



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**ARONYA MEYVESİNDEN ULTRASES DESTEKLİ YÖNTEM İLE
FENOLİK BİLEŞENLERİN EKSTRAKSİYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep SOLMAZ ÇAKIRTAŞ

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Kader TOKATLI

TOKAT- 2025



Bu tez çalışması;

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No: 2024/03)
tarafından maddi olarak desteklenmiştir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Kader TOKATLI danışmanlığında hazırlamış olduğum “Aronya Meyvesinden Ultrases Destekli Yöntem ile Fenolik Bileşenleri Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

13/08/2025

Zeynep SOLMAZ ÇAKIRTAŞ

JÜRİ KABUL VE ONAY

Zeynep SOLMAZ ÇAKIRTAŞ tarafından hazırlanan “**Aronya Meyvesinden Ultrases Destekli Yöntem ile Fenolik Bileşenlerin Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.08.2025 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmzası

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Kader TOKATLI

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ÖZBEY

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Nildem KIZILASLAN

ONAY

..... / /

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında hem akademik birikimi hem de yol gösterici mentorluğu ile bana çok değerli katkılarda bulunan, yolumu aydınlatan, saygıdeğer danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kader TOKATLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım sürecinde bilgi ve tecrübesiyle desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TOKATLI'ya ve yine laboratuvar çalışmalarımda yardımlarıyla sürecime katkı sağlayan sevgili arkadaşım Işık Hazal KÜPCÜ'ye de ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmayı tamamlamış olmanın verdiği mutluluk ve gururu; sevgileri ve fedakarlıklarıyla her daim yanımda olan aileme, sevgili eşime ve çocuklarım: Mehmet Fırat, Ömer Yiğit, Gülce Bahar' a ithaf ediyorum.

Çalışmamın başından sonuna kadar desteklerini her zaman arkamda hissettiğim canım annem ve babama minnetlerimi ayrıca sunuyorum.

Zeynep SOLMAZ ÇAKIRTAŞ

Tokat, Ağustos 2025

ÖZET

ARONYA MEYVESİNDEN ULTRASES DESTEKLİ YÖNTEM İLE FENOLİK BİLEŞENLERİN EKSTRAKSİYONU VE KARAKTERİZASYONU

Solmaz Çakırtaş, Zeynep
Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Kader Tokatlı
Ağustos 2025, x + 92 sayfa

Bu tez çalışmasında, aronya meyvesinden fenolik bileşiklerin yanıt yüzey yöntemi kullanılarak ultrases destekli yöntemle ekstraksiyonunun optimizasyonu, geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen aronya fenolik ekstraktların bazı biyoaktif özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda toplam fenolik madde miktarı üzerine çözgen konsantrasyonu (%40-90 etanol), sonikatör gücü (50-200 Watt), görev döngüsü (10:6-10:10 sn:sn) ve ekstraksiyon süresinin (5-20 dakika) etkisi incelenmiştir. Optimizasyon sonrasında optimum ultrases destekli ekstraksiyon koşulları için etanol konsantrasyonu %50, sonikatör gücü 94 Watt, görev döngüsü 10:6 sn/sn ve ekstraksiyon süresi 13 dakika olarak saptanmıştır. Çalışmanın diğer aşamasında aronya fenolik ekstraktı geleneksel ekstraksiyon yöntemi (etanol konsantrasyonu %50, ekstraksiyon süresi 13 dakika, ekstraksiyon sıcaklığı 50°C) ile de üretilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise her iki yöntemle üretilen ekstraktların pH, toplam asitlik, ekstraksiyon verimi, toplam fenolik madde, toplam antosiyanin, toplam flavonoid madde, antioksidan kapasite ve fenolik bileşenlerinin kompozisyonları belirlenmiştir. Ekstraktlar benzer pH ve toplam asitlik değerleri göstermiş; ultrases destekli ekstraksiyonla üretilen aronya ekstraktı toplam fenolik madde, toplam antosiyanin, toplam flavonoid madde ve antioksidan kapasite açısından daha üstün özellikler sergilemiştir. Klorojenik asit, kuersetin 3 beta D glikozid, rutin, rosmarinik asit, kuersetin dihidrat, suksinik asit ve genistisi asit ekstraktlarda en çok bulunan fenolik bileşikler olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aronya, Ultrases, Ekstraksiyon, Optimizasyon

ABSTRACT

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF ARONIA MELANOCARPA FRUIT PHENOLIC COMPONENTS WITH ULTRASOUND SUPPORTED METHOD

Solmaz Çakırtaş, Zeynep

Master's Thesis, Institute of Science Department of Food Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Kader Tokatlı

August 2025, x + 92 pages

In this thesis study, the optimization of phenolic compound extraction from aronia fruit using ultrasound-assisted method based on the response surface methodology was aimed, as well as the determination and comparison of certain bioactive properties of aronia phenolic extracts obtained through both conventional and ultrasound-assisted extraction methods. In the first stage of the study, the effects of solvent concentration (40–90% ethanol), sonicator power (50–200 Watt), duty cycle (10:6–10:10 s:s), and extraction time (5–20 minutes) on the total phenolic content were investigated using a Box-Behnken experimental design to optimize the ultrasound-assisted extraction conditions. Following the optimization, the optimal ultrasound-assisted extraction conditions were determined as 50% ethanol concentration, 94 Watt sonicator power, 10:6 s/s duty cycle, and 13 minutes of extraction time. In the subsequent stage of the study, aronia phenolic extract was also produced using a conventional extraction method (50% ethanol concentration, 13-minute extraction time, and 50°C extraction temperature). In the final stage of the research, pH, total acidity, extraction yield, total phenolic content, total anthocyanin content, total flavonoid content, antioxidant capacity, and phenolic composition of the extracts obtained via both methods were analyzed. The extracts exhibited similar pH and total acidity values; however, the ultrasound-assisted extract demonstrated superior characteristics in terms of total phenolic content, total anthocyanin content, total flavonoid content, and antioxidant capacity. Chlorogenic acid, quercetin 3- β -D-glucoside, rutin, rosmarinic acid, quercetin dihydrate, succinic acid, and genistic acid were identified as the most abundant phenolic compounds present in the extracts.

Keywords: Aronia, Ultrasound, Extraction, Optimization

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK SÖZLEŞME.....	i
JÜRİ KABUL VE ONAY	ii
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Aronya.....	4
2.2. Fenolik Bileşikler	9
2.2.1.Fenolik asitler	13
2.2.2. Flavonoidler	15
2.2.3. Tanenler.....	22
2.2.4. Stilbenler	23
2.2.5. Lignanlar	24
2.3. Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu.....	24

2.3.1. Geleneksel ekstraksiyon yöntemleri.....	27
2.3.2. Geleneksel olmayan ekstraksiyon yöntemleri.....	28
2.4. Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.2. Ekstraksiyon Yöntemleri.....	47
3.2.1. Aronya Meyvesi Fenolik Bileşenlerinin Ultrases Destekli Ekstraksiyonu.....	47
3.2.2. Aronya Meyvesi Fenolik Bileşenlerinin Ultrases Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu.....	47
3.2.3. Aronya Meyvesi Fenolik Bileşenlerinin Geleneksel Yöntemle Ekstraksiyonu.....	48
3.3. Fenolik Ekstraktların Karakterizasyonu.....	48
3.3.1. Ekstraksiyon Verimi.....	49
3.3.2. pH Değeri	49
3.3.3. Toplam Asitlik.....	49
3.3.4. Toplam Fenolik Madde	49
3.3.5. Toplam Antosiyanin Tayini	49
3.3.6. Toplam Flavonoid Madde	50
3.3.7. Antioksidan Kapasite	50
3.3.8. Fenolik Bileşenlerin Kompozisyon Analizi	51
3.4. İstatistiksel Analiz.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53

4.1. Aronya Meyvesi Fenolik Bileşenlerinin Ultrases Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu	53
4.2. Geleneksel ve Ultrasonik Ekstraksiyon ile Optimum Noktada Elde Edilen Aronya Fenolik Ekstraktlarının Karakterizasyonu	59
4.2.1. Ekstraksiyon verimi	59
4.2.2. pH değeri	60
4.2.3. Toplam asitlik.....	60
4.2.4. Toplam fenolik madde	61
4.2.5. Toplam antosiyanin tayini.....	62
4.2.6. Toplam flavonoid madde	63
4.2.7. Antioksidan kapasite	64
4.2.8. Fenolik bileşen	66
5. SONUÇ.....	69
6. KAYNAKLAR	71
7.EKLER.....	87

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4. 1. Aronya meyvesi fenolik bileşenlerinin ultrases destekli ekstraksiyon koşullarına ait Box-Behnken deneme deseni deneysel yanıt değerleri.....	54
Çizelge 4. 2. Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile üretilen fenolik ekstraktlar için ANOVA tablosu.....	55
Çizelge 4. 3. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların ekstraksiyon verimi, pH ve toplam asitlik değerleri	60
Çizelge 4. 4. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların toplam fenolik madde, toplam antosiyanin ve toplam flavonoid madde değerleri.....	61
Çizelge 4.5. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların antioksidan kapasite (TEAC ve FRAP) değerleri	65
Çizelge 4.6. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların fenolik bileşik miktarları (ppm)	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hidroksisinamik asitin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.2. Hidroksibenzoik asitin kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.3. Flavonoidin kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.4. Antosiyanidin kimyasal yapısı	17
Şekil 2.5. Flavonolün kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.6. Flavonun kimyasal yapısı	18
Şekil 2.7. Flavanonun kimyasal yapısı	19
Şekil 2.8. Kateşin ve türevlerinin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.9. Kaviteasyonel patlama oluşumu (Salazar ve ark., 2012)	35
Şekil 2.10. Ultrases destekli ekstraksiyonlarda kullanılan ekipmanlar	36
Şekil 4.1. Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik ekstrakt üretimine ait bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri (a: sonikatör gücü-etanol konsantrasyonu; b: görev döngüsü-etanol konsantrasyonu; c: ekstraksiyon süresi-etanol konsantrasyonu; d: görev döngüsü-sonikatör gücü; metanol konsantrasyonu-süre; e: ekstraksiyon süresi-sonikatör gücü; f: ekstraksiyon süresi- görev döngüsü).....	57

1.GİRİŞ

Günümüzde biyoaktif bileşenler açısından zengin olan, sağlık üzerine olumlu etkiler gösteren gıdalara olan ilgi artmıştır. Aronya da biyoaktif özellikleri nedeniyle son zamanlarda üzerinde sıkça durulan meyvelerden biridir. Üzümsü meyve grubunda yer almakta, zengin kimyasal içeriği ve yüksek antioksidan aktivitesinden dolayı fonksiyonel gıda olarak adlandırılmakta, dünya üzerinde kullanımı ve kültürü giderek yaygınlaşmaktadır. Besin değeri açısından oldukça değerli olan aronya meyvesi, diyet lifi, şeker, protein, yağ, çeşitli organik asitler, mineral ve vitaminlerin yanı sıra yüksek düzeyde fenolik bileşenler barındırır (Jakobek ve ark., 2007; Kulling ve Rawel, 2008; Catana ve ark., 2017). Yüksek fenolik bileşimi nedeniyle, gıda endüstrisinde oldukça önemli bir potansiyele sahip olduğu bildirilmektedir.

Fenolik bileşikler, bitkilerde doğal olarak bulunan ve yapılarında bir veya daha fazla hidroksil grubuna bağlı aromatik halkalar içeren kimyasal bileşiklerdir. Bu bileşikler, başta antioksidan özellikleri olmak üzere çeşitli biyolojik aktiviteleriyle dikkat çekerler. Yapıları esas alındığında flavonoidler, fenolik asitler, tanenler, stilbenler ve lignanlar gibi alt sınıflara ayrılırlar. Fenolik bileşikler; gıda, ilaç, kozmetik ve tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde ise genellikle oksidasyonu önlemek, raf ömrünü uzatmak, renk ve aroma stabilitesini sağlamak, ayrıca sağlık üzerinde olumlu etkiler sunmak amacıyla kullanılırlar. Aynı zamanda bu bileşikler, serbest radikalleri nötralize ederek gıdaların fonksiyonel özelliklerini artırır (Saldamlı, 1998; Cemeroğlu ve ark., 2001).

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu kritik bir aşamadır. Bu bileşiklerin ekstrakte edilmesinde en yaygın olarak başvuru yöntemler, organik ya da inorganik çözücüler kullanılarak uygulanmaktadır. Ekstraksiyon verimliliği; ekstraksiyon süresi, işlem sıcaklığı, çözücü-numune oranı, numunenin ekstraksiyon tekrar sayısı ve kullanılan çözücünün kimyasal özellikleri gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Bununla birlikte, fenolik bileşiklerin optimal geri kazanımı, numunenin bitkisel kaynaklarına ve içerdiği aktif bileşiklerin yapısal özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Khoddami ve ark., 2013). Bu nedenle, hedeflenen fenolik bileşikler geri kazanmak için

uygun bir ekstraksiyon yöntemi seçmek önemlidir. Fenolik bileşiklerin geleneksel ekstraksiyon teknikleri katı-sıvı ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi yöntemleri içerir. Bu yöntemler kolay uygulanabilir teknikler olmasına rağmen, zaman alıcı olmaları ve büyük miktarlarda çözücü gerektirmeleri gibi dezavantajları vardır (Alara ve ark., 2021). Bu dezavantajların üstesinden gelmek ve bileşik bütünlüğünü korurken daha yüksek ekstraksiyon verimleri elde etmek için alternatif ve daha verimli ekstraksiyon işlemleri gereklidir. Ultrason destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrason-mikrodalga destekli ekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, subkritik su ekstraksiyonu ve yüksek hidrostatik basınç prosesi kullanımı gün geçtikçe artan güncel ekstraksiyon yöntemleridir. Bu yöntemler, ekstraksiyon sürelerini kısaltır, organik çözücü tüketimini azaltarak toksik kirleticilerin salınımını azaltır ve uygulanmaları nispeten kolaydır (Khoddami ve ark., 2013; Osorio-Tobón, 2020).

Ultrason terimi, genellikle 20 kHz ile 10 MHz arasındaki frekans aralığını ifade etmektedir. 20-100 kHz frekans aralığını içeren yüksek güçlü ultrason; biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu, köpük giderimi, gaz uzaklaştırılması ve sterilizasyon gibi çeşitli proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Majid ve ark., 2015). Ultrason uygulaması sırasında meydana gelen kavitasyon olgusu, sıvı ortamdaki hızlı basınç değişimlerine bağlı olarak mikroskobik gaz kabarcıklarının oluşmasına ve ardından ani çökmesine neden olur (Tiwari 2015). Bu kabarcıkların içe doğru patlaması, yerel olarak yaklaşık 5500°C'ye kadar ulaşan sıcaklık artışlarına ve yaklaşık 500 bar seviyelerine varan basınç yükselmelerine yol açar. Kavitasyonun etkisiyle, bitkisel hücre matrislerinin duvarları yapısal olarak bozulur ve bu durum çözücünün hücre içerisine daha etkin nüfuz etmesini sağlayarak kütle transferini önemli ölçüde artırır. Ultrason destekli ekstraksiyon yöntemleri, geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında daha yüksek ekstraksiyon verimi ve daha kısa sürelerde işlem tamamlanması gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca bu avantajları sayesinde çevresel ve ekonomik açıdan da daha sürdürülebilir bir alternatif oluşturmaktadır (Tiwari 2015; Rutkowska ve ark., 2017; Alara ve ark., 2021).

Aronya fenolik bileşikler açısından zengin bir meyve olduğundan pek çok araştırmaya konu olmuştur. Literatürde aronyadan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu içeren çalışmalar mevcut olsa da meyvenin fenolik bileşik içeriği yetiştirildiği bölgenin iklimi,

toprak özellikleri, tarımsal uygulamaları ve genetik adaptasyonları gibi faktörlerden etkilendiğinden Türkiye’de yetiştirilen aronyalara ait verilerin literatüre kazandırılması önem arz etmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında aronyadan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda güncel bir ekstraksiyon yöntemi olan ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyonun etkinliği ekstraksiyon parametrelerinin optimize edilerek maksimum toplam fenolik madde elde edilmesini esas alan yanıt yüzey yöntemi kullanılarak test edilmiştir. Bununla birlikte ekstraksiyon işlemi aynı işlem koşullarında geleneksel yöntemle de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise her iki yöntemle elde edilen aronya fenolik ekstraktlarının bazı biyoaktif özellikleri ve fenolik bileşenlerinin miktarları belirlenerek kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Aronya

Aronya (*Aronia spp.*), geniş toprak tipi ve pH aralığına adaptasyon yeteneğine sahip, çalı formunda gelişen, çok yıllık bir bitki olup; Mayıs ayında çiçeklenmekte, hasadı ise Ağustos ve Eylül aylarında gerçekleştirilmektedir. Bitkinin ömrü 15-20 yıl arasında değişmekte ve 2-3 metreye kadar boylanabilmektedir (Ara, 2002; Trinklein, 2007; Fidancı, 2015). Olgunlaşma evresinde aronya meyveleri, belirgin şekilde parlak kırmızı veya siyah renk kazanmakta; boyutları 6 ila 13 mm arasında, kütleleri ise 0.5-2 gram aralığında olmaktadır (Kulling ve Rawel, 2008).

Aronya, yaygın olarak chokeberry adıyla tanınmakta olup, taksonomik açıdan Rosaceae familyasının Maloideae alt familyasında sınıflandırılan *Aronia* cinsine dahildir. Meyve rengine göre sınıflandırılan üç farklı tür ile temsil edilir: *A. melanocarpa* (siyah), *A. prunifolia* (mor) ve *A. arbutifolia* (kırmızı). Tarımsal üretim ve endüstriyel kullanım açısından değerlendirildiğinde, *Aronia melanocarpa* türü, cinsin en yaygın olarak yetiştirilen temsilcisidir (Kasprzak-Drozd K, 2021). *Aronia melanocarpa* türü başta olmak üzere siyah meyveli aronyalar, ağırlıklı olarak meyve verimi amacıyla yetiştirilirken; mor ve kırmızı meyveli türler ise çoğunlukla peyzaj ve süs bitkisi olarak değerlendirilmektedir (Fidancı, 2015). Siyah aronya, içerdiği yoğun fenolik pigmentler ve özellikle antosiyaninler sayesinde, doğal gıda boyalarının eldesinde tercih edilen başlıca hammaddelerden biridir. Aronya, hem endüstriyel ölçekte işlenmiş ürünlerin üretiminde fonksiyonel bileşen olarak yer almakta, hem de nutrasötik uygulamalarda besin takviyesi formunda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Sikora ve ark., 2012; Horszwald ve ark., 2013; Howard ve ark., 2013).

2018 yılına ait verilerde dünya aronya üretim miktarlarına göre Polonya 50000 ton ile ilk sırada yer alırken, Türkiye 130 tonla 3. sırada yer almaktadır (Poyraz Engin, 2020). Türkiye'nin aronya tarımına yönelik ilk uygulamaları, 2012 yılında Yalova'daki Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü'nün fidan üretimi girişimiyle başlatılmış ve bu girişim kapsamında deneme plantasyonları oluşturulmuştur. 2014 yılında Yalova ve Kırklareli illerinde kurulan küçük ölçekli demonstrasyon bahçeleriyle aronya yetiştiriciliğine yönelik ilk uygulamalar hayata geçirilmiş; 2017 yılı itibarıyla ticari

Üretim sürecine geçilmiş ve bu kapsamda Türkiye'nin ilk büyük ölçekli aronya bahçeleri Kırklareli'nde 200 dekar, Manisa'da ise 50 dekar alan üzerine tesis edilmiştir. 2017 yılında Enstitü bünyesinde gerçekleştirilen ilk hasat şenliği, aronya meyvesinin tanıtımına yönelik farkındalık oluşturma amacı taşımış ve bunu takiben yaygınlaştırma faaliyetleri başlatılmıştır (Anonim, 2022).

Süper gıda kavramı, bilimsel bir sınıflamaya dayanmamakla birlikte; besinsel yoğunluğu yüksek, özellikle antioksidanlar, vitaminler, mineraller ve lif açısından zengin gıdalar için kullanılmakta olup, birçok otorite tarafından aronya bu kategori içerisinde yer alan ve sağlık yararları nedeniyle ne çıkan bir meyve olarak kabul edilmektedir (Michalak, 2015). Aronya meyvesi, antosiyaninler başta olmak üzere çok sayıda polifenolik bileşiği (flavonoid, flavonol, flavanol, proantosiyonidin ve fenolik asitler) yüksek miktarlarda içermesiyle fonksiyonel gıdalar arasında ayrı bir öneme sahiptir (Hwang ve Thi, 2014).

Çeşitli bilimsel çalışmalarda, aronya meyvesindeki kimyasal bileşenlerin (proteinler, yağlar, vitaminler, mineraller, karbonhidratlar, organik asitler ve fenolik maddeler) içerik düzeylerinin; fizyolojik olgunluk, hasat zamanı, gübreleme stratejileri, genetik yapı ve çevresel değişkenler (zellikle iklimsel faktörler) tarafından önemli oranda etkilendiği belirlenmiştir (King ve Bolling, 2020; Jurendi'c ve şcetar, 2021).

Aronya meyveleri diyet lifi, organik asitler, şeker, yağ protein, mineral ve vitaminler ile birlikte yüksek fenolik içeriğe sahiptir (Jakobek ve ark., 2007). Ankara yöresinde yetiştirilen  aronya genotipine ait meyveler üzerinde yapılan fenolik analizler sonucunda, bu örneklerin gallik asit, protokateşik asit, p-hidroksi benzoik asit, klorojenik asit, kafeik asit, sirinęik asit, benzoik asit, o-kumarik asit, rutin ve eriodictiol gibi biyolojik açıdan önemli fenolik bileşikleri içerdiği belirlenmiştir. Araştırma bulgularına göre, analiz edilen örneklerde klorojenik asit (43.71 ppm) en baskın fenolik bileşik olarak saptanmış olup, bunu protokateşik asit (16.34 ppm) ve rutin (4.53 ppm) takip etmiştir (Polat ve ark., 2017).

Bitkisel kaynaklı hücre duvarının sindirilemeyen bir bileşeni olan diyet lifi, zararlı maddeleri absorbe etme, ağır metaller ve bazı mineral bileşenleri bağlayarak sistemden

uzaklaştırma özellikleriyle insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemli bir işlev görmektedir (Prosky, 2000; Cummings ve ark., 2004). Lif açısından oldukça zengin bir içerik sunan aronya, Akdeniz diyetinin temel bileşenlerinden biri olarak kabul edilmekte ve sindirim sağlığı üzerindeki olumlu etkileriyle öne çıkmaktadır. Aronya meyvesi 5.6 g/100 g oranında diyet lifi içerir. Elde edilen diyet lifi bileşenleri incelendiğinde, bu yapının %35 oranında selüloz, %34 hemiselüloz, %24 lignin ve %8 pektinden oluştuğu görülmekte ve bu durum, lifin hem çözünür hem de çözünmeyen fraksiyonlar içerdiğini göstermektedir (Sójka ve ark., 2013).

Yapılan çalışmalar C vitamininin oksidatif stresle tetiklenen obezite, kanser ve tip II diyabet gibi kronik hastalıkların gelişiminde önleyici ve modülatör etkiler gösterebildiğini ortaya koymuştur (Grosso ve ark., 2013). Aronya meyvesi de içerdiği yüksek C vitamini sayesinde oksidatif stresin azaltılmasına katkı sunmakta ve bu özelliğiyle fonksiyonel beslenme stratejilerinde önemli bir yer edinmektedir. C vitaminine kıyasla daha az miktarda bulunmasına rağmen, aronya meyvesi aynı zamanda A, E ve çeşitli B grubu vitaminleri (B₂, B₅, B₆, B₇) yönünden de zengin bir içeriğe sahiptir (King ve Bolling, 2020). Literatürde yer alan farklı çalışmalarda, taze aronya meyvesinin C vitamini içeriğine ilişkin çeşitli bulgular rapor edilmiştir. Catana ve ark. (2017) 85 mg/100g; Kim ve ark. (2018) 841.7 mg/100g C; Skupien ve Oszmianski (2007) ise 1.9-8.4 mg/100 g düzeyinde C vitamini saptamışlardır.

Aronya meyvesinin mineral bileşimi, potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), fosfor (P) ve sodyum (Na) gibi makro elementlerin yanı sıra, demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu) ve selenyum (Se) gibi mikro elementleri de içermektedir. Taze örneklerde belirlenen kül miktarı 440-580 mg/100g arasında değişmekte olup, bu veri aronya meyvesinin önemli düzeyde mineral madde içerdiğini göstermektedir (Kulling ve Rawel, 2008). Aronya meyvesinin mineral madde içeriğine ilişkin yapılan değerlendirmelerde, 100 g taze meyvede 164-265 mg K, 22.8-43.9 mg Ca, 15.5-17.4 mg Mg, 2.0-3.7 mg Na, 15.9-21.7 mg P, 0.33–1.68 mg Fe ve 0.090–0.220 mg Zn saptanmıştır (Sidor ve Michalowska, 2019; King ve Bolling, 2020).

Bir araştırmada taze aronya meyvelerinde indirgen şeker düzeyi %16 ile %18 arasında tespit edilmişken; başka bir çalışmada bu şeker içeriği, 100 gram meyvede 13-17.6 g olarak kaydedilmiştir (Tanaka ve Tanaka, 2001; Kulling ve Rawel, 2008). Toplam yağ içeriği oldukça düşük (0.14 g/100 g) olan aronya meyvesi, özellikle linoleik ve oleik asitler bakımından sınırlı bir profile sahiptir; öte yandan tohumdan elde edilen yağ, yüksek düzeyde sterol ve fosfolipit içeriğiyle  ne çıkmaktadır (Pieszka ve ark., 2015). Aronya meyvesinde miktar açısından en baskın olarak bulunan organik asitler malik asit (13.1 g/kg), kinik asit (5.9 g/kg) ve sitrik asit (2.1 g/kg) olup, bu bileşikler meyvenin asidik profilini büyük ölçüde belirlemektedir (Denev ve ark., 2018).

Polifenolik bileşikler, insan beslenmesinde oksidatif stresi azaltıcı etkileri nedeniyle en değerli antioksidan grubu olarak kabul edilmekte ve çeşitli kronik hastalıkların önlenmesinde kritik rol oynamaktadır. Yapılan alışmalar, fenolik bileşik yoğunluğu yüksek olan  z ms  meyveler arasında, aronya meyvesinin toplam polifenol içeriği açısından en zengin tür olduğunu göstermektedir. Borowska ve Szajdek (2003) ile Benvenuti ve ark. (2004) tarafından yürütülen çalışmalarda, 100 gram taze aronya meyvesinde 662.5-690.2 mg GAE arasında toplam fenolik bileşik içeriği saptanmıştır. Öte yandan, Tokatlı ve Küpcü (2024), Yalova'da yetiştirilen 'Viking' eşidi aronyanın toplam fenolik madde içeriğini 1043.7 mg GAE/100 g olarak rapor etmiştir. Lidikov  ve arkadaşları (2025) ise dört farklı bölgeden temin ettikleri taze aronya örneklerinde toplam fenolik madde miktarlarının 8646–13213 mg GAE/kg aralığında değiştiğini bildirmiştir. Bununla birlikte taze aronya meyvesi 7972.99 mg kateşin/100 g KM flavonoid içermektedir (Metiner ve Ersus, 2023).

C vitamini ile birlikte antosiyaninler, fenolik asitler, flavanoller, flavonoller ve tanen gibi polifenolik bileşikler, antioksidan aktivitenin belirleyici unsurlarıdır. Bu doğrultuda, aronya meyvesinin fenolik içeriğinin yüksek olması, onun belirgin antioksidan kapasitesine doğrudan katkı sağlamaktadır (Oszmiański ve Lachowicz, 2016). Tolić ve ark. (2017) tarafından yürütülen çalışmada, aronya meyve suyu örneklerinin toplam antioksidan kapasite düzeylerinin 10-40 mmol TEAC/L aralığında değiştiği belirlenmiştir. Yüksek antioksidan içeriği dolayısıyla literatürde "süper meyve" olarak nitelendirilen aronyanın (*Aronia melanocarpa*) 100 gramında 16.062  mol TE

seviyesinde ORAC değerine sahip olduğu bildirilmiştir (Çağlar ve Demirci, 2017). Tokatlı ve Küpcü (2024) aronyanın antioksidan aktivitesini TEAC (troloks eşdeğer antioksidan kapasite) ile 257.98 mgTE/100g, FRAP (demir iyonu indirgeyici antioksidan g  ) ile 1910.98 mgTE/100g olarak belirlemiştir. Slovakya ve  ek Cumhuriyeti orijinli Nero cinsi aronyaların antioksidan aktiviteleri 3 farklı yöntem ile 2.35-2.97 mmol TE/kg (ABTS), 1.79-2.18 mmol TE/kg (DPPH) ve 2.01-2.67 mmol TE/kg (FRAP) olarak tespit edilmiştir (Lidikov  ve ark., 2025).

Aronyanın antimikrobiyal etkisi üzerine yapılan deneysel bir çalışmada, aronya meyvesi etanol ekstraktının *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus* gibi potansiyel gıda patojenlerine karşı inhibitör özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu araştırma aronyanın yararlı bir gıda takviyesi olabileceği ve doğal bir koruyucu katkı maddesi olarak çeşitli gıda ürünlerinde kullanılabileceğini göstermiştir (Kim ve ark., 2018).

Taze tüketiminin yanı sıra, aronya meyvesi gıda endüstrisinde gerek işlenmiş ürünler içerisinde gerekse diğer gıda maddeleriyle yapılan kombinasyonlarla fonksiyonel bileşen olarak kullanılabilmektedir. Literatürde yer alan bulgulara göre, aronya meyvesinden elde edilen besin değeri yüksek ürünlerin, antioksidan bakımından zengin yapıları sayesinde işlevsel gıda endüstrisinde etkin biçimde kullanılabileceği ve yenilikçi ürün sınıfına dâhil edilebileceği ifade edilmektedir (Tokuşoğlu, 2018). Aronya yüksek antioksidan içeriği ile meyve suyu ve bitkisel çay yapımında kullanılmaktadır (Gonzalez ve ark., 2008; Toli  ve ark., 2017). Son dönemde aronya meyvesinin re el ve marmelat gibi işlenmiş ürün formlarına dönüştürülerek değerlendirilmesi yaygınlaşmış; bu durum tüketim miktarlarında anlamlı bir artışa neden olmuştur (Tokatlı ve Küpcü, 2024). Yüksek pektin içeriği, re el ve marmelat formundaki ürünlerde hem jel yapısının oluşumunu desteklemekte hem de renk özelliklerini iyileştirmekte olup, bu nedenle üretim sürecinde tercih edilmektedir (Wojdy o ve ark., 2008). Et  r nlerinin üretiminde, aronya meyvesinin biyoaktif bileşik e zengin yapısı sayesinde raf ömrünün uzatılabileceği, ürün güvenliğinin artırılabilceği ve bu sayede doğal ve katkısız ürün arayışındaki tüketici eğilimleriyle uyumlu bir üretim gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir (Gheorghe, 2023).

