

**DOĞAL DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER İLE KUŞBURNU MEYVE, ÇEKİRDEK VE
ATIĞINDAN BİYOAKTİF BİLEŞİKLERİN EKSTRAKSİYON VE
MİKROENKAPSÜLASYONUNUN YANIT YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

Emrah KARAKAVUK

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
II. DANIŞMAN
Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT

TUNCELİ-2020

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
ORTAK DOKTORA PROGRAMI

**DOĞAL DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER İLE KUŞBURNU MEYVE, ÇEKİRDEK VE
ATIĞINDAN BİYOAKTİF BİLEŞİKLERİN EKSTRAKSİYON VE
MİKROENKAPSÜLASYONUNUN YANIT YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

Emrah KARAKAVUK
(152108201)

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
II. DANIŞMAN
Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT

TEMMUZ-2020

**T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
ORTAK DOKTORA PROGRAMI**

**DOĞAL DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER İLE KUŞBURNU MEYVE, ÇEKİRDEK VE
ATIĞINDAN BİYOAKTİF BİLEŞİKLERİN EKSTRAKSİYON VE
MİKROENKAPSÜLASYONUNUN YANIT YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

**Emrah KARAKAVUK
DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 24.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Olcay KAPLAN
İNCE
(Munzur Üni.)
DANIŞMAN

Prof. Dr. Nuran
CIKCIKOĞLU YILDIRIM
(Munzur Üni.)
ÜYE

Dr. Öğr. Üyesi Ferit
AK
(Munzur Üni.)
ÜYE

Dr. Öğr. Üyesi Hamza BOZKIR
(Sakarya Uyg. Bil. Üni.)
ÜYE

Dr. Öğr. Üyesi Emin MERCAN
(Bayburt Üni.)
ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Proje Birimi, MUNİBAP tarafından desteklenmiştir.

Proje No:DRMUB018-02

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı ‘‘Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu’’ndaki hükümlere tabidir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Emrah KARAKAVUK

Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE

TEŞEKKÜR

İlk olarak doktora çalışmalarım boyunca ve hayatımda beni Destekleyen maddi manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili karım Kısmet KARAKAVUK ve kardeşim Muhammet KARAKAVUK'a her zaman yanımda var oldukları için her zaman çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her ihtiyaç duyduğumda yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer danışmanlarım Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE ve Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT'a çok teşekkür ederim.

Tez İzleme Komite'sinde bulunan değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Nuran CİKCIKOĞLU YILDIRIM ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Ferit AK'a ve Doç Dr. Muharrem İNCE'ye laboratuvar analizlerimde bana yardım eden Arş. Gör. Zeynep EROĞLU'na teşekkür ederim.

Son olarak beni bu günlere getiren aileme teşekkür ederim.

Emrah KARAKAVUK
TUNCELİ-2020

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
RESİMLER LİSTESİ	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Derin Ötektik Çözücüler.....	4
1.1.1. Tarihsel açıdan derin ötektik çözücü uygulamaları	5
1.2. Doğal Derin Ötektik Çözücüler	8
1.3. Doğal Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması	10
1.3.1. Doğal derin ötektik çözücülerin bileşimi	10
1.3.2. Doğal derin ötektik çözücülerin hazırlama yöntemleri	11
1.3.3. Doğal derin ötektik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri	12
1.3.4. Doğal derin ötektik çözücülerin polaritesi	12
1.3.5. Doğal derin ötektik çözücülerin reolojik davranışı	16
1.3.6. Doğal derin ötektik çözücülerin uçuculuğu	17
1.3.7. Doğal derin ötektik çözücülerin su aktivitesi	17
1.3.8. Tarım-gıda sektöründe doğal derin ötektik çözücü uygulamaları	17
1.3.9. Doğal derin ötektik çözücüler tarafından sürdürülebilir ekstraksiyonlar	18
1.3.10. Doğal derin ötektik çözücü ekstraktlarındaki hedef bileşiklerin biyolojik aktivitesi ve stabilitesi	19
1.3.11. Doğal derin ötektik çözücü ekstraksiyonlarında yeni yardımcı teknolojiler	23
1.4. Mikroenkapsülasyon Teknolojisi	24
1.4.1. İyonik jelasyon yöntemi	28
2. MATERYAL VE METOT	35
2.1. Materyal.....	35
2.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	35
2.2. Metot.....	35
2.2.1. Toplam kuru madde miktarı tayini	35
2.2.2. Toplam kül miktarı tayini	36
2.2.3. pH tayini	36
2.2.4. Su aktivitesi tayini	36
2.2.5. Renk tayini.....	37
2.2.6. Doğal derin ötektik çözücülerin hazırlanması	37
2.2.7. DPPH serbest radikal giderme kapasitesi	38
2.2.8. Toplam fenolik madde miktarı tayini	39
2.2.9. C vitamini miktarı tayini	40
2.2.10. Şeker kompozisyonu tayini	41
2.2.11. Fenolik bileşiklerin kompozisyonu tayini	42
2.2.12. İstatistiksel analizler	44
2.3. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Ekstraksiyonunun Optimizasyonu	44

2.3.1. Yüzey yanıt metodu.....	44
2.3.2. Kuşburnu örneklerinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonun optimizasyonu için yanıt yüzey metodu deneysel tasarımının oluşturulması	45
2.3.3. Kuşburnu ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı analizi	47
2.3.4. Kuşburnu ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderme kapasitesi tayini	47
2.3.5. Kuşburnu ekstraktlarının C vitamini tayini	47
2.3.6. Kuşburnu ekstraktlarının verim tayini	48
2.4. Mikroenkapsülasyonun Optimizasyonu İçin Merkezi Kompozit Tasarımın Oluşturulması	48
2.4.1. Mikroenkapsüllerin çözündürülmesi	49
2.4.2. Mikroenkapsüllerin toplam fenolik madde miktarı	50
2.4.3. Mikroenkapsüllerin DPPH serbest radikal giderme kapasitesinin belirlenmesi	50
2.4.4. Mikroenkapsülasyon veriminin hesaplanması	51
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
3.1. Kuşburnu Örneklerinin Fiziksel Analiz Sonuçları	52
3.1.1. Toplam kuru madde miktarı	52
3.1.2. Toplam kül miktarı	53
3.1.3. pH tayini	53
3.1.4. Su aktivitesi	54
3.1.5. Şeker kompozisyonu sonuçları	55
3.2. Fiziksel Analiz Sonuçları	55
3.2.1. Renk değerleri analiz sonuçları	55
3.3. Biyokimyasal Analiz Sonuçları	56
3.3.1. Toplam fenolik madde miktarı	56
3.3.2. DPPH serbest radikal giderme kapasitesi	57
3.3.3. C vitamini miktarı	58
3.3.4. Fenolik madde kompozisyonu	60
3.4. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Ekstraksiyonunun Optimizasyonu	64
3.4.1. Kuşburnu meyvesinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu	64
3.4.2. Kuşburnu çekirdeğinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu	75
3.4.3. Kuşburnu atığının doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu	85
3.4.4. Ekstraksiyonun optimizasyonun sonuçlarının değerlendirilmesi	95
3.5. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Elde Edilen Ekstraktının Mikroenkapsülasyonunun Optimizasyonu	95
3.5.1. Kuşburnu meyvesinin doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu	95
3.5.2. Kuşburnu çekirdeğinin doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu	106
3.5.3. Kuşburnu atığının doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu	116
3.5.4. Mikroenkapsülasyon optimizasyonunun sonuçlarının değerlendirilmesi	126
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	127
5. KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	149
EKLER	152

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Farklı karışımların erime sıcaklıklarının şematik faz diyagramı	5
Şekil 1.2. Derin ötektik çözücüler ile ilgili uygulamalar ve temel çalışmalar hakkında rapor edilen gelişmelerin zaman çizelgesi	7
Şekil 1.3. Son dokuz yılda DDÖÇ'ler ile ilgili yapılan yayın sayısı	7
Şekil 1.4. Yıllara göre DDÖÇ'ler ile yapılan yayın sayısı	9
Şekil 1.5. Mikroenkapsülasyon tipleri	26
Şekil 2.1. Askorbik asit standart eğrisi	38
Şekil 2.2. Gallik asit standart eğrisi	39
Şekil 2.3. 245 nm'de C vitamini standart kromatogramı	41
Şekil 2.4. Şeker standartlarının kromatogramları	42
Şekil 2.5. 280 nm'de fenolik madde standart kromatogramları	43
Şekil 2.6. 320 nm'de fenolik madde standart kromatogramları	43
Şekil 2.7. 360 nm'de fenolik madde standart kromatogramları	44
Şekil 2.8. Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyon basamakları	46
Şekil 3.1. Kuşburnu meyvesinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	66
Şekil 3.2. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda toplam fenolik madde miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	67
Şekil 3.3. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	69
Şekil 3.4. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	71
Şekil 3.5. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verime a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	73
Şekil 3.6. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	76
Şekil 3.7. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda toplam fenolik madde miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	77
Şekil 3.8. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	79
Şekil 3.9. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarı a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	81
Şekil 3.10. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verime a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	83

Şekil 3.11. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	86
Şekil 3.12. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda TFM miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	87
Şekil 3.13. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	89
Şekil 3.14. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	91
Şekil 3.15. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verimine a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	93
Şekil 3.16. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	97
Şekil 3.17. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda TFM miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	99
Şekil 3.18. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	100
Şekil 3.19. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	102
Şekil 3.20. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	104
Şekil 3.21. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	107
Şekil 3.22. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda TFM miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	108
Şekil 3.23. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b)	

	aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	110
Şekil 3.24.	Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	112
Şekil 3.25.	Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri	114
Şekil 3.26.	Kuşburnu atığının doğal derin ötektik çözücü ekstraktının mikrokapsülasyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon	117
Şekil 3.27.	Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda TFM miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	118
Şekil 3.28.	Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	120
Şekil 3.29.	Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	122
Şekil 3.30.	Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri.....	124

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı doğal derin ötektik çözücülerin özellikleri.....	14
Tablo 1.2. Bazı DDÖÇ'lerin biyolojik aktiviteleri	22
Tablo 2.1. Hazırlanan DDÖÇ'ler ve oranları	37
Tablo 2.2. C vitamini tayininde kullanılan HPLC cihaz koşulları.....	40
Tablo 2.3. Fenolik kompozisyonu için HPLC cihaz programı	42
Tablo 2.4. Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonunda kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	47
Tablo 2.5. Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri	49
Tablo 3.1. Kuşburnu örneklerin fiziksel analiz sonuçları	54
Tablo 3.2. Kuşburnu örneklerin şeker kompozisyonu analiz sonuçları.....	55
Tablo 3.3. Toplam fenolik madde miktarına ekstraksiyon çözücülerinin etkisi.....	56
Tablo 3.4. Farklı ekstraksiyon çözücülerinin DPPH serbest radikal giderme kapasitesine etkisi.....	58
Tablo 3.5. Farklı ekstraksiyon çözücülerinin C vitamini miktarına etkisi.....	59
Tablo 3.6. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin fenolik madde kompozisyonu.....	62
Tablo 3.7. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin fenolik madde kompozisyonu.....	62
Tablo 3.8. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu atığının fenolik madde kompozisyonu.....	63
Tablo 3.9. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı	65
Tablo 3.10. Kuşburnu meyvesinin TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi.....	68
Tablo 3.11. Kuşburnu meyvesinin SRGK'ya bağımsız değişkenlerin etkisi.....	70
Tablo 3.12. Kuşburnu meyvesinin C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi	72
Tablo 3.13. Kuşburnu meyvesinin verimine bağımsız değişkenlerin etkisi	74
Tablo 3.14. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı	75
Tablo 3.15. Kuşburnu çekirdeğinin TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi	78
Tablo 3.16. Kuşburnu çekirdeğinin SRGK'ya bağımsız değişkenlerin etkisi	80
Tablo 3.17. Kuşburnu çekirdeğinin C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi ..	82
Tablo 3.18. Kuşburnu çekirdeğinin verimine bağımsız değişkenlerin etkisi.....	84
Tablo 3.19. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı.....	85
Tablo 3.20. Kuşburnu atığındaki TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi	88
Tablo 3.21. Kuşburnu atığındaki SRGK'ya bağımsız değişkenlerin etkisi	90
Tablo 3.22. Kuşburnu atığındaki C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi	92
Tablo 3.23. Kuşburnu atığındaki verime bağımsız değişkenlerin etkisi.....	94
Tablo 3.24. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun deneysel tasarımı	96
Tablo 3.25. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi	98
Tablo 3.26. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK'ya etkisi	101
Tablo 3.27. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi	103

Tablo 3.28. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verime etkisi.....	105
Tablo 3.29. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun deneysel tasarımı	106
Tablo 3.30. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi	109
Tablo 3.31. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK'ya etkisi	111
Tablo 3.32. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi	113
Tablo 3.33. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verimine etkisi.....	115
Tablo 3.34. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun deneysel tasarımı	116
Tablo 3.35. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi	119
Tablo 3.36. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK'ya etkisi	121
Tablo 3.37. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi	123
Tablo 3.38. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verimine etkisi.....	125

RESİMLER LİSTESİ

Resim 1.1. Yaş ve kuru kuşburnu meyvesi.....	1
Resim 2.1. Infrared nem tayin cihazı.....	35
Resim 2.2. Su aktivitesi tayin cihazı.....	36
Resim 2.3. Laktik asit-sorbitol-su (1:1:3) doğal derin ötektik çözeltisi.....	37
Resim 2.4. Ultrasonik su banyosu.....	38
Resim 2.5. UV-GB Spektrometresi.....	40
Resim 2.6. Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı.....	41
Resim 2.7. Ultrason probu	46
Resim 2.8. Suyu uzaklaştırılmamış mikroenkapsüller.....	49
Resim 2.9. Oda sıcaklığında suyu uzaklaştırılmış mikroenkapsüller	50



SEMBOLLER LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
g	: Gram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
p	: İstatistiksel olarak önem değeri
rpm	: Dakikada devir sayısı
v/v	: Hacimce yüzde
β	: Regresyon katsayıları



KISALTMALAR LİSTESİ

AAE	: Askorbik asit eşdeğeri
Abs	: Absorbans
DDÖÇ	: Doğal derin ötektik çözücü
DÖÇ	: Derin ötektik çözücü
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
GAE	: Gallik asit eş değeri
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IS	: İyonik sıvı
KM	: Kuru madde
MKT	: Merkezi kompozit tasarımı
NaCO₃	: Sodyum Karbonat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
SRGK	: Serbest radikal giderme kapasitesi
YYM	: Yanıt yüzey metodu

ÖZET

Bu çalışmada kuşburnu meyvesi, çekirdeği ve fabrikadan sağlanan atık ürünün, doğal derin ötektik çözücüler kullanılarak ultrason yardımlı ekstraksiyonu ve elde edilen ekstraktların iyonik jelasyon yöntemi ile mikroenkapsülasyonu yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarımı ile optimize edildi.

Kuşburnu örneklerinde kuru madde, kül, su aktivitesi, pH, renk ve şeker kompozisyonu analizleri yapıldıktan sonra en uygun doğal derin ötektik çözücünün tespit edilebilmesi için örneklerin çeşitli doğal derin ötektik çözücüler ile elde edilen ekstraktlarında toplam fenolik madde miktarı, serbest radikal giderme kapasitesi, C vitamini ve fenolik kompozisyon analizleri yapıldı. Analiz sonuçlarına göre kuşburnu örnekleri için en uygun doğal derin ötektik çözücü belirlendikten sonra ekstraksiyonunun optimizasyonu merkezi kompozit tasarım metodu kullanılarak yapıldı. Bağımsız değişkenler olarak sıcaklık, süre ve ultrason gücü seçilirken, bağımlı değişken olarak toplam fenolik madde, serbest radikal giderme kapasitesi, C vitamini ve % verim seçildi.

İstenilirlik fonksiyonuna göre kuşburnu meyvesi, çekirdeği ve atığı için optimum değerler sırasıyla sıcaklık için 43 °C, 50 °C ve 45 °C, ekstraksiyon süresi bütün örnekler için 14 dk ve ekstraksiyon gücü için ise %60, %53 ve %50 olarak elde edildi. Belirlenen optimum şartlarda her bir kuşburnu örneğinin en uygun doğal derin ötektik çözücü ile ekstraktları elde edildi. Mikroenkapsülasyon işlemi, verimi çok yüksek olan ve laboratuvar şartları için oldukça elverişli olan iyonik jelasyon yöntemi ile yapıldı. Ekstraktların iyonik jelasyon yöntemi ile mikroenkapsülasyonu yine yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarımı ile optimize edildi. Mikroenkapsülasyon işleminde bağımsız değişkenler aljinat oranı, kalsiyum klorür oranı ve örnek miktarı olarak seçilirken bağımlı değişken olarak toplam fenolik madde, serbest radikal giderme kapasitesi, C vitamini ve % verim seçildi. İstenilirlik fonksiyonuna göre optimum noktalar kuşburnu meyvesi, çekirdeği ve atığı için aljinat oranı sırasıyla %2,45, %2,5 ve %2,5 ve kalsiyum klorür oranı tüm örneklerde %2,5, örnek miktarı sırasıyla 13, 11,75 ve 13 g olarak tespit edildi.

Bu çalışmada kuşburnu örneklerinin biyoaktif bileşiklerinin doğal derin ötektik çözücü kullanılarak verimli bir şekilde ekstrakte edilebildiği ve mikroenkapsülasyon sırasında meydana gelebilecek olumsuzlukların yine doğal derin ötektik çözücü ile bertaraf edilebildiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Kuşburnu, atık, iyonik jelasyon, doğal derin ötektik çözücüler, optimizasyon, C vitamini, fenolik madde, mikroenkapsülasyon

ABSTRACT

Optimization by Response Surface Method the Extraction and Microencapsulation of Bioactive Compounds from Rosehip Fruit, Seed and Waste with Natural Deep Eutectic Solvents

In this study, ultrasound assisted extraction with natural deep eutectic solvents and microencapsulation of the extracts obtained by ionic gelation method was optimized by the central composite design of the response surface method.

After analyzing dry matter, ash, water activity, pH, color and sugar composition in rosehip samples, for the determination of the best natural deep eutectic solvent total phenolic content, free radical scavenging capacity, vitamin C and phenolic composition analyzes were performed in the extracts obtained with various natural deep eutectic solvents. According to the results of the analysis, after determining the most suitable natural deep eutectic solvent for rosehip samples, the optimization of extraction was carried out using the central composite design method. Temperature, duration and ultrasound power were chosen as independent variables, while total phenolic substance, free radical removal capacity, vitamin C and yield % were chosen as dependent variables.

According to the desirability function, optimum values for rosehip fruit, kernel and waste were obtained as 43 °C, 50 °C and 45 °C for temperature, 14 min for all samples and 60%, 53% and 50% for extraction power, respectively. Extracts of each rosehip sample were obtained with the most suitable natural deep eutectic solvent under the optimum conditions. The microencapsulation process was carried out by the ionic gelation method, which has a very high yield and is very suitable for laboratory conditions. Microencapsulation of extracts by ionic gelation method was also optimized by the central composite design of the response surface method. In the microencapsulation process, independent variables were selected as alginate ratio, calcium chloride rate and sample amount, while total phenolic content, free radical scavenging capacity, vitamin C and yield % were chosen as dependent variables. According to the desirability function, optimum points for rosehip fruit, kernel and waste were obtained as 2.45%, 2.5% and 2.5% for the alginate ratio, 2.5% for calcium chloride ratio for all samples, 13, 11.75 and 13 g for sample amount, respectively.

In this study, it has been determined that the bioactive compounds of rosehip samples can be extracted efficiently using natural deep eutectic solvent and the negativities that may occur during microencapsulation can be eliminated with natural deep eutectic solvent.

Key Words: Rosehip, waste, ionic gelation, natural deep eutectic solvents, optimization, vitamin C, phenolic material, microencapsulation

1. GİRİŞ

Rosaceae familyasına giren kuşburnu (*Rosa canina* L.) çok yıllık bir bitki olup Anadolu ve Asya'da yetişmektedir (Yılmaz ve ark., 1996). Halk arasında yabangülü, gül elması, gülburnu gibi isimlerle de adlandırılan kuşburnu ülkemizin neredeyse her bölgesinde yetişmekle birlikte daha çok Gümüşhane, Amasya, Kastamonu, Tokat ve Sivas civarlarında yetişmektedir (Güneş ve Şen, 2001).



Resim 1.1. Yaş ve kuru kuşburnu meyvesi (URL-1, 2020)

Kuşburnu meyvesi içerdiği zengin besin miktarından dolayı insan sağlığı açısından oldukça önemli bir gıdadır. Kuşburnu, yüzyıllardan beri birçok hastalığın tedavisinde halk hekimleri tarafından kullanılmıştır. C vitamini başta olmak üzere kuşburnu meyvesi birçok vitamin bakımından zengindir. Ekonomik olarak kuşburnu; taze meyve olarak tüketilmekle birlikte çay, meyve suyu, reçel ve marmelat gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (Doğan ve ark., 2006). C vitamini ve likopen içeren bitkisel bir gıda olan kuşburnu aynı zamanda antiinflamatuvar etki gösterir. İnsan diyetine ek olarak kuşburnu takviyesi başta kanser olmak üzere romatoid artrit, osteo artrit gibi bazı kronik hastalıklarda da faydalı etkilere sahiptir (Winther ve ark., 1999).

Kuşburnu meyvelerinin bitkiler arasında en fazla C vitamini içeriğine (300–4000 mg 100 g⁻¹) sahip olduğu da bilinmektedir. Buna ilave olarak kuşburnu meyvesi diğer vitamin ve mineralleri, karotenoidleri, tokoferol, biyoflavonoidleri, meyve asitlerini, tanenleri, pektin, şekerleri, organik asitleri, aminoasitleri ve uçucu yağları da içermektedir (Chai ve Ding, 1995; Demir ve Özcan, 2001; Kadakal ve ark., 2002; Ugla ve ark., 2003; 2005; Ercisli, 2007).

İnsanların artan refahı ile birlikte daha kaliteli ve uzun yaşama isteğinin artması, besin değeri yüksek fonksiyonel gıdaların üretimini arttırmıştır. Bu durum biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu ve ayrılması için çeşitli yöntemlerin hızlı bir şekilde gelişmesine yol açmıştır. Doğal biyoaktif bileşenler normalde ikincil metabolitlerden gelir. Bu ikincil metabolitler, canlı organizmalar için birincil metabolitlerden (nükleik asit, aminoasit, şeker) biraz daha az önemli olsa da, stres yanıtı ve doğal savunma mekanizmaları gibi çeşitli hayati mekanizmalar için gereklidir (Mbous ve ark., 2017). Doğal biyoaktif bileşenler, mantarlar, bitkiler, algler ve mikroorganizmalar gibi çeşitli canlı organizmalardan elde edilebilir (Sanchez ve Demain, 2019). Fenilpropanoidler, izoprenoidler, alkaloidler, flavonoidler ve poliketidler olarak kategorize edilebilen ancak farklı biyoaktif bileşikler için farklı ekstraksiyon ve ayırma teknikleri gereklidir (Oksman-Caldentey ve Inzé, 2004). Bugüne kadar, onaylanmış anti kanser ilaçların %60'ı doğal biyoaktif bileşiklerden oluşmaktadır. İlaç endüstrisinde kullanımlarına ek olarak, bu biyoaktif bileşikler ayrıca tarımsal kimyasalların, nutrasötiklerin ve kozmetik ürünlerinin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Mbous ve ark., 2017).

Geleneksel ve modern ekstraksiyon teknikleri olmak üzere başlıca iki tür ekstraksiyon ve ayırma tekniği vardır (Mbous ve ark., 2017; Ventura ve ark., 2017). Geleneksel yöntemler arasında maserasyon, süzme, soxhlet ekstraksiyonu ve solvent ekstraksiyonu bulunur (Bart, 2011). Tipik olarak, bu yöntemler uzun ve karmaşık ekstraksiyon süreleri, yüksek maliyet (gerekli solventlerin hacmi nedeniyle), termal bozulmaya bağlı düşük verim, tehlikeli ve yanıcı solvent kullanımı ve solventler için yetersiz uzaklaştırma ve geri dönüşüm gibi sorunlu uygulamalar içermektedir. Modern teknikler arasında ultrason destekli ekstraksiyon, enzim destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon, subkritik sıvı ekstraksiyonu, süperkritik ekstraksiyon ve yüksek basınç destekli ekstraksiyon bulunmaktadır (Bart, 2011; Ventura ve ark., 2017). Bu ekstraksiyon yöntemleri ise genellikle ekstrakte edilen bileşiklerin çok daha iyi verimliliğine, daha düşük maliyete daha kısa ekstraksiyon süresine ve daha yüksek saflığa sahiptir. Bununla birlikte, çözücülerin toksitesi, termal dengesizliği, polaritesi, çözünürlüğü ve zayıf seçiciliği de olmak üzere her iki teknikle ilişkili çeşitli oluşabilecek sorunlar vardır. Diğer konular arasında çözücülerin türleri ve konsantrasyonları, nem içeriği, biyoaktif bileşenlerin çözücülerden geri kazanılması ve iyonizasyon, hidroliz ve oksidasyon nedeniyle ekstraksiyon sırasında bileşiklerin kimyasal yapılarındaki değişiklikler de meydana gelebilmektedir (Wang ve Weller, 2006; Wang ve ark., 2016).

Su; ilaç, tarım, kozmetik ve gıda endüstrilerinde en yaygın kullanılan çözücüdür, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) ve Avrupa Birliği tarafından zorunlu kılınan koşulların birçoğunu karşılamaktadır (Bart, 2011). Bununla birlikte, su sadece polar ve hidrofilik biyoaktif bileşikler için bir ekstraksiyon çözücüsü olarak etkilidir; polar olmayan ve hidrofobik bileşikler için ise etkisi azdır. Suda çözünen safsızlıklar da ekstraksiyon işlemini etkileyebilecek bir diğer önemli sorundur (Mbous ve ark., 2017). Bu nedenle, ekstraksiyon için uygun bir evrensel çözücülere yüksek talep vardır.

Günümüzde, geleneksel kimyasal yöntemlerin yerine çevre üzerinde daha az olumsuz etki üreten alternatif kimyasal yöntemler araştırılmaktadır. Buna örnek olarak, endüstride yaygın olarak kullanılan geleneksel tehlikeli çözücülerin yerine yeşil çözücülerin kullanılmasıdır (Tang ve ark., 2015). Bu bağlamda, iyonik sıvılar (IS'lar) benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle yoğun ilgi görmüştür (Smith ve ark., 2014; Jin ve ark., 2016). IS'lar, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sıvı halde olan erimiş tuzlardır ve genellikle hacimli ve asimetric organik katyonlar ve organik veya inorganik anyonlardan oluşur (Egorova ve ark., 2017; Ventura ve ark., 2017). Yanmazlık, yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük uçuculuk gibi bazı önemli özelliklere sahiptirler (Hayyan ve ark., 2016). Son yirmi yılda, çeşitli biyokütle matrislerinden çok çeşitli biyoaktif bileşikleri çözme kabiliyetleri nedeniyle, IS'ların ekstraksiyonu ile doğal biyoaktif bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması için yeşil çözücüler olarak kullanımında önemli bir artış olmuştur (Gorke ve ark., 2010; Paquin ve ark., 2015). IS'larla mümkün olan çok sayıda iyon kombinasyonu, daha etkili ekstraksiyon teknikleri sağlayarak geleneksel ekstraksiyon metodolojilerinin sınırlamalarını aşan, ekstrakte edilmek istenen maddeye özgü çözücüler oluşturmayı mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, bu bileşiklerin toksitesi, sağlık ve çevre üzerindeki potansiyel etkileri ve sentez ve saflaştırma gereklilikleriyle ilişkili yüksek maliyet ile ilgili sorunlar biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda IS'ların kullanılmasını sınırlayabilecek sıkıntılardır (Gorke ve ark., 2010; Hayyan ve ark., 2015; Juneidi ve ark., 2015; Juneidi ve ark., 2016; Mbous ve ark., 2017). Bu nedenle, "tartışmalı" IS'ların ve diğer geleneksel çözücülerin yerini alacak alternatif çözücülerin araştırılması, biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu için derin ötektik çözücü (DÖÇ)lerin kullanılmasına yol açmıştır. Böylece, IS'lara benzer olarak görülen DÖÇ uygulamalarına ilgi artmıştır. DÖÇ'lerin IS'lara çok benzeyen birçok fizikokimyasal özellikleri vardır (Kareem ve ark., 2010). Ayrıca IS'lara göre daha düşük toksite ve daha

düşük maliyete sahiptirler (Kareem ve ark., 2010; Tang ve ark., 2015; Van Osch ve ark., 2015). Son araştırmalarda DÖÇ'lerin sitotoksik düzeylerinin kullanılan hidrojen bağı vericisinden önemli ölçüde etkilendiği bildirilmiştir (Radošević ve ark., 2015; Hayyan ve ark., 2016).

Enkapsülasyon, bir maddenin minik bir kapsül ile kaplanması sürecidir. Çekirdek maddesinin (aktif materyal) bir ya da birden fazla duvar maddesi (kaplama materyali) ile milimetre boyutlarında kaplanmasına mikroenkapsülasyon denir (Zuidam ve Shimon, 2010).

Günümüz şartlarında tüketiciler, lezzetli, sağlıklı ve kullanışlı gıda ürünlerini tercih etmektedirler. Enkapsülasyon, parçacıklar halinde aktif maddeleri yakalamak için bir süreç, doğru zamanda ve doğru yerde gıda maddelerini sunarak bu talepleri karşılamak için önemli bir yoldur. Örneğin, bu teknoloji ile tat ve aromada farklılaşmaya neden olan kötü tat veya kötü kokulu bileşenleri maskeleyip, gıda maddelerini stabil hale getirebilir ve/veya biyoyararlanımını arttırabilmektedir. Enkapsülasyon ayrıca gıda maddeleri ya da ürünlerinin üretiminde hücre ya da enzimlerin immobilizasyonu için kullanılabilir.

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen faydalarına binaen kuşburnu meyve, çekirdeği ve atıklarından ultrason destekli doğal derin ötektik çözücü (DDÖÇ)'ler vasıtasıyla biyoaktif komponentlerin ekstraksiyonu optimize edilmiş ve elde edilen ekstraktların iyonik jelasyon yöntemiyle mikroenkapsülasyonu da optimize edilerek biyoyararlılığının arttırılması amaçlanmıştır.

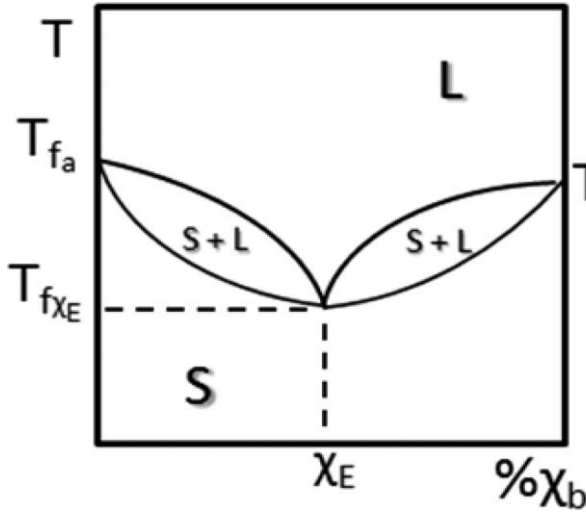
1.1. Derin Ötektik Çözücüler

IS'lara bir alternatif olarak, aynı zamanda iyonik bir karaktere sahip olabilen, ancak her iki bileşeninkinden önemli ölçüde daha düşük bir erime noktasına sahip bileşiklerin bir karışımından oluşan maddelere derin ötektik çözücü (DÖÇ) maddeler denir (Clouthier ve Pelletier, 2012). Şekil 1.1 karışımın bileşimine bağlı olarak iki katıdan oluşan bir karışımın katı-sıvı sınırlarının şematik bir diyagramını göstermektedir.

DÖÇ'ler bir hidrojen alıcısı ve bir hidrojen bağı donörü arasındaki kompleksleşme ile elde edilir. Oluşan yük delokalizasyonu ile karışımın erime noktası hammaddelerin erime noktalarına göre oldukça azalmaktadır (Şekil 1.1) (Carriazo ve ark., 2012). DÖÇ'lerin IS'lara göre önemli bir avantajı, bu çözücülerin hazırlanma yöntemidir. DÖÇ'ler, her bir bileşiği içeren konsantre sulu çözeltilerin karışımından, ikincisinin

çözüldüğü bir birinci bileşenin eriyikten veya önceden belirlenmiş bir değere ısıtılan iki bileşenin katı karışımından hazırlanabilir. Çok fazla sayıda DÖÇ karışımları oluşturulması teorik olarak mümkündür ve belirli bir uygulama için en uygun özelliklere sahip özel olarak hazırlanabilme potansiyelleri vardır (Francisco ve ark., 2013).

Yaygın olarak kullanılan DÖÇ'ler, kolin klorür (ChCl), karboksilik asitler ve diğer hidrojen bağı donörlerine, örneğin üre, sitrik asit, süksinik asit ve gliserole dayanır. DÖÇ'ler, IS'lara benzer özelliklere sahiptir, ancak üretimi daha ucuzdur (hammaddelerin daha düşük maliyeti), daha az toksiktirler ve genellikle biyolojik olarak parçalanma özelliğine sahip olması DÖÇ'lerin avantajlı yönleridir (Carriazo ve ark., 2012).



Şekil 1.1. Farklı karışımların erime sıcaklıklarının şematik faz diyagramı (Carriazo ve ark., 2012)

1.1.1. Tarihsel açıdan derin ötektik çözücü uygulamaları

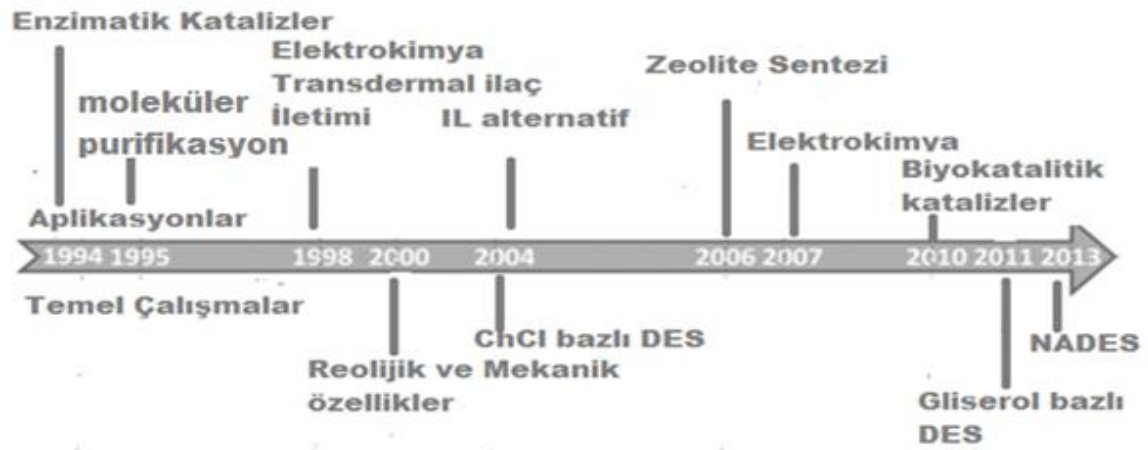
Derin ötektik çözücüler, 21. yüzyılın başına kadar literatürde çok az yer almıştır (Paiva ve ark., 2014). 1990'larda bildirilen az sayıdaki makale, bu sıvı karışımların bazı spesifik uygulamaları ile ilgilidir. Şimdiye kadar bildirilen makalelerin ve temel çalışmaların kısa bir özeti Şekil 1.2'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda derin ötektik karışımları enzimatik reaksiyonlar için substrat olarak kullanılmışlardır. DÖÇ'lerle ilgili ilk çalışmalar; enzimlerin ötektik karışımlar içinde çözündürüldüklerinde aktivitelerini koruyabildiklerini ve geleneksel organik çözücülere göre daha iyi bir reaksiyon ortamı sağladığını göstermiştir (Gill ve Vulfson,

1994; López-Fandiño ve ark., 1994). Günümüzde bu alanda çalışmaların sayısı oldukça artmıştır. Erbelinger ve ark. (1998) çalışmalarında, enzimatik sentezde heterojen ötektik karışımları kullanarak ağırlıkça %80'e kadar geri kazanım sağladıklarını bildirmiştir. Bu bulgular bundan böyle büyük sistemler ve yeni endüstriyel gelişmeler hakkında önemli bir pozitif etkiye sahip olmuştur. Biyokatalitik süreçler, derin ötektik çözücülerdeki enzimatik reaksiyonlara kıyasla bir sonraki adımdır. 2010 yılında yayınlanan Gutierrez ve arkadaşlarının çalışmasında, susuz çözücülerdeki bakteri gibi tüm organizmaların yaşayabilirliğini koruma olasılığını belirtmektedir. Enzim katalizi ve tam hücre biyokataliz süreçleri ise Clouthier ve Pelletier (2012) tarafından araştırılmıştır. Bu konuda bildirilen çok sayıda çalışma, işlem maliyetlerini azaltmak için biyokatalizör immobilizasyonu, stabilizasyonu ve geri dönüşümünün iyileştirilmesi ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Bu anlamda, derin ötektik çözücülerin, biyokatalizde çok sayıda uygulama bulan iyonik sıvılara göre daha yeşil alternatifler olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Lindberg ve ark., 2010; Durand ve ark., 2013a; Durand ve ark., 2013b; Krystof ve ark., 2013; Zhao ve ark., 2013).

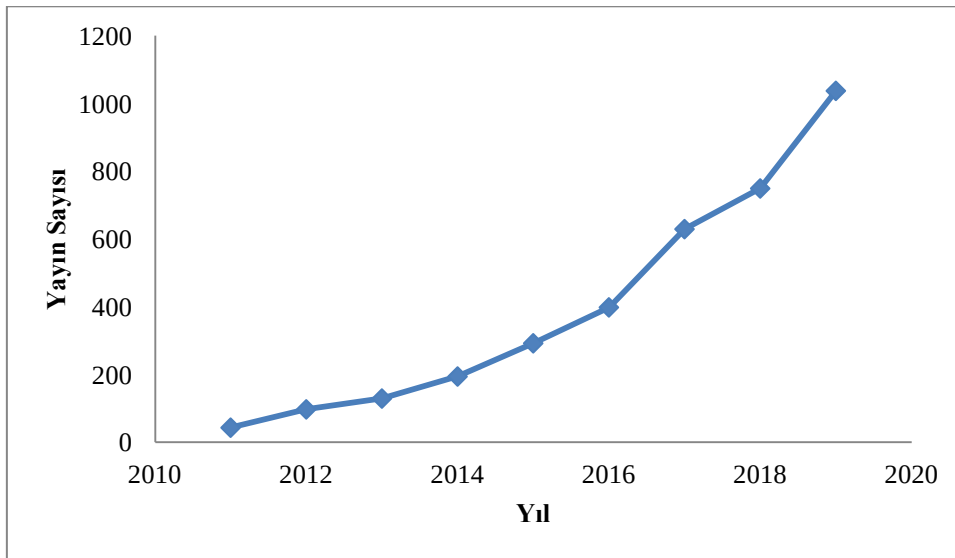
1995 yılında Nature dergisinde yayınlanan bir çalışma, ötektik karışımların, emülsiyon kristalizasyonu için bir alternatif olarak moleküler karışımların ayrılması ve saflaştırılmasında daha uygun maliyetli olduğunu ortaya koymuştur (Davey ve ark., 1995).

Derin ötektik çözücülerin iyonik sıvılara alternatif olarak ilk kullanımı 2004 yılında olmuştur (Krystof ve ark., 2013). Bu yıldan itibaren, özellikle DÖÇ'lerin fizikokimyasal özellikleri ve termodinamiği hakkında çok sayıda çalışma yayınlanmıştır (Abbott ve ark., 2004).



Şekil 1.2. Derin ötektik çözücüler ile ilgili uygulamalar ve temel çalışmalar hakkında rapor edilen gelişmelerin zaman çizelgesi

Derin ötektik çözücüler bilim camiasında oldukça ilgi görmüş ve çalışmalar bu sınırları son derece özel hale getiren özelliklerinin anlaşılmasına yönelik olmuştur. ISI Web of Knowledge'taki literatür araştırması, derin ötektik çözücülerle ilgili 2019 yılında 1037 yayın yapıldığını göstermektedir. Bu sayı, son dokuz yıldaki yayınlarda Şekil 1.3'te gösterildiği gibi üstel bir artışı göstermektedir.



Şekil 1.3. Son dokuz yılda DÖÇ'ler ile ilgili yapılan yayın sayısı (URL-2, 2020)

1.2. Doğal Derin Ötektik Çözücüler

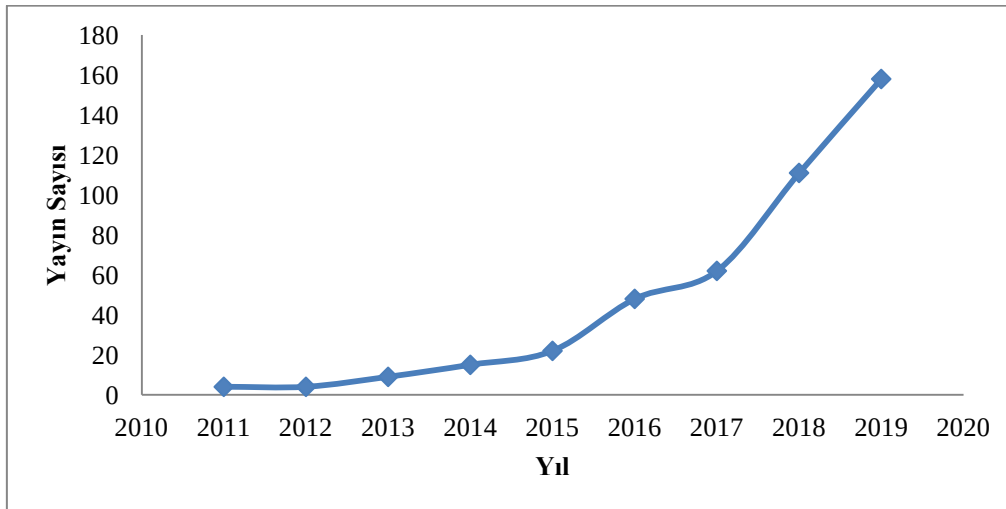
Yeşil kimya ilkeleri, toksik kimyasallardan kaynaklanan kirliliği azaltma, endüstriyel süreçleri daha güvenli ve daha sürdürülebilir hale getirme ve tüketicilerin ihtiyaç duyduğu “temiz etiketli ürünler” sunma gereği nedeniyle tarımsal gıda sektöründe önem kazanmaktadır. Bu anlamda, doğal katkı maddelerine sadece besin olarak değil, aynı zamanda antioksidanlar, antimikrobiyaller, gıda aromaları ve renklendiriciler de dâhil olmak üzere fonksiyonel gıda bileşenleri olarak da artan bir ilgi olmuştur (Kallel ve ark., 2014).

Doğal derin ötektik çözücüler (DDÖÇ’ler) ilk olarak Choi ve ark. (2011) tarafından, su ve lipidlerden farklı olarak, canlı hücrelerde bulunan ve ara polariteye sahip bileşiklerin biyosentezi, taşınması ve depolanması için alternatif bir ortam olarak önemli bir rol oynayan sıvıların üçüncü sınıfı olarak tanımlandı. Daha sonra, bu yeni, gelişmiş yeşil çözücü sınıfı dördüncü nesil iyonik sıvılar olarak kabul edildi (Radošević ve ark., 2015). Araştırmalar, DDÖÇ’lerin kuraklık veya soğuk koşullarda su yokluğunda bitkilerde metabolizmanın korunmasında çok önemli bir rolü olduğunu göstermektedir (Choi ve ark., 2011). Kimya açısından bakıldığında, DDÖÇ’ler DÖÇ’lerin düşük geçiş sıcaklığı karışımları olarak sınıflandırılabilir ve bunlar aynı zamanda iyonik sıvı özelliği göstermektedir. DDÖÇ’ler, sadece uygun fizikokimyasal nitelikleri (örneğin geniş sıcaklık aralığındaki sıvı durumda kalması, önemsiz miktardaki kararsızlık, kimyasal ve termal kararlılık, yanmazlık, bileşenlerin toksik olmama özelliği gibi) yanında, aynı zamanda sürdürülebilir bileşenlerin düşük toksitesi nedeniyle de akademik camianın büyük ilgisini çekmektedir. DDÖÇ bileşenleri doğada bol miktarda ve kolayca bulunabilir ve biyolojik olarak yenilenebilirdir (Dai ve ark., 2013b, Pena-Pereira ve ark., 2015) ve genellikle gıdalarda doğal olarak bulunan toksik olmayan maddelerden oluştuğundan, geleneksel çözücülere karşı büyük bir avantaj olarak, ilave saflaştırma aşamaları olmadan doğrudan gıda formülasyonlarına da dâhil edilebilir (Savi ve ark., 2019). DDÖÇ kombinasyonlarının büyük bir kısmı yüksek oranda biyolojik olarak bozunur ve düşük toksiteye sahiptir (Paiva ve ark., 2014, Radošević ve ark., 2016). DDÖÇ’lerin yüksek saflıkta ve atık üretmeden basit ve kolay hazırlanması da (Pena-Pereira ve ark., 2015), yeşil kimyanın 12 prensibini karşılamaktadır (Anastas ve Eghbali, 2010).

Bazı deneylerde DDÖÇ ekstraksiyon verimlerinin, geleneksel organik çözücülerden daha yüksek olduğunu göstermektedir (Dai ve ark., 2013a; Jeong ve ark., 2017; Liu ve

ark., 2017; Fernández ve ark., 2018a). Ekstraksiyon kabiliyetlerinin yanı sıra, ekstraksiyon ve depolama sırasında doğal bileşiklerin (fenolik bileşikler, β -karoten ve α -tokoferol gibi) stabilitesini arttırması, DDÖÇ'lerin geleneksel çözücülere göre bir başka avantajıdır (Dai ve ark., 2014; Milano ve ark., 2017; Xin ve ark., 2017; Fernandez ve ark., 2018a; Zahrina ve ark., 2018). Ayrıca, DDÖÇ'ler protein (örn. lizozim, amilaz, fotosentetik enzimler) ve DNA stabilizasyonu için de çözücü olarak önerilmiştir (Choi ve ark., 2011; Dai ve ark., 2014; Milano ve ark., 2017; Xin ve ark., 2017). Sonuç olarak, az çözünür biyoaktif bileşikler için ilaç salınım sistemleri olarak potansiyel uygulamaları üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır (Mano ve ark., 2015; Faggian ve ark., 2016; Sut ve ark., 2017). Bu nedenle, son yıllarda, kimyasal işlemlerde ve geleneksel uçucu organik çözücülere alternatif olarak önerilmiştir. Örneğin; karbon dioksit yakalama (García ve ark., 2015; Mulia ve ark., 2017), biyodizel üretimi ve lignoselülozun işlenmesi (Tang ve ark., 2017; Taslim ve ark., 2017), elektrolit olarak (Gomez ve ark., 2017), fenoliklerin biyokatalizinde ve elektrokimyasal tespitinde (Yang ve ark., 2017), biyolojik olarak bozunabilir reaksiyon ortamı (Azizi ve ark., 2017), seçici yağ giderimi ve toprak arıtma maddeleri olarak süper emici olarak kullanılması buna örnektir (Mukhopadhyay ve ark., 2016; Laitinen ve ark., 2017).

Yıllar geçtikçe DDÖÇ'ler ile ilgili olan yayın sayısında da artış meydana gelmiştir. 2011 yılında dört adet yayın yapılmışken 2019 yılında ise 158 adet DDÖÇ'ler ile ilgili yayın yapılmıştır. Şekil 1.4'de yıllara göre DDÖÇ ile ilgili dünyada çalışmalar gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Yıllara göre DDÖÇ'ler ile yapılan yayın sayısı (URL-3, 2020)

1.3. Doğal Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması

1.3.1. Doğal derin ötektik çözücülerin bileşimi

Doğal derin ötektik çözücüler, geniş bir yelpazede hidrojen bağı donörleri (HBD) ve birlikte karıştırılan hidrojen bağı alıcılarından (HBA) oluşur. Genel HBA, toksik olmayan kuaterner amonyum tuzları veya aminoasitlerdir (örn. alanin, prolin, glisin, betain) HBD ise organik asitler (örn. oksalik asit, laktik asit, malik asit, vb.) veya karbonhidratlardır (örn. glikoz, fruktoz, maltoz). Alkol, âmin, aldehit, keton ve karboksilik gruplar hidrojen bağı donörü ve alıcıları olarak ikili davranabilmektedir (Fernández ve ark., 2018a). DDÖÇ'leri oluşturabilecek bileşiklerin ve molekül düzenlemelerinin sayısının 106'ya kadar yükselebileceği tahmin edilmektedir, bu nedenle yüksek çok yönlülükleri ve neredeyse sınırsız sayıda kombinasyonları nedeniyle ihtiyaca göre çözücü hazırlanabilme özelliği sunabilmektedir (Silva ve ark., 2018). Meydana gelen etkileşimler, çözücüyü oluşturan katı maddelerin türüne bağlıdır. HBA, HBD ve Van der Waals etkileşimleri arasında hidrojen bağı ile meydana gelen yük delokalizasyonu, başlangıç bileşiklerinin kristalleşme yeteneğine müdahale eder, bu DDÖÇ'lerin erime noktasının düşmesinin ana nedenidir (Fernández ve ark., 2018a). Hidrojen bağlarının dayanıklılığı; belirli bir ötektik çözücünün faz geçişinin sıcaklığı, viskozitesi, stabilitesi ve çözünme özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdendir (Jablonský ve ark., 2018). Spektroskopi (NMR ve IR), kütle spektrometresi ve yeni kuantum kimyasal ve moleküler dinamik simülasyonları bu tür etkileşimlerin izlenmesinde önemlidir (Aissaoui ve ark., 2017). Ashworth ve arkadaşları (2016) kolin klorür-üre karışımının bileşenlerinin ikili etkileşimlerini analiz ederek, kolin katyonunun klorür veya üre ile etkileşiminin çok çeşitli düşük enerji yapıları ürettiğini bildirmişlerdir. Geleneksel çözücülerin aksine, birçok farklı H-bağı tipinde DDÖÇ oluşturulabilir olduğu aşikârdır.

Doğal derin ötektik çözücüler ile ilgili temel bilgiler yetersiz olduğundan, deneme yanılma yöntemi HBA ve HBD'nin ötektik sıvılar oluşturabilen belirli mol oranları karıştırılmıştır. Örneğin, DDÖÇ'leri toksik olmayan kriyoprotektif ajan olarak hazırlamak için Castro ve ark. (2018), başlangıçtaki bileşikler olarak trehaloz (Treh) ve gliserolü (Gly) seçmişlerdir, çünkü saf bileşenlerin her ikisi de zaten kriyoprotektif ajan olarak rapor edilmiştir. Ötektik bir karışım elde etmek için Gly ve Treh'i farklı molar oranlarda

karıştırdıktan sonra, 1:30 (Treh:Gly) mol oranı kullanarak oda sıcaklığında şeffaf viskoz bir sıvı elde etmeyi başarmışlardır.

1.3.2. Doğal derin ötektik çözücülerin hazırlama yöntemleri

Doğal derin ötektik çözücüler, bazı modifikasyonlarla birkaç fiziksel yöntem kullanılarak hazırlanmaktadır:

1. Buharlaşma, bileşenler su içinde çözündürülür ve çözücü döner evaporatör ile buharlaştırılır, elde edilen sıvı sabit ağırlığa ulaşılan kadar silika jelli bir desikatöre yerleştirilir (Dai ve ark., 2013b).

2. Bileşenler, bir karıştırma çubuğu ve kapağı olan bir şişeye yerleştirilir ve berrak bir sıvı elde edilene kadar çalkalanarak bir su banyosunda ısıtılır ve karıştırılır (Abbott ve ark., 2004; Dai ve ark., 2013b; Florindo ve ark., 2014).

3. DDÖÇ ve tek DDÖÇ muadillerinin sulu çözeltileri, saf halde DDÖÇ elde etmek için su süblimasyonu oluşturmak amacıyla (dondurularak kurutma yöntemi) (Gutiérrez ve ark., 2010).

4. Bileşen karışımı bir havanda homojen bir sıvı oluşana kadar oda sıcaklığında öğütülür (Florindo ve ark., 2014).

5. Bileşen karışımı homojen bir sıvı oluşana kadar ultrasona maruz bırakılır (ultrason destekli ısıtma) (Bajkacz ve Adamek, 2017).

6. Bileşen karışımı, birkaç saniye boyunca düşük güçte mikrodalga ile ısıtılma yoluyla (Gomez ve ark., 2018).

Isıtma ve karıştırma ile DDÖÇ'lerin hazırlanması literatürde en yaygın yöntemdir (Florindo ve ark., 2014). Bu yöntem sadece ekonomik olmakla kalmaz, aynı zamanda DDÖÇ'lerin sıcaklığının ve oluşumunun kolay kontrol edilmesini sağlar. Bununla birlikte, Florindo ve ark. (2014), %5-30 arasında değişen safsızlıkların oluşması nedeniyle kolin klorür:karboksilik asitlerden DDÖÇ'lerin hazırlanması için ısıtmanın uygun olmayan bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Yazarlar tarafından belirtildiği gibi, safsızlıklar HCl oluşumunun sonucuydu ve bu sebebi de kolin katyonu ile asit arasında bir ester bağı oluşmasından dolayıdır. Isıtma yöntemine kıyasla yazarlar, yüksek saflıkta DDÖÇ'lerin üretildiği yöntemler geliştirmişlerdir. Ester oluşumunun DDÖÇ özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için, her iki yöntemle elde edilen kolin klorür:glurat asit sıvılarının yoğunluğunu ve viskozitesini karşılaştırmıştır. Farklı yöntemlerle üretilen DDÖÇ'lerin

viskoziteleri arasında %6,25 ile belirgin bir fark bulunurken yoğunlukları arasındaki fark ise %0,15 olarak kaydedilmiştir.

Aynı hazırlama yöntemi uygulansa bile, belirli DDÖÇ'lerin fizikokimyasal özelliklerinde fark gözlenebilmektedir (Lapeña ve ark., 2019). DDÖÇ'lerin ana özelliklerinden biri, çok çeşitli moleküller için ekstraksiyon çözücüleri olarak kullanılabilirlerdir. Ekstraksiyondaki kullanımları polarite, viskozite, yoğunluk ve karışılabilirlik gibi fizikokimyasal özelliklere bağlıdır (Mišan ve ark., 2019).

1.3.3. Doğal derin ötektik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri

Doğal derin ötektik çözücülerin fizikokimyasal özellikleri (viskozite, iletkenlik, yoğunluk ve polarite) çözücü özelliklerini etkilemektedir (Choi ve ark., 2011; Dai ark., 2013b). Bu özellikler bileşenlerinin kimyasal doğasına ve moleküller arası etkileşimlerine bağlıdır (Liu ve ark., 2018). Hidrojen bağlanmasına da katılan belirli miktarlarda suyun varlığı, DDÖÇ'lerin benzersiz özelliklerini korurken hareket kabiliyetlerini artırarak DDÖÇ moleküllerinin düzenlenmesini önemli ölçüde etkilemektedir (Dai ve ark., 2013b; Dai ve ark., 2015). Suyun varlığı bazı DDÖÇ'lerin erime noktasını düşürür, fizikokimyasal ve çözücülük özelliklerini değiştirmektedir (Dai ve ark., 2013b; Cardellini ve ark., 2014; Dai ve ark., 2015; Aroso ve ark., 2017; Xin ve ark., 2017). FTIR ve NMR deneylerinin sonuçlarına dayanarak, Dai ve ark. (2015), su ile seyreltmenin HBD-HBA etkileşimlerinin yavaş yavaş zayıflamasına ve hatta yaklaşık %50 (v/v) su ilavesinde ise bu etkileşimin tamamen kaybolduğunu kaydetmişlerdir. Az miktarda suyun, DDÖÇ'lerin viskozitesini su aralığına kadar azaltıp ve bazı DDÖÇ'in iletkenliği 100 kata kadar arttırdığını belirtmişlerdir.

Literatürde, 1:2 mol oranında kolin klorür (HBA) ve gliserol (HBD) ile oluşturulan DDÖÇ gliselinin farklı fizikokimyasal ve termodinamik özellikleri hakkındaki çok sayıda vardır (Lapeña ve ark., 2019). Bildirilen fizikokimyasal özelliklere sahip bir dizi DDÖÇ Tablo 1.1'de verilmiştir.

1.3.4. Doğal derin ötektik çözücülerin polaritesi

Polarite, DDÖÇ'lerin ekstraksiyon kabiliyeti ve diğer solventlerle karışılabilirlikleri açısından en önemli özelliklerinden biridir. Literatürde bildirilen DDÖÇ'lerin çoğu

hidrofilikken, hidrofobik DDÖÇ'ler literatürde ilk kez 2015 yılında bildirilmiştir (Ribeiro ve ark., 2015; Van Osch ve ark., 2015). Ancak bunların kullanımı henüz araştırılmamıştır.

1.3.4.1. Hidrofilik doğal derin ötektik çözücüler

Bildirilen DDÖÇ'lerin çoğu hidrofilik veya yüksek oranda hidrofiliktir. Burada Dai ve ark. (2013b), polarite aralığını $44,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ (sudan daha yüksek) ile $51,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ (metanol ile karşılaştırılabilir) arasında olduğunu belirtmiştir. Polarite çözücü içindeki su miktarının değiştirilmesi ile değiştirilebilir. Hidrofilik DDÖÇ arasında, organik asit bazlı DDÖÇ en polar olanlardır ($44,81 \text{ kcal mol}^{-1}$), bunu amino asitler ve suya benzer bir polariteye sahip saf şeker bazlı DDÖÇ ($48,21 \text{ kcal mol}^{-1}$) takip eder. Hem şeker hem de polialkol bazlı DDÖÇ, polaritesi metanola ($51,89 \text{ kcal mol}^{-1}$) yakın olan ve en az polar olanlardır. Hidrofilik DDÖÇ, doğal olarak yüksek polariteleri nedeniyle polar bileşikler için yüksek çözünürlük kapasitesine sahiptir, ayrıca bazı suda çözünmeyen bileşiklere de uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Dai ve ark., 2013b).

1.3.4.2. Hidrofobik doğal derin ötektik çözücüler

Hidrofilik DDÖÇ ile karşılaştırıldığında, hidrofobik DDÖÇ'lerin elektrik yük etkileşimlerini ortadan kaldırmanın bir sonucu olarak daha düşük viskoziteye sahip olduğu belirtilmiştir (Ribeiro ve ark., 2015). Florindo ve ark. (2019), hidrojen bağı vericileri ve alıcılarının aynı anda hareket ettiği ve NMR spektroskopisi ile belirlenen su ortamlarıyla temas ettiğinde stabil olduğu kanıtlanmış yağ asitlerini özel olarak birleştirerek oktanoik asit (C_8), nonanoik asit (C_9), dekanolik asit (C_{10}) ve dodekanoik asit (C_{12}) gibi üç DDÖÇ hazırlamışlardır. Hazırlanan bu çözücülerin viskozitelerinin şimdiye kadar elde edilen en düşük viskozitelere (2-14 mPa.s) sahip olduğu belirlenmiştir.

Van Osch ve ark. (2019), hidrofobik DDÖÇ'lerin mühendislik açısından sürdürülebilirliğini değerlendirmek için dört kıstas önermiştir: 100 mPa.s'den daha düşük bir viskoziteye sahip olmalı, DDÖÇ ile su arasındaki yoğunluk farkı en az 50 kg.m^{-3} olmalıdır. DDÖÇ'den su fazına az miktarda geçiş olmalı ve pH değişiminin az olması gerekmektedir. Timol ve kumarin (2:1), timol ve mentol (1:1), timol ve kumarin (1:1), timol ve mentol (1:2) ve 1-tetradekanol ve mentolün (1:2) bu ölçütleri sağladığı belirlenmiştir.

