	158,875	158,113	144,100	137,109
13	20	40	50	0	0	0	131,148	131,505	99,595	98,171
14	20	40	50	0	0	0	135,371	131,505	97,089	98,171
15	20	40	50	0	0	0	127,995	131,505	97,830	98,171

Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değeri yanıtlarının optimizasyonu için en uygun model olarak kuadratik model bulunmuştur. Toplam fenolik madde miktarı ve toplam antioksidan aktivite değeri için varyans analizi sonucunda elde edilen F-değeri, p-değeri, uyum eksikliği gibi istatistiksel veriler ve ekstraksiyon faktörlerinin verime etkilerinin istatistiksel anlamları sırasıyla Tablo 6.6 ve Tablo 6.7’de verilmiştir.

Tablo 6.6: Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam fenolik bileşik yanıtı için model analizi.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	7515,25	9	835,03	133,16	< 0.0001*
A-Etanol konsantrasyonu	1380,99	1	1380,99	220,22	< 0.0001*
B-Sıcaklık	3555,69	1	3555,69	567,02	< 0.0001*
C-Genlik	2080,87	1	2080,87	331,83	< 0.0001*
AB	44,80	1	44,80	7,14	0,0442*
AC	13,10	1	13,10	2,09	0,2079
BC	220,48	1	220,48	35,16	0,0019*
A ²	201,76	1	201,76	32,17	0,0024*
B ²	0,7538	1	0,7538	0,1202	0,7429
C ²	27,44	1	27,44	4,38	0,0907
Artık	31,35	5	6,27		
Uyum eksikliği	3,96	3	1,32	0,0964	0,9551
Net hata	27,39	2	13,70		
Genel toplam	7546,61	14			

R²=0,9958, *p <0,05

Tablo 6.7’deki sonuçlara bakıldığında, ekstraksiyon koşul faktörleriyle toplam fenolik miktarı arasında iyi bir kuadratik (ikinci-dereceden) ilişki olduğu (R²=0,9958) görülmektedir. Yüksek F-değeri ile düşük p-değeri anlamlı değerleri işaret etmektedir. Modelin F-değerinin 133,16 olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model p-değerinin 0,05’ten küçük olması da modelin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. p<0,05 olan A, B, C, AB, BC, A² değerleri ekstraksiyon verimi için istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptirler. B², C² ve AC değerleri için p>0,05 olması nedeniyle bu terimlerin etkisi istatistiki olarak anlamlı değildir. Nar kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik geri kazanımı işleminde toplam fenolik miktarı referans alındığında etanol konsantrasyonu lineer ve kuadratik olarak, sıcaklık ve genlik lineer olarak ekstraksiyon verimini etkilemektedirler. Ayrıca sıcaklığın, etanol konsantrasyonu ve genlik ile etki kombinasyonları ekstraksiyon verimini belirgin olarak etkilemiştir.

Tablo 6.7: Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam antioksidan aktivite yanıtı için model analizi.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	9502,61	9	1055,85	8,61	0,0144*
A-Etanol konsantrasyonu	1131,17	1	1131,17	9,23	0,0288*
B-Sıcaklık	6574,32	1	6574,32	53,63	0,0007*
C-Genlik	599,95	1	599,95	4,89	0,0779
AB	772,67	1	772,67	6,30	0,0538
AC	16,95	1	16,95	0,1383	0,7253
BC	31,62	1	31,62	0,2580	0,6331
A ²	234,00	1	234,00	1,91	0,2257
B ²	111,79	1	111,79	0,9119	0,3835
C ²	4,31	1	4,31	0,0351	0,8587
Artık	612,98	5	122,60		
Uyum eksikliği	609,66	3	203,22	122,61	0,0081
Net hata	3,31	2	1,66		
Genel toplam	10115,59	14			

R²=0,9394, *p <0,05

Tablo 6.7’deki sonuçlara bakıldığında ekstraksiyon koşul faktörleriyle toplam antioksidan aktivite arasında iyi bir kuadratik ilişki olduğu (R² =0,9394) görülmektedir. Yüksek F-değeri ile düşük p-değeri anlamlı değerleri işaret etmektedir. Modelin F-değerinin 8,61 olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model p-değerinin 0,05’ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. p<0,05 olan A, B değerleri ekstraksiyon verimi için istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptirler. C, AB, AC, BC, A², B², ve C² değerlerinin p>0,05 olması nedeniyle istatistiki olarak anlamlı değildirler. Bu durumda, toplam antioksidan aktivite referans alındığında etanol konsantrasyonu ve sıcaklık ekstraksiyon parametreleri ekstraksiyon verimini belirgin olarak etkilemiştir. Nar kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik geri kazanımı işleminde toplam antioksidan aktivite değeri referans alındığı durumda etanol konsantrasyonu ve sıcaklık lineer olarak ekstraksiyon verimini etkilemektedir.

Nar kabuğu ekstraksiyonunun toplam fenolik bileşik ve toplam antioksidan yanıtlarının her ikisinin referans alındıkları durumlarda varyans analizi için seçilen kuadratik modele göre, ekstraksiyon verimini etkileyen bağımsız faktörlerin katsayılarıyla model denklemleri yazılabilir. Böylece denklemlerden tahmini değerlerinin hesaplaması yapılabilir. Katsayılar toplam fenolik miktarının referans

alındığı durum için ve toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durum için Tablo 6.8’de verilmiştir.

Tablo 6.8: Kuadratik model denklem katsayıları.

Bağımsız Değişkenler	Katsayılar	Toplam Fenolik	Toplam Antioksidan
		Miktarı	Aktivite
	X_0	+32,97815	+53,82397
<i>Etanol konsantrasyonu</i>	X_1	+0,948340	-0,127877
<i>Sıcaklık</i>	X_2	+1,44116	-0,186339
<i>Genlik</i>	X_3	+0,899540	+0,373124
<i>Etanol konsantrasyonu*Sıcaklık</i>	$X_{1,2}$	+0,008367	+0,034746
<i>Etanol konsantrasyonu*Genlik</i>	$X_{1,3}$	+0,002262	+0,002573
<i>Sıcaklık*Genlik</i>	$X_{2,3}$	-0,009280	-0,003515
<i>Etanol konsantrasyonu²</i>	$X_{1,1}$	-0,018480	-0,019902
<i>Sıcaklık²</i>	$X_{2,2}$	-0,001130	+0,013756
<i>Genlik²</i>	$X_{3,3}$	-0,001704	-0,000675

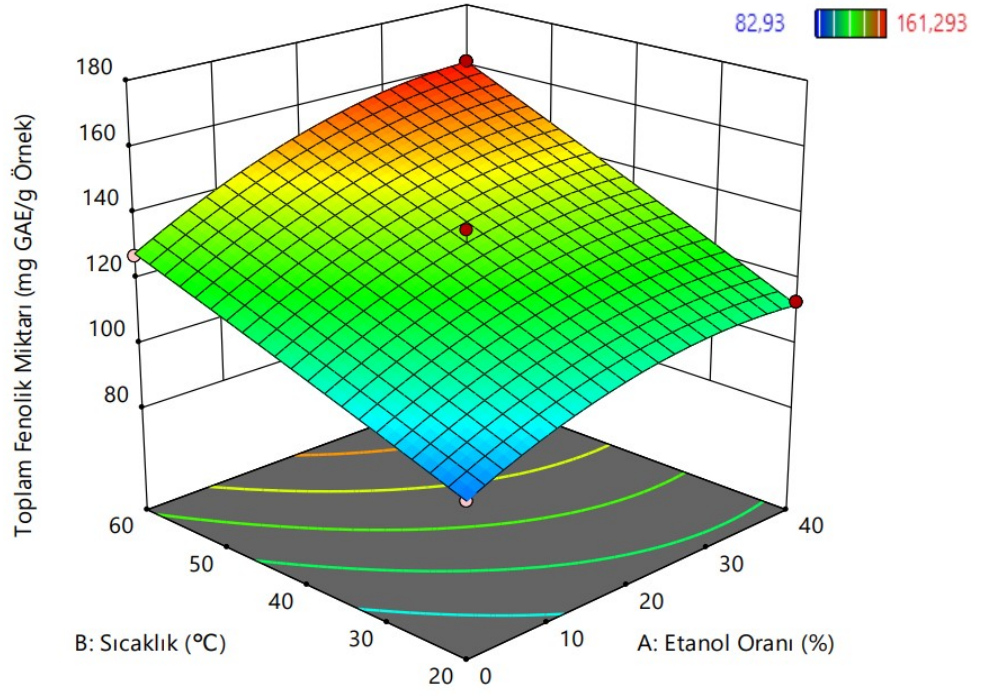
Buna göre; tahmini toplam fenolik madde miktarı değeri Eşitlik 6.1’e ve toplam antioksidan aktivite değeri Eşitlik 6.2’ye göre hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \text{Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)} = & 32,97815 + 0,94834X_1 + \\ & 1,44116X_2 + 0,89954X_3 + 0,008367X_1X_2 + 0,002262X_1X_3 - \\ & 0,00928X_2X_3 - 0,01848X_1^2 - 0,00113X_2^2 - 0,001704X_3^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

