

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua* L.) MEYVESİNİN ÇEŞİTLERİNİN D-PİNİTOL
İÇERİĞİ ÜZERİNE KAVURMA İŞLEMİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Betül ŞEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2020

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua* L.) MEYVESİNİN ÇEŞİTLERİNİN D-
PİNİTOL İÇERİĞİ ÜZERİNE KAVURMA İŞLEMİNİN ETKİLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Betül ŞEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2020

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua* L.) MEYVESİNİN ÇEŞİTLERİNİN D-PİNİTOL
İÇERİĞİ ÜZERİNE KAVURMA İŞLEMİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Betül ŞEN
GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez ~~23/02~~2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Mustafa KARHAN

Doç.Dr. İlyas ÇELİK



ÖZET

KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua* L.) MEYVESİNİN ÇEŞİTLERİNİN D-PİNİTOL İÇERİĞİ ÜZERİNE KAVURMA İŞLEMİNİN ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Betül ŞEN

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Şubat 2020; 89 sayfa

Beşerî faaliyetler neticesinde bugün bütün kıtalara yayılmış bulunan keçiboynuzu, ekonomik açıdan önem arzeden ve geniş kullanım alanına sahip olan bir bitkidir. İyi bir diyet lifi, şeker ve polifenoller gibi bir dizi biyoaktif bileşik kaynağı olan keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.), yüksek oranda D-pinitol içeriğine sahiptir. Birçok gıda ürününden elde edilen fonksiyonel bir bileşik olan D-pinitol biyoaktif bir bileşen olup birçok bitkide yaygın olarak bulunmaktadır. D-pinitolün doğal kaynakları üzerine birçok araştırma yapılmış; soya fasulyesi, çemen, fıstık ve nohut gibi birçok baklagil familyasında ayrıca çam ağacı başta olmak üzere begonvil çiçeği ve patlangaç bitkisi gibi doğal kaynaklarda D-pinitol bulunduğu belirlenmiştir. Araştırmalarda en yüksek D-pinitol içeriğine sahip olan baklanın keçiboynuzu olduğu belirtilmektedir. Keçiboynuzunun insülin direnciyle ilgili hastalıkların tedavisinde kullanılan D-pinitol içermesi, değerinin giderek artmasını ve bununla birlikte gıda takviyesi olarak kullanımının yaygınlaşmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Antalya'daki bir baharatçıdan temin edilen sisam, etli ve yabani olmak üzere 3 farklı keçiboynuzu çeşidine konveksiyonel olarak farklı sıcaklıklar (100, 120, 150 °C) ve farklı sürelerde (10, 20, 30 dk) kavurma işlemi uygulanarak, kavurmanın D-pinitole etkisi gözlemlenmiştir. D-pinitol içeriği HPLC ile belirlenmiştir. Buna ek olarak kuru madde ve kül tayinleri yapılmıştır.

Kavrulan keçiboynuzu örneklerinde kül değerinin %1,99-%3,80; kuru madde değerinin ise %92,82-%99,59 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda farklı şekillerde muamele edilen keçiboynuzlarına ait D-pinitol kuru ağırlık (g/kg) sonuçları ise 44,97-72,86 g/kg arasında bulunmuştur. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde en yüksek D-pinitol içeriğine sahip olan keçiboynuzu çeşidinin Yabani keçiboynuzu olduğu belirlenmiştir. Keçiboynuzu çeşitlerinde D-pinitol içeriği yüksekten düşüğe sırasıyla yabani, sisam ve etlidir. Uygulanan kavurma sıcaklık değerleri arasında en düşük D-pinitol kaybı 100°C 'deki uygulamada saptanmıştır. D-pinitol içeriğindeki en yüksek kayıp ise 150°C'de meydana gelmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: D-pinitol, HPLC, Kavurma, Keçiboynuzu

JÜRİ: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Mustafa KARHAN

Doç. Dr. İlyas ÇELİK

ABSTRACT

THE EFFECTS OF BAKING PROCESS ON CAROB'S (*Ceratonia siliqua* L.) CONTENT OF D-PINITOL

Betül ŞEN

MSc thesis in Food Engineering

Advisor: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

February 2020; 90 pages

Carob nowadays being spread to all continents due to human activities, is an economically very significant and widespread herb. Carob (*Ceratonia siliqua* L.), a good source of dietary fiber and many bioactive compounds, such as sugar and polyphenols, also has a high content of D-pinitol. D-pinitol, a functional compound derived from many food products, is a bioactive ingredient and is commonly found in many plants. A lot of research has been done on the natural resources of D-pinitol, and it is stated that legume families like soybean, fenugreek, peanut and chickpea and other natural sources like bougainvillea flower, poppy plant, and pine tree contain D-pinitol. In researches, it is stated that the bean with the highest D-pinitol content is carob. The fact that carob contains D-pinitol, which is used in the treatment of diseases related to insulin resistance, increases its value gradually and widespread its use as a food supplement.

In this study, the process of roasting effect on the carob's content of D-pinitol was observed by applying conventionally different temperatures (100, 120, 150 °C) and different times (10, 20, 30 minutes) for different types of carob (sisam, meaty and wild) which obtained from a spice seller in Antalya. D-pinitol content was determined by HPLC. Additionally, dry matter and ash measurements for the baked carobs were also determined.

It is observed that the ash values of baked carobs varied between %1,99-%3,80, dry matter values of baked carobs varied between %92,82-%99,59. As a result of the studies carried out, the D-pinitol value in dry content of the carobs treated in different ways is in the range of 44,97-72,86 g/kg. Taking into consideration the findings, it is obvious that the carob type which has the optimum level of D-pinitol is wild carob. After wild carob, sisam and etli (fleshy) carobs come respectively. Looking at the different temperatures, the least decrement of D-pinitol was observed at 100°C. The most decrement in the D-pinitol values was experienced at 150°C.