Tablo 1.1. Bazı doğal derin ötektik çözücülerin özellikleri

DDÖÇ Bileşimi	Molar oran	Su oranı (%)	T _E (°C)	T _C (°C)	T _{ayırışma} (°C)	Viskozite	Yoğunluk (g mL ⁻¹)	Kaynak
Malik asit:kolin klorür:su	1:1:2	11,62	re	-71,32	201	49,59 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2303 (40°C)	Dai ve ark., (2013c)
Gliserol:kolin klorür:su	2:1:1	5,26	re	-101,59	187	51,3 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,1742 (40°C)	
Malik asit:β-alanin:su	1:1:3	19,48	re	-70,88	164	174,6 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,352 (40°C)	
Prolin:malik asit:su	1:1:3	17,81	re	-61,29	156	251,0 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,3184 (40°C)	
Fruktoz:kolin klorür:su	2:5:5	7,84	re	-84,58	160	280,8 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2078 (40°C)	
Ksiloz:kolin klorür:su	1:2:2	7,74	re	-81,80	178	308,3 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2095 (40°C)	
Sükroz:kolin klorür:su	1:4:4	7,40	re	-82,96	>200	581,0 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2269 (40°C)	
Fruktoz:glukoz:sükroz:su	1:1:1:1	22,0	re	-50,77	138	720,0 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,3657 (40°C)	
Glukoz:kolin klorür:su	2:5:5	7,84	re	-83,86	170	397,4 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2069 (40°C)	
1,2-Propanediol:kolin klorür:su	1:1:1	7,70	re	-109,55	162	33,00 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,0833 (40°C)	
Laktik asit:glukoz:su	5:1:3	7,89	re	-77,06	35	37,00 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,2947 (40°C)	
Sorbitol:kolin klorür:su	2:5:6	9,23	re	-89,62	<200	138,4 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,1854 (40°C)	
Ksilitol:kolin klorür:su	1:2:3	11,17	re	-93,33	<200	86,10 mm ² s ⁻¹ (40°C)	1,1784 (40°C)	
Kolin klorür:glukoz	1:1	5,5	re	-28,4	re	re	1,27 (23°C)	Craverio ve ark., (2006)
Kolin klorür:sitrik asit	1:1	0,2	76	-21,4	re	re	1,30 (23°C)	
Kolin klorür:sükroz	4:1	0,2	79,2	-42,0	re	re	1,22 (23°C)	
Kolin klorür:sükroz	1:1	0,2	re	-15,8	re	re	1,35 (23°C)	
Kolin klorür:tartarik asit	2:1	1,9	re	-41,6	re	re	1,26 (23°C)	
Kolin klorür:ksiloz	2:1	3,8	78,5	-46,4	re	re	1,23 (23°C)	
Kolin klorür:ksiloz	3:1	0,2	78,3	-51,2	re	re	1,22 (23°C)	
Sitrik asit:sükroz	1:1	1,2	re	-14,0	re	re	1,43 (23°C)	
Sitrik asit:glukoz	1:1	0,5	re	-9,8/48,7	re	re	1,45 (23°C)	
Glukoz:tartarik asit	1:1	0,4	re	-18,3	re	re	1,45 (23°C)	
Benzoik asit:betain	1:5:1	re	53	re	>200	Viskozite ve sıcaklıklar arasındaki ilişki eğrileri	1,18	Cardellini ve ark., (2014)
Salisilik asit:betain	1:5:1	re	63	re	>200		re	
4-Kloro-benzoik asit:betain	1:5:1	re	28	re	>200		1,27	
2-Kloro-benzoik asit:betain	1:5:1	re	39	re	>200		1,29	
3-Kloro-benzoik asit:betain	1:5:1	re	43	re	>200		re	
2-Furoik asit:betain	2:1	re	11	re	>200		1,27	
Fenilasetik asit:betain	2:1	re	-7	re	>200		1,16	
Mandelik asit:betain	1:1	re	13	re	>200		1,22	
Glukolik asit:betain	2:1	re	-36	re	>200		1,27	
Oksalik asit:betain	2:1	re	33	re	>200		1,27	
Sitrik asit:betain	1:5:1	re	48	re	>200		re	

Kolin klorür:ksiloz	1:1	0	DSC termogramları	-24,71	re	Aroso ve ark., (2017)
		1		-24,04	re	
		3		-20,4	re	
		5		-17,55	re	
Kolin klorür:glukoz	1:1	0		-30,45	re	
		1		-25,80	re	
		3		-21,01	re	
		5		-18,53	re	
Kolin klorür:sükroz	1:1	0		-30,87	re	
		1		-24,99	re	
		3		-10,92	re	
		5		-8,08	re	
Kolin klorür:sitrik asit	1:1	0		-30,53	re	
		1		-29,59	re	
		3		-28,21	re	
		5		-23,11	re	

T_E:Erime sıcaklığı
T_C:Camsı geçiş sıcaklığı
T_{ayırışma}: ayrışma sıcaklığı
re:rapor edilmedi

1.3.5. Doğal derin ötektik çözücülerin reolojik davranışı

1.3.5.1. Doğal derin ötektik çözücülerin kayma akış davranışı

Doğal derin ötektik çözücülerin uygulama alanları ve kullanımları görünür viskoziteye bağlıdır (Elhamarnah ve ark., 2019). DDÖÇ'lerin oda sıcaklığında akış davranışı özellikleri, geleneksel çözücülere göre çeşitli avantajlara sahiptir, böylece farklı endüstriyel çalışma koşullarında DDÖÇ'den daha fazla faydalanabilir (Trotter ve ark., 2016; Paiva ve ark., 2018). Farklı DDÖÇ karışımlarının oda sıcaklığında reolojik davranışı, HBD ve HBA'nın ayrıntılı mikro yapısına bağlı olarak değişmektedir. Literatürde DDÖÇ'lerin kayma akışı davranışı hakkında fikir birliği yoktur. Bazı yazarlar, DDÖÇ'ri, uygulanan kesme hızına bağlı olarak sürekli kalınlaşma veya sürekli incelleme davranışı sergileyen newtonyan olmayan sıvılar olarak rapor etmişlerdir (Altamash ve ark., 2017; Altamash ve ark., 2018). Bununla birlikte, DDÖÇ, kesme hızından bağımsız olarak newtonyan akışkanları gibi de davranabilmektedir (Rüther ve ark., 2013; Cao ve ark., 2016; Aroso ve ark., 2017; Elhamarnah ve ark., 2019).

1.3.5.2. Viskoelastik davranış

Viskoelastik salınım ölçümleri IS ve DDÖÇ gibi yapısal çözücülerin ağlarının tahrip olmasını önlemek ve çözücülerin elastik viskoelastik özelliklerini ölçmek için kullanılabilir (Elhamarnah ve ark., 2019). Şimdiye kadar, araştırmalara en çok, kayma akışı davranışı açısından DDÖÇ'lerin termo-fiziksel reolojik karakterizasyonuna dikkat edilirken, DDÖÇ viskoelastik özellikleri açısından daha az çalışma vardır. DDÖÇ'lerin viskoelastik özelliklerinin bilgisi, özellikle taşıma ve/veya pompalama sırasında davranışlarını öngörmek için yüksek viskoziteli DDÖÇ ile ilgilidir. Şimdiye kadar sadece Altamash ve ark. (2017, 2018), farklı HBA (kolin klorür, b-alanin ve betain) ve farklı doğal organik HBD (laktik asit, malik asit, sitrik asit ve fruktoz) birleşimleri hazırlanan DDÖÇ'lerin 1:1 mol oranında viskoelastik davranışını araştırdı. Hazırlanan tüm DDÖÇ'lerin, 0,1-100 rad s⁻¹ ($G^{11} > G^1$)'dan uygulanan frekans üzerindeki tüm sıcaklıklarda sıvı durum davranışını sergilediği belirlendi.

1.3.6. Doğal derin ötektik çözücülerin uçuculuğu

DDÖÇ'lerin toplam buhar basıncının düşük olması, ekstrakte edilen bileşiklerin çözücü ile kontamine olmadan ve atmosfere herhangi bir DDÖÇ salınımı olmadan damıtma yoluyla ayrılmasını sağlar. Dietz ve ark. (2019), altı hidrofobik DDÖÇ'lerin toplam buhar basınçlarının ve bileşenlerinin kısmi basınçlarının, yeni Headspace- Gaz kromatografisi- Kütle spektroskopisi yöntemi kullanılarak yaygın olarak kullanılan uçucu organik çözücülerin buhar basınçlarına kıyasla çok düşük olduğunu doğrulamışlardır. Bu çalışmada, toplam buhar basıncının en yüksek buhar basıncına sahip bileşen tarafından domine edildiği gösterilmiştir. Buna uygun olarak, incelenen DDÖÇ'lerin toplam buhar basıncı, mentol>timol>dekanoik asit>lidokain sonrasında sentezleri için kullanılan bileşenlerin buhar basınçlarına kuvvetle bağlı olduğunu belirtmiştir.

1.3.7. Doğal derin ötektik çözücülerin su aktivitesi

Su aktivitesi (a_w), mikroorganizmaların büyümesinin yanı sıra kimyasal, enzimatik ve fiziksel doğanın bozulma reaksiyonları için belirleyici olduğu için gıda işleme ve depolama ile ilgili çoğu uygulama ile ilgili bir kalite ve güvenlik parametresidir (Renshaw ve ark., 2019). Gómez ve ark. (2019) sitrik asit (CA), malik asit (MA), glikoz (Glu), fruktoz (Fru), üre (U), b-alanin (BA) ve kolin klorür (CC) ile elde edilen DDÖÇ'lerin su aktivitesin aşağı belirtilen sırayla azaldığını belirtmişlerdir. Bu çözücülerin su aktivitesi $MA:BA>CA:BA>MA:Fru=MA:Glu>U:Fru=U:Glu>CA:CC=CA:Fru>MA:CC>CA:Glu>Glu:CC>Fru:CC$ şeklinde olup 0,177-0,653 arasında bulmuşlardır. Aynı yazarlar, DDÖÇ'e su ilave edilmesinin su aktivitesinde kademeli bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumunda, tüm örnekler %60 su ilave edildiğinde 0,900'den daha yüksek bir su aktivitesine ulaştığını belirtmişlerdir.

1.3.8. Tarım-gıda sektöründe doğal derin ötektik çözücü uygulamaları

Doğal derin ötektik çözücülerin biyorafineride kullanılması tarımsal kalıntılar, genellikle atık olarak boşaltılan ve sadece son zamanlarda atık kullanımı politikasının bir bileşeni olarak artık kullanımı yapılan üretim fazlalıklarıdır. Dünyada üretilen tüm gıdaların üçte birinin tüketilmediği ve bu da yılda toplam yaklaşık 1,3 milyar ton atık

üretildiği tahmin edilmektedir (Lucarini ve ark., 2018). Biyorafineri uygulamaları, fiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve termokimyasal işlemlerin bir kombinasyonu yoluyla hammaddelerin kapsamlı, verimli ve esnek bir şekilde birden fazla ürüne dönüştürülmesini sağlar. Geniş bir teknolojik tanım olarak, biyorafineri her türlü biyokütleyi (organik kalıntılar, enerji bitkileri, su gibi) gıda ve yem, kimyasal, biyodizel, güç ve ısı gibi çok çeşitli biyo-bazlı ürünlere dönüştürmeyi amaçlamaktadır (Lucarini ve ark., 2018).

Mevcut biyorafineri yaklaşımlarının geliştirilmesinde DDÖÇ'lerin kullanan araştırmaların sayısı, lignoselülozik biyokütle artıklarının temiz bir şekilde parçalanması veya ön işlemden geçirilmesi için umut verici bir strateji gibi görünmektedir (Kumar ve ark., 2016a). Kumar ve ark. (2016b), pirinç samanının laktik asit ve kolin klorür karışımları kullanılarak parçalanmasını araştırdı ve biyokütlenin %57'sini (w/v) 1:5 mol DDÖÇ reaktifi kullanarak pirinç samanından çözündürmeyi başardı (Kumar ve ark., 2016b).

Entegre bir biyorafineri yaklaşımında, lignoselülozik biyokütlenin maksimum değerlendirilmesi tercih edilir ve katma değerli ürünlerin ekstraksiyonu ve geri kazanımının ucuz, hızlı ve çevre açısından güvenli prosedürler uygulanarak elde edilmesi gerekmektedir (Mişan ve ark., 2019).

1.3.9. Doğal derin ötektik çözücüler tarafından sürdürülebilir ekstraksiyonlar

Doğal derin ötektik çözücülerin ortaya çıkışından bu yana, gıda sektörü ile ilgili uygulamaların çoğu, doğal kaynaklardan ikincil metabolitlerin ekstraksiyonuna adanmıştır (Fernández ve ark., 2018b). Fenolik bileşikler, alkaloidler, saponinler, antrakınonlar, uçucu yağlar, terpenoidler, proteinler, tansinonlar, karbonhidratlar, çoklu doymamış yağ asitleri ve fotosentetik pigmentlerin ekstraksiyonu için DDÖÇ kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma vardır (Dai ve ark., 2013c; Dai ve ark., 2014; Bajkacz ve Adamek, 2017; Bajkacz ve Adamek, 2018; Espino ve ark., 2018). Geliştirilen yöntemlerin geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden daha yeşil, daha verimli ve daha hızlı olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmektedir (Dai ve ark., 2013c; Dai ve ark., 2014; Duan ve ark., 2016; Lores ve ark., 2017).

Hidrofilik DDÖÇ, su ve metanol ve etanol gibi organik çözücülere benzer polariteye sahip olduğundan yapılan çalışmaların çoğu biyoaktif madde ekstraksiyonu ile ilgili olmuştur. Ramon ve ark. (2017), bitki materyalinin yapı ve bileşim bakımından doğal fenolik bileşiklerin çeşitliliği ile birleşmiş olan doğal özelliklerinin, hem doğru çözücü

sistemini tahmin etmek hem de bu molekülleri elde etmek için en iyi yöntemi bulmakta zorlandığını tespit etmişlerdir.

Buna paralel olarak Bajkacz ve Adamek (2018), bazı flavonoidler için en yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahip çözücüyü belirlemek için kolin klorür, asetilkolin klorür, kolin tartarat, betain ve karnitinin farklı kompozisyonlara sahip 17 tip DDÖÇ üzerinde kapsamlı araştırmalar yapmışlardır. Bazı ekstraksiyon parametrelerinin çok değişkenli optimizasyonu için bir yanıt yüzeyi metodolojisi kullanmışlardır. Ekstrakte edilen flavonoidlerin etkili bir şekilde geri kazanımı, bir ekstraksiyon çözücüsü olarak %30 su asetilkolin klorür/laktik asit (2:1) çözeltisi kullanılmıştır. Bu DDÖÇ ayrıca meyveden (örneğin kıvılcık, *Lycium barbarum* L.'nin meyveleri, üzüm, erik ve portakal kabuğu), sebzelerden (soğan ve brokoli) ve baharatlardan (hardal, biberiye ve karabiber) flavonoidlerin ekstraksiyon için kullanılmıştır. DDÖÇ kullanılarak önerilen ekstraksiyon yöntemi, su ve metanol ile karşılaştırıldığında ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Bajkacz ve Adamek 2018).

Başka bir çalışmada fenolik asitler, antosiyaninler, izoflavon, flavonoller, flavanol ve stilbenlerin ekstraksiyonu için uygun DDÖÇ geliştirilmiştir (Liu ve ark., 2017; Bajkacz ve Adamek 2018; Zahrina ve ark., 2018). DDÖÇ kullanılarak fenolik bileşiklerin meyvelerden, tıbbi bitkilerden ve gıda yan ürünlerinden başarıyla ekstrakte edildiğini belirtmişlerdir (Ruesgas-Ramón ve ark., 2017).

Yukarıda tartışılan çoğu doğal bileşik suda nispeten yüksek bir çözünürlüğe sahiptir; bununla birlikte, yakın zamanda keşfedilen hidrofobik DDÖÇ, daha az polar hedef biyokompozitlerin ekstraksiyonu ile ilgili umut verici çözücülerdir (Mişan ve ark., 2019).

1.3.10. Doğal derin ötektik çözücü ekstraktlarındaki hedef bileşiklerin biyolojik aktivitesi ve stabilitesi

Biyoaktif bileşikler insan sağlığı üzerinde olumlu etkiler gösterir, ancak bunların etkinliği hala araştırılmakta olan biyoyararlanım, biyo-erişilebilirlik antioksidan aktivitesi, antiinflamatuvar özellikler vb faktörlere bağlıdır. Bu özelliklerin araştırılması özellikle insan organizmaları üzerinde çalışılırken uzun süreli fizyolojik etkiyi ölçmek son derece zordur (Murador ve ark., 2019).

Doğal derin ötektik çözücü ekstralarının etkinliği genellikle nispeten basitlikleri nedeniyle in vitro antioksidan aktivite deneyleri ile test edilir. Bunun dışında DDÖÇ ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesi, potansiyel gıda uygulamaları için önemlidir. Son zamanlarda, hücre kültürleri kullanılarak in vitro test yöntemleri kullanılmıştır ve DDÖÇ ekstraktlarının biyolojik aktivitesini test etmek için sıçanlar üzerinde in vivo testlerin yapıldığı hakkında sadece birkaç yayın bulunmaktadır (Tablo 1.2).

Bakirtzi ve ark. (2016), ekstraksiyon çözücü olarak bir geleneksel ve dört DDÖÇ kullanarak beş tıbbi bitkinin antioksidan aktivitesini karşılaştırmıştır. İndirgeme gücü aktivitesindeki farklılıklar sadece bitkiye bağlıydı; Dört bitkinin DDÖÇ ekstralarının antiradikal aktivitesi geleneksel çözücülerle elde edilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Benzer olarak zencefilin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesinin geleneksel çözücüler ile elde edilenlerden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (Rajan ve ark., 2015). Ayrıca Nam ve ark. (2015), bazı DDÖÇ bileşenlerinin (örn. L-prolin) ekstraktların genel antioksidan aktivitesine katkıda bulunduğunu ve bunun içinde çözünmüş çözücünün ve doğal bileşiğin sinerjik bir etkisinin olduğunu bildirmişlerdir.

Fenolik bileşikler içeren üzüm kabuğundan DDÖÇ ile elde edilen ekstraktların biyolojik aktiviteyi arttırdığını göstermek için MCF-7 ve Hela tümör hücreleri kullanılarak in vitro analiz ilk kez Radosevic ve ark. (2016b), tarafından yapılmıştır. Beş DDÖÇ ekstresinden dördünün, kanser hücrelerine karşı geleneksel metanol ekstraktından daha yüksek sitotoksik potansiyel gösterdiğini ve ChCl:malik asit (1:1) ekstresinin en yüksek inhibisyon aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. ChCl:malik asit ekstraktının diğer ekstraktlara kıyasla kanser hücrelerinin çoğalmasının önleyici etkisinin kısmen DDÖÇ kompozisyonunun kendisinin etkisi ile de açıklanabilir, çünkü malik asidin de dâhil olmak üzere bazı organik asitlerin, antiinflamatuvar aktivite ve antioksidan kapasite gibi birçok yararlı farmakolojik etki gösterdiği bilinmektedir (Mišan ve ark., 2019).

İn vivo modelin sıçanlarla uygulanması sırasında Faggian ve ark. (2016), su süspansiyonuna kıyasla DDÖÇ prolin:glutamik asit (2:1) ile rutin fenolik bileşiğinin emiliminde %100 iyileşme sağlamayı başarmışlardır. Bu DDÖÇ'ün, rutin sudan yirmi kat daha fazla çözdüğünü belirlemişlerdir. Yazarlar ayrıca, rutin DDÖÇ ile oral yoldan verilmesinin, su süspansiyonuna kıyasla bu polifenolün biyoyararlanımını arttırdığını tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Bu etki, DDÖÇ formülasyonunun, rutin olarak gastrointestinal

sistem tarafından emilim için daha uygun bir solüsyon olarak uygulanmasına izin vermesi ile ilişkili olabilir. Yazarlar, DDÖÇ'lerin önemli sağlık tehlikeleri olmaksızın orta dozlarda oral yoldan uygulanabileceği sonucuna varmışlardır (Faggian ve ark., 2016).

Aynı yaklaşımı takiben (sıçanlarla in vivo model), aynı araştırma grubu (Sut ve ark., 2017) berberinin üç DDÖÇ prolin:malik asit:laktik asit:su (1:0,2:0,3:0,5), prolin:malik asit (1:2) ve prolin:üre (2:1) içinde çözünerek biyoyararlanımını arttırdıklarını belirtmişlerdir. Üç DDÖÇ'lerin uygulanmasını takiben berberin plazma seviyeleri, su süspansiyonu ile gözlenen plazma seviyesinden önemli ölçüde fazla tespit edildi. Yazarlar biyoyararlanımındaki artışın esas olarak uygulanan ötektik karışımların çözünürlük özellikleri ile ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır. DDÖÇ, kozmetik ve farmasötik formülasyonlarda uygulamalarını destekleyen biyolojik aktif bileşikler üzerinde stabilize edici etki gösterir (Sut ve ark., 2017). Sudaki stabilitelerine kıyasla şeker bazlı DDÖÇ'ün aspir ekstraktının stabilitesini arttığını bildirmişlerdir (Dai ve ark., 2014).

Laktik asit-glikoz ile *Catharanthus roseus*'un mor ve turuncu yapraklarından antosiyaninler ekstraksiyonu için de benzer bulgular bildirilmiştir (Dai ve ark., 2016). Laktik asit-glikoz ile ekstrakte edilen gıda yan ürünlerinden incelenen sekiz fenolik bileşik arasında hidrofobik fenollerin stabilitesinin arttığının belirtmişlerdir (Espino ve ark., 2018). Jeong ve ark. (2017), betain, gliserol ve D-glikoz (4:20:1) oluşan DDÖÇ ile ekstrakte edilen çay kateşinlerinin içeriğinde geleneksel çözücülerle elde edilen ekstraktlardaki içeriklerine kıyasla 21 günlük depolamadan sonra önemli ölçüde düşüş saptamışlardır.

Tablo 1.2. Bazı DDÖÇ'lerin biyolojik aktiviteleri

Biyolojik aktivite	Test Modeli	Örnek Tipi	NADES	Kaynak
Antioksidan Aktivite	DPPH Modeli	Zencefil Kökü (<i>Zingiber officinale</i> Roscoe)	Sükroz-laktik asit (1:1) L-prolin-laktik asit (1:1) L-prolin-oksalik asit (1:1) L-prolin-sitrik asit (1:1)	Rajan ve ark. (2015)
	DPPH Modeli	Japon sophorosı yaprakları (<i>Sophora japonica</i> L)	Trehaloz-gliserol	Nam ve ark. (2015)
	CAT deneyi, Model Hücre Sistemi (genetik olarak değiştirilmiş fibroblast hücre çizgisi), Konfokal Mikroskopi (fibroblast hücre çizgisi), MitoSOX Red Probe (fibroblast hücre çizgisi) ile mitokondriyal hedefleme aktivitesinin değerlendirilmesi	Bis-EHBm, a-tokoferol, a-Tokoferol asetat, Desil rosmarinat, Kapsiat, Totarol, Hidroksitirosol, Hidroksitirosol asetat, CR-6, CR-6 palmitat, Sinapin	1,2-propandiol: kolin klorür:su (1: 1: 1)	Durand ve ark. (2017)
	İndirme Gücü Aktivitesi DPPH Modeli	Girit Kekiği (<i>Origanum dictamnus</i> ,) Rezene (<i>Foeniculum vulgare</i> ,) Mercanköşk (<i>Origanum majorana</i>), Adaçayı (<i>Salvia officinalis</i>), Nane (<i>Mentha spicata</i>)	Laktik asit: kolin klorür (3:1), Laktik asit: sodyum asetat (3:1), Laktik asit: amonyum asetat (3:1), Laktik asit: glisin: su (3 1:3)	Bakirtzi ve ark. (2016)
Antimikrobiyal aktivite	Kâğıt Disk Difüzyon Yöntemi	Zencefil Kökü (<i>Zingiber officinale</i> Roscoe)	Sükroz-laktik asit (1:1) L-prolin-laktik asit (1:1) L-prolin-oksalik asit (1:1) L-prolin-sitrik asit (1:1)	Rajan ve ark. (2015)
Biyoyararlılık	Ratlarla in vivo test	Rutin Berberin	Prolin-Glutamik asit (2:1) prolin: malik asit: laktik asit: su (1:0,2:0,3:0,5) prolin: malik asit (1: 2) prolin: üre (2: 1)	Faggian ve ark. (2016) Sut ve ark. (2017)

1.3.11. Doğal derin ötektik çözücü ekstraksiyonlarında yeni yardımcı teknolojiler

Doğal derin ötektik çözücü ekstraksiyonları genellikle ultrason (UAE) ve mikrodalga destekli (MAE) teknolojileri ile birleştirilmektedir. Hem UAE hem de MAE daha kısa ekstraksiyon süresi sağlar, verimi artırır ve genellikle ekstraktın kalitesini de arttırmaktadır (Cui ve ark., 2015; Wei ve ark., 2015a; Wei ve ark., 2015b; Lores ve ark., 2017). Böylece 'Yeşil Ekstraksiyon' teknikleri altında sınıflandırılmaktadır.

Doğal derin ötektik çözücülerin matrise nüfuz etmesi UAE ve MAE sırasında üretilen ısı ile iyileştirilebilmektedir. Isı, çözücü viskozitesini azaltır, böylece solvent penetrasyonunu artırır, bu da daha yüksek ekstraksiyon verimi ile sonuçlanmaktadır. Tüm ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu, ilgili bileşikleri etkili bir şekilde ekstrakte etmek için gereklidir. Bu tür deneylerde minimum sayıda deneyle en uygun ekstraksiyon koşullarını belirlemek için sıklıkla yanıt yüzeyi metodolojisi (YYM) kullanılmaktadır (Bi ve ark., 2013; Wei ve ark., 2015b; Bosiljkov ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017; Zhang ve Wang, 2017).

1.3.11.1. Mikrodalga destekli ekstraksiyon

Mikrodalga destekli ekstraksiyonda mikrodalga enerjisi, hem çözücü hem de numunede iyonik iletim ve dipol rotasyon mekanizmaları ile ısıya dönüştürülür, bu da aktif bileşiklerin bitki matrisine bağlanmasını keserek aktif bileşiklerin ekstraksiyon verimini geliştirebilir (Peng ve ark., 2016). Polifenoller ve furanokokarinleri incir yapraklarından izole etmek için, en uygun DDÖÇ bileşimi seçilmiş, ardından farklı MAE parametreleri (ekstraksiyon sıcaklığı, sıvı-katı oranı ve ekstraksiyon süresi) araştırıldı. Matematiksel optimizasyon (sıcaklık 50,58 °C, sıvı/katı oranı 24,39 ml g⁻¹, ekstraksiyon süresi 43,50 dk) ile elde edilen optimal MAE parametrelerinde ekstraksiyon verimleri, UAE tarafından elde edilenlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Wang ve ark., 2016). Wei ve ark. (2015a), Radix Scutellariae'den MAE destekli dört hedef flavonoidin eşzamanlı ekstraksiyonu için en uygun koşulları bulmuşlardır: ekstraksiyon sıcaklığı 60,4 °C, solvent: katı oranı 20:1 mL g⁻¹ ve ekstraksiyon süresi 11,75 dk olarak bulunmuştur. Sözü edilen çalışmaların çoğunda, 50 °C veya daha düşük bir ekstraksiyon sıcaklığının en uygun olduğu gösterilmiştir. Ayrıca

UAE'nin MAE'ye kıyasla daha uzun ekstraksiyon süresi ile karakterize edildiği gösterilmiştir (Wei ve ark., 2015a).

1.3.12.2. Ultrason destekli ekstraksiyon

Ultrason destekli ekstraksiyonda ana itici güç, akustik kavitasyon, bitki hücre duvarlarının bozulmasına, temas yüzeyinin artmasına ve aktif bileşiklerin kütle taşınmasını ve ekstraksiyonunu arttıran çözücünün daha iyi nüfuz etmesine neden olur (Tiwari 2015, Tomšik ve ark., 2016). Soya ürünlerinden izoflavonların izolasyonu için Bajkacz ve Adamek (2017) on yedi farklı DDÖÇ formülasyonunu test ettikten sonra daha fazla çalışma için kolin klorür:sitrik asit kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve ultrasonik gücün beş seviyede etkisi test edilmiş ve optimum parametreler olarak 60 dakikalık ekstraksiyon süresi, 60 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 616 W ultrasonik güç seçilmiştir. Zhang ve Wang (2017), Çin yamından polisakkaritlerin ekstraksiyonu için en uygun derin ötektik solvent bazlı ultrason destekli ekstraksiyon koşullarını bulmuşlardır. Kolin klorür ve 1,4-bütandiol ve su içeriği %32,89, ekstraksiyon sıcaklığı 94 °C ve 44,74 dakikalık ekstraksiyon süresinden oluşan DDÖÇ'ün en uygun UAE koşullarında elde edilen en yüksek ekstraksiyon verimini sağladığı tespit edilmiştir (Zhang ve Wang, 2017).

'Yeşil Sertifika' ilkelerini takiben, *Larrea cuneifolia*'dan fenolik bileşiklerin yeşil ve etkili bir DDÖÇ tabanlı ultrason yardımlı ekstraksiyonu Espino ve ark. (2018), tarafından geliştirilmiş ve optimize edilmiştir. DDÖÇ % 15 H₂O (v/v) ile laktik asit:dekstroz (5:1), 75 mg ml⁻¹ bitki çözücü oranı ve 42 dakikalık ultrason süresi kullanılarak optimize edilmiş yöntem, 95,99 yeşil puan elde ederek ultrason yardımlı su ekstraksiyonuna yakın bir puanla (96,5) son derece tatmin edici bir performans göstermiştir. Kafeik ve ferulik asit gibi suda çözünür bileşikler için, yöntem sudan daha iyi bir ekstraksiyon verimi gösterirken, kuersetin ve luteolin ekstraksiyonunda ise önerilen yöntemin zayıf suda çözünür bileşiklerin ekstraksiyon kabiliyetinin metanol ekstraksiyonu ile karşılaştırılabilir olmuştur (Espino ve ark., 2018).

1.4. Mikroenkapsülasyon Teknolojisi

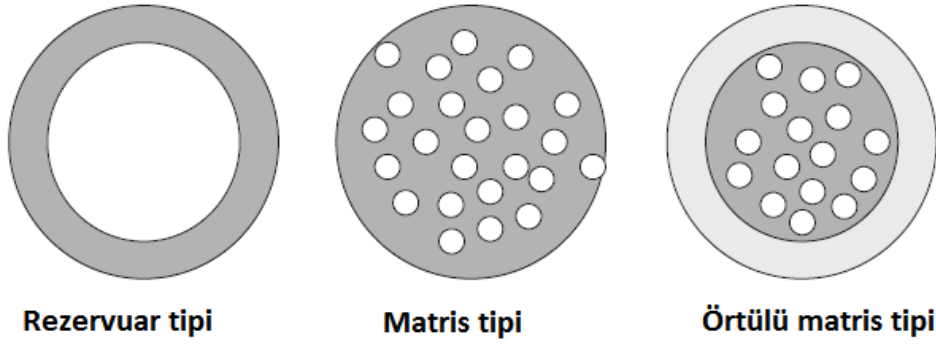
Enkapsülasyon bir materyalin diğer bir materyal ile sarılması üzerine bir işlem olarak tanımlanabilir. Bu sayede birkaç nanometreden birkaç milimetreye kadar çapa sahip

partiküller üretilmektedir. Kapsüllenmiş madde; çekirdek malzemesi, aktif madde, dolgu, iç faz ya da yük aşaması olarak adlandırılabilir. Kapsülleyici maddeye ise kaplama, zar, kabuk, taşıyıcı materyal, duvar materyali, dış faz ya da matris denilmektedir (Zuidam ve Shimoni, 2010).

Gıda ürünleri veya işlemlerinde kullanılan kapsüllerin taşıyıcı malzemesi gıda sınıfında olmalı, aktif madde ve çevresi için bir bariyer oluşturabilmesi gerekmektedir. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi kapsüllerin rezervuar tipi ve matris tipi olmak üzere iki ana türü vardır. Rezervuar tipi kapsüllerde aktif madde etrafında bir kabuk vardır. Bu tip kapsüllere tek çekirdekli ya da çekirdek-kabuk tipi kapsüller de denilmektedir. Rezervuar tipi kapsüllere basınç uygulanması durumunda kapsüller kırılabilir ve dolayısıyla bu durum aktif maddenin açığa çıkmasına neden olabilir. Bir rezervuar içinde birden fazla hazne odaları oluşması ile meydana gelen çoklu-çekirdek tipi kapsüller de mevcuttur (Zuidam ve Shimoni, 2010).

Matris tipi kapsüllerde ise aktif madde daha fazla taşıyıcı madde üzerine dağıtılır. Bu tip kapsüller rezervuar tipi kapsüllere göre daha küçük damlacık formunda olup ayrıca daha homojen kapsüller meydana getirebilir. Matris tipi kapsüllerde Şekil 1.5'teki gibi ek bir kaplamaya sahip değilse rezervuar tipi kapsüllerin aksine yüzeyde de aktif maddeler bulunur. Kapsüller küresel şekilli olabileceği gibi aynı zamanda silindir şeklinde, oval veya düzensiz şekilli olabilmektedir (Zuidam ve Shimoni, 2010).

Örtülü matris tipi kapsül; rezervuar tipi ve matris tipi kapsüllerin kombinasyonudur. Şekil 1.5'te aktif materyal beyaz ile gösterilirken taşıyıcı materyal gri ile gösterilmiştir. Matris tipi kapsüllerin aktif maddesi taşıyıcı maddenin içinde küçük damlacıklar biçiminde veya parçacık içinde moleküler seviyede dispersiyon formunda bulunabilir. Enkapsülatlar boyutlarına göre mikrokapsül, nanopartikül ya da mikrorezervuar gibi isimlerle adlandırılabilir (Zuidam ve Shimoni, 2010).



Şekil 1.5. Mikroenkapsülasyon tipleri (Zuidam ve Shimoni, 2010)

Enkapsülasyon tekniği günümüzde gıda, farmakoloji, boya, kimya ve kozmetik, gibi çeşitli sektörde kullanılmaktadır (Arvanitoyannis, 2009). Uzun sürelerden beri gıda sanayinde mikroenkapsülasyon tekniğinin kullanılması süregelmektedir. Fonksiyonel gıdaların öneminin artmasından sonra mikroenkapsülasyon işlemi gıda endüstrisi için daha çok önem ifade etmektedir (Festel ve ark., 2004). Mikroenkapsülasyon teknolojisinden, gıda sanayinde en çok, katı partiküllerin, sıvı damlacıkların veya gaz bileşenlerin gıda sınıfı kaplama maddeleriyle kaplanması amacıyla yararlanılmaktadır (Gharsallaoui ve ark., 2007). Gıda ürünleri arasında en fazla mikroenkapsüllenen gıda bileşenleri genellikle enzimler, aroma bileşenleri, sıvı ve katı yağlar, renk bileşenleri, vitaminler ve minerallerdir.

Mikroenkapsülennmiş bileşenlerin gıda endüstrisindeki faydaları şunlardır;

- Gıda işleme sistemlerinde aktif maddenin immobilitesi,
- Aktif maddenin üstün kullanımı (Örneğin; sıvı aktif maddenin tozsuz, serbest akışkan ve daha nötral bir kokuya sahip olan toza dönüşümü),
- Güvenliğin geliştirilmesi (Örneğin; aroma gibi uçucu yanabilirliğini azaltmak),
- Son üründe ve işleme sırasında stabilitenin geliştirilmesi,
- Görünür ve dokusal efekt kurması (görsel ipuçları),
- Kötü kokunun maskelenmesi,
- Aktif bileşenlerin ayarlanabilir özellikleri (partikül büyüklüğü, yapı, yağ ya da suda çözünabilirlik ve renk),
- Kontrollü salınımdır (Zuidam ve Shimoni, 2010).

Bu faydalarının yanında mikroenkapsülasyon tekniğinin aşağıdaki olumsuz durumları dengelemesi gerekmektedir;

- İlave masraflar,
- Üretim süreci ve/veya tedarik zincirinin artan karmaşıklığı,
- Gıda ürünlerinde kapsüllerin (görsel veya dokunmatik) istenmeyen tüketici bildirimi,
- Gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında kapsüllerin stabilite zorluklarıdır (Zuidam ve Shimoni, 2010).

Bu olumsuz dezavantajlarından dolayı, gıda formülasyonları hazırlanırken enkapsülasyon birinci seçenek olarak görülmemektedir. Sadece diğer seçeneklerin başarısız olması durumunda enkapsülasyon düşünülmektedir. Yine de, enkapsülatlar gıda ürünleri formülasyonlarının daha sağlıklı, daha lezzetli ve daha güvenli olmasını sağlamaktadır. Bu sebeple son yıllarda kapsülasyon talebi artmaktadır (Zuidam ve Nedovic 2010).

Son on yılda, belirli gıdaların genel refah üzerindeki etkisi tüketiciler arasında daha fazla önem kazanmıştır. Bu gıda ürünleri genellikle fonksiyonel gıdalar veya takviye edilmiş gıdalar olarak adlandırılır (Lam ve ark., 2014; Aditya ve Ko, 2015). Bu, gıda endüstrilerinin gıda ürünlerini genel veya spesifik sağlık yararları ile pazarlama fırsatı yaratmıştır (Day ve ark., 2009; Lam ve ark., 2014).

Mevcut senaryoda, gıda ürünlerine sağlıklı işlevsellik eklemek için mikro-yapılarını veya bileşimlerini değiştirmek, yani gastrointestinal sistemin belirli kısımlarında besin maddelerinin veya fonksiyonel bileşenlerin salınmasını sağlamak için spesifik mikro-yapılandırılmış gıda ürünlerini tasarlamak, onları korumak için gıda ürünlerine spesifik biyoaktif maddeler eklemek için nano/mikro taşıyıcıların kullanılması kalori alımını en aza indirmek için üründeki yağ, tuzun azaltılması gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Gıda takviyesi ile ilgili olarak, gıda ürünleri normalde sağlığın teşviki ve geliştirilmesi ve hastalıkların önlenmesi ile genel olarak güvenli (GRAS) onaylı gıda sınıfı besinler ve fitokimyasallar, vitaminler, mineraller, yağlar (omega 3 yağ asitleri) gibi biyoaktif maddeler olarak kabul edilir.

Bu moleküller, hem karasal hem de su canlılarının çok çeşitli bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilmektedir (Zhu ve ark., 2013). Bununla birlikte, kompleks gıda ürünlerinde biyoaktif maddelerin formülasyonu ve teslimi, olumsuz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle önemli zorluklar doğurmaktadır. Biyoaktif moleküllerin doğrudan ürüne eklenmesi ile ilgili başlıca problemler; işleme (sıcaklık, basınç) ve depolama (oksijen, sıcaklık ve ışık mevcudiyeti) sırasında elverişsiz koşullara maruz kaldıklarında bileşenlerin

acı ve mayhoş tadı ve bozunmasıdır (Wang ve ark., 2008; Bandyopadhyay ve ark., 2012; Smuda ve Glomb 2013; Rothwell ve ark., 2015). Bu koşullar, ürünün fiziko-kimyasal stabilitesinde, organoleptik özelliklerde, örn. renk, tat, görünümünde sorunlar meydana getirmektedir (Cheynier 2005; Aditya ve Ko 2015; McClements 2015; Zorić ve ark., 2016). Başka bir problem, gastrointestinal sistemde mevcut olan elverişsiz ortam nedeniyle biyoaktif maddeler çok düşük biyoyararlanım, biyoyararlanım ve membran geçirgenliğine sahiptir. Sonuç olarak, bu, gıda ürününün ticari değeri ve biyolojik aktivitesinde bir kayba yol açmaktadır (Gaonkar ve ark., 2014).

1.4.1. İyonik jelasyon yöntemi

Hidrokolloidler jel partikülleri veya hidrojel kapsüller, biyoaktif bileşiklerin kapsüllemesi veya gıda, farmasötik, probiyotik, tıbbi ve kozmetik ürünlerde doku kontrolünde kullanılır (Arvanitoyannis, 2009). İyonik polimerizasyon veya polielektrolit iyonik bağlama ile oluşturulur. İyonik jelasyon veya iyonotropik jelasyon olarak adlandırılan işlem, sulu polimerik bir çözelti ile başlar, düşük moleküler kütle iyonları, zıt yüklerin polielektrolitleri ile etkileşen, reaksiyona girmeyen ve çözünmeyen bir jel oluşturur (Poncelet, 2006; Burey ve ark., 2008). Kapsülleme prensibi, aktif bir maddenin basitçe yakalanmasını ve harici uyaranlara yanıt olarak jel fazı değişiklikleri yoluyla daha fazla salınmasını içerir (Arvanitoyannis, 2009). Kapsüllemiş olanı serbest bırakmak için farklı tetikleme mekanizmaları kullanılır. pH değişimleri olarak aktif, mekanik yıpranma, enzimler, ozmotik kuvvetler ve difüzyon yoluyla salınımdır (Maestrelli ve ark., 2008). İyonik jelasyon, atomizasyon işlemleri, ekstrüzyon veya elektrostatik biriktirme ile gerçekleştirilebilir (Maestrelli ve ark., 2008). Genellikle, bir polimerik veya hidrokolloid çözeltisi, sürekli çalkalama altında bir iyonik çözeltiye damlatılır veya atomize edilir. Kapsüllenecek aktif bileşik polimerik çözelti içinde çözülür. İyonik çözeltiye ulaşan damlalar hemen bütün polisakkarit matrisinde dağılmış olan aktif maddeyi içeren küresel jel yapıları oluşturur (Patil ve ark., 2010; Souza ve ark., 2012; Leong ve ark., 2016). Basit ve kolay bir prosedürdür, özel ekipman, yüksek sıcaklık veya organik çözücü gerektirmez ve düşük maliyetli olarak kabul edilebilir (Poncelet, 2006; Patil ve ark., 2010; Comunian ve Favaro-Trindade, 2016). Bununla birlikte, dezavantajlarından biri, yüzey jelasyonu çekirdek jelasyonundan önce sıklıkla meydana geldiğinden, bu durumda yumuşak bir çekirdek haline

geldiği için difüzyon mekanizmasına bağlı jel partiküllerinin heterojen jelasyonunun ortaya çıkmasıdır (Burey ve ark., 2008).

İyonik jelasyon işleminde aljinat, düşük metoksilasyon pektin, kitin, kitosan normal olarak kaplama ajanları olarak kullanılır ve iyon Ca^{2+} en çok kullanılan retikülasyon ajanıdır. Toksik olmayan gıda bileşikleri yüksek derecede biyouyumlu ve mekanik olarak güçlü oldukları için ve kontrollü salım için çok iyi bir kapsülleme sistemi olarak düşünülebilirler (Arvanitoyannis, 2009; Chan ve ark., 2010; Patil ve ark., 2010).

İyonik jelleşmeyle üretilen kapsüller hidrofobik malzemeler için yaygın olarak kullanılmaktadır (Chan, 2011; Benavides ve ark., 2016; Vasile ve ark., 2016). Kabuk, hidrofilik olan aljinat, jelâtin, agar, düşük metoksilasyon pektin veya gellan sakızından yapıldığından, teknik genellikle hidrofobik malzemeler veya çok düşük çözünürlüğe sahip olanlar için uygulanır. Kapsülasyon için hidrofilik aktifler hidrofobik olanlardan daha zordur. Hidrokolloidler aktif maddelerin çoğunluğu için çok yararlıdır, ancak hidrofilik çekirdeklerle karışabilir olduklarından, çekirdek ve kabuk arasında iyi bir faz ayrımı elde etmek çok zordur. Ayrıca, hidrojel kapsül gözenekli olduğu için hidrofilik bileşiklerin kapsüllenmesi daha düşük kapsülleme verimliliği ve kötü kontrollü salınım özellikleri ile sonuçlanır (Chan ve ark., 2006; Arvanitoyannis, 2009).

Yapılan çalışmalarda, hidrofilik bileşiklerle hidrokolloid jel parçacıklarının oluşumu ve uygulanması ile ilgili güncel çalışmaları gözden geçirilmiştir. Literatürde hidrofilik bileşiklerin kapsüllemek için karşılaşılan zorluklar bildirilmiştir. İyonik jelleşmeyle kapsüllenmiş hidrofilik bileşiklerin dezavantajlarının engellenmesinin bazı olası yolları şunlardır: (a) hidrojel tanelerinin yapısını değiştirmek veya biyoaktif bileşik ile etkileşime girmek için başka polimerlerin eklenmesi; (b) dahili jelasyonla kapsülleme; (c) emme yöntemi ile kapsülleme, (d) adı geçen tersine çevrilmiş katılaştırma işlemlerinin kullanılması (Arvanitoyannis, 2009).

1.4.1.1. Hidrojel küreciklerine polimer ilavesi

İyonik jelleşmeyle partikül hazırlama sırasında aktif bileşik kayıplarını sınırlamak için, bazı yazarlar diğer polimerlerin ilavesinin kapsülleme etkinliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Genel olarak, kapsüllerin mikro yapısındaki değişiklikler veya biyoaktif bileşik ve polimerler arasındaki etkileşime bağlı olarak biyoaktif maddelerin hidrojellere yakalanmasında bir gelişme olduğu gösterilmiştir (Aditya ve ark., 2017).

Cordoba ve ark (2013), nişasta ile doldurulmuş kalsiyum aljinat kapsülleri ile kapsüllenmiş yerba mat polifenollerini kapsülleme verimliliğinde %55'ten (nişasta içermeyen kontrol örneğine göre) %65'e kadar bir iyileşme tespit etmişlerdir. Elektron mikroskobu taramasıyla yazarlar; nişasta granüllerinin kalsiyum aljinat matrisi içindeki boşlukları doldurduğunu ve polifenollerin iyonik jelasyon sırasında çapraz bağlama çözeltisine difüzyonunu engellediğini gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

Başka bir çalışmada Cordoba ve ark. (2014), kontrol örneklerinin gözenek hacminin nişasta dolgulu kapsülün toplam gözenek hacminden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nişasta, kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında simüle edilmiş sindirim sıvılarındaki toplam polifenol salınımını geciktirdiği tespit edilmiştir. Bu davranışı anlamak için Cordoba ve ark. (2013), besin salınımına hangi mekanizmanın dâhil olduğunu doğrulamak için Kopcha modelini uygulamışlardır. Yazarlara göre, erozyon, kontrol numunesi için polifenol salınımının başlangıcında önemli bir katkıda bulunmuştur. Buna karşılık, nişasta granülleri, sadece difüzyon salınım mekanizması ile ilgili olan matris erozyonunu azaltmıştır.

Hosseini ve ark. (2014), kalsiyum-aljinat-nişasta kapsüllerinin kontrol örneğine göre (sırasıyla %48,33-54,58 ve %16,15-21,15) daha yüksek nisin kapsülleme verimliliğine (%50,28-59,77) ve yükleme kapasitesine (%19,06-27,08) sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nişastanın varlığı kalsiyum aljinat mikrokürelerden nisin salınımını geciktirmiştir. Salım çözeltisinde ilk nisin %50'sine ulaşmak için gereken süreler, nişasta dolgusu olmayan ve nişasta dolgulu mikroküreler için sırasıyla 96 ve 168 saat olarak tespit etmiştir. Klorojenik asit enkapsülasyonunda kalsiyum aljinat- nişasta kapsülleri, tek aljinat içeren kapsüller (%81,7) verimde kapsüllenmiş nişastalı kapsüllerin daha yüksek verime (%96,7) sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu gerçek mikroyapıda nişastası tarafından üretilen tortuozone nedeniyle aktif bileşiğin çapraz bağlama çözeltisine difüzyonel transferini azaltmasıyla açıklanmaktadır (Lozano-Vazquez ve ark., 2015).

Stojanovic ve ark. (2012), dolgu maddesi olarak kullanılan polimerlerin molekül ağırlığının, aktif maddelerin kapsüller arasından difüzyonu üzerinde etkili olabileceğini gözlemlediler, çünkü düşük molekül ağırlıklı maddeler hidrojelin gözenekliliğini etkilememişlerdir. Düşük moleküler ağırlıklı bir madde olan sükrozun kalsiyum-aljinat taneciklerine dâhil edilmesinin kekik ekstraktının fenolik bileşiklerinin difüzyon hızı üzerinde herhangi bir etkisi olmamıştır. Buna karşılık, inülin kalsiyum-aljinat tanesine dâhil edildiğinde, fenolik bileşiklerin salınımı 10 ila 15 dakika arasında uzattığını bildirmişlerdir.

Benzer şekilde, aljinat matrisine inülin ilavesi, carqueja ekstraktının kapsülasyon verimliliğini %49'dan %73,8'e yükseltmiştir (Balanč ve ark., 2016). Araştırmalar, polifenol moleküllerin polar fraksiyonlarının inülinin hidroksil gruplarıyla etkileştiğini öne sürmüşlerdir. İnülinin kapsülleme etkinliği üzerindeki bu olumlu etkisi Stojanovic ve ark. (2015), kekik özü üzerine yaptıkları çalışmada inülin içeren mikroenkapsülerin inülin içmeyenlere göre %51 daha yüksek verimle kapsülasyon yaptıklarını beyan etmişlerdir.

Olası protein-polifenol etkileşimini doğrulamak için Belščak-Cvitanović ve ark. (2015), yeşil çay polifenollerini daha yüksek tutunma kapasitesine sahip aljinat parçacıkları üretmek için çeşitli protein türlerini değerlendirmiştir. Kalsiyum kazein ya da peynir altı suyu proteini ilavesinin, toplam fenollerin kapsülleme verimliliğini sırasıyla %66,1'den (proteinsiz) %77,2'ye ve % 76,5'e yükseltmiştir. Bunun dışında aljinat-peynir altı suyu protein parçacıkları, aljinat (sırasıyla 0,2 ve 0,8 mg g⁻¹) veya diğer aljinat-protein kapsülleriyle karşılaştırıldığında en yüksek kafein (12,6 mg g⁻¹) ve kateşin içeriğini (19,3 mg g⁻¹) olarak belirlemişlerdir. Yazarlar bu proteinlerin bu bileşiklerle daha yoğun etkileşime girdiğini öne sürmüşlerdir (Belščak-Cvitanović ve ark., 2015).

Wichchukit ve ark. (2013), peynir altı suyu proteinleri, Ca²⁺'nin hidrojellerden difüzyonunu azaltabilir, bu da aljinat molekülleri ile su arasında daha az etkileşime ve sonuç olarak jelin şişmesi ve erozyona uğrama yeteneğine yol açabileceğini belirtmişlerdir. Saf aljinat taneciklerinin, süspanse edici bir salım çözeltisine daldırıldığında peynir altı suyu proteini içeren tanelere göre daha düşük yapısal stabilite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, yazarlar, saf aljinat kapsülünün pürüzlü ve çatlamış bir yüzey sunduğunu ve numuneye daha fazla su girmesine izin verdiğini beyan etmişlerdir.

Bazı çalışmalarda aljinatın polimerlerle kombinasyonunu incelemenin yanı sıra, kapsülleme verimliliğini arttırmayı veya hidrofilik bileşiklerin salınımını uzatmayı amaçlayan gözenekli aljinat matrisini doldurmak veya kaplamak için hidrojel kapsüllerini bir kitosan tabakası ile kaplamışlardır. Belščak-Cvitanović ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada ahududu yapraklarını kitosan ile enkapsüle ettiklerinde verimin attığını belirlemiştir. Deladino ve ark. (2008), Paraguay çayında polifenollerinde kitosan-aljinat kapsüllerinin sadece aljinat kapsüllerine göre daha az verimde kapsüle ettiklerinin belirlemişlerdir. Yazarlar bunun sebebinin aktif materyali kitosana daldırırken olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde Bajpai ve Tankhiwale (2006), aljinat parçacıklarında kitosan ile kaplanmış olanlardan daha yüksek B2 vitamini kapsülasyonu elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Öte yandan, harici bir kitosan tabakasının, fiziksel bariyeri ve olası polifenol-kitosan kompleksinin oluşumu nedeniyle Anbinder ve ark. (2011), tarafından bildirildiği gibi aktif bileşiklerin aljinat kapsüllerine salınmasını geciktirdiğini belirlenmiştir. Benzer davranış Belščak-Cvitanović ve ark. (2015), kitosan kaplama kapsülleme verimliliğini arttırmadığını, fakat yeşil çay polifenoller ve kafeinle oluşturduğu kompleksin kalsiyum aljinat taneciklerine göre uzun süreli salım profili sağladığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, Belščak-Cvitanović ve ark., partiküllerin suya yerleştirilmesi üzerine kafeinin acı yoğunluğunda bir azalma olduğunu doğrulamışlardır. Yazarlara göre, bu sonuçlar önemlidir, çünkü gıda sistemlerine pozitif uyarıcı etkilerini uygulamak için tadı değiştirmeden yüksek miktarda kafein dâhil etmek mümkün olduğunu belirlemişlerdir.

1.4.1.2. Dahili iyonik jelleşme

Dahili iyonik jelasyon ile kapsüllerin üretiminde, kalsiyum iyonunun aktif olmayan bir formda olduğu çözünmez bir kalsiyum karbonat, aktif bileşiği içeren bir polimer çözeltisine dağıtılır. Bu çözelti, ekstrüde edilir veya yağa emülsifiye edilir ve çözünür Ca^{2+} , aljinat ile çapraz bağlanmayı teşvik etmek için pH'ı 7,0' dan 6,5'e düşürüldükten sonra kalsiyum kompleksinden salınır (Quong ve ark., 1998; Chan ve ark., 2006; Poncelet 2006; Burey ve ark., 2008; Belščak-Cvitanovic ve ark., 2016). Harici iyonik jelasyon sırasında aktif hidrofilik bileşiklerin kaybı olduğu için, dahili jelasyon, kapsülleme prosesi yağ fazında gerçekleştiğinden, kapsülleme verimliliğini arttırdığı için çapraz bağlama çözeltisine difüzyonlarını en aza indirmek veya önlemek için bir alternatif olabilir (Belščak-Cvitanovic ve ark., 2016).

Belščak-Cvitanović ve ark. (2016), harici kapsülleme ile karşılaştırıldığında dahili jelasyonla elde edilen pektin mikroküreciklerindeki polifenollerin daha yüksek kapsülleme etkinliğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte aljinat tanecikleri için önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu çalışmada yazarlar ayrıca hem hidrofilik (polifenoller) hem de hidrofobik (b-karoten) bileşiklerini kapsüllemek ve kapsülleme verimliliğini arttırmak için peynir altı suyu proteinleri ve hidroksipropil metilselülozu aljinat veya pektin ile birlikte kullanmıştır. Beklendiği gibi, bu mikroküreler, harici jelasyonla elde edilen örneklerden daha yüksek toplam polifenoller ve klorojenik asitlerin tutulmasını göstermiştir.

Bunun dışında, biyoaktif ajanların hidrojellere yakalanmasının artması, kapsüllerin mikroyapısında gözlenen farklılıklardan kaynaklanabilir. Lupo ve ark. (2015) dış jelasyonla

üretileen kapsüllerin mikroyapısında daha büyük gözenekli olduğunu gözlemlədiler; diğər taraftan, iç jelasyonla elde edilen taneler daha kompakt bir yapıdadır. Yazarlara göre, dış jelasyon sırasında, kalsiyum iyonu difüzyonunu kapsüllere geciktiren, yüzeysel bir jel tabakasının başlangıç oluşumu vardı; sonuç olarak, kalsiyum iyonunun eksikliği nedeniyle düşük çapraz bağlı bir çekirdek ile heterojen bir matris oluşmuştur. Dahili jelasyonla elde edilen tanelerin kompakt mikro yapısı, harici jelasyonla elde edilen örneklerle karşılaştırıldığında polifenol salınımını azaltmıştır (Lupo ve ark., 2015). Başka bir çalışmada, Lupo ve ark. (2014), iç jelasyonla elde edilen taneciklerde kakao polifenollerinin tutulmasının %47,8-80,9 arasında değiştiğini ve emülsiyonlaştırıcı konsantrasyonundan, dağılmış faz yüzdesinden ve yıkama çözeltisi üzerindeki kalsiyum klorür konsantrasyonundan etkilendiğini göstermiştir.

Bununla birlikte, Quong ve ark. (1998), Vanderberg ve De La Nou (2001) ve Chan ve ark. (2006), bu gerçek, hidrojel içinde bol boşlukların oluşmasına yol açan H^+ ve $CaCO_3$ arasındaki reaksiyondan CO_2 salınmasına bağlamışlardır.

1.4.1.3. Emilim yöntemi ile kapsülleme

Aljinat kapsüllerindeki hidrofilik bileşiklerin kapsülleme etkinliğini arttırmak için farklı stratejiler uygulanmıştır. Örneğin jelleşme ve kaplama çözeltilerindeki aynı aktif bileşik konsantrasyonu, difüzyon için konsantrasyonu azaltmak için hidrojel matrisi içinde muhafaza edilebilir (Belščak-Cvitanović ve ark., 2011; Stojanovic ve ark., 2012; Belščak-Cvitanović ve ark., 2015a; Belščak-Cvitanović ve ark., 2015b). Öte yandan, bazı yazarlar biyoaktif bileşikler kapsüllemek için emilim yöntemini kullanmışlardır. Çünkü klasik doğrudan ekstrüzyon yöntemi, bileşiklerin jelleşme ve kaplama çözeltilerine difüzyonu nedeniyle düşük kapsülleme verimliliği sağlar (Chan ve ark., 2010). Bu yöntemde, boş hidrojel partikülleri, partiküllere difüze olan konsantre bir biyoaktif bileşik çözeltisine daldırılmaktadır.

Chan ve ark. (2010), *Piper sarmentosum*'un bitkisel ekstraktını kapsüllemek için her iki yöntemi (emilim ve klasik direkt ekstrüzyon) karşılaştırmıştır. Yazarlar, absorpsiyon yönteminin doğrudan ekstrüzyon yöntemine göre 2-6 kat daha yüksek kapsülleme verimliliği sağladığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, daha düşük nem içeriğine sahip parçacıklar kapsülleme verimliliğini ve bitkisel ekstraktın emilimini arttırmıştır. Stojanovic ve ark. (2011), aljinat tanecikleri içinde kapsüllenmiş kekik ekstraktının, dış jelasyonla elde

edilen ve inülin (%79) veya süktroz (%75) ile doldurulmuş tanelere kıyasla emilim (%83) ile kapsüllenme etkinliğinde bir artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, daha önceki toplam fenol içeriğini diğer örneklerden daha düşük tutmuşlardır (Stojanovic ve ark., 2012).

1.4.1.4. Ters jelleşme/sferifikasyon veya ters çevrilmiş katılaşma

Hidrofilik bileşikler kapsüllemek için daha az yaygın olan bir diğer teknik ise ters jelasyon/sferifikasyon veya ters çevrilmiş katılaşmadır (Córdoba ve ark., 2013). Bu yöntemde, bir kalsiyum iyonu ihtiva eden aktif madde çözeltisi, parçacık kabuğunu oluşturmak için bir aljinat ya da başka bir hidrokolloid banyosuna damlatılır. Katı hidrojel kapsül oluşumu ile yüzeyden damlacık içine iyonik jelasyonun meydana geldiği geleneksel yöntemin aksine, ters sferifikasyon sıvı çekirdekli hidrojel kapsüller oluşur. Bu kalsiyum iyonlarının damlacık dış çevresine difüzyonunun ve damlacık ara yüzünde aljinat polimeri ile çapraz bağlanmanın bir sonucudur (Ben Messaoud ve ark., 2016a; Tsai ve ark., 2017a).

Turp yan ürünlerinin aktif bileşikler ile yüklenen kapsüller ,%60,8 ile %87,9 arasında değişen önemli kapsülleme etkinliği değerleri göstermiştir. Jelasyon süresinin 25 dakikaya kadar arttırılması kapsülleme verimliliğini arttırmıştır; bununla birlikte, jelleşme daha uzun olduğunda polifenollerin kayıpları başlamıştır ve verimlilik düşmüştür (Tsai ve ark., 2017a).

Kapsül kabuğunun geçirgenliği yüksek olduğundan, bazı yazarlar aktif bileşik salınımı modüle etmek için alternatifler üzerinde çalışmışlardır. Kalsiyum çözeltisi kullanılarak hidrojel küreciklerin posterior sertleşmesi, termal tedavi sırasında klorojenik asit salınımını ve simüle edilmiş gastrointestinal sıvıyı azaltmıştır. Kalsiyum çözeltisinin viskozitesini arttırmak ve kapsüllerin küresel şeklini sağlamak için kullanılan koyulaştırıcı madde tipi de hidrojel taneciklerinin salım özelliklerini etkileyebilir (Tsai ve ark., 2017b). Tsai ve ark. (2017a), kitosanın aljinat ile etkileşime girdiğini ve klorojenik asidin kontrollü salınımı arttırdığını doğrulamışlardır. Çalışmalarda bir reçine tabakası ile kaplanmış kapsüllerin, yabanmersini ve riboflavin vitamininden kaplamasız kapsüller ile karşılaştırıldığında daha yavaş bir antosiyanin salınımı gösterdiğini gözlemlenmiştir (Henning ve ark., 2012; Ben Messaoud ve ark., 2016b). Henning ve ark. (2012), kapsüllere kaplamanın uygulanması, biyoaktif bileşiklerin mide suyundan korunmasını artırabilir ve kapsüller bağırsağa ulaşana kadar membrandan difüzyonunu azaltabileceğini belirtmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kuşburnu meyvesi Tokat İlinde bulunan Özkaleli firmasından temin edildi. Kuşburnu meyvesi ve çekirdeği birbirlerinden ayıklandı. Fabrikada işlenmek amacıyla kuşburnu meyveleri 85 °C’de 30 dk ısıtılarak suyu alınan kuşburnu meyvesinin kalan posası atık ürün olarak kullanıldı. Alınan tüm örnekler analiz edilene kadar -20 °C’de muhafaza edildi.