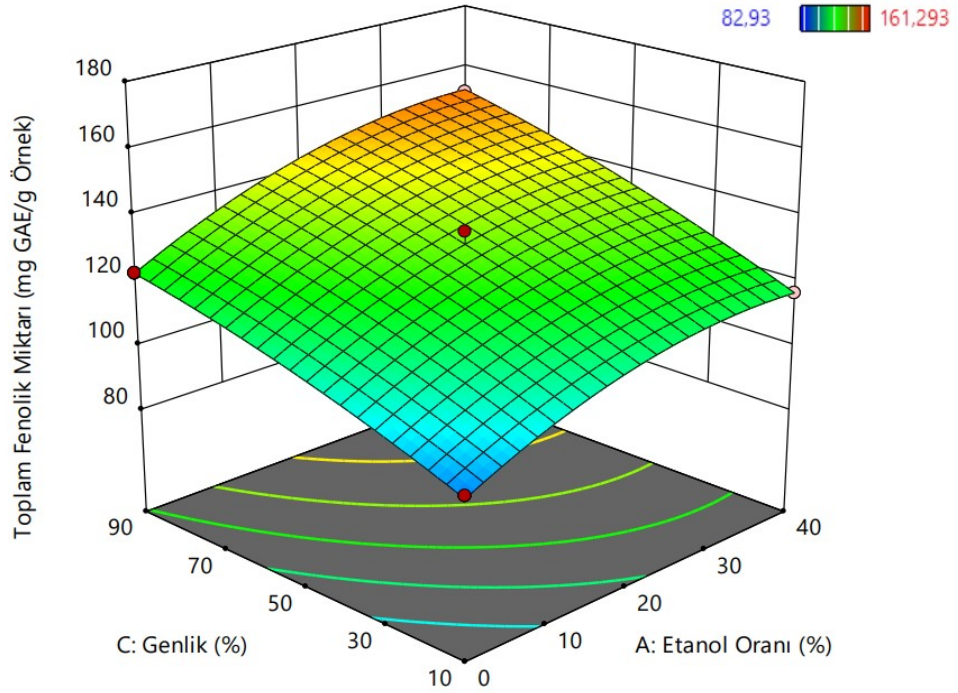
$$\begin{aligned} \text{Toplam Antioksidan Aktivite (mmol TE/gÖrnek)} = & 53,82397 - \\ & 0,127877X_1 - 0,186339X_2 + 0,373124X_3 + 0,034746X_1X_2 + \\ & 0,002573X_1X_3 - 0,003515X_2X_3 - 0,019902X_1^2 + 0,013756X_2^2 - \\ & 0,000675X_3^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

Design-Expert programı kullanılarak model denklemlerinden hesaplanan verimler 3-D grafik olarak çizilmiştir. Çizilen 3-D grafikler Şekil 6.13-18 arasında gösterilmiştir.

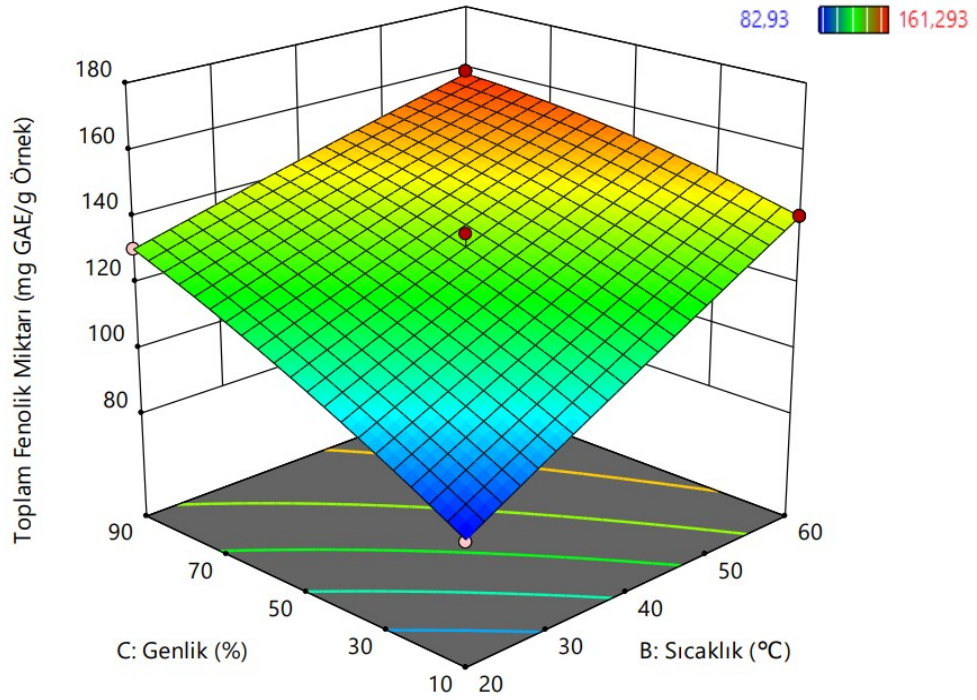
Nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda toplam fenolik bileşik miktarı referans alındığı durum için 3-D yanıt yüzey grafikleri incelendiğinde; ekstraksiyon verimini en çok sıcaklık bağımsız değişkeni faktörünün ve onun ardından genlik ve etanol konsantrasyonu faktörlerinin etkilediği görülmüştür (Şekil 6.13-15). Sıcaklık ve ultrases genliği ekstraksiyon verimini lineer olarak etkilerken etanol konsantrasyonu lineer ve kuadratik olarak etkilemiştir.



Şekil 6.13: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, ultrases genliği: % 50



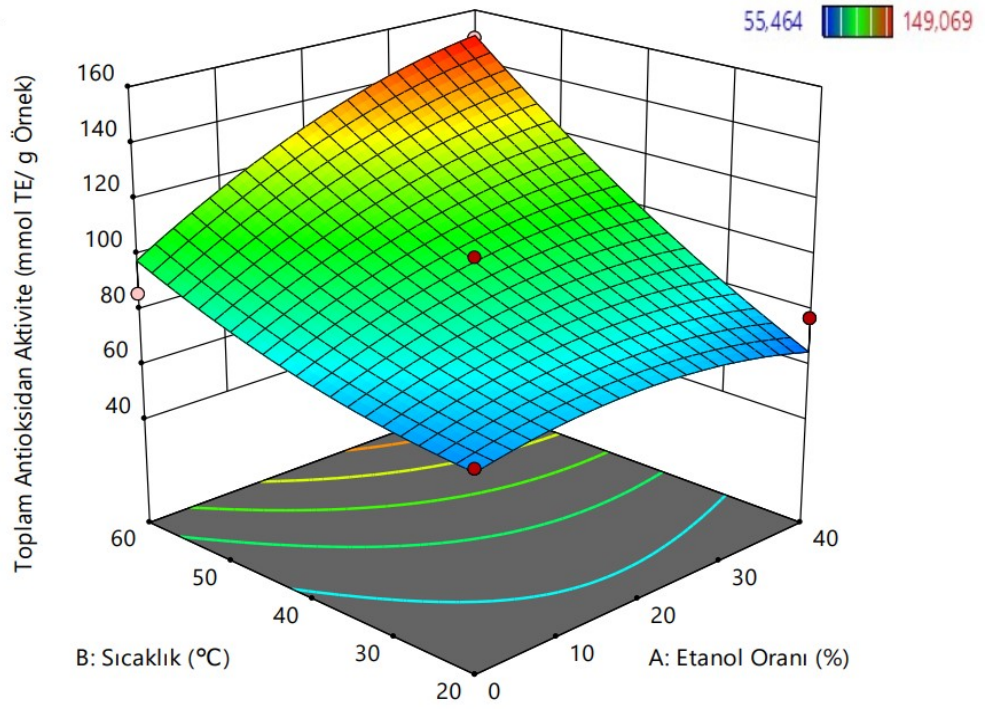
Şekil 6.14: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C



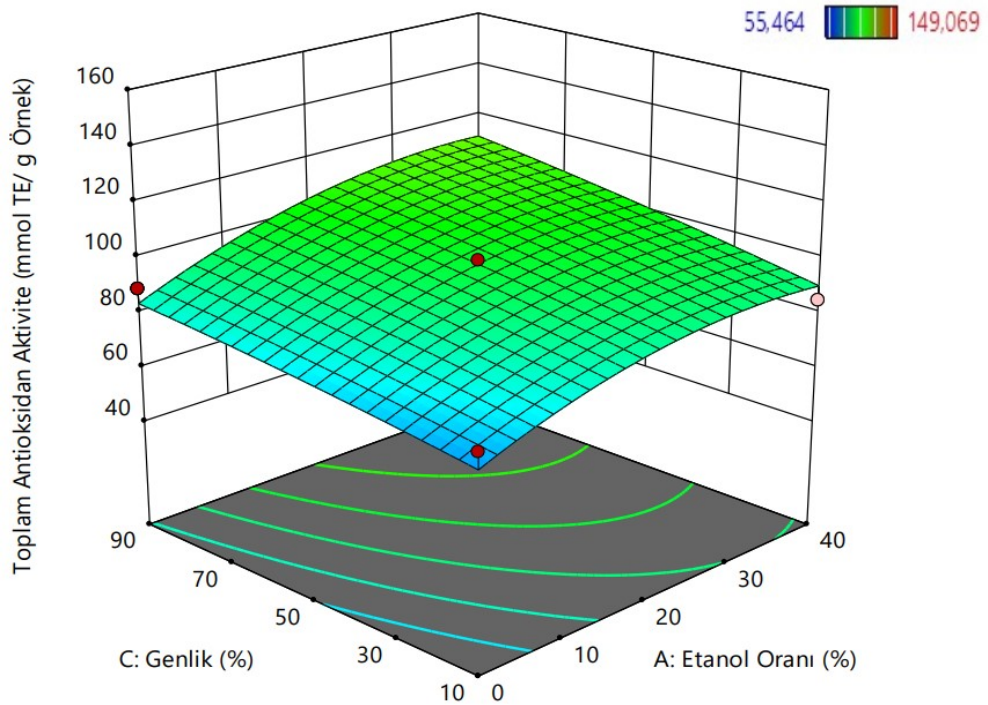
Şekil 6.15: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20

Etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.13'teki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; genlik % 50'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve sıcaklığın toplam fenolik miktarı üzerine ayrı ayrı ve birlikte etkileri pozitiftir. Etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.14'teki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; sıcaklık 40 °C'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitiftir. Sıcaklık ve genlik faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.15'teki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; etanol konsantrasyonu % 40'a sabitlendiğinde sıcaklığın ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine ayrı ayrı ve birlikte etkileri pozitiftir. Yanıt yüzey grafiklerine göre; toplam fenolik miktarı üzerine en belirgin şekilde sıcaklığın etkisi gözlenmiştir. Etanol konsantrasyonunun ise toplam fenolik miktarı üzerine pozitif etkisi azalarak artmaktadır.