2.2. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, meyve, sebze, tahıl, çeşitli bitkiler ve bitki kaynaklı çay, kahve, bira, şarap gibi içeceklerde doğal olarak bulunan ve gıdanın renk, tat, koku gibi bazı karakteristik özelliklerini belirleyen ikincil metabolitlerdir. Özellikleri ve miktarları türe göre değişiklik göstermektedir (Atak ve Uslu, 2018). Bitkilerde stres savunma mekanizmasının bir parçası olarak görev yapan bu bileşenler; aşırı UV ışınları, patojen mikroorganizmalar, düşük sıcaklık, azot ve fosfor yetersizliği gibi çevresel stres faktörlerine karşı yanıt verebilmektedir (Dixon ve Paiva, 1995; Winkel-Shirley, 2002).

Bitkilerin tüketilebilir kısımları olan meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak, dal ve gövde üzerinde yapılan incelemelere göre bu kısımlarda bulunan fenolik bileşiklerin gıdalarda başlıca görevleri lezzet profili ve uçucu aroma bileşenlerinin oluşum sürecine dahil olma, renk gelişimi, koruyucu biyolojik aktivite, antimikrobiyal ve antioksidan etki, kan basıncını düzenleyici biyolojik aktivite, oksidatif bozunmadan sorumlu enzimlerin inhibisyonu ve bazı gıdalarda taklit ve tağşişi önlemeye yönelik saflık denetim ölçütü olarak kullanılma şeklinde sıralanabilir (Bilaloğlu ve Harmandar, 1999; Coşkun, 2006; Aydın ve Üstün, 2007).

Düşük molekül ağırlıklı fenollerden, tanenler gibi yoğun şekilde polimerize edilmiş kompleks yapılara kadar değişen çok çeşitli kimyasal bileşik gruplarını kapsayan 8000'den fazla fenolik bileşik yapısı bulunmaktadır (Wang ve ark., 2020). Bugüne kadar tanımlanan fenolik bileşiklerin sayısı 5000'i aşmakta olup, bu bileşiklerin önemli bir kısmını doğal kökenli flavonoidler oluşturmaktadır. Bu bileşikler, bitkisel dokularda lokalize oldukları bölgeye bağlı olarak farklı formlarda bulunur: yaprak, çiçek ve meyve gibi metabolik olarak aktif dokularda glikozit türevleri şeklinde; odunsu yapılarda ise çoğunlukla aglikon formlarda yer alırken, çekirdek dokularında her iki yapısal form da gözlenebilmektedir (Shahidi ve Nacz, 1995; Rice-Evans ve Miller, 1996; Klejdus ve Kuban, 2000). Gıda maddeleri 500-25000 arasında farklı sayıda fitokimyasal barındırmaktadır ve bunların yaklaşık 500 tanesini fenolik bileşikler oluşturur. Bu durum bileşiklerin sağlık açısından önemini göstermektedir (Acosta-Estrada ve ark., 2014). İnsan sağlığı için büyük öneme sahip olan bu bileşikler, doğal antioksidan özellikleri sayesinde serbest radikal kaynaklı oksidatif stresin neden olduğu hastalıkların

önlenmesinde potansiyel bir rol oynamaktadır. Tüm özelliklerine ek olarak, fenolik bileşiklerin bağırsak bakterileri üzerindeki düzenleyici etkileri sayesinde prebiyotik özellik göstermeleri, bu bileşikleri fonksiyonel gıdalar açısından daha da değerli hale getirmektedir (Selamoğlu, 2017).

Gıdalarda bulunan fenolik maddeler, ürünün besin değerinin artırılmasının yanı sıra renk, aroma ve tat gibi duyuşal özelliklerin şekillenmesinde de rol oynamaktadır. Fenolik bileşikler, düşük seviyelerde antioksidan görev üstlenerek gıdayı oksidatif hasardan korurken; yüksek seviyelerde çökelme eğilimi oluşturarak bulanıklık ve renk bozulmalarına neden olabilmektedir (Shahidi ve Naczk, 1995). Fenolik bileşikler, ortam pH'sı 4'ün üzerine çıktığında ağır metal tuzlarıyla reaksiyona girerek karakteristik renk değişimlerine (mavi-gri'den mavi-siyaha) ve duyuşal açıdan olumsuz kabul edilen metalik tat oluşumuna neden olabilir (Ekşi, 1988; Schobinger, 1988).

Fenolik bileşiklerin bazıları, tanenlerin proteinlerle etkileşimi, meyve ve sebzelerin lezzet profillerinin oluşumunda önemli rol oynamakta; özellikle ağızda algılanan acılık ve ekşilik gibi temel tatların gelişimine katkı sağlamaktadır. Bunun yanı sıra bazı fenolik bileşikler, meyve ve sebzelere sarı, sarı-kahverengi ile kırmızı-mavi arasında değişen karakteristik renk tonlarını kazandırmaktadır (Gökalp ve ark., 1996).

Bitki dokularında bulunan fenolik bileşikler; serbest, ekstrakte edilebilir konjuge ve ekstrakte edilemeyen bağlı formlar olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır (Nayak ve ark., 2015). Serbest formdaki fenolik bileşikler, genellikle hücre içi vakuoller içerisinde depolanmakta ve bu organellerin sınırları içerisinde sınırlı kalmaktadır. Fenolik bileşiklerin konjuge halleri, aromatik yapıları ve fenolik hidroksil gruplarının varlığı sayesinde glikozidik ya da ester bağlarıyla diğer bileşenlerle kompleks oluşturabilir (Saura, 2012). Bağlı fenoller, hücre duvarının yapısal bileşenleri olan selüloz, pektin ve proteinlerle ester, eter veya asetal tipi kovalent bağlar oluşturarak ekstrakte edilemeyen formda bulunurlar. Fenolik bileşikler, yapılarında bir veya daha fazla aromatik halka ile bir ya da daha çok hidroksil (-OH) grubu içeren organik bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerde yer alan hidroksil grupları (-OH), bitkisel hücre duvarında bulunan lignin ile eter bağları oluşturabilirken; karboksil grupları (-COOH) protein ve karbonhidratlarla ester bağları

yoluyla kompleksleşebilmektedir (Acosta-Estrada ve ark., 2014). Fenolik bileşiklerin bir kısmı ise gıda bileşenleriyle kovalent bağ oluşturmaksızın, yalnızca fiziksel hapsolma yoluyla makromoleküler matris içerisinde yer alabilmektedir (Gökmen, 2009).

Bu bileşiklerin organizmada nasıl kullanıldığı, yani biyoyararlanımları çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörlerden biri de fenolik bileşiklerin çeşitli minerallerle girdiği kimyasal etkileşimlerdir. Demir, çinko ve kalsiyum gibi minerallerle şelat yapıları oluşturabilen fenolik bileşikler, bu etkileşimler yoluyla mineral emilimini hem artırıcı hem de engelleyici biçimde etkileyebilmektedir. Mide-bağırsak ortamında fenolik bileşiklerin proteinlerle etkileşime girerek çözünmeyen kompleksler oluşturması protein emilimini sınırlayıcı bir etki doğurabilmektedir (Shahidi ve Naczki, 2004; Oh ve Hoff, 2006).

Fenolik bileşiklerin antioksidan özellik göstermeleri, enzimatik esmerleşmenin ve gıda lipidlerinin oksidasyonunun önlenmesinde etkili olmalarını sağlamış; bu da onların potansiyel bir gıda koruyucu olarak kullanımına olanak tanımıştır (Kaack ve Austed, 1998, Bonilla ve ark., 1999, Tapiero ve ark., 2002, Mihalev ve ark., 2004).

Fenolik bileşikler, özellikle prosiyanidinler, gıdalarda duyuşal özellikleri etkileyen temel yapılarıdır. 6–8 monomerli prosiyanidinler buruk tada, 3–5 monomerli olanlar ise acı tada neden olmakta; ayrıca bu bileşikler proteinlerle kompleks oluşturarak tortu oluşumuna yol açmakta ve ürünün berraklığını olumsuz yönde etkilemektedir (Ekşi ve Karadeniz, 2002). Fenolik bileşikler, enzimatik esmerleşme reaksiyonları ve şaraplarda gözlemlenen 'siyah kırılma' gibi renk değişimlerinde de önemli rol oynamaktadır (Kılıç, 1990; Ekşi ve Karadeniz, 2002). Gıdalardaki fenolik bileşiklerin dağılımları gıdadan gıdaya farklılık gösterir ve bu nedenle saflık kontrolü açısından da önemlidirler (Nave ve ark., 2007; Orak, 2007)

Fenolik madde içeriği, hasat zamanı, meyveye uygulanan hasat sonrası işlemler, saklama koşulları ve pişirme gibi ön hazırlık süreçlerine bağlı olarak niceliksel değişiklik gösterebilmektedir (Gecer ve ark., 2016).

Fenolik bileşikler hem kimyasal hem de mikrobiyolojik stabilitenin korunmasına katkı sağlayan çok yönlü etki mekanizmalarına sahiptir. Bu mekanizmalar arasında serbest radikal süpürme, metal şelasyonu, peroksit bozunumu, singlet oksijen baskılanması, enzim inhibisyonu ve sinerjist etkiler yer almaktadır. Antioksidan özellikleri sayesinde bağışıklık sistemini oksidatif hasarlara karşı koruyan fenolik bileşiklerin bu etkisi, fenolik yapıya bağlı hidroksil gruplarının sayısıyla doğrudan ilişkilidir (Nichenametla ve ark., 2006; Meral ve ark., 2012).

Fenolik bileşiklerin en basit formu hidroksibenzen olup, başlıca fenolik yapılar; hidroksibenzoik asitler (kinik asit, gallik asit, 4-hidroksibenzoik asit), hidroksisinamik asitler (kafeik asit, ferulik asit, p-kumarik asit) ve flavonoid grubu bileşiklerden oluşmaktadır. Fenolik bileşikler, bazı gıdalarda duyuusal kabul edilebilirliği düşürebilecek tat, koku ve görünüm bozulmalarına yol açabilir. Enzimatik esmerleşme olarak adlandırılan renk değişimi, özellikle elma, armut, kayısı ve patates gibi açık renkli meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşiklerin, polifenol oksidaz enzimi aracılığıyla oksitlenmesiyle gerçekleşmektedir. (Cemeroğlu ve Acar, 1986; Liener, 1993; Gökmen, 1995; Shahidi ve Nacz, 1995).

Fenolik bileşikler, proteinlerle etkileşerek çözünmeyen kompleks yapılar oluşturur ve bu yolla çökelti meydana getirir. Bu etkileşim mekanizması, deri endüstrisinde tabaklama işlemlerinde fenolik madde içeriği yüksek bitkisel ekstraktların kullanımına olanak tanımaktadır. Ham deride yer alan proteinlerin tanenlerle etkileşerek oluşturduğu stabil kompleksler, biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren ve farklı kullanım alanlarına sahip deri materyallerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Yıldız ve Baysal, 2003).

Fenolik bileşikler, gıda endüstrisinde teknolojik işlevleri doğrultusunda çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Meyve sularının durultulması sürecinde jelatinle birlikte kullanılan yardımcı maddelerden biri olan tanen, fenolik bileşiklerle etkileşerek bulanıklığa neden olan parçacıkların çökmesini kolaylaştırmaktadır (Schobinger, 1988).

Üzümsü meyveler, fenolik bileşikler, organik asitler, tanenler, antosiyaninler ve flavonoidler gibi çeşitli biyoaktif bileşenler açısından zengin içerikleriyle tanınmaktadır.

Fenolik bileşikler ise kimyasal olarak, bir veya birden fazla aromatik halka içeren ve bu halkalara bağlı hidroksil grupları ile karakterize edilir. Fenolik bileşikler; fenolik asitler, flavonoidler (flavonoller, flavonlar, flavanonlar, izoflavonoidler, antosiyaninler ve kateşinler), tanenler, stilbenler ve lignanlar olmak üzere beş ana gruba ayrılmaktadır (Paredes-López ve ark., 2010).

2.2.1.Fenolik asitler

Karboksilik asit grubuna sahip fenolik bileşiklere fenolik asit denir. Bitkilerce sentezlenen fenolik bileşiklerin en önemli bileşeni olup flavonoid olmayan en yaygın bileşiklerdir (Chandrasekara, 2019; Kumar ve Goel, 2019; Onat ve ark., 2021).

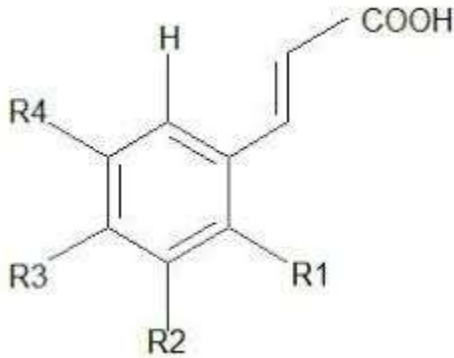
Bitkilerde fenolik asitlerin protein sentezi, enzim aktiviteleri, fotosentez gibi farklı görevleri vardır. Aromatik bir halka, karboksil grupları, hidroksil ve/veya metoksi gruplarından oluşan fenolik asitler temel yapısal iskeletleri aynı olsa da hidroksil gruplarının sayısı ve aromatik halkadaki pozisyonuna göre 2 ana gruba ayrılır. Bunlar Fenolik asitlere OH grubu bağlanmasıyla oluşan hidroksisinamik asit ve -OCH₃ grubunun bağlanmasıyla oluşan hidroksibenzoik asit türevleridir. Meyve, sebze ve tahıl ürünlerinde yaygın olarak bulunan hidroksibenzoik ve hidroksisinnamik asit türevleri, bitkinin farklı morfolojik bölümlerinde (örneğin tohum, yaprak, kök, gövde) çeşitlilik gösteren miktarlarda yer almaktadır. Bitkinin yetiştirme koşullarının farklılığına göre fenolik asit içeriği değişmektedir (Robbins, 2003).

Fenolik bileşikler genellikle glikozitlerin ya da organik asitlerin esterleri halinde bulunur; bitki dokularında ise ester, eter veya asetal bağları aracılığıyla proteinlere ve hücre duvarı polimerlerine kovalent olarak bağlanabilirler. Bu bileşikler, bitkinin işlenmesi sırasında hidroliz yoluyla serbest forma dönüşerek açığa çıkmaktadır. Çok az miktarı canlı bitkisel dokularda serbest formda, asidik yapıda yer alır. Bu yapısal çeşitlilik, fenolik asit analizlerinde ekstraksiyon, ayırma ve tanımlama işlemlerini daha zorlayıcı hale getirmektedir. Gıdalarda doğal olarak bulunan fenolik asitler, ürünün stabilitesi, rengi, aromatik profili, besin değeri ve genel kalite parametreleri üzerinde önemli düzeyde etkiye sahiptir (Robbins, 2003).

Diyette doğal olarak bulunan ya da sentetik yollarla elde edilen fenolik asitler ve bunların türevlerinin, kemopreventif (zararlı kimyasalların etkilerini önleyici) özellikler sergileyerek gelecekte sağlık destekleyici ajanlar olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur (Fang ve ark., 2002; Barreira ve ark., 2008). Fenolik asit profilleri açısından değerlendirildiğinde, meyveler çoğunlukla serbest formdaki fenolik bileşiklerin varlığı ile karakterize edilmektedir (Durazzo ve ark., 2019).

Hidroksisinamik Asit

Hidroksisinamik asitler, OH grubunun fenilpropan halkasına bağlandığı noktaya ve bağlanma sayısına göre farklı özellikler göstermektedir. Bitkisel kaynaklı gıdalarda yaygın olarak bulunan hidroksisinamik asitler genellikle bağlı formdadır ve bu grupta en sık karşılaşılan bileşikler ferulik asit, kafeik asit, o-kumarik asit ile sinapik asittir. (Şekil 2.1) (Kolaç ve ark., 2017).

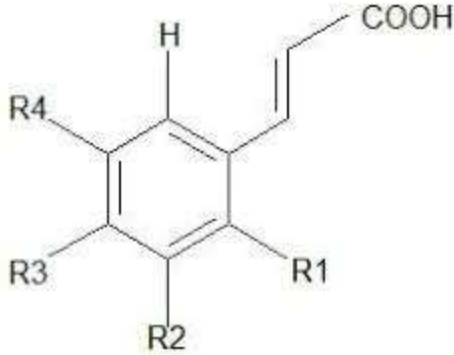


Şekil 2.1. Hidroksisinamik asitin kimyasal yapısı

Hidroksibenzoik Asit

Bitkisel dokularda hidroksibenzoik asitlerin oluşumu, hidroksisinamik asitlerin β -oksidasyon yoluyla metabolize edilmesiyle gerçekleşmektedir. Hidroksibenzoik asitler, bitkisel kaynaklı gıdaların çoğunda genellikle çok düşük düzeylerde (yaklaşık 10 ppm) bulunmakta ya da bazı durumlarda hiç tespit edilememektedir. Yaygın türevleri arasında salisilik asit, p-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, siringik asit ve gallik asit yer

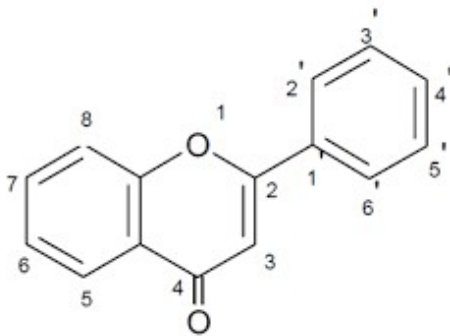
almaktadır. Çeşitli meyveler, fındık, çay ve bazı baharatlarda bulunurlar (Şekil 2.2) (Kolaç ve ark., 2017).



Şekil 2.2. Hidroksibenzoik asitin kimyasal yapısı

2.2.2. Flavonoidler

C6-C3-C6 karbon iskeletine sahip flavonoidler, iki aromatik fenil halkasının üç karbonlu bir köprüyle bağlandığı, bu köprünün ise oksijen aracılığıyla halkalaştığı (flavan halkası) fenolik bileşikler grubunu temsil etmektedir. Flavonoidler arasındaki yapısal farklılıklar; aromatik halkalara bağlanan hidroksil gruplarının sayısı ve yerleşimi, merkezi üç karbonlu iskeletin (C3) doymamışlık düzeyi ve oksidasyon durumuna göre değişkenlik göstermektedir (Şekil 2.3). Flavonoidlerin başlıca alt sınıfları; flavonoller, flavonlar, flavanonlar, flavanonoller, flavanoller (kateşinler olarak da bilinir), izoflavonlar ve antosiyanidinlerdir (Tsao ve Yang, 2003; D'Archivio ve ark., 2007).



Şekil 2.3. Flavonoidin kimyasal yapısı

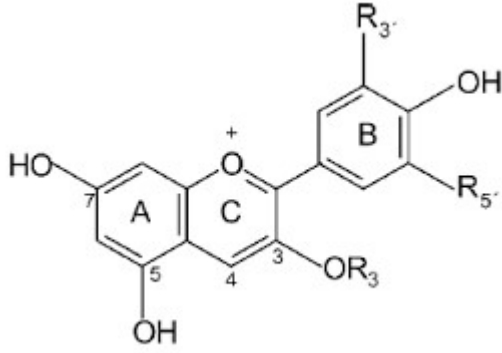
Antosiyanidinler

Adını Yunanca 'anthos' (çiçek) ve 'kyanos' (mavi) kelimelerinin birleşiminden alan antosiyanidinler, flavonoid grubuna ait olup suda çözünürlükleri ve canlı renkleri ile

tanınan fenolik bileşiklerdir (Pazmino-Duran ve ark, 2001). Doğal renk maddeleri olan antosiyanidinler, meyve ve sebzelerin çiçeklerine özgü pembe, kırmızı, mor ve mavi tonlar kazandırarak bitkisel dokuların karakteristik renk oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Giusti ve Wrolstad, 2003).

Doğal kaynaklarda yaklaşık 20 antosiyanidin türünün varlığı bildirilmektedir. Bu antosiyanidinlerin altısı, başta meyve ve sebzeler olmak üzere, bu ürünlerin işlenmiş formlarında da yaygın şekilde bulunmaktadır. Bu yaygın altı antosiyanidin; pelargonidin, siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidin olduğu bilinmektedir (Clifford, 2000).

Antosiyaninler genellikle glikozit formlarında bulunur ve bu formlarda en yaygın karşılaşılan monosakkarit bileşenler ramnoz, glukoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdur. Şeker bileşenleri genellikle antosiyanidin yapısının C-3 pozisyonundaki hidroksil grubuna glikozidik bağ yoluyla bağlanmaktadır (Şekil 2.4.) (Stintzing ve Carle, 2004; Tsuda, 2012). Antosiyanidin molekülüne bir veya daha fazla şeker grubunun glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşan bileşiklere antosiyanin denir (Qi ve ark., 2023). Flavonoid yapısında olan antosiyaninler, glikozit formları sayesinde suda yüksek çözünürlüğe sahip fenolik pigmentlerdir. Antosiyaninler kısmi hidrolize uğradığında, glikozidik bağ ile bağlı olan şeker birimi ayrılır ve geriye 'aglikon' olarak adlandırılan antosiyanidin bileşiği kalır (de Pascual-Teresa ve Sanchez-Ballesta, 2008). Antosiyaninlerin meyve dokularındaki dağılımı türler arasında farklılık göstermektedir; örneğin vişnede hem meyve etinde hem de kabuğunda bulunurken, siyah üzüm ve bazı erik çeşitlerinde yalnızca kabuk kısmında yer almaktadır. Bir antosiyanin molekülünde; hidroksil grubu sayısı, metilasyon derecesi, şeker sayısı ve şekerin bağlanma konumu ile sekere ester bağlarıyla bağlanan alifatik ve aromatik asitlerin çeşitliliği, 500'ün üzerinde farklı antosiyanin yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Yapısal olarak artan hidroksil grubu sayısı, antosiyanin pigmentlerinin elektronik yapılarını etkileyerek renk değişiminin kırmızıdan maviye doğru gerçekleşmesine yol açmaktadır. Moleküldeki hidroksil grubu sayısı arttıkça mavimsi rengin artışı söz konusudur. Buna karşılık -OCH₃ grubu sayısındaki artış rengin kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Birçok meyve, sebze, bitki ve çiçeklerdeki renk çeşitliliğinin sebebi bu farklılıktır (Saldamlı, 1998).



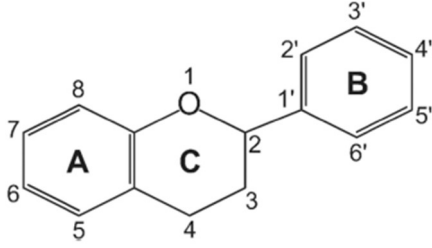
Şekil 2.4. Antosiyanidin kimyasal yapısı

Flavonlar ve Flavonoller

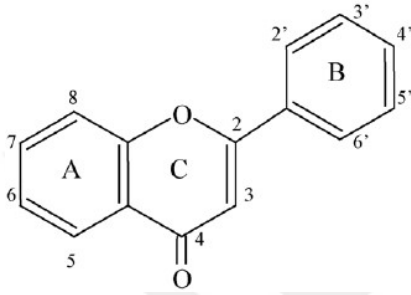
Flavonoller, flavonoid sınıfına ait olup C halkasında 3. karbon atomuna bağlı bir hidroksil (3-OH) grubu içeren bileşiklerdir (Şekil 2.5). Kamferol, kuersetin, miyrisetin ve isorhamnetin; flavonol sınıfına ait başlıca fenolik bileşikler arasında yer almaktadır. Kuersetinin toplam flavonol miktarının %93.07'ü oluşturduğu, kapferol seviyesi düşük (%6.93) bulunduğu, ancak miyrisetin tanımlanmadığı belirtilmiştir. Bu fenolik bileşikler, gıdalarda yaygın olarak şekerlerle oluşturdukları glikozit yapılar halinde bulunmaktadır. Işığa duyarlı bir sentez mekanizmasına sahip olup, meyvelerde güneş ışığına daha fazla maruz kalan kabuk dokusunda; sebzelerde ise dış yapraklarda, iç yapraklara göre daha yüksek konsantrasyonlarda birikmektedir. Elma, kırmızı üzüm, brokoli, domates, çay, brokoli, greyfurt ve soğan gibi birçok bitkisel kaynaklı gıdada doğal olarak bulunan biyoaktif bileşenlerdir (Aherne ve O'Brien, 2002).

Flavonlar fiziksel olarak; renksiz (hesperidin), soluk (naringin) ve sarı renk (neohesperidin) olmak üzere üçe ayrılırlar. Çoğunlukla turuncgillerde bulunurlar. En sık rastlanan flavon tipleri apigenin, rutin ve luteolindir (Yao ve ark., 2004; Ruiz-Cruz ve ark., 2017).

Flavonoller ile flavonlar arasındaki temel fark, flavonollerin flavonoid iskeletinin 3. karbon atomunda bir hidroksil grubuna (-OH) sahip olmasıdır; flavonlarda ise bu pozisyon genellikle hidroksil içermemektedir (Şekil 2.6) (Yiğit, 2018; Tartıcı, 2020).



Şekil 2.5. Flavonolün kimyasal yapısı

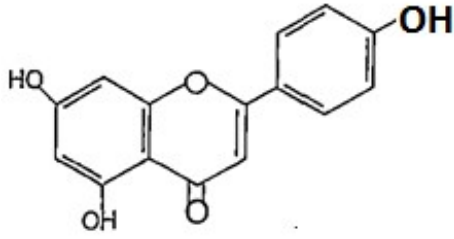


Şekil 2.6. Flavonun kimyasal yapısı

Flavanonlar

Flavonun yapısında bulunan iki ve üç nolu karbonlardan çift bağ kaldırıldığında flavanon elde edilir. Bu karbonlar arasında tekli bağ vardır (Şekil 2.7). Eriodiktol, naringin, hesperidin ve hesperetin, flavanon sınıfının en yaygın ve biyolojik açıdan önemli bileşikleri arasında yer almaktadır. Flavanon glikozitleri turunçgillerde yaygın olarak bulunurlar. Greyfurtta naringin, portakalda ise hesperitin bulunmaktadır. Ayrıca bitki çayı olarak bilinen bitkilerin sap, gövde ve yapraklarında da görülebilmektedir (Yiğit,2018; Tartıcı, 2020).

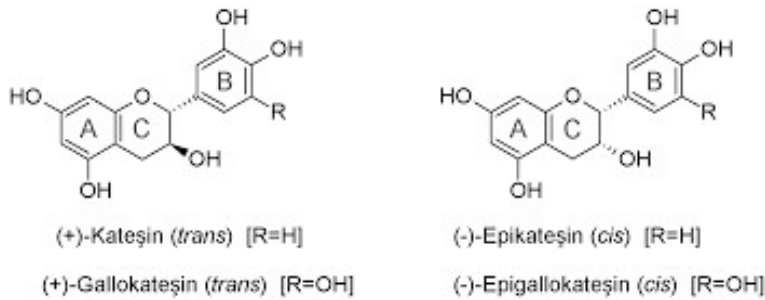
Gıda endüstrisinde kullanılan bazı dihidrokalkonlar, sentetik tatlandırıcılara alternatif olarak tercih edilmekte ve özellikle fonksiyonel gıdaların formülasyonlarında yer almaktadır. Flavanonlardan elde edilen bu dihidrokalkonların bir kısmı gıda endüstrisinde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Saldamlı, 1998).



Şekil 2.7. Flavanonun kimyasal yapısı

Kateşinler ve Löykoantosiyanidinler

Kateşinler, flavonoid iskeletinde C halkasının 3. karbonuna bağlı bir hidroksil grubu taşımaları sebebiyle, flavanol (flavan-3-ol) sınıfına dâhil edilirler. Flavonoidlerin çoğu C halkasında 2. ve 3. karbon atomları arasında çift bağ (C2=C3) taşırken, flavan-3-ol yapılarında bu pozisyonda çift bağ bulunmaz, bu da onların yapısal olarak doymuş olmalarını sağlar (Şekil 2.8). Renksiz özellikte olan kateşinler, flavonoidlerin biyosentetik süreçlerinde ara ürün olarak yer almaktadır. Kateşin türevleri arasında en çok çalışılan ve biyolojik etkileri en iyi bilinen bileşikler, epikateşin (EC), epikateşin gallat (ECG), epigallokateşin (EGC), epigallokateşin gallat (EGCG) ve gallokateşin (GC)'dir. Yeşil ve siyah çay kateşinlerin ana diyet kaynağıdır. Siyah üzüm, elma, çilek, kayısı, kiraz, dut, böğürtlen, muz, şeftali ve armut gibi meyvelerin yanı sıra bakla ve kakao gibi bitkisel kaynaklar, kateşin ve türevleri açısından zengin içerik göstermektedir (Kopustinskiene ve ark., 2020).



Şekil 2.8. Kateşin ve türevlerinin kimyasal yapısı

Kateşinler, ortamda bulunan moleküler oksijenle kolaylıkla reaksiyona girerek hem kimyasal hem de enzimatik yollarla kondanse olabilir ve bu süreç sonucunda oligomerik ve polimerik proantosiyanidin yapılarını oluştururlar (Saldamlı, 1998).

Löykoantosiyanidinler, kimyasal olarak flavan-3,4-diol sınıfında yer almakta olup, C3 ve C4 pozisyonlarında hidroksil grubu içermeleri nedeniyle kateşinlerle benzerlik göstermektedir. Her ne kadar löykoantosiyanidinlerin gıdalarda serbest formda bulunmadığı belirtilmiş olsa da bazı çalışmalarda bu bileşiklerin proantosiyanidin yapılarını oluşturduğu gösterilmiştir (Söylemezoğlu, 2003).

Proantosiyanidinler

Bitkilerde doğal olarak bulunan proantosiyanidinler, güçlü serbest radikal giderici özellikleri nedeniyle yoğun tanenler olarak tanımlanmakta ve önemli bir polifenol grubunu oluşturmaktadır. Kateşin ve löykoantosiyanidinlerden meydana gelen polimerik yapılardır. Bu bileşik sınıfı, kateşin ve/veya epikateşin birimlerinin C4-C6 veya C4-C8 bağları aracılığıyla kondense olması sonucu meydana gelen, yapısal çeşitliliği yüksek doğal polifenoller kapsamaktadır (Brillouet ve ark., 2017).

Proantosiyanidinler flavonoidlerin özel bir grubudur. Genellikle kateşinlerin flavon-3-ol veya löykoantosiyanidinler flavon-3,4-diol yapısının atmosferik oksijenle gerçekleştirdikleri hızlı oksidatif etkileşimler neticesinde hem kimyasal hem de enzimatik yolla dimer, oligomer ve daha yüksek polimer yapılar meydana getirebilirler (Zeng ve ark., 2020).