2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan sodyum karbonat, metanol, asetonitril, glasiyel asetik asit, laktik asit, kolin klorür, maltoz, sükroz, gliserol, DPPH reaktifi, folin-ciocalteu çözeltisi, kalsiyum klorür, fenolik standartlar Sigma-Aldrich; etanol, sorbitol, L-askorbik asit, etilen glikol Carlo Erba’dan temin edildi.

2.2. Metot

2.2.1. Toplam kuru madde miktarı tayini

Kuşburnu örneklerinde toplam kuru madde miktarı nem analizörü (Radwag-MA-110R, Polonya) (Resim 2.1) ile belirlendi. Toplam kuru madde miktarı %KM olarak ifade edildi.



Resim 2.1. Infrared nem tayin cihazı (orijinal)

2.2.2. Toplam kül miktarı tayini

Porselen krozeler üzerinde organik madde ve nem kalmaması amacıyla 550 °C’de 4 saat tutulduktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilerek darası alındı. Darası alınmış porselen krozelere 2 g kuşburnu örneği tartıldı ve üzerine %95’lik etil alkol ilave edilerek kömürleşinceye kadar yakıldı. Daha sonra örnekler 550 °C’deki kül fırınına (Nüve Furnace, MF110, Türkiye) konularak beyazlaşınca kadar yakıldı. Toplam kül miktarı %Kül olarak ifade edildi.

2.2.3. pH tayini

Kuşburnu örneklerin her birinden 5’er g tartılarak üzerine 20 mL ultra saf su ilave edildi. Örnekler ultra turrax (IKA, T18, Almanya) yardımıyla homojen hale getirildikten sonra pH’ları oda sıcaklığında pH metre (Termo Scientific, Orion3Star, Singapur) ile ölçüldü.

2.2.4. Su aktivitesi tayini

Kuşburnu örnekleri su aktivitesi ölçüm kabına konuldu. Daha sonra oda sıcaklığında su aktivitesi tayin cihazı (Novasina, Labmaster, İsviçre) ölçüm yapıldı (Resim 2.2).



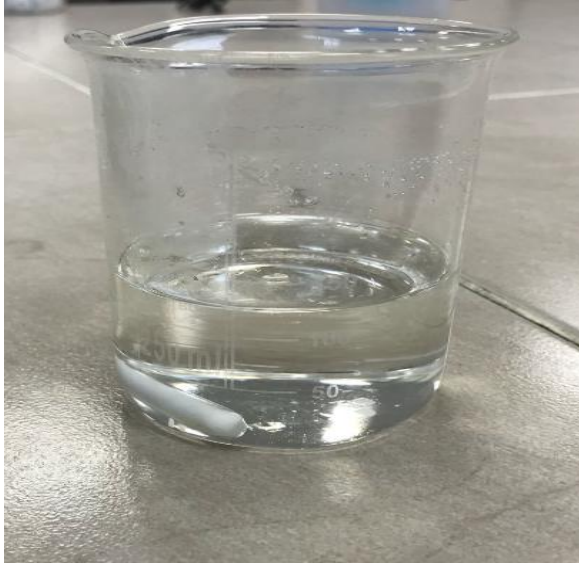
Resim 2.2. Su aktivitesi tayin cihazı (orijinal)

2.2.5. Renk tayini

Örneklerin renk analizleri oda sıcaklığında renk ölçüm cihazı (Konica, Minolta CR-400, Japonya) ile Hunter (L^* , a^* , b^*) renk ölçüm sistemine göre yapıldı.

2.2.6. Doğal derin ötektik çözücülerin hazırlanması

Doğal derin ötektik çözücülerin hazırlanması için kullanılan sorbitol, etilen glikol, glukoz, kolin klorür ve laktik asidin suyu önce etüvde (Wisd, Wiseven-Won-155, Almanya) suyu uzaklaştırıldı. Daha sonra 1:1 (mol/mol) oranında Tablo 2.1’de belirtildiği şekilde beherlere konularak (su hariç) karıştırıldı. Daha sonra karışım ultrasonik su banyosunda (Lab-Companion UC10, Güney Kore) 80 °C’de berrak bir sıvı meydana gelene kadar bekletildi. Elde edilen karışımlara 3 mol saf su ilave edilerek Tablo 2.1’deki DDÖÇ’ler hazırlandı.



Resim 2.3. Laktik asit-sorbitol-su (1:1:3) doğal derin ötektik çözeltisi (orijinal)

Tablo 2.1. Hazırlanan DDÖÇ’ler ve oranları

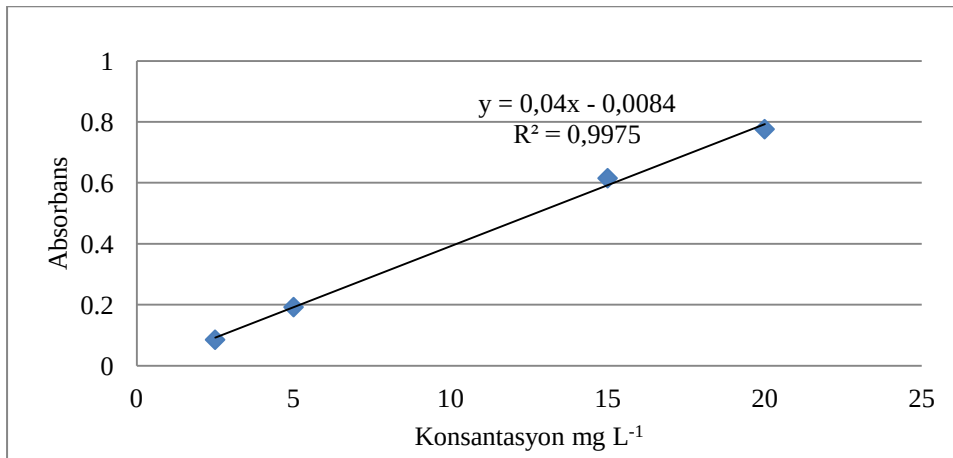
DDÖÇ Çeşidi	Karışım oranı (mol:mol:mol)
Glukoz-laktik asit-su	1:1:3
Sorbitol- laktik asit-su	1:1:3
Sorbitol- etilen glikol-su	1:1:3
Kolin Klorür- etilen glikol-su	1:1:3



Resim 2.4. Ultrasonik su banyosu (orijinal)

2.2.7. DPPH serbest radikal giderme kapasitesi

Kuşburnu örneklerinin DPPH serbest radikal giderme kapasitesi (SRGK) tayini Mercan ve ark. (2018), metodu modifiye edilerek yapıldı. Kuşburnu meyve, çekirdek ve atık örneklerinden 5 g alınarak 20 mL Tablo 2.1’de verilen DDÖÇ’ler ve metanol ile karıştırıldı. Karıştırılan örnekler 30 dk boyunca çalkamalı su banyosunda bekletildi. Daha sonra örnekler soğutmalı santrifüjde 10 dk 5000 rpm’de santrifüjlendi. Daha sonra elde edilen filtrattan 1 mL alındı ve 2 mL DPPH çözeltisi eklendi. Karışım 30 dk karanlık ortamda tutulduktan sonra absorbansları UV-GB spektrometresinde 517 nm’de çözücüye karşı belirlendi. Sonuçlar askorbik asit eşdeğeri olarak hesaplandı.

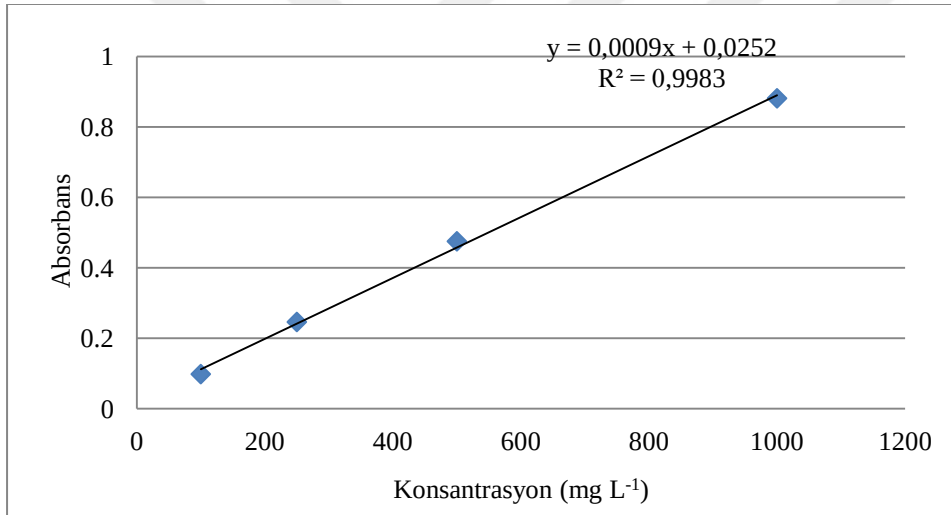


Şekil 2.1. Askorbik asit standart eğrisi

2.2.8. Toplam fenolik madde miktarı tayini

Kuşburnu örneklerindeki toplam fenolik madde miktarı, Yıldırım ve ark. (2019), metodunda modifikasyonlar yapılarak folin-ciocalteu reaktifi ile belirlendi.

Hammaddelerin SRGK analizi için hazırlanan ekstraktlarından 100 mL'lik erlenlere 1000 µL alındı ve üzerine 22 mL ultra saf su ilave edildi. Daha sonra erlenlere 0,5 mL folin-ciocalteu reaktifi ve 3 dk beklemenin ardından da %3'lük Na₂CO₃ çözeltisinden 1,5 mL eklendi. Karışım 2 saat boyunca karanlık ortamdan oda sıcaklığında çalkalanarak bekletildi. Daha sonra örneklerin absorbansı UV-GB spektrometre 720 nm'de ultra saf suya karşı ölçüldü. Kontrol numune yerine ultra saf su kullanılarak hazırlandı. Standart olarak gallik asit kullanıldı ve sonuçlar gallik asit eşdeğerliği olarak hesaplandı.



Şekil 2.2. Gallik asit standart eğrisi



Resim 2.5. UV-GB Spektrometresi (orijinal)

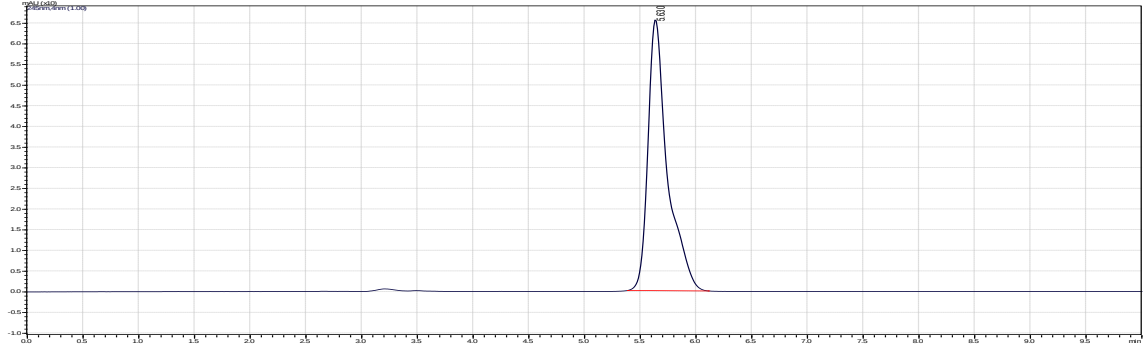
2.2.9. C vitamini miktarı tayini

Kuşburnu meyvesi, çekirdeği ve atık ekstraktlarından 1 mL tüplere alındı. Daha sonra her tüpün içine 1 mL 0,5 M HClO_4 eklenerek karıştırıldı. Daha sonra 4 mL ultra saf su örneklerle ilave edilip 5000 rpm’de 15 dk santrifüjlendi. Partiküllerinden ayrılmış saf kısım 0,45 μm ’lik enjeksiyon filtresinden geçirilerek HPLC cihazı ile C vitamini tayin edildi. 10-250 ppm aralığındaki C vitamini standartları kullanılarak kalibrasyon standart eğrisi oluşturuldu ve örneklerdeki C vitamini tayini için kullanıldı.

HPLC cihazı (Shimadzu, Japonya), degazör (DGU-20 A5 Promience), pompa (LC-20 AT Promience), dedektör (SPD-M10AVP DAD), otomatik örnekleyici (SIL-10AXL) ve kolon fırınından (CTO-10AS VP) oluşmaktadır.

Tablo 2.2. C vitamini tayininde kullanılan HPLC cihaz koşulları

Enjeksiyon hacmi	10 μL
Kolon	Brisa (250×4,6 mm 5 μm)
Kolon sıcaklığı	25 $^{\circ}\text{C}$
Mobil faz	3,7 mM KH_2PO_4 , (pH:4’e ayarlanmış)(H_3PO_4 ile)
Akış hızı	1 mL dk^{-1}
Dalga boyu	245 nm



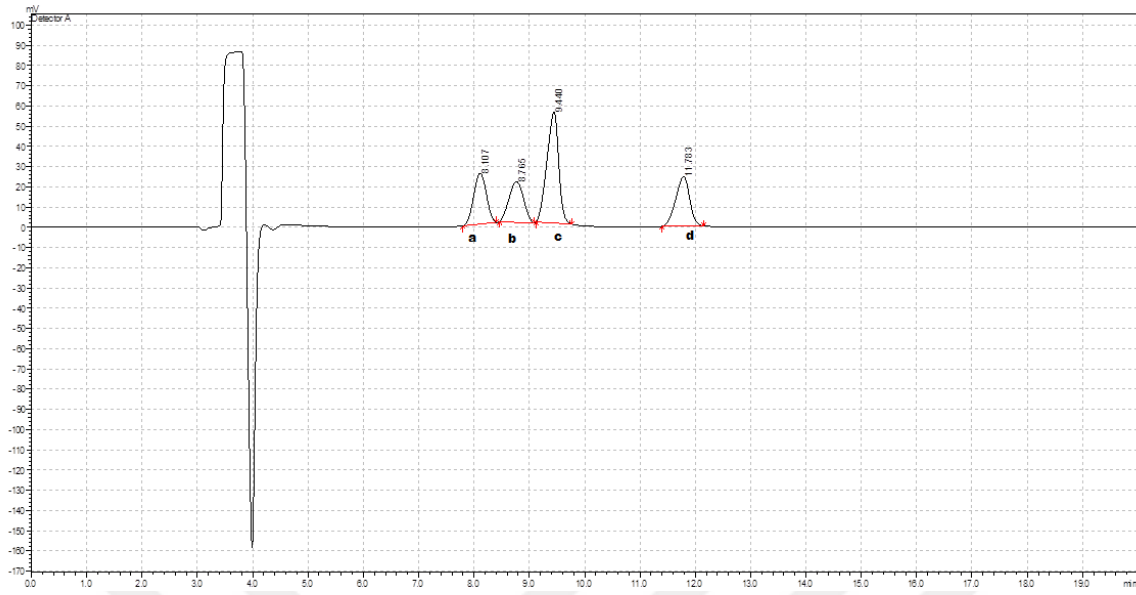
Şekil 2.3. 245 nm’de C vitamini standart kromatogramı (250 ppm)

2.2.10. Şeker kompozisyonu tayini

Şeker kompozisyonu tayini için örneklerden 5'er g tartılıp üzerine 45'er mL saf su eklendi. 15 dakika 5000 rpm’de santrifüj edildikten sonra 0,45 µm’lik filtrelerden geçirildi. HPLC’de analiz edildi. Mobil faz olarak asetonitril-su (60:40 v/v), 4,6×250 mm; 5µm amin fazlı (GL Sciences), kolon sıcaklığı 30°C, akış hızı da 1mL dk⁻¹ olarak ayarlandı. Kalibrasyon doğrularını oluşturmak için glukoz, fruktoz, sorbitol ve sükroz şekerler standartlarının %1, %3, %9 ve %15’lik çözeltileri hazırlanıp analiz edildi ve kalibrasyon doğruları oluşturuldu.



Resim 2.6. Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı (orijinal)



Şekil 2.4. Şeker standartlarının kromatogramları (a: %3 fruktoz, b: %3 glukoz, c: %3 sükröz, d: %3 sorbitol)

2.2.11. Fenolik bileşiklerin kompozisyonu tayini

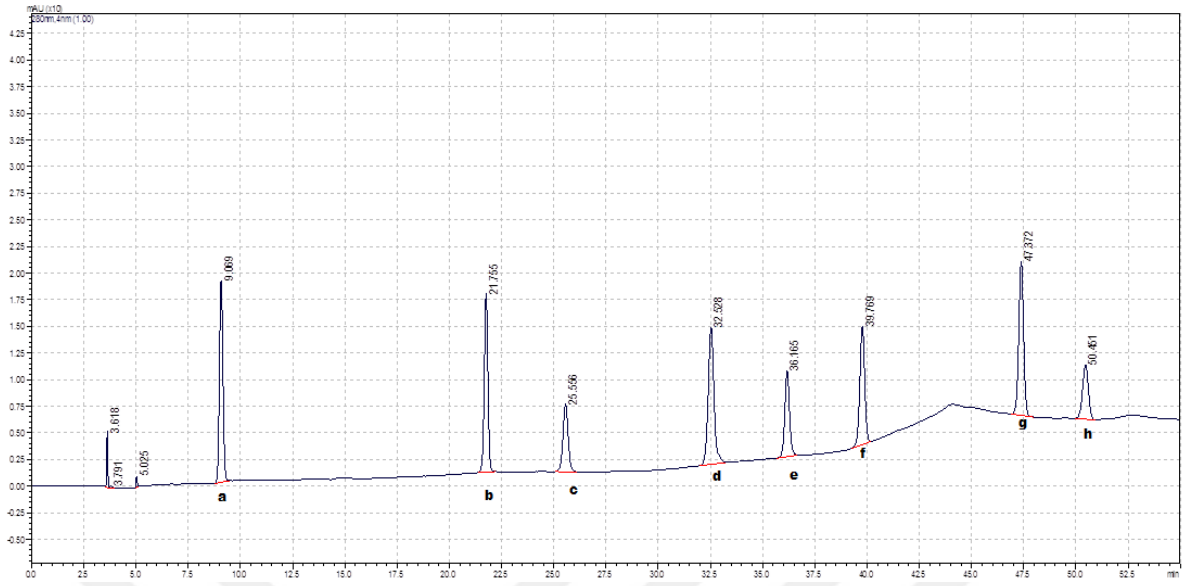
DPPH serbest radikal giderme kapasitesi için hazırlanan ekstraktlardan 2 mL alınarak 0,45 µm'lik filtreler ile süzüldü ve HPLC cihazına enjekte edildi.

Koşullar ise aşağıda sıralandı;

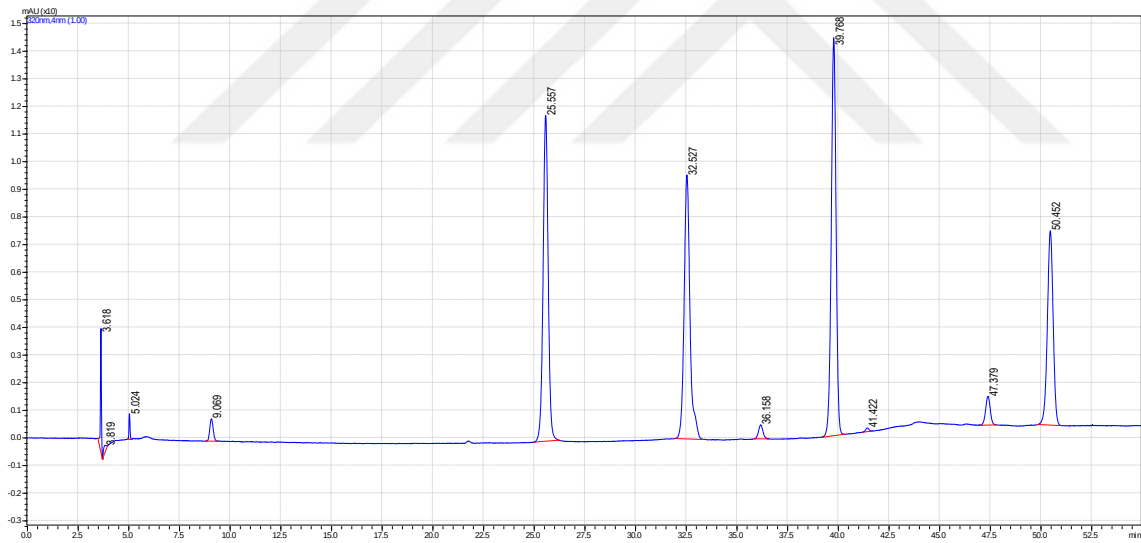
- Kolon: C18 kolon (4,6x250 mm; 5µm) (Supelco Ascentis)
- Çözücü A: Metanol Çözücü B: %2'lik Asetik asit glasiyel

Tablo 2.3. Fenolik kompozisyonu için HPLC cihaz programı

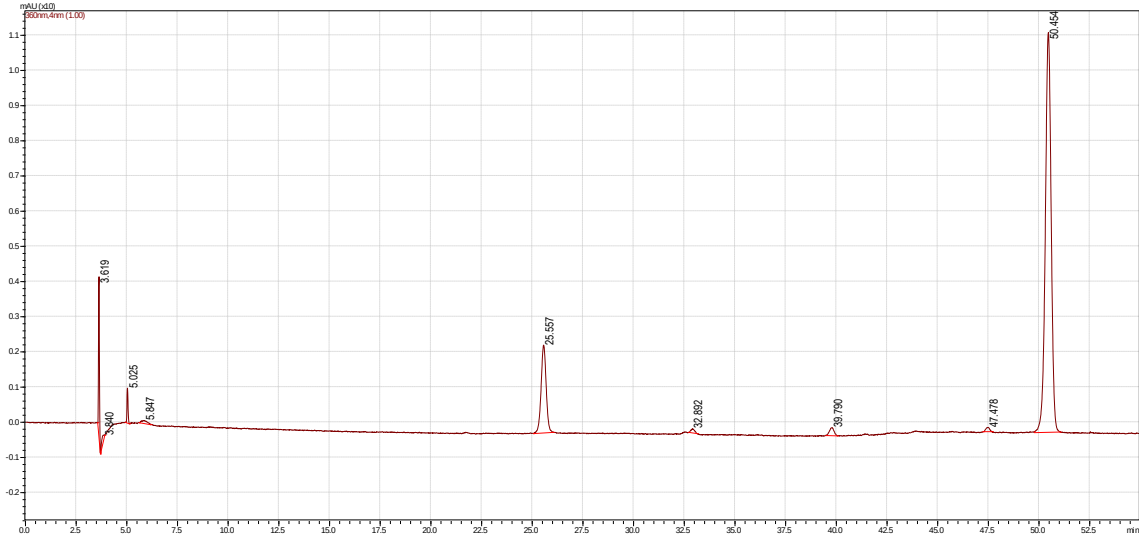
Süre (dk)	A Konsantrasyonu (%)	B Konsantrasyonu (%)
0	0	100
3	5	95
8	20	80
25	20	80
30	25	75
35	30	70
40	40	60
55	Stop	



Şekil 2.5. 280 nm'de fenolik madde standart kromatogramları (a:gallik asit, b: kateşin, c: klorojenik asit, d:vanilin, e:gallokateşin galat, f: kumarik asit, g: protokateşik asit, h: rutin)



Şekil 2.6. 320 nm'de fenolik madde standart kromatogramları



Şekil 2.7. 360 nm'de fenolik madde standart kromatogramları

2.2.12. İstatistiksel analizler

Çalışmada tüm analizler üç tekrarlı olarak yapıldı. Gruplar arasındaki istatistiksel farkların incelenmesinde tek yönlü manova varyans analizi uygulandı. Farklılıkların hangi gruplar arasından olduğunu tespit etmek için Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanıldı. Sonuçlar SPSS 24.0 paket programı kullanılarak istatistiksel olarak analiz edildi.

2.3. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Ekstraksiyonunun Optimizasyonu

2.3.1. Yüzey yanıt metodu

Optimizasyon, bağımlı parametreler ve hedefleri arasındaki etkileşimi dikkate alan bir süreçtir. Bu çalışmada, süreçleri optimize etmek ve etkileşimlerin varlığında bile çeşitli faktörlerin göreceli önemini değerlendirmek için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir kombinasyonu kullanarak ekstraksiyon sistemini optimize etmek için yanıt yüzey metodu (YYM) kullanıldı. YYM, regresyon ve optimizasyon yoluyla tasarım ve deneysel yanıt yüzey modellemesini içerir. Amaç, sürecin optimum çalışma koşullarını veya çalışma özelliklerini karşılayan bir bölgeyi belirlemektir (Myers ve ark., 2004). Bu çalışmada, kuşburnu ürünlerinden biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunu ve bu ekstraktların mikrokapsülasyonunu optimize etmek için YYM kullanıldı.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (2.1)$$

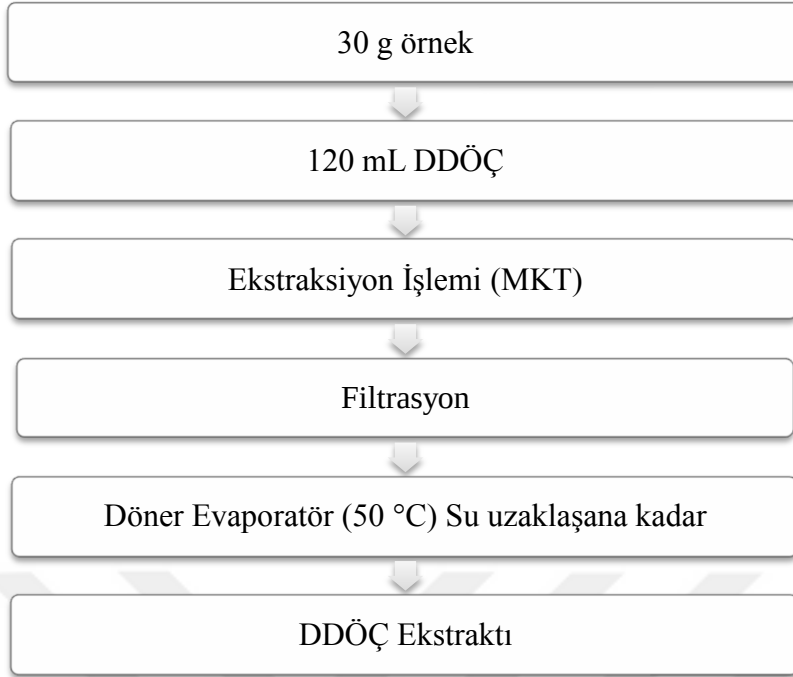
Bu çalışmada, üç bağımsız parametre ile bir merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanıldı. Toplam deney sayısı $30=2k+2^k+6$ (k parametre sayısını temsil eder). Saf hatayı ölçmek için merkez noktalarda altı tekrar ile yirmi deney gerçekleştirildi. MKT’de test edilen faktörlerin önem seviyeleri Tablo 2.4’de gösterildi. Optimizasyon parametrelerinin kullanımı, biyoaktif maddelerin DDÖÇ ile ekstraksiyonu ve bu ekstraktların mikroenkapsülasyonu YYM kullanılarak tahmin edildi. Optimizasyon sistemi, kuşburnu ürünlerinin DDÖÇ ekstraksiyonu Tablo 2.4’de gösterilen yanıt, ekstraktların mikroenkapsülasyonu ise Tablo 2.5’te gösterilen yanıt analiz ederek tahmin edildi.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2.2)$$

Yanıt, kuadratik modellerde faktörleri seçmek için kullanılabilir. Bu model, Y'nin yanıt, β_0 sabit faktör, X_i (i =1–3) değişkenler, β_i doğrusal, β_{ii} ikinci dereceden ve β_{ij} (i ve j = 1–3) ikinci olduğunda sıralı etkileşim faktörleridir. Tüm veriler Design-Expert 10.0.5 ile analiz edildi ve bağımsız parametreler ile fenolik madde ekstraksiyonu arasındaki etkileşimi karakterize etmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. Bu modelin standart uyumu, R^2 'yi sabitleme faktörü ile ifade edildi ve F testi, bu indeksin istatistiksel önemini analiz etti (Yonten ve ark., 2016; Kaplan Ince ve ark., 2017).

2.3.2. Kuşburnu örneklerinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonun optimizasyonu için yanıt yüzey metodu deneysel tasarımın oluşturulması

Kuşburnu örnekleri ayıklandı, temizlendi ve dondurularak kurutuldu. Kurutulan örnekler öğütüldü. Ekstraksiyon için çözücü olarak laktik asit:sorbitol:su (1:1:3) DDÖÇ seçildi. 30 g örnek tartıldı üzerine 90 mL DDÖÇ’lerden ilave edildi. Şekil 2.8’de gösterilen deney tasarımına göre belirlenen koşullarda ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda katı kısım süzüldü. Süzüntü döner evaporatörde 50 °C’de buharlaştırılarak analiz edilinceye -20 °C’de muhafaza edildi.



Şekil 2.8. Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyon basamakları



Resim 2.7. Ultrason probu (orijinal)

Tablo 2.4. Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonunda kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Değişken kodları	Seviyeler				
		- α	-1	0	+1	+ α
Ekstraksiyon sıcaklığı (°C)	X ₁	20	30	40	50	60
Ekstraksiyon süresi (dk)	X ₂	2	6	10	14	18
Ultrason gücü	X ₃	15	30	45	60	75

2.3.3. Kuşburnu ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı analizi

Ekstraktlardan 500 μ L alınıp 100 mL'lik erlenlere alındı. Daha sonra üzerine 22.5 mL ultra saf su ilave edildi. Sonra erlenlere sırasıyla 0,5 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 3 dk sonra da %3'lik Na₂CO₃ çözeltisinden 1,5 mL ilave edildi. Böylece son hacim 25 mL'ye tamamlandı. Elde edilen karışım iki saat oda sıcaklığında çalkalandı daha sonra örneklerin absorban değerleri UV-GB spektrometrede 720 nm'de ultra saf suya karşı ölçüldü. Kontrol örnek yerine çözücü kullanılarak hazırlandı. Sonuçlar gallik asit eşdeğerliği şeklinde ifade edildi (Yıldırım ve ark., 2019).

2.3.4. Kuşburnu ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderme kapasitesi tayini

Kuşburnu örneklerinin antioksidan kapasiteleri Mercan ve ark. (2018), göre modifiye edilerek yapıldı. 1 mL ekstrakt alındı üzerine 2 mL DPPH çözeltisi eklendi. Karışım karanlık ortamda 30 dk tutulduktan sonra UV-GB spektrometresinde 517 nm'de metanola karşı absorbansı alındı. Sonuçlar askorbik asit eşdeğerliği olarak verildi.

2.3.5. Kuşburnu ekstraktlarının C vitamini tayini

Ekstraktlardan 1 mL tüplere alındı. Daha sonra her tüp içine 1 mL 0,5 M HClO₄ eklenerek çalkalandı. Çalkalanan numunelere 4 mL ultra saf su eklenerek tekrar karıştırıldı ve 15 dk 5000 rpm'de santrifüjlendi. Partiküllerinden ayrılmış saf kısım 0,45 μ m'lik enjeksiyon filtresinden geçirilerek HPLC cihazı ile C vitamini tayin edildi.

2.3.6. Kuşburnu ekstraktlarının verim tayini

Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimi aşağıdaki formüle göre belirlendi.

$$\text{Verim} = ((A_1 - A_{\text{DDÖÇ}}) - A_2) \times 100 \quad (2.3)$$

A_1 : ekstraktın sudan uzaklaştırıldığındaki ağırlığı

A_2 : Kurutulmuş örneğin ilk ağırlığı

$A_{\text{DDÖÇ}}$: DDÖÇ ağırlığı

2.4. Mikroenkapsülasyonun Optimizasyonu İçin Merkezi Kompozit Tasarımın Oluşturulması

Mikroenkapsülasyon işleminde “İyonik Jelasyon Yöntemi” (damlatma yöntemi) kullanıldı. Aljinat çözeltisi; son çözeltideki aljinat oranı deney tasarımında belirtilen konsantrasyonlarda toz sodyum aljinat saf suda çözündürülerek elde edildi. Daha 1 N sitrik asit çözeltisi ile elde edilen aljinat çözeltisi tamamen çözündükten sonra pH'ı 4,5 olarak ayarlandı. Çözelti hazırlanma sırasında oluşan kabarcıkların yok edilmesi için aljinat çözeltisi 24 saat buzdolabı koşullarında dinlendirildi.

Jelleşme ortamı son hacimde deney tasarımında belirtildiği oranda kalsiyum klorür olacak şekilde hazırlandı. Jelleşme çözeltisinin asitliği 1N sodyum hidroksit kullanılarak pH 4,5'e ayarlandı.

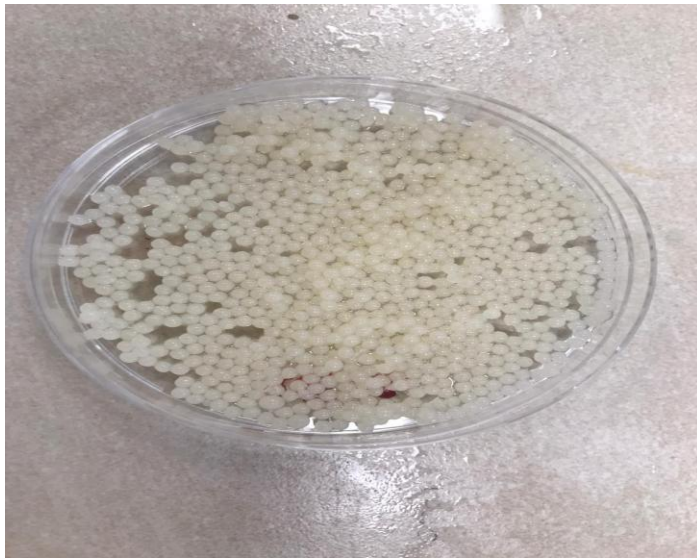
Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarından deney tasarımında belirtilen oranlarda alınarak sodyum aljinat çözeltisine ilave edildi. Elde edilen karışım 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Polifenol ekstraktlı aljinatlı karışım bir şırınga yardımıyla alınarak deney tasarımında belirtilmiş olan oranlardaki CaCl_2 çözeltisine damlatıldı. Jelleşme ortamında belirli süre bekletilerek sertleştirilen mikroenkapsüller ultra saf su ile yıkanıp 25 °C'de suyunun uzaklaşması için bırakıldı.

Tablo 2.5. Kuşburnu örneklerinin mikroenkapsülasyonunun DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının optimizasyonunda kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Değişken kodları	Seviyeler				
		- α	-1	0	+1	+ α
Sodyum aljinat oranı	X ₁	1	1,5	2	2,5	3
CaCl ₂ oranı	X ₂	1	1,5	2	2,5	3
Örnek miktarı	X ₃	4	7	10	13	16

2.4.1. Mikroenkapsüllerin çözündürülmesi

Mikroenkapsüle edilebilen ve edilemeyen kuşburnu ekstraktlarının saptanabilmesi için analizler hem kapsüller parçalanmadan hem de parçalandıktan sonra yapıldı. Kapsüller parçalanmadan mikroenkapsüle edilemeyen kuşburnu örnekleri analiz edilebilmesi için örnekler 1:15 (v/v) oranında %50 etanol çözeltisinde çözündürüldü. Kapsüllenen ekstraktların belirlenmesi amacıyla kapsüller ultra turrax ile parçalandı. Bu amaçla kapsüller 1:15 oranında asetik asit:su:etanol (2:50:48) (v/v/v) çözeltisinde çözündürülerek parçalandı.



Resim 2.8. Suyu uzaklaştırılmamış mikroenkapsüller (orijinal)

2.4.2. Mikroenkapsüllerin toplam fenolik madde miktarı

Mikroenkapsüllerin toplam fenolik madde miktarı Mercan ve ark. (2018), modifiye edilerek tespit edildi. 1:15 oranında seyreltilmiş 500 µL örnek çözeltisine 2,5 mL ultra saf su eklendikten sonra 500 µL Folin-Ciocalteu reaktifi ilave edildi. 3 dakika 25 °C’de bekledikten sonra 1000 µL sodyum karbonat (%3) çözeltisi eklendi. Örnekler vorteksle karıştırılıp karanlıkta oda sıcaklığında 2 saat bırakıldıktan sonra UV-GB spektrometre ile 720 nm’de absorbansları ölçüldü. Toplam fenolik madde miktarı mg GAE 100 g⁻¹ KM eşdeğerliği olarak verildi.

2.4.3. Mikroenkapsüllerin DPPH serbest radikal giderme kapasitesinin belirlenmesi

Kuşburnu mikroenkapsüllerinin SRGK’ları Mercan ve ark. (2018), metodu modifiye edilerek yapıldı. Mikroenkapsüller 1:15 oranında seyreltilen 500 µL örnek çözeltisinden alınarak üzerine 2 mL DPPH çözeltisi ilave edildi. Karışım 30 dk karanlık ortamda tutulduktan sonra UV-GB spektrometrede 517 nm’de metanola karşı okundu. Sonuçlar askorbik asit eşdeğerliği olarak verildi.



Resim 2.9. Oda sıcaklığında suyu uzaklaştırılmış mikroenkapsüller (orijinal)

2.4.4. Mikroenkapsülasyon veriminin hesaplanması

Mikroenkapsülasyon verimi toplam fenolik madde miktarı tayini sonuçlarına göre hesaplandı. YYM desenine göre belirlenen 20 farklı koşulda iyonik jelasyon metoduyla elde edilen mikroenkapsüle edilmiş kuşburnu örnekleri ekstraktlarının (EKÖ) ve mikroenkapsüle edilmeyen ekstraktların (NKÖ) toplam fenolik miktarı gallik asit kalibrasyonu kullanılarak hesaplandı. Mikroenkapsülasyon verimi aşağıdaki eşitliğe göre belirlendi (Cilek ve ark., 2012).

$$\text{Enkapsülasyon Verimi} = \frac{\text{EKÖ} - \text{NKÖ}}{\text{EKÖ}} \times 100 \quad (2.4)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kuşburnu Örneklerinin Fiziksel Analiz Sonuçları

3.1.1. Toplam kuru madde miktarı

Toplam kuru madde; suyun çeşitli yöntemler ile numuneden uzaklaştırılmasından sonra elde kalan kısımdır. Suda çözünmeyen ve çözünen kısımlardan meydana gelir. Suda çözünmeyen maddeler nişasta, selüloz gibi polisakkaritlerdir (Liu ve ark., 2016). Gıdalarda toplam kuru madde tayinin yapılmasının sebepleri; gıdanın standartlara uygunluğunun belirlenmesi, gıdanın ekonomik değerinin tespit edilmesi, gıdanın dayanıklılığının ve/veya raf ömrünün tespit edilmesi ve son olarak da gıdanın duysal kalite niteliklerinin tespit edilmesi gibi nedenlerdendir. Şeker içeriği bakımından zengin ürünler 70 °C'den fazla sıcaklıkta kurutulmamalıdır. Vakumlu kurutucular ya da infra-red kurutucular tercih edilmelidir. Bu çalışmada infra-red kurutucudan yararlanıldı. Fruktoz gibi şekerler 70 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda yapısal olarak parçalanmaktadırlar. Şekerlerin yapısal olarak parçalanmış olması suyun çıkışını engellemektedir (Dulf ve ark., 2016). Kuşburnu örneklerinin toplam kuru madde analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Bu çalışmada en yüksek kuru madde miktarı işlenmiş atığın sahip olduğu tespit edildi. Kuşburnu meyvesinin ise en düşük kuru madde miktarına sahip olduğu belirlendi. Kuşburnu meyvesinin kuru madde değeri Yamankaradeniz (1983), Şen ve Güneş (1996), Türkben ve ark. (1999), Demir ve Özcan (2001), Ugula ve ark. (2003), tarafından bildirilen sonuçlarla uyumludur. Hammadde ve pulptaki kuru madde farklılığı kuşburnunun türüne, yetiştiği toprağa, iklime ve olgunluk derecesi gibi birçok farklı koşula bağlıdır. Olgun kuşburnu meyvelerinde yaklaşık olarak %35-45 oranında çekirdek bulunmaktadır (Cemeroğlu, 1982). İlyasoğlu 2014 yılında yaptığı çalışmada kuşburnu çekirdeğinde %10,30 nem belirlemişken yapılan çalışmada daha yüksek oranda tespit edildi. Kuşburnu atığından elde edilen nem örneklerinin değeri İlyasoğlu (2014) çalışmasına daha yakındır ancak elde edilen ürünler farklı fabrikalardan temin edildiği için bu farkın saklama koşullarından olabileceği düşünülmektedir.

3.1.2. Toplam kül miktarı

Gıdaların yüksek sıcaklıkta yanmasından sonra geriye kalan anorganik materyallere kül adı verilir. Hayvan, bitki ve insanların hayatlarını sürdürebilmesi için inorganik mineral maddelere ihtiyaçları vardır. Mineral maddeler asit-baz ve elektrolit dengesinin insan vücudunda sağlanmasında önemli bir yere sahiptirler. Ayrıca metabolik etkinliklerin devamı için de önemlidirler. Kuşburnu örneklerinin toplam kül miktarı analiz sonuçları Tablo 3.1’de sunuldu. Yapılan analiz sonuçlarında kuşburnu örneklerinde kül miktarı en yüksek kuşburnu atığında bulunmuşken en düşük kül miktarı kuşburnu meyvesinde tespit edildi. Tüm örneklerin kül miktarları arasındaki fark ise istatistiksel olarak anlamlı bulundu ($p<0,05$). Kuşburnu meyvesinin kül miktarı çeşit, yer ve toprak durumuna göre değişmektedir. Demir ve Özcan 2001 yılında yaptıkları çalışmada Hadim bölgesinden topladıkları kuşburnu örneklerde kül miktarını kuru maddede %7,35 olarak tespit etmişlerken Kastamonu bölgesindeki örneklerde ise %6,48 olarak bulmuştur. İlyasoğlu (2014) yaptığı çalışmada kuşburnu çekirdeklerinde meyveye göre daha düşük kül bulunduğunu belirtmiştir. Çalışmamız literatürdeki çalışmalar ile paralellik göstermiştir. İşlenmiş atıkta da örneğin alındığı fabrika şartlarının nem miktarı gibi kül miktarını da etkilediği düşünülmektedir.

3.1.3. pH tayini

Kuşburnu örneklerinin pH sonuçları Tablo 3.1’de sunulmuştur. Bu çalışmada pH analiz sonuçlarına bakıldığında ise en yüksek pH kuşburnu çekirdeğinde bulunmasına rağmen kuşburnu meyvesi ile arasındaki fark istatistiksel olarak anlamsız bulundu. En düşük pH değeri ise atıkta elde edildi ve aralarındaki fark istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edildi ($p<0,05$).

Dil üzerinde algılanan ekşilik dissosiyasyon olmuş H^+ iyonları konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır ve bu da pH ile ifade edilmektedir (Roberfroid, 2000). Kuşburnu meyvesinde pH 4,53 olarak belirlendi. Yapılan çalışmalarda Şen ve Güneş (1996) 2,98-4,26 arasında, Türkben ve ark. (1996) 3,30-4,08 arasında, Bayram ve Aslan (1996) 4,22-4,40, Didin ve ark (1996) 4,05-4,30, Aksu ve ark. (1997) 3,28-3,42, Demir ve Özcan (2001) 4,34-5,12, Adıgüzel (2006) 3,79, Altan (2014) 3,79 olarak rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmalardan da anlaşıldığı gibi kuşburnu meyvesinin pH değeri oldukça değişkenlik göstermektedir. Bizim çalışmamız da genel olarak çalışmaların çoğundan yüksek

bulunmasına rağmen bazı çalışmalarla paralellik göstermiştir. Kuşburnu çekirdeğinde pH meyvesine göre daha yüksek bulundu. Buna benzer çalışma yoktur. Kuşburnu meyvesinden yüksek olmasının sebebinin ise meyve asitlerinin meyvenin et kısmında bulunduğu için olduğu düşünülmektedir. İşlenmiş atığın ise pH'sı ise daha düşük bulundu bunun sebebi ise atığın fabrika şartlarında depolama koşullarından olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.1. Kuşburnu örneklerin fiziksel analiz sonuçları

	pH	aw	L*	a*	b*	%KM	%Kül
Kuşburnu meyvesi	4,53±0,15 ^a	0,914±0,01 ^a	34,07±0,05 ^c	38,11±0,74 ^a	18,18±0,34 ^c	37,78±0,13 ^c	2,005±0,007 ^c
Kuşburnu çekirdeği	4,65±0,02 ^a	0,887±0,01 ^b	43,05±0,53 ^b	9,13±0,40 ^b	27,17±0,24 ^a	43,71±0,14 ^b	2,353±0,011 ^b
İşlenmiş atık	4,15±0,01 ^b	0,399±0,01 ^c	47,04±1,11 ^a	6,85±0,35 ^c	23,39±0,16 ^b	62,9±0,20 ^a	3,443±0,053 ^a

*Her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

3.1.4. Su aktivitesi

Kuşburnu örneklerinin su aktivitesi sonuçları Tablo 3.1’de verildi. Nem miktarına kıyasla su aktivitesi gıdaların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik olarak değişmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu yüzden gıdaların depolanması ve işlenmesinde önemli bir role sahiptir.

Yapılan çalışmada ise en yüksek su aktivitesine sahip örnek kuşburnu meyvesinde tespit edilmişken onu kuşburnu çekirdeği takip etti. Kuşburnu atığının ise en düşük su aktivitesine sahip olduğu belirlenmiş olup tüm farkların istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edildi. Su aktivitesi (a_w) gıdalardaki su miktarına nispeten gıdaların fiziksel, kimyasal ve biyolojik nitelikleri bakımından çok daha önemlidir. Su (nem) miktarı tek başına kimyasal ve mikrobiyal faaliyetlerde kullanılması için yeterli değildir, gıda içerisindeki toplam nem miktarı hakkında fikir verir. Su aktivitesi aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncının ürün içerisindeki suyun buhar basıncına oranını tanımlamaktadır. Diğer bir ifade ediş şekliyle numunedeki nem değerinin havanın bağıl nemi ile dengeye geldiği noktadır. Bu noktada hava ile gıda arasında nem alış veriş gerçekleşmemektedir (Fontana, 2000). Çalışmamızda su aktivitesi ile kuru madde miktarı birbirleri ile uyumlu olduğu tespit edildi.

3.1.5. Şeker kompozisyonu sonuçları

Kuşburnu örneklerinin şeker kompozisyonu sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir. En yüksek şeker miktarı tüm şeker türlerinde kuşburnu meyvesinde bulundu. Fruktoz, sükroz ve sorbitolde fark istatistiksel olarak anlamlı iken glukozda ise istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi. En düşük şeker miktarı ise fruktoz ve sorbitol şekerlerinde kuşburnu çekirdeğinde tespit edilmişken sükroz ve glukoz şekerlerinde ise işlenmiş atıkta olduğu belirlendi.

Tablo 3.2. Kuşburnu örneklerin şeker kompozisyonu analiz sonuçları (%)

Örnek	Fruktoz	Glukoz	Sükroz	Sorbitol
Kuşburnu meyvesi	8,35±0,16 ^a	0,59±0,01 ^a	1,76±0,03 ^a	1,24±0,04 ^a
Kuşburnu çekirdeği	5,18±0,2 ^b	0,59±0,02 ^a	1,26±0,04 ^b	0,80±0,05 ^b
İşlenmiş atık	5,66±0,16 ^b	0,50±0,03 ^b	1,23±0,02 ^b	0,86±0,06 ^b

* Her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

Yapılan çalışmalarda kuşburnu meyvelerinde fruktoz, glukoz ve sükroz miktarını sırasıyla Yörük ve ark. (2008) %18,44, %7,45, %5,61, Barros ve ark. (2011) %8,89, %7,46, %3,77 ve Özrenk ve ark. (2011) %7,96-14,76, %8,06-12,94 ve %0-0,88 arasında tespit ettiklerini rapor etmişlerdir.

Kuşburnu çekirdeğinde ise Barros ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada fruktoz, glukoz ve sükroz oranlarını sırasıyla %0,97, %0,92 ve %0,62 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda sükroz ve glukoz oranları benzer çıkarken fruktoz miktarı diğer çalışmalardan yüksek çıktı.

3.2. Fiziksel Analiz Sonuçları

3.2.1. Renk değerleri analiz sonuçları

Bu çalışmada numunelerin renk değerleri incelenirken CIE-Lab renk sistemi kullanıldı. L* parlaklık-koyuluk değeridir (açık–koyu), a* kırmızı ve yeşillik, b* sarı ve mavilik değerlerini verir (Üren, 1999). Kuşburnu meyvesi rengini antosiyaninler ve karatenoidlerden alır (Cemeroğlu, 1982). Birçok meyve mahsulünde, renk hem görünüm hem de meyve olgunluğunun belirlenmesi için önemli bir parametredir. CIE (L*, a*, b)

koordinatları olarak ölçülen renk ile farklı kalite özellikleri arasındaki ilişkiyi ele alan bir dizi çalışma yayınlanmıştır.

Kuşburnu örneklerinin renk değerleri analiz sonuçları Tablo 3.1’de sunuldu. Renk sonuçları L* (parlaklık), a*(kırmızılık-yeşillik) ve b* (sarılık- mavilik) olarak ölçüldü. En yüksek L* değeri işlenmiş atıkta belirlenmişken b* değeri çekirdek ve c* değeri kuşburnu meyvesinde belirlendi. b* değerinde ise tüm farklar istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edildi (p<0,05). Ugula ve arkadaşları (2005), kuşburnu meyvesinin olgunlaşma ile birlikte L* ve b* değerlerinin azaldığını belirtmişlerken a* değerinin ise arttığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada olgun kuşburnu meyvelerinin L* değerini 39,3-46,5 arasında olduğunu belirtmiştir. Altan (2014), yaptığı çalışmada kuşburnu meyvesinde yaptığı çalışmada L* değerini 25,38, a* değerini 24,25 ve b* değerini de 11,09 olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmada kuşburnu örneklerinde renk değerlerimiz daha yüksek tespit edilmiş olup bunun nedeni olarak da örneklerin farklı olgunlukta hasat edildiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3. Biyokimyasal Analiz Sonuçları

3.3.1. Toplam fenolik madde miktarı

Tablo 3.3. Toplam fenolik madde miktarına ekstraksiyon çözücülerinin etkisi (mg GAE 100 g⁻¹ KM)

Çözücü çeşidi	Kuşburnu meyvesi	Kuşburnu çekirdeği	İşlenmiş atık
Glukoz-laktik asit	298±4,5 ^{Bd}	234±4,75Cc	428±12,59Ac
Sorbitol- laktik asit	326±7,25 ^{Bd}	305±6,48Bb	438±8,44Ac
Sorbitol- etilen glikol	545±15,07 ^{Ab}	193±12,42Bd	500±19,14Ab
Kolin klorür- etilen glikol	374±5,15 ^{Bc}	311±3,14Cb	531±8,19Ab
Metanol	584±15,29 ^{Ba}	364±4,87Ca	868±7,26Aa

*Her satırda büyük harf, her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

Kuşburnu örneklerinin farklı doğal derin ötektik çözücülerle ekstrakte edilmiş ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı Tablo 3.3’de verilmiştir. Tüm kuşburnu örneklerinde çözücü türünün değişmesi TFM miktarını istatistiksel olarak önemli düzeyde değiştirdiği tespit edildi (p<0,05). Tüm kuşburnu örneklerinde en yüksek toplam fenolik madde miktarı metanol çözücüsüyle elde edildi. En düşük toplam fenolik madde miktarı ise kuşburnu meyvesinde glukoz-laktik asit, çekirdeğinde sorbitol-etilen glikol ve işlenmiş atıkta ise glukoz-laktik asit DDÖÇ ile belirlendi.

Literatürde kuşburnu meyvesinde bulunan TFM tespiti ile ilgili oldukça fazla çalışma vardır. Yapılan çalışmalarda kuşburnu meyvelerinde Gao ve ark. (2000); 76 mg GAE g⁻¹, Yi ve ark. (2007); 697,4-1220,1 mg GAE 100 mL⁻¹, Jablonska-Rys ve ark. (2009); 3217,28 mg GAE 100 g, Egea ve ark. (2010); 609,19 mg GAE 100 g⁻¹, Ghazghazi ve ark. (2010); 5,42-8,21 mg GAE mL⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Ercişli (2007), yılında yaptığı çalışmada 6 farklı kuşburnu çeşidinde TFM miktarını araştırmış ve 73-96 mg GAE g⁻¹ olarak tespit etmiştir. Dölek (2013), yılında yapmış olduğu çalışmada hasat zamanının kuşburnu meyvesinde TFM miktarını etkilediğini belirtirken, Wenzing ve ark. (2008), kuşburnu meyvesinde ve İlyasoğlu (2014) kuşburnu çekirdeğinde çözücü türünün TFM miktarının tespitinde toplam fenolik madde miktarını oldukça etkilediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada kuşburnu meyvesinin TFM miktarı çekirdeğine göre daha yüksek tespit edildi ve bu da literatür ile uyumlu olduğu gözlemlendi (Barros ve ark., 2011).

DDÖÇ ve DDÖÇ kullanılarak kuşburnu meyvesinin ekstrakt elde edilmesine yönelik çalışma literatürde rastlanmamıştır. Ancak Radosević ve ark. (2016b), üzüm kabuğunda, Dai ve ark. (2013 a); aspir bitkisinde ve pervana çiçeğinde, Bajkacz ve Adamek (2017); soya ürünlerinde, Bakirtzi ve ark. (2016), bazı tıbbi bitkilerde, de los Angeles Fernandez ve ark. (2018b); soğan, zeytin, domates ve armut yan ürünlerinde fenolik maddelerin ekstraksiyonunda DDÖÇ çözeltilerinden yararlanmışlardır. DDÖÇ'lerin özelliklerinden dolayı neredeyse sonsuz sayıda DDÖÇ üretmek mümkündür. Bu yüzden yapılan çalışmalarda DDÖÇ örneklerinin birbirine benzetilmesi zor olmaktadır. Wei ve ark. (2015b), pervane çiçeği yapraklarından 14 farklı DDÖÇ ile fenolik bileşik ekstrakte etmiş ve 15,45-30,63 mg g⁻¹ arasında sonuçlar bulmuştur. Yaptıkları çalışmada laktik asit-glukoz çözeltisinden 19,64 mg g⁻¹ ve laktik asit-sükroz çözeltisinden 20,55 mg g⁻¹ olduğunu belirtirken, %80'lik ve %60'lık etil alkol çözeltilerinden sırasıyla 30,88 mg g⁻¹ ve 28,31 mg g⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada da kuşburnu analizlerinde metanol ekstraksiyonları kullanıldığında daha yüksek oranlarda fenolik madde tespit edildi.

3.3.2. DPPH serbest radikal giderme kapasitesi

Kuşburnu örneklerinin farklı DDÖÇ'ler ile ekstrakte edilmiş ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri Tablo 3.4'te sunulmuştur. Tüm kuşburnu örneklerinde ekstraksiyon çözücüsünün değişmesi DPPH serbest radikal giderme kapasitesini istatistiksel olarak da önemli miktarda değiştirmiştir (p<0,05). Tüm kuşburnu örneklerinde en yüksek DPPH serbest

radikal giderme kapasitesi metanol çözeltisiyle elde edildi. En düşük giderme kapasitesi ise kuşburnu meyvesinde kolin klorür-etilen glikol, kuşburnu çekirdeğinde glukoz-laktik asit ve işlenmiş atıkta ise sorbitol-laktik asit DDÖÇ' inde belirlendi.

Kuşburnu meyvesi gerek içerdiği fenolik maddeler gerekse yüksek miktarlarda ihtiva ettiği C vitamininden dolayı yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu belirlendi. DPPH radikalini giderme aktivitesi ile ilgili yürütülen araştırmalarda; Fattahi ve ark. (2012); metanol ile ekstrakte edilmiş kuşburnu meyvelerinde %79,16-87,78, Orhan ve ark. (2012); Türkiye’de aktarlarda satılan kuşburnu meyvelerinden hazırlanan ekstraktlarda %62,6-93,4, Yolcu (2010); kuşburnunun pulpa işlenmesi sırasında örneklerin su ve metil alkol ekstraktlarında sırasıyla hammaddede %41,52-42,63, pulpta ise %32,37-26,64, Nadpal ve ark (2016); *Rosa canina* kuşburnu türünden hazırlanan su ve metanol ekstraktlarında sırasıyla 32,7 µg mg⁻¹ ve 21,7 µg mg⁻¹, Kasun (2017) 4,83-5,26 µmol AAE g⁻¹ yaş ağırlık olarak belirlenmiştir. Ayrıca Dölek (2013) yılında yapmış olduğu çalışmada hasat zamanının kuşburnu meyvesinde SRGK düzeyinin etkilediğini belirtirken, Wenzing ve ark. (2008), kuşburnu meyvesinde ve İlyasoğlu (2014) kuşburnu çekirdeğinde çözücü türünün de oldukça etkilediğini bildirmiştir. Yaptığımız çalışmada kuşburnu meyvesinin SRGK’nin çekirdeğe göre daha yüksek olduğu tespit edildi ve bu sonuçlar literatür ile de desteklendiği gözlemlendi.

Tablo 3.4. Farklı ekstraksiyon çözücülerinin DPPH serbest radikal giderme kapasitesine etkisi (µmol AAE 100 g⁻¹ KM)

Çözücü çeşidi	Kuşburnu meyvesi	Kuşburnu çekirdeği	İşlenmiş atık
Glukoz-laktik asit	2651 ±36,51 ^{Acđ}	1984±46,29Bc	2015±28,76Bc
Sorbitol- laktik asit	3405±28,53 ^{Ab}	2633±27,23Bb	1853±39,10Cd
Sorbitol- etilen glikol	2773 ±62,57 ^{Ac}	2043±30,95Bc	2035±5,71Bc
Kolin klorür- etilen glikol	2577 ±49,58 ^{Bđ}	2067±33,80Cc	2855±23,23Ab
Metanol	3983 ±50,80 ^{Aa}	3121±8,69Ba	3242±65,09Ca

*Her satırda büyük harf, her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

3.3.3. C vitamini miktarı

Kuşburnu örneklerinin farklı DDÖÇ’ler ile ekstrakte edilmiş ekstraktlarının C vitamini miktarı Tablo 3.5’de verildi. Tüm kuşburnu örneklerinde C vitamini miktarı istatistiksel olarak anlamlı düzeyde farklı olduğu tespit edildi (p<0,05). En yüksek C vitamini miktarı tüm kuşburnu örneklerinde de metanol çözücüsüyle belirlendi. Kuşburnu meyvesinde glukoz-laktik asit ekstraktı en düşük C vitamini kapasitesine sahip olmasında

rağmen sorbitol-laktik ekstraktı ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ($p>0,05$). Kuşburnu çekirdeğinde ise en düşük C vitamini miktarı glukoz-laktik asit ekstraktında bulunmuş olup ve bu değerin diğerlerinden farkı ise istatistiksel olarak önemlidir.

Kuşburnu örnekleri arasında ise tüm DDÖÇ türlerinde en yüksek C vitamini miktarı kuşburnu meyvesinde belirlendi. Kolin klorür- etilen glikol ekstraktının işlenmiş atıktaki C vitamini miktarı kuşburnu çekirdeğinde daha fazla olmasına rağmen istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Diğer tüm DDÖÇ ekstraktlarında kuşburnu çekirdeğinin C vitamini miktarı işlenmiş atığa göre daha fazla olmasına rağmen sadece sorbitol-laktik asit ve metanol ekstraktında farkın istatistiksel olarak önemli olduğu bulundu.