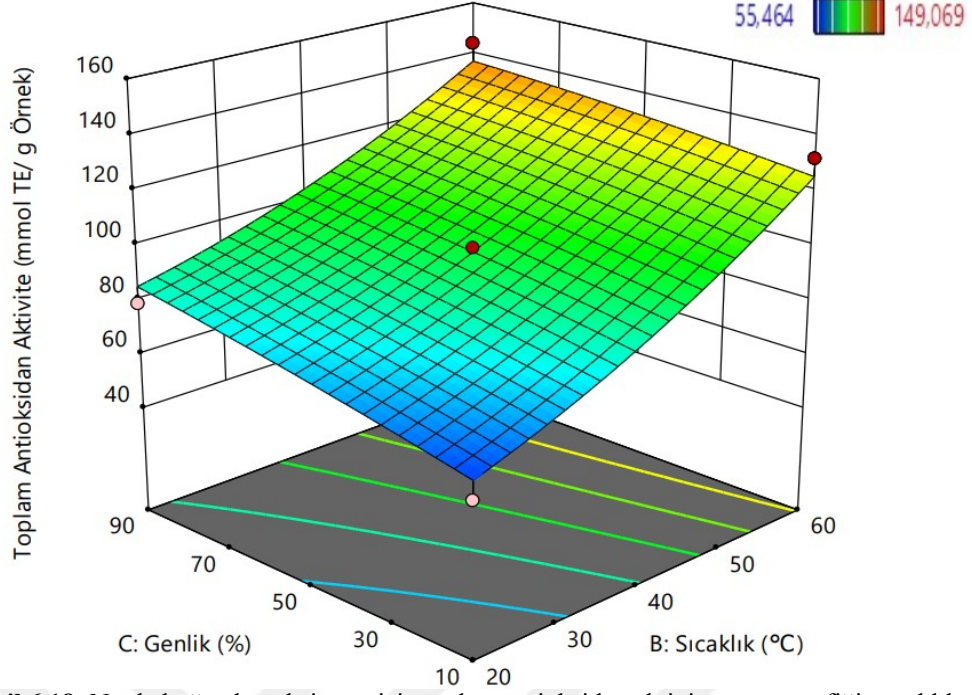
Nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda toplam antioksidan aktivite referans alındığı durum için 3-D yanıt yüzey grafikleri incelendiğinde; ekstraksiyon verimini en çok sıcaklık bağımsız değişkeni onun ardından etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkilediği görülmüştür (Şekil 6.16-18). Etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörleri toplam antioksidan değerini lineer olarak etkilemiştir.



Şekil 6.16: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcak faktörlerinin etkisi, genlik: % 50



Şekil 6.17: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C



Şekil 6.18: Nar kabuğu ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20

Etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri Şekil 6.16'daki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; genlik % 50'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve sıcaklığın toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri pozitifdir. Etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri Şekil 6.17'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; sıcaklık 40 °C'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve genliğin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri pozitifdir ancak çok fazla belirgin değildir. Sıcaklık ve genlik faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.18'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; etanol konsantrasyonu % 40'a sabitlendiğinde sıcaklığın ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitifdir, sıcaklığın etkisi genliğin etkisine göre daha belirgindir. Yanıt yüzey grafiklerine göre; toplam antioksidan aktivite üzerine en belirgin şekilde sıcaklığın etkisi gözlenmiştir.

Nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda maksimum toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite için Box-Behnken tasarım modeli ile hesaplanan optimum koşul değerleri için bulunan 9 çözümden istenebilirlik değeri en yüksek olan optimum koşul değerleri; etanol konsantrasyonu % 30,1, sıcaklık 55,8 °C ve genlik % 65,5 olarak hesaplanmıştır. Optimum koşulda tahmini toplam fenolik miktarı 157,9 (mg GAE/gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 136,54 (mmol

TE/gÖrnek) bulunmuştur. Optimum koşulda deneysel toplam fenolik miktarı 157,92 (mg GAE/gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 136,53 (mmol TE/gÖrnek) bulunmuştur. Optimum koşul ve bu koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı, toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9: Nar kabuğundan fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonu için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşul ve bu optimum koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı ile toplam antioksidan aktivite değerleri

Optimum Etanol konsantrasyonu (%)	30,1
Optimum Sıcaklık (°C)	55,8
Optimum Ultrases Genliği (%)	65,5
Optimum Koşulda Deneysel Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)	157,92
Optimum Koşulda Tahmini Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)	136,53
Optimum Koşulda Deneysel Toplam Antioksidan Aktivite Değeri (mmolTE/gÖrnek)	157,9
Optimum Koşulda Tahmini Toplam Antioksidan Aktivite Değeri (mmolTE/gÖrnek)	136,54

6.2.2 Siyah Havuç Posası Ekstraksiyonunun Modellenmesi

Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri referans alınarak Box-Behnken Tasarım modeli ve deneysel-tahmini yanıtlar Tablo 6.10'da yer almaktadır. Deneysel yanıtların ve tahmini yanıtların aralarındaki farkın az olması modelin siyah havuç posası ultrases destekli ekstraksiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.10: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için Box-Behnken Tasarım modeline göre bağımsız değişkenler ve yanıtların deneysel-tahmini değerleri

DENEY NO	Bağımsız Değişkenler						Deneysel ve Tahmini Yanıtlar			
	Gerçek değerler			Kodlanmış değerler			Toplam Fenolik Miktarı (mg GAE/g Örnek)		Toplam Antioksidan Aktivite (mmol TE/g Örnek)	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Deneysel Değer	Tahmini Değer	Deneysel Değer	Tahmini Değer
	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sıcaklık (°C)	Genlik (%)				
1	0	20	50	-1	-1	0	12,361	11,703	3,218	2,819
2	40	20	50	1	-1	0	15,634	15,807	3,868	3,813
3	0	60	50	-1	1	0	17,070	16,897	6,424	6,479
4	40	60	50	1	1	0	21,134	21,792	8,417	8,816
5	0	40	10	-1	0	-1	12,603	12,772	3,488	4,011
6	40	40	10	1	0	-1	18,416	17,753	5,745	5,925
7	0	40	90	-1	0	1	14,961	15,624	6,585	6,406
8	40	40	90	1	0	1	19,810	19,641	8,346	7,823
9	20	20	10	0	-1	-1	11,662	12,151	2,487	2,363
10	20	60	10	0	1	-1	19,390	19,395	8,154	7,576
11	20	20	90	0	-1	1	16,180	16,175	4,812	5,390
12	20	60	90	0	1	1	20,600	20,111	8,716	8,840
13	20	40	50	0	0	0	17,731	17,681	4,412	4,574
14	20	40	50	0	0	0	17,700	17,681	4,651	4,574
15	20	40	50	0	0	0	17,611	17,681	4,660	4,574

Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değeri yanıtlarının optimizasyonu için en uygun model olarak kuadratik model bulunmuştur.

Varyans analizi sonucunda elde edilen F-değeri, p-değeri, uyum eksikliği gibi istatistiksel veriler ve koşulların ekstraksiyon verimindeki etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı bilgileri toplam fenolik miktarı için Tablo 6.11’de ve toplam antioksidan aktivite değeri için Tablo 6.12’de verilmiştir.

Tablo 6.11: Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam fenolik bileşik yanıtı için model analiz.

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	120,46	9	13,38	28,50	0,0009*
A-Etanol	40,50	1	40,50	86,24	0,0002*
B-Sıcaklık	62,48	1	62,48	133,06	<0,0001*
C-Genlik	11,23	1	11,23	23,92	0,0045*
AB	0,1564	1	0,1564	0,3331	0,5888
AC	0,2323	1	0,2323	0,4948	0,5132
BC	2,74	1	2,74	5,83	0,0606
A ²	2,49	1	2,49	5,30	0,0696
B ²	0,3553	1	0,3553	0,7567	0,4241
C ²	0,6281	1	0,6281	1,34	0,2997
Artık	2,35	5	0,4696		
Uyum eksikliği	2,34	3	0,7800	201,01	0,0050
Net hata	0,0078	2	0,0039		
Genel toplam	122,81	14			

$$R^2=0,9809, *p < 0,05$$

Tablo 6.11’deki sonuçlara bakıldığında, ekstraksiyon koşul faktörleriyle toplam fenolik miktarı arasında iyi bir kuadratik ilişki olduğu ve regresyon katsayısı olduğu görülmektedir ($R^2 = 0,9809$). Yüksek F-değeri ile düşük p-değeri anlamlı değerleri işaret etmektedir. Modelin F-değerinin 28,5 olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model p-değerinin 0,05’ten küçük olması da modelin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. $p < 0,05$ olan A, B, C değerleri ekstraksiyon verimi için istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptirler. A², B², C², AB, AC ve BC değerleri için $p > 0,05$ olması nedeniyle istatistiki olarak anlamlı değildirler. Bu durumda, toplam antioksidan aktivite referans alındığında etanol konsantrasyonu, sıcaklık ve genlik yani belirlenen bağımsız koşullar ekstraksiyon verimini sadece lineer olarak belirgin düzeyde etkilemiştir.