KEYWORDS: Baking, Carob, D-pinitol, HPLC

COMMITTEE: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Prof. Dr. Mustafa KARHAN

Assoc. Prof. Dr. İlyas ÇELİK

ÖNSÖZ

Son yıllarda kolesterolün, obezitenin ve diyabet hastalıklarının artmasıyla fonksiyonel gıdalara ilgi artmış ve bu durum birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Birçok gıda ürününden elde edilen D-pinitol biyoaktif bir bileşen olup birçok bitkide yaygın olarak bulunmaktadır. Baklagil familyasına ait ve halkalı yapıda bir şeker alkolü olup chiro-inositolün metillenmiş formudur (3-O-metil D-chiroinositol). Hipoglisemiye sebep olmadan kandaki glukozu ayarlayan ve glukoz metabolizmasını geliştirmede insüline benzeyen harika madde olarak ifade edilmektedir. D-pinitol üzerine oldukça fazla araştırma yapılan bir bileşik haline gelmiştir. D-pinitolün doğal kaynakları üzerine araştırma yapılmış, soya fasulyesi başta olmak üzere birçok baklagil familyasında bu bileşen görülmüştür. Araştırmalar ilerledikçe D-pinitol içeriğine en çok sahip olan baklanın keçiboynuzu meyvesi olduğu tespit edilmiştir.

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) yüksek oranda D-pinitol içeriğine (%5-7) sahip olup meyvesinden bu bileşiğin elde edilmesine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Keçiboynuzu ekstraktında D-pinitol zenginleştirme araştırmaları yapılmıştır. Bu zenginleştirme araştırmaları incelendiğinde etanol fermentasyonu, CaO uygulama, sıcak durultma, ultrafiltrasyon ve kristalizasyon gibi teknikler uygulanmıştır. Ayrıca nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve solvent ekstraksiyonu teknikleri de kademeli olarak D-pinitol konsantrasyonu üzerine etkileri araştırılmak üzere uygulanmıştır. D-pinitol zenginleştirilmesinde intervaz enziminin etanol fermentasyonu öncesinde uygulanarak *Saccharomyces cerevisiae* mayasının metabolik faaliyetlerini artırdığı böylelikle D-pinitol molekülünün konsantrasyonunda da artış meydana geldiği görülmüştür. Fakat yapılan araştırmalar incelendiğinde sıcaklık uygulamalarının keçiboynuzu meyvesinde D-pinitol içeriği üzerine etkisini araştıran bir çalışma tespit edilememiştir.

Bu çalışmada Sisam, etli ve yabani olmak üzere 3 çeşit keçiboynuzunu konveksiyonel olarak farklı sıcaklıklarda (100, 120, 150°C) , farklı sürelerde (10,20,30 dk) kavurarak kavurmanın D-pinitol üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bulguların aynı konuda araştırma yapacak diğer araştırmacılara ışık tutacağı ve endüstriyel açıdan ısıya maruz kalan keçiboynuzu meyvesinin hangi ısıl işlemlerde D-pinitol içeriğinin daha verimli olacağı konusunda fikir vereceği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan keçiboynuzunun temini konusunda yardımcı olan HEKİM HAN bahaara teşekkür ediyorum. Bana bu konuda çalışma olanağı veren ve benden desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Muharrrem CERTEL'e, çalışmalarım esnasında değerli fikirleriyle beni yönlendiren Prof. Dr. Mustafa KARHAN'a, Doç. Dr. İrfan TURHAN'a, analizlerde yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Elif AYKIN DİNÇER'e, doktora öğrencisi Nisa DURAK 'a ve Gıda Mühendisi doktora öğrencisi Ahmet HACIOĞLU'na, bu süreçte maddi ve manevi desteğini benden hiç esirgemeyen ve beni yalnız bırakmayan hayat arkadaşım, eşim Yasin ŞEN'e, mutluluk kaynağım biricik kızım Zümra ŞEN'e ve yoğun çalışma sürecimde benden desteklerini esirgemeyen anneme ve kardeşlerime çok teşekkür ediyorum ve çalışmanın bilim dünyasına yararlı olmasını diliyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Keçiboynuzu Yetiştirme Koşulları, Üretildiği Ülkeler ve Meyvesinin Fiziksel Yapısı.....	3
2.2. Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Kompozisyonu	7
2.3. Keçiboynuzu ve Sağlık.....	9
2.4. Keçiboynuzu Kullanım Alanları	12
2.4.1. Keçiboynuzu gamı (locust bean gum)	13
2.4.2. Keçiboynuzu unu	17
2.4.3. Keçiboynuzu pekmezi	18
2.4.4. Şeker şurubu	19
2.4.5. Diğer kullanım alanları	19
2.5. D-pinitolün kimyasal yapısı, bulunduğu kaynaklar ve bitki bünyesinde sentezlenmesini teşvik eden faktörler.....	20
2.6. D-pinitol Zenginleştirme ve Saflaştırma	22
2.6.1. D-pinitolün zenginleştirilmesi ve saflaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılan bazı teknikler hakkında bilgiler	27
2.7. D-pinitol ‘ün Doğal Kaynaklardan İzolasyonu	31
3. MATERYAL VE METOT	34
3.1. Materyal.....	34
3.2. Metot	36
3.2.1. Kimyasal analizler	37

3.2.2. Keçiboynuzu meyvesinde D-pinitol yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile tespiti	38
3.2.3. Deneysel dizayn.....	41
3.2.4. İstatiksel Analizler	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan sisam, yabani ve etli keçiboynuzu çeşitlerinin kül ve kuru madde değerleri.....	43
4.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulamasının sisam, yabani ve etli keçiboynuzu çeşitleri D- pinitol değerleri üzerine etkisi.....	44
4.3. Keçiboynuzu Çeşiti x Kavurma Sıcaklığı İnteraksiyonu Grafiği ve Tartışma.....	50
5. SONUÇLAR	53
6. KAYNAKLAR	54
7. EKLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) Meyvesin Çeşitlerinin D-Pinitol İçeriği Üzerine Kavurma İşleminin Etkilerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

28/02/2020

Betül ŞEN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Celsius
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
m ²	: Metrakare
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
μ	: Mikro
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki devir sayısı

Kısaltmalar

AIDS	: Edinilmiş Bağışıklık Yetmezliği Sendromu
DCI	: D- <i>chiro</i> -inositol
DPPH	: 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
HDL	: Yüksek yoğunluklu liprotein
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
KM	: Kuru madde
LBG	: Locust bean gum
LDL	: Low density lipoprotein
M/G	: Mannoz/glukoz oranı
MIPS	: L- <i>myo</i> -inositol 1-fosfat sentaz
NAD ⁺	: Nikotinamid adenin dinükleotit
NADP	: Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat

NF : Nanofiltrasyon

N5-met-THF : N5-metil-tetrahidrofolat

SAM : S-adenozil metiyonin

SAH : S-adenozil homosistein

SC : Süperkritik akışkan

STZ : Streptozotosin

TA : Toplam asitlik

TKM : Toplam kuru madde



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Keçiboynuzu Ağacı	3
Şekil 2.2. Keçiboynuzu Çiçeği	4
Şekil 2.3. Türkiye’de Keçiboynuzu Üretimi Şehirlere Göre	4
Şekil 2.4. Dünyada keçiboynuzunun üretildiği bölgeler	5
Şekil 2.5. Dünyada keçiboynuzu üretimi yapan başlıca ülkeler 2018	5
Şekil 2.6. Keçiboynuzunun kısımları	6
Şekil 2.7. Keçiboynuzu meyvesinin önemli kısımları: Meyve eti, Çekirdek	7
Şekil 2.8. İnsülin direnciyle ilişkili rahatsızlıklar (D-pinitol önemi).....	10
Şekil 2.9. D-pinitolün kan şekeri seviyesinin artışı mekanizmasındaki etkisi	11
Şekil 2.10. D-pinitol alan grup ve tesirsiz ilaç alan grubun polikistik over sendroma karşı etkisi	12
Şekil 2.11. Keçiboynuzu çekirdekleri.....	14
Şekil 2.12. Keçiboynuzu çekirdeğinin yapısı ve bileşimi	14
Şekil 2.13. Galaktomannan polisakkarit yapısı	15
Şekil 2.14. D-pinitolün konfirügasyonu	21
Şekil 2.15. Keçiboynuzundan reçine kullanılarak D-pinitol eldesi	24
Şekil 2.16. Osmotik strese maruz bırakılan ve bırakılmayan (Kontrol) <i>M. Crystallinum</i> bitkisinin <i>IMT1</i> aktivitesi	25
Şekil 2.17. 0., 2. ve 4. Haftalarda Gelişen Embriyonik Dokuların Ononitol (A) ve D- pinitol (B) seviyeleri (Noktalı çizgi kontrol (Jack) grubunun D-pinitol seviyesini göstermektedir	25
Şekil 2.18. <i>myo</i> -inositolün (MI) <i>D-chiro</i> -inositole (DCI) biyodönüşümü (Beyaz yuvarlaklar: Hücre gelişimi-optik yoğunluk, Siyah yuvarlaklar: DCI/MI konsantrasyonu)	26
Şekil 2.19. Benzenden D-pinitol üretimi	26
Şekil 2.20. Bazı Çözücülerin Polaritesi	27
Şekil 2.21. Keçiboynuzundan kromotografik yöntem ile D-pinitol eldesi	32
Şekil 3.1. Keçiboynuzu meyvesinin meyve eti ve çekirdeği	34

Şekil 3.2. Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Shimadzu marka, LC 20A Serisi HPLC cihazı	35
Şekil 3.3. D-pinitol içeriğinin HPLC ile tayininde uygulanan temel işlem basamakları	36
Şekil 3.4. Keçiboynuzu Kül Tayini.....	37
Şekil 3.5. Keçiboynuzların konveksiyonel fırında kavrulması	38
Şekil 3.6. Keçiboynuzu meyvesinin ultra turrax ile homojenize edilmesi	39
Şekil 3.7. Keçiboynuzu ekstraktının kaba filtreden geçirilmesi	39
Şekil 3.8. Kaba filtreden geçirilen süzöntü.....	40
Şekil 3.9. Keçiboynuzu meyve ekstraktının D-pinitol tayini için HPLC’de okunabilir duruma getirilmesi	40
Şekil 3.10. D-pinitol kalibrasyon grafiği	41
Şekil 4.1. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait grafik	47
Şekil 4.2. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait grafik	49
Şekil 4.3. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D-pinitol Değerleri Üzerine Kavurma İşlemi Sıcaklığının Etkisine Ait Grafik	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türkiye Şehirlerinde Keçiboynuzu Üretim miktarı (ton)	4
Çizelge 2.2. Keçiboynuzunun Fiziksel Özellikleri	6
Çizelge 2.3. Keçiboynuzunda bulunan bazı mineral maddeler (yüksek içerikten aza doğru).....	7
Çizelge 2.4. Keçiboynuzunda bulunan bazı polifenolik bileşikler (mg/100g)	8
Çizelge 2.5. Keçiboynuzu Kullanım Alanı	13
Çizelge 2.6. Keçiboynuzu tozu ile kakao tozunun içerik karşılaştırması	18
Çizelge 2.7. Keçiboynuzu Pekmezi Bileşimi.....	19
Çizelge 2.8. D-pinitolün kimyasal konfirügasyonu	21
Çizelge 2.9. Reçine kolonundan geçen soya ekstraktlarının siklitol kazanımı.....	23
Çizelge 2.10. Genel Çözeltiler, Polarite Derecesi	28
Çizelge 3.1. Kullanılan araç-gereç ve kimyasallar	35
Çizelge 3.2. HPLC analiz koşulları.....	41
Çizelge 3.3. Bağımlı ve bağımsız değişkenler.....	42
Çizelge 4.1. Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kavurma İşlemi Uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerine Ait Kül Değerleri.....	43
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu çeşitlerine ait kuru madde değerleri	44
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu çeşitlerine ait D- Pinitol değerleri	45
Çizelge 4.4. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları	46
Çizelge 4.5. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları	48
Çizelge 4.6. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D- Pinitol değerleri ortalamalarına ait Tamhane çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	48

Çizelge 4.7. Kavurma İşleminde Farklı Sıcaklıklarda Kavurma İşlemi Uygulanan Keçiboynuzlarına Ait Ortalama D- Pinitol Değerleri	49
Çizelge 4.8. Kavurma işlemi süresinin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları	50
Çizelge 4.9. Kavurma işleminde çeşit, sıcaklık, süre değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D-pinitol Değerleri Üzerine Etkisine Ait Çoklu Varyans Analizi Sonuçları	51
Çizelge 7.1. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Normal Dağılım Testi Sonuçları	70
Çizelge 7.2. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri ortalamalarına ait Homojenlik Testi.....	71
Çizelge 7.3. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans Homojenlik Analizi sonuçları	71
Çizelge 7.4. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri (kavrulmamış örnekler hariç) üzerine etkisine ait Normal Dağılım Testi Sonuçları	72