Tablo 3.5. Farklı ekstraksiyon çözücülerinin C vitamini miktarına etkisi ($\text{mg } 10 \text{ g}^{-1} \text{ KM}$)

Çözücü çeşidi	Kuşburnu meyvesi	Kuşburnu çekirdeği	İşlenmiş atık
Glukoz-laktik asit	283±5,87 ^{Ac}	116±7,12 ^{Bd}	105±2,79 ^{Bc}
Sorbitol- laktik asit	290±12,37 ^{Ac}	140±8,93 ^{Bc}	98±4,34 ^{Cc}
Sorbitol- etilen glikol	361±9,11 ^{Ab}	164±3,48 ^{Bb}	148±4,04 ^{Bb}
Kolin klorür- etilen glikol	336±7,51 ^{Ab}	145±6,35 ^{Bbc}	150±6,87 ^{Bb}
Metanol	409±10,12 ^{Aa}	212±7,33 ^{Ba}	182±7,31 ^{Ca}

*Her satırda büyük harf, her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir ($p<0,05$)

Demir ve Özcan (2001) yaptıkları çalışmada iki farklı yöreden kuşburnu örnekleri toplamış ve C vitamini miktarını $2361\text{-}2712 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ arasında bulmuştur (Demir ve Özcan 2001). Ercişli (2007) yaptığı çalışmada altı farklı kuşburnu örneğinde C vitamini miktarını $727\text{-}943 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ arasında tespit etmiştir (Ercişli 2007). Yapılan diğer çalışmalarda kuşburnu meyvesinde C vitamini miktarını; Yamankaradeniz (1983) $1971\text{-}3158 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$; Şen ve Güneş (1996) $106,08\text{-}1788 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$; Bayram ve Aslan (1996) $2122\text{-}2411 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$; Ugula ve ark (2003) $330\text{-}535 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ arasında çeşitli miktarlarda bulundu. Bu çalışmada kuşburnu örneklerinde C vitamini miktarı kuşburnu örnek çeşidi ve çözücü tiplerine göre değişmektedir. En yüksek C vitamini kuşburnu meyvesinin metanol ekstraktında belirlenirken en düşük işlenmiş atık örneklerinde sorbitol-laktik asit çözücüsünde belirlendi. Demir ve Özcan (2001) kuşburnunun meyve kısmında çekirdek kısmına göre daha yüksek C vitamini olduğunu belirtmiştir. İlyasoğlu (2014) yılında yaptığı çalışmada çekirdekte C vitamini miktarını $1798 \mu\text{g } \text{g}^{-1}$ olarak belirlemiştir. Kuşburnu atıklarında C vitamini miktarının düşük olmasının sebebinin C vitaminin ortam şartlarından çok etkilenmesinden ötürü parçalandığından olduğu düşünülmektedir. Askorbik asit

miktarındaki bu farklılıklar kuşburnunun türü, yetiştiği bölge, iklim şartları ve olgunluk derecesine bağlı olabileceği düşünülmektedir.

3.3.4. Fenolik madde kompozisyonu

Kuşburnu meyvesinin farklı DDÖÇ kullanılarak elde edilen ekstraktlarının fenolik madde kompozisyonu Tablo 3.6’da sunulmuştur. En yüksek gallik asit, kateşin ve rutin konsantrasyonu metanol ekstraktında tespit edildi. Klorojenik asit en yüksek metanol ekstraktında belirlenmesine rağmen laktik asit-glukoz konsantrasyonu ile arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur. En yüksek protokateşik asit konsantrasyonu kolin klorür- etilen glikol derin ötektik çözücüsünde tespit edildi.

Kuşburnu çekirdeğinde en fazla konsantrasyonda fenolik bileşikler kateşin, gallik asit, protokateşik asit, rutin belirlendi. En yüksek gallik asit, kateşin, rutin, gallokateşin gallat metanol ekstraktında tespit edildi. İstatistiksel olarak farklar küçük harflerle Tablo 3.7’de gösterilmektedir.

Kuşburnu işlenmiş atığının farklı DDÖÇ’lerin ekstraktlarının fenolik kompozisyonu Tablo 3.8’de sunulmuştur. En yüksek gallik asit, kateşin, klorojenik asit ve gallokateşin galat konsantrasyonu metanol ekstraktında elde edilmişken gallik asit kateşin, klorojenik asit, gallokateşin gallat ve rutin konsantrasyonu arasındaki farklar istatistiksel olarak önemlidir ($p<0,05$). Vanilin konsantrasyonu en yüksek glukoz-laktik asitte belirlenirken en düşük sorbitol-etilen glikol ekstraktında belirlendi. Bu çalışmada en yüksek protokateşik asit konsantrasyonu ise glukoz-laktik asit sorbitol-laktik asit ekstraktı ekstraktında belirlenmiş olup arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı değildir. Ayrıca en yüksek rutin konsantrasyonu sorbitol-etilen glikol çözeltisinde bulundu.

Gao ve ark. (2000), tarafından kuşburnu meyvesinde temel olarak bulunan fenolik bileşiklerin başında hidrokşisinamik asit, kateşin, kuersetin ve kamferolün geldiği belirtilmiştir. Hvattum (2002), kuşburnu meyvelerindeki fenolik bileşiklerin saptanması konusunda yaptığı çalışmalar sonucunda siyanidin-3-O-glikozit, çeşitli kuersetin glikozitleri; aglikonlar olarak kateşin ve kuersetin belirlemiştir. Nadpal ve ark. (2016), tarafından yürütülen bir araştırmada *Rosa canina* türüne ait kuşburnu meyvesinden hazırlanan su ekstresinde; kuersetin 40,4 mg kg⁻¹, gallik asit 11,3 mg kg⁻¹, protokateşik asit 9,79 mg kg⁻¹, kateşin 7,83 mg kg⁻¹, kuersetin-3-glukozit 2,54 mg kg⁻¹, epikateşin 2,35 mg kg⁻¹ olarak, metanol ekstresinde ise; kuersetin 95,2 mg kg⁻¹, kuersetin-3-glukozit 9,40 mg kg⁻¹,

protokateşik asit 8,04 mg kg⁻¹, kateşin 4,23 mg kg⁻¹ ve epikateşin 2,92 mg kg⁻¹ olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Kasun (2017) yılında Tunceli ilinde farklı bölgelerden topladığı kuşburnu meyveleri üzerinde yaptığı çalışmada gallik asit konsantrasyonunu 0-2,59 mg kg⁻¹, kateşin konsantrasyonunu 13,89-115,51 mg kg⁻¹ arasında, klorojenik asit 1,38-1,78 mg kg⁻¹, protokateşik asit konsantrasyonunu 0-0,64 mg kg⁻¹ ve rutin konsantrasyonunu 0,94-1,05 mg kg⁻¹ arasında olduğunu ve kuşburnu meyvesinin fenolik kompozisyonunun bölgelere göre oldukça değiştiğini belirtmiştir. Jimenez ve ark. (2017), yılında yaptığı çalışmada gallik asidi 0,298 mg g⁻¹, protokateşik asit 0,21 mg g⁻¹, rutin konsantrasyonunu 22 mg g⁻¹ kateşin konsantrasyonunu da 11,9 mg g⁻¹ arasında tespit ettiğini belirtmektedir. Yaptığımız çalışmada da literatüre benzer olarak rutin ve kateşin konsantrasyonlarının baskın olarak bulunduğu belirlenmiştir. DDÖÇ ekstraktlarındaki fenolik madde miktarları genel olarak daha düşük miktarda tespit edildi ve elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

Tablo 3.6. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin fenolik madde kompozisyonu (mg kg⁻¹ KM)

Çözücü çeşidi	Gallik asit	Kateşin	Klorojenik asit	Vanilin	Gallokateşin gallat	Kumarik asit	Protokateşik asit	Rutin
Glukoz-laktik asit	10,62 ±0,9 ^b	52,1±3,89 ^{ab}	1,02±0,02 ^a	0,940±0,14 ^a	4,06±0,19 ^a	0,349±0,02 ^b	4,64±1,40 ^c	4,61±1,51 ^b
Sorbitol- laktik asit	5,22 ±0,96 ^c	22,73±4,91 ^c	0,28±0,16 ^b	0,176±0,01 ^c	2,83±0,25 ^b	0,577±0,06 ^a	6,62±1,74 ^{bc}	1,91±0,4 ^b
Sorbitol- etilen glikol	6,86 ±0,72 ^c	22,0±9,49 ^c	0,41±0,18 ^b	0,169±0,01 ^c	2,70±0,28 ^b	0,106±0,04 ^c	10,87±1,77 ^{ab}	2,93±0,7 ^b
Kolin klorür- etilen glikol	6,71 ±0,75 ^c	33,7±8,19 ^{bc}	0,45±0,15 ^b	0,269±0,12 ^{bc}	3,03±0,13 ^b	0,126±0,02 ^c	14,77±2,88 ^a	2,92±0,18 ^b
Metanol	18,89 ±0,73 ^a	67,0±10,55 ^a	1,35±0,03 ^a	0,544±0,13 ^b	4,07±0,09 ^a	0,357±0,03 ^b	2,96±0,93 ^c	8,70±1,29 ^a

* Her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

Tablo 3.7. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin fenolik madde kompozisyonu (mg kg⁻¹ KM)

Çözücü çeşidi	Gallik asit	Kateşin	Klorojenik asit	Vanilin	Gallokateşin gallat	Kumarik asit	Protokateşik asit	Rutin
Glukoz-laktik asit	2,56±0,2 ^b	5,28±0,47 ^b	0,177±0,02 ^b	1,71±0,23 ^a	4,69±0,61 ^{ab}	0,145±0,02 ^b	13,95±1,82 ^{bc}	1,34±0,16 ^c
Sorbitol- laktik asit	3,85±1,09 ^b	8,43±0,59 ^b	0,194±0,02 ^b	1,45±0,13 ^{ab}	3,91±0,64 ^b	0,138±0,01 ^b	18,25±1,26 ^{ab}	1,91±0,17 ^{bc}
Sorbitol- etilen glikol	1,50±0,42 ^b	4,51±0,52 ^b	0,16±0,02 ^b	0,95±0,12 ^{bc}	3,18±0,37 ^b	0,075±0,038 ^b	19,97±1,75 ^a	1,31±0,23 ^c
Kolin klorür- etilen glikol	2,18±0,55 ^b	5,7±0,35 ^b	0,193±0,02 ^b	1,43±0,12 ^{ab}	4,07±0,1 ^b	0,128±0,06 ^b	14,29±1,81 ^{bc}	2,13±0,24 ^b
Metanol	22,73±2,64 ^a	57,11±4,9 ^a	1,084±0,02 ^a	0,72±0,14 ^c	6,10±0,72 ^a	0,357±0,05 ^a	11,03±1,51 ^c	5,55±0,17 ^a

* Her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

Tablo 3.8. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen kuşburnu atığının fenolik madde kompozisyonu (mg kg⁻¹ KM)

Çözücü çeşidi	Gallik asit	Kateşin	Klorojenik asit	Vanilin	Gallokateşin gallat	Kumarik asit	Protokateşik asit	Rutin
Glukoz-laktik asit	1,69±0,4 ^b	17,50±1,07 ^b	0,376±0,02 ^b	0,91±0,07 ^b	3,57±0,31 ^b	0,054±0,04 ^b	14,17±0,87 ^a	0,946±0,05 ^c
Sorbitol- laktik asit	2,13±0,32 ^b	27,36±1,42 ^b	0,582±0,06 ^b	0,767±0,11 ^{bc}	3,81±0,11 ^b	0,135±0,04 ^b	13,70±0,69 ^{ab}	1,843±0,09 ^c
Sorbitol- etilen glikol	1,89±0,38 ^b	21,68±2,01 ^b	0,465±0,06 ^b	0,587±0,07 ^{cd}	3,2±0,14 ^b	0,131±0,07 ^b	11,23±1,34 ^b	10,85±1,12 ^a
Kolin klorür- etilen glikol	1,30±0,43 ^b	16,28±1,3 ^b	0,319±0,07 ^b	0,407±0,05 ^d	3,02±0,35 ^b	0,577±0,12 ^a	9,27±0,71 ^c	0,858±0,35 ^c
Metanol	17,15±1,95 ^a	60,01±7,95 ^a	1,659±0,33 ^a	1,98±0,11 ^a	5,1±0,78 ^a	0,457±0,36 ^a	6,19±0,39 ^d	8,31±1,77 ^b

* Her sütunda küçük harf farkı istatistiksel olarak önemlidir (p<0,05)

3.4. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Ekstraksiyonunun Optimizasyonu

3.4.1. Kuşburnu meyvesinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu

YYM-MKT, kuşburnu meyvelerinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunu optimize etmek için kullanıldı. Optimizasyonu etkinliğini ölçmek için toplam fenolik madde miktarı, serbest radikal giderme kapasitesi, C vitamini miktarı ve verim yüzdesi hesaplandı. Tablo 3.9’da görüldüğü gibi faktöriyel tasarımın deneysel sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 202-449 mg GAE 100 g⁻¹ KM, SRGK 1424-3252 µmol AAE 100 g⁻¹ KM, C vitamini 130-315 mg 10 g⁻¹ KM ve verim ise %5,1-17,3 arasında belirlendi. Normal olasılık grafiği kullanıldığında deneysel veriler ile öngörülen veriler arasında yüksek korelasyon belirlendi.

Elde edilen veriler ANOVA tablosundaki p-değeri, F-değeri, R² ve R_{adj}² değerleri dikkate alınarak değerlendirildi. DDÖÇ ile ekstraksiyonunu etkileyen bağımsız değişkenlerin ayrı ayrı ve birbiriyle etkileşimli olarak ilişkileri de yine ANOVA tablosu kullanılarak değerlendirildi. İncelenen değişkenlerin, toplam fenolik madde miktarı, serbest radikal giderme kapasitesi, C vitamini miktarı ve verim üzerine etkileri incelendi. ANOVA tablosu incelendiğinde; sıcaklık, etki süresi ve ultrason gücünün istatistiksel olarak oldukça önemli parametreler olduğu tespit edildi.

Analiz edilmesi gereken değerlerden biri regresyon katsayısıdır (R²). R² model değişkenlerinin yanıt yüzeydeki değişkenlerinin azaldığının göstergesidir. Ancak her zaman R² doğru sonucu vermeyebilir. Bu yüzden R²’nin yanı sıra düzenlenmiş R_{Adj}² değerinin dikkate alınmasını tavsiye edilmektedir (Liu ve ark., 2010).

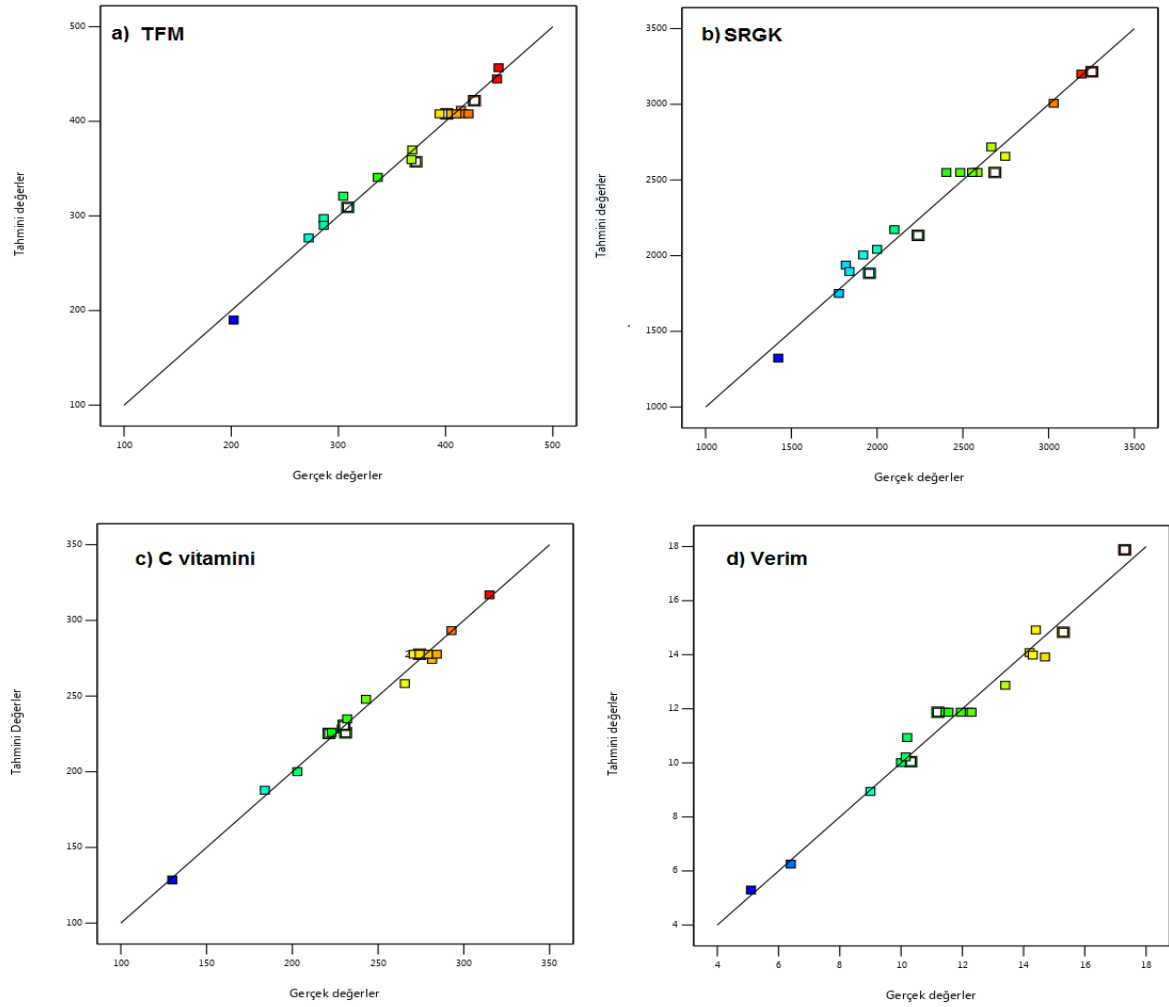
Doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonda TFM için R² 0,9615 olarak bulundu. Bu sayede, model sonuçlarının %96,15’ini açıklayabilme yeteneği olduğu belirlendi. Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R_{adj}² değeri ise 0,9269 olarak bulunarak anlamlı bir model elde edildi. Son olarak uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi (p=0,8158).

Tablo 3.9. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	40	2	45	286	1839	230	10,0
2	50	14	30	414	2747	228	13,0
3	40	10	45	416	2585	284	12,3
4	40	10	45	401	2686	274	11,2
5	20	10	45	202	1424	130	6,4
6	40	10	75	449	3030	292	14,4
7	50	6	30	308	1955	265	10,3
8	40	10	15	368	1999	231	10,1
9	40	18	45	426	3252	222	17,3
10	40	10	45	361	2403	279	11,9
11	30	14	30	304	1919	231	14,2
12	40	10	45	421	2553	270	11,4
13	30	14	60	368	2666	221	14,3
14	40	10	45	405	2566	280	12,2
15	30	6	30	272	1777	183	5,1
16	50	6	60	372	2239	315	15,3
17	60	10	45	286	1818	242	10,2
18	50	14	60	448	3191	281	14,7
19	30	6	60	336	2100	202	9,0
20	40	10	45	410	2484	274	11,5

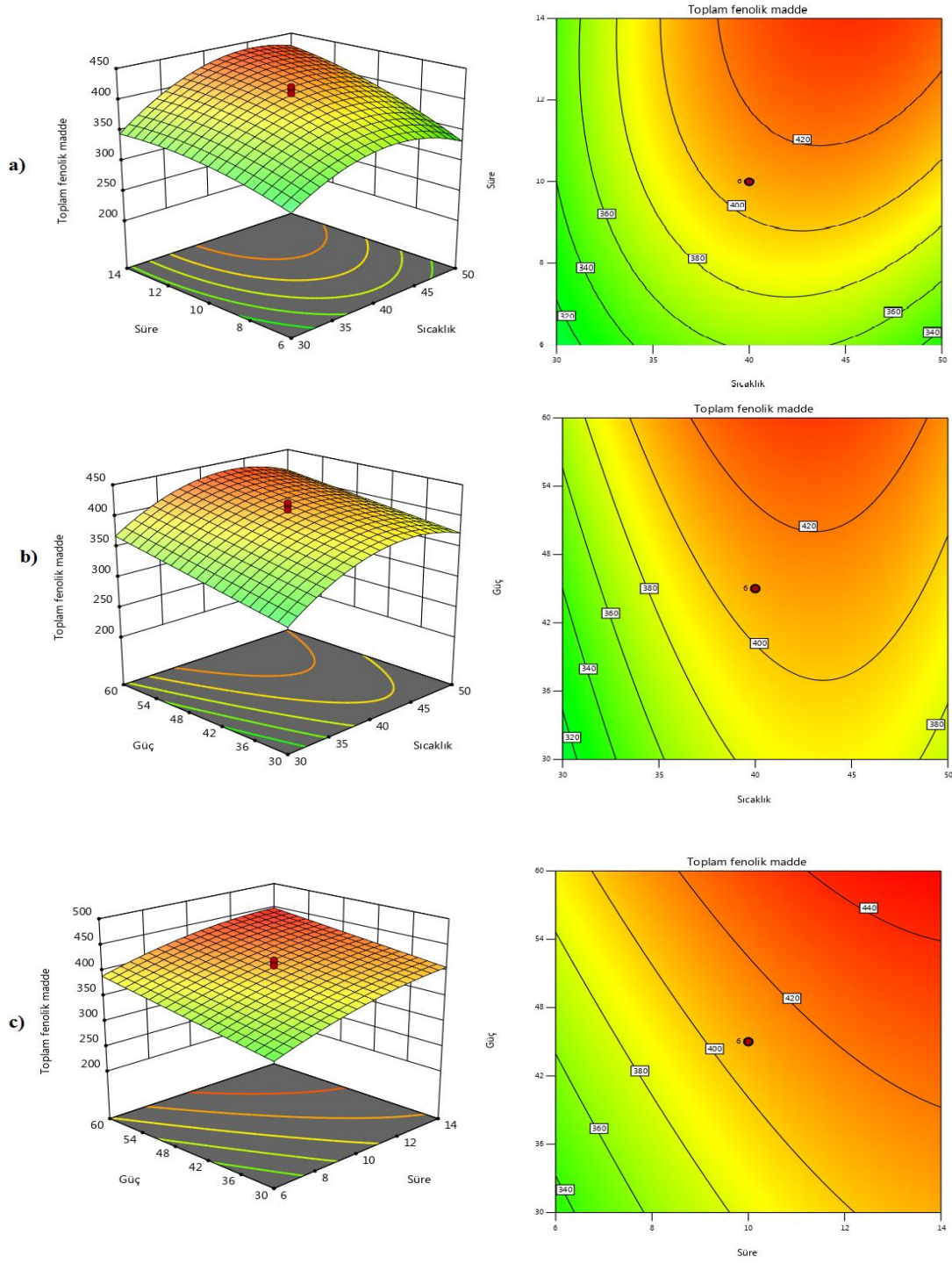
SRGK için R^2 0,9755, R^2_{adj} 0,9534 bulunurken ve uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,3178$). C vitamini için R^2 0,9904, R^2_{adj} 0,9817, uyum eksikliğinin ($p=0,2575$) önemsiz olduğu bulunurken verim için de R^2 0,9786, R^2_{adj} 0,9594 ve uyum eksikliği ($p=0,1551$) önemsiz olarak tespit edildi.

Doğrusal eşitliğin istatistiksel olarak anlamı kuadratik modelin F değeri kontrol edilerek varyans analizi ile değerlendirilir. F değerinin uygun olmasının anlamı, regresyon modelinin matematiksel olarak ifade ettiğini göstermektedir. F değerinin yüksek olması parametre sistemi veya modelin hem sisteme olan etkisinin yüksek olduğunun hem de modelin güvenilirliğinin yüksek olduğunu belirtir. Modelin doğruluğu ve güvenciliğini belirlemede diğer bir parametre de p-değeridir. p-değerinin sıfıra yakın olması arzu edilmektedir. 0,05'ten büyük değerler modelin uygun olmadığını göstermektedir (Arunachalam ve Annadurai, 2011).



Şekil 3.1. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon

Elde edilen model denklemlerin uygunluğunun istatistiksel yöntemlerle analiz edilmesinden sonra; incelenen her bir parametrenin, diğer parametreler ile arasındaki ilişkileri ve bu parametrelerin cevap yüzeyine etkilerini gösteren üç boyutlu ve iki boyutlu cevap yüzey grafikleri oluşturuldu ve bu etkileşimler grafikler ile gösterilerek yorumlandı.



Şekil 3.2. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda toplam fenolik madde miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu için TFM miktarının elde edilen ANOVA kuadratik polinom modeli Tablo 3.10’da gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 27,77 olarak tespit edilerek oldukça anlamlı olduğu bulundu.

Doğrusal parametreler için sadece ekstraksiyon süresi (X_2) TFM miktarına $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterirken, sıcaklık (X_1) ve güç (X_3) $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterdiği tespit edildi.

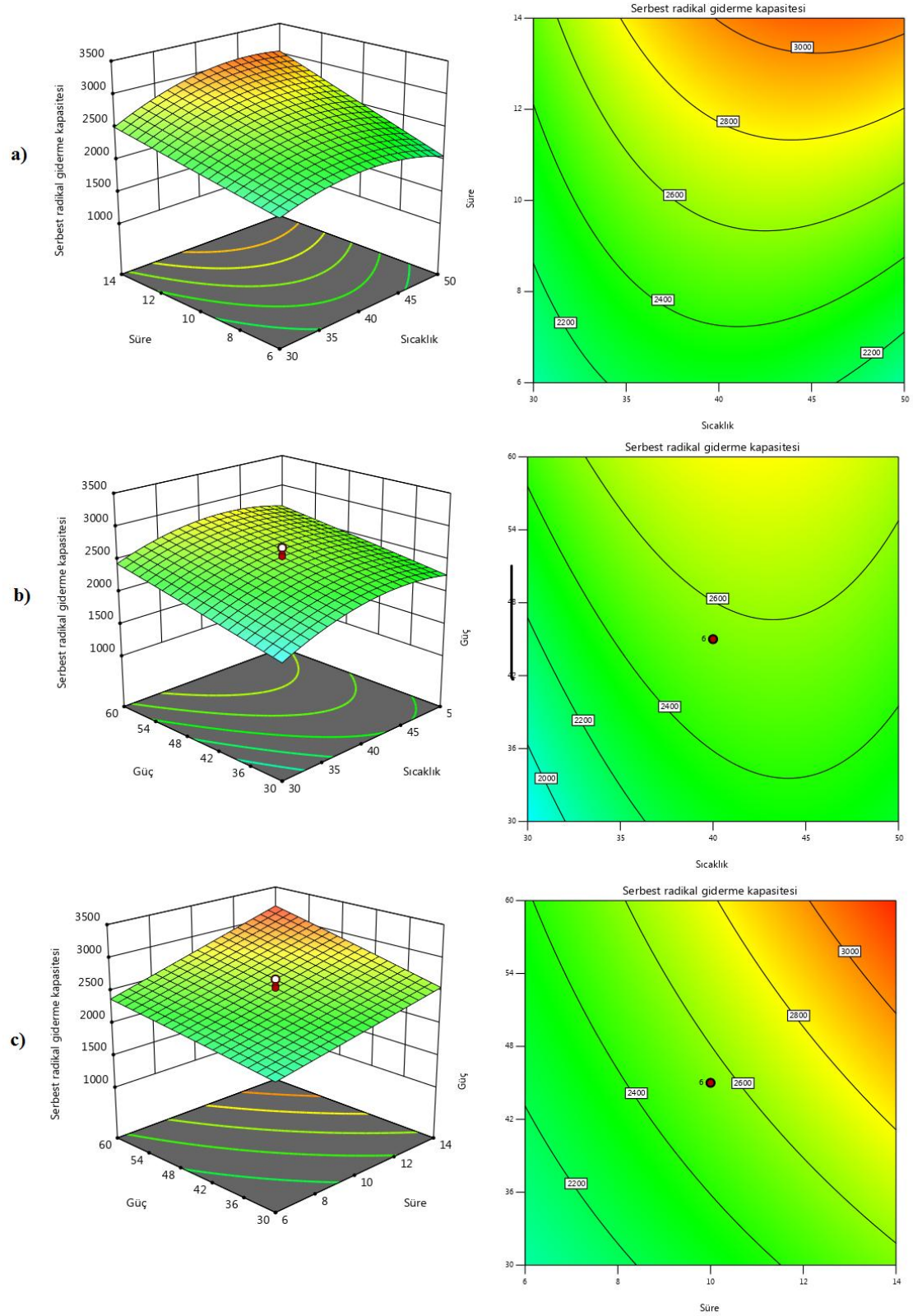
Tablo 3.10. Kuşburnu meyvesinin TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	82873,90	9	9208,21	27,77	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	11507,93	1	11507,93	34,71	0,0002
X_2 -süre	17351,48	1	17351,48	52,34	< 0,0001
X_3 -güç	9433,27	1	9433,27	28,45	0,0003
X_1X_2	1708,20	1	1708,20	5,15	0,0466
X_1X_3	124,03	1	124,03	0,3741	0,5544
X_2X_3	113,25	1	113,25	0,3416	0,5719
X_1^2	39357,91	1	39357,91	118,71	< 0,0001
X_2^2	3319,23	1	3319,23	10,01	0,0101
X_3^2	61,21	1	61,21	0,1846	0,6766
Artık	3315,37	10	331,54		
Uyum eksikliği	987,46	5	197,49	0,4242	0,8158
Saf Hata	2327,91	5	465,58		
Cor Total	86189,27	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden X_1^2 ve X_2^2 toplam fenolik madde üzerine anlamlı etkiliyken ($p<0,05$), X_3^2 'nin etkisinin ise anlamlı olmadığı tespit edildi ($p>0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden sadece X_1X_2 'nin etkisi istatistiksel olarak önemli tespit edildi ($p<0,05$). Tablo 3.10'a göre TFM miktarı (Y_{TFM}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi aşağıdaki şekildedir (Eşitlik 3.1).

$$Y_{TFM} = 31,86X_1 + 10,80X_2 + 2,67X_3 + 0,36X_1X_2 - 0,026X_1X_3 - 0,06X_2X_3 - 0,39X_1^2 - 0,71X_2^2 + 0,006X_3^2 - 479,9 \quad (3.1)$$



Şekil 3.3. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu meyvesinden SRGK miktarının DDÖÇ ile ekstraksiyonunun elde edilen ANOVA kuadratik polinom modeli Tablo 3.11’de gösterilmiştir. Modelin F-test değerinin (46,14) oldukça anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametreler için ekstraksiyon süresi (X_2) ve güç (X_3) SRGK’ya $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterirken sıcaklık (X_1) $p<0,05$ düzeyinde etki gösterdiği tespit edildi.

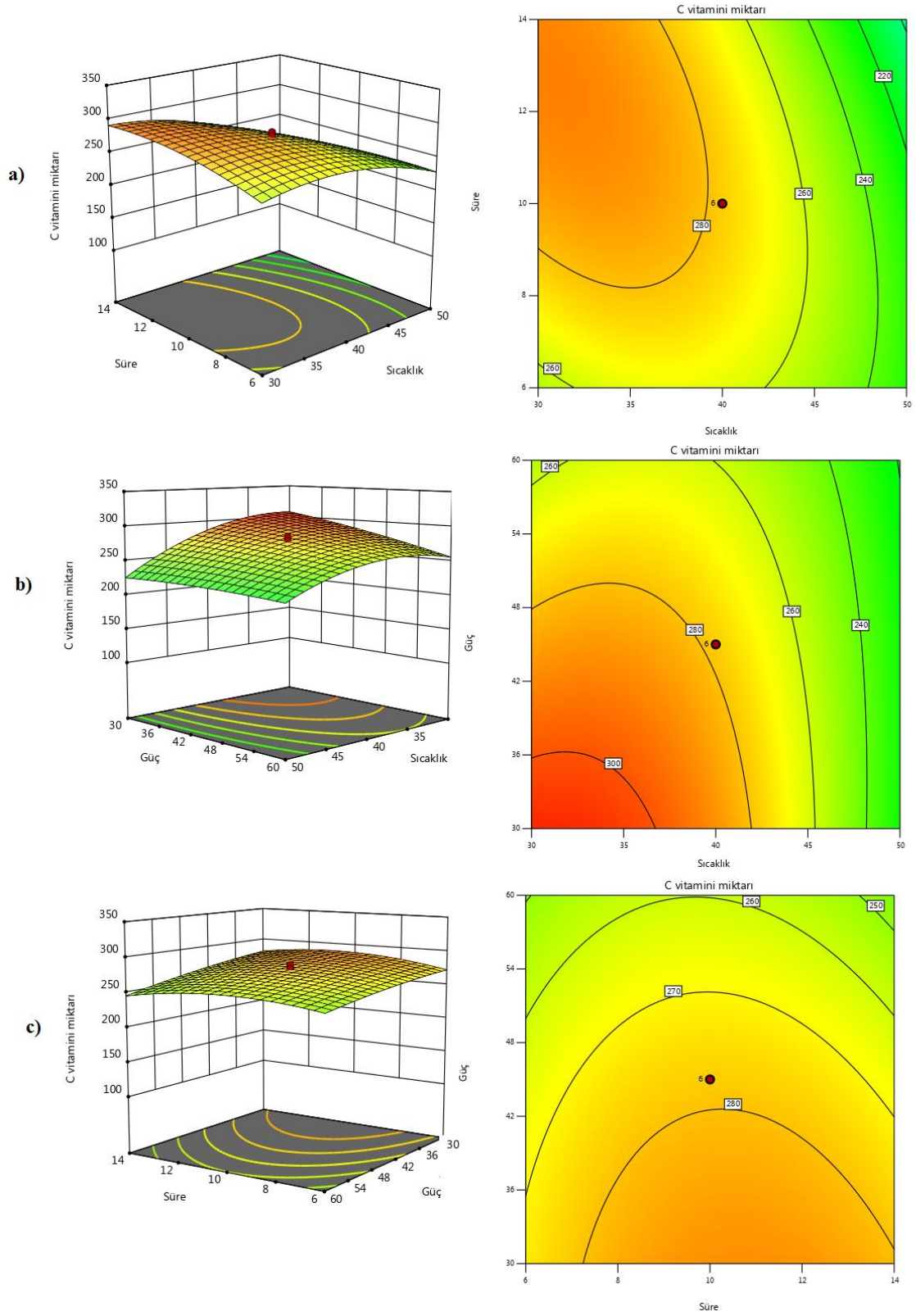
Tablo 3.11. Kuşburnu meyvesinin SRGK’ya bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	4,668E+06	9	5,187E+05	44,16	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	3,774E+05	1	3,774E+05	32,13	0,0002
X_2 -süre	1,741E+06	1	1,741E+06	148,21	< 0,0001
X_3 -güç	9,308E+05	1	9,308E+05	79,25	< 0,0001
X_1X_2	1,345E+05	1	1,345E+05	11,45	0,0070
X_1X_3	14654,72	1	14654,72	1,25	0,2901
X_2X_3	42748,88	1	42748,88	3,64	0,0855
X_1^2	1,329E+06	1	1,329E+06	113,11	< 0,0001
X_2^2	41,02	1	41,02	0,0035	0,9540
X_3^2	1029,12	1	1029,12	0,0876	0,7733
Artık	1,175E+05	10	11746,11		
Uyum eksikliği	71647,42	5	14329,48	1,56	0,3178
Saf Hata	45813,71	5	9162,74		
Cor Total	4,786E+06	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden X_1^2 SRGK üzerine anlamlı etkiliyken ($p<0,05$), X_2^2 ve X_3^2 ’nin etkisinin ise anlamlı olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden sadece X_1X_2 ’nin etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.11’e göre SRGK (Y_{SRGK}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi aşağıdaki gibidir (Eşitlik 3.2).

$$Y_{SRGK} = 179,678X_1 - 103,63X_2 + 17,86X_3 + 3,241X_1X_2 - 0,28X_1X_3 + 1,21X_2X_3 - 2,29X_1^2 - 0,0798X_2^2 + 0,028X_3^2 - 2008,7 \quad (3.2)$$



Şekil 3.4. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu meyvesinden C vitamininin DDÖÇ ile ekstraksiyonundan elde edilen ANOVA kuadratik polinom modeli Tablo 3.12’de sunulmuştur. Modelin F-test değeri 114,24 olarak elde edildi ve anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametrelerden sıcaklık (X_1) ve gücün (X_3) C vitamini miktarına $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

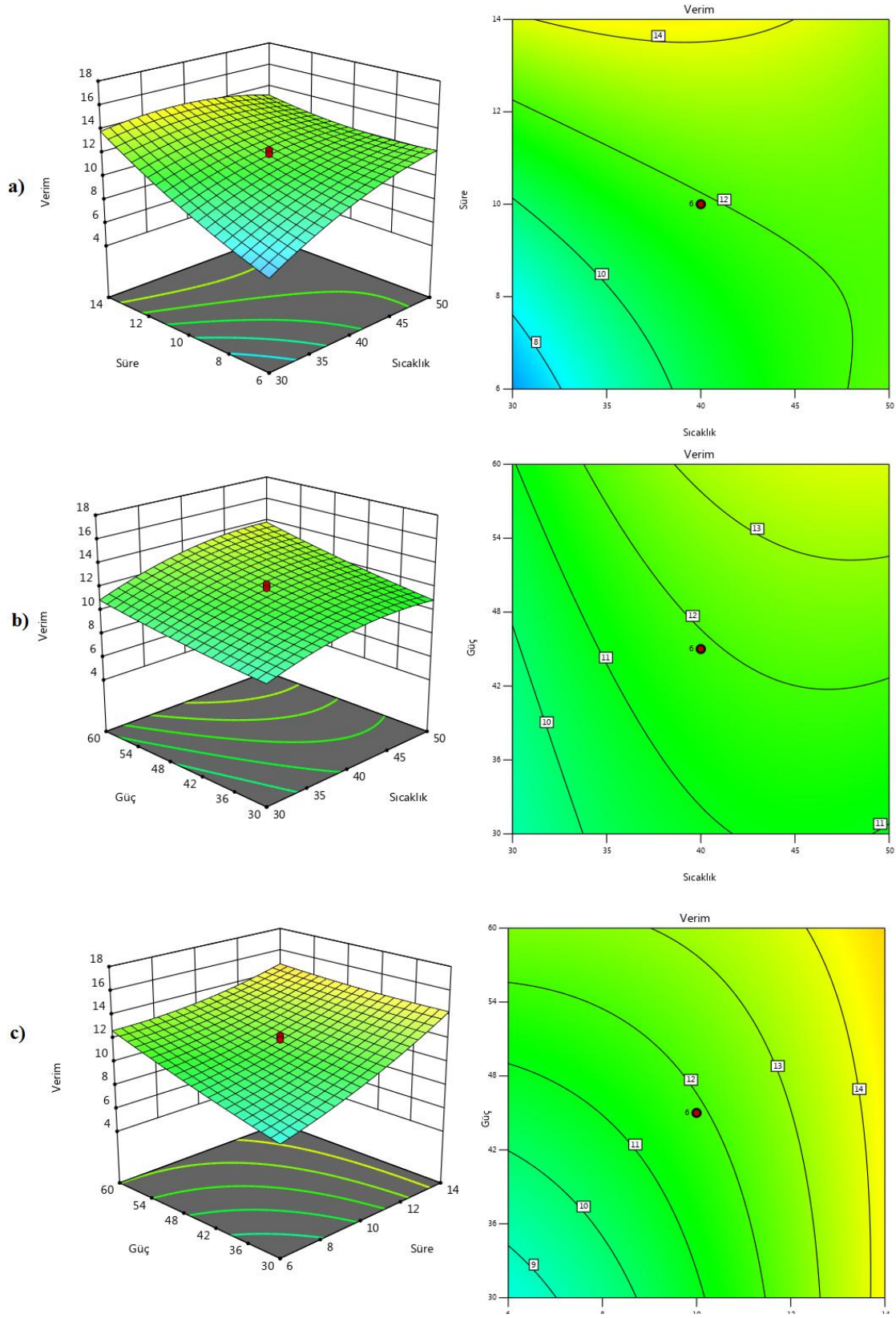
Tablo 3.12. Kuşburnu meyvesinin C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	35416,53	9	3935,17	114,24	$< 0,0001$
X_1 -sıcaklık	14242,40	1	14242,40	413,47	$< 0,0001$
X_2 -süre	22,68	1	22,68	0,6585	0,4360
X_3 -güç	3397,09	1	3397,09	98,62	$< 0,0001$
X_1X_2	2307,64	1	2307,64	66,99	$< 0,0001$
X_1X_3	1075,68	1	1075,68	31,23	0,0002
X_2X_3	80,13	1	80,13	2,33	0,1582
X_1^2	12583,37	1	12583,37	365,31	$< 0,0001$
X_2^2	3834,48	1	3834,48	111,32	$< 0,0001$
X_3^2	289,68	1	289,68	8,41	0,0158
Artık	344,46	10	34,45		
Uyum eksikliği	223,70	5	44,74	1,85	0,2575
Saf Hata	120,76	5	24,15		
Cor Total	35760,98	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden hepsinin C vitamini miktarı üzerine anlamlı etkili olduğu Tablo 3.12’den anlaşılmaktadır ($p<0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_2 ve X_1X_3 ’ün etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.12’deki sonuçlara dayanarak C vitamini miktarı (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.3).

$$Y_C = 21,64X_1 + 34,49X_2 - 0,23X_3 - 0,42X_1X_2 + 0,07X_1X_3 - 0,052X_2X_3 - 0,22X_1^2 - 0,77X_2^2 - 0,015X_3^2 - 402 \quad (3.3)$$



Şekil 3.5. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verime a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu meyvesinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunun veriminin ANOVA kuadratik polinom modeli Tablo 3.13’de gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 50,85 bulunarak anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine anlamlı etkisi olduğu gözlemlendi ($p<0,05$).

Tablo 3.13. Kuşburnu meyvesinin verimine bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	162,26	9	18,03	50,85	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	21,90	1	21,90	61,78	< 0,0001
X_2 -süre	61,94	1	61,94	174,70	< 0,0001
X_3 -güç	22,04	1	22,04	62,18	< 0,0001
X_1X_2	17,76	1	17,76	50,10	< 0,0001
X_1X_3	0,6498	1	0,6498	1,83	0,2056
X_2X_3	6,99	1	6,99	19,73	0,0013
X_1^2	16,89	1	16,89	47,65	< 0,0001
X_2^2	6,74	1	6,74	19,02	0,0014
X_3^2	0,7620	1	0,7620	2,15	0,1734
Artık	3,55	10	0,3545		
Uyum eksikliği	2,57	5	0,5143	2,64	0,1551
Saf Hata	0,9738	5	0,1948		
Cor Total	165,80	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_3^2 ’nin verim üzerine anlamlı etkili olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_2 ve X_2X_3 ’ün etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.13’e göre verim için (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.4).

$$Y_{\text{verim}} = 1,059X_1 + 2,035X_2 + 0,088X_3 - 0,037X_1X_2 + 0,001X_1X_3 - 0,015X_2X_3 - 0,008X_1^2 + 0,032X_2^2 + 0,0007X_3^2 - 28,05 \quad (3.4)$$

YYM-MKT’den elde edilen sonuçlara göre kuşburnu meyvelerinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunda en yüksek miktarda TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim elde etmek için sıcaklığın 43 °C, sürenin 14 dk ve gücün %60 olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

3.4.2. Kuşburnu çekirdeğinin doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu

YYM-MKT, kuşburnu çekirdeğinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunu optimize etmek için kullanıldı. Optimizasyonun etkinliğini ölçmek için toplam fenolik madde, toplam antioksidan kapasite, C vitamini miktarı ve verim yüzdesi hesaplandı. Tablo 3.14'te görüldüğü gibi faktöriyel tasarımın deneysel sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 150-275 mg GAE 100 g⁻¹ KM, toplam antioksidan kapasite 1159-3025 µmol AAE 100 g⁻¹ KM, C vitamini 130-283 mg 10 g⁻¹ KM ve verim %5,2-18,1 arasında belirlendi. Normal olasılık grafiği kullanıldığında deneysel veriler ile öngörülen veriler arasında yüksek korelasyon olduğu belirlendi.

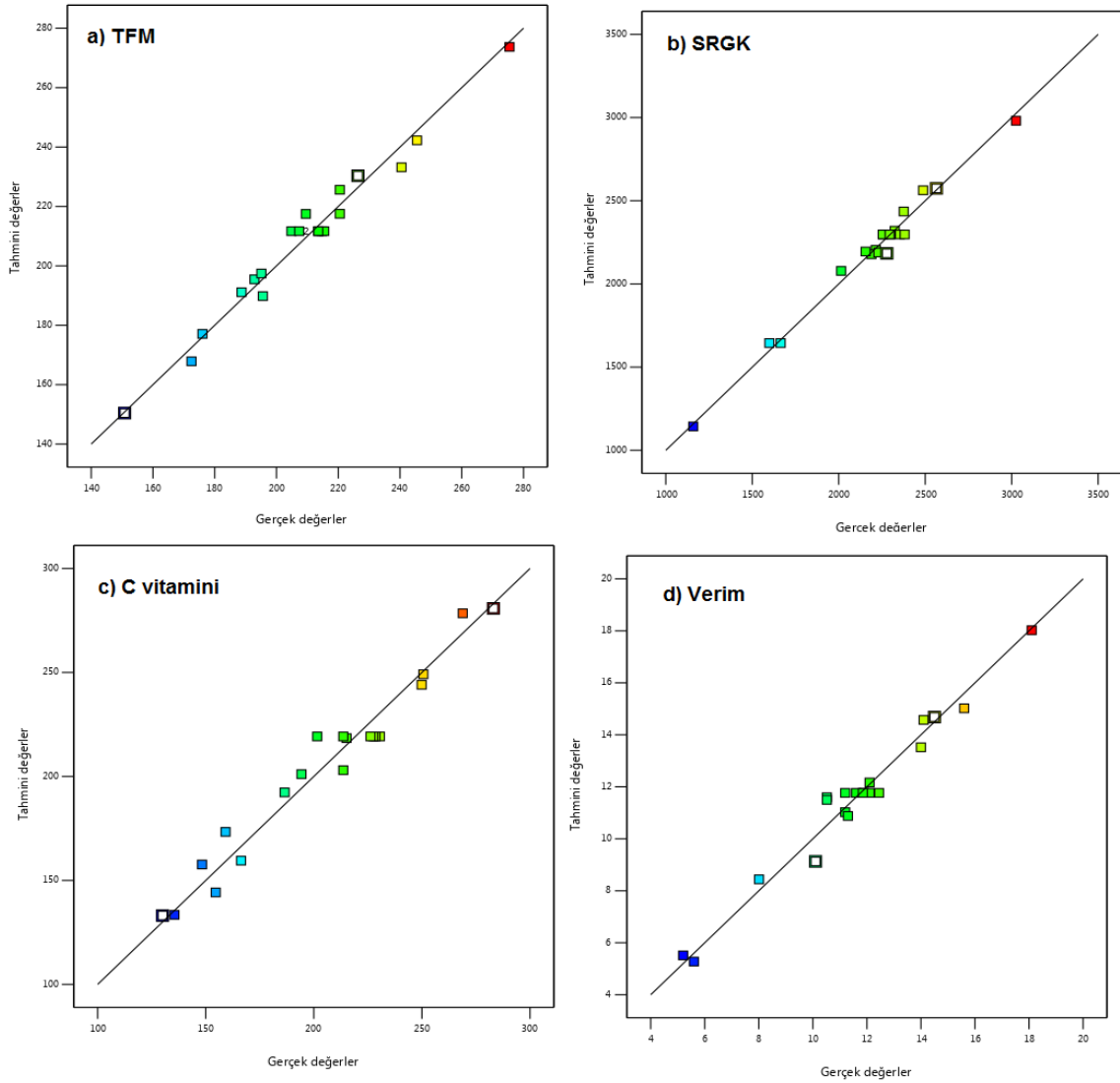
Tablo 3.14. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	40	10	45	213	2297	226	12,1
2	30	6	60	195	1664	186	8,01
3	40	10	45	213	2258	230	11,9
4	50	6	30	220	2014	159	10,5
5	20	10	45	188	2188	135	5,6
6	40	10	45	215	2381	228	11,6
7	40	10	45	204	2254	227	12,4
8	50	14	30	220	2487	194	12,1
9	50	6	60	245	2324	215	14,0
10	60	10	45	275	3025	213	11,2
11	30	14	30	192	2376	148	10,5
12	40	10	15	150	2278	154	10,1
13	40	10	45	207	2294	201	11,8
14	40	10	75	176	2155	283	14,1
15	40	2	45	209	1159	166	11,3
16	30	6	30	172	1599	130	5,2
17	50	14	60	226	2564	268	14,5
18	30	14	60	195	2214	250	15,6
19	40	18	45	240	2228	249	18,1
20	40	10	45	214	2353	213	11,2

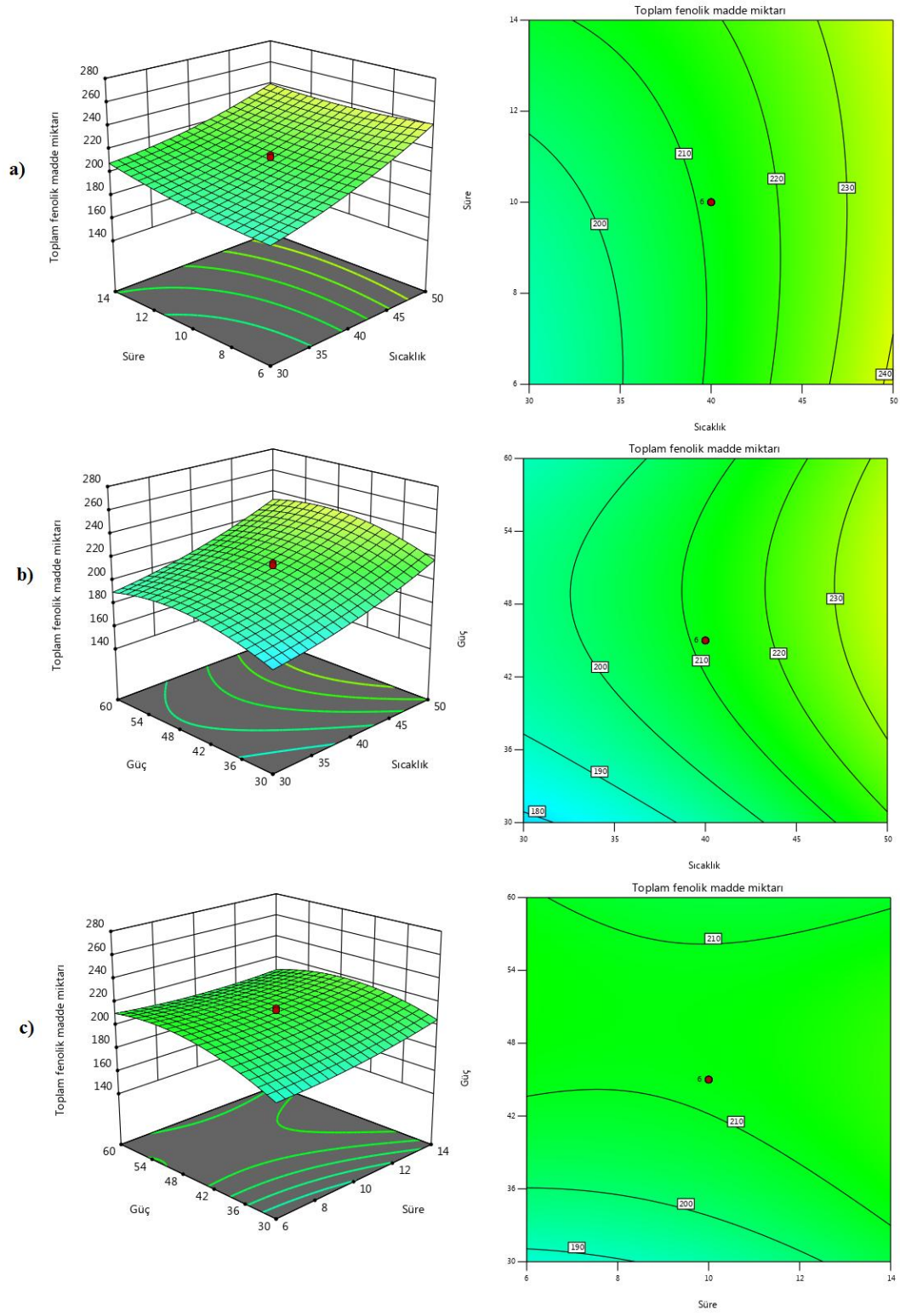
Doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonda TFM miktarında beklenen ve analiz edilen değerler arasında korelasyon R² 0,9754 olarak bulundu. Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R²_{adj} değeri ise 0,9533 olarak tespit edildi ve

modelin anlamlı olduğu belirlendi. Son olarak uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,1524$).

SRGK için R ve R^2_{adj} sırasıyla 0,9843 ve 0,9702 bulunurken ve uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,1839$). C vitamini için R^2 0,9602, R^2_{adj} 0,9244, uyum eksikliği ($p=0,3983$) önemsiz bulunurken verim için de R^2 0,9689, R^2_{adj} 0,9408 ve uyum eksikliğinin ($p=0,0513$) olarak önemsiz olduğu tespit edildi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon



Şekil 3.7. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda toplam fenolik madde miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonu için TFM miktarının ANOVA kuadratik polinom modeli Tablo 3.15'te gösterilmiştir. Modelin F-test değerinin (44,14) anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametreler için sadece sıcaklık (X_1) TFM miktarına $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki ederken ekstraksiyon süresi (X_2) ve gücün (X_3) etkisinin $p<0,05$ düzeyinde olduğu tespit edildi.

Tablo 3.15. Kuşburnu çekirdeğinin TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

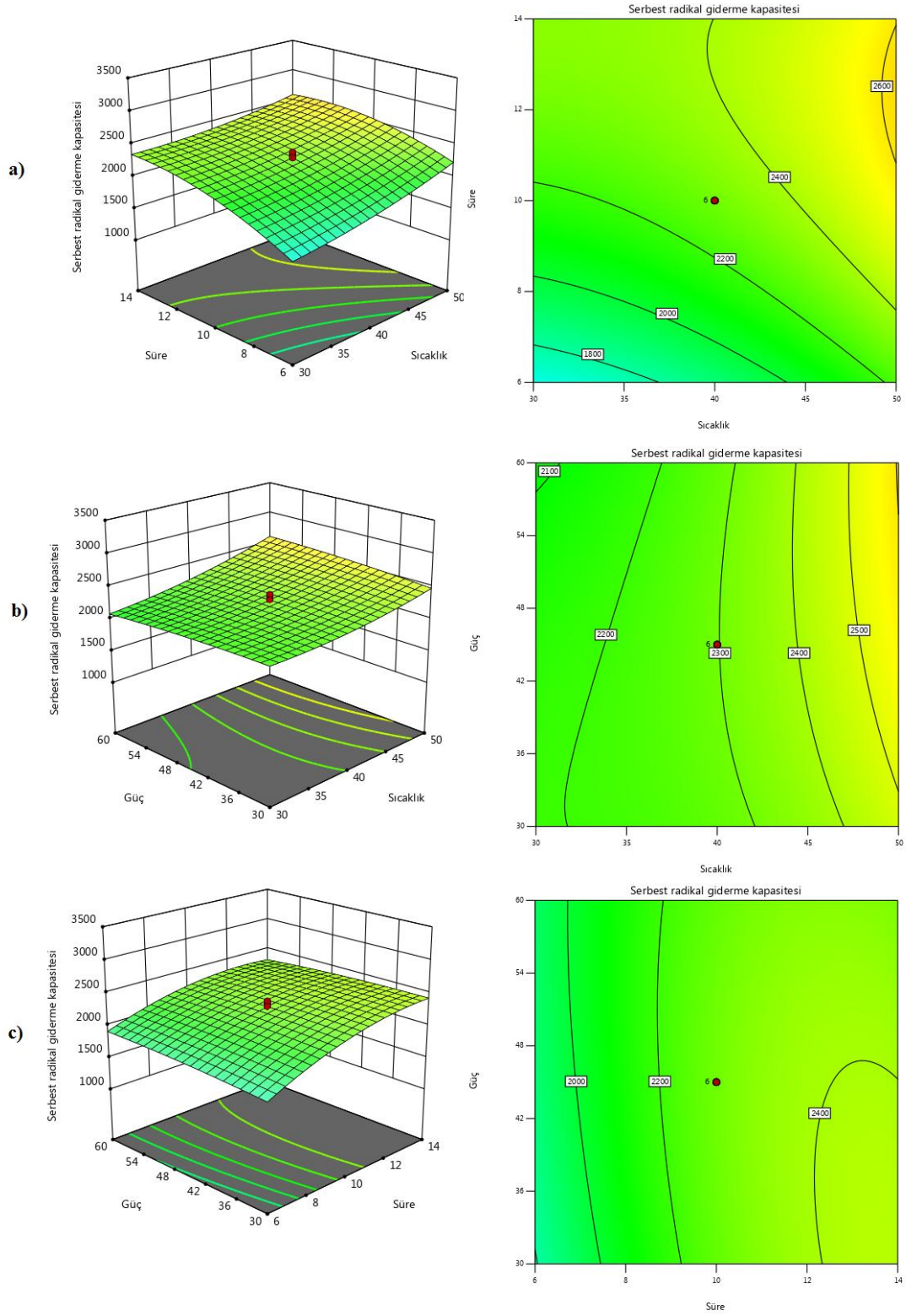
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	13937,56	9	1548,62	44,14	$< 0,0001$
X_1 -sıcaklık	6818,63	1	6818,63	194,36	$< 0,0001$
X_2 -süre	245,71	1	245,71	7,00	0,0245
X_3 -güç	710,49	1	710,49	20,25	0,0011
X_1X_2	190,71	1	190,71	5,44	0,0419
X_1X_3	3,89	1	3,89	0,1109	0,7460
X_2X_3	200,20	1	200,20	5,71	0,0380
X_1^2	675,29	1	675,29	19,25	0,0014
X_2^2	292,79	1	292,79	8,35	0,0161
X_3^2	3607,01	1	3607,01	102,82	$< 0,0001$
Artık	350,82	10	35,08		
Uyum eksikliği	255,24	5	51,05	2,67	0,1524
Saf Hata	95,58	5	19,12		
Cor Total	14288,38	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Tablo 3.15'e göre kuadratik parametrelerden X_1^2 , X_2^2 ve X_3^2 'ün etkisinin toplam fenolik madde üzerine anlamlı olduğu belirlendi ($p<0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_2 ve X_2X_3 'ün etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edildi ($p<0,05$). TFM miktarı (Y_{TFM}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.5).

$$Y_{TFM} = -1,07X_1 + 5,34X_2 + 5,88X_3 - 0,12X_1X_2 + 0,01X_1X_3 - 0,083X_2X_3 + 0,051X_1^2 + 0,21X_2^2 - 0,053X_3^2 + 17,79 \quad (3.5)$$



Şekil 3.8. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonunda SRGK sonuçlarının ANOVA analiziyle elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.16’da gösterilmiştir. Modelin F-test değeri (69,65) olarak tespit edildi ve oldukça anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametreler için sıcaklık (X_1) ve ekstraksiyon süresi (X_2) SRGK’ya $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterirken güç (X_3) istatistiksel olarak etki göstermediği belirlendi ($p>0,05$).