Tablo 6.12: Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam antioksidan aktivite yanıtı için model analizi

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	58,34	9	6,48	19,34	0,0023*
A-Etanol	5,55	1	5,55	16,55	0,0097*
B-Sıcaklık	37,52	1	37,52	111,95	0,0001*
C-Genlik	9,21	1	9,21	27,49	0,0033*
AB	0,4509	1	0,4509	1,35	0,2985
AC	0,0615	1	0,0615	0,1835	0,6862
BC	0,7770	1	0,7770	2,32	0,1883
A ²	0,7580	1	0,7580	2,26	0,1930
B ²	0,7622	1	0,7622	2,27	0,1919
C ²	3,79	1	3,79	11,32	0,0200*
Artık	1,68	5	0,3352		
Uyum eksikliği	1,64	3	0,5454	27,57	0,0352*
Net hata	0,0396	2	0,0198		
Genel toplam	60,02	14			

$R^2=0,9721$, * $p < 0,05$

Tablo 6.12'deki sonuçlara bakıldığında ekstraksiyon koşul faktörleriyle toplam antioksidan aktivite arasında iyi bir kuadratik ilişki olduğu görülmektedir ($R^2=0,9721$). Yüksek F-değeri ile düşük p-değeri anlamlı değerleri işaret etmektedir. Modelin F-değerinin 19,34 olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model p-değerinin 0,05'ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. $p < 0,05$ olan A, B, C ve C² değerleri ekstraksiyon verimi için istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahiptirler. AB, AC, BC, A² ve B² değerlerinin $p > 0,05$ olması nedeniyle istatistiki olarak anlamlı değildir. Bu durumda, toplam antioksidan aktivite referans alındığında etanol konsantrasyonu, sıcaklık, genlik ve genliğin karesi ekstraksiyon verimini belirgin olarak etkilemiştir.

Siyah havuç posası ekstraksiyonunun toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite yanıtlarının referans alındıkları durumlarda varyans analizi için seçilen kuadratik modele göre, ekstraksiyon verimini etkileyen bağımsız faktörlerin katsayılarıyla model denklemleri yazılabilir. Böylece denklemlerden tahmini yanıt değerlerinin hesaplaması yapılabilir. Katsayılar toplam fenolik miktarının referans alındığı durum için ve toplam antioksidan aktivitenin referans alındığı durum için Tablo 6.13'te verilmiştir.

Tablo 6.13: Kuadratik model denklem katsayıları

Bağımsız Değişkenler	Katsayılar	Toplam Fenolik Miktarı	Toplam Antioksidan Aktivite
	X_0	+3,68103	+1,33757
<i>Etanol konsantrasyonu</i>	X_1	+0,189852	-0,029502
<i>Sıcaklık</i>	X_2	+0,243573	+0,028180
<i>Genlik</i>	X_3	+0,102779	-0,011383
<i>Etanol konsantrasyonu*Sıcaklık</i>	$X_{1,2}$	+0,000494	+0,000839
<i>Etanol konsantrasyonu*Genlik</i>	$X_{1,3}$	-0,000301	-0,000155
<i>Sıcaklık*Genlik</i>	$X_{2,3}$	-0,001034	-0,000551
<i>Etanol konsantrasyonu²</i>	$X_{1,1}$	-0,002052	+0,001133
<i>Sıcaklık²</i>	$X_{2,2}$	-0,000776	+0,001136
<i>Genlik²</i>	$X_{3,3}$	-0,000258	+0,000633

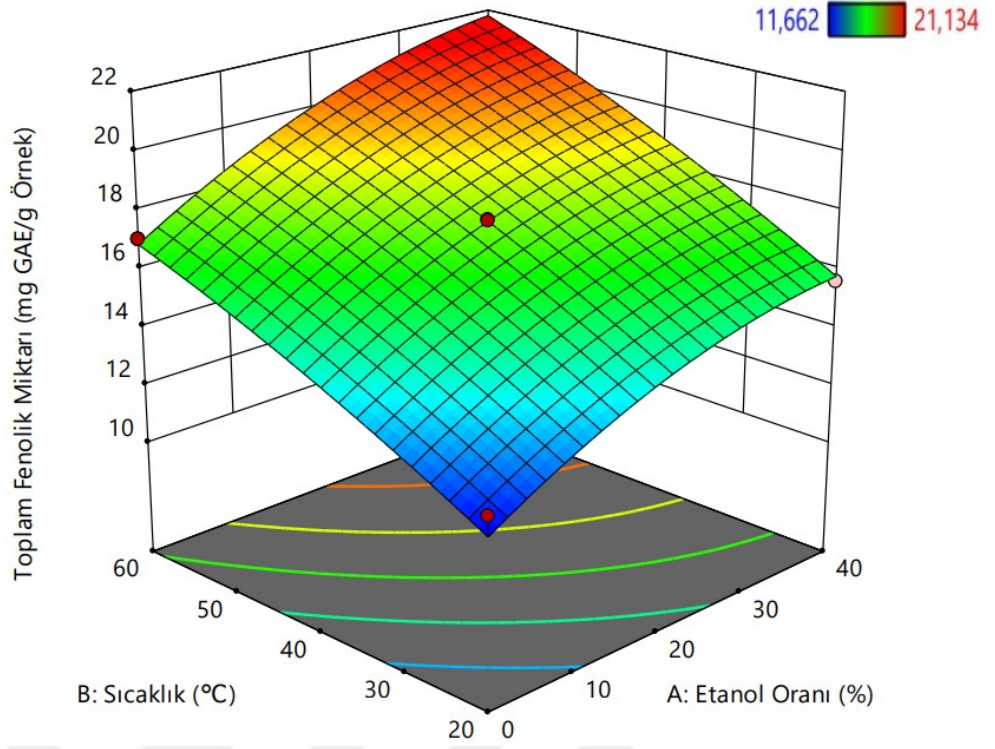
Buna göre; tahmini toplam fenolik miktarı değeri Eşitlik 6.3'e ve toplam antioksidan aktivite değeri Eşitlik 6.4'e göre hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \text{Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)} = & 3,68103 + \\ & 0,18952X_1 + 0,243573X_2 + 0,102779X_3 + 0,000494X_1X_2 - \\ & 0,000301X_1X_3 - 0,001034X_2X_3 - 0,002052X_1^2 - 0,000776X_2^2 - \\ & 0,000258X_3^2 \end{aligned} \quad (6.3)$$

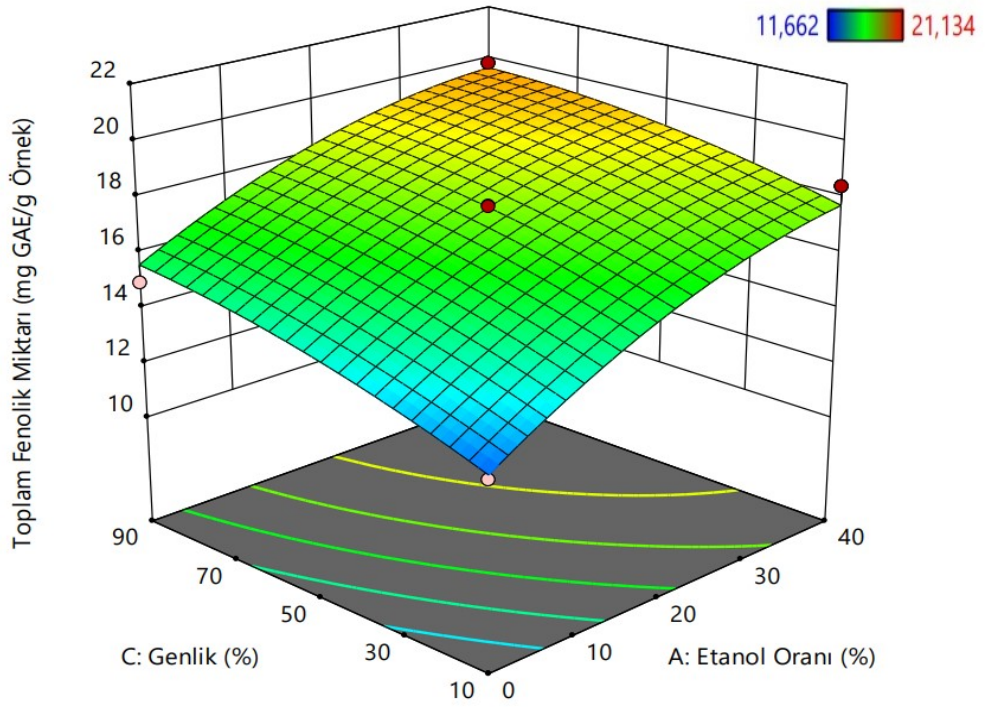
$$\begin{aligned} \text{Toplam Antioksidan Aktivite (mmol TE/gÖrnek)} = & 1,3357 - \\ & 0,029502X_1 + 0,028180X_2 - 0,011383X_3 + 0,00089X_1X_2 - \\ & 0,000155X_1X_3 - 0,000551X_2X_3 + 0,001133X_1^2 + 0,001136X_2^2 + \\ & 0,000633X_3^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Design-Expert programı kullanılarak model denklemlerinden hesaplanan verimler 3-D grafik olarak çizilmiştir. Çizilen 3-D grafikler Şekil 6.19-24 arasında verilmiştir.