Organoleptik açıdan değerlendirildiğinde, proantosiyanidinler hem acı hem de buruk tat algısı oluşturarak ürünlerin lezzet profilini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Meyvedeki buruk tat, olgunlaşma evresiyle birlikte doğal olarak azalırken, dondurma ve ardından çözündürme işlemleri bu azalmayı daha da belirgin hâle getirmektedir. Doğal bir polifenolik yapı olan proantosiyanidinler; meyveler, sebzeler, kabuklu yemişler, çekirdekli bitkiler, çiçekler ve ağaç kabuğu gibi birçok bitkisel materyalde doğal olarak bulunmaktadır (Bagchi ve ark., 2000). Meyveler, özellikle kırmızı renkli orman meyveleri, proantosiyanidin bakımından zengin olmaları nedeniyle bu bileşiklerin en

güçlü beslenme kaynakları arasında yer almaktadır. Yaban mersini, siyah mürver, siyah Frenk üzümü, üzüm, kıvılcık, hurma ve muz gibi çeşitli meyveler, proantosiyanidin açısından zengin olmaları nedeniyle fonksiyonel gıdalar kapsamında önemli kaynaklar olarak değerlendirilmektedir (Rauf ve ark., 2019). Mavi-mor ve kırmızı tonlardaki bitkisel renklenme çoğunlukla antosiyaninlerle ilişkilidir; proantosiyanidinler ise bu pigmentlerin sentezinde ara ürün olarak görev alan fenolik bileşiklerdir (Fine, 2000).

Bitkisel gıdalarda geniş yayılım gösteren proantosiyanidinler, yapısal olarak temelini oluşturan (+)-kateşin ve (-)-epikateşin birimlerinin polimerizasyonu ile meydana gelmektedir. Proantosiyanidinler sadece epikateşin/kateşin kondensasyonu ile oluşuyorsa prosiyanidin, kateşin/gallokateşin kondensasyonu ile oluşuyorsa prodelfinidin olarak adlandırılırlar. Çözülebilir proantosiyanidin polimerleri 1000-6000 Dalton aralığında molekül ağırlığında olup bazen bu 20.000 Dalton molekül ağırlığında da olabilmektedir. Proantosiyanidinlerin düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonları, yüksek çözünürlükleri sayesinde sulu ortamlarda daha kolay ekstrakte edilebilmektedir. Ama bitkilerde bulunan formunda çözünmeyen yüksek polimerler baskındır. Proantosiyanidinler, flavan-3-ol monomerleri arasındaki bağ tipine bağlı olarak A-tipi (bir eter ve bir karbon-karbon bağı içeren) ve B-tipi (yalnızca karbon-karbon bağı içeren) olmak üzere iki temel yapısal tipe sahiptir. Doğada B-tipi proantosiyanidinlerin, A-tipine göre daha yüksek sıklıkta ve daha fazla bitki türünde bulunduğu bildirilmektedir (Lea ve Arnold 1978; Haslam, 1998).

Proantosiyanidinlerin polimerizasyon dereceleri, yapılarında yer alan flavan-3-ol birimlerinin sayısına bağlı olarak 2 ila 48 monomer arasında değişebilmektedir (Deveoğlu ve Karadağ, 2011). Laboratuvar koşullarında, asitli organik çözücülerde ısı uygulanmasıyla proantosiyanidinlerin antosiyanidin yapılarına – özellikle siyanidine – dönüştüğü bilinmektedir. Proantosiyanidinler, antosiyanidinlerin renksiz öncüleridirler fakat zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte optik özelliklerinde değişiklik meydana gelmekte ve renk tonları sarıdan kahverengiye doğru kaymaktadır (Nizamlioğlu ve Nas, 2010).

2.2.3. Tanenler

Tanenler kimyasal olarak flavon pigmentinin bir türevidir. İsimlendirilmeleri, temel olarak kimyasal yapılarından değil; biyolojik makromoleküllerle özellikle protein ve polisakkaritlerle çözünmeyen kompleksler oluşturabilme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu bileşikler, özellikle alkaloid, jelatin ve protein yapısındaki makromoleküllerle çözünmeyen kompleksler oluşturarak çökebilme özelliği göstermektedir. Genellikle 500-20.000 Da aralığında moleküler ağırlığa sahip olan tanenler, düşük ve orta molekül ağırlıklı formlarda suda çözünürken, bazı yüksek molekül ağırlıklı türevleri sınırlı çözünürlük göstermektedir (Martin ve Martin, 1982; Hagerman ve ark., 1998).

Yapılarında azot bulunmayan ve amorf yapıdaki tanenler, moleküler yapılarına bağlı olarak hidrolize edilebilir tanenler ile kondense tanenler şeklinde iki temel gruba ayrılır ve bu ayrım fonksiyonel özelliklerini belirlemede önemli bir kriterdir. Kondense tanenler, hidrolizeye karşı dirençli olup proantosiyanidinler olarak adlandırılan yoğun polimerik yapılardır. Buna karşılık, hidrolize olabilen tanenler glikoz çekirdeğine bağlı gallik ve ellagik asit esterlerinden oluşur (Aydın ve Üstün, 2007).

Meyve ve meyve ürünlerinde duyuşal özelliklerin (örneğin tat, aroma ve büzücülük) oluşumunda tanenler başlıca katkı sağlayan bileşikler arasında yer almaktadır. Tanenler, meyve ve meyve suyunda geręekleşen renk dönüşümleri ile birlikte, duyuşal olarak algılanan ekşi ve buruk tat profiline katkı sağlamaktadır. Besinsel enzimleri inhibe eden tanenler, özellikle bitkisel ürünlerdeki protein ve bazı mikro besin öğelerinin sindirim ve emilimini sınırlayarak gıdanın toplam besleyici kapasitesini düşürebilir. Tanenler, antosiyanın bakımından zengin meyvelerde antosiyanınlarla bağlanarak kopolimer yapılar oluşturur ve bu sayede antosiyanınleri stabilize eder. Pek çok meyve türü yüksek miktarda tanen içerir. Hidrolize olabilen tanen türleri, özellikle gallik ve ellajik asit türevleri, çilek, ahududu ve böğürtlen gibi meyvelerde tespit edilmiştir. Üzümsü meyveler arasında kuş kirazının en yüksek düzeyde hidrolize olabilen tanen içerdiği bildirilmiştir. Bu meyvenin tanelerinde ise başlıca (-) epikateşin ve (+) kateşin bileşikleri bulunmaktadır (Gawel ve ark., 2001; Shahidi ve Naczki, 2004).

Tanen konsantrasyonunun yüksek olduğu ortamlarda, demir ve tiaminin biyoyararlanımı önemli ölçüde azalabilmektedir. Tanen bileşenleri, yapılarındaki polifenolik hidroksil grupları sayesinde başta proteinler olmak üzere, metal iyonları ve polisakkaritlerle etkileşime girerek kompleksler meydana getirebilmektedir. Tanenlerin proteinlerle olan etkileşimleri, ağızda hissedilen burukluk duyusunun oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır (Gawel ve ark., 2001; Shahidi ve Naczk, 2004).

Demir ile kuvvetli bir demirfenol kompleksi oluşturan tanenler demirin biyoyararlılığını ve emilimini anlamlı ölçüde düşürmektedir. Ayrıca tanenler, B grubu vitaminlerle kompleks oluşturarak bu vitaminlerin emilimini engelleyebildiği gibi, enzimlerle bağlanarak protein ve nişasta sindirim süreçlerinde bozulmalara neden olabilmektedir. Genellikle bir besin ögesi olarak sayılmayan tanenler, yukarıda bahsedilen meydana getirdikleri olumsuz reaksiyonlar sebebiyle gıda endüstrisinde tercih edilmez (Şenköylü, 2006).

2.2.4. Stilbenler

Stilbenler, adlarını Yunanca “parlamak” anlamına gelen “stilbos” teriminden almakta olup, bu bileşikler 1,2-difenilethen’in iki izomeri şeklinde yapılandırılmıştır. Bu bileşikler, moleküler olarak $C_{14}H_{12}$ formülüyle temsil edilmektedir. Bitkisel organizmalarda geniş bir dağılım gösteren polifenol sınıfına ait kimyasal yapılardır. Resveratrol, stilben türevleri arasında biyolojik aktiviteleri ve yaygınlığı açısından en bilinen bileşiktir. Yer fıstığı ve kırmızı şarap, stilben bileşiklerinin başlıca doğal kaynakları arasında yer almaktadır. Bunun yanında üzüm, çilek ve yer fıstığı gibi öne çıkan bitki türlerinin yanı sıra, stilbenler toplamda 70’i aşkın farklı bitkide tespit edilmiştir. Şarapta doğal olarak bulunan stilben türü, resveratrol bileşiğidir. Resveratrol, üzümün dış kabuk dokusunda lokalize olmuş şekilde bulunur. Resveratrol içeriği, şarabın üretiminde kullanılan üzümlerin yetiştirildiği bölgeye, mevsimsel farklılıklara ve tarımsal uygulamalara göre farklılık arz etmektedir. Uzun süreli fermantasyon işlemleri, üzüm kabuğundaki resveratrolün daha etkin ekstraksiyonunu sağlayarak, elde edilen son üründe trans-resveratrol düzeyinin anlamlı ölçüde yükselmesine katkı sağlamaktadır (Cornwell ve ark., 2004). Resveratrol, yüksek emilim kapasitesi ve metabolik stabilitesi sayesinde organizmada etkili bir şekilde kullanılmakta olup hem fizyolojik hem de farmakolojik

düzeyde olumlu sonuçlar doğurabilen bir fenolik bileşik olarak değerlendirilmektedir. Kalp damar hastalıkları, kanser oluşumunu veya gelişimini engelleyici, yaşlanmayı geciktirici, kolesterol düşürücü etkileri bulunmaktadır (Wilson ve Temple, 2001).

Antioksidan potansiyeli açısından değerlendirildiğinde, resveratrolün E vitaminine kıyasla yaklaşık 50 kat, C vitaminine göre ise yaklaşık 30 kat daha yüksek bir etkinliğe sahip olduğu bildirilmektedir (Celotti ve ark., 1996; Cheong ve ark., 1999).

2.2.5. Lignanlar

Lignanlar, temel yapısal olarak 2,3-dibenzilbütan iskeletine sahip bileşikler olup, tüm damarlı bitkilerde glikozit formunda doğal olarak bulunmaktadır. Bitkisel kaynaklı lignan bileşikleri arasında en yaygın olarak karşılaşılan temel yapılar; matairesinol, sekoizolarisiresinol, larisiresinol ve izolarisiresinol olarak tanımlanmaktadır. İlgili lignan bileşikleri, insanlarda östrojenik aktiviteye sahip olduğu bilinen enterolakton ve enterodiol ile ortak yapısal özellikler taşıyarak benzer biyolojik etkiler oluşturma potansiyeli taşımaktadır (Davis ve ark., 1999).

Lignanlar genel olarak posa besinlerin içeriğinde bulunurlar. Tahıl, keten tohumu, sebze ve meyveler, söz konusu bileşiklerin önemli ve yaygın kaynakları olarak kabul edilmektedir (Cassidy ve ark., 2000). Gerçekleştirilen deneysel ve klinik araştırmalar, lignan bileşiklerinin antimikrobiyal ve antiinflamatuvar aktivitelerinin yanı sıra, oksidatif stresin giderilmesinde önemli bir antioksidan potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Bernacchia ve ark., 2014).

2.3. Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu

Endüstriyel aşamalardan geçerek hazırlanan, katkı maddelerinin ilavesiyle raf ömrü uzatılan, görüntüsü ve lezzeti iyileştirilen işlenmiş gıdalar insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Başta kanser olmak üzere birçok dejeneratif hastalığa sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak doğal ürünlere olan ilgi günümüzde giderek artmaktadır. Beslenme düzenlerini optimize etmek isteyen insanlar, sağlık açısından çok önemli yararları bulunan fonksiyonel gıdalara yönelmektedirler. Meyve ve sebzelerde yüksek miktarda

bulunan fenolik bileşikler bu konuda çok fazla ilgi görmektedir. Gıda sanayiinde doğal koruyucu ve renklendirici olarak kullanılabilen fenolik bileşikler gıdalara aroma katkısında sağlayabilmektedir. Antiaterojenik, antikanserojen, antiinflamatuvar, antimikrobiyal özellik göstermesi ve antioksidan kapasitesinin yüksek olması fenolik bileşiklerin gıda sanayiinde doğal katkı maddesi olarak kullanılmasını yaygınlaştırmıştır (Manach ve ark., 2004; Jaiswal ve Kumar, 2022; Zago ve ark., 2022).

Ekstraksiyon, hedeflenen bileşiklerin başlangıç materyalinden ayrılarak ekstrakt fazına geçişini sağlayan bir ayırma süreci olarak tanımlanmaktadır (Gil-Martín ve ark., 2022). Bitkisel kaynaklı biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyon verimliliği; uygulanan ekstraksiyon tekniği, kullanılan çözücünün türü, işlem süresi ve sıcaklığı ile çözücü-materyal oranı gibi birçok değişkene bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Goli ve ark., 2005).

Fenolik bileşikler yapılarının çok çabuk bozulabilmesi nedeniyle ekstrakt elde etme aşamasında kullanılacak yöntemin zarar verme derecesinin en az olması istenmektedir. Bu aşamada kullanılacak teknolojik yöntem önem arz etmektedir. Dolayısıyla fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için standartlaştırılmış bir yöntem bulunmamaktadır (Ignat ve ark., 2011).

Isıya duyarlı fenolik bileşikler optimum sıcaklık uygulanmadığı durumlarda yıkıma uğrar ve bunun sonucunda ham gıdaya oranla daha düşük besin değeri olan ürünler ortaya çıkabilmektedir. Isıya duyarlı ve yüksek reaktiviteye sahip antosiyaninler, uygun olmayan koşullarda renk özelliklerini yitirerek renksiz veya kahverengi degradasyon ürünlerine dönüşebilmektedir (Choi ve ark., 2006). Vişne posasının doğal bir antosiyanin kaynağı olarak değerlendirildiği bir çalışmada seçilen yöntemlerin verimliliği bilimsel olarak analiz edilmiştir. Farklı sıcaklık dereceleri (40, 60, 80 °C) ve sürelerin (20, 40, 60 dakika) ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkilerini karşılaştırmak amacıyla, geleneksel ve ultrasonik yöntemler eşliğinde sistematik denemeler yapılmıştır. Çalışma sonunda, antosiyanin kazanımının en yüksek düzeye ulaştığı koşulların, 40 °C sıcaklıkta 40 dakika süreyle uygulanan ultrasonik ekstraksiyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir (Demirdöven ve ark., 2021). Başka bir araştırmada, yüksek sıcaklığın bazı mikroorganizmalar açısından potansiyel risk oluşturmaları ve şaraplarda renk ile aroma kayıplarına neden olan

enzimatik aktiviteleri artırabilmesi nedeniyle, soğuk maserasyon (4–15 °C, 2–7 gün) yöntemi uygulanmış ve elde edilen şaraplarda antosiyanin ile tanen miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Bu teknikle üretilen şarapların, klasik yöntemle elde edilenlerle karşılaştırıldığında, renk ve aroma özellikleri bakımından daha üstün özellikler gösterdiği bildirilmiştir (Rotter, 2008).

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu sırasında kullanılan çözügenin cinsi ve konsantrasyonu elde edilen özütün kalite ve verimi üzerinde etkilidir. Güvenilir olması ve temin etme kolaylığı nedeniyle etanol en çok tercih edilen çözügendir. Fakat etanol bazı hallerde suda çözünebilen fenolik bileşiklerin tamamının elde edilmesini sağlayamaz. Bu durumda ikili çözügenler ve sulu alkol ihtiva eden karışımlar ekstraksiyon için tercih edilir. Ekstraksiyon işlemlerinde etanol dışında; aseton, etil asetat ve benzeri organik çözücüler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Guo, 2001; Hemwimon, 2007).

Deneyisel bulgular, ekstraksiyon süresinin artmasıyla birlikte toplam fenolik madde miktarının ve verimin başlangıçta yükseldiğini, ancak optimum sürenin aşılmasının ardından bu değerlerin azalmaya başladığını ortaya koymuştur. Bu durum, ekstraksiyon süresi boyunca kütle aktarımının devam etmesi, ancak belirli bir süreden sonra sistemin dengeye ulaşması ve ardından fenolik bileşiklerin ortam koşullarına bağlı olarak degradasyona uğramaya başlamasıyla açıklanmaktadır. Herrera ve Castro (2005) ve Pinelo ve ark., (2005) böğürtlen ve üzümde yaptıkları çalışmalarda fenolik ekstraksiyonunun süreyle ilişkisini benzer şekilde bulmuştur.

Ekstraksiyon verimliliğini belirleyen temel parametrelerden biri, kullanılan katı materyal ile çözücü arasındaki orandır. Ekstraksiyon sürecinde uygun çözücü oranının belirlenmesi kritik öneme sahiptir; zira fazla çözücü kullanımı hem işlem maliyetlerinin artmasına hem de çevresel etkilerin olumsuz yönde büyümesine yol açabilir. Bu nedenle, çözücü miktarının optimize edilmesi hem ekstraksiyon sürecinin ekonomik uygulanabilirliği hem de çevresel sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. (Myo ve Khat-Udomkiri, 2022). Ekstraksiyon sürecinde solventin optimize edilmesi, hem işlem verimliliğinde genel bir artışa hem de çıkarılan aktif bileşik miktarında ve son ürün kalitesinde anlamlı iyileşmelere yol açmaktadır. Daha yoğun çözücü kullanımı,

ekstraksiyon verimini artırma potansiyeli taşısa da bu durum aynı zamanda çözelti viskozitesinin yükselmesine yol açarak işlem etkinliğini olumsuz etkileyebilir (Al-Dhabi ve ark., 2017). Çözücü konsantrasyonunun fazla olması, bazı biyoaktif bileşiklerin stabilitesini olumsuz etkileyerek yapısal degradasyona neden olabilir (Beaudor ve ark., 2023).

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyon işlemleri geleneksel ve geleneksel olmayan yöntemlerle yapılmaktadır.

2.3.1. Geleneksel ekstraksiyon yöntemleri

Geleneksel ekstraksiyon yöntemleri, biyoaktif bileşiklerin kazanımında yaygın kullanım alanı bulsa da hem çevresel etkiler hem de ekonomik verimlilik açısından bazı sınırlayıcı unsurlar taşımaktadır. Katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyon gibi geleneksel yöntemler, yüksek enerji tüketimi, uzun işlem süreleri ve fazla miktarda çözücü gereksinimi gibi sınırlılıkların yanı sıra, ısıya duyarlı bileşiklerde yapısal bozulmaya neden olabilme riskleri nedeniyle dezavantaj oluşturmaktadır (Kılıç, 2008).

Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Meyve ve sebzelerden fenolik bileşiklerin ayrıştırılmasında sıklıkla kullanılan katı-sıvı ekstraksiyon yönteminin prensibi, çözücü fazın hücresel yapıya nüfuz etmesi ve sitoplazma içeriğinin çözünerek çözücü faza geçmesi esasına dayanır (Crossley ve Aguilera, 2001).

Bu tür ekstraksiyon süreçleri 2 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, çözücü ile katı yüzey arasındaki temas sonucu hızlı çözünme gerçekleşirken; ikinci aşamada, çözücünün katı faz içerisine sızarak, bitki matrisi içerisindeki derin dokularda bulunan bileşiklerin difüzyon yoluyla çözücüye geçişi gerçekleşir (So ve Macdonald, 1986; Franco ve ark., 2007; Perez ve ark., 2011). Ekstraksiyon sürecinin verimliliği, özellikle ıslanma evresinden sonra çözücünün ulaşamadığı hücrelerin oranına doğrudan bağlıdır. Bu nedenle, çözücünün hücre yapısına etkin şekilde nüfuz edebilmesini ve içerikteki bileşiklerin çözücüye daha verimli geçmesini sağlamak amacıyla, örneklerin fiziksel

olarak öğütölmesi sıkça uygulanan bir tekniktir (Gujar ve ark., 2010; Tsibranska ve ark., 2011).

Ekstraksiyon verimini, işlemdede kullanılan çözücünün kimyasal yapısı, pH koşulları, katı/sıvı faz oranları, partikül boyut dağılımı, sıcaklık seviyesi ve temas süresi etkilemektedir. Ekstraksiyon uygulamalarında çoğunlukla etanol, metanol ve aseton gibi organik çözücüler ile bu çözücülerin sulu çözeltileri tercih edilmekte olup, kullanılacak çözücünün seçimi ekstrakte edilmek istenen bileşiğin kimyasal özelliklerine bağılı olarak değışkenlik göstermektedir (İlbay, 2016).

Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin prensibi birbiriyle karışmayan iki sıvı fazın bir araya getirilerek, bir fazda çözülmüş durumda olan bileşiklerin diğere faza transferi esasına dayanır. Fenolik bileşik ve benzeri organik yapılar, sudaki çözünürlüklerine kıyasla organik çözücülerde daha yüksek çözünürlük gösterir, bu durum yöntemin etkinliğini artırmakta ve ekstrakte edilmek istenilen yapıların sulu ortamlardan organik faza geçişini mümkün kılmaktadır (Yalçın 2004).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon, termal bozunmayı önlemek için düşük sıcaklık gerektiren durumlarda, destilasyon ve buharlaştırma işlemine bir alternatif teşkil etmektedir. Tıbbi ürünler, aromalar, gıda ürünleri gibi ısıya duyarlı maddelerin saflaştırılmasında tercih edilir (Kuk, 2004).

2.3.2. Geleneksel olmayan ekstraksiyon yöntemleri

Geleneksel yöntemler, çok fazla solvent kullanımına, uzun işlem sürelerine ve olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmayı amaçlayan yeni nesil teknolojiler üzerine yapılan çalışmalar sonucu, düşük enerji gereksinimi, daha az çözücü tüketimi ve daha hızlı işlem süreleriyle öne çıkan, basınçlı sıvı ekstraksiyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrason destekli ekstraksiyon gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir (Alara ve ark., 2021).

Yeşil biyo-rafine teknolojiler olarak tanımlanan yenilikçi uygulamaların, sahip oldukları çeşitli avantajlar nedeniyle kullanım alanları giderek genişlemektedir.

Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu

Oksijen ve ışığa karşı duyarlılık gösteren bileşiklerin ekstraksiyonunda büyük öneme sahip olan basınçlı sıvı ekstraksiyonu, birden fazla ekstraksiyon tekniğinin olumlu yönlerini bünyesinde barındıran, numune hazırlama süreçlerinde kolaylık, zaman tasarrufu ve yüksek verimlilik sunan etkili bir ayırma teknolojisidir. Bu yöntemde; sıcaklık, zaman, çözücü türü ve basınç gibi çeşitli işlem parametreleri optimize edilebilir ve hedef bileşiklerin katı matristen hem hızlı hem de en yüksek verimde difüzyonu sağlanabilir (Erdogan ve ark., 2011).

Bu yöntem, literatürde, hızlandırılmış çözgen ekstraksiyonu, basınçlı akışkan ekstraksiyonu, basınçlı sıcak çözgen ekstraksiyonu, yüksek basınçlı çözgen ekstraksiyonu, yüksek sıcaklık ve basınçta çözgen ekstraksiyonu ya da subkritik çözgen ekstraksiyonu gibi çeşitli terimlerle ifade edilmektedir. Suyun çözücü olarak kullanıldığı basınçlı ekstraksiyon teknikleri, bilimsel çalışmalarda sıcak su ekstraksiyonu, subkritik su ekstraksiyonu, süperısıtılmış su ekstraksiyonu, basınçlı düşük polariteli su ekstraksiyonu şeklinde adlandırılmaktadır (Pronyk ve Mazza, 2009).

Yöntem, yüksek sıcaklık (50–200 °C) ve basınç (10–15 MPa) koşullarında gerçekleştirilen bir katı-sıvı ekstraksiyon tekniği olup, bu yönüyle süperkritik akışkan ekstraksiyonuna yapısal ve işlevsel açıdan benzemektedir. Ekstraksiyon işlemi, çözücünün sıvı fazda kaldığı optimize edilmiş yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmekte olup, işlem süresince çözücü kritik noktanın altında tutulmaktadır. Sıcaklığın artırılması difüzyon hızını arttırır, hücre zarlarını daha geçirgen hale getirir, çözücünün viskozitesini azaltır, basıncın artması da hücre iç ve dış kısımlardaki basınç farkının artmasıyla geçirgenliği artırır. Her iki durumda göz önüne alındığında, sıcaklık ve basınç parametrelerindeki artış sonucunda ekstraksiyon hızı artar (Richter ve ark., 1996; Kaufmann ve Christen, 2002).

Yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının uygulanması, ekstraksiyon verimini her zaman artırmaz; aksine, bazı bileşiklerde yapısal bozulmalara neden olarak işlemin etkinliğini azaltabilir. Bu durum iki parametrenin hedef bileşiğin yapısına göre belirlenmesi gerekliliğini zorunlu kılmaktadır. Sıcaklık ve basınç dışında verimi etkileyen değişkenler arasında, ekstraksiyon süresi, kullanılan çözügenin türü (etanol, metanol, su ile kombinasyonları gibi), çözügen hacmi ve işleme tabi tutulan örnek miktarı yer almaktadır. Numunenin organik madde içeriği, nem düzeyi, partikül boyutu ve heterojen yapısı gibi özelliklerin yanı sıra, örneğe uygulanan kurutma ve öğütme gibi ön işlemler de elde edilecek sonucun niteliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Bjorklund ve ark., 1999).

Sistem, geleneksel ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında; daha kısa işlem süresi, az miktarda çözügen kullanımı (10-40 mL), otomasyona uygunluk, okside olmayan bileşiklerin ekstraksiyonunda degaz işlemine gerek duyulmaması ve çok çeşitli çözügenlerin kullanımına elverişlilik gibi avantajlar sağlamaktadır. Ancak, sıcaklığa duyarlı bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğraması, sistem ekipmanlarının yüksek maliyetli olması ve ekstraksiyon sonrası ekstraktın saflaştırılması ve yoğunlaştırılması gerekliliği gibi dezavantajlar da söz konusudur (Giergielewicz-Mozajska ve ark., 2001; Wang ve Weller, 2006; Tobiszewski ve ark., 2009)

Basıncılı sıvı ekstraksiyonu yöntemi polifenollerin ekstraksiyonu, lipid ekstraksiyonu, esansiyel yağların ekstraksiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Çam ve Hışıl, 2006).

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Bir gazın, hangi düzeyde basınç uygulanırsa uygulansın sıvılaştırılmadığı sıcaklık değeri kritik sıcaklık, bu sıcaklıkta gazın sıvılaştırılabilmesi için gerekli basınç kritik basınç, kritik sıcaklık ve basıncın üzerinde, sıvı ve gaz fazları arasında bir ayrım göstermeksizin tek fazda bulunan yoğunlaşmayan akışkanlar da süperkritik akışkanlar olarak adlandırılır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun prensibi ise süperkritik fazdaki bir çözücü içerisinde çözünen biyoaktif bileşiklerin, basınç düşürülerek çözücünün gaz halinde ortamdaki uzaklaştırılması ve böylece bileşiklerin saflaştırılması esasına dayanmaktadır. Yöntemde kullanılan süperkritik akışkanlar, yüksek sıcaklık ve düşük basınçta gaz fazına,

düşük sıcaklık ve yüksek basınçta ise sıvı fazına benzer davranış gösterirken, kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki koşullarda hem gaz hem sıvı özelliklerini bir arada taşıyan tek faz halide bulunurlar (Mchugh ve Krukoniş, 1994; Güvenç, 1997; Khaw ve ark., 2017).

Yüksek yoğunlukları sayesinde üstün çözme gücüne sahip olan süperkritik akışkanlar, düşük viskozite ve yüksek difüzyon özellikleriyle katı maddelere derinlemesine nüfus ederek ekstraksiyonun etkinliğini artırmaktadırlar (Reverchon ve ark., 2000). Karbondioksit (CO₂), doğal ürünlerin süperkritik akışkan ekstraksiyonunda en yaygın tercih edilen çözücü olarak öne çıkmaktadır. Bu durumun başlıca nedenleri; kimyasal tepkimeye girmemesi, toksik olmaması, renksiz ve kokusuz olması, ekstrakt içinde kalıntı bırakmaksızın saf bir ürün elde edilmesi, çevreyle uyumlu ve ekonomik olması, kolay erişilebilirliği ve düşük kritik sıcaklığıdır. CO₂'nin sahip olduğu bu özellikler, özellikle ısıya duyarlı bileşiklerin ekstraksiyonunda yüksek verim sağlamaktadır. Ancak, karbondioksitin apolar bir yapıya sahip olması, onu polar fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu açısından yetersiz bir çözücü haline getirmektedir. Bu durumu dengelemek amacıyla etanol, metanol veya aseton gibi yardımcı çözücülerin kullanımı, fenolik bileşiklerin çözünürlüğünü ve dolayısıyla ekstraksiyon verimini artırmaktadır (Zhang ve ark., 1998; Tonthubthimthong ve ark., 2001).

Fenolik bileşiklerin ekstrakte edilmesinde, geleneksel yöntemlere alternatif olarak süperkritik akışkan ekstraksiyonu kullanılabilir. Tercih edilmesinin nedenleri arasında, çevre dostu bir teknoloji olması, süreç boyunca oksijen ile ışığın etkisinin elimine edilmesi ve ekstraksiyonun düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi sayesinde antioksidan kapasitenin korunmasına olanak tanıyan avantajlar sayılabilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini kısıtlayan yüksek ekonomik maliyetidir (Paviani ve ark., 2012).

Enzim Destekli Ekstraksiyon

Yeşil ekstraksiyon tekniklerinden biri olan enzim destekli ekstraksiyon, biyoaktif bileşenlerin salınımını kolaylaştıran bir yöntem olup, prensibi enzimlerin bitki hücre duvarı bileşenlerini parçalamak suretiyle yapısal bütünlüğü bozması ve şekerler, proteinler, uçucu yağlar ve fenolik bileşikler gibi hücre içi bileşenlerin serbest kalması

esasına dayanmaktadır. Sürdürülebilirliği yüksek ve çevreyle uyumlu bir teknolojidir (Cheng ve ark., 2015).

Düşük çözücü gereksinimi, kısa işlem süresi, yüksek verim elde edilmesi, düşük sıcaklıkta çalışmaya elverişli olması, toksisite riski taşımayan enzimlerle gerçekleştirilmesi ve maliyetlerin düşük olması yöntemin en güçlü taraflarıdır (Bleakley ve Hayes, 2017; Wijesinghe ve Jeon, 2012).

Ekstraksiyonun etkinliğini belirleyen faktörler arasında; kullanılan enzimlerin tür ve oranları, ortam pH'sı ve sıcaklığı, işlem süresi, tanecik boyutu, çalkalama hızı ve katı/sıvı faz oranı bulunmaktadır (de Moura ve ark., 2008). Bu yöntemde selüloz, hemiselüloz ve pektinaz gibi karbonhidratları hidrolize eden enzimler ve kompleks polisakkarit bağlarının enzimatik yıkımını sağlayan enzimler kullanılarak hücre duvarı bileşenlerinin parçalanması sağlanmaktadır. Böylece hücre duvarına bağlı polifenollerin açığa çıkar ve hücre duvarı yapısı tarafından tutulan belirli besin maddelerinin salımını kolaylaştır (Landbo ve Meyer, 2001; Maier ve ark. 2008).