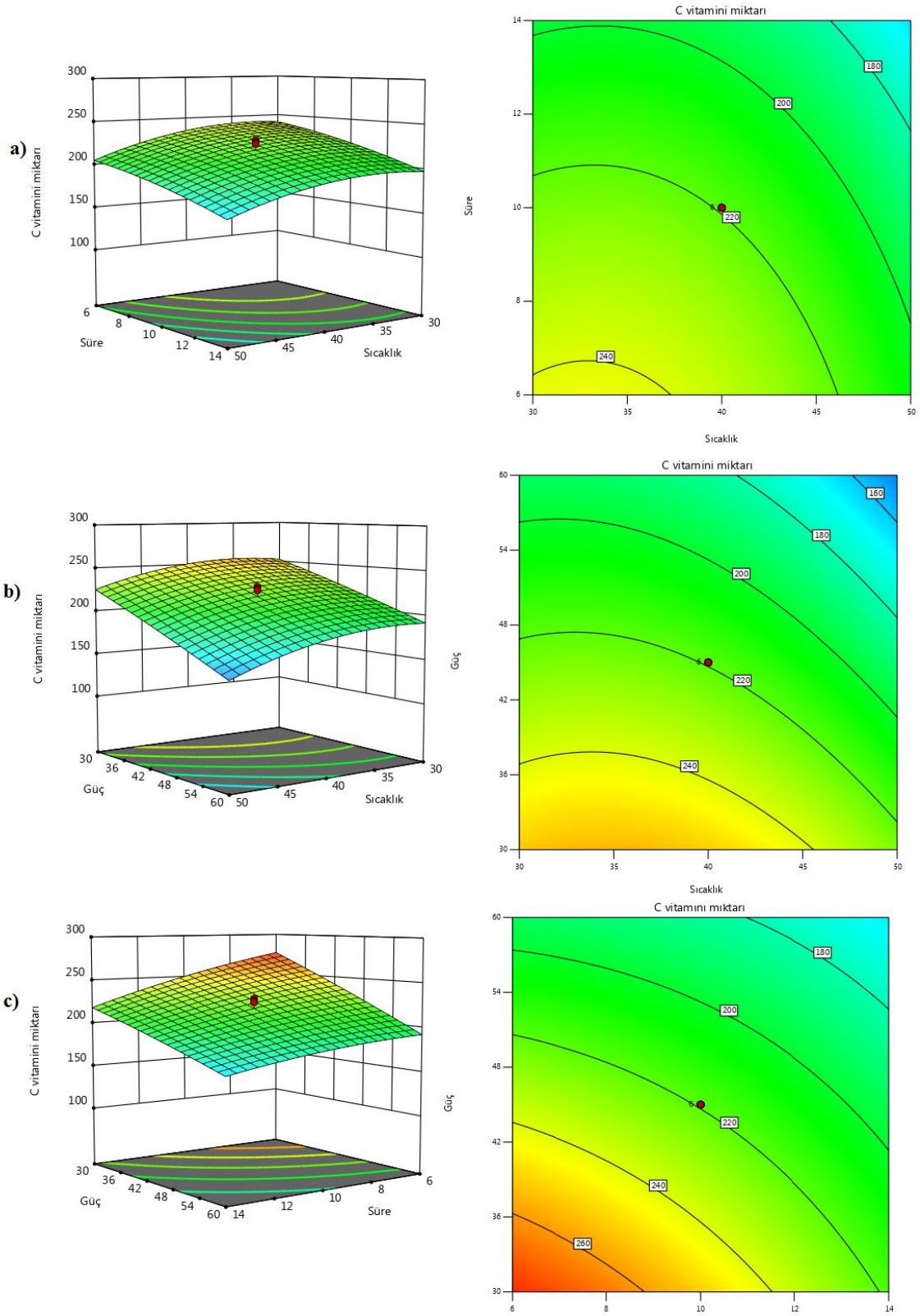
Tablo 3.16. Kuşburnu çekirdeğinin SRGK’ya bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2,755E+06	9	3,061E+05	69,65	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	6,440E+05	1	6,440E+05	146,51	< 0,0001
X_2 -süre	1,092E+06	1	1,092E+06	248,49	< 0,0001
X_3 -güç	123,60	1	123,60	0,0281	0,8702
X_1X_2	46868,50	1	46868,50	10,66	0,0085
X_1X_3	29184,07	1	29184,07	6,64	0,0276
X_2X_3	26460,35	1	26460,35	6,02	0,0340
X_1^2	1,252E+05	1	1,252E+05	28,48	0,0003
X_2^2	6,256E+05	1	6,256E+05	142,33	< 0,0001
X_3^2	18312,48	1	18312,48	4,17	0,0685
Artık	43954,44	10	4395,44		
Uyum eksikliği	30872,00	5	6174,40	2,36	0,1839
Saf Hata	13082,44	5	2616,49		
Cor Total	2,799E+06	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden X_1^2 ve X_2^2 SRGK üzerine anlamlı etkiliyken ($p<0,05$) X_3^2 ’nin etkisinin ise anlamlı olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinin hepsinin etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.16’daki sonuçlara dayanarak SRGK (Y_{SRGK}) için ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.6).

$$Y_{SRGK} = -35,37X_1 + 382,16X_2 + 4,45X_3 - 1,91X_1X_2 + 0,40X_1X_3 - 0,95X_2X_3 + 0,705X_1^2 - 9,58X_2^2 - 9,85X_3^2 + 261,71 \quad (3.6)$$



Şekil 3.9. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarı a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonunda C vitamini miktarı sonuçlarının ANOVA analizinde kuadratik polinom modeli Tablo 3.17’de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (26,81) oldukça anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametrelerden süre (X_2) ve gücün (X_3) C vitamini miktarına $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

Tablo 3.17. Kuşburnu çekirdeğinin C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

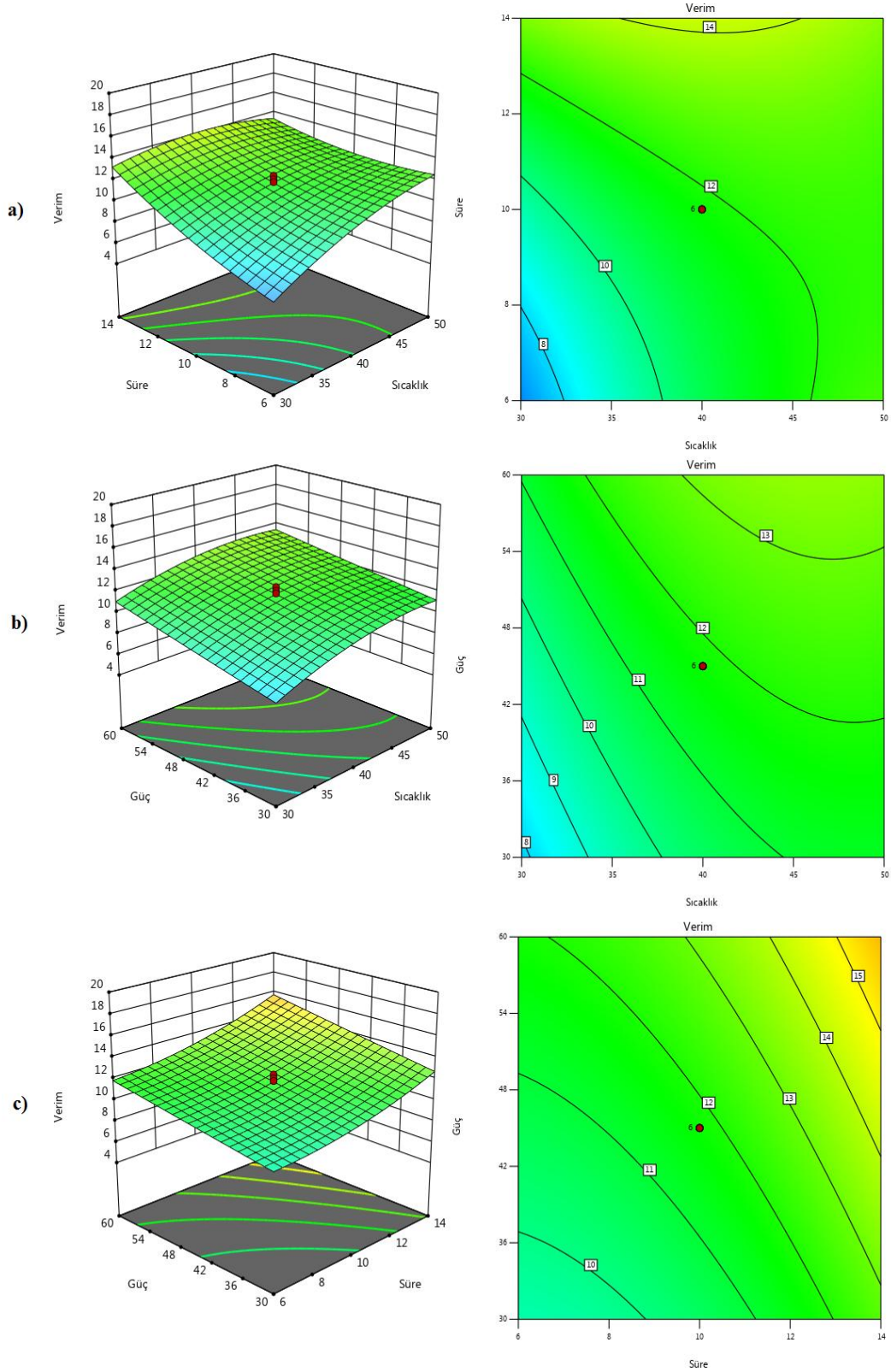
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	35614,51	9	3957,17	26,81	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	4871,75	1	4871,75	33,00	0,0002
X_2 -süre	7196,92	1	7196,92	48,75	< 0,0001
X_3 -güç	18719,29	1	18719,29	126,81	< 0,0001
X_1X_2	3,73	1	3,73	0,0252	0,8769
X_1X_3	106,90	1	106,90	0,7242	0,4147
X_2X_3	505,28	1	505,28	3,42	0,0940
X_1^2	4092,08	1	4092,08	27,72	0,0004
X_2^2	479,77	1	479,77	3,25	0,1016
X_3^2	71,96	1	71,96	0,4875	0,5010
Artık	1476,17	10	147,62		
Uyum eksikliği	827,16	5	165,43	1,27	0,3983
Saf Hata	649,01	5	129,80		
Cor Total	37090,68	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_1^2 ’in C vitamini miktarı üzerine anlamlı etkili olduğu tespit edildi ($p<0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden hiçbirinin etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edildi ($p>0,05$). Tablo 3.17’deki verilere dayanarak C vitamini miktarı (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.7).

$$Y_C = 12,87X_1 + 4,11X_2 + 2,607X_3 + 0,017X_1X_2 - 0,024X_1X_3 + 0,13X_2X_3 - 0,12X_1^2 - 0,27X_2^2 - 0,0075X_3^2 - 230,29 \quad (3.7)$$



Şekil 3.10. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verime a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu çekirdeğinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunun veriminin ANOVA ile analiz edilerek elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.18’de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (34,58) anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine anlamlı etkisi olduğu bulundu ($p<0,0001$).

Tablo 3.18. Kuşburnu çekirdeğinin verimine bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	169,44	9	18,83	34,58	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	33,03	1	33,03	60,67	< 0,0001
X_2 -süre	51,09	1	51,09	93,83	< 0,0001
X_3 -güç	29,62	1	29,62	54,41	< 0,0001
X_1X_2	14,66	1	14,66	26,93	0,0004
X_1X_3	0,5050	1	0,5050	0,9276	0,3582
X_2X_3	0,1770	1	0,1770	0,3251	0,5811
X_1^2	20,55	1	20,55	37,74	0,0001
X_2^2	11,32	1	11,32	20,79	0,0010
X_3^2	0,0111	1	0,0111	0,0204	0,8892
Artık	5,44	10	0,5444		
Uyum eksikliği	4,53	5	0,9069	4,98	0,0513
Saf Hata	0,9100	5	0,1820		
Cor Total	174,89	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden ise X_1^2 ve X_2^2 ’nin verim üzerine anlamlı etkili olduğu belirlendi ($p<0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_2 ’in etkisinin istatistiksel olarak olduğu tespit edildi ($p<0,05$). Tablo 3.18’deki sonuçlara göre verim (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.8).

$$Y_{\text{verim}} = 1,28X_1 + 0,85X_2 + 0,12X_3 - 0,033X_1X_2 + 0,001X_1X_3 + 0,002X_2X_3 - 0,009X_1^2 + 0,041X_2^2 + 0,000093X_3^2 - 28,04 \quad (3.8)$$

YYM-MKT'den elde edilen sonuçlara göre, kuşburnu çekirdeklerinden DDÖÇ ile ekstraksiyonunda en yüksek düzeyde TFM. SRGK. C vitamini ve verim elde etmek için sıcaklığın 50 °C, sürenin 14 dk ve gücün %60 olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

3.4.3. Kuşburnu atığının doğal derin ötektik çözücü ile ekstraksiyonunun optimizasyonu

YYM-MKT kuşburnu atığının DDÖÇ ile biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunu optimize etmek için kullanıldı. Optimizasyonu etkinliğini ölçmek için TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim yüzdesi hesaplandı. Tablo 3.19’da görüldüğü gibi faktöriyel tasarımın deneysel sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 285-535 mg GAE 100 g⁻¹ KM, SRGK 1395-1956 µmol AAE 100 g⁻¹ KM, C vitamini 106-221 mg 10 g⁻¹ KM ve verim %7,9-15,7 arasında olduğu tespit edildi. Normal olasılık grafiği kullanıldığında deneysel veriler ile öngörülen veriler arasında yüksek korelasyon olduğu belirlendi.

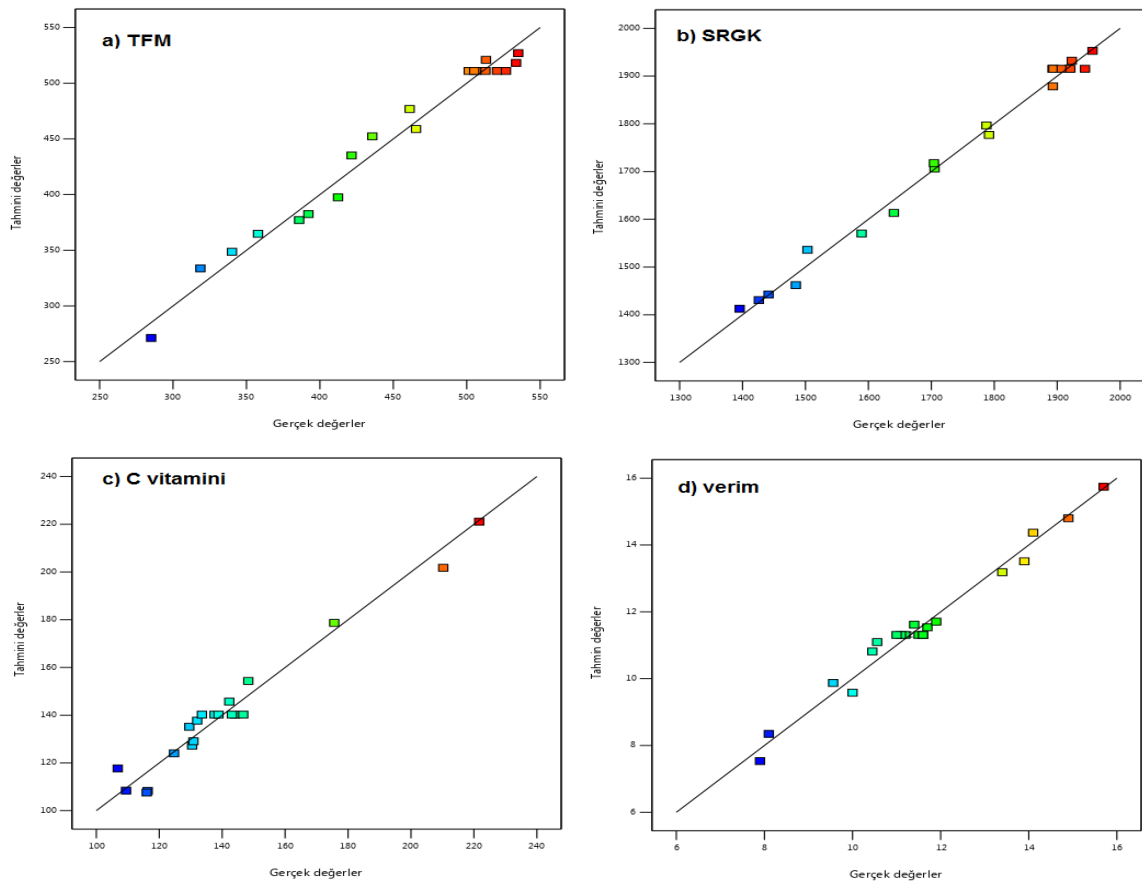
Tablo 3.19. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunun deneysel tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	40	18	45	533	1956	148	15,7
2	40	2	45	340	1395	116	11,9
3	20	10	45	285	1425	116	7,9
4	40	10	45	506	1893	133	11,2
5	60	10	45	357	1787	132	11,4
6	40	10	45	512	1920	146	11
7	40	10	15	412	1589	130	10
8	30	6	60	392	1484	129	9,5
9	40	10	45	501	1892	144	11,5
10	30	14	60	461	1791	175	13,4
11	40	10	75	513	1503	221	14,1
12	40	10	45	526	1907	138	11,1
13	50	14	30	435	1923	130	11,7
14	30	14	30	421	1704	109	10,5
15	50	6	30	385	1705	124	10,4
16	50	6	60	465	1640	142	13,9
17	50	14	60	535	1893	210	14,9
18	40	10	45	520	1944	143	11,6
19	30	6	30	318	1441	106	8,1
20	40	10	45	505	1919	137	11,6

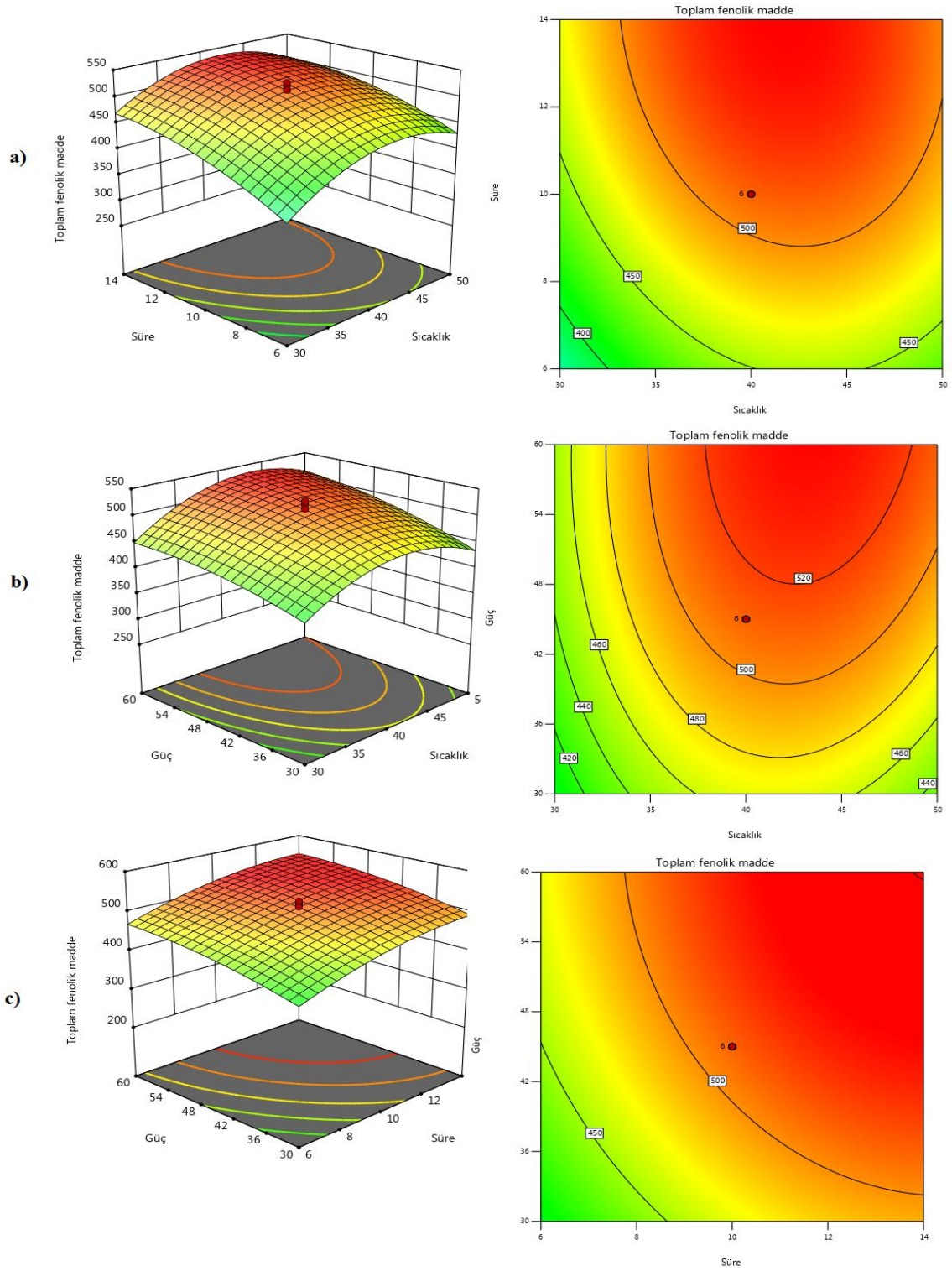
Kuşburnu atığından DDÖÇ’le ile biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda TFM miktarının beklenen sonuçlar ile analiz edilen sonuçlar arasındaki korelasyon R² 0,9783 olarak bulundu. Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R²_{adj}

değeri ise 0,9588 olarak bulunarak anlamlı bir model olduğu tespit edildi. Aynı zamanda uyum eksikliğinin de önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,0685$).

SRGK için beklenen ve analiz edilen değerler arasındaki korelasyon 0,9924, R^2_{adj} 0,9855 bulunurken ve uyum eksikliği önemsiz bulundu ($p=0,2289$). C vitamini için beklenen ve analiz edilen değerler arasındaki R^2 0,9653, R^2_{adj} 0,9341, uyum eksikliği ($p=0,0795$) önemsiz bulunurken verim için de beklenen ve analiz edilen değerler arasında R^2 0,9792, R^2_{adj} 0,9404 ve uyum eksikliği ($p=0,0917$) önemsiz olduğu tespit edildi (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon



Şekil 3.12. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda TFM miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu atığının DDÖÇ' ile biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunun optimizasyonu için TFM miktarı sonuçlarının ANOVA analiz ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.20'de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (50,09) anlamlı olduğu gözlemlendi. Doğrusal parametrelerden sadece sıcaklık (X_1) TFM miktarına $p < 0,05$ düzeyinde önemli etki gösterirken ekstraksiyon süresi (X_2) ve gücün (X_3) etkisinin $p < 0,0001$ düzeyinde önemli olduğu tespit edildi.

Tablo 3.20. Kuşburnu atığındaki TFM miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

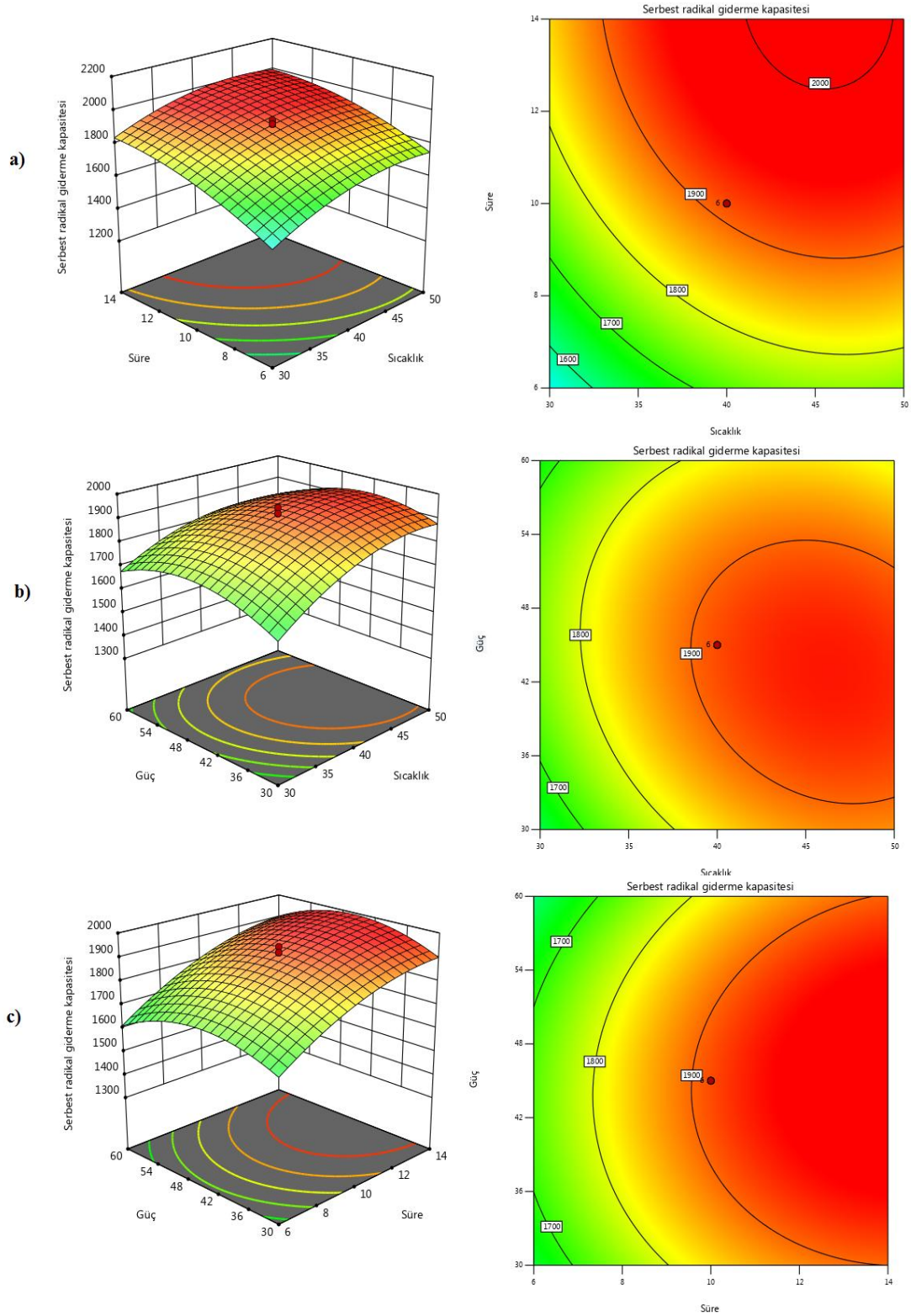
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	1,144E+05	9	12709,84	50,09	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	8750,67	1	8750,67	34,49	0,0002
X_2 -süre	28752,29	1	28752,29	113,32	< 0,0001
X_3 -güç	15228,18	1	15228,18	60,02	< 0,0001
X_1X_2	343,74	1	343,74	1,35	0,2715
X_1X_3	544,17	1	544,17	2,14	0,1738
X_2X_3	25,06	1	25,06	0,0988	0,7598
X_1^2	58549,72	1	58549,72	230,76	< 0,0001
X_2^2	9471,47	1	9471,47	37,33	0,0001
X_3^2	4215,41	1	4215,41	16,61	0,0022
Artık	2537,23	10	253,72		
Uyum eksikliği	2055,86	5	411,17	4,27	0,0685
Saf Hata	481,37	5	96,27		
Cor Total	1,169E+05	19			

* $p < 0,0001$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden X_1^2 , X_2^2 ve X_3^2 etkisinin toplam fenolik madde üzerine anlamlı olduğu tespit edildi ($p < 0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinin hiçbirinin etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlendi ($p > 0,05$). Tablo 3.20'de gösterilen sonuçlara dayanarak TFM miktarı (Y_{TFM}) için cevap aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.9).

$$Y_{TFM} = 40,10X_1 + 42,74X_2 + 5,33X_3 - 0,16X_1X_2 + 0,054X_1X_3 - 0,02X_2X_3 - 0,48X_1^2 - 1,23X_2^2 - 0,05X_3^2 - 770,82 \quad (3.9)$$



Şekil 3.13. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda SRGK'ya a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonu için SRGK değerlerinin ANOVA analiz sonuçlarına göre kuadratik polinom modeli Tablo 3.21’de gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 144,5 bulunarak oldukça anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametrelerden sıcaklık (X_1) ve sürenin (X_2) SRGK’ya $p < 0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

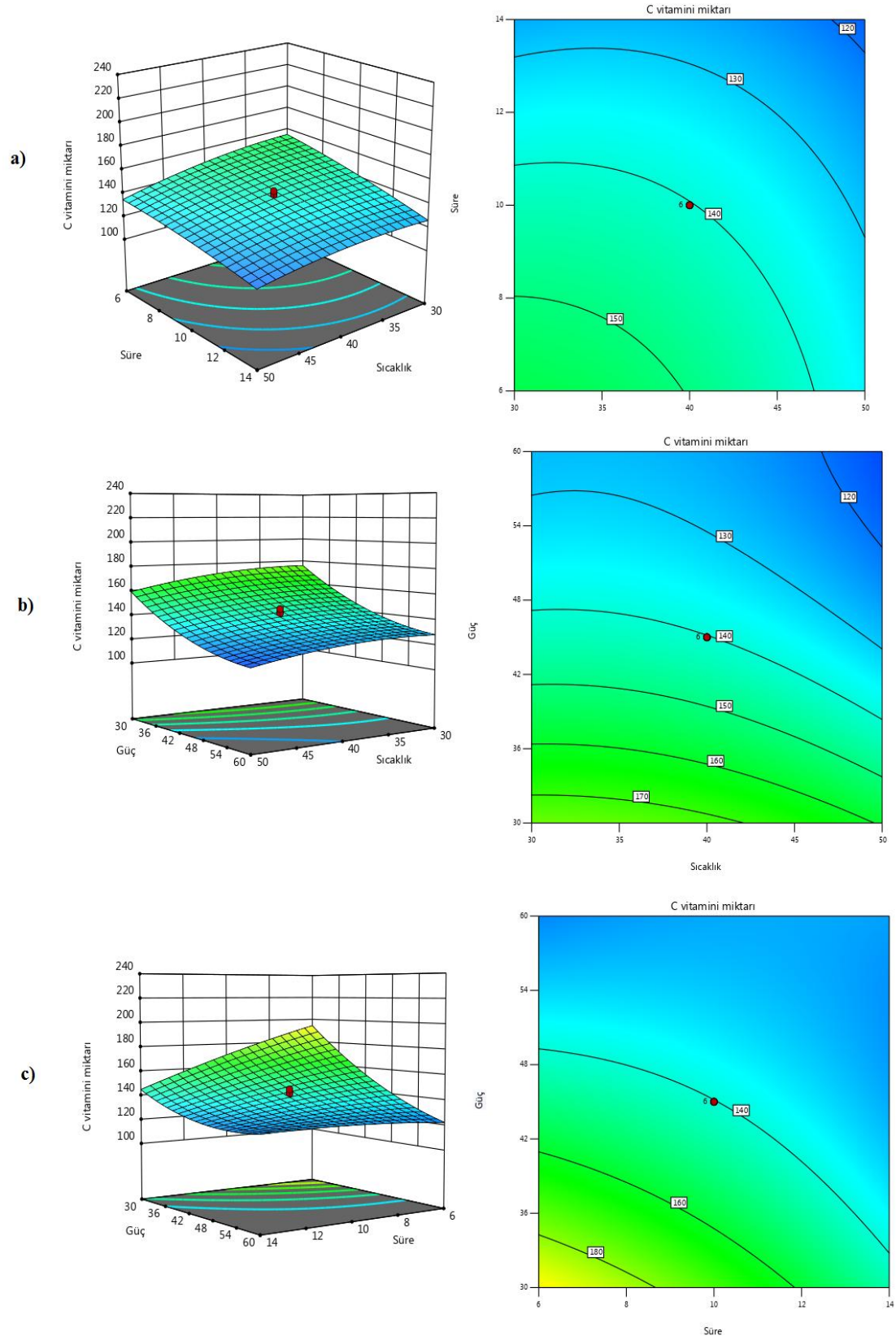
Tablo 3.21. Kuşburnu atığındaki SRGK’ya bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	7,469E+05	9	82985,38	144,50	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	1,338E+05	1	1,338E+05	233,02	< 0,0001
X_2 -süre	2,921E+05	1	2,921E+05	508,57	< 0,0001
X_3 -güç	1157,36	1	1157,36	2,02	0,1861
X_1X_2	1228,10	1	1228,10	2,14	0,1744
X_1X_3	6358,54	1	6358,54	11,07	0,0077
X_2X_3	779,34	1	779,34	1,36	0,2711
X_1^2	1,430E+05	1	1,430E+05	249,02	< 0,0001
X_2^2	85007,33	1	85007,33	148,02	< 0,0001
X_3^2	2,061E+05	1	2,061E+05	358,88	< 0,0001
Artık	5742,95	10	574,29		
Uyum eksikliği	3843,15	5	768,63	2,02	0,2289
Saf Hata	1899,80	5	379,96		
Cor Total	7,526E+05	19			

* $p < 0,0001$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

Aynı zamanda kuadratik parametrelerin hepsinin SRGK üzerine anlamlı etkili olduğu belirlendi ($p < 0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerin sadece X_1X_3 ’ün etkisi istatistiksel olarak önemli bulundu ($p < 0,05$). Yukarıdaki sonuçlara dayanarak SRGK miktarı (Y_{SRGK}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.10).

$$Y_{TAK} = 81,03X_1 + 111,44X_2 + 41,52X_3 - 0,30X_1X_2 - 0,18X_1X_3 + 0,16X_2X_3 - 0,75X_1^2 - 3,63X_2^2 - 0,402X_3^2 - 153 \quad (3.10)$$



Şekil 3.14. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda C vitamini miktarına a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

DDÖÇ ile biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunun optimizasyonu için C vitamini miktarının ANOVA analiz sonuçlarının kuadratik polinom modeli Tablo 3.22’de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (30,92) anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametreler için süre (X_2) ve gücün (X_3) C vitamini miktarına $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterirken sıcaklık (X_1) ise $p<0,05$ düzeyinde etki gösterdiği tespit edildi.

Tablo 3.22. Kuşburnu atığındaki C vitamini miktarına bağımsız değişkenlerin etkisi

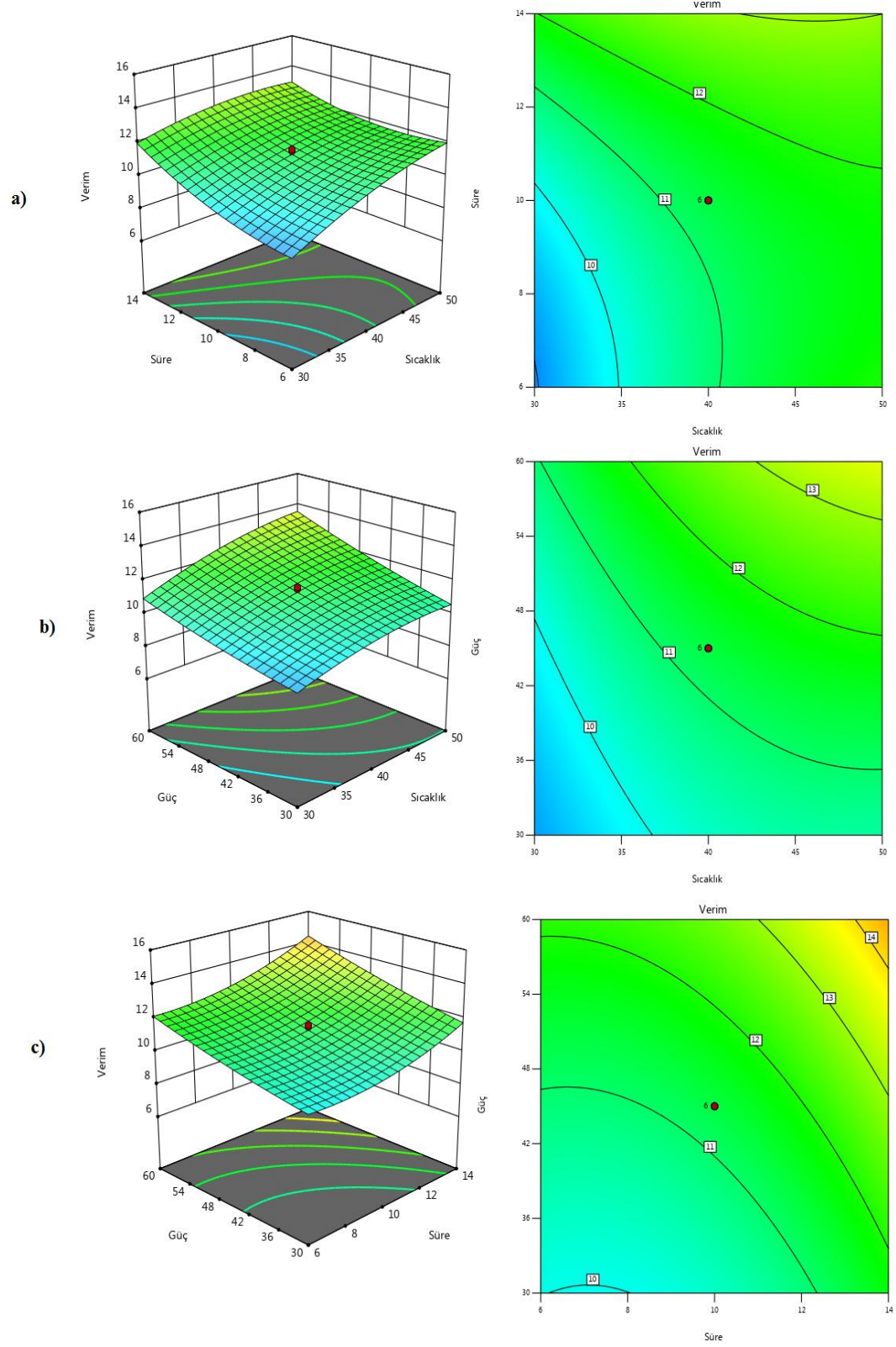
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	16167,86	9	1796,43	30,92	< 0,0001
X_1 -sıcaklık	866,01	1	866,01	14,91	0,0032
X_2 -süre	2185,87	1	2185,87	37,62	0,0001
X_3 -güç	8460,11	1	8460,11	145,62	< 0,0001
X_1X_2	78,45	1	78,45	1,35	0,2722
X_1X_3	8,96	1	8,96	0,1542	0,7028
X_2X_3	1395,55	1	1395,55	24,02	0,0006
X_1^2	467,29	1	467,29	8,04	0,0177
X_2^2	135,36	1	135,36	2,33	0,1579
X_3^2	1906,62	1	1906,62	32,82	0,0002
Artık	580,98	10	58,10		
Uyum eksikliği	463,26	5	92,65	3,94	0,0795
Saf Hata	117,72	5	23,54		
Cor Total	16748,84	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_2^2 ’nin C vitamini miktarı üzerine anlamlı etki göstermediği tespit edildi ($p>0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden sadece X_2X_3 ’ün etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.22’deki sonuçlara dayanarak C Vitamini miktarı (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.11).

$$Y_C = 3,08X_1 - 7,21X_2 - 4,43X_3 + 0,082X_1X_2 + 0,007X_1X_3 + 0,22X_2X_3 - 0,043X_1^2 - 0,14X_2^2 + 0,03X_3^2 + 150,58 \quad (3.11)$$



Şekil 3.15. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile ekstraksiyonunda verimine a) süre-sıcaklık b) güç-sıcaklık c) güç-süre bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Kuşburnu atığında biyoaktif maddelerin DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimizasyonunda elde edilen verim sonuçların ANOVA analizi sonucunda belirlenen kuadratik polinom modeli Tablo 3.23’de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (52,18) oldukça anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine anlamlı etkisi olduğu tespit edildi ($p<0,0001$).

Tablo 3.23. Kuşburnu atığındaki verime bağımsız değişkenlerin etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	76,82	9	8,54	52,18	$< 0,0001$
X_1 -sıcaklık	16,67	1	16,67	101,89	$< 0,0001$
X_2 -süre	16,30	1	16,30	99,65	$< 0,0001$
X_3 -güç	22,92	1	22,92	140,11	$< 0,0001$
X_1X_2	2,05	1	2,05	12,53	0,0054
X_1X_3	0,6903	1	0,6903	4,22	0,0670
X_2X_3	0,1596	1	0,1596	0,9757	0,3466
X_1^2	4,72	1	4,72	28,86	0,0003
X_2^2	9,18	1	9,18	56,11	$< 0,0001$
X_3^2	0,6987	1	0,6987	4,27	0,0656
Artık	1,64	10	0,1636		
Uyum eksikliği	1,28	5	0,2565	3,63	0,0917
Saf Hata	0,3533	5	0,0707		
Cor Total	78,46	19			

* $p<0,01$ çok önemli; $0,01<p<0,05$; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden X_1^2 ve X_2^2 ’in verim üzerine anlamlı etkili olduğu tespit edildi ($p<0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_2 ’nin etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi ($p<0,05$). Tablo 3.23’deki verilere göre verim (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.12).

$$Y_{\text{verim}} = 0,48X_1 - 0,102X_2 - 0,08X_3 - 0,01X_1X_2 + 0,001X_1X_3 + 0,0023X_2X_3 - 0,004X_1^2 + 0,03X_2^2 + 0,0007X_3^2 - 1,02 \quad (3.12)$$

YYM-MKT'den elde edilen sonuçlara göre, kuşburnu atıklarından DDÖÇ ile ekstraksiyonunda en yüksek miktarda TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim elde etmek için sıcaklığın 50 °C, sürenin 14 dk ve gücün 60 olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

3.4.4. Ekstraksiyonun optimizasyonun sonuçlarının değerlendirilmesi

Kuşburnu ürünlerinden biyoaktif maddelerin DDÖÇ ile ekstraksiyonu için en uygun şartları YYM-MKT kullanılarak model tarafından belirlenen her bir ürün için 20 deney sonrasında yapılan değerlendirmeler sonucunda belirlendi. MKT tarafından tespit edilen uygun parametreler kuşburnu meyvesi için EK 1, çekirdeği için EK 2 ve atık ürün EK 3'te gösterilmiştir. Bu parametrelerden uygulanabilirliği en yüksek olan parametreler kuşburnu meyvesi için 43 °C, sıcaklık, 14 dk ekstraksiyon süresi ve gücün %60 olmasına, çekirdek için sıcaklığın 50 °C, sürenin 14 dk ve gücün %53 olmasına ve atık için ise sıcaklığın 45 °C, sürenin 14 dk ve gücün %55 olmasına karar verildi.

3.5. Kuşburnu Örneklerinin Doğal Derin Ötektik Çözücü ile Elde Edilen Ekstraktının Mikroenkapsülasyonunun Optimizasyonu

3.5.1. Kuşburnu meyvesinin doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu

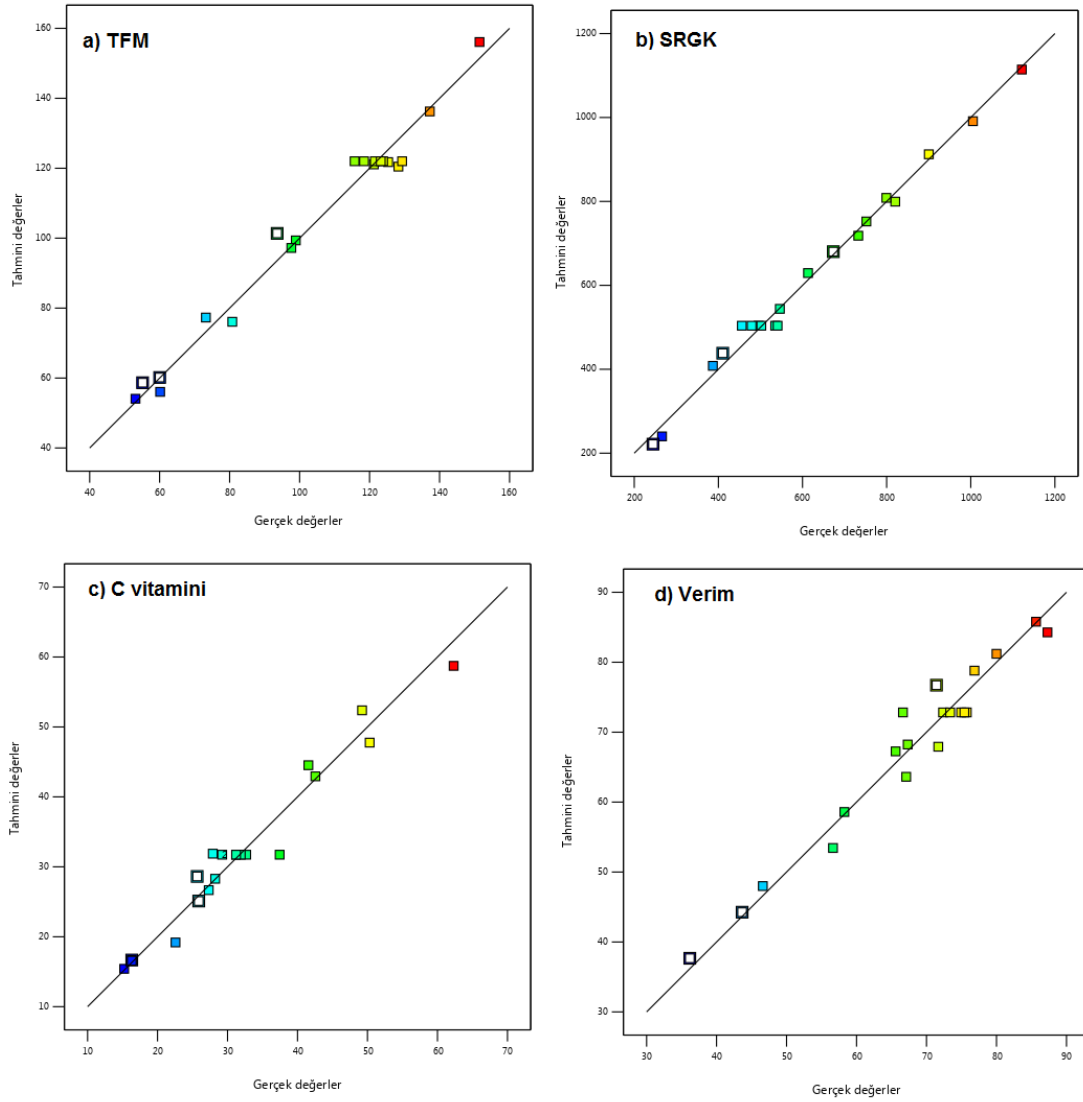
YYM-MKT, kuşburnu meyvelerinden DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunu optimize etmek için kullanıldı. Ekstraktlar DDÖÇ ile ekstraksiyonunun optimum şartlarında elde edildi. Optimizasyonun etkinliğini ölçmek için toplam fenolik madde miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim yüzdesi hesaplandı. Tablo 3.24'de görüldüğü gibi faktöriyel tasarımın deneysel sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 53-151 mg GAE 100 g⁻¹ KM, SRGK 244-1121 µmol AAE 100 g⁻¹ KM, C vitamini 16,3-62,3 mg 10 g⁻¹ KM ve verim %36,1-87,2 arasında belirlendi. Normal olasılık grafiği kullanıldığında deneysel veriler ile öngörülen veriler arasında yüksek korelasyon olduğu belirlendi.

Tablo 3.24. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun deneysel tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	2,5	1,5	13	128	820	42,6	71,68
2	2,5	2,5	7	98	732	27,3	80,0
3	2	2	10	129	502	29,2	75,41
4	2	2	10	123	479	37,4	74,95
5	2	2	16	151	1121	62,3	76,85
6	3	2	10	73	613	28,2	65,59
7	2,5	1,5	7	60	244	16,3	43,65
8	1,5	1,5	7	53	266	15,2	46,61
9	1,5	2,5	7	93	673	25,6	71,42
10	1,5	1,5	13	97	751	27,9	58,26
11	1,5	2,5	13	121	799	41,5	67,31
12	2	2	10	123	455	31,2	66,63
13	2	2	10	115	540	31,8	75,76
14	2	2	4	80	386	16,3	67,1
15	2	2	10	121	495	32,6	73,38
16	2	3	10	125	1005	50,3	87,29
17	2	2	10	118	535	31,2	72,37
18	2,5	2,5	13	137	900	49,2	85,65
19	1	2	10	60	546	22,5	56,64
20	2	1	10	55	410	25,8	36,18

Mikroenkapsülasyonda TFM için beklenen ve analiz edilen değerler arasındaki korelasyon R^2 0,9805 olarak bulundu. Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R^2_{adj} değeri ise 0,963 olarak bulundu ve kullanılan modelin anlamlı olduğu anlaşıldı. Ayrıca uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,2267$).

SRGK için R^2 0,9912, R^2_{adj} 0,9832 bulundu ve uyum eksikliği önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,6276$). C vitamini için R^2 0,9584, R^2_{adj} 0,9209, uyum eksikliği ($p=0,3983$) önemsiz bulunurken verim için de R^2 0,9575, R^2_{adj} 0,9193 ve uyum eksikliği ($p=0,3329$) önemsiz olarak bulundu (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin mikrokapsülasyonun optimizasyonunda TFM miktarının ANOVA analizi sonucu kuadratik polinom modeli Tablo 3.25'te gösterilmiştir. Modelin F-test değerinin (55,88) bulunarak oldukça anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametreler için sadece aljinat oranı (X_1) TFM miktarına $p < 0,05$ düzeyinde önemli etki gösterirken CaCl_2 (X_2) ve örnek oranı (X_3) $p < 0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği gözlemlendi.

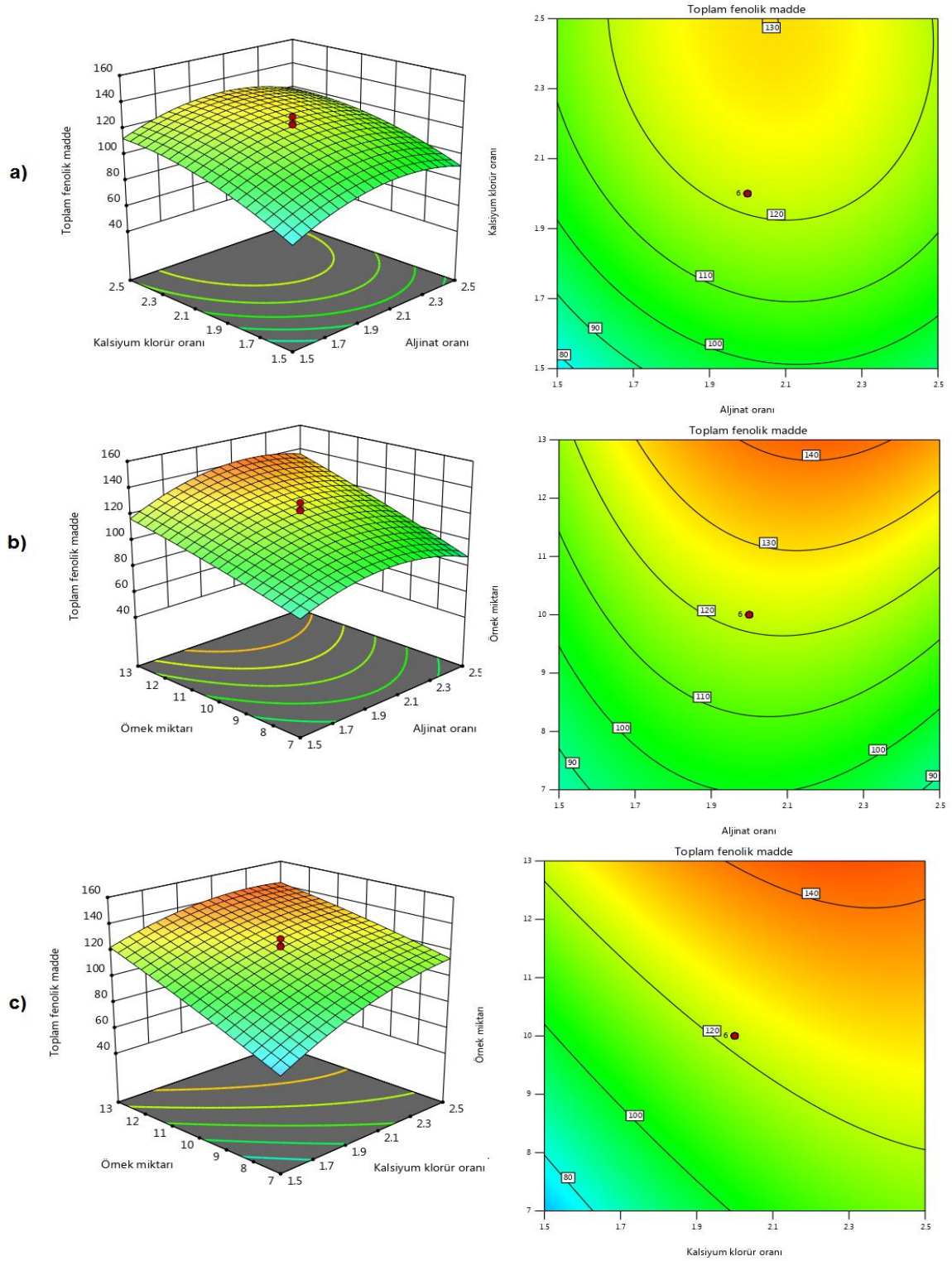
Tablo 3.25. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	16903,40	9	1878,16	55,88	< 0,0001
X ₁ -Aljinat	451,46	1	451,46	13,43	0,0044
X ₂ -CaCl ₂	3980,66	1	3980,66	118,43	< 0,0001
X ₃ -Örnek	6401,20	1	6401,20	190,44	< 0,0001
X ₁ X ₂	32,76	1	32,76	0,9747	0,3468
X ₁ X ₃	147,32	1	147,32	4,38	0,0628
X ₂ X ₃	274,13	1	274,13	8,16	0,0171
X ₁ ²	4809,36	1	4809,36	143,08	< 0,0001
X ₂ ²	1587,77	1	1587,77	47,24	< 0,0001
X ₃ ²	54,92	1	54,92	1,63	0,2300
Artık	336,13	10	33,61		
Uyum eksikliği	225,47	5	45,09	2,04	0,2267
Saf Hata	110,66	5	22,13		
Cor Total	17239,54	19			

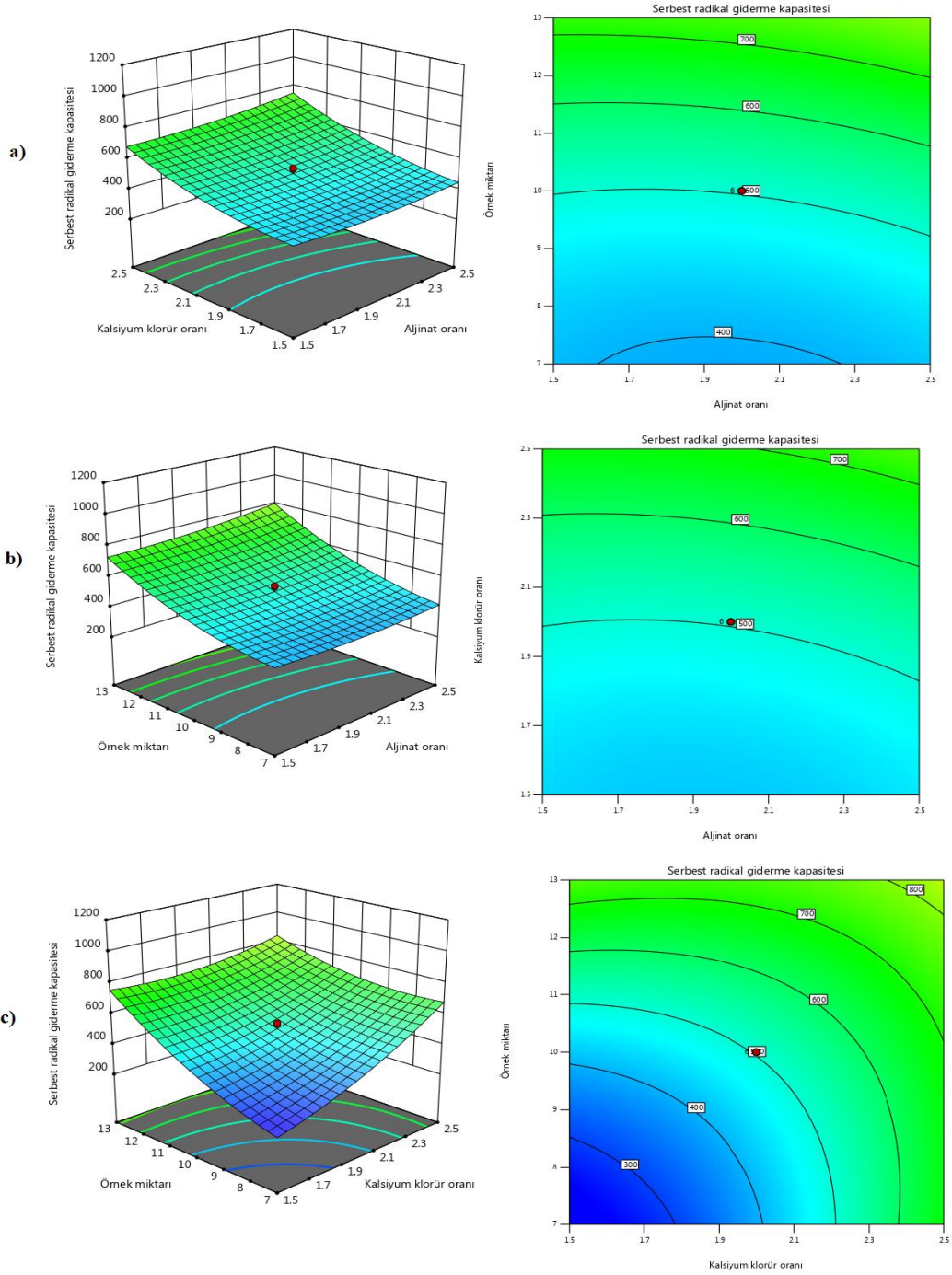
*p<0,0001 çok önemli; 0,01<p<0,05 önemli; p>0,05 önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_1^2 ve X_2^2 'in TFM üzerine anlamlı etkili olduğu belirlendi (p<0,05). Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_2X_3 'in etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi (p<0,05). Tablo 3.25'teki sonuçlara dayanarak TFM (Y_{TFM}) için öngörülen cevap aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.13).

$$Y_{TFM} = 219,49X_1 + 213,90X_2 + 12,03X_3 - 8,09X_1X_2 + 2,86X_1X_3 - 3,90X_2X_3 - 55,32X_1^2 - 31,78X_2^2 - 0,16X_3^2 - 447 \quad (3.13)$$



Şekil 3.17. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda TFM miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri



Şekil 3.18. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin mikroenkapsülasyonun optimizasyonunda SRGK'nin ANOVA analiz elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.26'da gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (124,68) oldukça anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametrelerden sadece aljinat oranı (X_1) TFM miktarına $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterirken, CaCl_2 (X_2) ve örnek miktarının (X_3) $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi. Kuadratik parametrelerin hepsinin SRGK üzerine etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edildi ($p<0,05$).

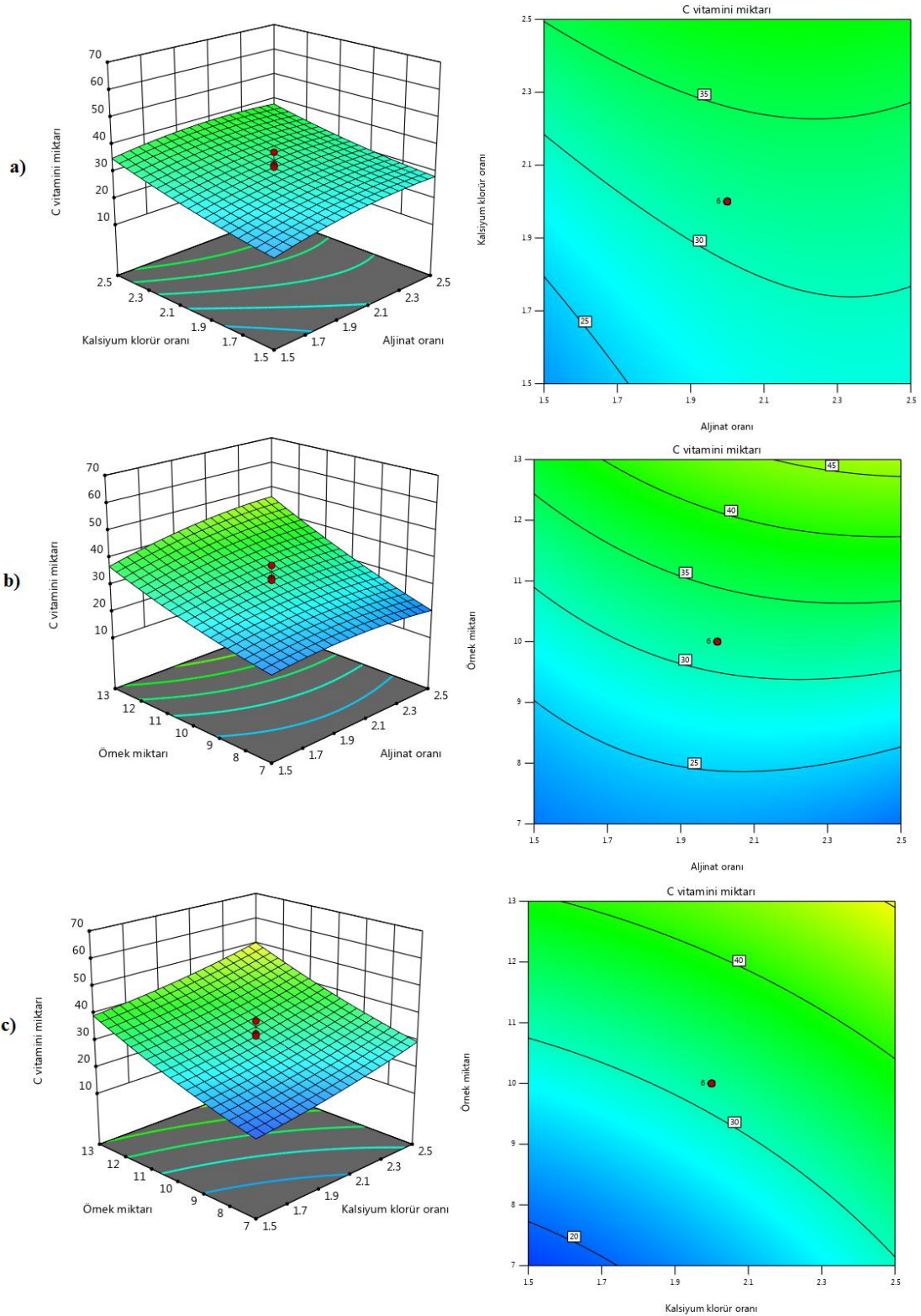
Tablo 3.26. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK'ya etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	1,033E+06	9	1,14E+05	124,68	0,0001
X_1 -Aljinat	7291,03	1	7291,03	7,92	0,0183
X_2 - CaCl_2	3,057E+05	1	3,057E+05	332,04	< 0,0001
X_3 -Örnek	4,986E+05	1	4,986E+05	541,50	< 0,0001
X_1X_2	1599,23	1	1599,23	1,74	0,2169
X_1X_3	2169,76	1	2169,76	2,36	0,1558
X_2X_3	73695,36	1	73695,36	80,04	< 0,0001
X_1^2	10807,56	1	10807,56	11,74	0,0065
X_2^2	69935,65	1	69935,65	75,96	< 0,0001
X_3^2	1,041E+05	1	1,041E+05	113,10	< 0,0001
Artık	9207,05	10	920,70		
Uyum eksikliği	3903,66	5	780,73	0,7361	0,6276
Saf Hata	5303,38	5	1060,68		
Cor Total	1,042E+06	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_2X_3 'in etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulundu ($p<0,05$). Tablo 3.26'daki sonuçlara dayanarak SRGK (Y_{SRGK}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.14).

$$Y_{\text{SRGK}} = -511,93X_1 - 40,63X_2 + 21,83X_3 + 56,5X_1X_2 + 10,9X_1X_3 - 63,9X_2X_3 + 82,93X_1^2 + 210,93X_2^2 + 7,15X_3^2 - 333,8 \quad (3.14)$$



Şekil 3.19. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin mikrokapsülasyonun optimizasyonunda C vitamini miktarının ANOVA analizi sonucunda kuadratik polinom modeli Tablo 3.27’de gösterilmektedir. Modelin F-test değerinin (25,29) anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametreler için sadece aljinat oranı (X_1) TFM miktarına $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterirken, CaCl_2 (X_2) ve örnek oranı (X_3) $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

Kuadratik parametrelerden sadece X_1^2 ’in C vitamini miktarı üzerine anlamlı etkili olduğu bulundu ($p<0,05$).