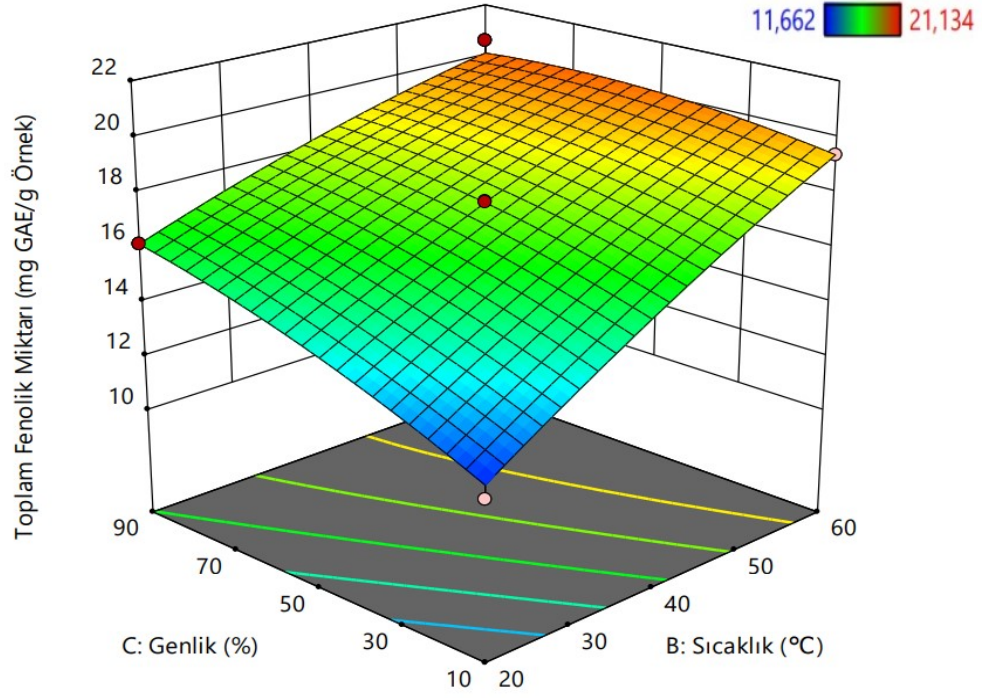
Siyah havuç posasının ultrases destekli ekstraksiyonunda toplam fenolik bileşik miktarı referans alındığı durum için 3-D yanıt yüzey grafiklerinde ekstraksiyon verimini en çok sıcaklık bağımsız değişkeni onun ardından etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkilediği görülmektedir (Şekil 6.19-21). Etanol konsantrasyonu, sıcaklık ve genlik faktörleri toplam fenolik miktarını lineer olarak etkilemiştir.



Şekil 6.19: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, genlik: % 50



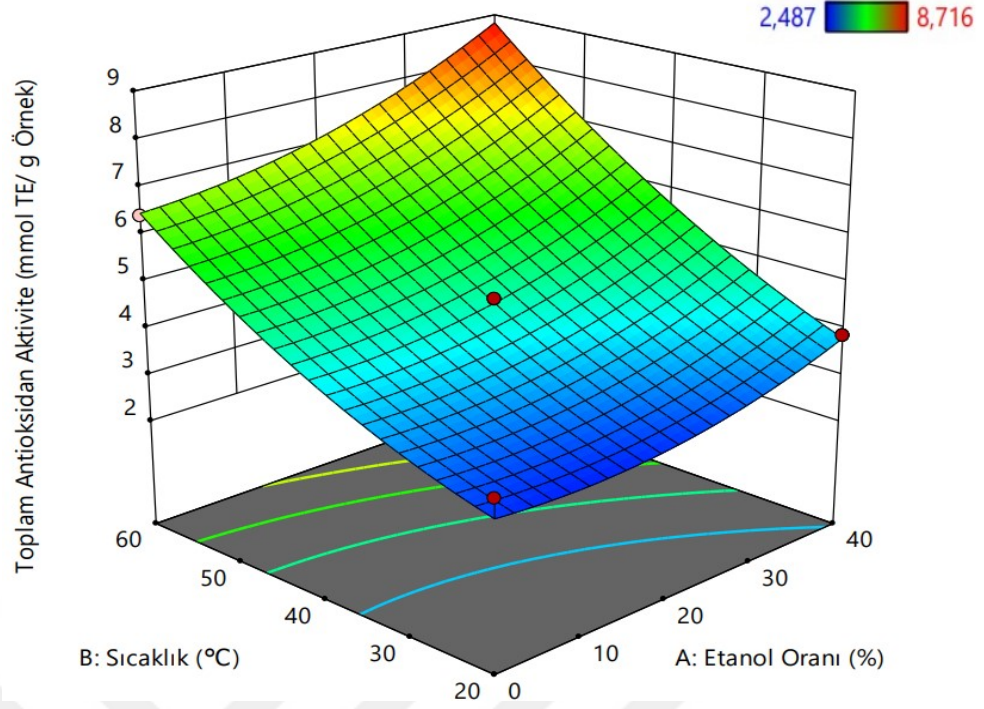
Şekil 6.20: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C



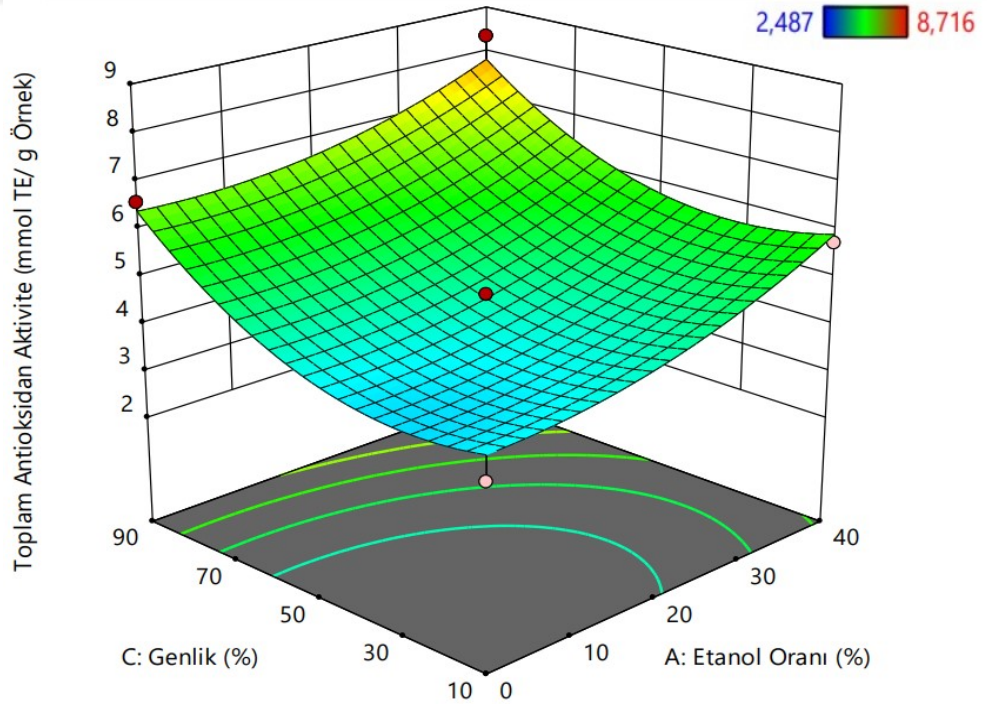
Şekil 6.21: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam fenolik miktarı yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20

Etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.19'daki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; genlik % 50'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve sıcaklığın toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitifdir. Etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.20'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; sıcaklık 40 °C'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitifdir. Sıcaklık ve genlik faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri Şekil 6.21'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; etanol konsantrasyonu % 40'a sabitlendiğinde sıcaklığın ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitifdir. Yanıt yüzey grafiklerine göre; toplam fenolik miktarı üzerine en belirgin şekilde sıcaklığın etkisi gözlenmiştir. Etanol konsantrasyonunun ise toplam fenolik miktarı üzerine pozitif etkisi nar kabuğu örneğindeki duruma benzer olarak azalarak artmaktadır.

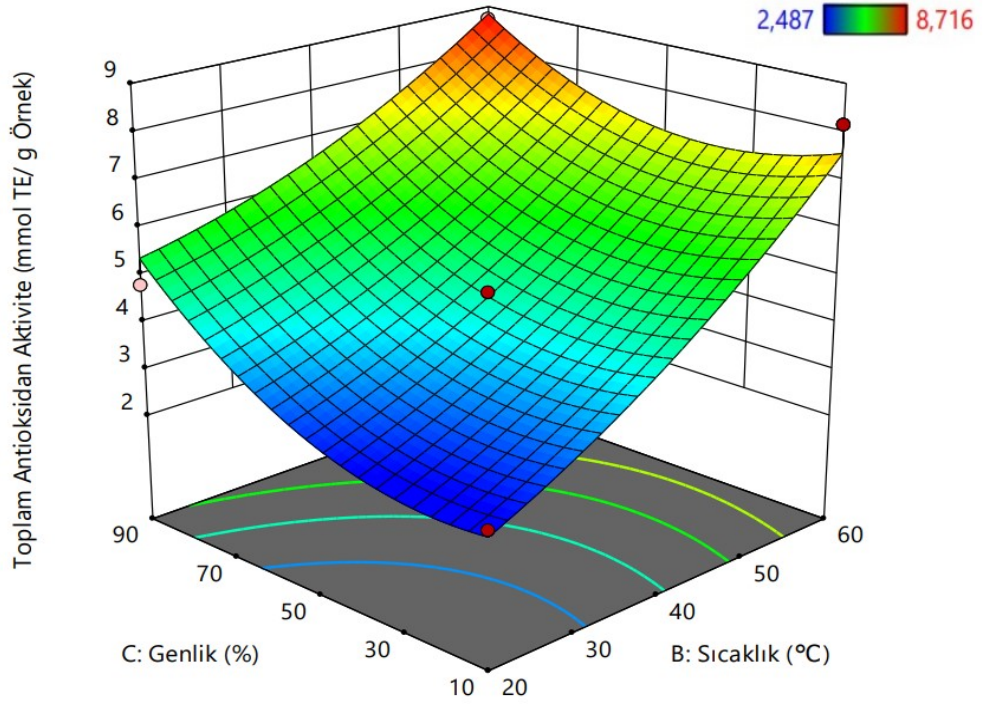
Siyah havuç posasının ultrases destekli ekstraksiyonunda toplam antioksidan aktivite referans alındığı durum için 3-D yanıt yüzey grafiklerinde ekstraksiyon verimini en çok sıcaklık bağımsız değişkeni onun ardından genlik ve etanol konsantrasyonu faktörlerinin etkilediği görülmektedir (Şekil 6.22-24).