Ekstraksiyon ortamının viskozitesi sıcaklık yükseldikçe azalır ve bu durum biyoaktif bileşiklerin çözünmesini belirli bir seviyeye kadar kolaylaştırır ancak kontrolsüz sıcaklık artışı enzimlerin ve hedef bileşiklerin yapısını bozabilir. Ekstraksiyon süresinin uzaması, sıcaklığa ve oksijene uzun süre maruz kalan biyoaktif bileşiklerin stabilitesinin bozulmasına neden olabilir. Enzimlerin maksimum katalitik etkinlik gösterebilmesi, belirli bir pH aralığında mümkündür; dolayısıyla her enzim, yalnızca kendisine özgü optimum pH koşullarında aktivite sergiler (Muniglia ve ark., 2014).

Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Mikrodalgalar, iyonlaştırıcı özellik göstermeyen ve elektromanyetik spektrumda 300 MHz ile 300000 MHz arasında konumlanan radyasyonlardır. Mikrodalga ile ısıtma sürecinde, inceleme örneğinde bulunan polar moleküllerin yönelim değişimleri (dipol rotasyonu) ve iyonların elektrik alana bağlı olarak iletimi, örnek içinde ısı enerjisinin açığa çıkmasını sağlar. Ortaya çıkan ısı hücre duvarındaki hidrojen bağlarının kırılmasına neden olur, bitki hücre duvarının yapısal bütünlüğü bozulur ve çözücünün hücre

membranına daha kolay nüfuz etmesini sağlayarak hücre içeriğinde bulunan biyoaktif bileşiklerin serbest bırakılmasını sağlar (Lee ve ark., 2017). Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi, elektromanyetik enerjinin moleküllerle doğrudan etkileşimi sonucunda iyon hareketliliğiyle açığa çıkan ısıнын, çözücüyü ısıtarak hedef bileşenlerin matriksten çözücü faza geçişi prensibine dayanmaktadır. (Büyüktuncel, 2012).

Bu ekstraksiyon yönteminde, çözücü ve numune birlikte mikrodalga enerjisiyle ısıtılır; istenilen bileşenlerin serbest kalması ise hem ortam sıcaklığına hem de çözücünün çözme kapasitesine doğrudan bağlıdır. Mikrodalga teknolojisi, geleneksel sistemlerde olduğu gibi kabı ısıtmak yerine, tüm örnek hacmini doğrudan ve eşit biçimde ısıttığı için, çözücünün kaynama noktasına daha kısa sürede ulaşılmakta ve böylece ekstraksiyon süresi minimuma indirilmektedir. Mikrodalga enerjisinin yalnızca spesifik ve hedeflenen yapıları ısıtıyor olması; ısı enerjisinin yalnızca işlem görecekt bölgelere yönlendirilmesine olanak tanır. Bu durum çevresel ısı kaybının ihmal edilebilir düzeyde olmasını desteklerken sürecin hem zaman hem de enerji verimliliğine katkı sağlar (Camel, 2000; Hamzah ve Leo, 2015).

Mikrodalga destekli ekstraksiyon, geleneksel termal ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla homojen ısıtma, artırılmış ekstraksiyon verimi, azaltılmış çözücü kullanımı ve kısaltılmış işlem süresi gibi avantajlar sunarak, katı-sıvı ekstraksiyon uygulamaları için etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Yöntemin temel dezavantajı ise mikrodalga ile oluşan ısıнын ısıya duyarlı bileşenlerde bozulmaya yol açarak ekstraksiyon verimini azaltabilecek olmasıdır (Lee ve ark., 2017). Verimi etkileyen parametreler, kullanılan çözücünün türü, çözücü/katı oranı, uygulama süresi, mikrodalga gücü, işlem sıcaklığı ve bitkisel materyalin içerdiği su miktarı gibi çeşitli faktörlerdir (Skenderidis ve ark., 2021; Rifna ve Dwivedi, 2021).

Ultrases Destekli Ekstraksiyon

Ultrases, insan işitme eşiğini aşan (yaklaşık 16–18 kHz üzeri) ve saniyede 20.000'in üzerinde titreşim frekansına sahip ses dalgalarının oluşturduğu mekanik enerji biçimidir. Enerji iletimi ve etkileşim düzeyi, büyük ölçüde güç, frekans (saniyeki titreşim sayısı) ve dalga boyu gibi temel fiziksel parametrelere bağlıdır (Awad ve ark., 2012).

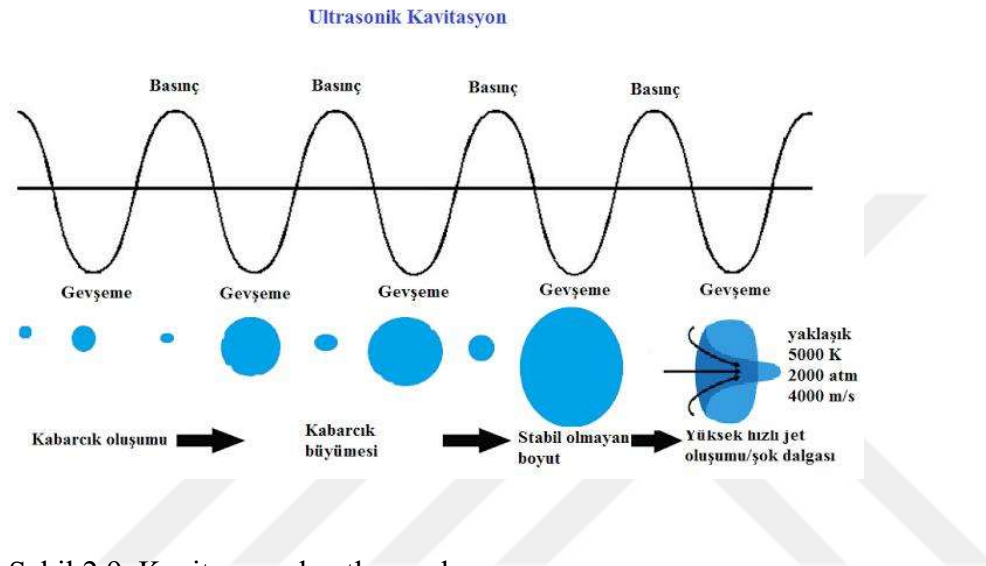
Gıda prosesleri için 20 kHz ile 10 MHz arasındaki frekanslarda kullanılmaktadır. Uygulama türleri, materyalin fizikokimyasal yapısı hakkında bilgi verebilen düşük enerji (20-100 kHz), örneğin kompozisyonunu tanımlamaya yardımcı olan diyagnostik enerji (1-10 MHz) ve örneğin mikrobiyal yükünün azaltılması veya enzimatik aktivitesinin kontrol altına alınması gibi işlemlerde kullanılan yüksek enerji (100 kHz-1 MHz) şeklinde sınıflandırılmaktadır. (Knorr ve ark., 2004; Demirdöven ve Baysal, 2008).

Sesin iletimi moleküler düzeyde gerçekleşen etkileşimlere bağlı olduğundan, boşluk ortamında mümkün değildir. Ortamın sıkışabilirliği arttıkça sesin yayılma hızı azalır; bu nedenle ses dalgaları en yavaş gaz ortamında, en hızlı ise katı ortamlarda iletilir. Bu titreşimler, moleküller arası mekanik etkileşimlerle ortam boyunca aktarılır. Elastik ortamlar içerisinde, mekanik titreşimlerin basınç dalgalarına dönüşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji hem iletim ortamına hem de dalga ile temas eden taneciklere transfer edilir (Tavman ve ark., 2009).

Frekans temelli titreşimlerin numune içerisinde ilerlemesiyle, sıvının yapısında anlık düşük basınç bölgeleri meydana gelmekte ve bu durum kavitasyon denilen çok sayıda hava boşluklarının oluşumuna neden olmaktadır. Ortaya çıkan fazla miktardaki bu baloncukların katı yüzeylerde mekanik stres oluşturmak suretiyle örneğin hücrelerinde yapısal bozulmalar meydana getirmesi ve hedef bileşenlerin hücre dışı salınımına sebep olması ultrases destekli ekstraksiyon tekniğinin ana prensibini oluşturmaktadır (Aydın ve ark., 2021).

Ultrasonik enerjinin işlevselliği, “kavitasyon” kavramıyla ilişkilendirilmekte olup bu süreç, sıvı içerisindeki ultrason dalgalarının ilerlemesi, bu sırada mikrokabarcıkların oluşması, genişlemesi ve patlaması sürecini kapsamaktadır (Şekil 2.9). Kavitasyonel kabarcıklar belirli bir rezonans boyutuna eriştiğinde ani bir şekilde patlayarak, çevresinde yaklaşık 5500 K sıcaklık ve 50 MPa basınca ulaşan ekstrem koşullar oluşturur. Patlamalar sonucu ortaya çıkan sıcaklık ve basınç değişimleri, hücre zarının yapısal bütünlüğünü bozarak hem membranın incelmesine hem de hücrenin parçalanmasına yol açmakta; böylece çözücü difüzyonu artarak hedef bileşiklerin çözücü faza geçişi hızlanmaktadır (Tiwari, 2015; Zhu ve ark., 2015). Kararlı kavitasyon kabarcıkları, rezonans boyutu

olarak tanımlanan kritik çapa ulaştıklarında kararsız hâle gelir ve ani bir şekilde çökerek patlarken geçici kavisyon kritik boyutun altında kalması nedeniyle patlayamaz. Fakat yüzey gerilimi ve iç basınç farkı ani çökme davranışına sebep olur. Sönmeden önce yaptıkları döngüsel hareket, örneğin hücre yapısında bozulmalara yol açarak biyoaktif bileşiklerin hücre dışına salınımını kolaylaştırmaktadır (Fan ve ark., 2021; Yuan ve ark., 2021).



Şekil 2.9. Kaviteasyonel patlama oluşumu
(Salazar ve ark., 2012)

Ultrason destekli ekstraksiyon yöntemleri, düşük enerji ve çözücü tüketimi, kısa işlem süresi ve ekonomik uygulanabilirlik gibi avantajlarının yanı sıra; düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilme özelliği sayesinde, ısıya duyarlı biyoaktif bileşiklerin moleküler bütünlüğünü koruyarak termal degradasyonu en aza indirmektedir. Tüm bu özellikler birlikte değerlendirildiğinde, söz konusu yöntem, geleneksel ekstraksiyon tekniklerine kıyasla daha verimli, çevresel açıdan daha sürdürülebilir ve ürün kalitesi açısından daha üstün bir alternatif sunmaktadır. Bu bağlamda, ultrasonik ekstraksiyon sistemleri, özellikle termolabil bileşiklerin bulunduğu gıda, kozmetik ve farmasötik endüstrilerde etkinliği kanıtlanmış yenilikçi bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır (Madhu ve ark., 2019).

Ultrasonik işlem teknolojisinin dezavantajları arasında, ses dalgalarının potansiyel zararlarından korunmak amacıyla ilave güvenlik ekipmanlarına duyulan ihtiyaç ve bu durumun neden olduğu artan yatırım giderleri öne çıkmaktadır. Uygulama sırasında proses koşullarının yeterince optimize edilmemesi, proteinlerin üç boyutlu yapısının

bozulmasına ve buna bağı olarak denatürasyonun gerçekleşmesine neden olabilir; bu durum ise, hedeflenen teknolojik veya biyolojik etkinliğin azalmasına yol açarak bir sınırlılık teşkil etmektedir (Gümüş ve Yıldız, 2024).

Ultrason destekli ekstraksiyon işlemleri, genellikle prob tipi ultrason sistemleri veya ultrasonik su banyoları kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.10). Bu sistemler, ultrason enerjisinin sıvı ortama etkin bir şekilde iletilmesini sağlayan teknolojik donanımlardır. Ultrasonik ekipmanlar temel olarak bir jeneratör ve bir dönüştürücü olmak üzere iki ana bileşenden oluşur. Jeneratör elektriksel ya da mekanik enerji üretimini sağlar. Üretilen bu enerji, dönüştürücü aracılığıyla ultrasonik frekansta ses dalgalarına dönüştürülür (Rani ve ark., 2020).

Ultrasonik banyoların pratik kullanım ve maliyet açısından avantajları bulunmasına rağmen, kimyasal süreçlerde düşük tekrarlanabilirlik göstermeleri bu sistemlerin tercih edilme oranını azaltmaktadır. Prob sistemin küçük hacimli örneklerin sonikasyonu için daha uygun olması avantaj iken; büyük hacimli ekstraksiyon işlemleri için ultrasonik banyo sistemlerinin tercih edilmektedir (Chemat ve ark., 2017a; Dolas ve ark., 2019).



Şekil 2.10. Ultrason destekli ekstraksiyonlarda kullanılan ekipmanlar

Metal ya da plastikten üretilmiş kaplar içerisinde yer alan sıvı ortamlar aracılığıyla çalışan ultrasonik banyolarda, kullanılan sıvı genellikle su ya da su bazlı çözeltilerden oluşmakta

ve işlem uygulanacak materyal bu sıvıya tamamen daldırılmaktadır. Cihazdaki dönüştürücüler, elektrik enerjisini ultrasonik enerjiye çevirerek sistemin çalışmasını sağlar. Ancak bu sistemlerde ultrasonik güç ve frekans genellikle sabit olup (20-40 kHz) ayarlanabilir değildir, ayrıca ses dalgalarının kabın duvarlarından geçerek dolaylı biçimde numuneye aktarılması zaman ve verim kaybına neden olur. Bu özellikler ultrasonik banyoların başlıca dezavantajı olarak öne çıkmaktadır. Ultrasonik prob sistemlerinde hem güç hem de frekans kontrol edilebilir parametrelerdir; ayrıca probun numune ile direkt temas ediyor olması, bileşenlerin etkili şekilde dağılımı ve homojenizasyonun sağlanmış olması daha hızlı kütle transferini sağlar (Mehta ve ark., 2022; Zhou ve ark., 2022). Yapılan karşılaştırmalar, prob tipi ultrason sistemlerinin ultrasonik banyolara göre daha düşük sıcaklık ve kısa işlem süresiyle daha yüksek verim sağladığını göstermektedir.

Verimli bir ultrases destekli ekstraksiyon işlemi için dikkate alınması gereken en önemli parametreler; kullanılan ultrasonik enerjinin gücü, ortam sıcaklığı, ses dalgalarının yoğunluğu ve çözücü bileşimi olarak sıralanabilir (Şengül ve Topdaş, 2019). Ek olarak, sonikasyon zamanı, örnek partikül boyutu, örnek miktarı, kullanılan cihazlar, viskozite, yüzey gerilimi ve buhar basıncı gibi özellikler de optimum verimliliğin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır (Mason ve Lorimer, 2002).

Ultrases destekli ekstraksiyonu etkileyen parametrelerden bir tanesi ses dalgalarının şiddetidir. Uygulanan ses enerjisi, numune ile çözücü arasındaki etkileşimi güçlendirerek hedef bileşiklerin çözücü faza geçişini kolaylaştırmakta, böylece hedef bileşenlerin çözeltideki geçiş hızını artırmaktadır. Katı örneklerde parçalanma ve katı-sıvı yapı oluşumu ses dalgalarının etkisiyle sağlanmakta; buna karşın sıvı örneklerde emülsifikasyon sayesinde ekstraksiyon verimliliği ve çözeltideki bileşenlerin homojen dağılımı artmaktadır (Köroğlu, 2023). Yüksek frekanslı ultrases dalgalarının enerjisi, sınırlı bir hacme yoğunlaşarak katı faz ile çözücü arasındaki kütle aktarımını daha verimli hâle getirmektedir, biyoaktif bileşiklerin çözeltideki difüzyon hızını artırmakta ve aynı zamanda hücre zarının geçirgenliğini etkileyerek hedef bileşenlerin ekstraselüler ortama geçişini kolaylaştırmaktadır (Liu ve ark., 2020).

Ultrason destekli ekstraksiyonda optimal verimliliğin sağlanabilmesi için, seçilen çözücünün sadece metabolit çözünürlüğü açısından değil; aynı zamanda buhar basıncı, yüzey gerilimi ve viskozite gibi fiziksel özellikleri bakımından da uygun olması gerekmektedir. Bu fiziksel özellikler, ultrasonik sistemlerde akustik kavitasyonun meydana gelmesini ve kavitasyonun başlama noktasını ifade eden eşiği doğrudan etkilemektedir (Mason ve Lorimer, 2002). Verimi yüksek bir ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesi için çözücü seçimi yapılırken hedef bileşiğin çözücü içinde çözünabilirliği, dağılma gücü ve bileşiğin yapısal karakteri düşünülmesi gereken temel faktörler olarak belirtilmiştir. Ekstraksiyon işlemlerinde çözücünün, örnek içerisindeki diğer bileşikler de çözebilecek aşırı çözücü güce sahip olmaması istenirken, hedef bileşiğe özgü olan çözgen kullanılmalıdır (Waldebäck, 2005). Organik çözücüler yaygın olarak kullanılmakta olup, etanol-su karışımı bu amaçla sıklıkla tercih edilen çözücülerden biridir. Fenolik bileşikler polar özellik göstermektedir. Çözücü sistemindeki su oranı arttıkça bu bileşiklerin çözünürlüğü artarken, etanol oranındaki artış çözücünün apolar karakterini artırmakta ve bu durum apolar bileşiklerin ekstraksiyon verimini yükseltmektedir. Dolayısıyla, çözücüdeki etanol konsantrasyonu fenolik miktarını etkilediği gibi özütün toplam fenolik profilinde etkiler (Tabaraki ve ark., 2012). Hekzan ve izopropanol, non-polar veya hafif polar özelliklere sahip çözgenler ise yağ ekstraksiyonunda öne çıkmaktadır (Cravotto ve Binello, 2016).

Ekstraksiyon işleminde kullanılan çözgenin cinsi kadar yoğunluğu da verimi etkilemektedir. Çözücü konsantrasyonundaki artış, belirli bir düzeye kadar ekstraksiyon verimini artırsa da aşırı konsantrasyonlar ısıya ve çözücüye duyarlı biyoaktif bileşiklerin denatürasyonuna neden olabilir. Ayrıca viskozite ve yüzey gerilimindeki kontrolsüz artışlar, kavitasyon kabarcıklarının oluşumu için gerekli enerji ihtiyacını artırarak kavitasyon eşiğini yükseltmekte; böylece materyal direnç kazanır ve hücre dışı salınım gecikir. Ultrasonik ekstraksiyonda düşük buhar basıncına sahip çözücüler tercih edilmektedir çünkü bu çözücüler, kavitasyon baloncuklarının daha etkili şekilde oluşmasına ve birleşmesine olanak tanımaktadır (Santos ve ark., 2009; Flannigan ve Suslick, 2010; Beaudor ve ark., 2023). Yüksek buhar basıncının kavitasyon mekanizmasını olumsuz etkilemesi nedeniyle, ekstraksiyon uygulamalarında düşük buhar basıncına sahip çözücülere öncelik verilmektedir.

Ultrasonik enerjinin gücü ekstraksiyon sonucunu doğrudan etkiler. Artan ultrasonik güç, kavitasyon oluşumunu destekler böylece oluşan patlayıcı kabarcıkların yarattığı yoğun kayma etkisi, hücre zarını zedeleyerek hücre içi bileşiklerin çözücüye salınımını artırmaktadır. Ancak bu artış kontrolsüz bir şekilde uygulanırsa, flavonoidler ve antioksidanlar gibi ısıya duyarlı biyoaktif bileşiklerde denatürasyon meydana gelebilir (Bondam ve ark., 2022). Ayrıca artan güç uygulamaları çözücü-katı temasını iyileştirmekte; bu etkinin maksimum düzeyde gerçekleştirilebilmesi için, numune neminin düşürülmesi ve sıcaklığın ekstraksiyon süresini azaltacak şekilde düzenlenmesi gerekmektedir (Chemat ve ark., 2017b).

Ekstraksiyon sürecinde parçacık boyutu, kütle transfer etkinliğini belirleyici bir unsur olarak verim üzerinde doğrudan rol oynamaktadır. Ekstraksiyon öncesinde biyolojik materyalin parçalanması veya öğütülmesiyle yüzey alanı artırılarak, çözücünün materyal ile daha etkin temas kurması sağlanır ve bu durum ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkiler (Shen ve ark., 2023). Çözücü/örnek miktarını doğru ayarlamakta ekstraksiyon etkinliğini artırır (Chan ve ark., 2014).

Ultrases destekli ekstraksiyonun etkinliği, uygulama süresine bağlı olarak değişmektedir. Ekstraksiyon süresinin uzatılması, belirli bir noktaya kadar ekstrakt veriminde artış sağlasa da fitokimyasalların maksimum düzeyde salınımı için gerekli süre aşıldığı takdirde ısıya ve zamana duyarlı biyoaktif bileşenlerin degradasyonuna neden olarak toplam verimin azalmasına yol açabilir (Bhandange ve ark., 2022).

Artan sıcaklık, çözücünün fiziksel özelliklerinde değişikliğe yol açarak viskozite ve yüzey geriliminde azalmaya, buhar basıncında ise artışa neden olmaktadır. Çözücünün viskozite veya yüzey geriliminin artması, sistemdeki moleküler bağlanmaları kuvvetlendirerek kavitasyon oluşumunu zorlaştırmakta ve kavitasyon eşiğini belirgin şekilde artırmaktadır ayrıca artan buhar basıncı, kavitasyon baloncuklarının içerisindeki buhar miktarını artırarak baloncuk çöküşü sırasında oluşan şiddeti azaltmakta ve böylece ekstraksiyon verimini düşürmektedir. Bu sebeple düşük ekstraksiyon sıcaklıkları tercih edilir (Capelo-Martínez, 2009). Ultrasonik ekstraksiyon süreçlerinde kullanılan düşük veya orta düzeydeki işlem koşulları, ısıya duyarlı biyoaktif bileşiklerin yapısal ve

fonksiyonel stabilitesini korumada etkili olduğundan, bu yöntemi hassas bileşikler için uygun kılmaktadır. Kontrolsüz ısı artışı bileşiklerde denatürasyona sebep olabilir (Soria ve Villamiel, 2010). Isıya duyarlı bileşiklerin stabilitesini koruyabilmek amacıyla düşük sıcaklıklar tercih edilmekle birlikte, orta düzeyde ısı uygulaması genellikle biyoaktif bileşiklerin çözünürlüğünü artırarak ekstraksiyon verimliliğine katkı sağlar (Brahmi ve ark., 2022). Ultrasonik etkinliğin 40-50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda azalma eğilimi göstermesi nedeniyle, ekstraksiyon işlemlerinde genellikle 9.9-40°C aralığında orta düzey sıcaklıklar tercih edilmekte ve bu sayede ultrasesin maksimum etkinliği sağlanmaktadır (Pingret ve ark., 2013).

Ultrason destekli ekstraksiyon, gıda atıklarının fonksiyonel bileşenler açısından yeniden değerlendirilmesine imkân sağlayan sürdürülebilir bir yöntemdir. Yapılan çalışmalarda, domates yan ürünlerinden karotenoidlerin ekstraksiyonunda bu yöntem başarıyla uygulanmıştır (Luengo ve ark., 2014). Maran ve Piriya, (2016) Malabar ıspanağından, Martins ve ark. (2016) kırmızı pancar köklerinden fenolik bileşen ekstrakte etmek amacıyla ultrasonik yöntemi başarılı bir şekilde kullanmışlardır.

Mevcut çalışmalarda, ultrases destekli ekstraksiyonun, geleneksel yöntemlere göre ekstraksiyon etkinliğini yaklaşık %30'a kadar artırdığı ve uygulama süresini büyük ölçüde (%80-90) düşürdüğü belirlenmiştir (Kaderides ve ark., 2015; Pan ve ark., 2012). Carrera ve ark. (2012) toplam fenolik içerik, kondanse tanen ve antosiyaninlerin geri kazanımına ilişkin kırmızı üzüm üzerinde yaptıkları bir çalışmada, ekstraksiyon sürecini etkileyen değişken parametreler arasında ekstraksiyon sıcaklığı (0-75 °C), ultrasonik genlik (%20, 50, 100), görev döngüsü (0.2; 0.6; 1 sn), numune miktarı (0.5-2 g) ve ekstraksiyon süresi (3-15 dakika) değerlendirilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminin (6 dk) klasik yöntemle (60 dk) kıyasla 10 kat daha kısa sürede daha yüksek oranda verim sağladığını bulmuşlardır.

Altamimi ve ark. (2016) tarafından yürütülen bir araştırmada, şeftali ve balkabağı matrikslerinden fenolik bileşiklerin geri kazanımı amacıyla ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Optimizasyona konu olan değişkenler ekstraksiyon sıcaklığı (30, 40 ve 50°C), işlem süresi (10, 20 ve 30 dk), ultrasonik güç seviyesi (30, 50 ve 70 W)

olarak belirlenmiştir. En yüksek verim 40 °C sıcaklık, 50 W ultrasonik güç ve 30 dakikalık uygulama süresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında; şeftali örneğinde toplam fenolik bileşik içeriği 54.82 mg GAE/100 g, balkabağı örneğinde ise 44.09 mg GAE/100 g olarak belirlenmiştir. Aynı deneysel şartlar altında ölçülen DPPH serbest radikal giderme kapasiteleri, sırasıyla şeftali için %73.79 balkabağı için ise %64.43 düzeyinde saptanmıştır.

Okeke ve ark. (2025) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Afrika hindistan cevizi (*Monodora myristica*) kabuğundaki polifenolik bileşiklerin ekstraksiyonu amacıyla, ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi uygulanmış; işlem parametrelerinin optimizasyonu ise yanıt yüzey yöntemi kullanılarak sağlanmıştır. Çalışmada, ekstraksiyon verimini maksimize etmek amacıyla ultrason sıcaklığı (30-70°C), uygulama süresi (5-25 dk), çözücü hacmi (5-25 mL) ve derin ötektik çözücü konsantrasyonu (%50-90) gibi işlem parametreleri optimize edilmiş ve optimum koşullar 30°C sıcaklık, 5 dakika süre, 25 mL çözücü hacmi ve %90 (v/v) sitrik asit orijinli çözücü konsantrasyonu olarak saptanmıştır. Elde edilen verilere göre, toplam fenolik içeriği 1290.9 mg GAE/g, toplam flavonoid içeriği 2398.7µg QE/g, bakır iyon indirgeyici antioksidan kapasitesi (CUPRAC) değeri 38.46 µmol TE/g ve ferrik indirgeme antioksidan kapasitesi (FRAP) 26.15 µmol TE/g olarak bulunmuştur.

Li ve ark. (2024) tarafından yapılan araştırmada, aronya meyvesinden derin ötektik çözücüler (kolin klorür ve malonik asit) aracılığıyla proantosiyanidinlerin elde edilmesi ve bu bileşiklerin taze kesilmiş elmalarda doğal koruyucu olarak değerlendirilmesi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada, ekstraksiyon sürecinin optimize edilmesine yönelik olarak altı bağımsız değişken belirlenmiştir: derin ötektik çözücü oranı (1:1-1:3), çözücüdeki su içeriği (%5-15), katı-sıvı oranı (10-25 g/mL), ekstraksiyon süresi (30-50 dk), sıcaklık (45-55 °C) ve ultrasonik güç (100-300 W). Bu çalışmada ekstraksiyon için temel işlem parametreleri şu şekilde belirlenmiştir: 1:1.2 çözücü oranı, %30 çözücü-su içeriği, 1:10 g/mL katı/sıvı oranı, 40 dakikalık işlem süresi, 45 °C sıcaklık ve 300 W ultrasonik güç. Elde edilen sonuçlar, proantosiyanidin ile işlem gören elma dilimlerinin, işlem görmeyen örneklerle göre %26.44 daha az ağırlık kaybettiğini, %13.5 daha yüksek

sertliğe sahip olduğunu ve toplam bakteri yükünde %98’lik bir azalma gösterdiğini ortaya koymuştur.

Watrelet ve Bouska (2022), ultrason destekli ekstraksiyon yönteminden faydalanarak aronya (*Aronia Melonacarpa*) ve üzümünden fenolik bileşikleri izole etmişlerdir. Çözücü olarak %50 etanol ile %13 oranında asitlendirilmiş etanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri, 10 dakikalık süre boyunca gerçekleştirilmiş, katı/çözücü oranı olarak 1:2, 1:5 ve 1:10 g/mL düzeyleri değerlendirilmiştir. Çalışmada, ekstraksiyon sırasında oluşan demir-reaktif fenolik bileşikler, toplam tanen içeriği ve renk parametreleri UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile ölçülmüş; antosiyanin profili ise HPLC-DAD (High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection) yöntemiyle analiz edilmiştir. Aronya örneklerinde 1:2 katı/çözücü oranında, %50 etanol uygulanan ultrason destekli ekstraksiyon yöntemiyle renk yoğunluğu, toplam fenolik madde ve tanen içeriklerinde iyileşme sağlanmıştır. Ancak üzüm örneklerinde tanen içeriği, kullanılan her iki ekstraksiyon yöntemi ve çözücü sistemi açısından önemli bir farklılık göstermemiştir.

d’Alessandro ve ark. (2012) aronya meyvesinden polifenollerini ekstrakte etmek amacıyla ultrason destekli ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada; 1 saatlik ekstraksiyon süresi ile ekstraksiyon sıcaklığı (20, 40, 60 ve 80°C), çözücü bileşimi (saf su, %95 etanol, etanol–saf su karışımı), katı/çözücü oranı (1:10, 1:20 ve 1:40 g/mL), partikül boyutu (0.5–1.0; 1.0–1.4; 1.4–2.0; >2.0 mm) ile ultrasonik ışınlamanın (30.8 kHz ve 100 W) ekstraksiyon kinetiği ve verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Parçacık boyutunun küçülmesi ve sıcaklık artışı verimi olumlu yönde etkilemiştir. Yürütülen çalışma sonucunda en yüksek ekstraksiyon verimi, 0.5 mm’nin altındaki parçacık boyutu, 60 °C sıcaklık, 1:20 katı-sıvı oranı ve %50 etanol içeren çözücü sistemi ile elde edilmiştir.

2.4. Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)

Yapılan deneysel çalışmalarda sistem performansı değerlendirilirken, parametreler sabit tutularak analizler yürütülmektedir. Ancak bu durum bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki etkilerini sonuca tam olarak yansıtmamakta ve elde edilen sonuçlar yeterli düzeyde güvenilirlik sağlamamaktadır. Değişken parametrelerin optimum değerlerine ulaşabilmek amacıyla geniş çaplı bir deneysel analiz süreci yürütülmesi zorunludur.

Zaman, maliyet ve deneysel sonuç açısından maksimum deneysel etkinliğine ulaşılabilmesi için çok değişkenli istatistiksel modelleme tekniklerinin uygulanmaktadır (Sivri, 2020).