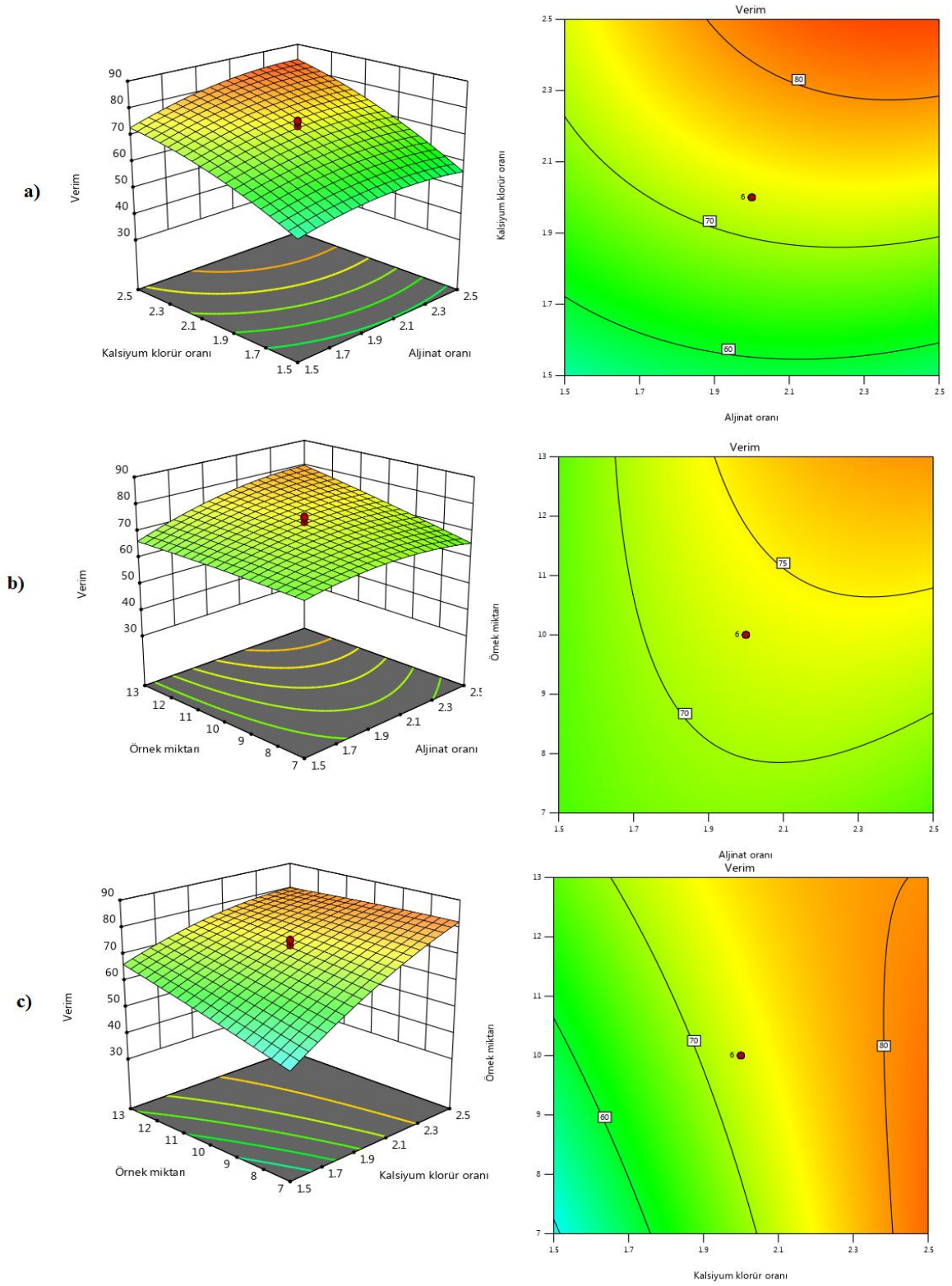
Tablo 3.27. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2667,52	9	296,39	25,59	< 0,0001
X_1 -Aljinat	82,90	1	82,90	7,16	0,0233
X_2 - CaCl_2	513,02	1	513,02	44,30	< 0,0001
X_3 -Örnek	1778,31	1	1778,31	153,56	< 0,0001
X_1X_2	5,15	1	5,15	0,4449	0,5199
X_1X_3	48,02	1	48,02	4,15	0,0691
X_2X_3	0,1568	1	0,1568	0,0135	0,9097
X_1^2	100,33	1	100,33	8,66	0,0147
X_2^2	34,78	1	34,78	3,00	0,1138
X_3^2	55,06	1	55,06	4,76	0,0542
Artık	115,80	10	11,58		
Uyum eksikliği	77,32	5	15,46	2,01	0,2310
Saf Hata	38,48	5	7,70		
Cor Total	2783,33	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Ayrıca etkileşim parametrelerinden hiçbirinin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Tablo 3.27’ye dayanarak C vitamini (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.15).

$$Y_C = 26,6X_1 - 0,13X_2 + 2,85X_3 - 3,21X_1X_2 + 1,63X_1X_3 - 0,09X_2X_3 - 7,99X_1^2 + 4,7X_2^2 + 0,16X_3^2 - 13,9 \quad (3.15)$$



Şekil 3.20. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu meyvesinin mikroenkapsülasyonun optimizasyonunda verim üzerine ANOVA analizi sonucunda elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.28’de gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 25,05 olarak bulunarak anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

Tablo 3.28. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verime etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	3289,94	9	365,55	25,05	< 0,0001
X_1 -Aljinat	190,99	1	190,99	13,09	0,0047
X_2 -CaCl ₂	2171,56	1	2171,56	148,80	< 0,0001
X_3 -Örnek	230,43	1	230,43	15,79	0,0026
X_1X_2	33,87	1	33,87	2,32	0,1586
X_1X_3	85,41	1	85,41	5,85	0,0361
X_2X_3	181,83	1	181,83	12,46	0,0054
X_1^2	244,71	1	244,71	16,77	0,0022
X_2^2	221,00	1	221,00	15,14	0,0030
X_3^2	4,12	1	4,12	0,2823	0,6068
Artık	145,93	10	14,59		
Uyum eksikliği	87,63	5	17,53	1,50	0,3329
Saf Hata	58,30	5	11,66		
Cor Total	3435,87	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_3^2 ’ün verim üzerine anlamlı etkili olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_3 ve X_2X_3 ’ün verim üzerine etkisi önemliyken ($p<0,05$), X_1X_2 ’nin etkisinin ise istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi ($p>0,05$). Tablo 3.28’deki verilere dayanarak verim (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.16).

$$Y_{\text{verim}} = 18,58X_1 + 86,05X_2 + 4,16X_3 + 8,23X_1X_2 + 2,17X_1X_3 - 3,17X_2X_3 - 12,47X_1^2 - 11,85X_2^2 - 0,049X_3^2 - 89,17 \quad (3.16)$$

YYM-MKT'den elde edilen sonuçlara göre, kuşburnu meyvelerinden DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda en yüksek miktarda TFM, SRGK, C vitamini ve verim elde etmek için aljinat oranının %2,458, CaCl₂ oranının %2,5 ve örnek miktarının 13 g olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

3.5.2. Kuşburnu çekirdeğinin doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunun optimizasyonu

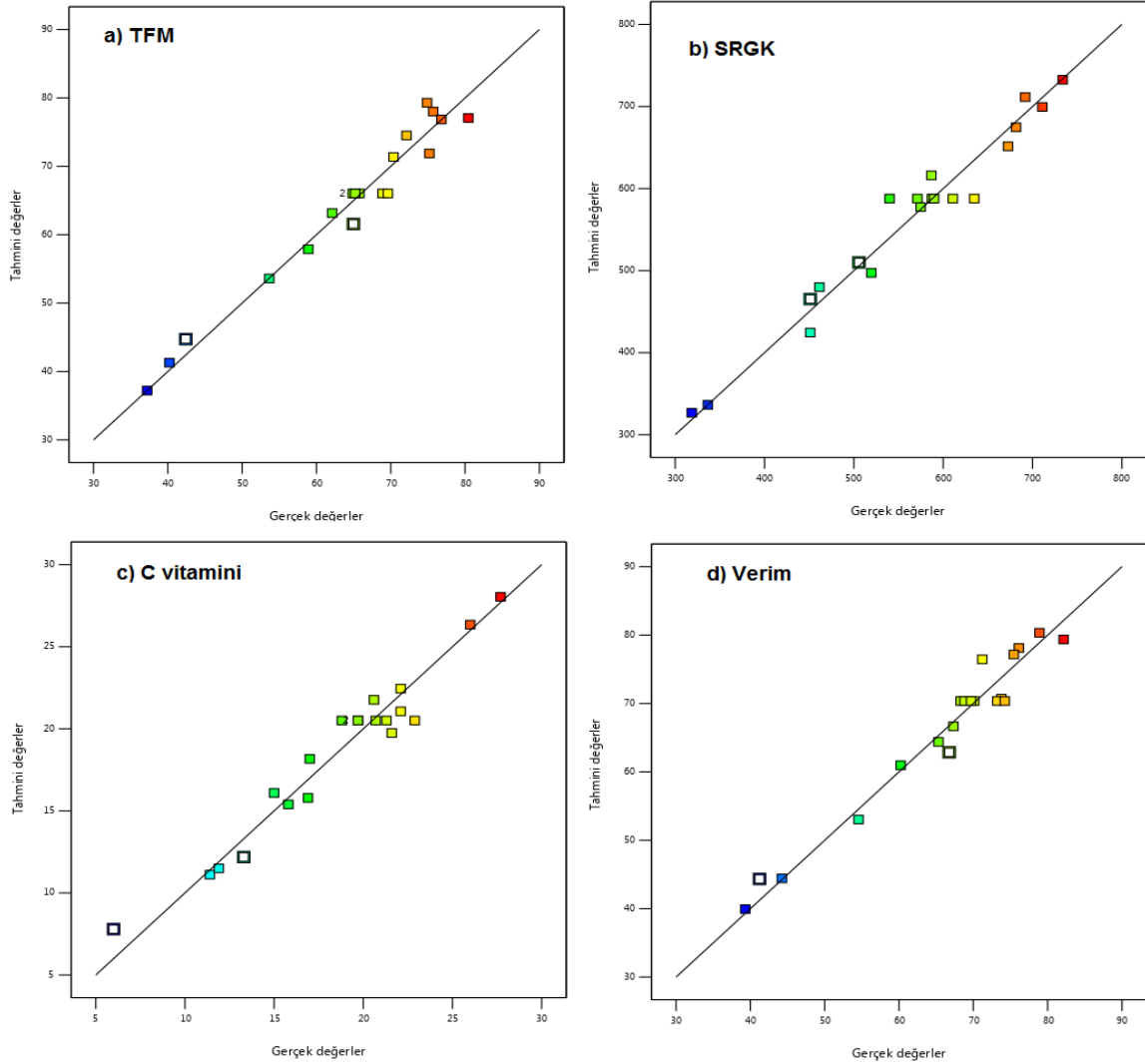
Tablo 3.29’da görüldüğü gibi deneysel tasarımın sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 37,2-80,4 mg GAE 100 g⁻¹ KM, SRGK 318-733 µmol AAE 100g⁻¹ KM, C vitamini miktarı 6,1-27,7 mg 10g⁻¹ KM ve verimin ise %39,82-82,15 arasında olduğu tespit edildi. Normal olasılık grafiği kullanıldığı zaman deney sonucunda elde edilen veriler ile tahmin edilen veriler arasında yüksek korelasyon olduğu tespit edildi.

Tablo 3.29. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunun deneysel tasarımı

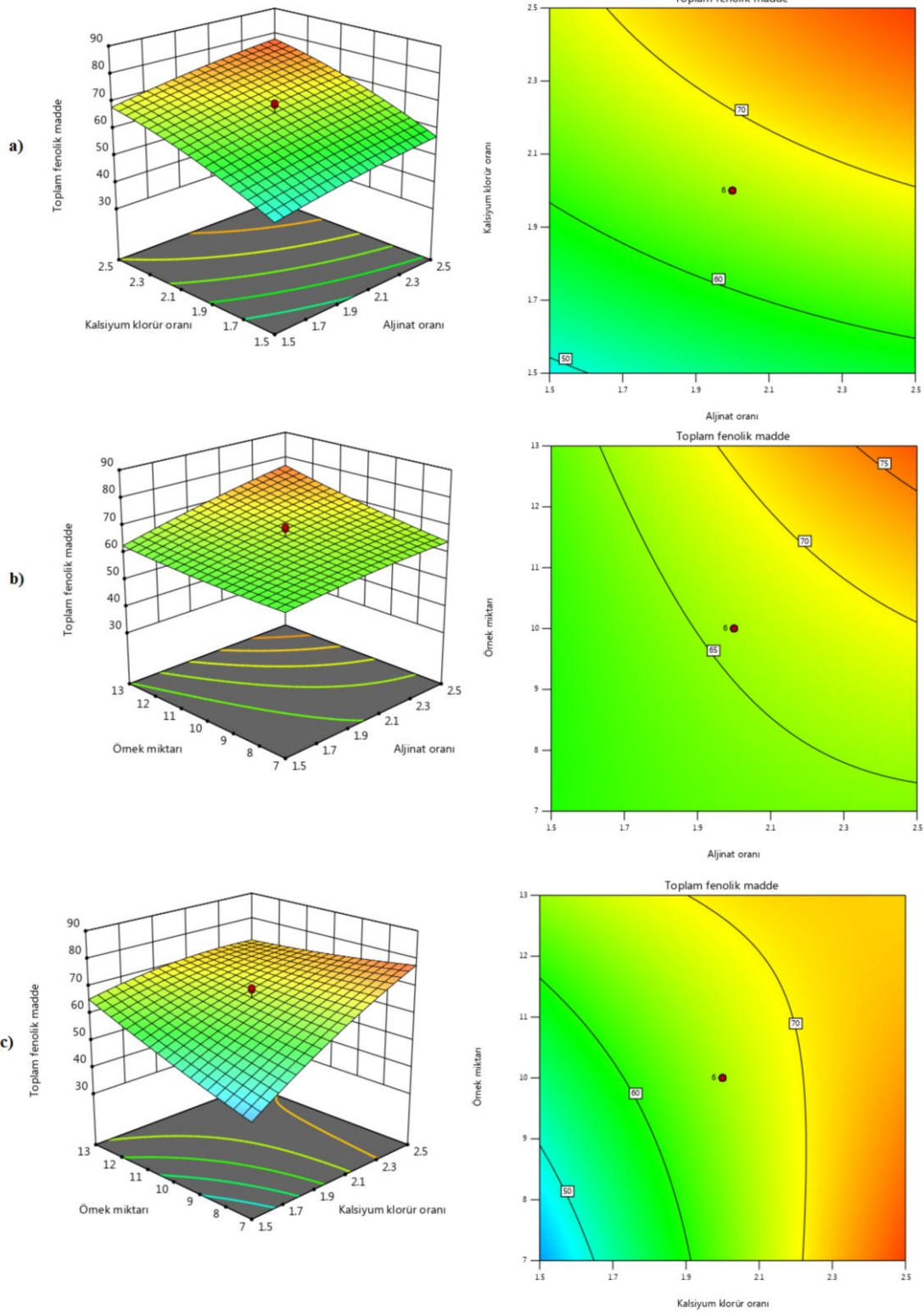
Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	2,5	1,5	7	42,4	505	13,3	41,23
2	2	1	10	37,2	451	15,8	39,32
3	2	2	10	69,6	589	18,8	69,69
4	2	2	10	64,8	540	19,7	68,29
5	3	2	10	75,2	681	22,1	67,32
6	2	2	10	65,2	634	21,3	74,24
7	2,5	2,5	7	74,8	711	22,1	78,9
8	2	2	10	68,9	587	19,7	70,12
9	1,5	1,5	7	40,2	318	11,4	44,25
10	2	2	16	76,8	672	21,6	75,45
11	1,5	2,5	13	62,1	574	17,0	65,32
12	1	2	10	53,6	336	11,9	54,56
13	2	2	4	64,9	451	6,0	66,76
14	1,5	1,5	13	58,9	461	15,0	60,23
15	2	2	10	65,7	610	22,8	73,22
16	2	2	10	65,2	571	20,7	68,81
17	2,5	1,5	13	70,3	586	20,6	73,78
18	1,5	2,5	7	72,1	519	16,9	71,21
19	2,5	2,5	13	75,7	733	27,7	76,12
20	2	3	10	80,4	691	26,0	82,15

Mikrokapsülasyonda TFM miktarının beklenen değerler ile analiz edilen değerler arasında yüksek korelasyon bulundu (R^2 0,9659). Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R^2_{adj} değeri ise 0,9352 olarak elde edildi ve anlamlı bir model olduğu tespit edildi. Ayrıca uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi ($p=0,982$).

SRGK için (R^2 0,9647 ve R^2_{adj} 0,9329) uyum eksikliğinin önemsiz olumsuz bulundu ($p=0,6456$). C vitamini için R^2 0,9509, R^2_{adj} 0,9066, uyum eksikliği ($p=0,3584$) önemsiz bulunurken verim için de R^2 0,9599, R^2_{adj} 0,9239 ve uyum eksikliğinin ($p=0,1387$) önemsiz olduğu gözlemlendi (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunun a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon



Şekil 3.22. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda TFM miktarına) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda TFM miktarının ANOVA tarafından analiz edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.30’da gösterilmiştir. Modelin F-test değeri 31,46 bulundu ve oldukça anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametreler için aljinat oranı (X_1) ve örnek miktarı (X_3) TFM miktarına $p<0,05$ düzeyinde etki gösterdiği ve CaCl_2 oranının (X_2) ise $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

Tablo 3.30. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi

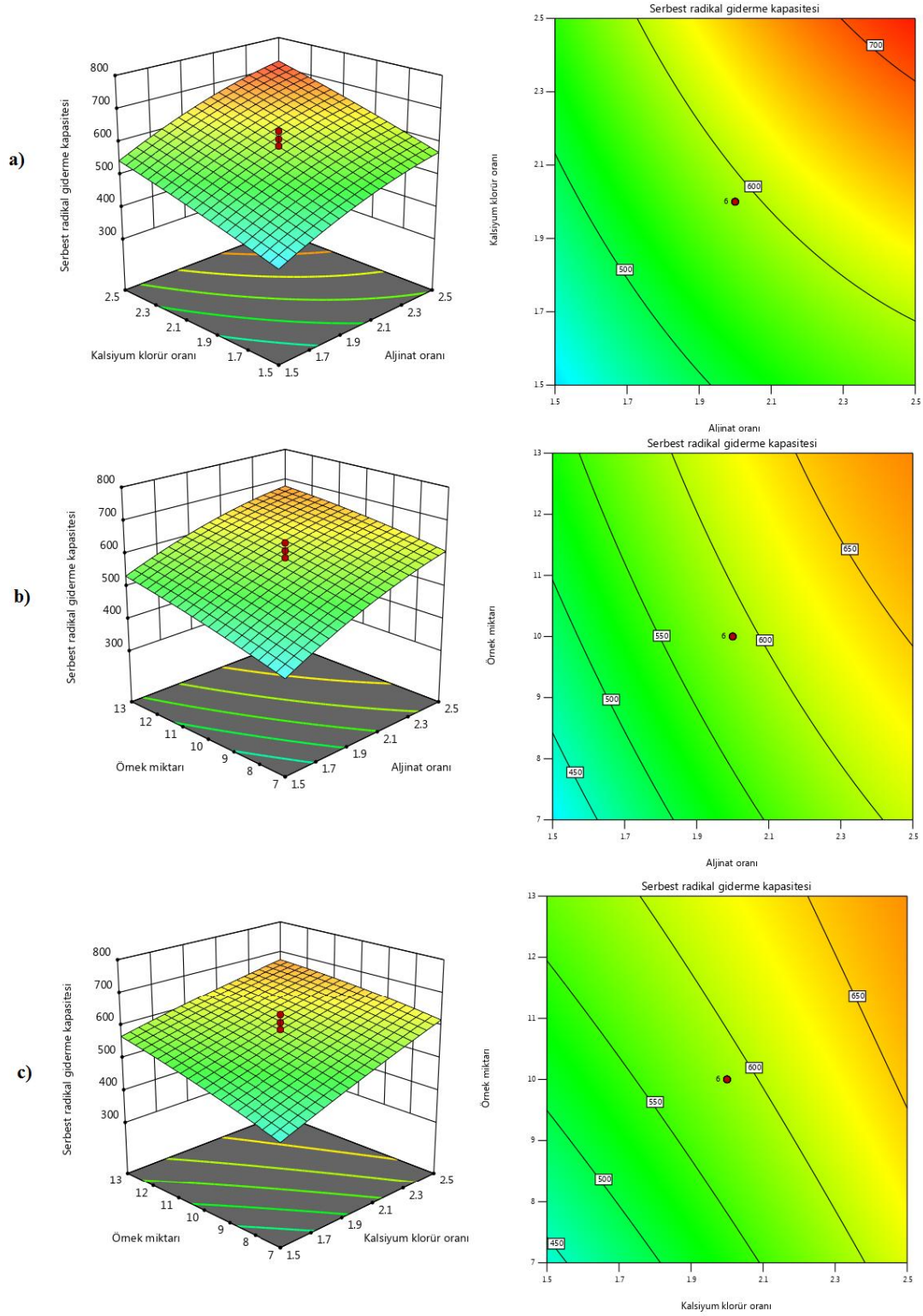
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2772,56	9	308,06	31,46	< 0,0001
X_1 -Aljinat	334,25	1	334,25	34,14	0,0002
X_2 - CaCl_2	1587,82	1	1587,82	162,17	< 0,0001
X_3 -Örnek	233,71	1	233,71	23,87	0,0006
X_1X_2	0,9045	1	0,9045	0,0924	0,7674
X_1X_3	50,45	1	50,45	5,15	0,0466
X_2X_3	389,62	1	389,62	39,79	< 0,0001
X_1^2	17,13	1	17,13	1,75	0,2154
X_2^2	124,37	1	124,37	12,70	0,0051
X_3^2	15,83	1	15,83	1,62	0,2324
Artık	97,91	10	9,79		
Uyum eksikliği	76,10	5	15,22	3,49	0,0982
Saf Hata	21,81	5	4,36		
Cor Total	2870,48	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_2^2 ’nin TFM üzerine anlamlı etkili olduğu belirlendi ($p<0,05$).

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_1X_3 ve X_2X_3 ’in etkisi istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulundu ($p<0,05$). Tablo 3.30’daki sonuçlara dayanarak TFM (Y_{TFM}) için öngörülen verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.17).

$$Y_{TFM} = 2,91X_1 + 99,34X_2 + 5,46X_3 + 1,34X_1X_2 + 1,67X_3 - 4,65X_2X_3 - 3,3X_1^2 - 8,89X_2^2 - 0,088X_3^2 - 98,99 \quad (3.17)$$



Şekil 3.23. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda SRGK'nin ANOVA analiz ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.31'de gösterilmiştir. Modelin F-test değeri 30,34 tespit edildi ve anlamlı olduğu gözlemlendi. Doğrusal parametrelerin hepsinin SRGK üzerine $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

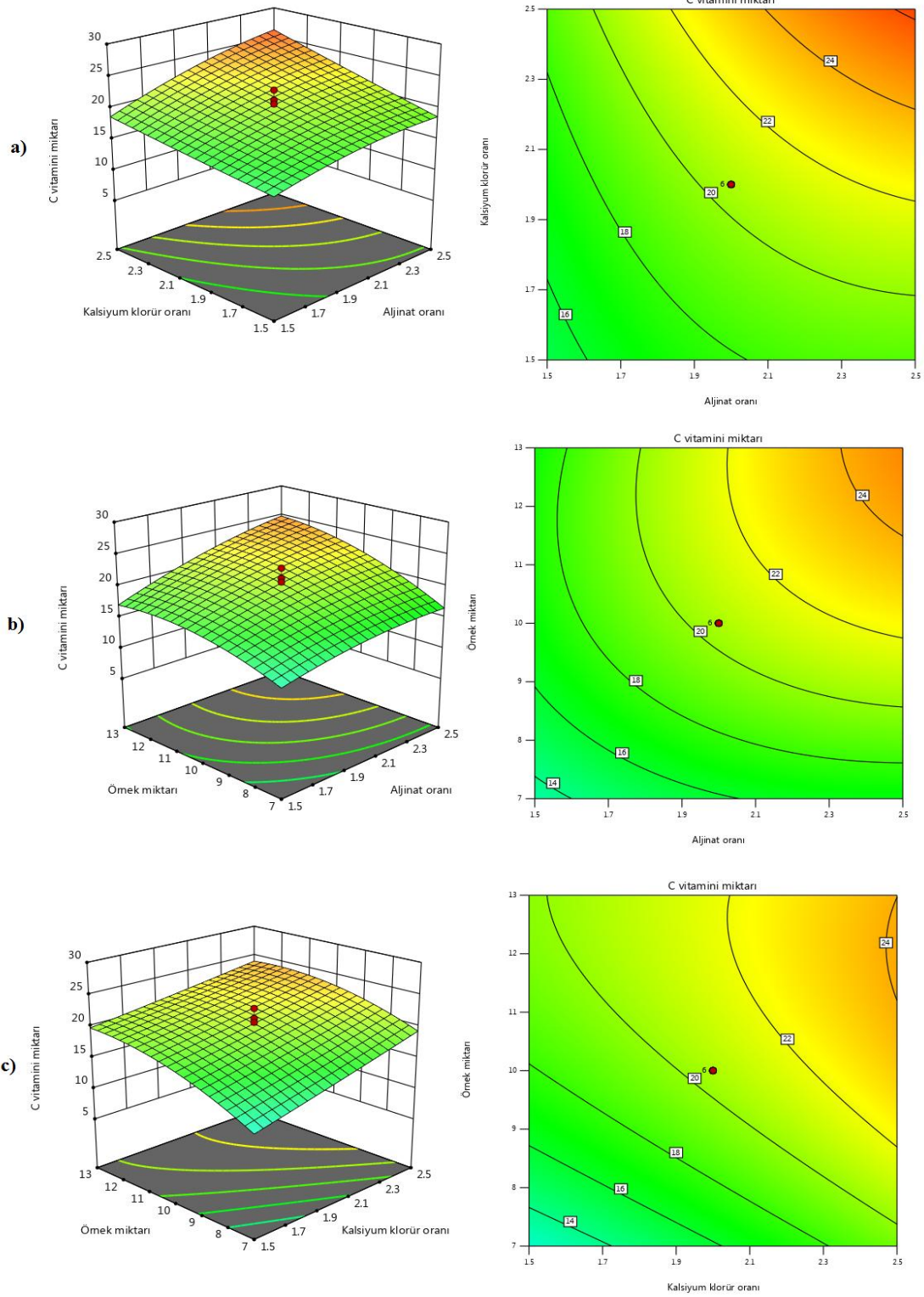
Tablo 3.31. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK'ya etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2,462E+05	9	27356,09	30,34	< 0,0001
X_1 -Aljinat	1,144E+05	1	1,144E+05	126,88	< 0,0001
X_2 -CaCl ₂	82340,30	1	82340,30	91,32	< 0,0001
X_3 -Örnek	34651,82	1	34651,82	38,43	0,0001
X_1X_2	178,61	1	178,61	0,1981	0,6658
X_1X_3	1109,21	1	1109,21	1,23	0,2933
X_2X_3	2657,21	1	2657,21	2,95	0,1168
X_1^2	10624,94	1	10624,94	11,78	0,0064
X_2^2	617,76	1	617,76	0,6851	0,4271
X_3^2	1360,80	1	1360,80	1,51	0,2474
Artık	9017,15	10	901,71		
Uyum eksikliği	3723,23	5	744,65	0,7033	0,6456
Saf Hata	5293,92	5	1058,78		
Cor Total	2,552E+05	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_1^2 'nin SRGK üzerine anlamlı etkili olduğu belirlendi ($p<0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden hiçbirinin istatistiksel olarak önemli etkisi olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Tablo 3.31'deki sonuçlara dayanarak SRGK (Y_{SRGK}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.18).

$$Y_{SRGK} = 538,73X_1 + 306,48X_2 + 73,86X_3 + 18,9X_1X_2 - 7,85X_1X_3 - 12,15X_2X_3 - 82,2X_1^2 - 19,82X_2^2 - 0,81X_3^2 - 1006,8 \quad (3.18)$$



Şekil 3.24. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.32’de gösterilmiştir. Modelin F-test değeri 21,5 bulundu ve anlamlı olduğu belirlendi. Doğrusal parametrelerin C vitamini miktarı üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkili olduğu tespit edildi ($p < 0,0001$). Kuadratik parametrelerden sadece X_2^2 ’nin C vitamini miktarı üzerine anlamlı etkisinin olmadığı tespit edildi ($p > 0,05$).

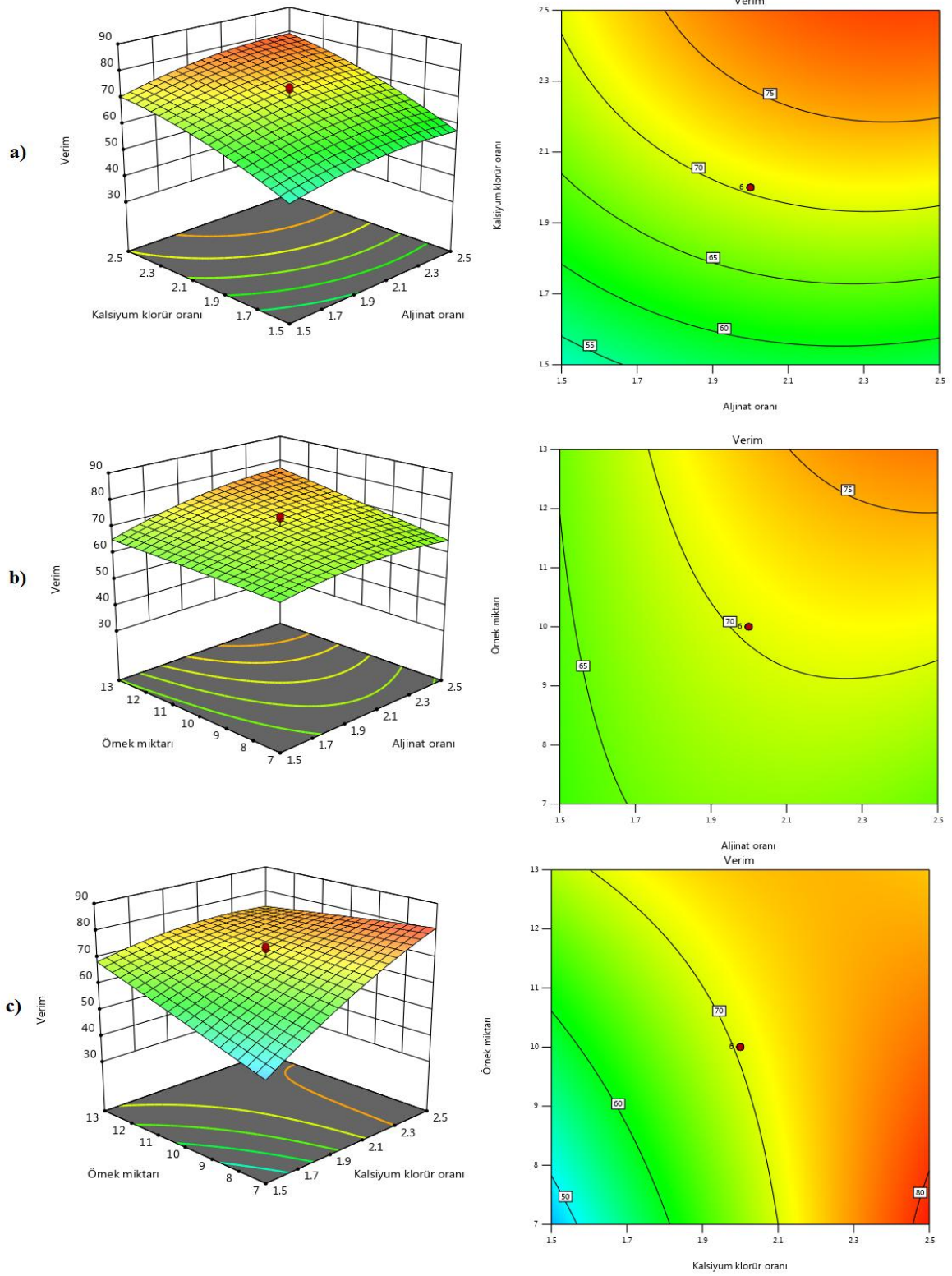
Tablo 3.32. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	491,92	9	54,66	21,50	< 0,0001
X_1 -Aljinat	119,90	1	119,90	47,16	< 0,0001
X_2 -CaCl ₂	119,90	1	119,90	47,16	< 0,0001
X_3 -Örnek	142,80	1	142,80	56,16	< 0,0001
X_1X_2	8,82	1	8,82	3,47	0,0921
X_1X_3	10,58	1	10,58	4,16	0,0687
X_2X_3	3,38	1	3,38	1,33	0,2757
X_1^2	19,63	1	19,63	7,72	0,0195
X_2^2	0,2099	1	0,2099	0,0825	0,7797
X_3^2	71,27	1	71,27	28,03	0,0004
Artık	25,43	10	2,54		
Uyum eksikliği	14,87	5	2,97	1,41	0,3584
Saf Hata	10,56	5	2,11		
Cor Total	517,35	19			

* $p < 0,0001$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

Etkileşim parametrelerinden hiçbirinin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlendi ($p > 0,05$). Tablo 3.32’deki sonuçlara göre C vitamini miktarı (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.19).

$$Y_C = 3,54X_1 - 0,05X_2 + 4,07X_3 + 4,2X_1X_2 + 0,76X_1X_3 + 0,43X_2X_3 - 3,53X_1^2 + 0,35X_2^2 + 0,18X_3^2 - 19,26 \quad (3.19)$$



Şekil 3.25. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu çekirdeğinin mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda verimi üzerine ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.33'te gösterilmiştir. Modelin F-test değerinin (26,63) anlamlı olduğu gözlemlendi. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine $p < 0,05$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

Tablo 3.33. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verimine etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2722,14	9	302,46	26,63	< 0,0001
X_1 -Aljinat	185,91	1	185,91	16,37	0,0023
X_2 -CaCl ₂	1554,72	1	1554,72	136,89	< 0,0001
X_3 -Örnek	204,78	1	204,78	18,03	0,0017
X_1X_2	7,92	1	7,92	0,6974	0,4232
X_1X_3	48,41	1	48,41	4,26	0,0659
X_2X_3	408,98	1	408,98	36,01	0,0001
X_1^2	173,73	1	173,73	15,30	0,0029
X_2^2	180,57	1	180,57	15,90	0,0026
X_3^2	0,1920	1	0,1920	0,0169	0,8991
Artık	113,57	10	11,36		
Uyum eksikliği	83,96	5	16,79	2,84	0,1387
Saf Hata	29,61	5	5,92		
Cor Total	2835,72	19			

* $p < 0,0001$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_3^2 'nin verim üzerine anlamlı etkili olmadığı belirlendi ($p > 0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_2X_3 'ün verim üzerine etkisi önemliyken ($p < 0,05$) X_1X_3 ve X_1X_2 'nin etkisinin ise istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi ($p > 0,05$). Tablo 3.33'teki sonuçlara dayanarak verim (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.20).

$$Y_{\text{verim}} = 2,51X_1 + 102,29X_2 + 7,64X_3 + 3,98X_1X_2 + 1,64X_1X_3 - 4,76X_2X_3 - 10,51X_1^2 - 10,71X_2^2 - 0,009X_3^2 - 127,1 \quad (3.20)$$

YYM-MKT'den elde edilen sonuçlara göre, kuşburnu çekirdeklerinden DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda optimum düzeylerde TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim elde etmek için aljinat oranının %2,5, CaCl₂ oranının %2,5 ve örnek miktarının 11,7 olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

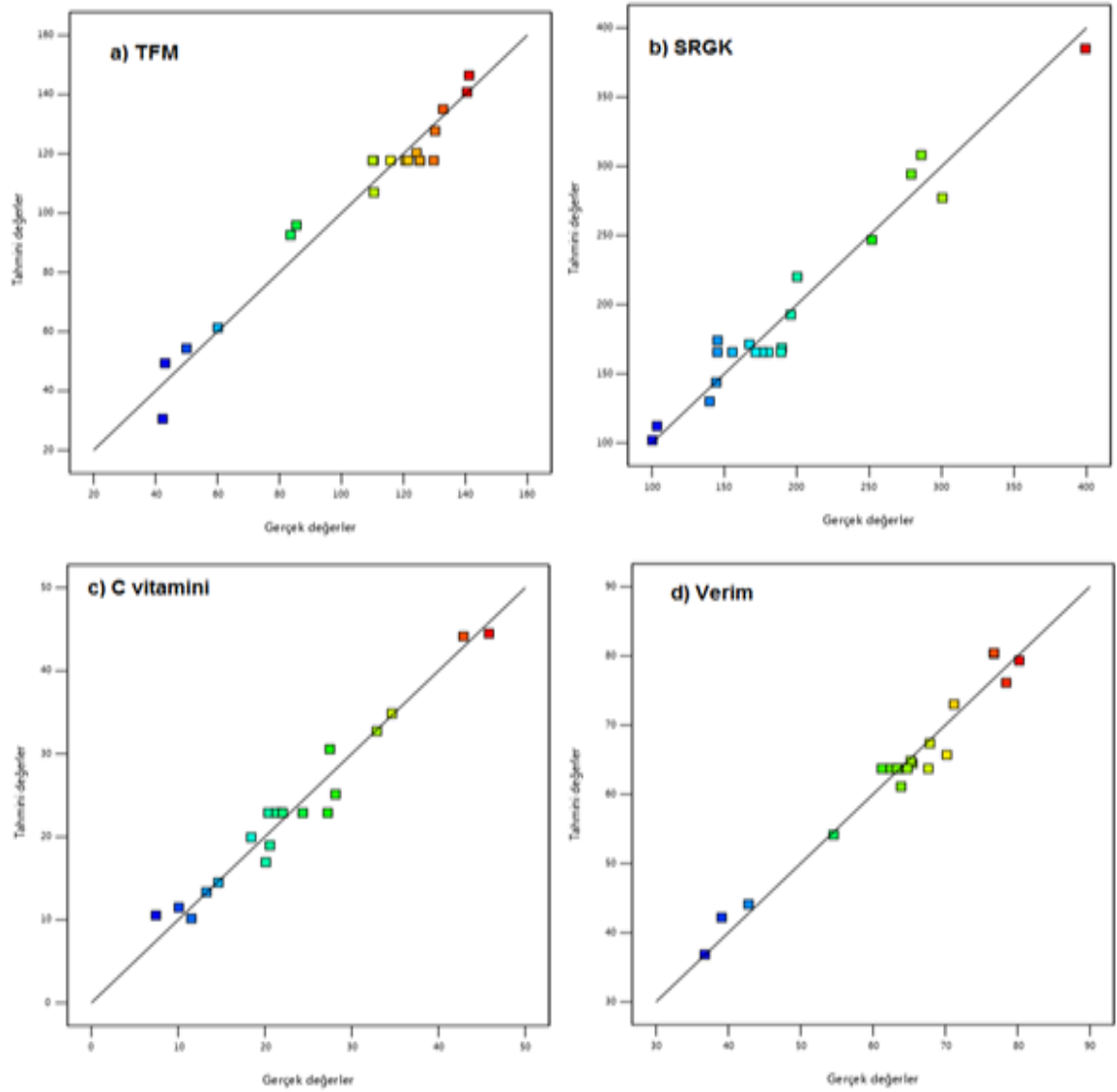
3.5.3. Kuşburnu atığının doğal derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonu

Tablo 3.34’de görüldüğü gibi faktöriyel tasarımın deneysel sonuçlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarı 42,3-141,2 mg GAE 100 g⁻¹ KM, SRGK 100-399 µmol AAE 100 g⁻¹ KM, C vitamini 7,44-45,82 mg 10 g⁻¹ KM ve verimin %36,76-80,23 arasında belirlendi. Normal olasılık grafiği kullanıldığında deneysel veriler ile öngörülen veriler arasında yüksek korelasyon olduğu belirlendi.

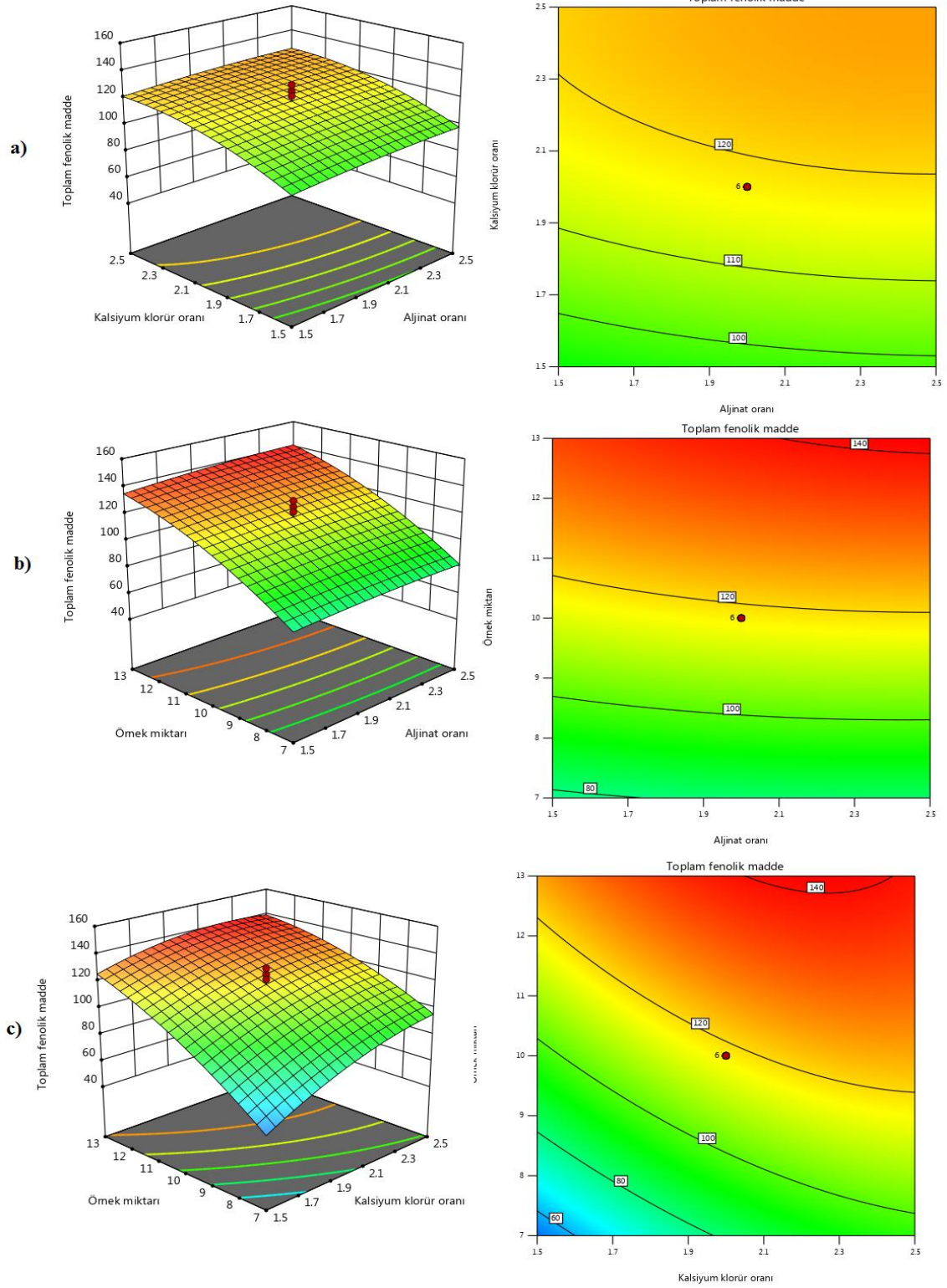
Mikroenkapsülasyonda TFM için R² 0,9577 olarak bulundu. Gereksiz model terimleri ortadan kaldırıldıktan sonra elde edilen R²_{adj} değeri ise 0,9195 olarak bulunarak anlamlı bir model ortaya çıktı. Son olarak uyum eksikliğinin önemsiz olduğu tespit edildi (p=0,3023). SRGK için R² 0,9535 R²_{adj} 0,9117 bulunurken ve uyum eksikliği önemsiz bulundu (p=0,1608). C vitamini için R² 0,9584, R²_{adj} 0,9211, uyum eksikliği (p=0,3089) önemsiz bulunurken verim için de R² 0,9642, R²_{adj} 0,9319 ve uyum eksikliği (p=0,118) olarak önemsiz olduğu tespit edildi (Şekil 3.26).

Tablo 3.34. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun deneysel tasarımı

Deney No	Kodlanmış Değerler			Cevaplar			
	X ₁	X ₂	X ₃	TFM	SRGK	C vitamini	Verim
1	2,5	2,5	7	85,4	167	32,90	76,75
2	2	2	10	121,5	145	24,36	64,78
3	2	2	10	110,1	155	22,06	63,32
4	1,5	1,5	7	43,1	100	11,52	39,08
5	2	1	10	60,1	144	14,64	36,76
6	2	3	10	125,3	300	34,64	80,23
7	2	2	16	141,2	399	28,14	76,74
8	1,5	2,5	7	83,5	145	20,10	71,21
9	2	2	4	42,3	139	7,44	70,21
10	2	2	10	125,2	180	21,84	62,45
11	1,5	2,5	13	132,8	279	18,42	67,87
12	1	2	10	110,4	189	10,08	54,56
13	2	2	10	110,4	171	27,24	61,21
14	2,5	1,5	13	130,2	251	27,48	65,45
15	2	2	10	115,8	189	20,40	63,69
16	3	2	10	120,6	195	45,82	65,23
17	2,5	1,5	7	50,0	103	20,58	42,79
18	2	2	10	129,7	175	21,36	67,65
19	2,5	2,5	13	140,5	285	42,88	78,43
20	1,5	1,5	13	124,2	200	13,26	63,89



Şekil 3.26. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda a) TFM miktarının gerçek ve tahmini değerler arasında b) SRGK gerçek ve tahmini arasında c) C vitamini miktarı gerçek ve tahmini değerler arasında d) verim yüzdesi gerçek ve tahmini değerler arasındaki korelasyon



Şekil 3.27. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda TFM miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu atığının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda TFM miktarının ANOVA analizi ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.35'te gösterilmiştir. Modelin F-test değeri 31,46 bulundu ve anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametreler için aljinat oranı (X_1) ve örnek miktarı (X_3) TFM miktarına $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterirken CaCl_2 oranı (X_2) ise $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi.

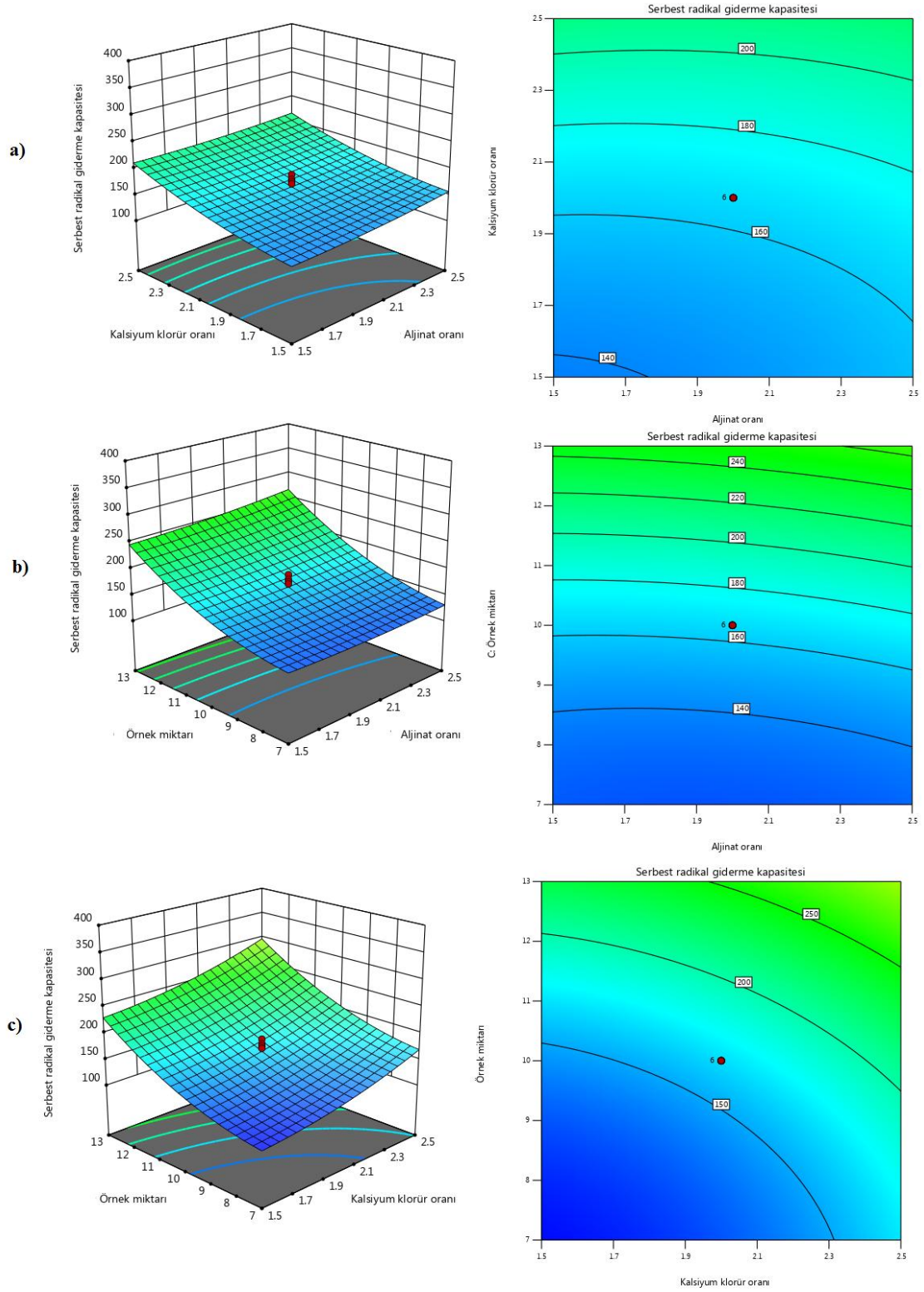
Tablo 3.35. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin TFM miktarına etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2772,56	9	308,06	31,46	< 0,0001
X_1 -Aljinat	334,25	1	334,25	34,14	0,0002
X_2 - CaCl_2	1587,82	1	1587,82	162,17	< 0,0001
X_3 -Örnek	233,71	1	233,71	23,87	0,0006
X_1X_2	0,9045	1	0,9045	0,0924	0,7674
X_1X_3	50,45	1	50,45	5,15	0,0466
X_2X_3	389,62	1	389,62	39,79	< 0,0001
X_1^2	17,13	1	17,13	1,75	0,2154
X_2^2	124,37	1	124,37	12,70	0,0051
X_3^2	15,83	1	15,83	1,62	0,2324
Artık	97,91	10	9,79		
Uyum eksikliği	76,10	5	15,22	3,49	0,0982
Saf Hata	21,81	5	4,36		
Cor Total	2870,48	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Kuadratik parametrelerden sadece X_2^2 'nin TFM üzerine anlamlı etkili olduğu tespit edildi ($p<0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden sadece X_1X_2 'nin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığını belirlendi ($p>0,05$). Tablo 3.35'deki sonuçlara dayanarak toplam fenolik madde miktarı için (Y_{TFM}) öngörülen cevap aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.21).

$$Y_{TFM} = 36,23X_1 + 192,17X_2 + 34,5X_3 - 1,65X_1X_2 + 0,41X_1X_3 - 4,75X_2X_3 - 5,41X_1^2 - 28,26X_2^2 - 0,088X_3^2 - 355,0 \quad (3.21)$$



Şekil 3.28. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunda SRGK'ya a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu atığının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda SRGK miktarının ANOVA analizi ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.36’da gösterilmektedir. Modelin F-testi değeri 30,34 olarak bulundu ve anlamlı olduğu tespit edildi. Doğrusal parametrelerden aljinat oranı (X_1), CaCl_2 (X_2) ve örnek miktarının (X_3) $p<0,0001$ düzeyinde önemli etki gösterdiği belirlendi. Kuadratik parametrelerden sadece X_1^2 ’in SRGK üzerine anlamlı etki gösterdiği belirlendi.

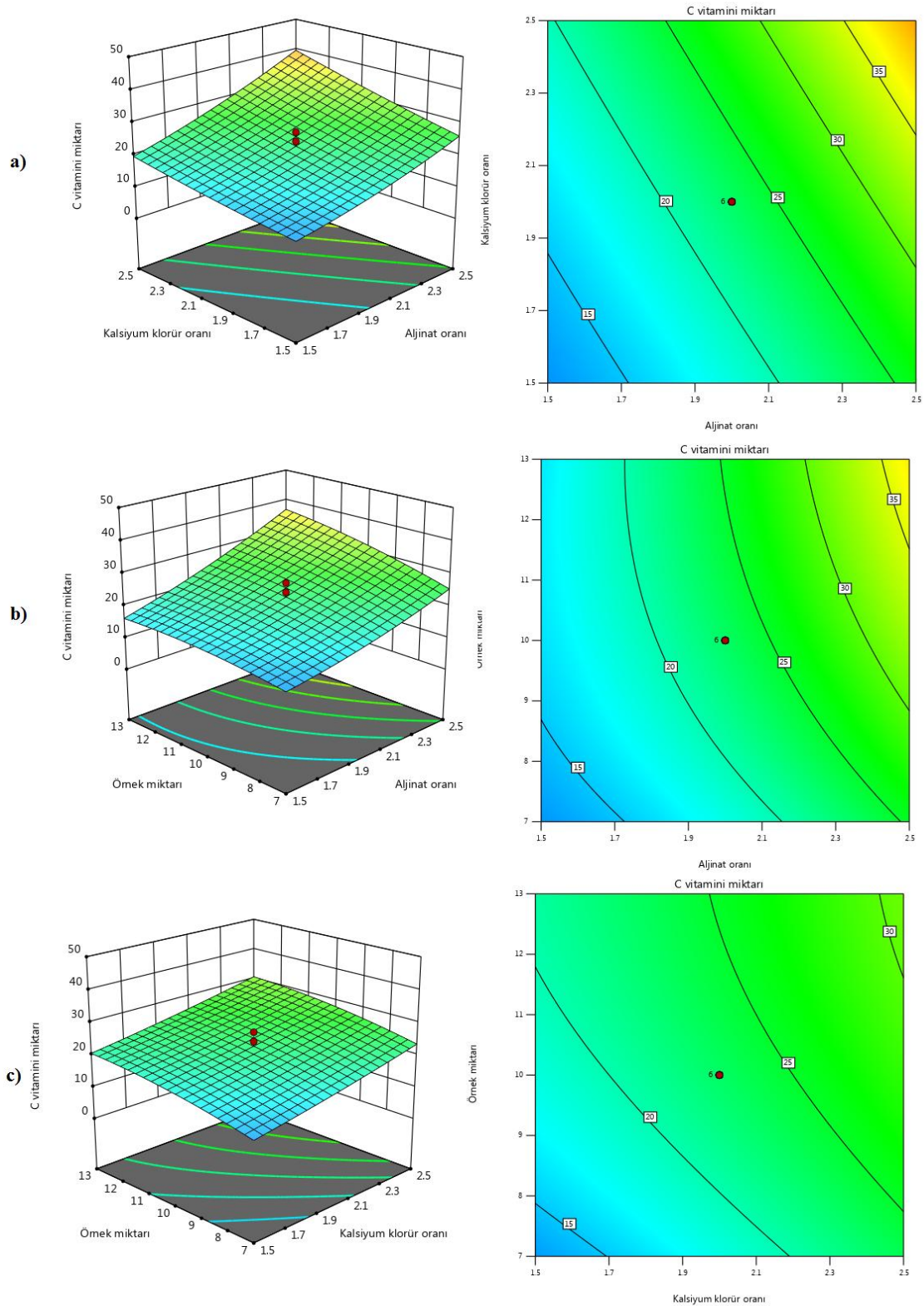
Tablo 3.36. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin SRGK’ya etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2,462E+05	9	27356,09	30,34	< 0,0001
X_1 -Aljinat	1,144E+05	1	1,144E+05	126,88	< 0,0001
X_2 - CaCl_2	82340,30	1	82340,30	91,32	< 0,0001
X_3 -Örnek	34651,82	1	34651,82	38,43	0,0001
X_1X_2	178,61	1	178,61	0,1981	0,6658
X_1X_3	1109,21	1	1109,21	1,23	0,2933
X_2X_3	2657,21	1	2657,21	2,95	0,1168
X_1^2	10624,94	1	10624,94	11,78	0,0064
X_2^2	617,76	1	617,76	0,6851	0,4271
X_3^2	1360,80	1	1360,80	1,51	0,2474
Artık	9017,15	10	901,71		
Uyum eksikliği	3723,23	5	744,65	0,7033	0,6456
Saf Hata	5293,92	5	1058,78		
Cor Total	2,552E+05	19			

* $p<0,01$ çok önemli; $0,01<p<0,05$; $p>0,05$ önemsiz

Ayrıca etkileşim parametrelerinin hiçbirinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlendi ($p>0,05$). Yukarıdaki sonuçlara dayanarak SRGK (Y_{SRGK}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.22).

$$Y_{\text{SRGK}} = -50,09X_1 - 90,08X_2 - 36,04X_3 - 12,96X_1X_2 + 2,76X_1X_3 + 0,34X_2X_3 + 15,09X_1^2 + 44,81X_2^2 + 2,55X_3^2 + 301,18 \quad (3.22)$$



Şekil 3.29. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda C vitamini miktarına a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı- örnek miktarı c) kalsiyum klorür oranı-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Doğal derin ötektik çözücü ile ekstrakte edilen kuşburnu atığının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonunda C vitamini miktarının ANOVA analizi ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.37’de gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 21,5 olarak tespit edildi ve anlamlı olduğu gözlemlendi. Doğrusal parametreler için aljinat oranı (X_1) ve CaCl_2 oranı (X_2) ve örnek miktarı (X_3) istatistiksel olarak $p < 0,0001$ önem seviyesinde C vitamini miktarına istatistiksel olarak önemli etki gösterdiği belirlendi.