Şekil 6.22: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin etkisi, genlik: % 50



Şekil 6.23: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin etkisi, sıcaklık: 40 °C



Şekil 6.24: Siyah havuç posası ekstraksiyonu için toplam antioksidan aktivite yüzey grafiği; sıcaklık ve genlik faktörlerinin etkisi, etanol konsantrasyonu: % 20

Etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri Şekil 6.22'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; genlik % 50'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve sıcaklığın toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri pozitifdir. Etanol konsantrasyonu ve genlik faktörlerinin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri Şekil 6.23'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; sıcaklık 40 °C'ye sabitlendiğinde etanol konsantrasyonunun ve genliğin toplam fenolik miktarı üzerine etkileri pozitifdir. Sıcaklık ve genlik faktörlerinin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri Şekil 6.24'deki yüzey grafiğinde gösterilmiştir. Grafiğe göre; etanol konsantrasyonu % 40'a sabitlendiğinde sıcaklığın ve genliğin toplam antioksidan aktivite üzerine etkileri pozitifdir. Yanıt yüzey grafiklerine göre; toplam antioksidan aktivite üzerine en belirgin şekilde sıcaklığın etkisi gözlenmiştir.

Siyah havuç posasının ultrases destekli ekstraksiyonunda maksimum toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerleri için Box-Behnken dizayn modeli ile hesaplanan optimum koşul değerleri için bulunan 10 çözümden istenebilirlik değeri en yüksek olan optimum koşul değeri; etanol konsantrasyonu %

31,2, sıcaklık 54,8 °C ve genlik % 68,5 olarak bulunmuştur. Optimum koşulda tahmini toplam fenolik miktarı 20,81 (mg GAE/ gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 7,71 (mmol TE/ gÖrnek) bulunmuştur. Optimum koşulda deneysel toplam fenolik miktarı 20,84 (mg GAE/ gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 7,64 (mmol TE/ gÖrnek) bulunmuştur. Optimum koşul ve bu koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı, toplam antioksidan aktivite değerleri Tablo 6.14'te gösterilmiştir.

Tablo 6.14: Siyah havuç posasından fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyonu için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen optimum koşul ve bu optimum koşuldaki deneysel ve tahmini toplam fenolik miktarı ile toplam antioksidan aktivite değerleri

Optimum Etanol konsantrasyonu (%)	31,2
Optimum Sıcaklık (°C)	54,8
Optimum Ultrases Genliği (%)	68,5
Optimum Koşulda Deneysel Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)	20,84
Optimum Koşulda Tahmini Toplam Fenolik Miktarı (mgGAE/gÖrnek)	20,81
Optimum Koşulda Deneysel Toplam Antioksidan Aktivite Değeri (mmolTE/gÖrnek)	7,64
Optimum Koşulda Tahmini Toplam Antioksidan Aktivite Değeri (mmolTE/gÖrnek)	7,71

Ghafoor ve diğ. (2009) üzüm çekirdeğinden ultrases destekli ekstraksiyon ile antosiyanin ve fenolik geri kazanımı ve optimizasyonu ile ilgili yürüttükleri çalışmada, etanol konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine pozitif etkili olduklarını belirtmişlerdir. Virot ve diğ. (2010) elma posasından ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik geri kazanımı ve optimizasyonu ile ilgili yürüttükleri çalışmada, sıcaklık ve ultrases gücü faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine pozitif etkilerini bildirmişlerdir. Sıcaklığın etkisi ultrases gücünün etkisine göre daha belirgin olduğu çalışmada belirtilmiştir. Tabaraki ve diğ. (2012) nar kabuğundan ultrases destekli ekstraksiyon ile antosiyanin ve fenolik geri kazanımı ve optimizasyonu ile ilgili yürüttükleri çalışmada, sıcaklık ve etanol konsantrasyonu faktörlerinin toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine pozitif etkili olduğunu ancak sıcaklığın toplam fenolik miktarı üzerine etkisinin etanol konsantrasyonu kadar belirgin olmadığı belirtmişlerdir. D'Alessandro ve diğ. (2014) aronya meyvesinin suyu sıkıldıktan sonraki artıklarından fenolik geri kazanımı ve optimizasyonu ile ilgili yürüttükleri çalışmada, etanol konsantrasyonu, sıcaklık ve ultrases gücü faktörlerinin toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite üzerine pozitif etkili olduğu görülmektedir. Toplam fenolik miktarı değeri üzerine sırasıyla en çok pozitif etki sıcaklığa, sonra etanol konsantrasyonuna ve son olarak ultrases gücüne ait olarak bulunurken toplam antioksidan aktivite değeri üzerine

sırasıyla en çok pozitif etki etanol konsantrasyonuna, sonra sıcaklığa ve son olarak ultrases gücüne ait olarak bulunmuştur. Espeda-Bellido ve diğ. (2017) karadut posasından ultrases destekli ekstraksiyon ile antosiyanin ve fenolik geri kazanımı ve optimizasyonu ile ilgili yürüttükleri çalışmada, sıcaklık ve ultrases genliği faktörlerinin toplam fenolik miktarı üzerine pozitif etkilerini bildirmişlerdir. Sıcaklığın etkisinin oldukça belirgin, ultrases genliğinin etkisinin ise çok fazla belirgin olmadığı çalışmada görülmektedir.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada nar kabuğu ve siyah havuç posası gibi meyve-sebze suyu üretimi yapan işletmelerinin artıklarından fenolik gibi değerli bileşiklerin yeşil teknoloji yöntemle geri kazanımı hedeflenmiştir. Bu doğrultuda Döhler Natural Food and Beverage Ingredients, Karaman fabrikasından temin edilen nar kabuğu ve siyah havuç posasından çözücü olarak etanol-su karışımı kullanılarak ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle ekstraksiyon çalışması yürütülmüştür.

Ekstraksiyon verimi toplam fenolik madde miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerine göre yorumlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi toplam fenolik madde miktarı ve toplam antioksidan aktivite sonuçlarına göre ikinci-derece kinetik model ile ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi ve yanıt yüzey modeli Box-Behnken dizayn ile optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kinetik modelleme çalışmalarında nar kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda etanol konsantrasyonu (% 0, 20 ve 40), sıcaklık (20, 40 ve 60 °C) ve ultrases genliği (% 10, 50 ve 90) faktörlerinin etkileri araştırılmıştır. Siyah havuç posasının ultrases destekli ekstraksiyonunda etanol konsantrasyonu (% 20 ve 40), sıcaklık (20 ve 40 °C) ve ultrases genliği (% 50 ve 90) faktörlerinin etkileri araştırılmıştır. İkinci derece kinetik model değerlerine göre etkisi en belirgin ekstraksiyon faktörü sıcaklıktır. Nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinden toplam fenolik miktarı ve toplam antioksidan aktivite değerlerinin maksimum geri kazanımları etanol konsantrasyonu % 40 ve genlik % 50 değerlerinde sabitken çalışmada kullanılan en yüksek sıcaklıklarda bulunmuştur.

Box-Behnken Tasarım modeli ile optimizasyon çalışmalarında bağımsız değişkenler X_1 : Etanol konsantrasyonu (% 0, 20 ve 40), X_2 : Ekstraksiyon Sıcaklığı (20, 40 ve 60 °C) ve X_3 : Ultrases Genliği (% 10, 50 ve 90) değer aralıklarında seçilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi ile ekstraksiyon faktörlerinin etkisinin araştırılması sonucunda kinetik modelde olduğu gibi etkisi en belirgin ekstraksiyon faktörü sıcaklık olarak bulunmuştur.

Optimizasyon çalışmalarının sonunda belirlenen koşul değerleri aralığında nar kabuğundan maksimum fenolik ekstraksiyonu için optimum koşul değerleri; etanol konsantrasyonu % 30,1, sıcaklık 55,8 °C ve genlik % 65,5 olarak bulunmuştur. Optimum koşulda tahmini toplam fenolik miktarı 157,9 mg GAE/ gÖrnek ve toplam antioksidan aktivite 136,54 mmol TE/gÖrnek bulunmuştur. Optimum koşulda deneysel toplam fenolik miktarı 157,92 (mg GAE/ gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 136,53 (mmol TE/ gÖrnek) bulunmuştur.

Optimizasyon çalışmalarının sonunda belirlenen koşul değerleri aralığında siyah havuç posasından maksimum fenolik ekstraksiyonu için optimum koşul değerleri; etanol konsantrasyonu % 31,2, sıcaklık 54,8 °C ve genlik % 68,5 olarak bulunmuştur. Optimum koşulda tahmini toplam fenolik miktarı 20,81 (mg GAE/ gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 7,71 (mmol TE/ gÖrnek) bulunmuştur. Optimum koşulda deneysel toplam fenolik miktarı 20,84 (mg GAE/ gÖrnek) ve toplam antioksidan aktivite 7,64 (mmol TE/ gÖrnek) bulunmuştur.

Yapılan çalışmada ultrases destekli ekstraksiyon yönteminde çözücü olarak etanol-su karışımının kullanılması ve fabrika artıklarından değerli bileşik olan fenolik geri kazanımının gerçekleşmesiyle yeşil teknoloji prensipleri karşılanmıştır. Nar kabuğu ve siyah havuç posası örneklerinden elde edilen ekstraktlar doğal antioksidan olarak gıdalarda kullanılan antioksidanların hammaddesi olarak kullanılabilir.

8. KAYNAKLAR

Acar, J., Gökmen, V., “Fenolik Bileşikler ve Doğal Renk Maddeleri”, “ed (İlbilge Saldamlı)”, *Gıda Kimyası*, 3.Baskı, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 463-496, (2007).

Agcam, E., & Akyıldız, A., “Effects of different solvents and acid concentrations on extraction of anthocyanins from black carrot pomace”, *GIDA-Journal of Food*, 40(3), 149-156, (2015).