1. GİRİŞ

Biyoaktif bileşik kaynağı olan keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) (Nasar-Abbas vd. 2016) bilimsel adını, boynuz anlamına gelen Yunanca terimlerden ve Latince siliqua'dan (kapsülün sertliği ve şekli ile ilgilidir) almaktadır (Battle and Tous 1997). Çok yıllık bir bitki olup Rosales takımı Leguminosae (Fabaceae) familyasının alt familyası olan Caesalpinoideae aittir (Battle ve Tous 1997). Ağaç Akdeniz bölgesine özgü olmakla birlikte bazı türleri Amerika Birleşik Devletleri (Kaliforniya), Meksika, Güney Afrika ve Avustralya'ya da tanıtılmıştır (Esbenshade 1994). Keçiboynuzu meyveleri genellikle 10-30 cm uzunluğa, 1,5-3,5 cm genişliğe, 1 cm kalınlığa sahip olup kıvrık ya da düz yapıdadır (Tetik vd. 2011).

Keçiboynuzunun gelişmesi için ekolojik koşulları incelendiğinde, toprak açısından asit düzeyi düşük, hafif bünyeli ve yapısı nötr toprakta verimli yetiştiği belirtilmektedir. Bulutlu gün sayısının az olduğu ışıklı gün sayısının fazla olduğu yerler keçiboynuzu için önemli olup su ihtiyacını karşıladığı yağışlı günlerin sayısı kısıtlılığı da etkilidir. Yağışlı gün sayısı, Muğla'da 96,3, Adana'da 81,6, Mersin'de 72,2 ve Antalya'da 77,3 gün olarak belirlenmiştir. Ayrıca yüksek kireç içeriğine sahip kalkerli topraklarda da iyi gelişmektedir (Taşlıgil 2011). Keçiboynuzu meyvesinin %10'nu tohum %90'ını meyve eti oluşturmaktadır. Keçiboynuzu meyve yüzeyi derimsi bir görüntüye sahip olup kırışiktir. Meyve eti iki kısımdır: derimsi (perikarp) dış tabaka, (mezokarp) yumuşak iç tabakadan oluşmuştur. Çekirdekler meyvede enine bulunmakla birlikte mezokarptan ayrıdır. Çekirdeklerin boyutları 8-10 mm x 7-8 mm x 3-5 mm (uzunluk-genişlik-kalınlık), şekli ise oval-dikdörtgendir (Battle and Tous 1997). Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal kompozisyonu üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur (Oziyci vd. 2014; Rabah vd. 2017). Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal kompozisyonu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde protein 2,74 g/100gr , yağ 0,23g/100g , toplam kül 2,79-2,99 g/100g, nem 5,29g/100g, tanen 3,15g/100g , diyet lifi 6,90-10,99g/100g aralığında olduğu görülmektedir (Davies vd. 1971). Keçiboynuzu meyvesinin kabuğu 100 gramda 19 mg toplam polifenol ve 2,75 mg yoğunlaşmış tanen içerirken, ruşeymi yüksek konsantrasyonda toplam polifenoller (40,8 mg) ve tanen (16,2 mg) içermektedir. Keçiboynuzu tozunun elde edildiği meyvenin etli kısmında yapılan araştırmalarda ise toplam doymuş yağ asidi %29,46 olup toplam doymamış yağ asidi içeriği %66,98 olarak belirlenmiştir (Youssef vd. 2013).

Ticari açıdan değerli kabul edilen keçiboynuzundan endüstriyel olarak faydalanılması, çekirdeğinden gam (Locus bean gum) üretilmesi ile başlamıştır (Kawamura 2008). Ancak sonrasında gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar meyvenin etli kısmının da önemli olduğunu ortaya koymuştur. Keçiboynuzundan şeker şurubu (Petit ve Pinilla 1995) ve keçiboynuzu tozu üretilmekte (Yousif ve Alghzawi 2000) ve elde edilen toz, kakao ikamesi olarak (Fadel vd. 2006) gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Keçiboynuzu hayvan yemi (Karabulut vd. 2006)ve biyogübre (Parrado vd. 2008) olarak diğer sektörlerde de kullanılmaktadır. Ayrıca keçiboynuzu mannitol (Carvalho vd. 2011), sitrik asit (Roukas 1994b), laktik asit (Turhan vd. 2010a) ve etanol (Roukas 1994b; Turhan vd. 2010b) gibi metabolik fermentasyon ürünleri eldesinde de hammadde olarak kullanılmaktadır.

İn vivo/ in vitro çalışmalar yürütülerek fonksiyonel bileşikler yoluyla bazı hastalıkların engellenmesi veya oluşan hastalığın azaltılması sağlandığı belirtilen

çalışmalar bulunmaktadır (Erbaş 2006). Bu nedenle fonksiyonel bileşiklerin günlük diyetlerde gıda takviyesi olarak alımı artmıştır. Son yıllarda fonksiyonelliği ile ilgili yapılan birçok araştırma ile ortaya konan bileşiklerden DCI ve türevlerinin özellikle D-Pinitolün hipoglisemiye yol açmadan kan şekeri seviyesini düzenlediği tespit edilmiştir (Bates vd. 2000; Kim vd. 2005a). Ayrıca D-Pinitolün tip 2 diyabet hastalarında insülin duyarlılığını artırdığını (Narayanan vd. 1987; Ostlund ve Sherman 1996) destekleyen bulgular bulunmuştur. D-Pinitol ve diyabet ilişkisinin netleştirilmesi amacıyla araştırmalar hala yürütülmektedir. Diyabete ek olarak bazı kanser türleri üzerinde de etkilerinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Katarakt hastalığını önlediğini (Park vd. 2004), hassas organları oksidatif zarara karşı koruduğu (Sivakumar vd. 2010), kadınlarda görülen polikistik over sendromunda gerileme meydana getirdiği belirtilmektedir (Nestler vd. 1999).