1952 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilen ve deneylerin optimum koşullarda yürütülmesini hedefleyen cevap yüzey yöntemi, ilk uygulama alanını kimya sanayisinde, özellikle absorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere bulmuştur. Cevap yüzey yöntemi, prosesin performansını etkileyen değişkenlerin nicel olarak analiz edilmesini ve optimum koşulların istatistiksel olarak saptanmasını mümkün kılmaktadır (Myers ve Montgomery, 1995). Fakat kimyasal ve biyokimyasal süreçler çok sayıda parametrenin etkisi altında gerçekleştiğinden dolayı tüm bu parametrelerin etkilerinin eş zamanlı olarak değerlendirmek pratik açıdan mümkün değildir. Bu nedenle yalnızca süreç üzerinde belirleyici rol oynayan anahtar parametrelerin seçilmesi gerekmektedir (Bas ve Boyacı, 2007). Bunun için metot, parametreler arası etkileşimleri değerlendirerek, sistemin performansını en çok etkileyen değişkenleri belirlemekte ve optimum işlem koşullarının elde edilmesinde kullanılmaktadır (Er, 2023).

Proses optimizasyonu, verimliliği artırma ve maliyetleri düşürme açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Optimizasyon yöntemlerinin etkin kullanımı, prosesin kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Bu bağlamda, Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology-RSM), çeşitli endüstriyel proseslerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesinde yaygın olarak kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerden oluşmaktadır. RSM, araştırmacının daha az sayıda deneyle bilgi edinmesini, bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte değerlendirilmesini ve sistemin matematiksel bir model aracılığıyla tanımlanarak bağımsız değişkenlerle proses çıktısı arasındaki ilişkinin ortaya konulmasını sağlamaktadır (Myers ve Montgomery, 1995).

Cevap yüzey yöntemi, deneysel tasarımın oluşturulmasından modellemenin gerçekleştirilmesine kadar uzanan çok aşamalı bir süreçtir. Bu süreç;

- (i) Değişkenlerin sınır değerlerinin tanımlanarak deneylerin yürütülmesi,
- (ii) Elde edilen yanıt değişkenlerine göre uygun modelin oluşturulması,
- (iii) Optimum koşulların doğrulanması için deneysel testlerin yapılması ve

- (iv) Değişken etkilerinin iki/üç boyutlu grafiklerle sunulması adımlarını kapsamaktadır (Aslan ve ark., 2008).

Cevap yüzey yönteminde, faktörler ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişki, yanıt fonksiyonları aracılığıyla modellenmekte ve bu modeller çoğunlukla polinomal denklemler şeklinde ifade edilmektedir. Deney tasarımında faktör sayısı genellikle "k" harfiyle belirtilirken, her bir faktör için iki ya da üç seviyeli tasarımlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Chung ve ark., 2022). Bir seferde yalnızca bir faktörün değerlendirildiği klasik optimizasyon yöntemleri, değişkenlerin karşılıklı etkilerini dikkate almadığı için optimum şartların belirlenmesinde yetersiz kalabilmektedir. Optimizasyon sürecindeki bu eksiklikleri gidermek amacıyla, Box-Behnken tasarımı gibi ikinci dereceden, çok değişkenli istatistiksel yaklaşımlar tercih edilmektedir (Belwal ve ark., 2016). Cevap yüzey yöntemi, birçok değişkenin etkisini değerlendirmek için gerekli deney sayısını azaltır ve deneysel süreçte harcanan zaman ve maliyetten tasarruf sağlar (Su ve ark., 2009).

Basit ampirik modellemelere dayalı bu yöntem, teknolojinin farklı alanlarında proses iyileştirme ve optimizasyon için tercih edilen önemli bir araç haline gelmiştir; özellikle gıda teknolojisinde geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Özcan (2006) tarafından üzüm cibresindeki fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimliliği üzerinde, ultrasonikasyon süresi (10-14 dk), çalkalamalı su banyosunda bekletme süresi (0-20 dk) ve çözücü bileşiminin etkileri (%0-100 etanol) araştırılmış ve elde edilen sonuçlar cevap yüzey yöntemi aracılığıyla optimize edilmiştir. En yüksek fenolik içerik (47.2 mg GAE/g), %30 etanol çözeltisi kullanılarak, 6 dakikalık ultrasonik işlem ve ardından 45 °C sıcaklıkta 12 dakika süreyle çalkalamalı su banyosunda bekletme sonucunda elde edilmiştir. Bu bulgular, uygulanan kombine yöntemlerin fenolik bileşiklerin daha etkin ve hızlı ekstraksiyonunu sağladığını göstermektedir.

Liu ve ark. (2018) *Phyllanthus urinaria* bitkisinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonuna yönelik olarak yanıt yüzey yöntemi ile gerçekleştirilen optimizasyon analizlerinde; ekstraksiyon sıcaklığı (60-100°C), ekstraksiyon süresi (2-6 saat) ve katı/sıvı oranı (1:20,

1:60 g/ml) parametrelerinin etkileri değerlendirilmiş ve en uygun koşulların 5.3 saat ekstraksiyon süresi, 93°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 1:47 g/mL katı-sıvı oranı olduğu belirlenmiştir. Uygulanan deneysel koşullar altında verim %6.4 olarak ölçülmüştür.

Ramic' ve ark. (2015) aronya (*Aronia melanocarpa*) filtre çay fabrikası üretim sürecinden elde edilen yan ürünlerden polifenolik bileşiklerin kazanımı amacıyla ultrasonik ekstraksiyon yöntemini kullanmış; ekstraksiyon verimliliğini maksimize etmek üzere süreç optimizasyonunu yanıt yüzey yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Araştırmada bağımsız değişkenler olarak ultrasonik güç (72-216 W), işlem sıcaklığı (30-70 °C), ekstraksiyon süresi (30-90 dk) ve çözücü konsantrasyonu (%30, 50, 70 etanol) belirlenmiştir. Toplam fenolik bileşikler (TP), flavonoidler (TF), antosiyaninler (MA) ve proantosiyaniidinlerin (TPA) verimli bir şekilde elde edilmesini sağlamak amacıyla deneysel veriler ikinci dereceden polinom model ile analiz edilmiştir. Çalışmada optimum sıcaklık 70 °C olarak saptanmış; sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin, toplam antosiyaninlerin ve toplam proantosiyaniidin bileşiklerinin ekstraksiyonunda kritik rol oynadığı gözlemlenmiştir. Özellikle yüksek sıcaklık ve uzun ekstraksiyon süresi, antosiyanin veriminde düşüşe yol açarken, proantosiyaniidin ekstraksiyonunu olumlu yönde etkilemiştir. Bu nedenle, her bir bileşiğin verimini maksimize etmek amacıyla optimizasyon süreci toplam fenolik madde, toplam flavonoid, antosiyanin, proantosiyaniidin ekstraksiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Optimum parametreler toplam fenolik madde için 206.64 W ultrasonik güç, 70°C sıcaklık ve 80.1 dk; flavonoidler için 210.24 W ultrasonik güç, 70°C sıcaklık ve 75 dk; antosiyaninler için 216 W ultrasonik güç, 70°C sıcaklık ve 45.6 dk; proantosiyaniidinler için 199.44 W ultrasonik güç, 70°C sıcaklık ve 89.7 dk olarak belirlenmiştir.

Piasecka ve ark. (2024), çalışmalarında böğürtlen, aronya ve ahududu posalarından fenolik içerik açısından zengin ekstraktlar elde etmek amacıyla ultrasonik ekstraksiyon yöntemini kullanmış; süreç parametrelerinin optimizasyonu için yanıt yüzey yöntemi uygulanmıştır. Araştırmada bağımsız değişkenler ultrason genliği (%20- 100) ile ekstraksiyon süresi (2-12 dk) olarak tanımlanmış, bunların toplam polifenol miktarı ve antioksidan kapasite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada, en yüksek verim;

böğürtlen posasında %98 genlik ve 5.00 dakikada, aronyada %78 genlik ve 10.32 dakikada, ahudududa ise %90 genlik ve 11.56 dakikada elde edilmiştir.

Andrade ve ark. (2024) tarafından yürütülen çalışmada, aratikum (*Annona coriacea*) kabuğundan fenolik bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmesi sağlanmış ve süreç parametrelerinin optimizasyonu yanıt yüzey yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ekstraksiyon verimini artırmak amacıyla çözücü konsantrasyonu (%20-80 v/v etanol), uygulama süresi (5-45 dk) ve katı/çözücü oranı (10-100 mg/mL) olmak üzere üç temel işlem parametresi optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda, ekstraksiyon için optimum koşullar %50 (v/v) etanol, 5 dakikalık süre ve 10 mg/mL katı/çözücü oranı olarak saptanmıştır. Optimum koşullarda elde edilen toplam fenolik madde ve TEAC değerleri sırasıyla 70.16 mg GAE/g dw ve 667.22 μ mol TE/g dw olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışmasında 2023 Eylül ayında Yalova'daki meyve bahçelerinden hasat edilmiş olan aronya meyvesi (*Aronia sp.*) kullanılmıştır.

Aronyalar sağlam çürük ayrımı yapıldıktan sonra saplarından ayrılıp 50°C'de yaklaşık 3 gün etüvde (Mikrotest MST120, Türkiye) kurutulmuştur. Kurutulan aronyalar değirmende (Demsan, Türkiye) öğütülmüş ve analizlere kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2. Ekstraksiyon Yöntemleri

3.2.1. Aronya meyvesi fenolik bileşenlerinin ultrases destekli ekstraksiyonu

Aronya meyvesi fenolik bileşiklerinin ultrases destekli ekstraksiyonu için 3mm prob çapına sahip bir ultrasonik homojenizatör (Nanolinker NL200, Çin) kullanılmıştır.

Toz haline getirilmiş 4 g aronya meyvesi, 50 mL'lik santrifüj tüplerine konulmuş ve üzerine belirlenen konsantrasyonda 36 mL etanol [1:9 (w/v)] ilave edilmiştir. Tüpler ultrasonik homojenizatöre yerleştirilerek, önceden belirlenen koşullar altında ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonun ardından ekstraktlar, 4000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüjlenmiş (NUVE NF800, Türkiye), ardından vakum pompası (DRVAC 400, Tayvan) kullanılarak filtrelenmiş ve süzüntüler toplama kabına alınmıştır. Son aşamada, ekstraktta bulunan etanol, rotary evaporatör (NUVE NF800, Türkiye) kullanılarak uzaklaştırılmıştır.

3.2.2. Aronya meyvesi fenolik bileşenlerinin ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu

Aronya meyvesi fenolik bileşiklerinin ultrases destekli ekstraksiyon koşulları Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda ekstraksiyon süresi, sonikatör gücü, görev döngüsü ve etanol konsantrasyonu bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Yanıt olarak ise maksimum toplam fenolik madde miktarı seçilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon için deneysel tasarımda kullanılmış olan bağımsız değişkenler ve bu parametrelerin seviyeleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ultrases destekli ekstraksiyonda kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Faktörler	Bağımsız Değişkenler	Değişken Seviyeleri		
		-1	0	+1
x_1	Etanol konsantrasyonu (%)	40	65	90
x_2	Sonikatör gücü (Watt)	50	125	200
x_3	Görev döngüsü (sn:sn)	10:6	10:8	10:10
x_4	Ekstraksiyon süresi (dakika)	5	12	20

3.2.3. Aronya meyvesi fenolik bileşenlerinin geleneksel yöntemle ekstraksiyonu

Aronya meyvesi fenolik bileşiklerinin geleneksel yöntemle ekstraksiyonu katı-sıvı ekstraksiyon metoduyla gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel yöntemle ekstraksiyon için ultrases destekli ekstraksiyonda elde edilen optimum noktanın parametreleri esas alınmıştır. Bu amaçla 50 mL’lik santrifüj tüplerine 4 g toz haline getirilmiş aronya meyvesi ve 36 mL %50’lik etanol (1:9, w/v) ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım etüvde (Mikrotest MST120, Türkiye) 50°C’de (ultrases destekli ekstraksiyon işlemi sonrasında ölçülen çözeltinin sıcaklığı) 13 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Ekstraksiyon sonrasında ekstraktlar 4000 rpm’de 5 dk santrifüj edildikten sonra vakum pompası ile filtre edilmiş ve elde edilen süzüntü toplama kabına alınmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen süzüntüde bulunan etanol, rotary evaporatörde uzaklaştırılmıştır.

3.3. Fenolik Ekstraktların Karakterizasyonu

Geleneksel yöntemle ve ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlar üzerinde; ekstraksiyon verimi, pH, titrasyon asitliği, toplam fenolik içerik, toplam antosiyanin, toplam flavonoid ve antioksidan kapasite analizleri yapılmıştır. Ayrıca, elde edilen fenolik ekstraktlarda bireysel fenolik bileşiklerin kompozisyonları belirlenmiştir.

3.3.1. Ekstraksiyon verimi

Ekstraksiyon verimini hesaplamak için sabit tartıma getirilip darası alınmış kaplara konulan ekstraktlar ısıнын kademeli olarak artırıldığı etüvde kurutulmuş ve fenolik ekstraktların verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \text{Kuru fenolik ekstraktın ağırlığı (g)} / \text{Kuru aronya tozunun ağırlığı (g)} \times 100$$

3.3.2. pH değeri

Ekstraktların pH değerleri WTW Inolab pH 7110 Set 2 (Almanya) model pH metre kullanılarak ölçülmüştür (AOAC, 1995).

3.3.3. Toplam asitlik

Ekstraktların toplam asitlik değerleri potansiyometrik olarak belirlenmiştir. Ekstraktlar belli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra pH değerleri 8.1'e ulaşana kadar 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyonda harcanan NaOH miktarı dikkate alınarak sonuçlar % malik asit türünden belirlenmiştir (AOAC, 1995).

3.3.4. Toplam fenolik madde

Ekstraktlarda bulunan fenolik madde içeriklerinin belirlenmesinde Franke ve ark. (2004) tanımladığı spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır.

Ekstraktların analize hazırlanması için 1 ml örnek üzerine 5 mL Folin&Ciocalteu reaktif (10%luk; v/v) ve 15 mL NaHCO₃ (20%lik; w/v) çözeltisi ilave edilmiş ve son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlandıktan sonra karanlık bir ortamda 2 saat bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin absorbansı UV/VIS spektrofotometrede 760 nm'de okunmuştur. Gallik asit standart olarak kullanılmış ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri cinsinden verilmiştir.

3.3.5. Toplam antosiyanin tayini

Ekstraktların toplam monomerik antosiyanin miktarları Lee ve ark. (2005) tanımladığı pH-diferansiyel metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Ön denemelerle belirlenmiş olan seyreltme faktörleri dikkate alınarak ekstraktlara pH 1 ve pH 4.5 tampon çözeltilerle seyreltme işlemi yapılmıştır. 30 dakika bekleme süresinin

ardından örneklerin absorbans değerleri UV/VIS spektrofotometrede (PG Instruments T80+, İngiltere) 520 ve 700 nm’ de okunmuştur. Sonuçlar siyanidin 3-rutinosid cinsinden aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Antosiyanin, (mg/L)} = \frac{[(A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{\text{pH } 1.0} - (A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{\text{pH } 4.5}]}{(\epsilon) \ell} (\text{MW}) (\text{SF}) 1000$$

MW= Siyanidin 3-rutinosidin moleküler ağırlığı, 595.2

ϵ = Siyanidin 3-rutinosidin molar absorpsiyon katsayısı, 28 800

ℓ = Spektrofotometre küvetinin katman kalınlığı, 1

3.3.6. Toplam flavonoid madde

Örneklerin toplam flavonoid miktarları Almaraz- Abarca ve ark. (2004) tanımladığı spektrofotometrik yöntemle göre belirlenmiştir. 1 mL ekstrakt üzerine 4 mL saf su ve 0.3 mL %5 NaNO₂ ilave edilerek karıştırılmış ve 5 dk bekletilerek inkübasyonu sağlanmıştır. İnkübe edilen numuneye 0.3 mL %10’luk AlCl₃ ve 2 mL 1M NaOH eklendikten sonra hacmi saf su ile 10 mL’ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin absorbansı bekletilmeden UV/VIS spektrofotometrede 510 nm’ de okunmuştur. Standart olarak kuersetin çözeltisi kullanılmış ve sonuçlar kuersetin eşdeğeri olarak kaydedilmiştir.

3.3.7. Antioksidan kapasite

Ekstraktların antioksidan kapasiteleri TEAC ve FRAP yöntemleri ile belirlenmiştir.

Troluks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi (TEAC)

TEAC yöntemi için Re ve ark. (1999) tarafından tanımlanan spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. 9.7 mg ABTS 2.5 mL saf suda (A çözeltisi) ve 37.5 mg K₂O₈S₂ 1 mL saf suda (B çözeltisi) çözündürüldükten sonra 2.5 mL A çözeltisine 44 µL B çözeltisi ilave edilmiş ve karışım 12-16 saat karanlık ortamda bekletilerek stok çözelti oluşturulmuştur. Çalışma çözeltisi için stok çözeltiye 734 nm’de 0.700-0.800 aralığında absorbans verecek şekilde alkol ilave edilerek seyreltilmiş ve çalışma çözeltisinin 734 nm’ de başlangıç absorbans değeri belirlenmiştir. 3mL çalışma çözeltisi üzerine 300 µL örnek ilave edilerek oluşan karışımda oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 6 dakika bekletilmiş ve 734 nm’de absorbans değerleri okunmuştur. Troluks standart olarak kullanılmış ve TEAC

değeri örneğe ait inhibisyon eğrisinin eğiminin, troloks standart eğrisine bölünmesi ile hesaplanmıştır.

Demir (III) İndirgenme Antioksidan Gücü (FRAP)

FRAP yöntemi Benzie ve Strain (1996)'in tanımladığı spektrofotometrik yöntem esas alınarak uygulanmıştır. Analizde FRAP 1 (3.979 g $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ tartılarak üzerine 14.5 mL asetik asit ilave edilerek litreye saf su ile tamamlanmıştır), FRAP 2 (0,539 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tartılarak 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır) ve FRAP 3 (312 mg TPTZ ve 0.33 mL HCL karıştırılarak ve 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır) çözeltilerinin 10:1:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen FRAP çözeltisi kullanılmıştır. 20 µL ekstrakt üzerine 2.98 mL FRAP çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 30 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Örneklerin absorbans değerleri spektrofotometrede 593 dalga boyunda okunmuştur. Standart olarak Troloks kullanılmış ve sonuçlar g TE/kg örnek olarak verilmiştir.

3.3.8. Fenolik bileşenlerin kompozisyon analizi

Aronya fenolik ekstraktların fenolik bileşenlerinin kompozisyonları Tübitak Marmara Araştırma Merkezi'nde LC-MSMS analiz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Kromatografik ayırmalar, Eclipse Plus Phenyl Hexyl model (150 mm×4.6 mm, 3.5 µm) analitik bir kolon ile yapılmış ve kolon sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmıştır. LC-MS/MS analizleri, mobil faz A (%0,1 CH_3COOH) ve mobil faz B ($\geq 99\% CH_3OH$) ile gradyan elüsyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve akış zaman programı için başlangıçta %5 Mobil Faz B'den 30 dakika içerisinde lineer olarak %100'e çıkartılmış, 31. dakikada Mobil faz B %5'e indirilerek 10 dakika %5'te tutulmuştur. Mobil faz akış hızı 0.5 mL/dk ve enjeksiyon hacmi 20 µL olarak ayarlanmıştır. MS/MS sistemi için bir elektrosprey iyonlaşma kaynağı ile donatılmış olan Agilent 6460 model tandem kütle spektrometresi kullanılmıştır. MSMS parametreleri için kurutma gaz sıcaklığı 350°C, kurutma akış hızı 10L/dk, nebulizatör basıncı 45psi, kaplama gaz sıcaklığı 400°C ve kaplama gaz akış hızı 10L/dk olarak ayarlanmıştır.

3.4. İstatistiksel Analiz

Optimum işlem koşulları, elde edilen optimizasyon modellerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Gerekli deneysel veriler, "Box-Behnken" deneme planı kullanılarak elde edilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonun optimizasyonu sürecinde, dört faktöre dayalı ve merkez noktası üç kez tekrarlanmış toplam 29 deneyden oluşan bir istatistiksel tasarım uygulanmıştır. Faktör seviyeleri ise -1, 0 (merkez noktası) ve +1 olarak belirlenmiştir.

Modelin deneysel verilerle uyumlu olup olmadığı, varyans analizi (ANOVA) yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Faktörlerin lineer, kuadratik ve interaksiyon etkilerinin yanıt üzerindeki istatistiksel anlamlılıkları, %95 güven düzeyinde uygulanan F testi ile analiz edilmiştir. Bu kapsamda, her bir etkinin F_{tab} ve F_{cal} değerleri karşılaştırılarak anlamlılıkları belirlenmiştir. Modelin yanıtı doğru şekilde temsil edip etmediğine, regresyona ait varyasyonun %95 güven düzeyinde anlamlı, modelin uyumsuzluğundan kaynaklanan hataların ise istatistiksel olarak önemsiz olması durumunda karar verilmiştir.

Ekstraktlara ait analiz verilerinin karşılaştırılması için SPSS istatistiksel paket programı (SPSS 22, Inc., Chicago, IL, USA) kullanılmıştır. Veriler, T testi ile analiz edilmiş ve sonuçlar ortalama $\pm$ standart sapma şeklinde raporlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aronya Meyvesi Fenolik Bileşenlerinin Ultrases Destekli Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu

Aronya meyvesindeki fenolik bileşiklerin ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda; süre (5–20 dakika), görev döngüsü (10:6–10:10 sn/sn), sonikatör gücü (50–200 Watt) ve etanol konsantrasyonu (%40–90) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam fenolik madde miktarını sağlayan optimum işlem koşulları, Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology-RSM) kullanılarak saptanmıştır. Modelleme için Box-Behnken deneme deseni tercih edilmiş; dört bağımsız değişkenle oluşturulan model kapsamında, merkez noktada üç tekrar içeren toplam 29 farklı deneysel koşulda ekstrakt üretimleri gerçekleştirilmiş ve her bir ekstraktın toplam fenolik madde miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Aronya meyvesi fenolik bileşiklerinin optimum ekstraksiyon koşullarının saptanması için gerçekleştirilen denemelerde en yüksek toplam fenolik madde miktarı ekstraksiyon süresinin 12.5 dakika, görev döngüsünün 10:6 (sn:sn), sonikatör gücünün 50 watt ve etanol konsantrasyonunun %65 olduğu 6 nolu denemede 45.7591 mgGAE/g olarak belirlenmiştir. En düşük toplam fenolik madde miktarı ise ekstraksiyon süresinin 12.5 dakika, görev döngüsünün 10:8 (sn:sn), sonikatör gücünün 200 watt ve etanol konsantrasyonunun %90 olduğu 26 nolu denemede 21.2867 mgGAE/g olarak saptanmıştır.

İşlem değişkenlerinin yanıt üzerine etkisi varyans (ANOVA) analizi ile değerlendirilmiştir (Çizelge 4.2). Varyans analizi sonuçlarına göre aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik ekstrakt üretimi için oluşturulan model istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0.05$). Modelin deneysel verileri karşılama düzeyleri R^2 (regresyon katsayısı), $\text{adj-}R^2$ (düzeltilmiş regresyon katsayısı), C.V. (varyasyon katsayısı), Adeq Precision (yeterli kesinlik) ve Lack of Fit (matematiksel forma uygunluk) değerleri ile doğrulanmıştır. Birbirine yakın olan R^2 ve $\text{adj-}R^2$ değerleri modelin istatistiksel olarak önemsiz terimleri içermediğini göstermektedir. Çalışmada R^2 değeri 0.9525, $\text{adj-}R^2$ değeri ise 0.9049 olarak bulunmuştur. Yeterli kesinliği ifade eden Adeq Precision değerinin en az 4 olması istenmektedir ve elde edilmiş olan modelde bu

değer 15.245 olarak hesaplanmıştır. 5.77 olan varyasyon katsayısı değeri, deneysel değerlerin çok yüksek bir kesinlik derecesini ve büyük ölçüde güvenilirliğini göstermektedir. Lack of fit testi elde edilen modelin matematiksel formunun deneysel veriyi temsil etmedeki uygunluğunu belirlemektedir. Aronya meyvesi fenolik ekstraktı üretimi için oluşturulan modelde bu değer %95 güven seviyesinde önemsiz bulunmuştur. Anova tablosu incelendiğinde ekstraksiyonda kullanılan çözgen konsantrasyonun lineer etkisi, sonikatör gücü- görev döngüsünün interaksiyon etkisi, çözgen konsantrasyonu ve sonikatör gücünün ise kuadratik etkileri istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4. 1. Aronya meyvesi fenolik bileşenlerinin ultrases destekli ekstraksiyon koşullarına ait Box-Behnken deneme deseni deneysel yanıt değerleri

Deneme No	Etanol Konsantrasyonu (%)	Sonikatör Gücü (Watt)	Görev Döngüsü (sn:sn)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mgGAE/g)
1	65	50	10:10	12.5	30.4666
2	90	125	10:8	5	23.0373
3	65	50	10:8	5	26.7795
4	40	125	10:8	5	32.0630
5	40	125	10:10	12.5	30.9085
6	65	50	10:6	12.5	45.7591
7	90	125	10:6	12.5	25.1682
8	40	125	10:8	20	35.7705
9	65	50	10:8	20	33.6449
10	90	50	10:8	12.5	22.7238
11	65	125	10:6	20	40.2543
12	65	125	10:10	20	36.8517
13	65	200	10:8	20	34.6972
14	40	125	10:6	12.5	43.0926
15	65	125	10:8	12.5	41.6571
16	65	125	10:8	12.5	39.1521
17	65	125	10:6	5	35.9141
18	40	200	10:8	12.5	28.7151
19	65	200	10:10	12.5	37.3524
20	65	125	10:10	5	32.1808
21	40	50	10:8	12.5	32.6960
22	90	125	10:10	12.5	32.8777
23	65	200	10:6	12.5	28.4924
24	65	125	10:8	12.5	39.9831
25	65	125	10:8	12.5	38.3090
26	90	200	10:8	12.5	21.2867
27	65	200	10:8	5	31.3634
28	65	125	10:8	12.5	38.3000
29	90	125	10:8	20	29.3196

Çizelge 4. 2. Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile üretilen fenolik ekstraktlar için ANOVA tablosu

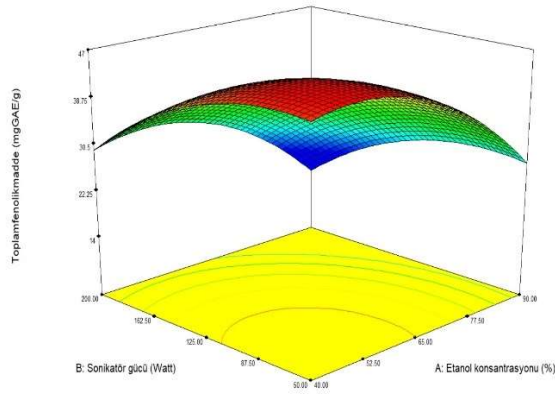
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F değeri	P değeri
Model	1041.02	14	74.36	20.03	<0.0001
x₁	198.72	1	198.72	53.54	<0.0001
x₂	8.61	1	8.61	2.32	0.1501
x₃	27.13	1	27.13	7.31	0.0171
x₄	71.05	1	71.05	19.14	0.0006
x₁x₂	1.62	1	1.62	0.44	0.5198
x₁x₃	98.94	1	98.94	26.66	0.0001
x₁x₄	1.66	1	1.66	0.45	0.5148
x₂x₃	145.84	1	145.84	39.29	<0.0001
x₂x₄	3.12	1	3.12	0.84	0.3749
x₃x₄	0.027	1	0.027	7.366E-003	0.9328
x₁²	333.93	1	333.93	89.97	<0.0001
x₂²	171.06	1	171.06	46.09	<0.0001
x₃²	1.84	1	1.84	0.50	0.4931
x₄²	54.47	1	54.47	14.68	0.0018
Kalıntı	51.96	14	3.71		
Lack of fit	44.10	10	4.41	2.24	0.2267
Saf Hata	7.86	4	1.97		
Toplam	1092.98	28			
R²	0.9525				
Adj-R²	0.9049				
Pred-R²	0.7564				
PRESS	266.29				
CV	5.77				
Yeterli Kesinlik	15.245				

Aronya meyvesinden fenolik maddelerin ultrases destekli ekstraksiyon ile ekstrakte edilmesinde ekstraktların toplam fenolik madde miktarının tahmin edilmesine ait olan regresyon eşitliği eşitlik 4.1’de verilmiştir.

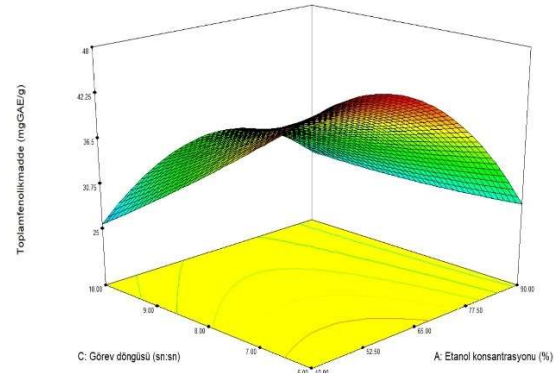
$$\text{Toplam fenolik madde miktarı (mgGAE/g)} = 39.48 - 4.07x_1 - 0.85x_2 - 1.50x_3 + 2.43x_4 + 0.64x_1x_2 + 4.97x_1x_3 + 0.64x_1x_4 + 6.04x_2x_3 - 0.88x_2x_4 + 0.083x_3x_4 - 7.18x_1^2 - 5.14x_2^2 + 0.53x_3^2 - 2.90x_4^2 \quad (\text{E.4.1})$$

x_1 : Etanol konsantrasyonu (%) x_2 : Sonikatör gücü (Watt) x_3 : Görev döngüsü (sn/sn) x_4 : Ekstraksiyon süresi (dakika)

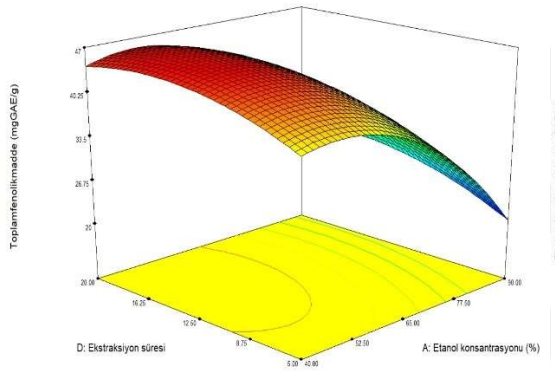
Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik ekstrakt üretimine ait bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre hem etanol konsantrasyonu hem de sonikatör gücü arttıkça toplam fenolik madde miktarı belli bir noktaya kadar artmakta, sonrasında düşmektedir (Şekil 4.1a). Etanol konsantrasyonu ve görev döngüsüne ait grafik değerlendirildiğinde etanol konsantrasyonunun çok düşük-çok yüksek olduğu koşullarda toplam fenolik madde miktarı azalmaktadır. Bununla birlikte görev döngüsü için de benzer durum söz konusudur. Görev döngüsünün çok kısa ya da çok uzun olması toplam fenolik madde miktarının düşmesine neden olmaktadır (Şekil 4.1b). Şekil 4.1c’ye göre etanol konsantrasyonunun minimum ya da maksimum değerinde olması toplam fenolik madde miktarının azalmasına neden olurken, ekstraksiyon süresinin artması toplam fenolik madde miktarını artırmaktadır. Sonikatör gücü ve görev döngüsü etkileşiminde görev döngüsünün kısa olması fenolik bileşik ekstraksiyonu üzerinde düşük etki gösterirken, sonikatör gücünün artması toplam fenolik madde miktarında artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte sonikatör gücünün 200 Watt’ın üzerine çıkması ile ısı hasara neden olabildiğinden toplam fenolik madde miktarında azalma meydana getirmektedir (Şekil 4.1d). Şekil 4.1e’ye göre ekstraksiyon süresindeki artış toplam fenolik madde miktarında artışa neden olurken, sonikatör gücünün ılımlı artışı toplam fenolik madde miktarında olumlu etki yaratmaktadır. Şekil 4.1f değerlendirildiğinde diğer etkileşimlerde olduğu gibi ekstraksiyon süresindeki artışın toplam fenolik madde miktarında artış sağladığı bununla birlikte görev döngüsündeki artışın toplam fenolik madde miktarının azalmaya neden olduğu görülmektedir.