Aybastier, Ö., Işık, E., Şahin, S., & Demir, C., “Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Antioxidant Compounds from Blackberry Leaves Using Response Surface Methodology”, *Industrial Crops and Products*, 44, 558-565, (2013).

Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S., “Phenolic Compounds in Plants and Agri-Industrial By-Products: Antioxidant Activity, Occurrence, and Potential Uses”, *Food Chemistry*, 99(1), 191-203, (2006).

Baş, D., & Boyacı, I. H., “Modeling and optimization I: Usability of Response Surface Methodology”, *Journal of Food Engineering*, 78(3), 836-845, (2007).

Bermúdez-Aguirre, D., Barbosa-Cánovas, G. V., “Power Ultrasound”, “eds (H. Q. Zhang, G. V. Barbosa-Cánovas, V. M. Balasubramaniam, C. P. Dunne, D. F. Farkas, and J. T. C. Yuan), *Nonthermal Processing Technologies for Food*, Blackwell Publishing, 621-625, (2011).

Bicking, M., K., L.,” Extraction: Analytical Extractions”, *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, ACCTA Inc., Woodbury, MN, USA, 1371-1382, (2000).

Bostyn, S., Destandau, E., Charpentier, J. P., Serrano, V., Seigneuret, J. M., & Breton, C., “Optimization and Kinetic Modelling of Robinetin and Dihydro-robinetin Extraction from *Robinia Pseudoacacia* Wood”, *Industrial Crops and Products*, 126, 22-30, (2018).

Box, G. E., Wilson, K. B., “On the Experimental Attainment of Optimum Conditions”, *In Breakthroughs in Statistics* (pp. 270-310), Springer, New York, NY, (1992).

Buldini, P. L., Ricci, L., & Sharma, J. L., “Recent Applications of Sample Preparation Techniques in Food Analysis”, *Journal of Chromatography A*, 975(1), 47-70, (2002).

Büyüktuncel, E., “Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I.”, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 209-242, (2012).

Carrera, C., Ruiz-Rodríguez, A., Palma, M., & Barroso, C. G., “Ultrasound Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Grapes”, *Analytica Chimica Acta*, 732, 100-104, (2012).

Chan, C. H., Yusoff, R., & Ngoh, G. C., "Modeling and Kinetics Study of Conventional and Assisted Batch Solvent Extraction", *Chemical Engineering Research and Design*, 92(6), 1169-1186, (2014).

Cheeke J. D. N., "Ultrasonics An Overview", "ed (Boca Raton), *Fundamentals And Applications Of Ultrasonic Waves*, 2. Bask1, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 1-11, (2002).

Chemat, F., & Khan, M. K., "Applications of Ultrasound in Food Technology: Processing, Preservation and Extraction", *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835, (2011).

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., & Abert-Vian, M., "Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products: Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications", A Review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 540-560, (2017).

Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G., "Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles", *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 8615-8627, (2012).

Chen, M., Zhao, Y., & Yu, S., "Optimisation of Ultrasonic-Assisted Extraction of Phenolic Compounds, Antioxidants, and Anthocyanins From Sugar Beet Molasses", *Food chemistry*, 172, 543-550, (2015).

Cheok, C. Y., Chin, N. L., Yusof, Y. A., Talib, R. A., & Law, C. L., "Optimization of Total Monomeric Anthocyanin (TMA) and Total Phenolic Content (TPC) Extractions from Mangosteen (*Garcinia Mangostana* Linn.) Hull Using Ultrasonic Treatments", *Industrial Crops and Products*, 50, 1-7, (2013).

Conte, R., Gullich, L. M., Bilibio, D., Zanella, O., Bender, J. P., Carniel, N., & Priamo, W. L., "Pressurized Liquid Extraction and Chemical Characterization of Safflower Oil: A Comparison Between Methods", *Food Chemistry*, 213, 425-430, (2016).

D'Alessandro, L. G., Dimitrov, K., Vauchel, P., & Nikov, I., "Kinetics of Ultrasound Assisted Extraction of Anthocyanins from Aronia Melanocarpa (Black Chokeberry) Wastes", *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1818-1826, (2014).

Da Porto, C., & Natolino, A. "Extraction Kinetic Modelling of Total Polyphenols and Total Anthocyanins from Saffron Floral Bio-Residues: Comparison of Extraction Methods", *Food Chemistry*, 258, 137-143, (2018).

Das, A. B., Goud, V. V., & Das, C., "Extraction of Phenolic Compounds and Anthocyanin from Black and Purple Rice Bran (*Oryza Sativa* L.) Using Ultrasound: A Comparative Analysis and Phytochemical Profiling", *Industrial Crops and Products*, 95, 332-341, (2017).

De Castro, M. L., & Garcia-Ayuso, L., E., “Soxhlet Extraction of Solid Materials: An Outdated Technique with A Promising Innovative Future”, *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2), 1-10 (1998).

De Castro, M. L., & Priego-Capote, F., “Soxhlet extraction: Past and Present Panacea”, *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383-2389, (2010).

Demiray, E., Karatay, S. E., & Dönmez, G., “Evaluation of Pomegranate Peel in Ethanol Production by *Saccharomyces Cerevisiae* and *Pichia Stipitis*”, *Energy*, 159, 988-994, (2018).

Dolatowski, Z. J., Stadnik, J., & Stasiak, D., “Applications of Ultrasound in Food Technology”, *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 6(3), 88-99, (2007).

Dranca, F., & Oroian, M., “Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Total Monomeric Anthocyanin (TMA) and Total Phenolic Content (TPC) from Eggplant (*Solanum Melongena L.*) Peel”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 637-646, (2016).

Ersus-Bilek, S. E., Yılmaz, F. M., & Özkan, G., “The Effects of Industrial Production on Black Carrot Concentrate Quality and Encapsulation of Anthocyanins in Whey Protein Hydrogels”, *Food and Bioproducts Processing*, 102, 72-80, (2017).

Espada-Bellido, E., Ferreiro-González, M., Carrera, C., Palma, M., Barroso, C. G., & Barbero, G. F., “Optimization of the Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins and Total Phenolic Compounds in Mulberry (*Morus Nigra*) Pulp”, *Food Chemistry*, 219, 23-32, (2017).

Feng, H., Yang, Y., “Ultrasonic Processing”, “eds (H. Q. Zhang, G. V. Barbosa-Cánovas, V. M. Balasubramaniam, C. P. Dunne, D. F. Farkas, and J. T. C. Yuan)”, *Nonthermal Processing Technologies for Food*, Blackwell Publishing, 135-154, (2011).

Ghafoor, K., Choi, Y. H., Jeon, J. Y., & Jo, I. H., “Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds, Antioxidants, and Anthocyanins From Grape (*Vitis Vinifera*) Seeds”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(11), 4988-4994, (2009).

Golmohamadi, A., Möller, G., Powers, J., & Nindo, C., “Effect of Ultrasound Frequency on Antioxidant Activity, Total Phenolic and Anthocyanin Content of Red Raspberry Puree”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(5), 1316-1323, (2013).

Goula, A. M., “Ultrasound-Assisted Extraction of Pomegranate Seed Oil–Kinetic Modeling”, *Journal of Food Engineering*, 117(4), 492-498, (2013).

He, B., Zhang, L. L., Yue, X. Y., Liang, J., Jiang, J., Gao, X. L., & Yue, P. X., “Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds And Anthocyanins from Blueberry (*Vaccinium Ashei*) Wine Pomace”, *Food Chemistry*, 204, 70-76, (2016).

Hernández-Carranza, P., Ávila-Sosa, R., Guerrero-Beltrán, J. A., Navarro-Cruz, A. R., Corona-Jiménez, E., & Ochoa-Velasco, C. E., “Optimization of Antioxidant Compounds Extraction from Fruit By-Products: Apple Pomace, Orange and Banana Peel”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(1), 103-115, (2016).

Ho, Y. S., Harouna-Oumarou, H. A., Fauduet, H., & Porte, C., Kinetics and Model Building of Leaching of Water-Soluble Compounds of *Tilia sapwood*. *Separation and Purification Technology*, 45(3), 169-173, (2005).

Izadiyan, P., & Hemmateenejad, B., “Multi-Response Optimization of Factors Affecting Ultrasonic Assisted Extraction from Iranian Basil Using Central Composite Design”, *Food Chemistry*, 190, 864-870, (2016).

Jabbar, S., Abid, M., Wu, T., Hashim, M. M., Saeeduddin, M., Hu, B., Lei, S., Zeng, X., “Ultrasound-Assisted Extraction of Bioactive Compounds and Antioxidants from Carrot Pomace: A Response Surface Approach”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(6), 1878-1888, (2015).

Jambrak, A., R., Herceg, Z., “Application of Ultrasonics in Food Preservation and Processing”, “ed (Suvendu Bhattacharya), *Conventional and Advanced Food Processing Technologies*, 1. Edition, John Wiley & Sons Ltd., (2015).

Kaderides, K., Goula, A. M., & Adamopoulos, K. G., “A Process for Turning Pomegranate Peels into A Valuable Food Ingredient Using Ultrasound-Assisted Extraction and Encapsulation”, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 31, 204-215, (2015).

Kamali, H., Jalilvand, M. R., & Aminimoghadamfarouj, N., “Pressurized Fluid Extraction of Essential Oil From Lavandula Hybrida Using A Modified Supercritical Fluid Extractor and A Central Composite Design for Optimization”, *Journal Of Separation Science*, 35(12), 1479-1485, (2012).

Kamiloglu, S., Ozkan, G., Isik, H., Horoz, O., Van Camp, J., & Capanoglu, E., “Black Carrot Pomace as A Source of Polyphenols for Enhancing the Nutritional Value of Cake: An in Vitro Digestion Study with A Standardized Static Model”, *LWT-Food Science and Technology*, 77, 475-481, (2017).