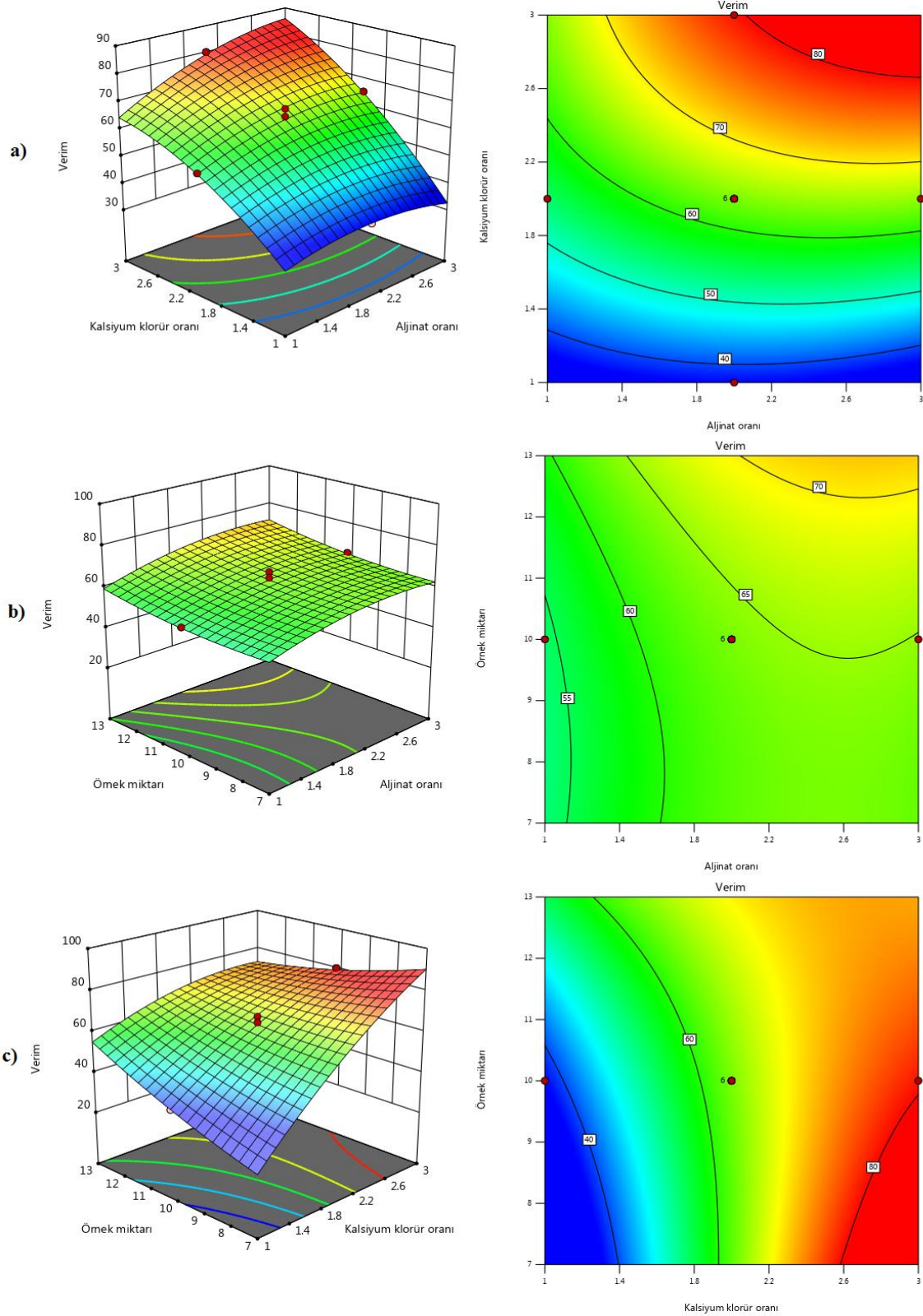
Kuadratik parametrelerden sadece X_2^2 ’nin C vitamini miktarına anlamlı etki göstermediği belirlendi ($p > 0,05$). Ayrıca etkileşim parametrelerinden hiçbirinin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi ($p > 0,05$). Yukarıdaki sonuçlara dayanarak C vitamini miktarı (Y_C) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.23).

Tablo 3.37. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin C vitamini miktarına etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	491,92	9	54,66	21,50	$< 0,0001$
X_1 -Aljinat	119,90	1	119,90	47,16	$< 0,0001$
X_2 - CaCl_2	119,90	1	119,90	47,16	$< 0,0001$
X_3 -Örnek	142,80	1	142,80	56,16	$< 0,0001$
X_1X_2	8,82	1	8,82	3,47	0,0921
X_1X_3	10,58	1	10,58	4,16	0,0687
X_2X_3	3,38	1	3,38	1,33	0,2757
X_1^2	19,63	1	19,63	7,72	0,0195
X_2^2	0,2099	1	0,2099	0,0825	0,7797
X_3^2	71,27	1	71,27	28,03	0,0004
Artık	25,43	10	2,54		
Uyum eksikliği	14,87	5	2,97	1,41	0,3584
Saf Hata	10,56	5	2,11		
Cor Total	517,35	19			

* $p < 0,0001$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

$$Y_C = -31,9X_1 - 10,68X_2 + 1,27X_3 + 6,99X_1X_2 + 1,40X_1X_3 - 0,028X_2X_3 + 5,10X_1^2 + 1,79X_2^2 - 0,14X_3^2 + 26 \quad (3.23)$$



Şekil 3.30. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda verimine a) aljinat oranı- kalsiyum klorür oranı b) aljinat oranı-örnek miktarı c) kalsiyum klorür-örnek miktarı bağımsız değişkenlerinin etkileşimlerinin 3D ve 2D grafikleri

Mikroenkapsülasyonun optimizasyonunda verim üzerine ANOVA analizi ile elde edilen kuadratik polinom modeli Tablo 3.38’de gösterilmektedir. Modelin F-test değeri 26,63 ve anlamlı olduğu bulundu. Doğrusal parametrelerin hepsinin verim üzerine $p<0,05$ düzeyinde önemli etki gösterdiği tespit edildi. Kuadratik parametrelerden ise sadece X_3^2 ’in verim üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlendi ($p<0,05$).

Tablo 3.38. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonunda bağımsız değişkenlerin verimine etkisi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	P-değeri
Model	2722,14	9	302,46	26,63	< 0,0001
X_1 -Aljinat	185,91	1	185,91	16,37	0,0023
X_2 -CaCl ₂	1554,72	1	1554,72	136,89	< 0,0001
X_3 -Örnek	204,78	1	204,78	18,03	0,0017
X_1X_2	7,92	1	7,92	0,6974	0,4232
X_1X_3	48,41	1	48,41	4,26	0,0659
X_2X_3	408,98	1	408,98	36,01	0,0001
X_1^2	173,73	1	173,73	15,30	0,0029
X_2^2	180,57	1	180,57	15,90	0,0026
X_3^2	0,1920	1	0,1920	0,0169	0,8991
Artık	113,57	10	11,36		
Uyum eksikliği	83,96	5	16,79	2,84	0,1387
Saf Hata	29,61	5	5,92		
Cor Total	2835,72	19			

* $p<0,0001$ çok önemli; $0,01<p<0,05$ önemli; $p>0,05$ önemsiz

Ayrıca etkileşim parametrelerinden X_2X_3 ’ün verim üzerine etkisi önemliyken ($p<0,05$) X_1X_2 ve X_1X_3 ’ün etkisi ise istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p>0,05$). Yukarıdaki sonuçlara dayanarak verim (Y_{verim}) için aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi şeklindedir (Eşitlik 3.24).

$$Y_{\text{verim}} = 9,02X_1 + 73,86X_2 + 3,73X_3 + 5,41X_1X_2 + 0,23X_1X_3 - 4,09X_2X_3 - 4,22X_1^2 - 5,62X_2^2 + 0,25X_3^2 - 70,58 \quad (3.24)$$

YYM-MKT'den elde edilen sonuçlara göre kuşburnu meyvelerinden DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonu en yüksek miktarda TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı ve verim elde etmek için aljinat oranının %2,5, CaCl₂ oranının %2,5 ve örnek miktarının 13 g olarak kullanılması gerektiği tespit edildi.

3.5.4. Mikroenkapsülasyon optimizasyonunun sonuçlarının değerlendirilmesi

Kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktlarının mikroenkapsülasyonu için ekstraksiyon için belirlenen en uygun şartlarda üretim yapıldı ve bu ekstraktlardan en uygun mikroenkapsülasyon şartlarının sağlanması için YYM-MKT kullanılan model tarafından belirlenen her bir örnek için 20 deney sonrasında yapılan değerlendirmeler sonucunda belirlendi. MKT tarafından tespit edilen uygun parametreler kuşburnu meyvesi için EK 4, çekirdeği için EK 5, ve atık ürün için ise EK 6'da verildi. Bu parametrelerden uygulanabilirliği en yüksek olan parametreler olarak kuşburnu meyvesi için aljinat oranının %2,45, CaCl_2 oranının %2,5 ve örnek miktarının 13 g olması gerekirken, çekirdeği için aljinat oranının %2,5, CaCl_2 oranının %2,5 ve örnek miktarın 11,75 g ve atık için ise %2,5 aljinat oranı, %2,5 CaCl_2 oranı ve 13 g örnek miktarı olarak belirlenmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışma toplam üç aşamadır. İlk aşamada kuşburnu örneklerinin kuru madde miktarı, kül miktarı, pH, renk, su aktivitesi, TFM miktarı, SRGK, C vitamini miktarı, şeker analizleri, şeker kompozisyonu gibi temel özelliklerine bakıldı. Bu analizler sonucunda su aktivitesi ve a^* değeri en yüksek kuşburnu meyvesinde tespit edilirken pH ve b^* değeri ise en yüksek çekirdeğinde bulundu. Kuşburnu fabrikasından yan ürün olarak alınan ve ekonomik olarak değerlendirilmesi elzem olarak görülen atık üründe ise L^* değeri kuru madde ve kül miktarı oldukça yüksek bulundu. Kuşburnu C vitamini, SRGK ve TFM miktarının oldukça yüksek olduğu ve meyvesinin bu özellikler bakımından çekirdeğine göre daha zengin olduğu tespit edildi. Çalışmada birinci aşamadan ikinci aşamaya geçişi sağlamak amacıyla TFM, SRGK, C vitamini miktarı ve fenolik kompozisyon analizleri için sadece geleneksel ekstraksiyon yöntemleri kullanılmamış bunun yanında kuşburnu örnekleri dört farklı DDÖÇ ile ekstrakte edildi. Yapılan analizler sonucunda genel olarak kolin klorür bazlı DDÖÇ'ler daha yüksek değerlere sahip olmasına rağmen kolin klorürün yüksek miktarda gıdalarda kullanılmasının riskli olabileceği için sorbitol-laktik asit doğal derin ötektik çözücüsü olarak seçildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında kuşburnu örneklerinin DDÖÇ ile ekstraksiyonu optimize edildi. Bunun için YYM-MKT dizaynı kullanılarak sıcaklık, süre ve ultrason dalgalarının; TFM, SRGK, C vitamini miktarı ve verim üzerine etkileri araştırıldı. Yapılan çalışmalar sonucu kuşburnu ürünlerinin ekstraksiyonunda DDÖÇ kullanımında uygun şartların tam olarak seçilmesiyle verimin oldukça yükselmesiyle birlikte başarılı şekilde yükseldiği anlaşıldı.

Çalışmanın son aşamasında en uygun ekstraksiyon şartlarında kuşburnu örneklerinin ekstraktları üretilerek mikroenkapsülasyon işlemi yapıldı. Mikroenkapsülasyon işleminin optimizasyonu için de YYM-MKT dizaynı kullanıldı. Mikroenkapsülasyon işlemini optimize etmek için aljinat oranı, $CaCl_2$ oranı ve örnek miktarı bağımsız değişken olarak seçildi. Bu bağımsız değişkenlerin TFM miktarı, SRGK, C vitamini ve mikroenkapsülasyon veriminin üzerine etkileri araştırıldı. Yapılan çalışmada gam arabik gibi ikincil bir mikroenkapsülasyon malzemesi kullanılmadı çünkü DDÖÇ'ün kendi yapısının mikroenkapsülasyon verimi üzerine etkili olabileceği belirlendi ve denemeler sonucunda DDÖÇ'ün mikroenkapsülasyon verimine etkili olacağını düşündüren sonuçlar tespit edildi.

Ülkemiz tarım toplumu olduğundan dolayı çeşitli gıdalar her zaman bol miktarda bulunduğundan tarım faaliyetlerinin, gıda işleme endüstrisinin oldukça gelişmesinden dolayı gıda bileşenleri endüstrisinin gelişmişliği kısıtlı kalmıştır. Gelişen ekonomik şartlar, köyden kente göç, ülke ekonomimizin temelini tarım toplumunda sanayi ve hizmet sektörüne geçişiyle birlikte insanların tercihleri değişmiş insanlar sağlığına faydalı olabilecek hazır gıdalara yönelmeye başlamıştır. Bu yüzden yenilikçi yaklaşımlarla gıdalar üretmek ve onların biyoyararlılığını arttırmak için çalışmalar yapmak ve ekonomiye katkı yapmak ülkemiz ekonomimiz için oldukça verimli yansıyacaktır.

Kuşburnu meyvesi içerdiği C vitamini gibi yüksek miktardaki biyoaktif maddelere ve oldukça kolay bir şekilde yetişebilme özelliğine rağmen ekonomik olarak yeterli ilgiyi görmemektedir. Ayrıca kuşburnunun işlenmesinden sonra kalan yan ürünler ekonomik olarak hiçbir değer görmeyip değerlendirilmemektedir. Bu çalışma bu atık ürünlerin ekonomiye yüksek oranda katkı sağlayabilecek ürünlerin üretilebileceğini göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K.,** 2004. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126:9142–9147.
- Aditya, N.P., Espinosa, Y.G., Norton, I.T.,** 2017. Encapsulation systems for the delivery of hydrophilic nutraceuticals: Food application. *Biotechnology Advances*, 35(4):450–457.
- Aditya, N.P., Ko, S.,** 2015. Solid lipid nanoparticles (SLNs): Delivery vehicles for food bioactives. *RSC Advances*, 5(39):30902–30911.
- Adigüzel, S.,** 2006. Kuşburnu Meyvesinin Pulpa İşlenmesi Sırasında Bazı Bileşim Ögelerinin Değişimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 46s.
- Aissaoui, T., Benguerba, Y., AlNashef, I.M.,** 2017. Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents: COSMO-RS and TURBOMOLE prediction. *Journal of Molecular Structure*, 1141:451–456.
- Aksu, M.İ., Özdemir, F., Nas, S.,** 1997. Ön Isıtma Uygulanarak Elde Edilen Kuşburnu Pulplarından Farklı Pulp/Şeker Oranlarında Üretilen Marmelatların Kalite Özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(1):243–248.
- Altamash, T., Nasser, M.S., Elhamarnah, Y., Magzoub, M., Ullah, R., Anaya, B., Aparicio, S., Atilhan, M.,** 2017. Gas solubility and rheological behavior of natural deep eutectic solvents (nades) via combined experimental and molecular simulation techniques. *Chemistry Select*, 2(24):7278–7295.
- Altamash, T., Nasser, M.S., Elhamarnah, Y., Magzoub, M., Ullah, R., Qiblawey, H., Aparicio, S., Atilhan, M.,** 2018. Gas solubility and rheological behavior study of betaine and alanine based natural deep eutectic solvents (NADES). *Journal of Molecular Liquids*, 256:286–295.
- Altan, D.D.,** 2014. Kuşburnu meyvesinin geleneksel yöntemle meyve suyuna işlenmesi aşamalarında antioksidan kapasite değişiminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi* Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ. 71s.
- Anastas, P., Eghbali, N.,** 2010. Green chemistry: Principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1):301–312.
- Anbinder, P.S., Deladino, L., Navarro, A.S., Amalvy, J.I., Martino, M.N.,** 2011. Yerba mate extract encapsulation with alginate and chitosan systems: interactions between active compound encapsulation polymers. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 01(04):80–87.
- Armenta, S., Garrigues, S., de la Guardia, M.,** 2015. The role of green extraction

- techniques in Green Analytical Chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 71:2–8.
- Aroso, I.M., Paiva, A., Reis, R.L., Duarte, A.R.C.**, 2017. Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine – Physicochemical properties, *Journal of Molecular Liquids*, 241:654–661.
- Arunachalam, R., Annadurai, G.**, 2011. Optimized response surface methodology for adsorption of dyestuff from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4(1):65–72.
- Arvanitoyannis, I.S.**, 2009. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(7):1462–1463.
- Ashworth, C.R., Matthews, R.P., Welton, T., Hunt, P.A.**, 2016. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(27):18145–18160.
- Azizi, N., Ahoovie, T.S., Hashemi, M.M.**, 2017. Multicomponent domino reactions in deep eutectic solvent: An efficient strategy to synthesize multisubstituted cyclohexa-1,3-dienamines. *Journal of Molecular Liquids*, 246:221–224.
- Bajkacz, S., Adamek, J.**, 2017. Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products. *Talanta*, 168(March):329–335.
- Bajkacz, S., Adamek, J.**, 2018. Development of a method based on natural deep eutectic solvents for extraction of flavonoids from food samples. *Food Analytical Methods*, 11(5):1330–1344.
- Bajpai, S.K., Tankhiwale, R.**, 2006. Investigation of dynamic release of vitamin B2 from calcium alginate/chitosan multilayered beads: Part II. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12):1565–1574.
- Bakirtzi, C., Triantafyllidou, K., Makris, D.P.**, 2016. Novel lactic acid-based natural deep eutectic solvents: Efficiency in the ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from common native Greek medicinal plants. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3(3):120–127.
- Balanč, B., Kalušević, A., Drvenica, I., Coelho, M.T., Djordjević, V., Alves, V.D., Sousa, I., Moldão-Martins, M., Rakić, V., Nedović, V., Bugarski, B.**, 2016. Calcium-alginate-inulin microbeads as carriers for aqueous carqueja extract. *Journal of Food Science*, 81(1):E65–E75.
- Bandyopadhyay, P., Ghosh, A.K., Ghosh, C.**, 2012. Recent developments on polyphenol-protein interactions: Effects on tea and coffee taste, antioxidant properties and the digestive system. *Food and Function*, 3(6):592–605.
- Barros, L., Carvalho, A.M., Ferreira, I.C.F.R.**, 2011. Exotic fruits as a source of important phytochemicals: Improving the traditional use of *Rosa canina* fruits in Portugal. *Food Research International*, 44(7):2233–2236.

- Bart, H.J.**, 2011. Extraction of natural products from plants - An introduction. *Industrial Scale Natural Products Extraction*, 1–25.
- Bayram, M., Aslan, Ö.**, 1996. Kuşburnun farklı ürünlere işlenmesi: *Kuşburnu Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Gümüşhane, :5-6 Eylül, 329–338.
- Belščak-Cvitanovic, A., Bušić, A., Barišić, L., Vrsaljko, D., Karlović, S., Špoljarić, I., Vojvodić, A., Mršić, G., Komes, D.**, 2016. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin. *Food Hydrocolloids*, 57:139–152.
- Belščak-Cvitanović, A., Dordević, V., Karlović, S., Pavlović, V., Komes, D., Ježek, D., Bugarski, B., Nedović, V.**, 2015. Protein-reinforced and chitosan-pectin coated alginate microparticles for delivery of flavan-3-ol antioxidants and caffeine from green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 51:361–374.
- Belscak-Cvitanovic, A., Komes, D., Karlović, S., Djaković, S., Špoljarić, I., Mršić, G., Ježek, D.**, 2015. Improving the controlled delivery formulations of caffeine in alginate hydrogel beads combined with pectin, carrageenan, chitosan and psyllium. *Food Chemistry*, 167:378–386.
- Belscak-Cvitanovic, A., Stojanović, R., Dujmić, F., Horzic, D., Manojlović, V., Komes, D., Nedović, V., Bugarski, B.**, 2010. Encapsulation of polyphenols from *Rubus idaeus* L. leaves extract by electrostatic extrusion. Book of Full Papers of the 5th Central European Congress on Food : Book of Full Papers of the 5th Central European Congress on Food, , 7–13.
- Belščak-Cvitanović, A., Stojanović, R., Manojlović, V., Komes, D., Cindrić, I.J., Nedović, V., Bugarski, B.**, 2011. Encapsulation of polyphenolic antioxidants from medicinal plant extracts in alginate-chitosan system enhanced with ascorbic acid by electrostatic extrusion. *Food Research International*, 44(4):1094–1101.
- Ben Messaoud, G., Sánchez-González, L., Probst, L., Desobry, S.**, 2016a. Influence of internal composition on physicochemical properties of alginate aqueous-core capsules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469:120–128.
- Ben Messaoud, G., Sánchez-González, L., Probst, L., Jeandel, C., Arab-Tehrany, E., Desobry, S.**, 2016b. Physico-chemical properties of alginate/shellac aqueous-core capsules: Influence of membrane architecture on riboflavin release. *Carbohydrate Polymers*, 144:428–437.
- Benavides, S., Cortés, P., Parada, J., Franco, W.**, 2016. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. *Food Chemistry*, 204:77–83.
- Bi, W., Tian, M., Row, K.H.**, 2013. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology

optimization. *Journal of Chromatography A*, 1285:22–30.

- Bosiljkov, T., Dujmić, F., Cvjetko Bubalo, M., Hribar, J., Vidrih, R., Brnčić, M., Zlatic, E., Radojčić Redovniković, I., Jokić, S.,** 2017. Natural deep eutectic solvents and ultrasound-assisted extraction: Green approaches for extraction of wine lees anthocyanins. *Food and Bioproducts Processing*, 102(16):195–203.
- Burey, P., Bhandari, B.R., Howes, T., Gidley, M.J.,** 2008. Hydrocolloid gel particles: Formation, characterization, and application. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(5):361–377.
- Cao, X., Jiang, Z., Cui, W., Wang, Y., Yang, P.,** 2016. rheological properties of municipal sewage sludge: Dependency on solid concentration and temperature. *Procedia Environmental Sciences*, 31:113–121.
- Cardellini, F., Tiecco, M., Germani, R., Cardinali, G., Corte, L., Roscini, L., Spreti, N.,** 2014. Novel zwitterionic deep eutectic solvents from trimethylglycine and carboxylic acids: Characterization of their properties and their toxicity. *RSC Advances*, 4(99):55990–56002.
- Carriazo, D., Serrano, M.C., Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., Del Monte, F.,** 2012. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. *Chemical Society Reviews*, 41(14):4996–5014.
- Castro, V.I.B., Craveiro, R., Silva, J.M., Reis, R.L., Paiva, A., Ana, A.R.,** 2018. Natural deep eutectic systems as alternative nontoxic cryoprotective agents. *Cryobiology*, 83(June):15–26.
- Cemeroğlu, B.,** 1982. Meyve suyu üretim teknolojisi, Teknik Basım Matbaası.
- Chai, J.T., Ding, Z.H.,** 1995. Nutrients composition of *Rosa laevigata* fruits. *Science Technology in Food Industry*, 3:26–29.
- Chan, E.S.,** 2011. Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. *Carbohydrate Polymers*, 84(4):1267–1275.
- Chan, E.S., Yim, Z.H., Phan, S.H., Mansa, R.F., Ravindra, P.,** 2010. Encapsulation of herbal aqueous extract through absorption with ca-alginate hydrogel beads. *Food and Bioproducts Processing*, 88(2–3):195–201.
- Chan, L.W., Lee, H.Y., Heng, P.W.S.,** 2006. Mechanisms of external and internal gelation and their impact on the functions of alginate as a coat and delivery system. *Carbohydrate Polymers*, 63(2):176–187.
- Cheynier, V.,** 2005. Polyphenols in foods are more complex than often thought. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81(1 Suppl):223–229.
- Choi, Y.H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I.W.C.E.,**

- Witkamp, G.J., Verpoorte, R.,** 2011. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?. *Plant Physiology*, 156(4):1701–1705.
- Cilek, B., Luca, A., Hasirci, V., Sahin, S., Sumnu, G.,** 2012. Microencapsulation of phenolic compounds extracted from sour cherry pomace: Effect of formulation, ultrasonication time and core to coating ratio. *European Food Research and Technology*, 235(4):587–596.
- Clouthier, C.M., Pelletier, J.N.,** 2012. Expanding the organic toolbox: A guide to integrating biocatalysis in synthesis. *Chemical Society Reviews*, 41(4):1585–1605.
- Comunian, T.A., Favaro-Trindade, C.S.,** 2016. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review. *Food Hydrocolloids*, 61:442–457.
- Córdoba, A.L., Deladino, L., Martino, M.,** 2013. Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. *Carbohydrate Polymers*, 95(1):315–323.
- Córdoba, A.L., Deladino, L., Martino, M.,** 2014. Release of yerba mate antioxidants from corn starch-alginate capsules as affected by structure. *Carbohydrate Polymers*, 99:150–157.
- Cui, Q., Peng, X., Yao, X.H., Wei, Z.F., Luo, M., Wang, W., Zhao, C.J., Fu, Y.J., Zu, Y.G.,** 2015. Deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction of genistin, genistein and apigenin from pigeon pea roots. *Separation and Purification Technology*, 150:63–72.
- Dai, Y., Rozema, E., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2016. Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents. *Journal of Chromatography A*, 1434:50–56.
- Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.J., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2013a. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766:61–68.
- Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G.J., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2013b. Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: Mixtures of solids as extraction solvents. *Journal of Natural Products*, 76(11):2162–2173.
- Dai, Y., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2014. Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from safflower (*Carthamus tinctorius*). *Food Chemistry*, 159:116–121.
- Dai, Y., Witkamp, G.J., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2013c. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *carthamus tinctorius* L. *Analytical Chemistry*, 85(13):6272–6278.

- Dai, Y., Witkamp, G.J., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2015. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. *Food Chemistry*, 187:14–19.
- Davey, R.J., Garside, J., Hilton, A.M., McEwan, D., Morrison, J.W.,** 1995. Purification of molecular mixtures below the eutectic by emulsion crystallization. *Nature*, , 664–666.
- Day, L., Seymour, R.B., Pitts, K.F., Konczak, I., Lundin, L.,** 2009. Incorporation of functional ingredients into foods. *Trends in Food Science and Technology*, 20(9):388–395.
- Deladino, L., Anbinder, P.S., Navarro, A.S., Martino, M.N.,** 2008. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers*, 71(1):126–134.
- Demir, F., Özcan, M.,** 2001. Chemical and technological properties of rose (*Rosa canina* L.) fruits grown wild in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 47(4):333–336.
- Didin, M., Kızılaslan, A., Özer, S., Fenercioğlu, H.,** 1996. Kuşburnu meyvesinin gıda sanayinde kullanımı ve marmelata işlenmeye uygunluğu. *Kuşburnu Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Gümüşhane, 4-6 Eylül, 319–328.
- Dietz, C.H.J.T., Creemers, J.T., Meuleman, M.A., Held, C., Sadowski, G., Van Sint Annaland, M., Gallucci, F., Kroon, M.C.,** 2019. determination of the total vapor pressure of hydrophobic deep eutectic solvents: Experiments and perturbed-chain statistical associating fluid theory modeling. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(4):4047–4057, research-article.
- Doğan, A., Kazankaya, A., Çelik, F., Uyak, C.,** 2006. Kuşburnunun halk hekimliğindeki yeri ve bünyesindeki bileşenler açısından yararları. *II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu*, Tokat 14-16 Eylül, Tokat, 45–53.
- Dölek, Ü.,** 2013. Bazı kuşburnu (*rosa* sp.) türlerinde optimal hasat zamanının ve fitokimyasal değişimlerinin belirlenmesi, *Doktor Tezi* Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat. 113 s.
- Drylie, E.A., Wragg, D.S., Parnham, E.R., Wheatley, P.S., Slawin, A.M.Z., Warren, J.E., Morris, R.E.,** 2007. Ionothermal synthesis of unusual choline-templated cobalt aluminophosphates. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(41):7839–7843.
- Duan, L., Dou, L.L., Guo, L., Li, P., Liu, E.H.,** 2016. Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4):2405–2411.
- Duarte, A.R.C., Silva, S.S., Mano, J.F., Reis, R.L.,** 2012. Ionic liquids as foaming agents of semi-crystalline natural-based polymers. *Green Chemistry*, 14(7):1949–1955.
- Dulf, F.V., Vodnar, D.C., Socaciu, C.,** 2016. Effects of solid-state fermentation with two

filamentous fungi on the total phenolic contents, flavonoids, antioxidant activities and lipid fractions of plum fruit (*Prunus domestica* L.) by-products. *Food Chemistry*, 209:27–36.

Durand, E., Lecomte, J., Villeneuve, P., 2013a. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(4):379–385.

Durand, Erwann, Lecomte, J., Baréa, B., Dubreucq, E., Lortie, R., Villeneuve, P., 2013b. Evaluation of deep eutectic solvent-water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids. *Green Chemistry*, 15(8):2275–2282.

Durand, Erwann, Lecomte, J., Upasani, R., Chabi, B., Bayrasy, C., Baréa, B., Jublanc, E., Clarke, M.J., Moore, D.J., Crowther, J., Wrutniak-Cabello, C., Villeneuve, P., 2017. Evaluation of the ROS inhibiting activity and mitochondrial targeting of phenolic compounds in fibroblast cells model system and enhancement of efficiency by natural deep eutectic solvent (NADES) formulation. *Pharmaceutical Research*, 34(5):1134–1146.

Egea, I., Sánchez-Bel, P., Romojaro, F., Pretel, M.T., 2010. Six edible wild fruits as potential antioxidant additives or nutritional supplements. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65(2):121–129.

Egorova, K.S., Gordeev, E.G., Ananikov, V.P., 2017. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine. *Chemical Reviews*, 117(10):7132–7189.

Elhamarnah, Y.A., Nasser, M., Qiblawey, H., Benamor, A., Atilhan, M., Aparicio, S., 2019. A comprehensive review on the rheological behavior of imidazolium based ionic liquids and natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 277:932–958.

Erbeldinger, M., Ni, X., Halling, P.J., 1998. Enzymatic synthesis with mainly undissolved substrates at very high concentrations. *Enzyme and Microbial Technology*, 23(1–2):141–148.

Ercisli, S., 2007. Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species. *Food Chemistry*, 104(4):1379–1384.

Espino, M., Fernández, M.de los Á., Gomez, F.J.V., Boiteux, J., Silva, M.F., 2018. Green analytical chemistry metrics: Towards a sustainable phenolics extraction from medicinal plants. *Microchemical Journal*, 141:438–443.

Faggian, M., Sut, S., Perissutti, B., Baldan, V., Grabnar, I., Dall’Acqua, S., 2016. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) as a tool for bioavailability improvement: Pharmacokinetics of rutin dissolved in proline/glycine after oral administration in rats: Possible application in nutraceuticals. *Molecules*, 21(11):1–11.

- Fernández, M.de los Á., Boiteux, J., Espino, M., Gomez, F.J.V., Silva, M.F., 2018a.** Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Analytica Chimica Acta*, 1038:1–10.
- Fernández, M.de los Á., Espino, M., Gomez, F.J.V., Silva, M.F., 2018b.** Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products. *Food Chemistry*, 239:671–678.
- Festel, G., Knoll, J., Gotz, H., Zinke, H., 2004.** Energiebedarf von Belüftungseinrichtungen in Membranbelebungsanlagen. *Chemie Ingenieur Technik*, 76(10):307–312.
- Florindo, C., Oliveira, F.S., Rebelo, L.P.N., Fernandes, A.M., Marrucho, I.M., 2014.** Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(10):2416–2425.
- Florindo, Catarina, Lima, F., Ribeiro, B.D., Marrucho, I.M., 2019.** Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18:31–36.
- Fontana, A.J., 2000.** Understanding the importance of water activity in food. *Cereal Foods World*, 45(1):7–10.
- Francisco, M., Van Den Bruinhorst, A., Kroon, M.C., 2013.** Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(11):3074–3085.
- Galuszka, A., Migaszewski, Z.M., Konieczka, P., Namieśnik, J., 2012.** Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 37:61–72.
- Gao, X., Bjork, L., Trajkovski, V., Ugglä, M., 2000.** Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(14):2021–2027.
- Gaonkar, A.G., Vasisht, N., Khare, A.R., Sobel, R., 2014.** Microencapsulation in the Food Industry A Practical Implementation Guide (C. 53).
- García, G., Aparicio, S., Ullah, R., Atilhan, M., 2015.** Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*, 29(4):2616–2644.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., 2007.** Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40(9):1107–1121.
- Ghazghazi, H., Miguel, M.G., Hasnaoui, B., Sebei, H., Ksontini, M., Figueiredo, A.C., Pedro, L.G., Barroso, J.G., 2010.** Phenols, essential oils and carotenoids of Rosa

canina from Tunisia and their antioxidant activities. *African Journal of Biotechnology*, 9(18):2709–2716.

- Gill, I., Vulfson, E.**, 1994. Enzymic catalysis in heterogeneous eutectic mixtures of substrates. *Trends in Biotechnology*, 12(4):118–122.
- Gómez, A.V., Tadini, C.C., Biswas, A., Buttrum, M., Kim, S., Boddur, V.M., Cheng, H.N.**, 2019. Microwave-assisted extraction of soluble sugars from banana puree with natural deep eutectic solvents (NADES). *LWT*, 107(December 2018):79–88.
- Gomez, F.J.V., Espino, M., Fernández, M.A., Silva, M.F.**, 2018. A greener approach to prepare natural deep eutectic solvents. *Chemistry Select*, 3(22):6122–6125.
- Gomez, F.J.V., Spisso, A., Fernanda Silva, M.**, 2017. Pencil graphite electrodes for improved electrochemical detection of oleuropein by the combination of Natural Deep Eutectic Solvents and graphene oxide. *Electrophoresis*, 38(21):2704–2711.
- González, C.G., Mustafa, N.R., Wilson, E.G., Verpoorte, R., Choi, Y.H.**, 2018. Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods. *Flavour and Fragrance Journal*, 33(1):91–96.
- Gorke, J., Sreenc, F., Kazlauskas, R.**, 2010. Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1):40–53.
- Güneş, M., Şen, M.**, 2001. Tokat yöresinde doğal olarak yetişen kuşburnuların T (*Rosa* spp.) seleksiyon yoluyla ıslahı üzerinde bir araştırma, *Bahçe*, 30:9–16.
- Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., Yuste, L., Rojo, F., Monte, F.Del** 2010. Bacteria incorporation in deep-eutectic solvents through freeze-drying. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(12):2158–2162.
- Hayyan, M., Looi, C.Y., Hayyan, A., Wong, W.F., Hashim, M.A.**, 2015. In Vitro and in Vivo toxicity profiling of ammonium-based deep eutectic solvents. *Plos one*, 10(2):1–18.
- Hayyan, M., Mbous, Y.P., Looi, C.Y., Wong, W.F., Hayyan, A., Salleh, Z., Mohd-Ali, O.**, 2016. Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile. *Springer Plus*, 5(1).
- Henning, S., Leick, S., Kott, M., Rehage, H., Suter, D.**, 2012. Sealing liquid-filled pectinate capsules with a shellac coating. *Journal of Microencapsulation*, 29(2):147–155.
- Hosseini, S.M., Hosseini, H., Mohammadifar, M.A., German, J.B., Mortazavian, A.M., Mohammadi, A., Khosravi-Darani, K., Shojaei-Aliabadi, S., Khaksar, R.**, 2014. Preparation and characterization of alginate and alginate-resistant starch microparticles containing nisin. *Carbohydrate Polymers*, 103(1):573–580.
- Hvattum, E.**, 2002. Determination of phenolic compounds in rose hip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass

spectrometry and diode-array detection. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(7):655–662.

- Ilyasoğlu, H.**, 2014. Characterization of rosehip (*Rosa canina* L.) seed and seed oil. *International Journal of Food Properties*, 17(7):1591–1598.
- Jablonska-Ryś, E., Zalewska-korona, M., Kalbarczyk, J.**, 2009. Antioxidant capacity , ascorbic acid and phenolics content in wild edible fruits. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 17(2):115–120.
- Jablonský, M., Škulcová, A., Malvis, A., Šima, J.**, 2018. Extraction of value-added components from food industry based and agro-forest biowastes by deep eutectic solvents. *Journal of Biotechnology*, 282:46–66.
- Jeong, K.M., Ko, J., Zhao, J., Jin, Y., Yoo, D.E., Han, S.Y., Lee, J.**, 2017. Multi-functioning deep eutectic solvents as extraction and storage media for bioactive natural products that are readily applicable to cosmetic products. *Journal of Cleaner Production*, 151:87–95.
- Jiménez, S., Jiménez-Moreno, N., Luquin, A., Laguna, M., Rodríguez-Yoldi, M.J., Ancín-Azpilicueta, C.**, 2017. Chemical composition of rosehips from different *Rosa* species: an alternative source of antioxidants for the food industry. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 34(7):1121–1130.
- Jin, W., Yang, Q., Huang, B., Bao, Z., Su, B., Ren, Q., Yang, Y., Xing, H.**, 2016. Enhanced solubilization and extraction of hydrophobic bioactive compounds using water/ionic liquid mixtures. *Green Chemistry*, 18(12):3549–3557.
- Juneidi, I., Hayyan, M., Hashim, M.A.**, 2015. Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents. *RSC Advances*, 5(102):83636–83647.
- Juneidi, I., Hayyan, M., Mohd Ali, O.**, 2016. Toxicity profile of choline chloride-based deep eutectic solvents for fungi and *Cyprinus carpio* fish. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8):7648–7659.
- Kadalkal, Ç., Nas, S., Artık, N.**, 2002. Kuşburnu (*Rosa canina* L.) meyve ve çekirdeğinin bileşimi ve insan beslenmesi açısından önemi. *Gıda*, 27(7):111–117.
- Kallel, F., Driss, D., Chaari, F., Belghith, L., Bouaziz, F., Ghorbel, R., Chaabouni, S.E.**, 2014. Garlic (*Allium sativum* L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: Influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties. *Industrial Crops and Products*, 62:34–41.
- Kaplan Ince, O., Ince, M., Yonten, V., Goksu, A.**, 2017. A food waste utilization study for removing lead(II) from drinks. *Food Chemistry*, 214:637–643.
- Kareem, M.A., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., Alnashef, I.M.**, 2010. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(11):4632–4637.

- Kasun, Ş.,** 2017. Tunceli yöresinde yetişen kuşburnu (*Rosa canina*) ve alıç (*Crataegus orientalis*) yabancı meyvelerinin toplam fenolik madde miktarı, fenolik kompozisyonu ve antioksidan kapasitesi ile bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi Tunceli, 102s.
- Krystof, M., Pérez-Sánchez, M., Domínguez De María, P.,** 2013. Lipase-catalyzed (Trans)esterification of 5-hydroxymethylfurfural and separation from HMF esters using deep-eutectic solvents. *ChemSusChem*, 6(4):630–634.
- Kumar, A.K., Parikh, B.S., Pravakar, M.,** 2016. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10):9265–9275.
- Kumar, A.K., Parikh, B.S., Shah, E., Liu, L.Z., Cotta, M.A.,** 2016. Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 7:14–23.
- Kumar, A.K., Sharma, S., Shah, E., Patel, A.,** 2018. Technical assessment of natural deep eutectic solvent (NADES) mediated biorefinery process: A case study. *Journal of Molecular Liquids*, 260:313–322.
- Laitinen, O., Suopajarvi, T., Österberg, M., Liimatainen, H.,** 2017. Hydrophobic, Superabsorbing Aerogels from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent Pretreated and Silylated Cellulose Nanofibrils for Selective Oil Removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(29):25029–25037.
- Lam, S., Velikov, K.P., Velez, O.D.,** 2014. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 19(5):490–500.
- Lapeña, D., Lomba, L., Artal, M., Lafuente, C., Giner, B.,** 2019. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 128:164–172.
- Leong, J.Y., Lam, W.H., Ho, K.W., Voo, W.P., Lee, M.F.X., Lim, H.P., Lim, S.L., Tey, B.T., Poncelet, D., Chan, E.S.,** 2016. Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems. *Particuology*, 24:44–60.
- Lindberg, D., de la Fuente Revenga, M., Widersten, M.,** 2010. Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis. *Journal of Biotechnology*, 147(3–4):169–17.
- Liu, L., Li, Y., Wei, H., Dong, M., Wang, J., Slawin, A.M.Z., Li, J., Dong, J., Morris, R.E.,** 2009a. Ionothermal synthesis of zirconium phosphates and their catalytic behavior in the selective oxidation of cyclohexane. *Angewandte Chemie* -

International Edition, 48(12):2206–2209.

- Liu, L., Wragg, D.S., Zhang, H., Kong, Y., Byrne, P.J., Prior, T.J., Warren, J.E., Lin, Z., Dong, J., Morris, R.E.,** 2009b. Ionothermal synthesis, structure and characterization of three-dimensional zinc phosphates. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, (34):6715–6718.
- Liu, Y., Zheng, Y., Wang, A.,** 2010. Response surface methodology for optimizing adsorption process parameters for Methylene Blue removal by a hydrogel composite. *Adsorption Science Technology*, 28(10):913-922.
- Liu, S., Ge, X., Xu, F., Li, Y.,** 2016. Effect of total solids content on giant reed ensilage and subsequent anaerobic digestion. *Process Biochemistry*, 51(1):73–79.
- Liu, W., Zhang, K., Qin, Y., Yu, J.,** 2017. A simple and green ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction technique based on deep eutectic solvents for the HPLC analysis of sesamol in sesame oils. *Analytical Methods*, 9(28):4184–4189.
- Liu, Y., Friesen, J.B., McAlpine, J.B., Lankin, D.C., Chen, S.N., Pauli, G.F.,** 2018. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *Journal of Natural Products*, 81(3):679–690.
- López-Fandiño, R., Gill, I., Vulfson, E.N.,** 1994. Protease-catalyzed synthesis of oligopeptides in heterogenous substrate mixtures. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(11):1024–1030.
- Lores, H., Romero, V., Costas, I., Bendicho, C., Lavilla, I.,** 2017. Natural deep eutectic solvents in combination with ultrasonic energy as a green approach for solubilisation of proteins: application to gluten determination by immunoassay. *Talanta*, 162:453–459.
- Lozano-Vazquez, G., Lobato-Calleros, C., Escalona-Buendia, H., Chavez, G., Alvarez-Ramirez, J., Vernon-Carter, E.J.,** 2015. Effect of the weight ratio of alginate-modified tapioca starch on the physicochemical properties and release kinetics of chlorogenic acid containing beads. *Food Hydrocolloids*, 48:301–311.
- Lucarini, M., Durazzo, A., Romani, A., Campo, M., Lombardi-Boccia, G., Cecchini, F.,** 2018. Bio-based compounds from grape seeds: A biorefinery approach. *Molecules*, 23(8):1–12.
- Lupo, B., Maestro, A., Gutiérrez, J.M., González, C.,** 2015. Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms. *Food Hydrocolloids*, 49:25–34.
- Lupo, B., Maestro, A., Porras, M., Gutiérrez, J.M., González, C.,** 2014. Preparation of alginate microspheres by emulsification/internal gelation to encapsulate cocoa polyphenols. *Food Hydrocolloids*, 38:56–65.
- Maestrelli, F., Zerrouk, N., Cirri, M., Mennini, N., Mura, P.,** 2008. Microspheres for

- colonic delivery of ketoprofen-hydroxypropyl- β -cyclodextrin complex. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 34(1):1–11.
- Mano, F., Aroso, I.M., Barreiros, S., Borges, J.P., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., Paiva, A.,** 2015. Production of poly(vinyl alcohol) (PVA) fibers with encapsulated natural deep eutectic solvent (NADES) using electrospinning. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(10):2504–2509.
- Mbous, Y.P., Hayyan, M., Hayyan, A., Wong, W.F., Hashim, M.A., Looi, C.Y.,** 2017. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges. *Biotechnology Advances*, 35(2):105–134.
- McClements, D.J.,** 2015. Encapsulation, protection, and release of hydrophilic active components: Potential and limitations of colloidal delivery systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 219:27–53.
- Mercan, E., Sert, D., Karakavuk, E., Akın, N.,** 2018. Effect of different levels of grapeseed (*Vitis vinifera*) oil addition on physicochemical, microbiological and sensory properties of set-type yoghurt. *International Journal of Dairy Technology*, 71:34–43.
- Milano, F., Giotta, L., Guascito, M.R., Agostiano, A., Sblendorio, S., Valli, L., Perna, F.M., Cicco, L., Trotta, M., Capriati, V.,** 2017. Functional Enzymes in Nonaqueous Environment: The Case of Photosynthetic Reaction Centers in Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(9):7768–7776.
- Mišan, A., Nadpal, J., Stupar, A., Pojić, M., Mandić, A., Verpoorte, R., Choi, Y.H.,** 2019. The perspectives of natural deep eutectic solvents in agri-food sector. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 0(0):1–29.
- Mukhopadhyay, S., Mukherjee, S., Hayyan, A., Hayyan, M., Hashim, M.A., Sen Gupta, B.,** 2016. Enhanced removal of lead from contaminated soil by polyol-based deep eutectic solvents and saponin. *Journal of Contaminant Hydrology*, 194:17–
- Mulia, K., Putri, S., Krisanti, E., Nasruddin** 2017. Natural deep eutectic solvents (NADES) as green solvents for carbon dioxide capture. *AIP Conference Proceedings*, 1823.
- Murador, D.C., de Souza Mesquita, L.M., Vannuchi, N., Braga, A.R.C., de Rosso, V.V.,** 2019. Bioavailability and biological effects of bioactive compounds extracted with natural deep eutectic solvents and ionic liquids: advantages over conventional organic solvents. *Current Opinion in Food Science*, 26:25–34.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Geoffrey Vining, G., Borrer, C.M., Kowalski, S.M.,** 2004. Response surface methodology: a retrospective and literature survey. *Journal of Quality Technology*, 36(1):53–78.
- Nadpal, J.D., Lesjak, M.M., Šibul, F.S., Anačkov, G.T., Četojević-Simin, D.D., Mimica-Dukić, N.M., Beara, I.N.,** 2016. Comparative study of biological

activities and phytochemical composition of two rose hips and their preserves: *Rosa canina* L. and *Rosa arvensis* Huds. *Food Chemistry*, 192:907–914.

- Nam, M.W., Zhao, J., Lee, M.S., Jeong, J.H., Lee, J.,** 2015. Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: Application to flavonoid extraction from *Flos sophorae*. *Green Chemistry*, 17(3):1718–1727.
- Oksman-Caldentey, K.M., Inzé, D.,** 2004. Plant cell factories in the post-genomic era: New ways to produce designer secondary metabolites. *Trends in Plant Science*, 9(9):433–440.
- Orhan, D.D., Özlük, Ö., Coşkun, S.H.,** 2012. Antioxidant capacities, ascorbic acid and total phenol contents of the plants sold as rose hip in Turkey. *Fabad Journal of Pharmaceutical Sciences*, 37(3):161–167.
- Özrenk, K., Gündoğdu, M., Doğan, A.,** 2012. Erzincan yöresi kuşburnu (*Rosa canina* L.) meyvelerinin organik asit, şeker ve mineral madde içerikleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1):20–25.
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A.R.C.,** 2014. Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(5):1063–1071.
- Paiva, A., Matias, A.A., Duarte, A.R.C.,** 2018. How do we drive deep eutectic systems towards an industrial reality?. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 11:81–85.
- Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., Silva, C.,** 2015. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry. C*, 3:10715–10722.
- Park, H., Cha, H.,** 2003. Flavonoids from leaves and exocarps of the grape Kyoho. *Korean Journal of Biological Sciences*, 7(4):327–330.
- Parnham, E.R., Drylie, E.A., Wheatley, P.S., Slawin, A.M.Z., Morris, R.E.,** 2006. Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(30):4962–4966.
- Patil, J.S., Kamalapur, M.V., Marapur, S.C., Kadam, D.V.,** 2010. Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: The novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: A review. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5(1):241–248.
- Pena-Pereira, F., Kloskowski, A., Namieśnik, J.,** 2015. Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: A framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives. *Green Chemistry*, 17(7):3687–3705.
- Peng, X., Duan, M.H., Yao, X.H., Zhang, Y.H., Zhao, C.J., Zu, Y.G., Fu, Y.J.,** 2016.

Green extraction of five target phenolic acids from *Lonicerae japonicae* Flos with deep eutectic solvent. *Separation and Purification Technology*, 157:249–257.

Poncelet, D., 2006. Production of Alginate Beads by Emulsification/Internal Gelation. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 944(1):74–82.

Quong, D., Neufeld, R.J., Skjåk-Bræk, G., Poncelet, D., 1998. External versus internal source of calcium during the gelation of alginate beads for DNA encapsulation. *Biotechnology and Bioengineering*, 57(4):438–446.

Radošević, K., Ćurko, N., Gaurina Srček, V., Cvjetko Bubalo, M., Tomašević, M., Kovačević Ganić, K., Radojčić Redovniković, I., 2016. Natural deep eutectic solvents as beneficial extractants for enhancement of plant extracts bioactivity. *LWT - Food Science and Technology*, 73:45–51.

Radošević, K., Cvjetko Bubalo, M., Gaurina Srček, V., Grgas, D., Landeka Dragičević, T., Redovniković, R.I., 2015. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112:46–53.

Rajan, M., Prabhavathy, A., Ramesh, U., 2015. Natural deep eutectic solvent extraction media for zingiber officinale roscoe: The study of chemical compositions, antioxidants and antimicrobial activities. *The Natural Products Journal*, 5(1):3–13.

Renshaw, R.C., Dimitrakis, G.A., Robinson, J.P., Kingman, S.W., 2019. The relationship of dielectric response and water activity in food. *Journal of Food Engineering*, 244:80–90.

Ribeiro, B.D., Florindo, C., Iff, L.C., Coelho, M.A.Z., Marrucho, I.M., 2015. Menthol-based eutectic mixtures: Hydrophobic low viscosity solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(10):2469–2477.

Rogers, R.D., Seddon, K.R., 2003. Ionic Liquids - Solvents of the Future?. *Science*, 302(5646):792–793.

Rothwell, J.A., Medina-Remón, A., Pérez-Jiménez, J., Neveu, V., Knaze, V., Slimani, N., Scalbert, A., 2015. Effects of food processing on polyphenol contents: A systematic analysis using Phenol-Explorer data. *Molecular Nutrition and Food Research*, 59(1):160–170.

Rozema, E., Van Dam, A.D., Sips, H.C.M., Verpoorte, R., Meijer, O.C., Kooijman, S., Choi, Y.H., 2015. Extending pharmacological dose-response curves for salsalate with natural deep eutectic solvents. *RSC Advances*, 5(75):61398–61401.

Ruesgas-Ramón, M., Figueroa-Espinoza, M.C., Durand, E., 2017. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(18):3591–3601.

- Rüther, T., Harris, K.R., Horne, M.D., Kanakubo, M., Rodopoulos, T., Veder, J.P., Woolf, L.A.,** 2013. Transport, electrochemical and thermophysical properties of two N-donor-functionalised ionic liquids. *Chemistry - A European Journal*, 19(52):17733–17744.
- Sanchez, S., Demain, A.L.,** 2019. Secondary metabolites. *Comprehensive Biotechnology*, 131–143.
- Savi, L.K., Carpiné, D., Waszczynskyj, N., Ribani, R.H., Haminiuk, C.W.I.,** 2019. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 488:40–47.
- Seddon, K.,** 1996. Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *Kinetics and Catalysis*, 37(5):693–697.
- Shamseddin, A., Crauste, C., Durand, E., Villeneuve, P., Dubois, G., Durand, T., Vercauteren, F., Veas, J.,** 2017. Resveratrol formulated with a natural deep eutectic solvent inhibits active matrix metalloprotease-9 in hormetic conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(11).
- Silva, J.M., Reis, R.L., Paiva, A., Duarte, A.R.C.,** 2018. Design of Functional Therapeutic Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Ascorbic Acid. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(8):10355–10363.
- Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S.,** 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21):11060–11082.
- Smuda, M., Glomb, M.A.,** 2013. Maillard degradation pathways of Vitamin C. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(18):4887–4891.
- Souza, F.N., Gebara, C., Ribeiro, M.C.E., Chaves, K.S., Gigante, M.L., Grosso, C.R.F.,** 2012. Production and characterization of microparticles containing pectin and whey proteins. *Food Research International*, 49(1):560–566.
- Stojanovic, R., Belscak-Cvitanovic, A., Manojlovic, V., Komes, D., Nedovic, V., Bugarski, B.,** 2012. Encapsulation of thyme (*Thymus serpyllum* L.) aqueous extract in calcium alginate beads. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(3):685–696.
- Sut, S., Faggian, M., Baldan, V., Poloniato, G., Castagliuolo, I., Grabnar, I., Perissutti, B., Brun, P., Maggi, F., Voinovich, D., Peron, G., Dall’Acqua, S.,** 2017. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) to enhance berberine absorption: An in vivo pharmacokinetic study. *Molecules*, 22(11):1–11.
- Tang, B., Bi, W., Tian, M., Row, K.H.,** 2012. Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 904:1–21.

- Tang, B., Zhang, H., Row, K.H.,** 2015. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of Separation Science*, 38(6):1053–1064.
- Tang, X., Zuo, M., Li, Z., Liu, H., Xiong, C., Zeng, X., Sun, Y., Hu, L., Liu, S., Lei, T., Lin, L.,** 2017. Green processing of lignocellulosic biomass and its derivatives in deep eutectic solvents. *ChemSusChem*, 10(13):2696–2706.
- Taslim, Indra, L., Manurung, R., Winarta, A., Ramadhani, D.A.,** 2017. Biodiesel production from ethanolysis of DPO using deep eutectic solvent (DES) based choline chloride - Ethylene glycol as co-solvent. *AIP Conference Proceedings*, 1823.
- Tiwari, B.K.,** 2015. Ultrasound: A clean, green extraction technology. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 71:100–109.
- Tomšik, A., Pavlič, B., Vladić, J., Ramić, M., Brindza, J., Vidović, S.,** 2016. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from wild garlic (*Allium ursinum* L.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 29:502–511.
- Troter, D., Zlatkovic, M., Djokic-Stojanovic, D., Konstantinovic, S., Todorovic, Z.,** 2016. Citric acid-based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid-catalysed ethanolysis of oleic acid. *Advanced technologies*, 5(1):53–65.
- Tsai, F.H., Chiang, P.Y., Kitamura, Y., Kokawa, M., Islam, M.Z.,** 2017. Producing liquid-core hydrogel beads by reverse spherification: Effect of secondary gelation on physical properties and release characteristics. *Food Hydrocolloids*, 62:140–148.
- Tsai, F.H., Kitamura, Y., Kokawa, M.,** 2017. Liquid-core alginate hydrogel beads loaded with functional compounds of radish by-products by reverse spherification: Optimization by response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96:600–610.
- Türkben, C., Çopur, Ö.U., Tamer, C.E., Şenel, Y.,** 1999. Bursa yöresinde dogal olarak yetisen kushburnu (*Rosa spp.*) meyvelerinin bazı özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir çalışma. *III Ulusal Bahce Bitkileri Kongresi*, Ankara, , 809–814.
- Uggla, M., Gao, X., Werlemark, G.,** 2003. Variation among and within dogrose taxa (*Rosa* sect. *caninae*) in fruit weight, percentages of fruit flesh and dry matter, and vitamin C content. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science*, 53(3):147–155.
- Uggla, M., Gustavsson, K.E., Olsson, M.E., Nybom, H.,** 2005. Changes in colour and sugar content in rose hips (*Rosa dumalis* L. and *R. rubiginosa* L.) during ripening. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 80(2):204–208.
- URL-1,** 2020. www.milliyet.com.tr. Kuşburnunun faydaları., 15 Haziran 2020.

- URL-2, 2020. <https://apps.webofknowledge.com>. Deep eutectic solvents. 14 Haziran 2020.
- URL-3, 2020. <https://apps.webofknowledge.com>. Natural deep eutectic solvents. 14 Haziran 2020.
- Van Osch, D.J.G.P., Dietz, C.H.J.T., Van Spronsen, J., Kroon, M.C., Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., Tuinier, R.,** 2019. A search for natural hydrophobic deep eutectic solvents based on natural components. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(3):2933–2942, research-article.
- Van Osch, D.J.G.P., Zubeir, L.F., Van Den Bruinhorst, A., Rocha, M.A.A., Kroon, M.C.,** 2015. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17(9):4518–4521.
- Vandenberg, G.W., De La Noüe, J.,** 2001. Evaluation of protein release from chitosan-alginate microcapsules produced using external or internal gelation. *Journal of Microencapsulation*, 18(4):433–441.
- Vasile, F.E., Romero, A.M., Judis, M.A., Mazzobre, M.F.,** 2016. Prosopis alba exudate gum as excipient for improving fish oil stability in alginate-chitosan beads. *Food Chemistry*, 190:1093–1101.
- Ventura, S.P.M., E Silva, F.A., Quental, M.V., Mondal, D., Freire, M.G., Coutinho, J.A.P.,** 2017. Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: Past, present, and future trends. *Chemical Reviews*, 117(10):6984–7052.
- Vidinha, P., Lourenço, N.M.T., Pinheiro, C., Brás, A.R., Carvalho, T., Santos-Silva, T., Mukhopadhyay, A., Romão, M.J., Parola, J., Dionisio, M., Cabral, J.M.S., Afonso, C.A.M., Barreiros, S.,** 2008. Ion jelly: A tailor-made conducting material for smart electrochemical devices. *Chemical Communications*, (44):5842–5844.
- Wang, L., Weller, C.L.,** 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*, 17(6):300–312.
- Wang, M., Wang, J., Zhang, Y., Xia, Q., Bi, W., Yang, X., Chen, D.D.Y.,** 2016. Fast environment-friendly ball mill-assisted deep eutectic solvent-based extraction of natural products. *Journal of Chromatography A*, 1443:262–266.
- Wang, R., Zhou, W., Jiang, X.,** 2008. Reaction kinetics of degradation and epimerization of epigallocatechin gallate (EGCG) in aqueous system over a wide temperature range. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(8):2694–2701.
- Wang, T., Jiao, J., Gai, Q.Y., Wang, P., Guo, N., Niu, L.L., Fu, Y.J.,** 2017. Enhanced and green extraction polyphenols and furanocoumarins from Fig (*Ficus carica* L.) leaves using deep eutectic solvents. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 145:339–345.
- Wei, Z.F., Wang, X.Q., Peng, X., Wang, W., Zhao, C.J., Zu, Y.G., Fu, Y.J.,** 2015. Fast

and green extraction and separation of main bioactive flavonoids from *Radix Scutellariae*. *Industrial Crops and Products*, 63:175–181.

- Wei, Z., Qi, X., Li, T., Luo, M., Wang, W., Zu, Y., Fu, Y.,** 2015. Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *Cajanus cajan* leaves by ultra performance liquid chromatography. *Separation and Purification Technology*, 149:237–244.
- Wenzig, E.M., Widowitz, U., Kunert, O., Chrubasik, S., Bucar, F., Knauder, E., Bauer, R.,** 2008. Phytochemical composition and in vitro pharmacological activity of two rose hip (*Rosa canina* L.) preparations. *Phytomedicine*, 15(10):826–835.
- Wichchukit, S., Oztop, M.H., McCarthy, M.J., McCarthy, K.L.,** 2013. Whey protein/alginate beads as carriers of a bioactive component. *Food Hydrocolloids*, 33(1):66–73.
- Winther, K., Rein, E., Kharazmi, A.,** 1999. The anti-inflammatory properties of rose-hip. *Inflammopharmacology*, 7(1):63–68.
- Xin, R., Qi, S., Zeng, C., Khan, F.I., Yang, B., Wang, Y.,** 2017. A functional natural deep eutectic solvent based on trehalose: Structural and physicochemical properties. *Food Chemistry*, 217:560–567.
- Yamankaradeniz, R.,** 1983. Farklı olum asamalarındaki kusburnunun (*rosa* sp.) fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Gıda*, 8(4):151–156.
- Yang, T.X., Zhao, L.Q., Wang, J., Song, G.L., Liu, H.M., Cheng, H., Yang, Z.,** 2017. Improving Whole-Cell Biocatalysis by Addition of Deep Eutectic Solvents and Natural Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(7):5713–5722.
- Yi, O., Jovel, E.M., Towers, N.G.H., Wahbe, T.R., Cho, D.,** 2007. Antioxidant and antimicrobial activities of native *Rosa* sp. from British Columbia, Canada. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58(3):178–189.
- Yıldırım, M., Benzer, F., Çimen, M., Barış, D., Yıldırım, H., Karaca Sanyürek, N., Karakavuk, E.,** 2019. Determination of Antioxidant Capacity of Flesh Fruit, around the Apple Seeds and Peel Apple in Some Apple Varieties from Isparta. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 5(1):31–36.
- Yılmaz, H., Bulut, Y., Kelkit, A.,** 1996. Peyzaj planlama çalışmalarında *Rosa canina* (Kusburnu)'nın kullanım alanları. *Kusburnu Sempozyumu Bildiriler Kitabı*. 5-6 Eylül 1996 , 169.
- Yolcu, H.,** 2010. Kuşburnu pulpu üretiminde antioksidan özelliklerin değişimi, *Yüksek Lisans Tezi* Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun 64s.
- Yonten, V., Tanyol, M., Yildirim, N., Yildirim, N.C., Ince, M.,** 2016. Optimization of Remazol Brilliant Blue R dye removal by novel biosorbent *P. eryngii* immobilized

on Amberlite XAD-4 using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(33):15592–15602.