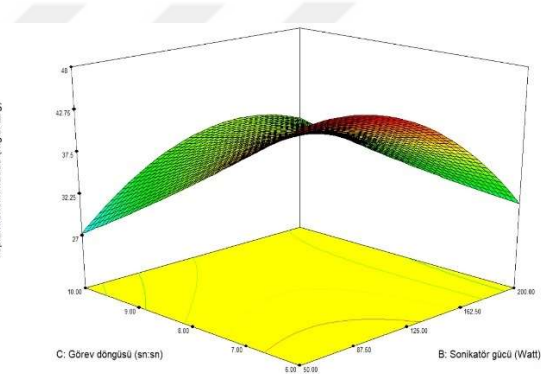
(a)



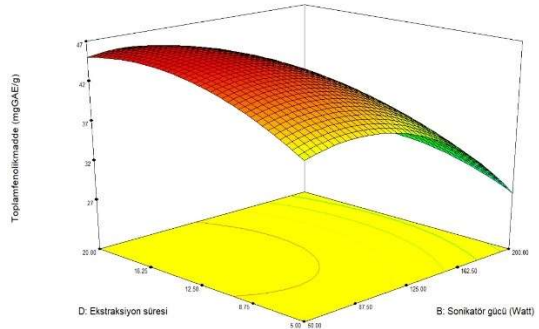
(b)



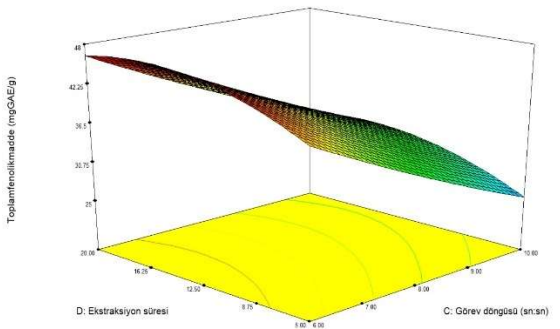
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.1. Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik ekstrakt üretimine ait bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri (a: sonikatör gücü-etanol konsantrasyonu; b: görev döngüsü-etanol konsantrasyonu; c: ekstraksiyon süresi-etanol konsantrasyonu; d: görev döngüsü-sonikatör gücü; metanol konsantrasyonu-süre; e: ekstraksiyon süresi-sonikatör gücü; f: ekstraksiyon süresi-görev döngüsü)

Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon ile fenolik ekstrakt üretiminin gerçekleştirildiği optimum nokta için ekstraksiyon süresi 13 dakika, görev döngüsü 10:6

sn/sn, sonikatör gücü 94 Watt ve etanol konsantrasyonu %50 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum noktadaki tahminlenen toplam fenolik madde miktarı 46.6190 mgGAE/g, deneysel toplam fenolik madde miktarı 48.4763 mgGAE/g olarak saptanmıştır.

Ramic' ve ark. (2015) aronya meyveli filtre çayı yan ürünlerinden maksimum toplam fenolik madde koşullarını sağlayan ultrases ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu için ultrasonik güç (72-216 W), ekstraksiyon sıcaklığı (30-70°C) ve ekstraksiyon süresi (30-90dakika) bağımsız değişkenler olarak belirlenerek üç faktörlü ve üç seviyeli merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. 17 deneysel noktada yapılan ekstraksiyonlar sonrasında optimum noktanın 206.64 W sonikatör gücü, 70°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 80.1 dakikalık ekstraksiyon süresi olduğu belirlenmiştir. Bu optimum noktada üretilen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı ise 15.41 mgGAE/mL olarak saptanmıştır.

Lin ve ark. (2022) aronya antosiyaninlerin ekstraksiyonu doğal derin ötektik çözücüler ile ultrases-mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanarak gerçekleştirmiştir. Ultrasonik güç 50 W olarak sabit tutulmuştur. Box-Behnken deneme deseni kullanılarak mikrodalga gücü, ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon sıcaklığı bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve antosiyanin içeriği yanıt olarak değerlendirilmiştir. 17 farklı noktada gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonrasında 1:15 katı:sıvı oranı, 230 W mikrodalga gücü, 367 sn ekstraksiyon süresi ve 52°C ekstraksiyon sıcaklığı optimum nokta olarak belirlenmiştir. Bu koşullardaki ekstraksiyon sonrasında aronya antosiyaninlerinin ekstraksiyon oranı %97 olarak saptanmıştır.

Piasecka ve ark. (2024) ultrason gücünü 400 W, katı: sıvı oranını 1:15 ve ekstraksiyon sıcaklığını 45°C'de sabit tutarak ultrason genliği (%20-100) ve ekstraksiyon süresinin (2-12 dakika) aronya posasındaki toplam fenolik maddelerin ultrases destekli ekstraksiyonu üzerindeki etkisini yanıt yüzey yöntemi ile incelemişlerdir. Optimum ekstraksiyon koşulları %78 ultrason genliği ve 10.32 dakikalık ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiş ve bu koşullarda toplam fenolik madde içeriği 20.22 mg GAE/g olarak saptanmıştır.

4.2. Geleneksel ve Ultrasonik Ekstraksiyon ile Optimum Noktada Elde Edilen Aronya Fenolik Ekstraktlarının Karakterizasyonu

Geleneksel ve ultrases ekstraksiyon ile optimum noktada elde edilen aronya fenolik ekstraktlarının karakterizasyonu amacıyla ekstraktlara verim, pH, titrasyon asitliği, toplam fenolik madde, toplam antosiyanin, toplam flavonoid madde ve antioksidan kapasite (TEAC ve FRAP) analizleri yapılmış, ekstraktların fenolik bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Ekstraksiyon verimi

Aronyadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon sonucunda elde edilen ekstraktların ekstraksiyon verimleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle ekstraksiyon verimi %40.19 iken ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle ekstraksiyon verimi %52.37 olarak hesaplanmıştır. Geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleri ile üretilen ekstraktların ekstraksiyon verimleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Tez çalışmasında elde edilen ekstraksiyon verimi sonuçları literatürdeki farklı kaynaklardan farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen sonuçlardan yüksek çıkmıştır. Çavdar ve Avşar (2024) *Inula viscosa* bitkisinden geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyonla elde ettiği ekstraktların ekstraksiyon verimlerini sırasıyla %26.05 ve %24.72 olarak saptamış, ekstraksiyon süresindeki artış ile ekstraksiyon veriminde artış meydana geldiğini belirlemiş ve bu durumu bitki dokusu ile çözgenin temasının biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu kolaylaştırmasına atfetmiştir. Mokaizh ve ark. (2024) arap balzamu (*Commiphora gileadensis*) kabuğundan fenolik bileşikler 1:20 örnek:çözücü oranı, %60’lık etanol ile 20 kHz ultrasonik frekansta ve 20 dakikalık ekstraksiyon süresi ile ekstrakte etmiş ve ekstraksiyon verimini %37.60 olarak belirlemiştir. Legesse ve ark. (2024) sığırkuyruğu (*Verbascum sinaiticum*) bitkisinden ultrases destekli ekstraksiyonla fenolik bileşik ekstraksiyonunu %21.60 verim ile gerçekleştirmiştir.

Çizelge 4. 3. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların ekstraksiyon verimi, pH ve toplam asitlik değerleri

Ekstrakt	Ekstraksiyon verimi, %	pH	Toplam asitlik, % Malik asit
Geleneksel	40.19±3.85 ^a	3.815±0.043 ^a	0.158±0.030 ^a
Ultrases	52.37±2.38 ^b	3.805±0.067 ^a	0.196±0.026 ^a

± Verilere ait standart sapma; **a-b** aynı sütunda farklı harflere sahip ortalama değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.05)

4.2.2. pH değeri

Aronyadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ekstraktların pH değerleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktın pH değeri 3.805, geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktın pH değeri ise 3.815 olarak ölçülmüştür. Ekstraktların pH değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (p>0.05). Çalışmada elde edilen pH değeri dikkate alındığında asidik karakterli olduğu görülmektedir. Bu durum ekstraktın gıda endüstrisinde özellikle asidik gıdaların üretiminde gıdanın doğasına zarar vermeden farklı kullanım alanları bulabileceğini göstermektedir. Çalışmada elde edilen pH değerleri literatürdeki farklı kaynaklardan üretilen ekstraktların pH değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Kutlu Kantar, (2019) kızılıcıktan ultrases destekli ekstraksiyon ile ürettiği ekstraktın pH değerini 2.95; Demirdöven ve ark. (2021) vişne posasından geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon ile ürettikleri ekstraktların pH değerlerini 2.37-2.44 olarak saptamışlardır. Bununla birlikte Küpcü ve Tokatlı (2025) ise hünnaptan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon ile elde ettiği ekstraktların pH değerlerini sırasıyla 5.05 ve 5.19 olarak belirlemiştir.

4.2.3. Toplam asitlik

Aronyadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ekstraktların toplam asitlik değerleri malik asit cinsinden hesaplanmış ve geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta %0.158, ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta ise %0.196 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.3). Ekstraktların titrasyon asitliği değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (p>0.05). Demirdöven ve ark. (2015) kırmızı lahanadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde ettikleri antosiyanin ekstraktlarının toplam asitlik değerlerini sırasıyla %2.3 ve

%2.12 (sitrik asit) olarak belirlemiştir. Küpcü (2024) ise tez çalışması ile benzer şekilde geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon ile hünnaptan elde ettiği ekstraktların toplam asitlik değerlerinin malik asit cinsinden %0.115 ve %0.114 olduğunu ifade etmiştir.

4.2.4. Toplam fenolik madde

Aronyadan sonikatör gücü 94 Watt, görev döngüsü 10:6 sn/sn, örnek:çözücü oranı 1:9, etanol konsantrasyonu %50 ve ekstraksiyon süresi 13 dakikalık ultrases destekli ekstraksiyon koşulları esas alınarak üretilen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı 48.48 mg GAE/g; örnek:çözücü oranı 1:9, etanol konsantrasyonu %50, ekstraksiyon sıcaklığı 50°C ve ekstraksiyon süresi 13 dakikalık geleneksel ekstraksiyon ile üretilen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı ise 21.80 mg GAE/g olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Ultrases destekli ekstraksiyon ile üretilen ekstraktın toplam fenolik madde değeri geleneksel ekstraksiyon ile üretileninkinden 2.22 kat daha yüksek saptanmış ve ekstraktların toplam fenolik madde değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Çalışmanın sonuçları ultrases destekli ekstraksiyon yönteminin aynı işlem koşullarında gerçekleşen geleneksel ekstraksiyona göre aronyadan fenolik ekstrakt üretiminde daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum ultrasonik olarak oluşan titreşimlerin ekstraksiyon sıvısında meydana getirdiği basınç bölgeleri nedeniyle kaviteasyon oluşturmaları ve bunun sonucunda da hücrede yapısal bozulmalar ile fenolik bileşiklerin hücre dışına salınımlarını kolaylaştırması ile açıklanabilir.

Çizelge 4. 4. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların toplam fenolik madde, toplam antosiyanin ve toplam flavonoid madde değerleri

Ekstrakt	Toplam fenolik madde, mgGAE/g	Toplam antosiyanin, mg siyanidin 3-rutinozid /kg	Toplam flavonoid madde, g QE/kg
Geleneksel	21.80±1.09 ^a	414.37±18.16 ^a	30.45±0.60 ^a
Ultrases	48.48±1.64 ^b	605.53±30.58 ^b	38.68±3.10 ^b

± Verilere ait standart sapma; **a-b** aynı sütunda farklı harflere sahip ortalama değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)

Literatürdeki aronya meyvesi ile yapılan çalışmalarda elde edilmiş olan toplam fenolik madde miktarları, uygulanan ultrasonik ekstraksiyon işlem koşulları arasındaki farklılığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Piasecka ve ark. (2024) aronyadan ultrases

destekli ekstraksiyon ile fenolik bileşenlerin ekstraksiyonunun optimizasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında 1:15 çözücü:numune oranı ile 400W'lık sonikatör gücü, %80'lik ultrason genliği, 13.32 dakikalık sonikasyon süresi ve 45°C'lik sonikasyon sıcaklığı kullanarak ürettikleri ekstraktın toplam fenolik madde miktarını çalışmamızdan daha düşük olarak 20.22 mg GAE/g olarak saptamışlardır. Aronya meyveli filtre çayı yan ürünlerinden 206.64 W sonikatör gücü, 70°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 80.1 dakikalık ultrases ekstraksiyon koşullarında üretilen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı yine çalışmamızdan düşük şekilde 15.41 mgGAE/mL olarak saptanmıştır (Ramic' ve ark., 2015). Molnar ve ark. (2024) aronya meyvesinin 16 farklı kolin klorür bazlı derin ötektik çözücü ile 50°C'de 60 dakikalık geleneksel ekstraksiyonu sonrasında ekstraktın toplam fenolik madde miktarını 3617.0-7158.0 mg/kg aralığında belirlemiş, en yüksek toplam fenolik madde miktarını çözücü olarak kolin klorür/tartarik asit (1:1) kullanımı ile elde etmişlerdir. Aronya fenolik maddelerinin ultrases destekli ekstraksiyonunun 30.8 kHz sonikasyon frekansı ve 100 W sonikatör gücü ile sürekli modda dört farklı sıcaklık (20, 40, 60, 80°C) ve üç farklı katı-çözücü oranında (1:10, 1:20, 1:40) gerçekleştirildiği başka bir çalışmada ekstraksiyon sıcaklığının 20°C'den 60°C'ye çıkarılması ile ekstrakt verimi 3 kat artmış; 1:10 katı-çözücü oranı ile polifenol verimi %44.0 olarak belirlenmiş, 1:20 ve 1:40 oranlarında bu değer sırasıyla %57.5 ve %56.9 olarak saptanmıştır (d'Alessandro ve ark., 2012).

4.2.5. Toplam antosiyanin tayini

Aronyada bulunan fenolik bileşiklerin önemli bir kısmı güçlü antioksidan özelliklere sahip olan antosiyaninlerdir (Shi ve ark., 2024). Aronyadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ekstraktların toplam antosiyanin miktarları çizelge 4.4'de verilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktın toplam antosiyanin miktarı 605.53 mg siyanidin 3-rutinozid/kg, geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktın toplam antosiyanin miktarı ise 414.37 mg siyanidin 3-rutinozid/kg olarak saptanmıştır. Ekstraktların toplam antosiyanin miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Toplam fenolik madde miktarında olduğu gibi toplam antosiyanin miktarında da ultrasonik mekanik titreşim, kavitasyon etkisi ve ultrasonik dalgaların ürettiği termal etki ile antosiyaninlerin hücreden salınımı geleneksel ekstraksiyona oranla kolaylaşmıştır.

Literatürde de aronya antosiyaninlerinin ultrases destekli yöntemle ekstraksiyonun etkinliğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Ultrasonik-mikrodalga destekli doğal derin ötektik çözücü ekstraksiyonu ile aronya antosiyaninlerinin ekstraksiyonu 1:15 katı-sıvı oranı, 230 W mikrodalga gücü, 367 saniye ekstraksiyon süresi ve 52°C ekstraksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve antosiyaninlerin ekstraksiyon oranı %97.05 olarak saptanmıştır (Lin ve ark., 2022). Aronyadan proantosiyaninler 60 mL/g sıvı:katı oranı, %60 etanol konsantrasyonu, 500 W ultrasonik güç ve 60 dakikalık ultrasonik ekstraksiyon ile %25.47 verimle; 60 mL/g sıvı:katı oranı, %60 etanol konsantrasyonu, 50°C sıcaklık ve 360 dakikalık geleneksel ekstraksiyon ile %12.37 verimle ekstrakte edilmiştir (Peng ve ark., 2022). Yapılan başka bir çalışmada ise aronyadan ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktın toplam antosiyanin miktarı 454.8 mg/100g olarak saptanmış, bunun 305.4 mg'ını siyanidin-3-galaktozid, 115.3 mg'ını siyanidin-3-arabinozid, 18.3 mg'ını siyanidin-3-glukozid ve 15.9 mg'ını ise siyanidin-3-ksilozidin oluşturduğu belirlenmiştir (Piasecka ve ark., 2024).

4.2.6. Toplam flavonoid madde

Aronya meyvesinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiş olan ekstraktın toplam flavonoid madde miktarı 38.68 g QE/kg, geleneksel yöntemle elde edilen ekstraktın toplam flavonoid madde miktarı ise 30.45 g QE/kg olarak kaydedilmiştir (Çizelge 4.4). Ekstraktlardaki toplam flavonoid madde miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Toplam flavonoid madde miktarı üzerine ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının etkisinin çalışıldığı çalışmalar mevcuttur. Ghasemi ve ark. (2024) ışgın otundan ultrases destekli ekstraksiyon ile flavonoid maddelerin ekstraksiyonunun yüksek sıcaklık ve kısa ekstraksiyon sürelerinde daha etkili bir şekilde gerçekleştiğini ancak sürenin artırılmasının flavonoidlerin bozunmalarına neden olduğunu bildirmişlerdir. Optimize edilmiş olan koşullarda (ekstraksiyon sıcaklığı: 80°C, ekstraksiyon süresi: 15dk, etanol konsantrasyonu: %53.14) üretilen ekstraktın toplam flavonoid madde miktarı 3.00 mg Qu/g olarak saptanmış ve bu değer geleneksel ekstraksiyon koşullarında üretilen ekstraktınkinden %58.22 oranında daha yüksek olduğu belirtmişlerdir. Ada çayından

(*Salvia officinalis* L.) geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyonlar kullanılarak elde edilen ekstraktların toplam flavonoid madde miktarları da ultrases destekli ekstraksiyonun etkisini ortaya koymakta olup sırasıyla 3250.90 mg CE/100 g ve 3706.00 mg CE/100 g olarak belirlenmiştir (Yağcıoğlu, 2015). Küpcü ve Tokatlı (2025) ultrases destekli ekstraksiyon ile hünnaptan elde ettikleri ekstraktlarda toplam flavonoid madde miktarının 1671.11 mg QE/kg olduğunu saptamışlar ve geleneksel ekstraksiyonda bu değeri yaklaşık 10 kat daha düşük (133.67 mg QE/kg) olarak belirlemişlerdir. Ramic' ve ark. (2015) ultrases destekli ekstraksiyon ile aronya meyveli filtre çayı yan ürünlerinden ürettikleri ekstraktın toplam flavonoid madde miktarını 9.86 mg CE/mL olarak saptanmıştır. Toplam flavonoid miktarı üzerine ultrasonik frekansın etkisinin incelendiği başka bir çalışmada ise ultrasonik frekansın 10 kHz'den 20 kHz'e çıkması ile toplam flavonoid miktarında belirgin bir artış olduğu ancak ultrasonik frekansın 20 kHz'in üzerine çıkması ile geri kazanım verimlerinde düşüş yaşandığı tespit edilmiştir. Bu durum ise yüksek ultrasonik frekans seviyelerinin, biyoaktif fitokimyasalların bozulmasına neden olabileceğine atfedilmiştir (Mokaizh ve ark., 2024).

4.2.7. Antioksidan kapasite

Aronya çeşitli biyolojik aktif bileşikler açısından zengin olması sebebiyle güçlü antioksidan etkilere sahiptir. Sahip olduğu bu antioksidan aktiviteyi reaktif oksijen türlerinin baskılanmasını, prooksidan enzimlerin inhibisyonunu, antioksidan enzimlerin restorasyonunu ve antioksidan enzim seviyelerinin düzenlenmesini içeren etkileri nedeniyle göstermektedir (Denev ve ark., 2012). Hem molekül çeşitliliği hem de farklı etkilerle antioksidan aktivite sergilemesi nedeniyle aronya fenolik ekstraktların antioksidan kapasiteleri değerleri TEAC (troloks eşdeğeri antioksidan kapasite) ve FRAP (demir (III) indirgeme antioksidan gücü) olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir.

Aronya meyvesi ekstraktlarının TEAC ve FRAP yöntemleri ile ölçülmüş olan antioksidan kapasite değerleri çizelge 4.5'de verilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen aronya ekstraktının antioksidan kapasite değeri TEAC yönteminde 18.50 g TE/kg olarak bulunurken, FRAP yönteminde bu değer 15.17 g TE/kg olarak belirlenmiştir. Geleneksel ekstraksiyonla elde edilen aronya ekstraktının antioksidan kapasite değeri ise TEAC yönteminde 12.01 g TE/kg, FRAP yönteminde 8.85 g TE/kg olarak kaydedilmiştir.

Ultrases destekli ekstraksiyon ile üretilen ekstraktın TEAC ile ölçülen antioksidan kapasitesi geleneksel ekstraksiyon ile üretileninkinden 1.54 kat; FRAP ile ölçülen antioksidan kapasitesi ise geleneksel ekstraksiyon ile üretileninkinden 1.71 kat daha yüksek ölçülmüştür. Her iki yöntemde de ekstraktların antioksidan kapasiteleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ultrasonik dalgaların uygulanması sırasındaki kavitasyon süreci, hücrelerin şişmesine, çözücünün daha iyi emilmesine ve hücre duvarlarının gözeneklerinin genişlemesine neden olarak hücre duvarları boyunca daha yüksek yayılım sağlar. Bununla birlikte ultrases hücre duvarlarının parçalanmasını tetikleyip hücre içeriğinin salınmasını kolaylaştırabilir ve dolayısıyla geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktan daha yüksek antioksidan aktivite sergilemesine neden olabilir (Vinatoru, 2001).

Çizelge 4.5. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların antioksidan kapasite (TEAC ve FRAP) değerleri

Ekstrakt	Antioksidan Kapasite	
	TEAC, gTE/kg	FRAP, gTE/kg
Geleneksel	12.01±0.23 ^a	8.85±0.12 ^a
Ultrases	18.50±0.39 ^b	15.17±0.75 ^b

± Verilere ait standart sapma; **a-b** aynı sütunda farklı harflere sahip ortalama değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.05$)

Ultrasonik-mikrodalga destekli doğal derin ötektik çözücü ekstraksiyonu ile aronya antosiyaninlerinin ekstraksiyonu 50 W ultrasonik güç kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ekstraktların antioksidan kapasite değerleri ABTS yöntemi ile 0.291-0.401 TE/mM, FRAP yöntemi ile 2.618-4.371 TE/mM, T-AOC yöntemi ile ise 19.861-44.329 U/mg aralığında belirlenmiştir (Lin ve ark., 2022). Molnar ve ark. (2024) farklı kolin klorür bazlı derin ötektik çözücüler kullanarak geleneksel ekstraksiyon ile elde ettikleri aronya ekstraktlarının antioksidan kapasite değerlerini DPPH yöntemi ile 8.21-86.93 mmol TE/100g FW, FRAP yöntemi ile 4.54-116.19 mmol TE/100g FW, ABTS yöntemi ile 10.97-204.62 mmol TE/100g FW aralığında saptamışlardır. Piasecka ve ark. (2024) ise ultrases destekli ekstraksiyon ile aronyadan fenolik bileşenlerin ekstraksiyonunun optimizasyonu sonrasında optimum noktadaki koşullarda ürettiği ekstraktın antioksidan kapasitesinin ABTS yöntemi ile 252.26 µmol TE/g olduğunu belirtmiştir.

4.2.8. Fenolik bileşen

Aronyadan geleneksel ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ekstraktların fenolik bileşen analizleri LC-MSMS analizi ile gerçekleştirilmiş ve ekstraktlarda çizelge 4.6’da belirtilmiş olan 31 farklı bileşiğin varlığı araştırılmıştır. Hem ultrases destekli ekstraksiyon hem de geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlarda 16 fenolik bileşik farklı miktarlarda tespit edilmiştir. Geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta toplam 206.66 ppm, ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta ise toplam 215.57 ppm olarak belirlenmiştir.

Ekstraktlarda en çok bulunan fenolik bileşikler sırasıyla klorojenik asit, kuersetin 3 beta D glikozid, rutin, rosmarinik asit, kuersetin dihidrat, suksinik asit ve genistisi asit olmuştur.

Hem ultrases destekli ekstraksiyon hem de geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlardaki en çok bulunan ve baskın olan fenolik bileşen klorojenik asit olup miktarları sırasıyla 157.32 ve 157.26 ppm olarak kaydedilmiştir.

Ekstraktlarda en çok bulunan ikinci fenolik bileşen kuersetin 3 beta D glikozid olup ultrases destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktta 34.54 ppm, geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta ise 33.89 ppm olarak saptanmıştır.

Hem ultrases destekli ekstraksiyon hem de geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlarda gallik asit, okzalik asit, 4 hidroksibenzoik asit, apigenin, kateşin, tartarik asit, (+)-1-allin, M P kumarik asit 10-12, T-3-OH sinamik asit, sirinjik asit, kafeik asit, salisilik asit, valinik asit, sinapik asit ve ellajik asit miktarları tespit edilebilir sınırın (<0.03) altında bulunmuştur.

Çizelge 4.6. Aronya meyvesinden üretilen ekstraktların fenolik bileşik miktarları (ppm)

Fenolik Bileşik Adı	Ekstraksiyon Yöntemi	
	Geleneksel	Ultrases
Klorojenik asit	157.26	157.32
Pelargonidin HCL	0.49	0.49
Kuersetin dihidrat	0.96	3.21
Gallik asit	<0.03	<0.03
Okzalik asit	<0.03	<0.03
4 Hidroksibenzoik asit	<0.03	<0.03
Apigenin	<0.03	<0.03
Kateşin	<0.03	<0.03
Siyanidin klorid	0.08	0.04
Naringenin	0.04	0.03
Kuersetin 3 Beta D Glikozid	33.89	34.54
Rosmarinik asit	2.15	7.58
Rutin	9.02	9.62
Suksinik asit	0.78	1.04
Tartarik asit	<0.03	<0.03
(+)-l-Allin	<0.03	<0.03
Siyanin klorid	0.22	0.18
M P Kumarik asit 10-12	<0.03	<0.03
T-3-OH Sinamik asit	<0.03	<0.03
Pelargonin klorid	0.26	0.54
Sirinjik asit	<0.03	<0.03
Kafeik asit	<0.03	<0.03
Salisilik asit	<0.03	<0.03
Sinamik asit	0.15	0.17
Kamferol	0.34	0.03
Luteolin	0.34	0.03
Ferulik asit	0.04	0.03
Vanilik asit	<0.03	<0.03
Sinapik asit	<0.03	<0.03
Genistisi asit	0.64	0.72
Ellajik asit	<0.03	<0.03

TOPLAM	206.66	215.57
--------	--------	--------

Literatürde de geleneksel ya da ultrases destekli ekstraksiyonla aronyadan elde edilen ekstraktların fenolik bileşenlerinin belirlendiği çalışmalar bulunmaktadır. Molnar ve ark. (2024) aronya meyvesinden farklı kolin klorür bazlı derin ötektik çözücüler ile 50°C’de 60 dakikalık geleneksel ekstraksiyon ile elde ettiği ekstraktlardaki en çok bulunan bileşenin çalışmamızla benzer şekilde klorojenik asit olduğunu belirlemiştir. Ekstraktlarda farklı miktarlarda neoklorojenik asit, klorojenik asit, quersetin-3-galaktozid, quersetin-3-rutinozid, quersetin-3-glukozid, siyanidin-3-galaktozid, siyanidin-3-glukozid, siyanidin-3-arabinozid, siyanidin-3-kailozid saptamıştır. Kolin klorür/tartarik asit (1:1) içeren çözücü, neoklorojenik asit, klorojenik asit ve antosiyaninler gibi temel fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda diğer çözücülerden önemli ölçüde daha iyi performans göstererek en yüksek verimliliği göstermiştir. Lin ve ark. (2022) aronya antosiyaninlerinin ekstraksiyonu doğal derin ötektik çözücüler ile ultrasonik-mikrodalga destekli ekstraksiyonu ile gerçekleştirmiş ve ekstraktlarda siyanidin-3-O-galaktozid, siyanidin-3-O-arabinozid, siyanidin-3-oksilozid, siyanidin-3-O-glukozid ve siyanidin-heksozid dimeri tespit etmiştir. Bunlardan siyanidin-3-O-galaktozid aronya ekstraktındaki en çok bulunan antosiyanini oluşturmuştur. Tian ve ark. (2017) asidik etanol (etanol:su:asetik asit, 70:30:1) ile 1:10 katı:çözücü oranı kullanarak oda sıcaklığında 30 dakika ultrasonik ses dalgaları ve 20 dakika mekanik çalkalama uygulayarak elde ettiği aronya ekstraktında 160 farklı bileşenin varlığını araştırmıştır. Aronya ekstraktındaki baskın bileşiklerin 3-O-galaktozid (222 mg/100 g) ve 3-O-arabinozid (159 mg/100 g) olduğunu belirlemiş, bu bileşikleri 3-O-kafeoilkinik asit, 5-O-kafeoilkinik asit, kuersetin 3-O-galaktozid ve kuersetin 3-O-glukozidin izlediğini saptamıştır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, aronyadan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak optimize edilmiş; elde edilen optimum koşullar altında üretilen aronya fenolik ekstraktının fenolik bileşen profili ile bazı biyoaktif özellikleri belirlenmiş ve bu sonuçlar, geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ekstrakt ile karşılaştırılmıştır.

Ultrases destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda toplam fenolik madde üzerine ekstraksiyon süresi (5-20dakika), görev döngüsü (10:6-10:10 sn:sn), sonikatör gücü (50-200 Watt) ve çözgen konsantrasyonunun (%40-90 etanol) etkisi araştırılmıştır. Toplam fenolik maddenin maksimum değere ulaşabilmesi için optimum işlem koşulları Box Behnken Tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonda optimum koşulların ekstraksiyon süresinin 13 dakika, görev döngüsünün 10:6 sn:sn, sonikatör gücünün 94 Watt ve etanol konsantrasyonunun %50 olduğu belirlenmiş ve bu optimum noktadaki toplam fenolik madde miktarı 48.48 mgGAE/g olarak saptanmıştır.