Kazemi, M., Karim, R., Mirhosseini, H., & Hamid, A. A., “Optimization of Pulsed Ultrasound-Assisted Technique for Extraction of Phenolics From Pomegranate Peel of Malas Variety: Punicalagin and Hydroxybenzoic Acids”, *Food Chemistry*, 206, 156-166, (2016).

Khandare, V., Walia, S., Singh, M., & Kaur, C., “Black Carrot (*Daucus Carota ssp. Sativus*) Juice: Processing Effects on Antioxidant Composition and Color”, *Food and Bioproducts Processing*, 89(4), 482-486, (2011).

Kırıcı, N., “Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Tohumlarının Ham Yağ Ekstraksiyonunda Klasik Soxhlet Ekstraksiyonuna Alternatif Hızlı Bir Metodun Optimizasyonu: Ultrason Destekli Ekstraksiyon”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, (2010).

Koç, B., & Kaymak-Ertekin, F., “Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları”, *Gıda Dergisi*, 35(1), (2010).

Lazar, L., Talmaciu, A. I., Volf, I., & Popa, V. I., “Kinetic Modeling Of The Ultrasound-Assisted Extraction of Polyphenols from Picea Abies Bark”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 191-197, (2016).

Maran, J. P., Manikandan, S., Nivetha, C. V., & Dinesh, R., “Ultrasound Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Nephelium Lappaceum L. Fruit Peel Using Central Composite Face Centered Response Surface Design”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1145-S1157, (2017).

Mizgier, P., Kucharska, A. Z., Sokol-Letowska, A., Kolniak-Ostek, J., Kidon´, M., Fecka, I., “Characterization of Phenolic Compounds and Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of Red Cabbage and Purbse Carrot Extracts”, *Journal of Functional Foods*, 21, 133-146, (2016).

Mustafa, A., & Turner, C., “Pressurized Liquid Extraction as A Green Approach in Food and Herbal Plants Extraction: A Review”, *Analytica Chimica Acta*, 703(1), 8-18, (2011).

Myers, R.H, Montgomery, D.C., “Response Surface Methodology”, *Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY, (1995).

Okolie, C. L., Akanbi, T. O., Mason, B., Udenigwe, C. C., & Aryee, A. N., “Influence of Conventional and Recent Extraction Technologies on Physicochemical Properties of Bioactive Macromolecules from Natural Sources: A Review”, *Food Research International*, (2018).

Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G. G., & McHugh, T. H., Continuous and Pulsed Ultrasound-Assisted Extractions of Antioxidants from Pomegranate Peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 365-372, (2012).

Panja, P., “Green Extraction Methods of Food Polyphenols from Vegetable Materials”, *Current Opinion in Food Science*, (2017).

Patil, D. M., & Akamanchi, K. G., “Ultrasound-Assisted Rapid Extraction and Kinetic Modelling of Influential Factors: Extraction of Camptothecin from Nothapodytes Nimmoniana Plant”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 582-591, (2017).

Patricelli, A., Assogna, A., Casalaina, A., Emmi, E., & Sodini, G., “Fattori che Influenzano L'estrazione Dei Lipidi Da Semi Decorticati Di Girasole”, *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, (1979).

Pawliszyn, J., “Sample Preparation: Quo Vadis?” *Analytical Chemistry*, 75(11), 2543-2558, (2003).

Peleg, M., “An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves”, *Journal of Food Science*, 53(4), 1216-1217, (1988).

Picó, Y., Fernández, M., Ruiz, M. J., & Font, G., “Current Trends in Solid-Phase-Based Extraction Techniques for the Determination of Pesticides in Food and Environment”, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), 117-131, (2007).

Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., Le Bourvellec, C., Renard, C. M., & Chemat, F., “Lab and Pilot-Scale Ultrasound-Assisted Water Extraction of Polyphenols From Apple Pomace”, *Journal Of Food Engineering*, 111(1), 73-81, (2012).

Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., & Chemat, F., “Degradation During Application of Ultrasound in Food Processing: A Review”, *Food Control*, 31(2), 593-606, (2013).

Pradal, D., Vauchel, P., Decossin, S., Dhulster, P., & Dimitrov, K., “Kinetics of Ultrasound-Assisted Extraction of Antioxidant Polyphenols from Food By-Products: Extraction and Energy Consumption Optimization”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 137-146, (2016).

Puri, M., Sharma, D., & Barrow, C. J., “Enzyme-Assisted Extraction of Bioactives from Plants”, *Trends in Biotechnology*, 30(1), 37-44, (2012).

Rakotondramasy-Rabesiaka, L., Havet, J. L., Porte, C., & Fauduet, H., Solid-Liquid Extraction of Protopine from *Fumaria officinalis* L.—Analysis Determination, Kinetic Reaction And Model Building. *Separation and Purification Technology*, 54(2), 253-261, (2007).

Ramić, M., Vidović, S., Zeković, Z., Vladić, J., Cvejic, A., & Pavlić, B., “Modeling and Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Polyphenolic Compounds from Aronia Melanocarpa By-Products from Filter-Tea Factory”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 360-368, (2015).

Redondo, D., Venturini, M. E., Luengo, E., Raso, J., & Arias, E., “Pulsed Electric Fields as A Green Technology for the Extraction of Bioactive Compounds from Thinned Peach By-Products”, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45, 335-343, (2018).

Rodrigues, S., Fernandes, F. A., de Brito, E. S., Sousa, A. D., & Narain, N., “Ultrasound Extraction of Phenolics and Anthocyanins from Jabuticaba Peel”, *Industrial Crops and Products*, 69, 400-407, (2015).

Rombaut, N., Tixier, A. S., Bily, A., & Chemat, F., “Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(4), 530-544, (2014).

Saini, R. K., & Keum, Y. S., “Carotenoid Extraction Methods: A Review of Recent Developments”, *Food Chemistry*, 240, 90-103, (2018).

Salazar, J., Turó, A., Chávez, J., A., & García-Hernández, M., J., “Process Design Involving Ultrasound”, “eds (Jasim Ahmed and Mohammad Shafiur Rahman)”, *Handbook of Food Process Design*, 1.Edition, Blackwell Publishing, (1107-1165), (2012).

- Sankar, K. U., “Extraction Processes”, “ed (Suwendu Bhattacharya), *Conventional and Advanced Food Processing Technologies*, 1. Edition, 129-157, (2015).
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M., “Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates And Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent”, In *Methods in Enzymology* (Vol. 299, pp. 152-178). Academic press, (1999).
- So, G. C., & MacDonald, D. G., “Kinetics of Oil Extraction From Canola (Rapeseed)”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(1), 80-86, (1986).
- Sood, A., & Gupta, M., “Extraction Process Optimization for Bioactive Compounds in Pomegranate Peel”, *Food Bioscience*, 12, 100-106, (2015).
- Strati, I. F., Gogou, E., & Oreopoulou, V., “Enzyme and High Pressure Assisted Extraction of Carotenoids From Tomato Waste”, *Food and Bioproducts Processing*, 94, 668-674, (2015).
- Şahin, S., Aybastier, Ö., & Işık, E., “Optimisation of Ultrasonic-Assisted Extraction of Antioxidant Compounds from Artemisia Absinthium Using Response Surface Methodology”, *Food Chemistry*, 141(2), 1361-1368, (2013).
- Tabaraki, R., Heidarizadi, E., & Benvidi, A., “Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Peel Antioxidants by Response Surface Methodology”, *Separation and Purification Technology*, 98, 16-23, (2012).
- Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L., & Byrne, D. H., “Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC Assays for Estimating Antioxidant Activity from Guava Fruit Extracts”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(6-7), 669-675, (2006).
- Tiwari, B. K., “Ultrasound: A Clean, Green Extraction Technology”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100-109, (2015).
- Vazquez-Roig, P., & Picó, Y., “Pressurized Liquid Extraction of Organic Contaminants in Environmental and Food Samples”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 55-64, (2015).
- Viot, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C., Renard, C. M., & Chemat, F., “Towards the Industrial Production of Antioxidants from Food Processing By-Products with Ultrasound-Assisted Extraction”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 1066-1074, (2010).
- Waldebäck, M., “Pressurized Fluid Extraction: A Sustainable Technique with Added Values”, Doctoral dissertation, *Acta Universitatis Upsaliensis*, Faculty of Science and Technology, Uppsala, (2005).

Wang, J., Sun, B., Cao, Y., Tian, Y., & Li, X., “Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Wheat Bran”, *Food Chemistry*, 106(2), 804-810, (2008).

Zhang, Q., Zhou, M. M., Chen, P. L., Cao, Y. Y., & Tan, X. L., “Optimization of Ultrasonic-Assisted Enzymatic Hydrolysis for the Extraction of Luteolin and Apigenin from Celery”, *Journal of Food Science*, 76(5), C680-C685, (2011).

Zhu, C. P., Zhai, X. C., Li, L. Q., Wu, X. X., & Li, B., “Response Surface Optimization of Ultrasound-Assisted Polysaccharides Extraction from Pomegranate Peel”, *Food Chemistry*, 177, 139-146, (2015).



9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe Gül Çamuroğlu

Doğum Yeri ve Tarihi : Sandıklı, 16.05.1990

Lisans Üniversite : Hacettepe Üniveristesi

Elektronik posta : aayseguldonmezz@gmail.com

İletişim Adresi : Kanlıca mh. 253. Sk. No:6/6 Afyonkarahisar

Bildiri Listesi

Çamuroğlu, A., Özkal, S.G., “Recovery of Phenolic Compounds from Wastes of Fruit-Vegetable Processing Industry with Ultrasound-Assisted Extraction Method”, 4. International Congress on Applied Biological Sciences (ICABS), 03-05 May. 2018 (Eskişehir, Turkey).

Çamuroğlu, A., Özkal, S.G., “Kinetics of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity of Ultrasound-Assisted Extraction of Black Carrot Wastes from Fruit Juice Processing Plant”, International Congress on Agriculture and Animal Sciences (ICAGAS), 07-09 November 2018 (Alanya, Turkey).