Damar tıkanıklığı, aşırı zayıflık, hipertansiyon, AIDS, kanser, sepsis (kan zehirlenmesi), yanıklarla meydana gelen travmalar, yetersiz beslenme ve stres, yaşlanma, tüberküloz ve diğer otoimmün hastalıkları, endokrin hastalıkları, hiperürisemi (kanda ürik asit seviyesinin aşırı yüksek olması), atletik aktivite veya hareketsizlikten kaynaklanan komplikasyonlar gibi insülin direnci ile ilişkili rahatsızlıkların tedavisinde yararlı olabileceği düşünülmektedir (Ostlund ve Sherman 1998).

Son yıllarda keçiboynuzu üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir. Keçiboynuzu çeşitlerinin ve kavurmanın antioksidan kapasiteye ve keçiboynuzu likörlerinin fenolik ve furanik içeriklerine etkisi (Rodríguez-Solana vd. 2019), keçiboynuzu tozu üretimi için kavurma sürecinde renk değişimi ve ağırlık kaybı gibi farklı konularda keçiboynuzu üzerine kavurma işleminin etkisi araştırılmıştır (Şahin-Nadeem vd. 2017). Fakat kavurmanın D-pinitol içeriğine etkisi hakkında literatürde bilgi yoktur.

Bu çalışma ile ülkemizde son zamanlarda teşvikle üretimi artırılan ve birçok hastalığa tedavi edici etkisi bulunan keçiboynuzu çeşitlerinde farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanmasının D-pinitol içeriği üzerine etkisi belirlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Keçiboynuzu Yetiştirme Koşulları, Üretildiği Ülkeler ve Meyvesinin Fiziksel Yapısı

Keçiboynuzu ağacının bilimsel adı, *Ceratonia siliqua* L., meyvenin keratomorfik şekliyle ilgili olan Yunanca “Keral” kelimesinden ve baklaların sertliği ve şeklini ifade eden Latince sözcüğü siliqua'dan türemiştir. Keçiboynuzu ağacı, çoğu Akdeniz ülkesinde, özellikle ılıman ve kuru bölgelerde yetiştirilir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre dünya keçiboynuzu üretiminin yılda 160.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Portekiz en büyük miktarları üretmekte, ardından İtalya, Fas, Türkiye, Yunanistan, Kıbrıs ve Lübnan izlemektedir (Anonymous 1 2019).

Keçiboynuzu, Akdeniz iklim özelliği olan; soğuk olmayan, baharları hafif sıcak, yazları sıcak ve hafif yağmurlu yerlerde iyi gelişmektedir. Ayrıca bu ağaçlar yazları 40 °C'nin üzerinde olan havaya da dayanıklıdır. Hasat edilecek meyvenin ticari kalitesi için yeterli düzeyde yağış almalıdır. Şekil 2.1'de keçiboynuzu ağacı görülmektedir. (Innovation 1979). Bitki dona karşı duyarlı olup bitki meyvesi ideal sıcaklık koşullarında verimli olmaktadır. Genel anlamda yer küredeki keçiboynuzunun olgunlaşmasına bakacak olursak; kuzey yarım kürede Haziran-Temmuz ayında sıcaklıkların 26-35 °C bulmasıyla başlamaktadır. Güney yarım kürede ise olgunluk zamanı Ocak-Şubat ayları ortalama 29-30°C'dir (Günel 1999). Bu bilgiler doğrultusunda bitki kuraklığa karşı dayanıklı olup kuzeye doğru gidildikçe Türkiye'de İzmir de çalı formunda görülürken Hırvatistan'ın Adriyatik kıyılarından uzaklaştıkça meyveler küçülmektedir (Battle ve Tous 1997). Keçiboynuzu ağacı resmi Şekil 2.1'de verilmiştir. Bitkinin ışık isteği yüksektir, buna bağlı olarak da meyve oluşumunun sağlanması için en az yıllık 350 mm yağış alması gerekmektedir. İdeal yağışı yıllık ortalama 500-600mm'dir (Demirtaş 2007). Kök sistemi ise derinliklere 20-25 m kadar inerek kuraklıkları tolerans ederek meyve verebilmektedir. Keçiboynuzu çiçeğinin rengi yeşil ve kırmızıya yakın bir tondadır (Bkz. Şekil 2.2). Çiçekler yapraklar kadar büyük olmayıp boyu 5-10 cm civarındır. Çiçeklerin sayısı oldukça çoktur. Çiçeklerin açılma zamanı sonbahardır. Genel olarak ülkemizde çiçek açma zamanı ilkbahardır. Keçiboynuzu bu konuda istisnadır. Çiçekleri kötü kokuludur (Günel 1999).



Şekil 2.1. Keçiboynuzu Ağacı (Pekmezci vd. 2008)



Şekil 2.2. Keçiboynuzu Çiçeği (Yüksel 2016)

Türkiye’deki 2018 yılına ait keçiboynuzu üretim miktarı il bazında Çizelge 2.1. de verilmiştir. Akdeniz ikliminin görüldüğü Antalya, Mersin, Adana, Burdur, Muğla, Osmaniye illerinde Şekil 2.3’te de görüldüğü üzere keçiboynuzu üretimi ağırlıklıdır.



Şekil 2.3. Türkiye’de Keçiboynuzu Üretimi Şehirlere Göre (Anonim 1 2019)

Çizelge 2.1. Türkiye Şehirlerinde Keçiboynuzu Üretim miktarı (ton) (Anonim 1 2019)