Ultrases destekli ekstraksiyonun etkinliğini ortaya koymak amacıyla ultrases destekli ekstraksiyon koşulları esas alınarak geleneksel ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla aronya 50°C'lik ekstraksiyon sıcaklığında, %50'lik etanol kullanılarak 13 dakikalık inkübasyona bırakılmış ve bu işlem koşullarında toplam fenolik madde miktarı 21.80 mgGAE/g olarak belirlenmiştir.

Ultrases destekli ve geleneksel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda pH (3.805-3.815) ve toplam asitlik değerleri (%0.196-0.158) benzerlik göstermiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon ile üretilen ekstraktın ekstraksiyon verimi %52.37, geleneksel ekstraksiyon ile üretileninki %40.19 olarak saptanmıştır.

Ekstraktların biyoaktif özellikleri incelendiğinde ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile üretilen ekstrakt geleneksel ekstraksiyon ile üretilene göre daha yüksek toplam fenolik madde, toplam antosiyanin madde, toplam flavonoid madde, troloks eşdeğeri antioksidan kapasite ve demir (III) indirgeme antioksidan gücü göstermiştir.

Klorojenik asit ekstraktlarda baskın olan fenolik bileşen olarak belirlenmiş, onu sırasıyla kuersetin 3 beta D glikozid, rutin, rosmarinik asit, kuersetin dihidrat, suksinik asit ve genistisi asit izlemiştir.

Yapılan tez çalışması ile aronyadan fenolik bileşik ekstraksiyonu için ultrases destekli ekstraksiyonun etkinliği ortaya konmuştur. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen aronya fenolik ekstraktı, yüksek fenolik bileşik içeriği ve güçlü biyoaktif özellikleri ile dikkat çekmiştir. Elde edilen sonuçlar, söz konusu ekstraktın antioksidan kapasitesinin geleneksel yöntemle elde edilen ekstrakta kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, aronyadan elde edilen fenolik ekstraktın doğal antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi, özellikle gıdalarda raf ömrünün uzatılması, oksidatif bozulmaların önlenmesi ve fonksiyonel gıda ürünlerinin geliştirilmesi gibi alanlarda gıda endüstrisine önemli katkılar sağlayabilir. Böylece, hem sağlığı destekleyici etkileri olan bileşenlerin gıdalara entegre edilmesi hem de doğal katkı maddesi kullanımına yönelik artan tüketici taleplerine karşılık verilmesi mümkün hale gelebilir.

6. KAYNAKLAR

- Acosta-Estrada, B.A., Gutiérrez-Urbe, J.A., SernaSaldívar, S.O., 2014. Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*, 152, 46-55.
- Aherne, S. A. ve O'Brien N. M., 2002. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. *Nutrition*, 18(1), 75-81.
- Al-Dhabi, N. A., Ponmurugan, K., Jeganathan, P. M., 2017. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34: 206–213.
- Alara, O. R., Abdurahman, N. H., Ukaegbu, C. I., 2021. Extraction of phenolic compounds: A review. *Current Research in Food Science*, 4: 200-214, doi: 10.1016/j.crfs.2021.03.011.
- Almaraz-Abarca, N., Campos, M. D. G., Ávila-Reyes, J. A., Naranjo-Jiménez, N., Herrera-Corral, J., González-Valdez, L. S., 2004. Variability of antioxidant activity among honeybee-collected pollen of different botanical origin. *Interciencia*, 29(10), 574-578.
- Altemimi, A., Watson, D. G., Choudhary, R., Dasari, M. R., Lightfoot, D. A., 2016. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from peaches and pumpkins. *Plosone*, 11(2), 1-20.
- Andrade, A. C., Borsoi, F. T., Saliba, A., de Alencar, S. M., Pastore, G. M., Arruda, H. S., 2024. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds and antioxidant activity from araticum peel using response surface methodology. *Plants*, 13, 2560.
- Anonim, 2022. Aronya Fizibilite Raporu ve Yatırımcı Rehberi. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü Eğitim ve Yayın Dairesi Başkanlığı, 50 s. Ankara.
- AOAC., 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th Ed.
- Ara, V., 2002. Schwarzfruchtige Aronia: Gesund –und bald “in aller Munde”? Flüssiges Obst, 10: 653-8
- Aslan, N., Çiftçi, F., Yan, D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Seperation and Purification Technology*, 59(1): 9-16.
- Atak, E. ve Uslu M. E., 2018. Fenolik Bileşikler, ekstraksiyon metotları ve analiz yöntemleri. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 3(27), 39-48.
- Awad, T. S., Moharram, H. A., Shaltout, O. E., Asker, D., Youssef, M. M., 2012. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, 48: 410-427.
- Aydın, S.A ve Üstün F., 2007. Tanenler 1 kimyasal yapıları, farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri. *İstanbul Üniversitesi, Veterinerlik Fak Derg*, 33(1): 21-31.
- Aydın, M., Danacıoğlu, D. A., Türker, S., 2021. Propolisin genel özellikleri ve kullanımı. *Gıda*, 46(1), 69-81.
- Bagchi, D., Bagchi, M., Stohs, S.J., 2000. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, 148:187-197.

- Barreira, J. C. M., Ferreira, I. C. F. R., Oliveira, M. B. P. P., Pereira, J. A., 2008. Antioxidant activities of the extracts from chestnut flower, leaf, skins and fruit. *Food Chemistry*, 107, 1106–1113.
- Bas, D. ve Boyacı İ. H., 2007. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 78: 836–845.
- Beaudor, M., Vauchel, P., Pradal, D., Aljawish, A., Phalip, V., 2023. Comparing the efficiency of extracting antioxidant polyphenols from spent coffee grounds using an innovative ultrasound assisted extraction equipment versus conventional method. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 188: 109358.
- Belwal, T., Dhyani, P., Bhatt, I. D., Rawal, R. S., Pande, V., 2016. Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in *Berberis asiatica* fruits using response surface methodology (RSM). *Food Chem*, 207:115-124, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.03.081.
- Benvenuti, S., Pellati, F., Melegari, M. A., Bertelli, D., 2004. Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of *Rubus*, *Ribes*, and *Aronia*. *Journal of food science*, 69(3), FCT164-FCT169.
- Benzie, I. F. F. ve Strain J. J., 1996. The Ferric Reducing Ability of Plasma (Frap) as a Measure of Antioxidant Power. *The Frap Assay, Analytical Biochemistry*, 239:70–6.
- Bernacchia, R., Preti, R., Vinci, G., 2014. Chemical composition and health benefits of flaxseed. *Austin J Nutri Food Sci*. 2014; 2(8): 1045.
- Bhadange, Y. A., Saharan, V. K., Sonawane, S. H., Boczkaj, G., 2022. Intensification of catechin extraction from the bark of *Syzygium cumini* using ultrasonication: Optimization, characterization, degradation analysis and kinetic studies. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 181: 109147.
- Bilaloğlu, G. V. ve Harmandar M., 1999. Flavonoidler. *Bakanlar Matbaacılık Ltd. Şti.*, 334-354, İstanbul.
- Bjorklund, E., Bowadt, S., Nilsson, T., Mathiasson, L., 1999. Pressurized fluid extraction of polychlorinated biphenyls in solid environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 836(2), 285.
- Bleakley, S. ve Hayes M., 2017. Algal proteins: extraction, application, and challenges concerning production. *Foods*, 6, 33.
- Bondam, A. F., Da Silveira, D. D., Santos, J. C. D., Hoffmann, J. F., 2022. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. *Trends in Food Science and Technology*, 123: 172–186.
- Bonilla, F., Mayen, M., Merida, J., Medina, M., 1999. Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants. *Food Chemistry*, 66: 209-215
- Borowska, J. ve Szajdek A., 2003. Antioxidant activity of berry fruits and beverages. *Polish Journal of Natural Sciences*, 14.
- Brahmi, F., Blando, F., Sellami, R., Mehdi, S., De Bellis, L., Negro, C., Haddadi-Guemghar, H., Madani, K., Makhoulf-Boulekbache, L., 2022. Optimization of the conditions for ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Opuntia ficus-indica* [L.] Mill. flowers and comparison with conventional procedures. *Industrial Crops and Products*, 184, 114977.

- Brillouet, J. M., Fulcrand, H., Carrillo, S., Roumeas, L., Romieu, C., 2017. Isolation of native proanthocyanidins from grapevine (*Vitis vinifera*) and other fruits in aqueous buffer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(13): 2895-2901.
- Büyüktuncel, E., 2012. Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri. *Hacettepe Üni Eczacılık Fak Der*, 32 (2): 209-242.
- Camel, V., 2000. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 19(4), 229-248.
- Capelo-Martínez, J. L., 2009. *Ultrasound in chemistry: analytical applications*. John Wiley & Sons, 171 pages.
- Carrera, C., Ruiz-Rodríguez, A., Palma, M., Barroso, C.G., 2012. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Analytica Chimica Acta*, 732, 100-104.
- Catana, L., Catana, M., Iorga, E., Asanica, A. C., Lazar, A. G., Lazar, M. A., Belc, N., 2017. Vitamin c and total polyphenol content and antioxidant capacity of fresh and processed fruits of *Aronia melanocarpa*. *Scientific Papers. Series B. Horticulture*, 61, 433-440.
- Cassidy, A., Hanley, B., Raventos, R., 2000. Isoflavones, Lignans. Stilbens-Origins, Metabolism And Potential Importance To Human Health. *Journal Of The Science of Food And Agriculture* 80:1044-1062.
- Celotti, E., Ferrarini, R., Zironi, R., 1996. Resveratrol content of some wines obtained from dried vapolicella grapes: Recciotto and Amarone. *Journal of Chromatography A*, 730, 47-52
- Cemeroğlu, B. ve Acar J., 1986. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Gıda Tek. Derneği Yay. No: 6, 508s, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M., 2001. Fenolik Bileşikler. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Meyve ve Sebzelerin Soğukta İşlenmesi ve Depolanmaları, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*. Ankara, S.77-88.
- Chan, C. H., Yusoff, R., Ngoh, G. C., 2014. Modeling and Kinetics Study of Conventional and Assisted Batch Solvent Extraction. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(6), 1169-1186.
- Chandrasekara, A., 2019. Phenolic Acids, *Encyclopedia of Food Chemistry*, In: Melton, L., Shahidi, F., Varelis, P. (ed.), Academic Press, Oxford, ISBN, 978-0-12-814045-1, 535- 545.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., Abert-Vian, M. 2017a. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A Review. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 540-560.
- Chemat, F., Rombaut, N., Meullemiestre, A., Turk, M., Perino, S., Anne-Sylvie, F. T., AbertVian, M., 2017b. Review of Green Food Processing techniques: Preservation, transformation, and extraction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 41: 357-377.
- Cheng, X., Bi, L., Zhao, Z., Chen, Y., 2015. Advances in Enzyme Assisted Extraction of Natural Products (P. Yarlagadda, Ed.). 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015). Curran Associates, Inc.
- Cheong, H., Ryu, S., Kim, K., 1999. Anti-allergic action of resveratrol and related hydroxystilbens. *Planta Medica* 65, 266-268.

- Choi, Y., Lee, S. M., Chun, J., Lee, H. B., Lee, J., 2006. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chemistry*, 99: 381-387.
- Chung, N. T., Choi, S. R., Kim, J. G., 2022. Comparison of response surface methodologies and artificial neural network approaches to predict the corrosion rate of carbon steel in soil. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 169, No. 5, 051503.
- Clifford, M. N., 2000. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7); 1063–1072
- Cornwell, T., Cohick, W., Raskin, I., 2004. Dietary phytoestrogens and health. *Phytochemistry*, 65: 995–1016.
- Coşkun, F., 2006. Gıdalarda Bulunan Doğal Koruyucular. *Gıda Teknolojileri Elektronik Derg*, 1(2): 27-33.
- Cravotto, G. ve Binello A., 2016. Low-frequency, high-power ultrasound assisted food component extraction. In *Innovative food processing technologies: Extraction, separation, component modification and process intensification* (pp. 3–29). Elsevier Inc.
- Cummings, J. H., Edmond, L. M., Magee, E. A., 2004. Dietary carbohydrates and health: do we still need the fibre concept? *Clinical Nutrition Supplements*, 1(2): 5-17.
- Crossley, J. I. ve Aguilera J. M., 2001. Modeling The Effect of Microstructure on Food Extraction. *Journal of Food Process Engineering*, 24: 161–177.
- Çağlar, M. Y. ve Demirci M., 2017. Üzümsü Meyvelerde Bulunan Fenolik Bileşikler ve Beslenmedeki Önemi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(11), 18-26.
- Çam, M. ve Hışıl Y., 2006. Basınçlı Solvent Ekstraksiyonu ve Uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 79-86.
- Çavdar, H. K. ve Avşar S., 2024. Ultrasonic extraction of *Inula viscosa*: Enhancing antioxidant bioactivity and its application in sunflower oil as an antioxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 109, 106992.
- d'Alessandro, L. G., Kriaa, K., Nikov, I., Dimitrov, K., 2012. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. *Separation and purification technology*, 93, 42-47.
- D'Archivio, M., Filesi, C., Di Benedetto, R.b., 2007. et.al. Polyphenols, dietary sources and bioavailability. *Ann Ist Super Sanita*, 43(4):348-61
- Davis, S., Dalais, F., Simpson, E., Murkies, A., 1999. Phytoestrogens in health and disease. *Recent Progress In Hormone Research*, 54:185-211.
- de Moura, J., Campbell, K., Mahfuz, A., Jung, S., Glatz, C.E., Johnson, L., 2008. Enzyme assisted aqueous extraction of oil and protein from soybeans and cream de-emulsification. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 985-995.
- de Pascual-Teresa, S., Sanchez-Ballesta, M. T., 2008. Anthocyanins: from plant to health. *Phytochemistry reviews*, 7, 281-299.
- Demirdöven, A. ve Baysal T., 2008. The use of ultrasound and combined technologies in food preservation. *Food Reviews Int*, 25 (1) : 1-11.
- Demirdöven, A., Özdoğan, K., Erdoğan-Tokatlı, K., 2015. Extraction of anthocyanins from red cabbage by ultrasonic and conventional methods: optimization and evaluation. *Journal of Food Biochemistry*, 39(5), 491-500.
- Demirdöven, A., Tokatlı, K., Korkmaz, Y., 2021. Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle vişne posası antosiyaninlerinin ekstraksiyonu. *Gıda* (2021) 46(1) 168-179 doi: 10.15237/gida. GD20119.

- Denev, P. N., Kratchanov, C. G., Ciz, M., Lojek, A., Kratchanova, M. G., 2012. Bioavailability and antioxidant activity of black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) polyphenols: in vitro and in vivo evidences and possible mechanisms of action: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(5), 471-489.
- Denev, P., Kratchanova, M., Petrova, I., Klisurova, D., Georgiev, Y., Ognyanov, M., Yanakieva, I., 2018. Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot) Fruits and Functional Drinks Differ Significantly in Their Chemical Composition and Antioxidant Activity. *Journal of Chemistry*, 2018: 1–11.
- Deveoğlu, O. ve Karadağ R., 2011. Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler, Fen Bilimleri Dergisi, 23: 21-35.
- Dixon, R.A. ve Paiva N.L., 1995. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *Plant Cell*, 7: 1085-1097.
- Dolas, R., Saravanan, C., Pal Kaur, B., 2019. Emergence and era of ultrasonic's in fruit juice preservation: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58: 104609
- Durazzo, A., Lucarini, M., Souto, E. B., Cicala, C., Caiazzo, E., Izzo, A. A., Santini, A., 2019. Polyphenols: A concise overview on the chemistry, occurrence, and human health. *Phytotherapy Research*, 33(9), 2221-2243.
- Ekşi, A., 1988. Meyve Suyu Durultma Tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yay. No.9, Ankara.
- Ekşi, A. ve Karadeniz F., 2002. Fenoliklerin gıda bileşeni olarak önemi. *Dünya Gıda*, 6(5): 79-82.
- Er, E., 2023. Başta denim yıkama suları olmak üzere tekstil yıkama sonucu oluşan atıksuların sıfır atık/temiz üretim yaklaşımı ile geri kazanımı için taşınabilir bir proses tasarımı ve prototip geliştirilmesi. (Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora), Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Uludağ University, Bursa
- Erdogan, S., Ates, B., Durmaz, G., Yilmaz, I., Seckin, T., 2011. Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from Anatolia propolis and their radical scavenging capacities, *Food Chem. Toxicol.*, 49. 1592-1597.
- Fan, K., Wu, J., Chen, L., 2021. Ultrasound and its combined application in the improvement of microbial and physicochemical quality of fruits and vegetables: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 80:105838
- Fang, Y. Z., Yang, S., Wu, G., 2002. Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition*, 18, 872–879.
- Fidancı, A., 2015. Türkiye için yeni bir minör meyve: aronia bitkisi ve yetiştirme teknikleri. VII. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi Bildirileri, Bahçe (Özel Sayı), Cilt I: Meyvecilik, s: 1177-1180.
- Fine, A. M., 2000. Oligomeric proanthocyanidin complexes: history, structure, and phytopharmaceutical applications. *Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic*, Apr;5(2):144-51. PubMed PMID: 10767669.
- Flannigan, D. J. ve Suslick K. S., 2010. Inertially confined plasma in an imploding bubble. *Nature Physics*, 6(8), 598. doi: 10.1038/NPHYS1701
- Franco, D., Sineiro, J., Pinelo, M., Núñez, M. J., 2007. Ethanolic Extraction of *Rosa rubiginosa* Soluble Substances: Oil Solubility Equilibria and Kinetic Studies. *Journal of Food Engineering*, 79: 150-157.
- Franke, S. I. R., Chless, K., Silveria, J. D., Robensam, G., 2004. Study of a Antioxidant and Mutagenic Activity of Different Orange Juices, *Food Chemistry*. 88: 45–55.

- Gawel, R., Iland, P. G., Francis, I. L., 2001. Characterizing the astringency of red wine: a case study. *Food Qual Prefer* 12:83– 94. doi:10.1016/S0950-3293(00)00033-1
- Gecer, M. K., Akin, M., Gundogdu, M., Eydurán, S. P., Ercisli, S., Eydurán, E., 2016. Organic acids, sugars, phenolic compounds, and some horticultural characteristics of black and white mulberry accessions from Eastern Anatolia. *Canadian Journal of Plant Science*, 96(1), 27-33.
- Ghasemi, G., Fattahi, M., Alirezalu, A., 2024. Screening genotypes and optimizing ultrasonic extraction of phenolic antioxidants from *Rheum ribes* using response surface methodology. *Scientific Reports*, 14(1), 21544.
- Gheorghe-Irimia, R. A., Tăpăloagă, D., Petcu, C. D., Ghimpețeanu, O. M., Militaru, M., 2023. Current trends in the application of *Vaccinium myrtillus* and *Aronia melanocarpa* as natural preservatives in meat and meat products: a review. *Series Veterinary Medicine*, 66 (1)
- Giergielewicz-Mozajska, H., Dabrowsi, L., Namiesnik, J., 2001. Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples-some aspect of theory and practice. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31(3): 149- 165.
- Gil-Martín, E., Forbes-Hernández, T., Romero, A., Ciansiosi, D., Giampieri, F., Battino, M., 2022. Influence of the extraction method on the recovery of bioactive phenolic compounds from food industry by-products. *Food Chemistry*, 378: 131918
- Giusti, M. M. ve Wrolstad R. E., 2003. Acylated Anthocyanins From Edible Sources and Their Applications in Food Systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14, 217-225
- Goli, A. H., Barzegar, M., Sahari, M. A., 2005. Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chem*, 92(3):521-525.
- Gonzalez-Gonzalez, L., Luna-Rodriguez, L., Carrillo-Lopez, L. M., Alarcon-Rojo, A. D., Gonzalez-Molina, E., Moreno, D. A., Garcia Viguera, C., 2008. *Aronia*-enriched lemon juice: a new highly antioxidant beverage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(23).
- Gökmen, C., 1995. Improvement of Quality Parameters of A Yogurt-Like Soybean Product, Sogurt. A Master's Thesis. In *Food Engineering Middle East Technical University, Ankara*, 60s.
- Gökalp, H. Y., Nas, S., Certel, M., 1996. *Biyokimya-I: Temel Yapılar ve Kavramlar (Genişletilmiş 2. Baskı)*. PAÜ Müh. Fak. Ders Kitapları Yay, (001).
- Gökmen, V., Serpen, A., Fogliano, V., 2009. Direct measurement of the total antioxidant capacity of foods: the 'Quencher' approach. *Trends in Food Science & Technology*, 20(6-7), 278-288.
- Grosso, G., Bei, R., Mistretta, A., Marventano, S., Calabrese, G., Masuelli, L., Giganti, M. G., Modesti, A., Galvano, F., Gazzolo, D., 2013. Effects of vitamin C on health: a review of evidence. *Front Biosci (Landmark Ed)*, 18(3), 1017–1029.
- Gujar, J. G., Wagh, S. J., Gaikar, V. G., 2010. Experimental and Modeling Studies on Microwave-assisted Extraction of Thymol From Seeds of *Trachyspermum ammi* (TA). *Separation and Purification Technology*, 70 (3): 257–264.
- Guo, Z., Jin, Q., Fan, G., Duan, Y., Qin, C., Wen, M., 2001. Microwave-assisted extraction of effective constituents from a Chinese herbal medicine *Radix puerariae*. *Anal Chim Akta* 436:41-47.
- Gümüş, S. ve Yıldız S., 2024. Ultrases prosesinin bitkisel atık ve yan ürünlerden protein eldesinde kullanımı ve proteinlerin fonksiyonel özellikleri üzerine etkisi. *Gıda* 49 (1) 68-87 doi: 10.15237/ gida.GD23115.

- Güvenç, A., 1997. Etanolün fermantasyon çözeltisinden süperkritik CO₂ ekstraksiyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Hagerman, A. E., Rice, M. E., Ritchard, N. T., 1998. Mechanisms of Protein Precipitation for Two Tannins, Pentagalloyl Glucose and Epicatechin16 (4→8) Catechin (Procyanidin), Journal Agric. Food Chem., 46, 2590-2595.
- Hamzah, N., ve Leo C. P., 2015. Microwave-Assisted Extraction of Trigona Propolis. The Effects of Processing Parameters, 11(6), 861-870.
- Haslam, E., 1998. Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action. Cambridge University Press.
- Hemwimon, S., Pavasant, P., Shotipruk., 2007. A Morinda citrifolia'nın köklerinden antioksidatif antrakinonların mikrodalga destekli ekstraksiyonu. Eylül Arıtma Teknolojisi, 54: 44-50.
- Herrera, M. C., De Castro, M. L., 2005. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection. J Chromat A, 1100(1):1 7.
- Horszwald, A., Julien, H., Andlauer, W., 2013. Characterisation of Aronia powders obtained by different drying processes. Food Chem, 141, 2858–2863.
- Howard, L.R., Brownmiller, C., Prior, R.L., Mauromoustakos, A., 2013. Improved Stability of Chokeberry Juice Anthocyanins by β -Cyclodextrin Addition and Refrigeration. J. Agric. Food Chem., 61, 693–699.
- Hwang, E.S., Thi, N.D., 2014. Antioxidant contents and antioxidant activities of hot-water extracts of aronia (*Aronia melanocarpa*) with different drying methods. Korean Journal of Food Science and Technology, 46(3):303-308.
- Ignat, I., Volf, I., Popa, V. I., 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. Food Chemistry, 126, 1821-1835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.026>
- İlbay, Z., 2016. Turunçgil Meyve ve Yapraklarının Farklı Ekstraksiyon Yöntemleriyle Ekstraksiyonu ve Matematik Modellemesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı. Doktora Tezi, 168 s.
- Jaiswal, N. Ve Kumar A., 2022. HPLC in the discovery of plant phenolics as antifungal molecules against Candida infection related biofilms. Microchemical Journal, 179, 107572.
- Jakobek, L., Šeruga, M., Medvidović-Kosanović, M., Novak, I., Strossmayer, J. J., 2007. Antioxidant activity and polyphenols of *Aronia* in comparison to other berry species. Agriculturae Conspectus Scientificus, 72(4), 301–306.
- Jurendić, T. ve Šćetar M., 2021. Aronia melanocarpa products and by-products for health and nutrition. A Review. Antioxidants, 10, 1052.
- Kaack, K. ve Austed T., 1998. Interaction of vitamin C and flavonoids in elderberry (*Sambucus nigra* L.) during juice processing. Plant Foods for Human Nutrition, 52: 187-198.
- Kaderides, K., Goula, A. M., Adamopoulos, K. G., 2015. 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.
- Kasprzak-Drozd, K., Oniszcuk, T., Soja, J., Gancarz, M., Wojtunik-Kulesza, K., Markut-Miotła, E., Oniszcuk, A., 2021. The Efficiency of black chokeberry fruits against cardiovascular diseases. Int J Mol Sci. 22(12):6541.

- Kaufmann, B. ve Christen P., 2002. Recent Extraction Techniques For natural Products: Microwave-Assisted Extraction and Pressurized Solvent Extraction. *Phytochemical Analysis*, 13: 105-113.
- Khaw, K. Y., Parat, M. O., Shaw, P. N., Falconer, J. R., 2017. Solvent supercritical fluid technologies to extract bioactive compounds from natural sources: A review. *Molecules*, 22(7), 1186.
- Kılıç, A., 2008. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri. *Bartın, Orman Fakültesi Dergisi*, 10(13), 37-45, c9fo00544g.
- Kılıç, O., 1990. Alkollü içkiler teknolojisi. U. Ü. Basımevi, ISBN 975-7657-37-9, 236s, Bursa.
- Kim, M. K., Kim, M. Y., Lee, K. G., 2018. Categorization of fruits according to their content of polyphenols and vitamin C, antiradical activity, and quality parameters. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2), e13421.
- King, E. S. ve Bolling B. W., 2020. Composition, polyphenol bioavailability, and health benefits of aronia berry: A review. *Journal of Food Bioactives*, 11, 13-30.
- Klejduš, B. ve Kuban V., 2000. Quantification of phenolic acids in plant materials by Hplc. *Journal of Chromatography A*, 880(1-2), 253-263.
- Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., Lee, D. U., 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends Food Sci Tech*, 15: 261-266. 17.
- Khoddami, A., Wilkes, M. A., Roberts, T. H., 2013. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328-2375.
- Kolaç, T., Gürbüz, P., Yetiş, G., 2017. Doğal ürünlerin fenolik içeriği ve antioksidan özellikleri. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 5(1), 26-42.
- Kopustinskiene, D. M., Jakstas, V., Savickas, A., Bernatoniene, J., 2020. Flavonoids as anticancer agents. *Nutrients*, 12(2): 457.
- Köroğlu, H., 2023. Ökse otu (*Viscum Album L.*) nun subkritik su ekstraksiyonu ve ultrases destekli ekstraksiyon yöntemleri ile kimyasal kompozisyonun incelenmesi ve lox inhibitör aktivitesinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (yüksek lisans tezi), 75s, Adana.
- Kuk, H., 2004. Su-alifatik alkol sıvı-sıvı ekstraksiyon sisteminde monokarboksilik asitlerin dağılım dengesinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek lisans tezi), 70s, İstanbul.
- Kulling, S. E. ve Rawel H. M., 2008. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) A review on the characteristic components and potential health effects. *Planta Medica*, 74(13), 1625 1634.
- Kumar, N. ve Goel N., 2019. Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports*, 24, e00370.
- Kutlu Kantar, N., 2019. Kızılcık meyvesinden (*Cornus mas*) ohmik destekli mikrodalga ve ultrasonik yöntemler ile fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, (doktora tezi) Ankara.154s.
- Küpcü, I. H., 2024. Geleneksel ve güncel yöntemlerle hünnap meyvesinden fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (yüksek lisans tezi) Tokat. 94s.

- Küpcü, I. H. ve Tokatlı K., 2025. Extraction and characterization of phenolic compounds of jujube (*Ziziphus jujuba*) by innovative techniques. *Scientific Reports*, 15(1), 24473.
- Landbo, A. K. ve Meyer A. S., 2001. Enzyme-assisted extraction of antioxidative phenols from black currant juice press residues (*Ribes nigrum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(7), 3169-3177.
- Lea, A. ve Arnold G., 1978. The phenolic of cider: Bitterness and adstringency. *J Sci FoodAgric*, 29:478-83.
- Lee, J. H., Kwon, K. I., Bae, J. H., 2005. Phyicochemical Properties of Bread Dough Added with Jujube Extracts. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 37(4), 590-596.
- Lee, S. Y., Show, P. L., Ling, T. C., Chang, J. S., 2017. Single-step disruption and protein recovery from *Chlorella vulgaris* using ultrasonication and ionic liquid buffer aqueous solutions as extractive solvents. *Biochemical Engineering Journal*, 124: 26-35.
- Legesse, A. B., Emire, S. A., Tadesse, M. G., Dadi, D. W., Kassa, S. K., Oyinloye, T. M., Yoon, W. B., 2024. Optimization of ultrasound-assisted extraction of verbascum sinaiticum Leaves: Maximal phenolic yield and antioxidant capacity. *Foods*, 13(8), 1255.
- Li, S., Chen, J., Sarengaowa, Chen, C., Hu, W., 2024. Application of Procyanidins from *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott in Fresh-Cut Apple Preservation. *Horticulturae*, 10, 556. <https://doi.org/10.3390/horticulturae10060556>
- Lidiková, J., Čeryová, N., Musilová, J., Vollmannová, A., Tóth, T., Grygorieva, O., Brindza, J., 2025. Antioxidant activity, polyphenol, and anthocyanin content of black chokeberry (*Aronia Melonocarpa* L.). *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*, 14(4), e11620-e11620.
- Liener, I. E., 1993. Implications of Antinutritional Components in Soybeans. *Food Sci. and Nutrition*, 34 (1), 31-67.
- Lin, S., Meng, X., Tan, C., Tong, Y., Wan, M., Wang, M., Zhao, Y., Deng, H., Kong, Y., Ma, Y., 2022. Composition and antioxidant activity of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* extracted using an ultrasonic-microwave-assisted natural deep eutectic solvent extraction method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 89, 106102.
- Liu, Q., Jiang, J., Tang, L., Chen, M., 2020. The effect of low frequency and low intensity ultrasound combined with microbubbles on the sonoporation efficiency of MDA-MB-231 cells.
- Liu, Y., She, X., Huang, J., Liu, M., Zhan, M., 2018. Ultrasonic-extraction of phenolic compounds from *Phyllanthus urinaria*: optimization model and antioxidant activity. *Food Science and Technology*, 38(Suppl. 1): 286–293.
- Luengo, E., Condón-Abanto, S., Condón, S., Álvarez, I., Raso, J., 2014. Improving the extraction of carotenoids from tomato waste by application of ultrasound under pressure. *Separation and Purification Technology*, 136,130- 136.
- Madhu, B., Sai Srinivas, M., Srinivas, G., Jain, S. K., 2019. Ultrasonic Technology and Its Applications in Quality Control, Processing and Preservation of Food: A Review. *Current Journal of Applied Science and Technology*, 32(5),1-11.
- Maier, T., Göppert, A., Kammerer, D. R., Schieber, A., Carle, R., 2008. Optimization of a process for enzyme-assisted pigment extraction from grape (*Vitis vinifera* L.) pomace. *European Food Research and Technology*, 227(1), 267-275.