- Yoruk, I.H., Turker, M., Kazankaya, A., Erez, M.E., Battal, P., Celik, F.,** 2008. Fatty acid, sugar and vitamin contents in rose hip species. *Asian Journal of Chemistry*, 20(2):1357–1364.
- Zahrina, I., Nasikin, M., Krisanti, E., Mulia, K.,** 2018. Deacidification of palm oil using betaine monohydrate-based natural deep eutectic solvents. *Food Chemistry*, 240:490–495.
- Zaijun, L., Xiulan, S., Junkang, L.,** 2011. Ionic liquid as novel solvent for extraction and separation in analytical chemistry. *ionic liquids: Applications and Perspectives*.
- Zhao, H., Zhang, C., Crittle, T.D.,** 2013. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 85–86:243–247.
- Zhu, C., Sanahuja, G., Yuan, D., Farré, G., Arjó, G., Berman, J., Zorrilla-López, U., Banakar, R., Bai, C., Pérez-Massot, E., Bassie, L., Capell, T., Christou, P.,** 2013. Biofortification of plants with altered antioxidant content and composition: Genetic engineering strategies. *Plant Biotechnology Journal*, 11(2):129–141.
- Zorić, Z., Pedisić, S., Kovačević, D.B., Ježek, D., Dragović-Uzelac, V.,** 2016. Impact of packaging material and storage conditions on polyphenol stability, colour and sensory characteristics of freeze-dried sour cherry (*prunus cerasus* var. Marasca). *Journal of Food Science and Technology*, 53(2):1247–1258.
- Zuidam, N.J., Nedovic, V.,** 2010. Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing.
- Zuidam, N.J., Shimoni, E.,** 2010. Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. *In Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (pp. 3-29). Springer, New York, NY.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emrah KARAKAVUK

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı: Kula/15/03/1988

E-Posta: ekarakavuk@munzur.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2010 Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

2014 Tunceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği A.B.D

2010 Tunceli Üni., Mühendislik Fak., Gıda Mühendisliği Böl. Araştırma Görevlisi

2019 Munzur Üni., Sağlık Bilimleri Fak., Beslenme ve Diyetetik Böl., Araştırma Görevlisi

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Mercan, E., Sert, D., Karakavuk, E., Akın, N. 2018. Effect of different levels of grapeseed (*Vitis vinifera*) oil addition on physicochemical, microbiological and sensory properties of set-type yoghurt. *International Journal of Dairy Technology*, 71, 34-43.

Batu A., Aydoğmuş R. E., Bayrambaş K., Eroğlu A., Karakavuk E. and Eroğlu Z., 2014. Changes in Brix, pH and total antioxidants and polyphenols of various honeys stored in different temperatures Journal of Food, Agriculture & Environment, Vol.12 (2), April

Yıldırım, M., Benzer, F., Çimen, M., Barış, D., Yıldırım, H., Sanyürek, N. K., Karakavuk, E., 2019I .sparta’da yetişen bazı elma çeşitlerinin meyve eti, kabuk ve çekirdek yuvasındaki antioksidan kapasitesinin belirlenmesi. *Uluslararası Temel ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 5(1), 31-36.

Tüzün, S., Baş, İ., Karakavuk, E., Sanyürek, N. K., Benzer, F. 2020 Çeşitli pekmez türlerinde farklı yöntemlerle tespit edilen antioksidan aktivitelerin karşılaştırılması. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(2): 323-330.

Bildiriler

Benzer Fulya, Konak Uğur, Karakavuk Emrah, Türkoğlu İsmail, Cıkcıkoğlu Yıldırım Nuran (2018). Tunceli İlinde Farklı Bölgelerden Toplanan Kenger Bitkisi(*Gundeliatournefortii*)' nin Antioksidan Özelliklerinin Karşılaştırılması. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4725420)

Benzer Fulya, Konak Uğur, Karakavuk Emrah, Türkoğlu İsmail, Cıkcıkoğlu Yıldırım Nuran (2018). Tunceli İlinde Farklı Bölgelerden Toplanan Kekik Bitkisinin(*ThymusKotschyanusBoiss*) Antioksidan Kapasitelerinin Belirlenmesi. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4725398)

Ertekin Özlem, Karakavuk Emrah, Atasoy Gurbet, Gösteren Dilek (2017). KAMKAT (*Fortunella margarita* Swing.) VE HAMBELEZ (*Myrtus communis*). International Symposium on Medicinal, Aromatic and Dye Plants (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3955328)

Aykur Mehmet, Karakavuk Emrah, Karakavuk Muhammet, Akıl Mesut, Can Hüseyin, Döşkaya Mert, Dağcı Hande (2017). Tunceli sarımsağının (*Allium tuncelianum*) in vitro ortamda *Blastocystis*'e etkisinin araştırılması. 20. Ulusal Parazitoloji Kongresi(Uluslararası Katılımlı) (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3762374)

Karakavuk Emrah, Kaplan İnce Olcay (2017). Microencapsulation of Food Aromas. International Conference on Agriculture, Forest, Food Sciences and Technologies (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3849590)

Sert Durmuş, Mercan Emin, Karakavuk Emrah (2017). Sticking and Caking Properties of Lactose. International Conference on Agriculture, Forest, Food Sciences and Technologies (ICAFOF 2017 Cappadocia / Turkey). (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3802855)

Sert Durmuş, Mercan Emin, Karakavuk Emrah (2017). Pekmez Powder Production by Spray Drying Technology with Niro Atomizer Type Pilot Drying Unit. International Conference on Advances and Innovations in Engineering (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3802911)

Karakavuk Emrah (2017). Determination of Antioxidant Capacity and Phenolic Substance Content of Tunceli Garlic Extracts (*Allium tuncelianum*) Obtained by Different Methods. 6th International Congress of Food Technology (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3941188)

Karakavuk Emrah, Kaplan İnce Olcay (2017). Determination of Some Physical and Chemical Properties of Tunceli Garlic (*Allium tuncelianum*). 6th International Congress on Food Technology (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3849578)

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

2010, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası

EKLER

Ek 1. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ekstraksiyon işleminin optimum noktaları

Sıra	Sıcaklık	Süre	Güç	TFM	SRGK	C vitamini	Verim	Arzu Edirlik
1	43,027	14,000	60,000	456,015	3240,816	232,687	14,686	0,921
2	43,021	14,000	60,000	456,007	3240,749	232,716	14,686	0,921
3	43,156	14,000	60,000	456,171	3242,082	232,053	14,679	0,921
4	43,386	14,000	60,000	456,415	3244,151	230,907	14,666	0,921
5	43,494	14,000	60,000	456,516	3245,050	230,358	14,659	0,921
6	42,863	14,000	59,964	455,751	3238,414	233,527	14,693	0,921
7	42,517	13,999	60,000	455,263	3234,927	235,121	14,710	0,921
8	42,348	14,000	60,000	454,968	3232,879	235,894	14,718	0,921
9	42,128	14,000	60,000	454,548	3229,851	236,890	14,727	0,920
10	42,222	13,990	60,000	454,718	3230,138	236,538	14,719	0,920
11	42,437	13,984	60,000	455,101	3232,307	235,605	14,707	0,920
12	41,966	14,000	60,000	454,213	3227,481	237,608	14,733	0,920
13	43,297	13,973	60,000	456,271	3240,353	231,571	14,660	0,920
14	42,783	13,972	60,000	455,630	3235,064	234,086	14,686	0,920
15	44,239	14,000	60,000	456,942	3249,716	226,446	14,609	0,920
16	41,677	14,000	60,000	453,563	3222,958	238,859	14,742	0,920
17	44,414	14,000	60,000	456,977	3250,447	225,493	14,596	0,920
18	42,740	14,000	59,736	455,275	3232,626	234,442	14,689	0,920
19	43,114	13,956	60,000	456,035	3236,778	232,610	14,663	0,919
20	41,521	14,000	59,998	453,179	3220,305	239,525	14,747	0,919
21	42,909	14,000	59,649	455,406	3232,835	233,749	14,676	0,919
22	43,103	14,000	59,623	455,622	3234,339	232,834	14,665	0,919
23	42,628	13,945	60,000	455,346	3230,318	235,024	14,682	0,919
24	42,593	14,000	59,552	454,806	3227,319	235,397	14,688	0,919
25	44,912	14,000	60,000	456,936	3251,747	222,697	14,556	0,919
26	42,395	14,000	59,526	454,431	3224,280	236,363	14,695	0,918
27	43,058	13,913	60,000	455,881	3231,410	233,224	14,649	0,918
28	42,482	13,915	60,000	455,055	3225,285	235,927	14,676	0,918
29	43,617	13,912	60,000	456,425	3236,047	230,447	14,618	0,918
30	42,089	14,000	59,396	453,672	3217,497	237,948	14,702	0,917
31	45,392	14,000	60,000	456,704	3251,916	219,900	14,514	0,917
32	42,093	13,901	60,000	454,316	3218,631	237,785	14,685	0,917
33	40,628	14,000	60,000	450,622	3203,289	243,097	14,766	0,917
34	43,241	13,854	60,000	455,961	3226,545	232,788	14,617	0,916
35	46,233	14,000	60,000	455,842	3249,667	214,749	14,431	0,914
36	43,951	13,799	60,000	456,350	3225,292	229,630	14,557	0,914
37	43,578	14,000	58,504	454,670	3217,089	231,929	14,587	0,914
38	44,400	13,794	60,000	456,447	3226,627	227,291	14,526	0,913
39	46,442	14,000	60,000	455,537	3248,601	213,422	14,409	0,913
40	40,581	14,000	58,972	449,070	3181,755	244,895	14,726	0,912

41	44,174	14,000	57,809	454,152	3207,845	229,600	14,515	0,910
42	47,608	14,000	60,000	453,180	3238,982	205,650	14,270	0,907
43	42,052	14,000	56,217	449,400	3154,534	242,596	14,578	0,903
44	43,572	13,348	60,000	454,870	3172,097	234,966	14,418	0,901
45	46,997	14,000	57,849	451,994	3205,734	212,082	14,236	0,900
46	46,114	13,493	60,000	454,255	3188,737	219,998	14,305	0,900
47	45,318	14,000	55,429	451,112	3166,431	225,619	14,312	0,896
48	43,675	13,109	60,000	454,114	3145,541	236,151	14,335	0,893
49	37,323	14,000	60,000	435,449	3108,249	253,223	14,722	0,882
50	44,199	14,000	52,196	447,077	3100,290	235,967	14,292	0,881
51	37,196	14,000	60,000	434,688	3103,600	253,514	14,717	0,880
52	40,912	14,000	52,802	441,795	3064,828	252,479	14,507	0,875
53	42,532	12,452	60,000	450,683	3065,777	245,181	14,133	0,873
54	50,000	13,479	60,000	442,314	3130,019	193,278	13,850	0,866
55	35,358	14,000	60,000	422,174	3027,940	256,927	14,611	0,847
56	44,467	10,604	60,000	439,378	2858,089	245,383	13,775	0,812

Ek 2. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ekstraksiyon işleminin optimum noktaları

Sıra	Sıcaklık	Süre	Güç	TFM	SRGK	C vitamini	Verim	Arzu Edilirlik
1	50,000	14,000	53,388	237,529	2590,334	147,323	14,114	0,717
2	50,000	14,000	53,275	237,610	2590,513	147,559	14,105	0,717
3	50,000	14,000	53,525	237,426	2590,106	147,036	14,126	0,717
4	50,000	14,000	53,147	237,702	2590,711	147,830	14,094	0,717
5	50,000	14,000	53,684	237,306	2589,842	146,701	14,139	0,717
6	50,000	14,000	52,943	237,846	2591,043	148,256	14,076	0,717
7	50,000	14,000	53,919	237,123	2589,432	146,206	14,160	0,717
8	50,000	14,000	54,067	237,004	2589,168	145,894	14,172	0,717
9	50,000	14,000	54,228	236,872	2588,872	145,554	14,186	0,717
10	50,000	14,000	52,364	238,225	2591,880	149,464	14,027	0,717
11	50,000	14,000	54,573	236,581	2588,216	144,827	14,216	0,717
12	50,000	13,988	54,404	236,718	2589,065	145,257	14,195	0,717
13	50,000	13,957	53,899	237,107	2591,227	146,509	14,138	0,717
14	49,942	14,000	52,666	237,877	2589,729	149,090	14,063	0,716
15	50,000	13,931	53,150	237,647	2593,477	148,248	14,062	0,716
16	50,000	14,000	55,220	236,002	2586,940	143,452	14,271	0,716
17	49,983	14,000	51,431	238,719	2592,575	151,478	13,950	0,716
18	50,000	13,896	53,361	237,471	2594,511	148,016	14,064	0,716
19	50,000	13,909	54,216	236,821	2592,602	146,126	14,143	0,716
20	49,897	14,000	52,491	237,873	2588,662	149,650	14,057	0,716
21	50,000	14,000	51,127	238,920	2593,415	152,031	13,922	0,716
22	50,000	13,999	55,597	235,643	2586,163	142,653	14,303	0,716
23	50,000	14,000	55,903	235,341	2585,468	141,996	14,330	0,716
24	50,000	13,828	53,983	236,955	2596,110	147,102	14,086	0,716
25	50,000	13,835	54,361	236,655	2595,222	146,254	14,122	0,716

26	50,000	14,000	50,339	239,277	2594,202	153,653	13,855	0,715
27	49,888	14,000	55,558	235,384	2582,783	143,230	14,321	0,715
28	50,000	14,000	56,466	234,759	2584,159	140,792	14,378	0,715
29	49,731	14,000	52,993	237,102	2583,019	149,323	14,130	0,715
30	50,000	14,000	56,719	234,487	2583,559	140,247	14,400	0,715
31	49,999	13,823	55,791	235,356	2592,996	143,264	14,238	0,715
32	50,000	14,000	49,374	239,624	2594,965	155,629	13,773	0,714
33	50,000	14,000	57,273	233,867	2582,179	139,056	14,447	0,714
34	49,584	14,000	54,016	235,951	2576,848	147,818	14,244	0,714
35	50,000	14,000	49,055	239,717	2595,161	156,279	13,746	0,714
36	50,000	14,000	57,723	233,338	2580,999	138,084	14,486	0,713
37	50,000	13,936	57,493	233,585	2584,413	138,936	14,436	0,713
38	50,000	14,000	48,730	239,801	2595,341	156,939	13,718	0,713
39	50,000	14,000	48,338	239,886	2595,535	157,734	13,685	0,713
40	50,000	14,000	58,350	232,567	2579,270	136,722	14,540	0,712
41	50,000	13,617	57,220	233,788	2597,856	141,280	14,268	0,712
42	50,000	14,000	58,714	232,099	2578,224	135,930	14,572	0,712
43	50,000	13,260	54,021	236,631	2614,427	150,318	13,846	0,711
44	49,351	14,000	49,861	237,773	2576,419	157,386	13,927	0,710
45	50,000	14,000	59,265	231,366	2576,587	134,728	14,620	0,710
46	50,000	14,000	47,062	240,053	2595,880	160,305	13,577	0,710
47	50,000	14,000	46,709	240,068	2595,901	161,011	13,548	0,709
48	50,000	14,000	46,600	240,070	2595,902	161,228	13,539	0,709
49	50,000	14,000	59,912	230,462	2574,565	133,309	14,676	0,709
50	50,000	13,760	59,466	231,040	2586,587	135,551	14,524	0,709
51	50,000	13,971	59,993	230,340	2575,646	133,282	14,669	0,708
52	50,000	14,000	45,872	240,051	2595,842	162,679	13,477	0,707
53	50,000	14,000	45,764	240,044	2595,822	162,892	13,468	0,707
54	50,000	12,571	55,792	235,079	2627,070	149,983	13,733	0,706
55	50,000	12,633	53,080	237,067	2627,669	155,903	13,532	0,706
56	50,000	12,463	55,793	235,086	2628,555	150,520	13,696	0,705
57	50,000	12,494	58,955	231,812	2624,531	142,902	13,967	0,703
58	49,999	13,999	43,716	239,662	2594,923	166,936	13,296	0,701
59	50,000	14,000	42,977	239,419	2594,349	168,367	13,235	0,698
60	50,000	11,334	56,676	234,738	2630,571	153,584	13,434	0,697
61	50,000	10,084	58,913	233,913	2606,698	152,440	13,359	0,689
62	50,000	10,001	56,010	236,455	2600,499	160,540	13,126	0,688
63	50,000	9,261	58,862	235,229	2574,248	155,083	13,261	0,685
64	50,000	9,243	56,260	237,297	2568,376	162,424	13,066	0,684
65	50,000	7,192	53,820	242,116	2412,758	175,173	12,925	0,665
66	50,000	7,019	54,406	242,363	2399,231	173,788	12,984	0,665
67	42,138	14,000	42,171	221,850	2437,633	194,608	13,928	0,642

Ek 3. Kuşburnu atığının DDÖÇ ekstraksiyon işleminin optimum noktaları

Sıra	Sıcaklık	Süre	Güç	TFM	SRGK C vitamini	Verim	Arzu Edilirlik	
1	45,378	14,000	56,385	547,105	1950,290	120,745	14,305	0,933
2	45,380	14,000	56,492	547,198	1949,200	120,772	14,317	0,933
3	45,495	14,000	56,398	546,775	1949,876	120,654	14,309	0,933
4	45,484	14,000	56,374	546,786	1950,138	120,657	14,306	0,933
5	45,367	14,000	56,181	546,947	1952,358	120,701	14,281	0,933
6	45,489	14,000	56,230	546,635	1951,579	120,614	14,290	0,933
7	45,267	14,000	56,611	547,624	1948,248	120,896	14,328	0,933
8	45,324	14,000	56,665	547,514	1947,563	120,866	14,336	0,933
9	45,482	14,000	56,106	546,538	1952,821	120,589	14,275	0,933
10	45,572	14,000	56,214	546,367	1951,528	120,542	14,290	0,933
11	45,508	14,000	56,686	546,999	1946,890	120,724	14,344	0,933
12	45,237	14,000	55,902	547,047	1955,371	120,738	14,245	0,933
13	45,057	14,000	56,779	548,331	1946,950	121,110	14,342	0,933
14	45,385	14,000	57,011	547,641	1943,799	120,921	14,378	0,933
15	45,497	14,000	55,763	546,156	1956,126	120,497	14,236	0,933
16	45,178	14,000	57,034	548,232	1944,045	121,093	14,375	0,933
17	45,088	14,000	55,851	547,399	1956,142	120,845	14,235	0,933
18	44,868	14,000	56,363	548,431	1951,508	121,139	14,287	0,933
19	45,239	14,000	57,321	548,305	1940,838	121,139	14,411	0,933
20	45,846	14,000	55,666	544,940	1956,128	120,184	14,233	0,933
21	44,937	14,000	57,344	549,092	1941,216	121,380	14,404	0,933
22	46,278	14,000	56,002	543,740	1951,428	119,885	14,281	0,933
23	46,030	14,000	57,336	545,884	1938,371	120,494	14,433	0,933
24	45,401	14,000	57,835	548,260	1934,766	121,195	14,476	0,933
25	44,392	14,000	55,944	549,083	1956,151	121,390	14,224	0,932
26	45,347	14,000	58,059	548,578	1932,366	121,325	14,501	0,932
27	45,701	14,000	58,037	547,525	1931,595	121,030	14,509	0,932
28	44,231	14,000	57,095	550,359	1944,777	121,816	14,350	0,932
29	45,356	14,000	58,212	548,665	1930,584	121,379	14,520	0,932
30	45,885	14,000	58,284	547,121	1928,124	120,978	14,544	0,932
31	43,631	14,000	57,534	551,543	1940,341	122,365	14,375	0,931
32	47,323	14,000	55,427	538,636	1952,514	118,781	14,227	0,931
33	46,509	14,000	58,807	545,283	1919,376	120,671	14,622	0,930
34	47,395	14,000	55,006	537,793	1956,152	118,630	14,177	0,930
35	46,509	14,000	59,245	545,582	1913,937	120,881	14,676	0,930
36	47,895	14,000	54,712	534,856	1956,137	118,075	14,144	0,928
37	43,351	14,000	59,392	552,887	1919,137	123,311	14,577	0,928
38	48,562	14,000	59,629	535,999	1896,298	119,087	14,754	0,922
39	41,807	14,000	59,996	553,119	1909,812	124,450	14,558	0,922
40	40,064	14,000	55,346	548,072	1950,462	123,614	13,929	0,915
41	39,865	14,000	54,470	546,925	1956,147	123,583	13,824	0,912

Ek 4. Kuşburnu meyvesinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimum noktaları

Sıra	Aljinat	CaCl ₂	Örnek	TFM	SRGK	C vitamini	Verim	Arzu Edilirlik
1	2,454	2,500	13,000	137,976	903,930	52,367	85,536	0,839
2	2,458	2,500	13,000	137,836	904,642	52,369	85,561	0,839
3	2,450	2,500	13,000	138,118	903,202	52,364	85,511	0,839
4	2,467	2,500	13,000	137,515	906,250	52,373	85,614	0,838
5	2,442	2,500	13,000	138,379	901,832	52,358	85,462	0,838
6	2,463	2,500	12,998	137,651	905,401	52,362	85,590	0,838
7	2,430	2,500	13,000	138,777	899,722	52,348	85,381	0,838
8	2,481	2,500	13,000	136,973	908,907	52,377	85,698	0,838
9	2,426	2,500	13,000	138,911	898,998	52,344	85,353	0,838
10	2,487	2,500	13,000	136,758	909,934	52,377	85,728	0,838
11	2,492	2,500	13,000	136,575	910,802	52,377	85,753	0,838
12	2,445	2,498	13,000	138,319	901,622	52,329	85,467	0,838
13	2,408	2,500	13,000	139,467	895,892	52,323	85,225	0,838
14	2,420	2,497	13,000	139,137	897,161	52,301	85,298	0,838
15	2,386	2,500	13,000	140,106	892,122	52,289	85,055	0,837
16	2,466	2,493	13,000	137,677	903,626	52,266	85,563	0,837
17	2,491	2,490	13,000	136,768	907,326	52,231	85,686	0,836
18	2,349	2,500	13,000	141,049	886,027	52,216	84,745	0,836
19	2,441	2,482	13,000	138,706	895,860	52,102	85,347	0,835
20	2,500	2,482	13,000	136,528	906,522	52,121	85,683	0,835
21	2,318	2,500	13,000	141,733	881,013	52,137	84,454	0,834
22	2,423	2,473	13,000	139,404	889,948	51,954	85,176	0,834
23	2,435	2,472	13,000	139,022	891,794	51,954	85,252	0,834
24	2,417	2,473	13,000	139,595	889,017	51,954	85,136	0,834
25	2,296	2,500	13,000	142,131	877,738	52,075	84,244	0,833
26	2,264	2,500	13,000	142,645	872,856	51,965	83,901	0,830
27	2,500	2,500	12,867	135,561	902,452	51,679	85,729	0,829
28	2,442	2,440	13,000	139,205	883,314	51,514	85,084	0,828
29	2,420	2,435	13,000	139,959	878,162	51,423	84,914	0,827
30	2,398	2,500	12,802	138,798	879,745	51,304	85,092	0,825
31	2,227	2,500	12,946	142,853	863,664	51,562	83,484	0,824
32	2,401	2,418	13,000	140,700	870,044	51,158	84,667	0,824
33	2,447	2,399	13,000	139,472	872,464	50,967	84,808	0,821
34	2,152	2,500	13,000	143,524	857,383	51,460	82,519	0,818
35	2,500	2,385	13,000	137,667	877,918	50,813	84,947	0,818
36	2,397	2,500	12,686	138,249	871,419	50,720	85,052	0,817
37	2,137	2,500	13,000	143,537	855,407	51,374	82,303	0,816
38	2,314	2,500	12,705	140,431	859,443	50,676	84,386	0,815
39	2,397	2,369	13,000	141,227	856,011	50,492	84,262	0,815
40	2,337	2,500	12,673	139,779	860,747	50,567	84,582	0,815
41	2,122	2,500	13,000	143,524	853,540	51,288	82,090	0,814
42	2,500	2,360	13,000	137,866	871,053	50,484	84,717	0,813

43	2,479	2,500	12,627	135,160	881,408	50,448	85,508	0,813
44	2,081	2,500	13,000	143,365	848,646	51,036	81,480	0,808
45	2,068	2,500	13,000	143,271	847,066	50,945	81,267	0,806
46	2,500	2,293	13,000	138,196	854,383	49,651	84,042	0,801
47	1,994	2,500	13,000	142,407	839,047	50,404	80,032	0,793
48	1,987	2,500	13,000	142,296	838,346	50,350	79,911	0,791
49	2,229	2,246	13,000	144,524	803,112	48,321	81,777	0,781
50	2,087	2,329	13,000	144,629	804,058	48,561	80,767	0,778
51	2,483	2,165	13,000	138,653	824,834	48,152	82,411	0,777
52	1,899	2,500	13,000	140,411	830,031	49,579	78,241	0,772
53	1,895	2,500	13,000	140,308	829,696	49,543	78,163	0,771
54	2,500	2,120	13,000	137,734	819,754	47,680	81,795	0,768
55	2,500	2,108	13,000	137,630	817,797	47,551	81,608	0,765
56	2,081	2,500	11,953	139,035	782,512	46,413	81,866	0,751
57	2,500	1,984	13,000	136,039	801,474	46,332	79,534	0,740
58	1,826	2,366	13,000	139,036	789,724	46,753	76,434	0,732
59	1,728	2,500	13,000	134,304	817,556	47,731	74,448	0,727
60	1,647	2,500	13,000	130,232	813,291	46,680	72,372	0,700
61	1,873	1,936	13,000	135,711	732,283	41,702	73,438	0,662

Ek 5. Kuşburnu çekirdeğinin DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimum noktaları

Sıra	Aljinat	CaCl ₂	Örnek	TFM	SRGK	C vitamini	Verim	Arzu Edilirlik
1	2,500	2,500	11,751	77,750	730,494	27,700	78,639	0,961
2	2,500	2,500	11,858	77,761	730,766	27,752	78,596	0,961
3	2,500	2,500	11,880	77,763	730,822	27,762	78,586	0,961
4	2,500	2,500	11,964	77,773	731,019	27,799	78,552	0,961
5	2,500	2,500	11,988	77,777	731,076	27,810	78,542	0,961
6	2,500	2,500	12,033	77,783	731,175	27,828	78,524	0,961
7	2,500	2,500	12,137	77,799	731,393	27,868	78,481	0,961
8	2,500	2,500	12,168	77,804	731,456	27,879	78,468	0,961
9	2,500	2,498	11,781	77,746	730,378	27,702	78,622	0,961
10	2,500	2,500	12,230	77,815	731,575	27,900	78,443	0,961
11	2,500	2,500	12,265	77,821	731,640	27,911	78,428	0,961
12	2,500	2,500	12,329	77,833	731,751	27,931	78,402	0,961
13	2,500	2,500	12,390	77,845	731,851	27,948	78,376	0,961
14	2,500	2,500	12,465	77,861	731,967	27,967	78,345	0,961
15	2,500	2,500	12,496	77,868	732,011	27,974	78,332	0,961
16	2,500	2,500	12,533	77,877	732,064	27,982	78,316	0,961
17	2,500	2,500	12,601	77,893	732,155	27,996	78,288	0,961
18	2,500	2,500	12,675	77,911	732,243	28,009	78,257	0,961
19	2,500	2,500	12,682	77,913	732,251	28,010	78,253	0,961
20	2,500	2,496	11,805	77,743	730,222	27,700	78,608	0,961
21	2,500	2,500	12,754	77,932	732,328	28,021	78,223	0,961

22	2,500	2,500	12,775	77,938	732,348	28,023	78,214	0,961
23	2,500	2,500	12,820	77,950	732,390	28,028	78,195	0,961
24	2,500	2,500	12,866	77,964	732,426	28,033	78,176	0,961
25	2,500	2,500	11,667	77,742	730,261	27,656	78,673	0,961
26	2,500	2,500	12,900	77,973	732,458	28,036	78,161	0,961
27	2,500	2,500	12,966	77,993	732,505	28,040	78,133	0,961
28	2,500	2,499	12,944	77,988	732,429	28,035	78,144	0,961
29	2,500	2,493	13,000	78,020	731,825	27,994	78,142	0,961
30	2,500	2,492	12,488	77,865	731,155	27,916	78,342	0,961
31	2,500	2,489	13,000	78,028	731,452	27,968	78,154	0,961
32	2,497	2,500	12,887	77,935	732,224	28,016	78,157	0,960
33	2,500	2,491	11,887	77,737	729,841	27,701	78,565	0,960
34	2,500	2,480	12,999	78,046	730,556	27,907	78,181	0,960
35	2,496	2,500	13,000	77,952	732,199	28,013	78,103	0,960
36	2,500	2,500	11,497	77,731	729,768	27,559	78,741	0,960
37	2,500	2,460	13,000	78,080	728,589	27,774	78,235	0,960
38	2,500	2,452	13,000	78,091	727,874	27,726	78,252	0,959
39	2,484	2,500	11,939	77,614	729,653	27,700	78,536	0,959
40	2,485	2,499	12,999	77,828	731,312	27,938	78,070	0,959
41	2,483	2,500	11,259	77,582	727,542	27,321	78,827	0,956
42	2,500	2,500	10,881	77,735	727,568	27,117	78,984	0,955
43	2,457	2,500	13,000	77,507	729,283	27,766	77,962	0,955
44	2,465	2,500	11,694	77,418	727,376	27,482	78,612	0,955
45	2,500	2,410	13,000	78,135	723,641	27,445	78,330	0,955
46	2,500	2,500	10,845	77,735	727,397	27,085	78,998	0,955
47	2,500	2,500	10,810	77,740	727,275	27,057	79,011	0,954
48	2,500	2,382	12,997	78,144	720,812	27,261	78,360	0,951
49	2,500	2,500	10,425	77,780	725,541	26,698	79,159	0,950
50	2,426	2,500	11,659	77,034	723,603	27,238	78,543	0,947
51	2,500	2,500	10,091	77,837	723,844	26,343	79,284	0,946
52	2,500	2,339	13,000	78,137	716,459	26,982	78,374	0,946
53	2,500	2,500	9,818	77,898	722,315	26,020	79,385	0,943
54	2,500	2,500	9,581	77,962	720,897	25,719	79,471	0,939
55	2,500	2,500	9,202	78,084	718,428	25,191	79,608	0,933
56	2,469	2,500	9,328	77,872	716,082	25,261	79,639	0,931
57	2,500	2,500	9,100	78,121	717,723	25,040	79,644	0,931
58	2,500	2,134	13,000	77,640	694,542	25,663	77,897	0,912

Ek 6. Kuşburnu atığının DDÖÇ ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunda optimum noktaları

Sıra	Aljinat	CaCl ₂	Örnek	TFM	SRGK	C vitamini	Verim	Arzu Edilirlik
1	2,500	2,500	13,000	140,786	308,126	44,146	76,134	0,880
2	2,500	2,496	13,000	140,846	307,705	44,082	76,110	0,879
3	2,496	2,500	13,000	140,785	308,012	44,031	76,117	0,879
4	2,500	2,492	13,000	140,903	307,299	44,026	76,087	0,878

5	2,500	2,498	12,977	140,759	307,025	44,088	76,101	0,878
6	2,492	2,500	13,000	140,783	307,898	43,918	76,099	0,878
7	2,496	2,487	13,000	140,973	306,676	43,841	76,040	0,877
8	2,500	2,483	13,000	141,038	306,326	43,883	76,029	0,877
9	2,500	2,500	12,934	140,610	305,621	44,075	76,079	0,876
10	2,483	2,500	13,000	140,779	307,649	43,661	76,058	0,876
11	2,500	2,500	12,930	140,600	305,479	44,071	76,076	0,876
12	2,500	2,478	13,000	141,105	305,830	43,811	76,000	0,876
13	2,500	2,487	12,967	140,887	305,498	43,913	76,026	0,875
14	2,500	2,472	13,000	141,184	305,231	43,722	75,963	0,874
15	2,500	2,500	12,883	140,469	303,690	44,020	76,037	0,873
16	2,500	2,464	12,999	141,291	304,371	43,599	75,911	0,872
17	2,479	2,500	12,949	140,642	305,601	43,484	75,995	0,872
18	2,466	2,500	13,000	140,768	307,155	43,151	75,975	0,872
19	2,500	2,457	13,000	141,385	303,669	43,491	75,865	0,871
20	2,460	2,500	13,000	140,764	306,994	42,984	75,946	0,871
21	2,500	2,500	12,815	140,277	301,169	43,945	75,985	0,869
22	2,500	2,450	12,999	141,476	302,902	43,379	75,817	0,869
23	2,500	2,500	12,768	140,136	299,409	43,892	75,949	0,867
24	2,441	2,500	13,000	140,747	306,481	42,446	75,854	0,866
25	2,490	2,447	13,000	141,514	302,302	43,052	75,754	0,866
26	2,500	2,435	13,000	141,659	301,391	43,149	75,716	0,865
27	2,436	2,500	13,000	140,742	306,330	42,285	75,826	0,865
28	2,500	2,500	12,723	140,000	297,759	43,841	75,917	0,864
29	2,500	2,499	12,674	139,858	295,884	43,774	75,877	0,861
30	2,417	2,500	13,000	140,721	305,835	41,757	75,730	0,861
31	2,500	2,411	13,000	141,915	299,043	42,791	75,552	0,860
32	2,500	2,407	13,000	141,958	298,620	42,727	75,521	0,859
33	2,405	2,500	13,000	140,704	305,507	41,402	75,664	0,858
34	2,500	2,425	12,816	141,198	293,470	42,796	75,441	0,853
35	2,500	2,500	12,520	139,347	290,432	43,606	75,783	0,852
36	2,478	2,500	12,561	139,477	291,289	43,031	75,709	0,850
37	2,488	2,500	12,435	139,051	287,083	43,148	75,677	0,845
38	2,500	2,342	13,000	142,483	292,492	41,761	75,039	0,844
39	2,346	2,500	13,000	140,607	303,995	39,743	75,333	0,843
40	2,500	2,337	13,000	142,514	292,028	41,686	74,999	0,842
41	2,324	2,500	13,000	140,556	303,486	39,135	75,202	0,838
42	2,500	2,500	12,223	138,268	280,058	43,238	75,625	0,835
43	2,303	2,500	13,000	140,507	303,002	38,561	75,074	0,833
44	2,500	2,262	13,000	142,804	285,451	40,591	74,380	0,825
45	2,500	2,256	13,000	142,814	284,874	40,492	74,320	0,823
46	2,500	2,233	13,000	142,831	283,014	40,168	74,120	0,818
47	2,500	2,196	13,000	142,796	279,986	39,628	73,772	0,809
48	2,493	2,500	11,759	136,295	264,583	42,435	75,442	0,807
49	2,500	2,500	11,678	135,918	262,214	42,501	75,454	0,804
50	2,178	2,500	13,000	140,113	300,369	35,236	74,234	0,802
51	2,157	2,500	13,000	140,028	299,965	34,682	74,077	0,796

52	2,500	2,053	13,000	141,932	269,645	37,622	72,303	0,777
53	2,500	2,500	11,181	133,351	247,247	41,755	75,434	0,775
54	1,958	2,500	13,000	139,005	296,869	29,754	72,430	0,744
55	2,421	1,956	13,000	140,564	260,947	34,326	71,029	0,737
56	2,500	2,500	10,287	127,728	223,520	40,239	75,719	0,723
57	2,500	1,810	13,000	137,829	256,289	34,389	69,288	0,717
58	2,500	2,500	9,836	124,395	213,087	39,388	76,021	0,697
59	1,642	2,500	13,000	136,504	294,407	22,766	69,134	0,655
60	1,500	2,500	12,052	132,208	263,072	20,142	67,018	0,581

Ek 7. Kuşburnu meyvesinin derin ötektik çözücü ekstraksiyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler

Ek 7.a. Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2,660E+06	1	2,660E+06		
Lineer	38292,67	3	12764,22	4,18	0,0230
2FI	1945,48	3	648,49	0,1798	0,9082
Quadratik	45385,14	3	15128,38	101,51	< 0,0001
Kübik	987,35	4	246,84	2,94	0,1148
Kalıntı	502,92	6	83,82		
Toplam	2,747E+06	20	1,374E+05		

Ek 7.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	0,0230	0,0003	0,3345	-0,0041	0,0230
2FI	0,9082	0,0002	0,2136	-0,0566	0,9082
Quadratik	< 0,0001	0,2321	0,9675	0,8982	< 0,0001
Kübik	0,1148	0,8075	0,9817	0,9765	0,1148
Saf hata	0,0230	0,0003	0,3345	-0,0041	0,0230

Ek 7.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	55,24	0,4396	0,3345	-0,0041	87471,70
2FI	60,05	0,4619	0,2136	-0,0566	92045,18
Quadratik	12,21	0,9829	0,9675	0,8982	8867,76
Kübik	9,16	0,9942	0,9817	0,9765	2046,94

Ek 7.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	1,116E+08	1	1,116E+08		
Lineer	3,049E+06	3	1,016E+06	9,36	0,0008
2FI	1,919E+05	3	63976,15	0,5384	0,6642
Quadratik	1,427E+06	3	4,757E+05	40,50	< 0,0001
Kübik	70305,96	4	17576,49	2,24	0,1809
Kalıntı	47155,17	6	7859,20		
Toplam	1,164E+08	20	5,819E+06		

Ek 7.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	1,691E+06	11	1,537E+05	16,78	0,0030
2FI	1,499E+06	8	1,874E+05	20,45	0,0021
Quadratik	71647,42	5	14329,48	1,56	0,3178
Kübik	1341,46	1	1341,46	0,1464	0,7177
Saf hata	45813,71	5	9162,74		

Ek 7.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	329,45	0,6371	0,5691	0,3246	3,232E+06
2FI	344,71	0,6772	0,5283	0,3412	3,153E+06
Quadratik	108,38	0,9755	0,9534	0,8637	6,522E+05
Kübik	88,65	0,9901	0,9688	0,9289	3,403E+05

Ek 7.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	1,222E+06	1	1,222E+06		
Lineer	17662,17	3	5887,39	5,20	0,0106
2FI	3463,44	3	1154,48	1,03	0,4133
Quadratik	14290,91	3	4763,64	138,29	< 0,0001
Kübik	180,46	4	45,12	1,65	0,2775
Kalıntı	163,99	6	27,33		
Toplam	1,258E+06	20	62892,82		

Ek 7.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	17978,05	11	1634,37	67,67	0,0001
2FI	14514,61	8	1814,33	75,12	< 0,0001
Quadratik	223,70	5	44,74	1,85	0,2575
Kübik	43,24	1	43,24	1,79	0,2385
Saf hata	120,76	5	24,15		

Ek 7.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	33,63	0,4939	0,3990	0,1453	30563,61
2FI	33,55	0,5907	0,4019	0,2522	26742,90
Quadratik	5,87	0,9904	0,9817	0,9486	1836,79
Kübik	5,23	0,9954	0,9855	0,7469	9051,43

Ek 7.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2771,13	1	2771,13		
Lineer	105,88	3	35,29	9,42	0,0008
2FI	25,40	3	8,47	3,19	0,0595
Quadratik	30,97	3	10,32	29,12	< 0,0001
Kübik	1,30	4	0,3248	0,8676	0,5339
Kalıntı	2,25	6	0,3744		
Toplam	2936,93	20	146,85		

Ek 7.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	58,95	11	5,36	27,52	0,0009
2FI	33,54	8	4,19	21,53	0,0018
Quadratik	2,57	5	0,5143	2,64	0,1551
Kübik	1,27	1	1,27	6,53	0,0509
Saf hata	0,9738	5	0,1948		

Ek 7.1. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	1,94	0,6386	0,5708	0,3195	112,83
2FI	1,63	0,7918	0,6957	0,5464	75,21
Quadratik	0,5954	0,9786	0,9594	0,8656	22,29
Kübik	0,6119	0,9865	0,9571	-0,5846	262,73

Ek 8. Kuşburnu çekirdeğinin derin ötektik çözücü ekstraksiyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler**Ek 8.a. Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu**

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	8,734E+05	1	8,734E+05		
Lineer	7774.83	3	2591,61	6,37	0,0048
2FI	394.80	3	131,60	0,2796	0,8392
Quadratik	5767,93	3	1922,64	54.80	< 0,0001
Kübik	253,64	4	63,41	3,92	0,0674
Kalıntı	97,18	6	16,20		
Toplam	8,877E+05	20	44384,55		

Ek 8.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	6417,97	11	583,45	30,52	0,0007
2FI	6023,17	8	752,90	39,38	0,0004
Quadratik	255,24	5	51,05	2,67	0,1524
Kübik	1,60	1	1,60	0,0836	0,7841
Saf hata	95,58	5	19,12		

Ek 8.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	20,18	0,5441	0,4587	0,0903	12998,36
2FI	21,70	0,5718	0,3741	0,0936	12951,45
Quadratik	5,92	0,9754	0,9533	0,8408	2274,97
Kübik	4,02	0,9932	0,9785	0,9676	463,23

Ek 8.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	9,734E+07	1	9,734E+07		
Lineer	1,736E+06	3	5,788E+05	8,71	0,0012
2FI	1,025E+05	3	34170,98	0,4626	0,7132
Kuadratik	9,163E+05	3	3,054E+05	69,49	< 0,0001
Kübik	19732,80	4	4933,20	1,22	0,3927
Kalıntı	24221,64	6	4036,94		
Toplam	1,001E+08	20	5,007E+06		

Ek 8.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	1,050E+06	11	95427,93	36,47	0,0005
2FI	9,472E+05	8	1,184E+05	45,25	0,0003
Kuadratik	30872,10	5	6174,40	2,36	0,1839
Kübik	11139,20	1	11139,20	4,26	0,0940
Saf hata	13082,44	5	2616,49		

Ek 8.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	257,73	0,6203	0,5491	0,2649	2,158E+06
2FI	271,79	0,6569	0,4986	0,2746	2,130E+06
Kuadratik	66,30	0,9843	0,9702	0,9029	2,717E+05
Kübik	63,54	0,9913	0,9726	0,1760	2,306E+06

Ek 8.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	8,341E+05	1	8,341E+05		
Lineer	30646,15	3	10215,38	25,95	< 0,0001
2FI	625,96	3	208,65	0,4781	0,7030
Kuadratik	4203,30	3	1401,10	9,53	0,0028
Kübik	233,24	4	58,31	0,2829	0,8790
Kalıntı	1236,56	6	206,09		
Toplam	8,710E+05	20	43550,13		

Ek 8.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	5650,06	11	513,64	3,96	0,0703
2FI	5024,09	8	628,01	4,84	0,0496
Quadratik	820,79	5	164,16	1,26	0,4015
Kübik	587,56	1	587,56	4,53	0,0867
Saf hata	649,01	5	129,80		

Ek 8.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	19,84	0,8295	0,7975	0,7268	10091,93
2FI	20,89	0,8464	0,7756	0,6254	13840,69
Quadratik	12.12	0,9602	0,9244	0,8008	7359,81
Kübik	14,36	0,9665	0,8940	-2,2914	1,216E+05

Ek 8.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2690,04	1	2690,04		
Lineer	113,74	3	37,91	9,92	0,0006
2FI	15,34	3	5,11	1,45	0,2733
Quadratik	40,36	3	13,45	24,71	< 0,0001
Kübik	3,63	4	0,9065	2,99	0,1117
Kalıntı	1,82	6	0,3031		
Toplam	2864,93	20	143,25		

Ek 8.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	60,23	11	5,48	30,09	0,0007
2FI	44,89	8	5,61	30,83	0,0008
Quadratik	4,53	5	0,9069	4,98	0,0513
Kübik	0,9084	1	0,9084	4,99	0,0758
Saf hata	0,9100	5	0,1820		

Ek 8.1. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	1,95	0,6504	0,5848	0,3274	117,63
2FI	1,88	0,7381	0,6172	0,3881	107,02
Quadratik	0,7379	0,9689	0,9408	0,7898	36,77
Kübik	0,5505	0,9896	0,9671	-0,0742	187,86

Ek 9. Kuşburnu atığının derin ötektik çözücü ekstraksiyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler**Ek 9.a.** Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	3,988E+06	1	3,988E+06		
Lineer	52731,13	3	17577,04	4,38	0,0197
2FI	912,98	3	304,33	0,0625	0,9787
Quadratik	60744,41	3	20248,14	79,80	< 0,0001
Kübik	1878,90	4	469,73	4,28	0,0563
Kalıntı	658,33	6	109,72		
Toplam	4,105E+06	20	2,153E+05		

Ek 9.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	63713,25	11	5792,11	60,16	0,0001
2FI	62800,27	8	7850,03	81,54	< 0,0001
Quadratik	2055,86	5	411,17	4,27	0,0685
Kübik	176,96	1	176,96	1,84	0,2332
Saf hata	481,37	5	96,27		

Ek 9.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	63,34	0,4510	0,3480	0,1037	1,048E+05
2FI	69,77	0,4588	0,2090	-0,0600	1,239E+05
Quadratik	15,93	0,9783	0,9588	0,8521	17297,35
Kübik	10,47	0,9944	0,9822	0,6833	37027,62

Ek 9.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	6,027E+07	1	6,027E+07		
Lineer	4,271E+05	3	1,424E+05	7,00	0,0032
2FI	8365,97	3	2788,66	0,1143	0,9502
Quadratik	3,115E+05	3	1,038E+05	180,77	< 0,0001
Kübik	3152,30	4	788,08	1,83	0,2430
Kalıntı	2590,65	6	431,77		
Toplam	6,102E+07	20	3,051E+06		

Ek 9.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	3,237E+05	11	29423,63	77,44	< 0,0001
2FI	3,153E+05	8	39411,75	103,73	< 0,0001
Quadratik	3843,15	5	768,63	2,12	0,2289
Kübik	690,85	1	690,85	1,82	0,2354
Saf hata	1899,80	5	379,96		

Ek 9.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	142,64	0,5674	0,4863	0,3617	4.804E+05
2FI	156,20	0,5785	0,3840	0,2948	5,308E+05
Quadratik	23,96	0,9924	0,9855	0,9541	34550,15
Kübik	20,78	0,9966	0,9891	0,8079	1,446E+05

Ek 9.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	4,028E+05	1	4,028E+05		
Lineer	11512,11	3	3837,34	11,72	0,0003
2FI	1482,96	3	494,32	1,71	0,2137
Quadratik	3172,93	3	1057,64	18,20	0,0002
Kübik	442,47	4	110,62	4,79	0,0445
Kalıntı	138,51	6	23,08		
Toplam	4,195E+05	20	20977,07		

Ek 9.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	5119,14	11	465,38	19,77	0,0020
2FI	3636,18	8	454,52	19,31	0,0023
Quadratik	463,26	5	92,65	3,94	0,0795
Kübik	20,79	1	20,79	0,8831	0,3905
Saf hata	117,72	5	23,54		

Ek 9.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	18,09	0,6873	0,6287	0,4022	10013,28
2FI	16,99	0,7759	0,6724	0,4813	8688,43
Quadratik	7,62	0,9653	0,9341	0,7626	3976,11
Kübik	4,80	0,9917	0,9738	0,7351	4436,69

Ek 9.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2681,23	1	2681,23		
Lineer	55,89	3	18,63	13,21	0,0001
2FI	2,90	3	0,9667	0,6390	0,6032
Quadratik	18,03	3	6,01	36,74	< 0,0001
Kübik	1,20	4	0,3001	4,14	0,0603
Kalıntı	0,4353	6	0,0726		
Toplam	2759,69	20	137,98		

Ek 9.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	22,21	11	2,12	28,58	0,0008
2FI	19,31	8	2,41	34,16	0,0006
Quadratik	1,28	5	0,2565	3,63	0,0917
Kübik	0,0820	1	0,0820	1,16	0,3306
Saf hata	0,3533	5	0,0707		

Ek 9.l. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	1,19	0,7123	0,6584	0,4364	44,21
2FI	1,23	0,7493	0,6336	0,4517	43,01
Quadratik	0,4045	0,9792	0,9604	0,8633	10,72
Kübik	0,2694	0,9945	0,9824	0,7790	17,34

Ek 10.Kuşburnu meyvesinin derin ötektik çözücü ile elde edilen ekstraktının mikroenkapsülasyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler**Ek 10.a.**Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2.138E+05	1	2.138E+05		
Lineer	10833,32	3	3611,11	9,02	0,0010
2FI	454,21	3	151,40	0,3307	0,8033
Quadratik	5615,87	3	1871,96	55,69	< 0,0001
Kübik	225,47	4	56,37	3,06	0,1075
Kalıntı	110,66	6	18,44		
Toplam	2,311E+05	20	11553,02		

Ek 10.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	6295,56	11	572,32	25,86	0,0011
2FI	5841,34	8	730,17	32,99	0,0007
Quadratik	225,47	5	45,09	2,14	0,2267
Kübik	0,0004	1	0,0004	0,0000	0,9968
Saf hata	110,66	5	22,13		

Ek 10.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	20,01	0,6284	0,5587	0,3740	10792,28
2FI	21,40	0,6547	0,4954	0,3343	11477,13
Quadratik	5,80	0,9805	0,9630	0,8830	2016,39
Kübik	4,29	0,9936	0,9797	0,9909	156,57

Ek 10.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	7,541E+06	1	7,541E+06		
Lineer	8,116E+05	3	2,705E+05	18,75	< 0,0001
2FI	77464,36	3	25821,45	2.19	0,1382
Quadratik	1,441E+05	3	48038,30	52.18	< 0,0001
Kübik	3187,28	4	796,82	0,7942	0,5698
Kalıntı	6019,76	6	1003,29		
Toplam	8,584E+06	20	4,292E+05		

Ek 10.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	2,255E+05	11	20498,45	19,33	0,0022
2FI	1,480E+05	8	18502,32	17,44	0,0030
Quadratik	3903,66	5	780,73	0,7361	0,6276
Kübik	716,38	1	716,38	0,6754	0,4486
Saf hata	5303,38	5	1060,68		

Ek 10.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	120,10	0,7786	0,7371	0,6483	3,666E+05
2FI	108,60	0,8529	0,7850	0,7226	2,892E+05
Quadratik	30,34	0,9912	0,9832	0,9622	39439,09
Kübik	31,67	0,9942	0,9817	0,8516	1,546E+05

Ek 10.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	20809,64	1	20809,64		
Lineer	2374,23	3	791,41	30,95	< 0,0001
2FI	53,33	3	17,78	0,6496	0,5971
Quadratik	239,96	3	79,99	6,91	0,0084
Kübik	36,63	4	9,16	0,6940	0,6228
Kalıntı	79,17	6	13,20		
Toplam	23592,96	20	1179,65		

Ek 10.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	370,61	11	33,69	4,38	0,0577
2FI	317,29	8	39,66	5,15	0,0437
Quadratik	77,32	5	15,46	2,11	0,2310
Kübik	40,69	1	40,69	5,29	0,0698
Saf hata	38,48	5	7,70		

Ek 10.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	5,06	0,8530	0,8255	0,7238	768,82
2FI	5,23	0,8722	0,8132	0,6845	878,11
Quadratik	3,40	0,9584	0,9209	0,7588	671,34
Kübik	3,63	0,9716	0,9099	-2,1225	8412,58

Ek 10.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	91493,92	1	91493,92		
Lineer	2592,98	3	864,33	16,41	< 0,0001
2FI	301,11	3	100,37	2,41	0,1140
Quadratik	395,84	3	131,95	9,04	0,0034
Kübik	79,02	4	19,75	1,77	0,2530
Kalıntı	66,91	6	11,15		
Toplam	94929,79	20	4746,49		

Ek 10.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	784,58	11	71,33	6,12	0,0291
2FI	483,47	8	60,43	5,18	0,0432
Quadratik	87,63	5	17,53	1,50	0,3329
Kübik	8,61	1	8,61	0,7383	0,4295
Saf hata	58,30	5	11,66		

Ek 10.l. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	7,26	0,7547	0,7087	0,5987	1378,64
2FI	6,46	0,8423	0,7695	0,6397	1237,79
Quadratik	3,82	0,9575	0,9193	0,7657	804,94
Kübik	3,34	0,9805	0,9383	0,4614	1850,68

Ek 11. Kuşburnu çekirdeğinin derin ötektik çözücü elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler**Ek 11.a.** Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	82515,00	1	82515,00		
Lineer	2155,78	3	718,59	16,09	< 0,0001
2FI	440,98	3	146,99	6,98	0,0048
Quadratik	175,80	3	58,60	5,98	0,0133
Kübik	34,24	4	8,56	0,8065	0,5636
Kalıntı	63,68	6	10,61		
Toplam	85385,47	20	4269,27		

Ek 11.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	692,88	11	62,99	14,44	0,0043
2FI	251,91	8	31,49	7,22	0,0217
Quadratik	76,10	5	15,22	3,49	0,0982
Kübik	41,87	1	41,87	9,60	0,0269
Saf hata	21,81	5	4,36		

Ek 11.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	6,68	0,7510	0,7043	0,5652	1248,04
2FI	4,59	0,9046	0,8606	0,7366	755,98
Quadratik	3,13	0,9659	0,9352	0,7746	647,05
Kübik	3,26	0,9778	0,9298	-2,1065	8630,21

Ek 11.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	6,307E+06	1	6,307E+06		
Lineer	2,314E+05	3	77135,06	51,82	< 0,0001
2FI	3945,01	3	1315,00	0,8603	0,4861
Quadratik	10854,58	3	3618,19	4,01	0,0410
Kübik	3544,49	4	886,12	0,9715	0,4872
Kalıntı	5472,65	6	912,11		
Toplam	6,562E+06	20	3,281E+05		

Ek 11.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	18522,82	11	1683,89	1,59	0,3180
2FI	14577,81	8	1822,23	1,72	0,2850
Quadratik	3723,23	5	744,65	0,7033	0,6456
Kübik	178,73	1	178,73	0,1688	0,6982
Saf hata	5293,92	5	1058,78		

Ek 11.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	38,58	0,9067	0,8892	0,8537	37335,58
2FI	39,10	0,9221	0,8862	0,8293	43574,96
Quadratik	30,03	0,9647	0,9329	0,8493	38466,83
Kübik	30,20	0,9786	0,9321	0,8268	44198,16

Ek 11.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	6863,14	1	6863,14		
Lineer	382,61	3	127,54	15,14	< 0,0001
2FI	22,78	3	7,59	0,8817	0,4760
Quadratik	86,54	3	28,85	11,34	0,0015
Kübik	14,85	4	3,71	2,11	0,1979
Kalıntı	10,57	6	1,76		
Toplam	7380,49	20	369,02		

Ek 11.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	124,18	11	11,29	5,34	0,0385
2FI	101,40	8	12,68	6,00	0,0320
Quadratik	14,87	5	2,97	1,41	0,3584
Kübik	0,0126	1	0,0126	0,0060	0,9414
Saf hata	10,56	5	2,11		

Ek 11.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	2,90	0,7396	0,6907	0,5506	232,50
2FI	2,93	0,7836	0,6837	0,5325	241,87
Quadratik	1,59	0,9509	0,9066	0,7313	139,03
Kübik	1,33	0,9796	0,9353	0,9661	17,52

Ek 11.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	87248,09	1	87248,09		
Lineer	1945,41	3	648,47	11,65	0,0003
2FI	465,31	3	155,10	4,74	0,0190
Quadratik	311,42	3	103,81	9,14	0,0033
Kübik	66,56	4	16,64	2,12	0,1957
Kalıntı	47,02	6	7,84		
Toplam	90083,81	20	4504,19		

Ek 11.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	860,69	11	78,24	13,21	0,0052
2FI	395,38	8	49,42	8,34	0,0159
Quadratik	83,96	5	16,79	2,84	0,1387
Kübik	17,40	1	17,40	2,94	0,1472
Saf hata	29,61	5	5,92		

Ek 11.l. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	7,46	0,6860	0,6272	0,4742	1491,08
2FI	5,72	0,8501	0,7810	0,6132	1096,90
Quadratik	3,37	0,9599	0,9239	0,7519	703,46
Kübik	2,80	0,9834	0,9475	-0,2754	3616,55

Ek 12. Kuşburnu atığının derin ötektik çözücü elde edilen ekstraktının mikrokapsülasyonunun optimizasyonuna ait çizelgeler**Ek 12.a.** Toplam fenolik madde için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2,211E+05	1	2,211E+05		
Lineer	16704,32	3	5568,11	25,88	< 0,0001
2FI	411,25	3	137,08	0,5879	0,6336
Quadratik	2178,06	3	726,02	8,51	0,0042
Kübik	372,92	4	93,23	1,16	0,4122
Kalıntı	480,23	6	80,04		
Toplam	2,413E+05	20	12062,81		

Ek 12.b. Toplam fenolik madde için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	3118,14	11	283,47	4,37	0,0579
2FI	2706,90	8	338,36	5,22	0,0427
Quadratik	528,84	5	105,77	1,63	0,3023
Kübik	155,91	1	155,91	2,40	0,1817
Saf hata	324,31	5	64,86		

Ek 12.c. Toplam fenolik madde için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	14,67	0,8291	0,7971	0,7330	5379,01
2FI	15,27	0,8495	0,7801	0,6412	7228,82
Quadratik	9,24	0,9577	0,9195	0,7615	4805,39
Kübik	8,95	0,9762	0,9245	-0,6123	32483,19

Ek 12.d. Serbest radikal giderme kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	7,686E+05	1	7,686E+05		
Lineer	83320,66	3	27773,55	22,84	< 0,0001
2FI	224,06	3	74,69	0,0505	0,9843
Quadratik	14452.13	3	4817,38	10,08	0,0023
Kübik	1349,99	4	337,50	0,5907	0,6824
Kalıntı	3428,09	6	571,35		
Toplam	8,713E+05	20	43567,49		

Ek 12.e. Serbest radikal giderme kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	18119,58	11	1647,23	6,17	0,0285
2FI	17895,52	8	2236,94	8,38	0,0157
Quadratik	3443,39	5	688,68	2,58	0,1608
Kübik	2093,40	1	2093,40	7,84	0,0380
Saf hata	1334,69	5	266,94		

Ek 12.f. Serbest radikal giderme kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	34,87	0,8107	0,7752	0,6678	34145,01
2FI	38,46	0,8129	0,7265	0,6197	39082,11
Quadratik	21,86	0,9535	0,9117	0,7184	28939,13
Kübik	23,90	0,9666	0,8944	-3,2021	4,319E+05

Ek 12.g. C vitamini miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	10818,69	1	10818,69		
Lineer	1716,79	3	572,26	36,60	< 0,0001
2FI	59,81	3	19,94	1,36	0,2980
Quadratik	108,64	3	36,21	4,43	0,0316
Kübik	50,29	4	12,57	2,40	0,1620
Kalıntı	31,44	6	5,24		
Toplam	12785,65	20	639,28		

Ek 12.h. C vitamini miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	218,76	11	19,89	3,17	0,1068
2FI	158,95	8	19,87	3,16	0,1102
Quadratik	50,31	5	10,06	1,60	0,3089
Kübik	0,0268	1	0,0268	0,0043	0,9505
Saf hata	31,41	5	6,28		

Ek 12.i. C vitamini miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	3,95	0,8728	0,8490	0,7701	452,30
2FI	3,83	0,9032	0,8585	0,7522	487,39
Quadratik	2,86	0,9584	0,9211	0,7668	458,64
Kübik	2,29	0,9840	0,9494	0,9746	49,93

Ek 12.j. Verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	80937,36	1	80937,36		
Lineer	2136,65	3	712,22	16,45	< 0,0001
2FI	317,41	3	105,80	3,66	0,0411
Quadratik	273,94	3	91,31	9,01	0,0034
Kübik	74,41	4	18,60	4,14	0,0603
Kalıntı	26,96	6	4,49		
Toplam	83766,74	20	4188,34		

Ek 12.k. Verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	668,18	11	60,74	12,38	0,0061
2FI	350,77	8	43,85	8,93	0,0137
Quadratik	76,83	5	15,37	3,13	0,1180
Kübik	2,42	1	2,42	0,4934	0,5137
Saf hata	24,54	5	4,91		

Ek 12.1. Verim için için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	6,58	0,7552	0,7093	0,5493	1275,23
2FI	5,37	0,8674	0,8061	0,6691	936,30
Quadratik	3,18	0,9642	0,9319	0,7638	668,40
Kübik	2.12	0,9905	0,9698	0,8119	532.16