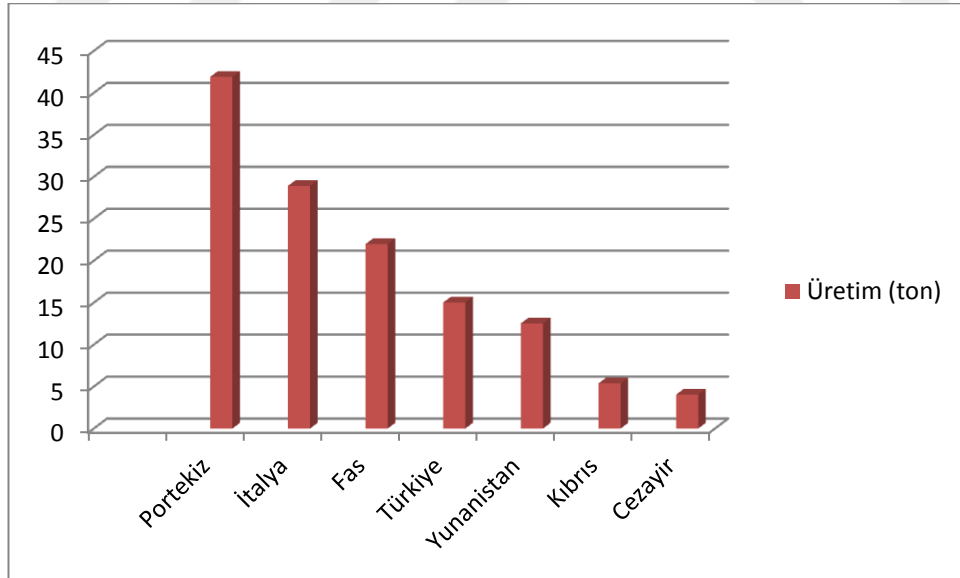
TÜRKİYE	15.506 ton
1-Mersin	6.730 ton
2-Antalya	5.659 ton
3-Adana	1.921 ton
4-Muğla	776 ton
5-Osmaniye	357 ton
6-Burdur	63 ton

Bitkinin Dünyadaki dağılımına baktığımızda (Şekil 2.4); Türkiye, Kıbrıs, Lübnan, Suriye İsrail, Mısır, Ürdün’ün güneyini kapsadığı, bunlarla birlikte tüm Kuzey Afrika boyunca yayılım göstererek Cezayir, Tunus ve Libya’nın kuzeyi ile Fas’ın

kuzeyi Atlas okyanusu boyunca güneye doğru yayıldığı görülmektedir (Taşlıgil 2011). Şekil 2.5 incelendiğinde 2018 yılının en fazla keçiboynuzu üretimi yapan ülkesi Portekiz olduğu (41.909), Türkiye de ise 15.016 ton üretildiği gözlenmektedir (Anonymous 1 2019).



Şekil 2.4. Dünyada keçiboynuzunun üretildiği bölgeler (Taşlıgil 2011)



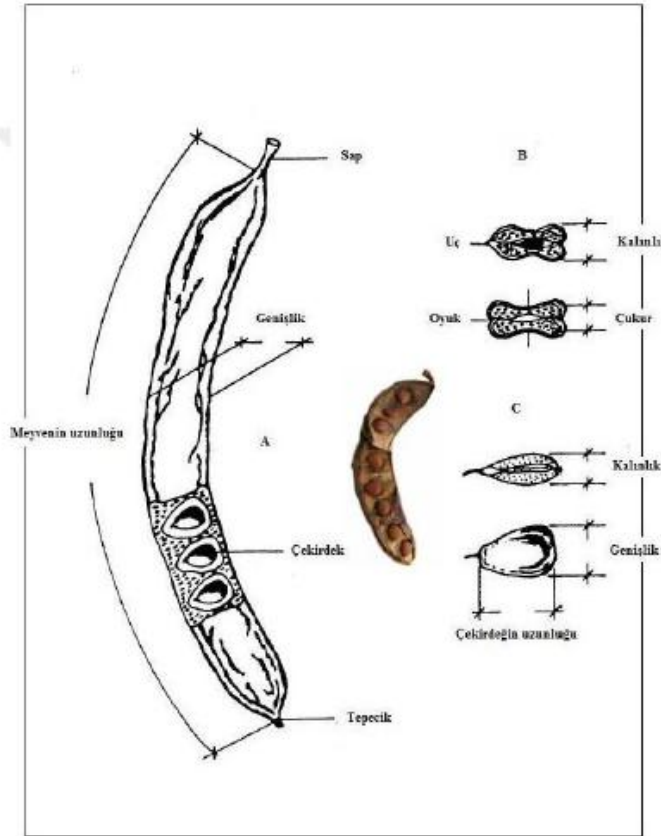
Şekil 2.5. Dünyada keçiboynuzu üretimi yapan başlıca ülkeler 2018 (Anonymous 1 2019)

Türkiye’de en yaygın görüldüğü yer Akdeniz ikliminin olduğu yerler Antalya-Silifke, Antalya-Alanya arasındaki bölgedir. Servi, kızılçam ve fıstıkçamının tahrip olduğu yerlerde keçiboynuzu oluşmuştur.

Fiziksel özellikleri başlıca; kabuk, meyve eti ve çekirdekten oluşmaktadır (Şekil 2.7). Yapılan çalışmalarda keçiboynuzunun fiziksel özelliklerinden (Çizelge 2.2); meyvenin ağırlığı, boyu, eni, kalınlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı ve meyve eti ağırlığı gibi özellikler incelenmiştir (Karkacier ve Artık, 1995; Karhan vd., 2010).

Çizelge 2.2. Keçiboynuzunun Fiziksel Özellikleri

İncelenilen Özellik	Sonuç	
	Karhan vd. (2010)	Karkacier ve Artık (1995)
Meyve Boyu (cm)	16.10±3.05	13.870±2.27
Meyve Kalınlığı (mm)	6.39±1.62	10.070±0.12
Meyve Eni (mm)	18.13±2.60	23.47±0.22
Tohum Sayısı (adet)	6-12±2	9±1
Tohum Ağırlığı (g)	1.92±0.48	1.48±0.33
Meyve Eti Ağırlığı(g)	10.65±4.09	-
Meyve Ağırlığı(g)	12.63 ± 4.31	19.45±3.48



Şekil 2.6. Keçiboynuzunun kısımları (Battle ve Tous 1997)

Ayrıca Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi keçiboynuzu çekirdeğinin (*Ceratonia siliqua* L.) bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. Harnup çekirdeği ortalama %13,8 nem içeriğine sahiptir. Ortalama tohum uzunluğu, genişlik, kalınlık ve geometrik ortalama çap sırasıyla 8,69 mm, 6,43 mm, 3,88 mm ve 5,99 mm olarak bulunmuştur (Karababa ve Coşkun 2013).