- Majid, I., Nayik, G. A., Nanda, V., 2015. Ultrasonication and food technology: A review. *Cogent Food & Agriculture*, 1(1), 1071022.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. and Jiménez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 79(5), 727-747.
- Maran, J. P., Priya, B., 2016. Multivariate statistical analysis and optimization of ultrasound-assisted extraction of natural pigments from waste red beet stalks. *Journal of Food Science and Technology*, 53(1), 792-799, 2016.
- Martin, J. S. ve Martin, M. M., 1982. Tannin Assays in Ecological Studies: Lack of Correlation Between Phenolics, Proanthocyanidins and Protein-precipitating Constituents in Mature Foliage of Six Oak Species. *Oecologia (Berl)*, 54, 205-211
- Martins, N., Roriz, C. L., Morales, P., Barros, L., Ferreira, I., 2016. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in Food Science and Technology*, 52, 1-15.
- Mason, T. J. ve Lorimer J. P., 2002. Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing. In *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Process*. (pp. 1-293). Wiley-Blackwell.
- Mchugh, M. A. ve Krukoniš V. J., 1994. *Supercritical Fluid Extraction*. Butterworth-Heinemann, MA, USA, pp:10-11
- Mehta, N., Jeyapriya, S., Kumar, P., Verma, A. K., Umaraw, P., Khatkar, S. K., Khatkar, A., Pathak, D., Kaka, U., Sazili, A. Q., 2022. Ultrasound assisted extraction and the encapsulation of bioactive components for food applications. *Foods*, 11(19), 2973. <https://doi.org/10.3390/foods11192973>
- Meral, R., Doğan, İ. S., Kanberoğlu, G. S., 2012. Fonksiyonel gıda bileşeni olarak antioksidanlar. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2 (2): 45-50.
- Metiner, E. E. ve Ersus S., 2023. The effects of different drying methods on the quality of Aronia (*Aronia melanocarpa*) fruit and its dried powder. *Ege Üniv. Ziraat Fak.*
- Michalak, P., 2015. *Aronia Planter's Guide*. Ed: Piotr Michalak, 1st Edition, Dąbie.
- Mihalev, K., Schieber, A., Mollov, P., Carle, R., 2004. Effect of mash maceration on the polyphenolic content and visual quality attributes of cloudy apple juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 7306-7310.
- Mokaizh, A. A. B., Nour, A. H., Yunus, R. M., 2024. Extraction and characterization of phenolic compounds from *Commiphora gileadensis* bark using ultrasonic-assisted extraction. *Pharmacological Research-Natural Products*, 4, 100066.
- Molnar, M., Kovač, M. J., Jakobek, L., Mihajlović, L., Pavić, V., 2024. Green Extraction of Phenolic Compounds from *Aronia melanocarpa* Using Deep Eutectic Solvents and Antioxidant Activity Investigation. *Antioxidants*, 14(1), 31.
- Muniglia, L., Claisse, N., Baudalet, P. H., Ricochon, G., 2014. Enzymatic aqueous extraction (EAE). In: *Alternative solvents for natural products extraction*, 167-204, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Myers, R. H. ve Montgomery D. C., 1995. *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Myo, H. ve Khat-Udomkiri N., 2022. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from coffee pulp using propylene glycol as a solvent and their antioxidant activities. *Ultrasonics Sonochemistry*, 89: 106127.

- Nave, F., Cabrita, M. J., da Costa C. T., 2007. Use of solid-supported liquid-liquid extraction in the analysis of polyphenols in wine. *Journal of Chromatography A*, 1169: 23-30.
- Nayak, B., Liu, R. H., Tang, J., 2015. Effect of processing on phenolic antioxidants of fruits, vegetables, and grains-a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(7), 887-918.
- Nichenametla, S. N., Taruscio, T. G., Barney D. L., Exon J. H., 2006. A review of the effects and mechanisms of polyphenolics in cancer. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46 (2): 161-183.
- Nizamlioğlu, N. M. Ve Nas S., 2010. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(1): 20-35.
- Oh, H. I. ve Hoff J. E., 2006. pH dependence of complex formation between condensed tannins and proteins. *J Food Sci*, 52:1267– 1269. doi:10.1111/j.1365-2621.1987.tb14059.x
- Okeke, U. J., Micucci, M., Mihaylova, D., Cappiello, A., 2025. The effects of experimental conditions on extraction of polyphenols from African Nutmeg peels using NADESs-UAE: a multifactorial modelling technique. *Scientific Reports*, 15(1), 4890.
- Onat, K. A., Sezer Kürkçü, M., Çöl, B., 2021. Fenolik Bileşiklerden Sınnamik Asit, Kafeik Asit ve p-kumarik Asit'in Bazı Biyolojik Aktiviteleri, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(4), 2587-2598.
- Orak, H. H., 2007. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Sci.Horticulturae*, 111:235-241.
- Osorio-Tobón, J. F., 2020. Recent advances and comparisons of conventional and alternative extraction techniques of phenolic compounds. *Journal of Food Science and Technology*, 57(12), 4299-4315.
- Oszmiański, J. ve Lachowicz S., 2016. Effect of the production of dried fruits and juice from chokeberry (*Aronia melanocarpa* L.) on the content and antioxidative activity of bioactive compounds. *Molecules*, 21, 1098.
- Özcan, E., 2006. Ultrasound assisted extraction of phenolics from grape pomace. Middle East Technical University. The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Chemical Engineering (Master Thesis) Ankara, Turkey.
- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G. G., McHugh, T. H., 2012. Continuous and pulsed ultrasound assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 365-372.
- Paredes-López, O., Cervantes-Ceja, M. L., Vigna-Pérez, M., Hernández-Pérez, T., 2010. Berries: Improving human health and healthy aging, and promoting quality life : A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 299–308
- Paviani, L., Saito, E., Dariva, C., Marcucci, M., Sánchez Camargo, A., Cabral, F., 2012. Supercritical CO₂ extraction of raw propolis and its dry ethanolic extract. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(2), 243 251.
- Pazmino-Duran, A. E., Giusti, M. M., Wrolstad, R. E., Gloria, B. A., 2001. Anthocyanins from *oxalis triangularis* as potential food colorants. *Food Chemistry*, 75(2), 211–216.
- Peng, M., Jiang, C., Jing, H., Du, X., Fan, X., Zhang, Y., Wang, H., 2022. Comparison of different extraction methods on yield, purity, antioxidant, and antibacterial

- activities of proanthocyanidins from chokeberry (*Aronia melanocarpa*). *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(3), 2049-2059.
- Perez, E. E., Carelli, A. A., Crapiste, G. H., 2011. Temperature-dependent Diffusion Coefficient of Oil from Different Sunflower Seeds During Extraction with Hexane. *Journal of Food Engineering*, 105: 180– 185.
- Piasecka, I., Brzezińska, R., Kalisz, S., Wiktor, A., Górska, A., 2024. Response surface methodology for optimization of ultrasound-assisted antioxidants extraction from blackberry, chokeberry and raspberry pomaces. *Plants*, 13(8), 1120.
- Pieszka, M., Gogol, P., Pietras, M., 2015. Valuable components of dried pomaces of chokeberry, black currant, strawberry, apple and carrot as a source of natural antioxidants and nutraceuticals in the animal diet. *Annals of Animal Science*, 15(2): 475–491.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., Nunez, M. J., 2005. Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. *J Agric Food Chem*, 53(6):2111-2117.
- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., Chemat, F., 2013. Degradation During Application of Ultrasound in Food Processing: A Review. *Food Control*, 31(2), 593-606.
- Polat, M., Guclu, S.F., Okatan, V., Ercisli, S., Ozaydin, A., Colak, A. M., Askin, M. A., 2017. Determination of phenolic compounds in aronia genotypes grown in Turkey. *Oxidation Communications*, 40(1-I), 131-137.
- Poyraz Engin, S., 2020. Nero ve Viking aronya (*Aronia melanocarpa* (Michx) elliot) çeşitlerinin agromorfolojik özellikleri ve farklı olgunluk seviyelerindeki meyve kalite parametrelerinin belirlenmesi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 215 s., Bursa
- Pronyk, C. ve Mazza G., 2009. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts. *Journal of Food Engineering*, 95: 215– 226.
- Prosky, L., 2000. What is dietary fiber? *Journal of AOAC International*, 83(4): 985-987.
- Rani, M., Sood, M., Bandral, J. D., Bhat, A., Gupta, I., 2020. Thermosonication technology and its application in food industry. *International Journal of Chemical Studies*, 8(3):922-928.
- Qi, Q., Chu, M., Yu, X., Xie, Y., Li, Y., Du, Y., Liu, X., Zhang, Z., Shi, J., Yan, N., 2023. Anthocyanins and proanthocyanidins: chemical structures, food sources, bioactivities, and product development. *Food Reviews International*, 39(7), 4581-4609.
- Ramić, M., Vidović, S., Zeković, Z., Vladić, J., Cvejin, A., Pavlić, B., 2015. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from *Aronia melanocarpa* by-products from filter-tea factory. *Ultrasonics sonochemistry*, 23, 360-368.
- Rauf, A., Imran, M., Abu-Izneid, T., Patel S, Pan X, Silva. A. S., Saeed. F., Suleria H. A. R., 2019. Proanthocyanidins: A comprehensive review. *Biomed Pharmacother*, 116:108999.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved Abts Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26: 1231–7.
- Reverchon, E., Kaziunas, A., Marrone, C., 2000. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modelling. *Chemical Engineering Science*, 55(12), 2195-2201.

- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., Pohl, C., 1996. Accelerated solvent extraction: A technology for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68: 1033-1039.
- Rice-Evans, C. ve Miller N. J., 1996. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2(4), 152-159.
- Rifna, E. J. ve Dwivedi M., 2021. Optimization and validation of microwave–vacuum drying process variables for recovery of quality attribute and phytochemical properties in pomegranate peels (*Punica granatum* L. cv. Kabul). *Food Measure*, 15, 4446–4464.
- Robbins, R., 2003. Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2866-2887.
- Rotter, B., 2008. Prefermentation cold maceration. www.brsquared.org/wine
- Ruiz-Cruz, S., Chaparro-Hernández, S., Hernández-Ruiz, K. L., Cira-Chávez, L. A., Estrada-Alvarado, M. I., Gassos Ortega, L. E., Lopez Mata, M. A., 2017. Flavonoids: important biocompounds in food. *Flavonoids: from biosynthesis to human health*. London: IntechOpen, 353-70.
- Rutkowska, M., Namieśnik, J., Konieczka, P., 2017. Ultrasound-assisted extraction. In *The application of green solvents in separation processes* (pp. 301-324). Elsevier.
- Salazar, J., Turó, A., Chávez, J., A., García-Hernández, M., J., 2012. Process design involving ultrasound, eds (Jasim Ahmed and Mohammad Shafiur Rahman), *Handbook of Food Process Design*, 1.Edition, Blackwell Publishing, (1107-1165).
- Saldamlı, İ., 1998. Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri. *Gıda kimyası*. Editör: Prof. Dr. İlbilge Saldamlı. Ankara, S. 435-443.
- Saura-Calixto, F., 2012. Concept and healthrelated properties of nonextractable polyphenols: the missing dietary polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(45), 11195- 11200.
- Selamoglu, Z., 2017. Polyphenolic compounds in human health with pharmacological properties. *J Tradit Med Clin Natur*, 6(4): e 137.
- Santos, F. F., Rodrigues, S., Fernandes, F. A., 2009. Optimization of the Production of Biodiesel from Soybean Oil by Ultrasound Assisted Methanolysis. *Fuel Processing Technology*, 90(2), 312-316.
- Schobinger, U., 1988. Meyve ve sebze suyu üretim teknolojisi. Çeviren J. Acar, Eugen Ulmer GmbH and Co. Stuttgart. Germany.
- Shahidi, F. ve Naczki M., 2004. Phenolic compounds in fruits and vegetables. In: *Phenolics in food and nutraceutical*, CRC LLC, pp 131–156.
- Shahidi, F. ve Naczki M., 1995. *Food phenolics. Sources, chemistry, effects, applications*. Technomic Publishing Companies Inc., 851 New Holland Avenue, Box 3535, Lancaster, Pennsylvania, 17604, USA, 331p.
- Shen, L., Pang, S., Zhong, M., Sun, Y., Qayum, A., Liu, Y., Rashid, A., Xu, B., Liang, Q., Ma, H., Ren, X., 2023. A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined Sonochemistry, technologies. *Ultrasonics* 101: 106646.
- Shi, D., Xu, J., Sheng, L., Song, K., 2024. Comprehensive utilization technology of *Aronia melanocarpa*. *Molecules*, 29(6), 1388.
- Sidor, A. ve Gramza-Michałowska A., 2019. Black chokeberry *Aronia melanocarpa* L. – a qualitative composition, phenolic profile and antioxidant potential. *Molecules*, 24 (20), 3710.

- Sikora, J., Broncel, M., Markowicz, M., Chałubiński, M., Wojdan, K., Mikiciuk-Olasik, E., 2012. Short-term supplementation with Aronia melanocarpa extract improves platelet aggregation, clotting, and fibrinolysis in patients with metabolic syndrome. *Eur. J. Nutr.*, 51, 549–556.
- Sivri, S., 2020. Elektrooksidasyon Yöntemi Ile Nonilfenoletoksilat-10 (NP10E) Arıtımı Ve Yüzey Yanıt Metodu Ile Optimizasyonu. (Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans), Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Uludağ Üniversitesi Bursa. (Tez No. 621548)
- Skenderidis, P., Leontopoulos, S., Petrotos, K., Mitsagga, C., Giavasis, I., 2021. The In Vitro and In Vivo Synergistic Antimicrobial Activity Assessment of Vacuum Microwave Assisted Aqueous Extracts from Pomegranate and Avocado Fruit Peels and Avocado Seeds Based on a Mixtures Design Model. *Plants*, 10(9), 1757.
- Skupien, K. ve Oszmianski J., 2007. The effect of mineral fertilization on nutritive value and biological activity of chokeberry fruit. *Agricultural and Food Science*, 16(1), 46-55.
- So, G. C. ve Macdonald D. G., 1986. Kinetics of Oil Extraction from Canola (Rapeseed). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64: 80-86.
- Sójka, M., Kołodziejczyk, K., Milala, J., 2013. Polyphenolic and basic chemical composition of black chokeberry industrial by-products. *Industrial Crops and Products*, 51:77–86.
- Soria, A. C. ve Villamiel M., 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: A review. *Trends Food Sci Tech*, 21, 323-331.
26. Ergün AR, Baysal T, Bozkır H. 2013. Ultrases
- Söylemezoğlu, G., 2003. Üzümde Fenolik Bileşikler. *Gıda*, 28(3).
- Stintzing, F. C. ve Carle R., 2004. Functional Properties of Anthocyanins and Betalains in Plants, Food, and in Human Nutrition. *Trends in Food Science & Technology*, 15: 19-38.
- Su, S. N., Nie, H. L., Zhu, L. N., Chen, T. X., 2009. Optimization of Adsorption Conditions of Papain on Dye Affinity Membrane Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 100 (8), 2336-2340.
- Şengül, M. ve Topdaş E. F., 2019. Katı-Sıvı Ekstraksiyonunda Kullanılan Modern Teknikler ve Bu Teknikler Arasında Ultrason Yardımlı Ekstraksiyonun Yeri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 50(2), 201-216.
- Şenköylü, N., 2006. Hayvan Beslemede Anti-besleme faktörleri. *Tarım ve Hayvancılık, Devrekani Ziraat Odası Başkanlığı*.
- Tabaraki, R., Heidarizadi, E., Benvidi, A., 2012. Optimization of Ultrasonic Assisted Extraction of Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Peel Antioxidants by Response Surface Methodology, *Separation and Purification Technology*. 98, 16-23, (2012).
- Tapiero, H., Tew, K. D., Ba, G. N., Mathe, G., 2002. Polyphenols: Do they play a role in the prevention of human pathologies? *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 56: 200-207.
- Tartıcı, R., 2020. Brokoliden (*Brassica oleracea L. var. italica*) Fenolik Madde Ekstraksiyonu Yöntem ve Koşullarının Optimizasyonu. (Yüksek lisans tezi). Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S., Akkaya, Z., 2009. Ultrasound-Assisted Extraction of Antioxidant Materials from by-Products of Plant Food Processing. *Gıda-Journal of Food*, 34(3), 175-182.

- Tian, Y., Liimatainen, J., Alanne, A. L., Lindstedt, A., Liu, P., Sinkkonen, J., Kallio, H., Yang, B., 2017. Phenolic compounds extracted by acidic aqueous ethanol from berries and leaves of different berry plants. *Food Chemistry*, 220, 266-281.
- Tiwari, B. K., 2015. Ultrasound: A clean, green extraction technology, *TrAC trends in analytical chemistry*, 71, 100-109.
- Tanaka, T. ve Tanaka A., 2001. Chemical components and properties of black chokeberry. *J Jpn Soc Gıda Bilimi Teknolojisi*, 48 606-10.
- Tobiszewski, M., Mechlińska, A., Zygmunt, B., Namieśnik, J., 2009. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(8): 943-951.
- Tokatlı, K. ve Küpcü I. H., 2024. Ekstra geleneksel aronya reçeli ve geleneksel marmelatının bazı fizikokimyasal ve fitokimyasal özellikleri. *Akademik Gıda*, 22(2), 125-132.
- Tokuşoğlu, Ö., 2018. Aronia berry based new food products and shelf life stability studies. *Journal of Food Health ve Technology Innovations* December, Vol.1, No:3.
- Tolić, M. T., Krbavčić, I. P., Vujević, P., Milinović, B., Jurčević, I. L., Vahčić, N., 2017. Effects of weather conditions on phenolic content and antioxidant capacity in juice of chokeberries (*Aronia melanocarpa* L.). *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 67,67–74.
- Tonthubthimthong, P., Chuaprasert, S., Douglas, P., Luewisutthichat, W., 2001. Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seed-an experimental study. *Journal of Food Engineering*, 47(4): 289-293.
- Trinklein, D., 2007. Aronia: A Berry Good Plant. *Missouri Environment and Garden*, 13 (9): 86.
- Tsao, R. ve Yang, R., 2003. Optimization of A New Mobile Phase to Know The Complex and Real Polyphenolic Composition: Towards A Total Phenolic Index Using High-Performance Liquid Chromatography. *Journal Of Chromatography A*, 1018: 29-40.
- Tsibranska, I., Tylkowski, B., Kochanov, R., Alipieva, K., 2011. Extraction of Biologically Active Compounds From *Sideritis* ssp. L. *Food Bioproducts Processing*, 89 (4): 273– 280.
- Tsuda, T., 2012. Dietary anthocyanin-rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies. *Molecular nutrition & food research*, 56(1), 159-170.
- Vinatoru, M., 2001. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics sonochemistry*, 8(3), 303-313.
- Waldebäck, M., 2005. Pressurized Fluid Extraction: A Sustainable Technique with Added Values. Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis, Faculty of Science and Technology, Uppsala.
- Wang, L. ve Weller C.L., 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology* 17: 300-312.
- Wang, Z., Li, S., Ge, S., Lin, S., 2020. Review of distribution, extraction methods, and health benefits of bound phenolics in food plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(11), 3330-3343.
- Watrelot, A. A. ve Bouska L., 2022. Optimization of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from Aronia and grapes. *Food Chemistry*, 386, 132703.

- Wijesinghe, W. A. J. P. ve Jeon Y. J., 2012. Enzyme-assistant extraction (EAE) of bioactive components: a useful approach for recovery of industrially important metabolites from seaweeds: a review, *Fitoterapia*, 83, 1, 6-12.
- Wilson, T. ve Temple N. J., 2001. Health benefits of soy isoflavones. Nutritional health strategies for disease prevention. Humana Press Inc., Totowa. pp. 75-85.
- Winkel-Shirley, B., 2002. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress. *Current Opinion in Plant Biology*, 5: 218-223.
- Wojdyło, A., Oszmiański, J., Bober, I., 2008. The effect of addition of chokeberry, flowering quince fruits and rhubarb juice to strawberry jams on their polyphenol content, antioxidant activity and colour. *European Food Research and Technology*, 227(4), 1043-1051.
- Yağcıoğlu, P., 2015. Farklı ekstraksiyon metotları ile adaçayı (*Salvia officinalis L.*) bitkisinden antioksidan ekstraksiyonunun optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek lisans tezi), 121s, İstanbul.
- Yao, L. H., Jiang, Y. M., Shi, J., Tomas-Barberan, F. A., Datta, N., Singanusong, R., Chen, S. S., 2004. Flavonoids in food and their health benefits. *Plant foods for human nutrition*, 59(3), 113-122.
- Yalçın, P. D., 2004. Farmasötik Kimya Pratikleri 1-2, Ankara Üniversitesi Basımevi, 183s, Ankara.
- Yıldız, H., Baysal, T., 2003. Bitkisel fenoliklerin kullanım olanakları ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 7(14), 29-35.
- Yiğit, Ü., 2018. Kırmızı lahana antosiyaninlerinin mikrodalga ve konvansiyonel yöntemler ile özütlenmesi. (Yüksek lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yuan, S., Li, C., Zhang, Y., Yu, H., Xie, Y., Guo, Y., Yao, W., 2021. Ultrasound as an emerging technology for the elimination of chemical contaminants in food: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 109: 374–385.
- Zago, E., Tiller, C., De Leneer, G., Nandasiri, R., Delporte, C., Bernaest, K.V., Shavandi, A., 2022. Sustainable production of low molecular weight phenolic compounds from Belgian Brewers' spent grain. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100964.
- Zeng, Y. X., Wang, S., Wei, L., Cui, Y. Y., Chen, Y. H., 2020. Proanthocyanidins: Components, Pharmacokinetics and Biomedical Properties. *Am J Chin Med*. 48(4):813- 69.
- Zhang, X. W., Sun, T., Sun, Z. Y., Liu, X., Gu, D. X., Zeng, X. Y., 1998. Supercritical carbon dioxide extraction of wheat plumule oil. *Journal of Food Engineering*, 37(1): 103-110.
- Zhou, W., Sarpong, F., Zhou, C., 2022. Use of ultrasonic cleaning technology in the whole process of fruit and vegetable processing. *Foods*, 11(18), 2874.
- Zhu, C. P., Zhai, X. C., Li, L. Q., Wu, X. X., Li, B., 2015. Response surface optimization of ultrasound-assisted polysaccharides extraction from pomegranate peel food chemistry, 177, 139-146.

7.EKLER

Ek 1: Toplam fenolik madde analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Ek 2: Toplam flavonoid madde analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

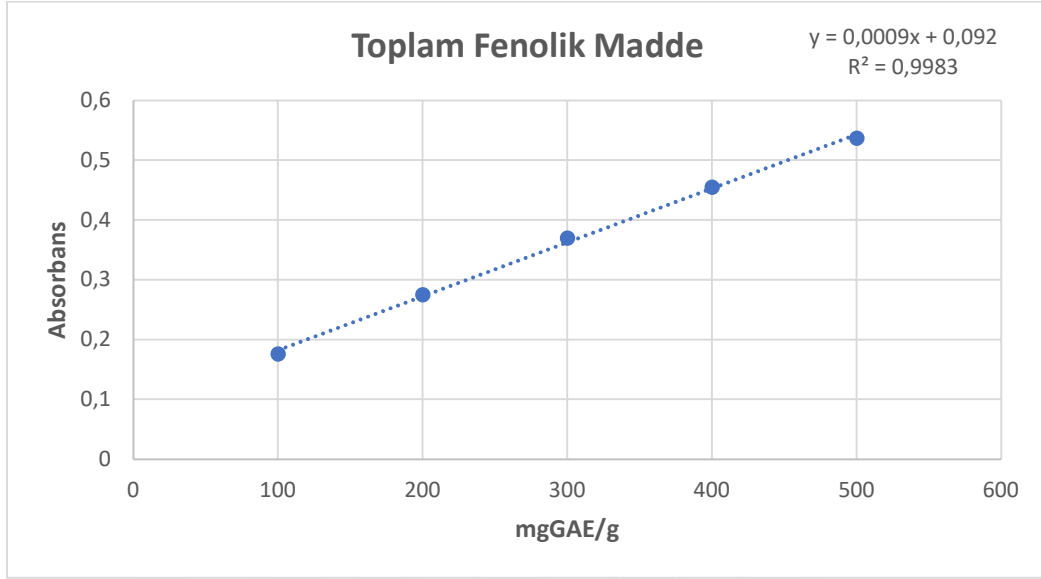
Ek 3: TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite) analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Ek 4: FRAP [Demir (III) İndirgeme Antioksidan Gücü] analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

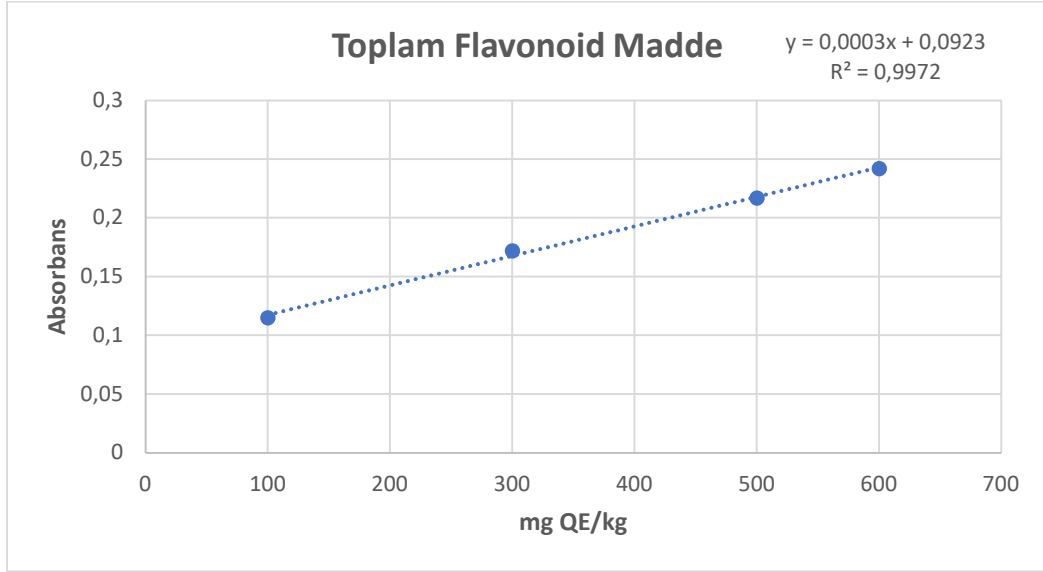
Ek 5: Özgeçmiş



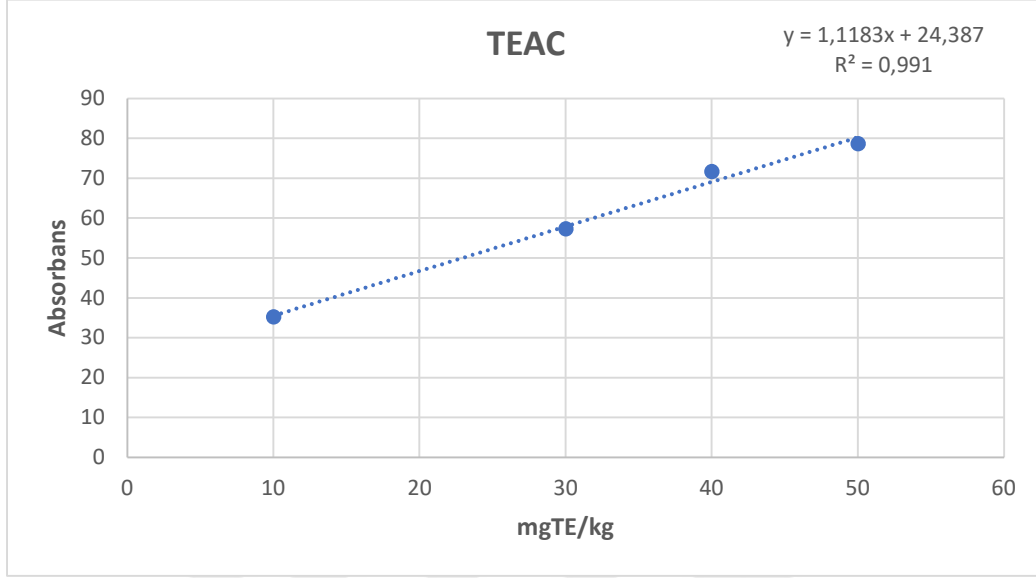
Ek 1. Toplam fenolik madde analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



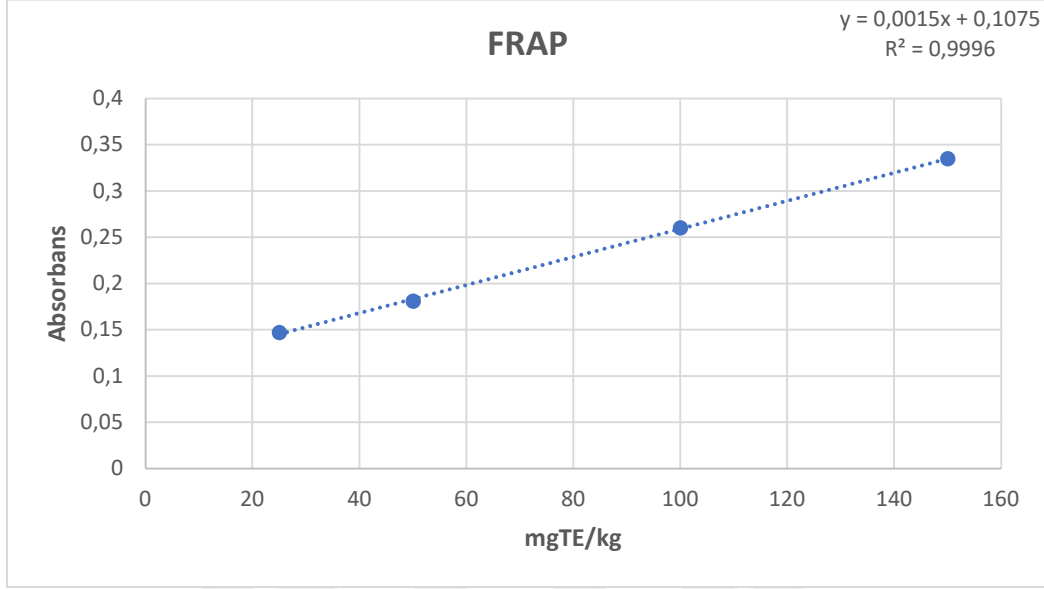
Ek 2: Toplam flavonoid madde analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Ek 3: TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite) analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Ek 4: FRAP [Demir (III) İndirgeme Antioksidan Gücü] analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Ek 5:

ÖZGEÇMİŞ