Şekil 2.7. Keşiboynuzu meyvesinin önemli kısımları: Meyve eti, Çekirdek

2.2. Keşiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Kompozisyonu

Keşiboynuzu meyvesinin kimyasal kompozisyonu belirlenmesi amacıyla birçok araştırma gerçekleştirilmiştir (Avallone vd. 1997; Biner vd. 2007; Özcan vd. 2007). Keşiboynuzunun kimyasal bileşimi unsurları içerisinde ilk sırayı şekerler almaktadır.

Meyvede toplam şekerin %52-62 oranında olduğu, kuru madde %34,22-42,35 sakkaroz, %7,8-9,6 glukoz ve %10,1- 12,2 fruktoz olduğu saptanmıştır (Karkacier ve Artık 1995). Keşiboynuzu ürünlerinin en önemli bileşenleri olan toplam şeker içeriği meyve, un ve şurup için sırasıyla% 48,35,% 41,55 ve% 63,88 olarak tespit edilmiştir (Yılmaz 2009).

Çizelge 2.3.'de gösterildiği üzere keşiboynuzunun mineral açısından da zengin içerikte olduğu belirtilmektedir (Özcan vd. 2007). Ayrıca keşiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) meyvesi, unu ve şurubunun bazı kompozisyon özellikleri ve mineral içerikleri araştırılmış. Keşiboynuzu şurubunda, ham lif, kül ve protein değerleri keşiboynuzu meyvesi ve ununa göre nispeten düşük olduğu ve şurupta en yüksek çıkan elementlerin kalsiyum, potasyum, magnezyum, sodyum ve fosfor olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 2.3'de görülmektedir (Khelifa vd. 2013).

Çizelge 2.3. Keşiboynuzunda bulunan bazı mineral maddeler (yüksek içerikten aza doğru) (Youssef vd. 2006; Özcan vd. 2007; Khelifa vd. 2013)

Mineral Madde	Konsantrasyon (g/ 100g); yaş ağırlık)
Potasyum	45.69- 148.24
Magnezyum	8.63- 9.63
Fosfor	7.71- 32.62
Sodyum	1.06- 7.58
Kalsiyum	11.23- 29.11
Mangan	0.03- 0.54
Bakır	0.03- 0.27
Demir	0.21- 2.56
Çinko	0.05- 0.13

Keşiboynuzu meyvesinde 24 çeşit fenolik bileşen bulunmaktadır. Bu fenolik maddelerden bazıları, ramnosit (%9,8), mirisetin, mirisetin glikozit (%1,58), metil gallat

(% 1,03), kuersetin ramnosit (%10,23), sinamik asit (%1,5) ve gallik asittir (%41,7) (Turhan vd. 2006). Keçiboynuzu meyvesinde, büyük bir çoğunluğunu gallik asitin oluşturduğu bilinen toplam fenolik madde miktarı 3944.7'dir (mg/kg KM). Keçiboynuzu meyvesinde bulunan antioksidan ve fenolik madde keçiboynuzu yapraklarında da incelenmiştir. İncelenen araştırmalarda keçiboynuzu yapraklarının fenolik madde olarak zengin olduğu görülmüştür (Papagiannopoulos vd. 2004).

Fenoller serbest radikal temizleyicisi ve antioksidanlardır. Biyolojik aktiviteleri üzerine birçok araştırma yapılmakta olup ayrıca bu fenol bileşiğin ve ekstraktlarının antiviral, antibakteriyel, anti-kanserojen, anti-mutajenik ve anti-enflamatuar aktiviteye sahip olduğu bilimsel çalışmalarda bildirilmiştir (Yamagishi vd. 2001; Othman vd. 2007). Ayrıca strese bağlı kronik hastalıklar olan hipertansiyon ve diyabet gibi hastalıkların tedavisinde de fenolik bileşikler kullanılmaktadır (Custódio vd. 2015).

Algarve (Portekiz) bölgesindeki keçiboynuzu çeşitlerinin ve kavurmanın antioksidan kapasiteye ve keçiboynuzu likörlerinin fenolik ve furanik içeriklerine etkisi araştırılmıştır. Bağımlı değişken olan kavurma derecesinin 120 °C 'den 150 °C 'ye çıkartıldığında antioksidan ve fenolik madde içeriğinin azaldığı görülmüştür. Furfural ve HMF değerlerinde ise artış tespit edilmiştir. Fakat bu artış güvenli tüketim seviyesinde bir artış olduğu vurgulanmıştır. Boynuz çeşidi olarak Galhosa ve Mulata türleriyle yapılan likörlerde bahsedilen değerler daha yüksek çıkmıştır (Rodríguez-Solana vd. 2019).

Keçiboynuzu kabuğu unu, yüksek düzeyde karbonhidrat (%45), kayda değer miktarda protein (%3) ve düşük yağ (%0,6) içermektedir. Keçiboynuzu tohumunun, keçiboynuzu kabuğuna kıyasla daha fazla yağ ve daha az karbonhidrat içerdiği görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmada aseton, tanenlerin çıkarılması ve geri kazanılması için en etkili çözücü olduğu belirtilmektedir. Keçiboynuzu kapsülü ortalama 19 mg toplam polifenol/g, 2,75 mg yoğunlaştırılmış tanen (proantosiyaniidinler)/g, 0,95 mg hidrolizlenebilir tanen (gallo- ve ellagitanninler)/g içerirken; tohum daha yüksek konsantrasyonda toplam polifenoller (40,8 mg/g) ve tanenler (16,2 mg) tanen içermektedir (Kumazawa vd. 2002; Papagiannopoulos vd. 2004; Huma vd. 2018; Kriaa ve Hadrich 2018). Keçiboynuzunda bulunan bazı polifenolik bileşikler Çizelge 2.4.'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Keçiboynuzunda bulunan bazı polifenolik bileşikler (mg/100g) (Papagiannopoulos vd. 2004)

Polifenolik Bileşikler	Oran
Gallik Asit	17,41
Hidrolize Edilebilir Tanenler	2,63
Kondanse Tanenler	1,48
Mirisetin Türevleri	17,11
Kuersetin Türevleri	5,33
Kaempferol Türevleri	0,86

* Meyvenin çekirdekleri çıkarılmasıyla elde edilen meyve eti kısmı

Diğer bir çalışmada ise keçiboynuzunun antioksidan aktivitesini belirleme amaçlı değişik metotlar kullanılmıştır; β -karoten ağartma ve 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikal yakalama vb. (Kumazawa vd. 2002). Keçiboynuzundan kaba polifenolik fraksiyon kateşin ve prosiyanidinler için güçlü önleyici özellik gösterirken β -karoteni renksizleştirmiştir. Polifenolik bileşiklerin aynı konsantrasyonlarıyla DDPH metodu uygulandığında daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir (Kumazawa vd. 2002). Youssef vd (2013)'nin makalesinde, meyvenin değişik yağ asitleri içermesine rağmen baskın olarak dört yağ asidine (Oleik: %40,45, Linoleik: %23,19, Palmitik: %11,01 ve Stearik: %3,08) sahip olduğu belirtilmektedir. Toplam doymuş yağ asitleri %29,46; toplam doymamış yağ asitleri %66,98'dir.

Leguminosae familyasına ait olan türlerde olduğu gibi keçiboynuzunda da şeker alkoller (siklitoller) bulunmaktadır (Baumgartner vd. 1986). Şeker alkoller arasında önemli miktarda keçiboynuzunda D-pinitol (5-8 g/100 g kuru ağırlık) içeriği tespit edilmiştir (Tetik vd. 2011). D-pinitol içeriğinin yanı sıra meyvede az miktarda *myo*-inositol (0.5-1 g/100 g kuru ağırlık), *chiro*-inositol (0.1 g/100 g kuru ağırlık), ononitol, sequoyitol ve bornesitol olduğu görülmüştür (Baumgartner vd. 1986).

Akdeniz ve Ege bölgesinde yetişen aşıllı ve yabani tip keçiboynuzlarında D-pinitol içeriğince zengin tipleri bulma amacıyla araştırma yapılmış, gerçekleştirilen çalışmada bu tipler arasında D-pinitol miktarında istatistiksel bir farkın bulunmadığını belirtmişlerdir (Karhan vd. 2010).

Öziyici (2014) yaptığı çalışmada keçiboynuzu meyvesi ekstraktında zenginleştirme teknikleri uygulayarak D-pinitol seviyesinde artış elde etmiştir. D-pinitolün zenginleştirilmesinde nanofiltrasyonun, ultrafiltrasyon tekniğinden daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. Zenginleştirme metotlarına ilave olarak farklı metotların da kullanılmasıyla yapılan denemeler sonucunda keçiboynuzu ekstraktındaki başlangıçta bulunan D-pinitol seviyesinde 2-3,5 kat oranında artış tespit edildiği belirtilmiştir.

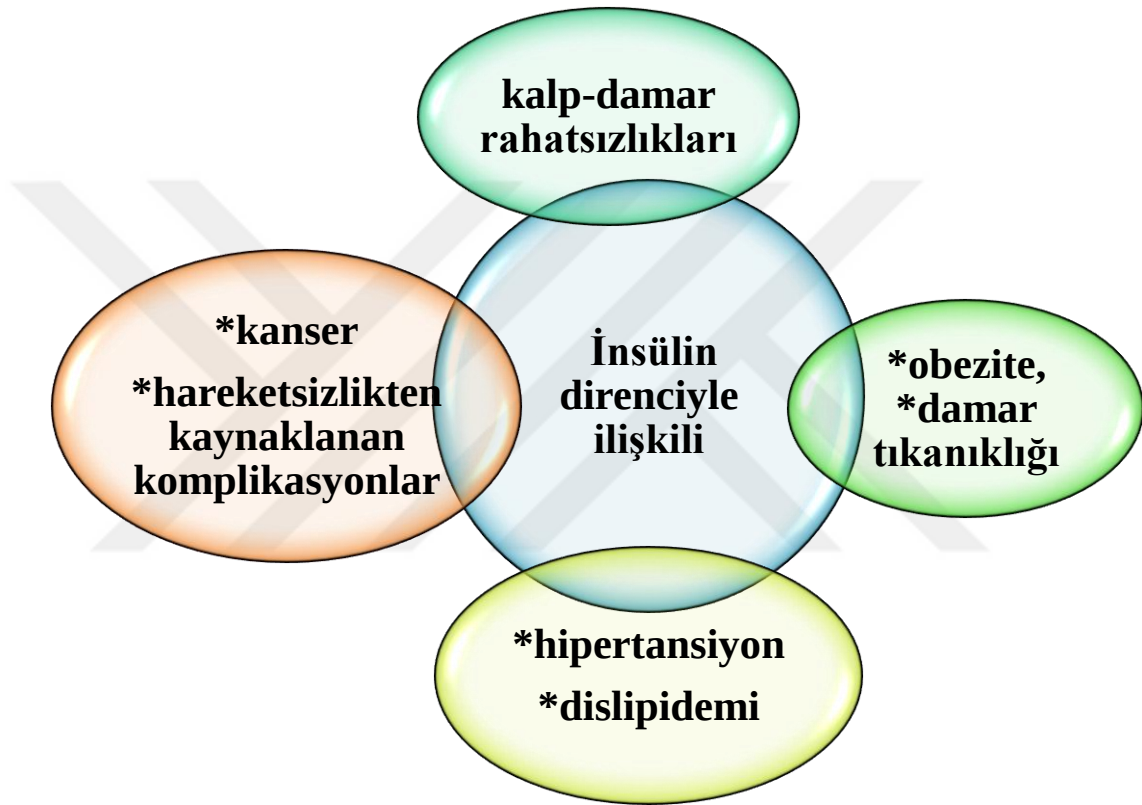
2.3. Keçiboynuzu ve Sağlık

Son yıllarda artan hastalıklar ve obezite insanları doğal ve işlenmemiş enerji kaynaklarına yönlendirerek sağlıklı beslenmeye teşvik etmektedir. Keçiboynuzu içindeki zengin bileşenler keçiboynuzu meyvesinin sağlıklı enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Keçiboynuzun yenilebilir 100 g'ı için 293 kcal enerji vermektedir.

Çağımız dünyasında kalp ve damar hastalıklarından kaynaklanan ölümler artmıştır. Kalp ve damar hastalıkları riskini azaltıcı potasyum mineralinin insan diyetine yeterli miktarda alınması sağlık açısından önem arz etmektedir (Weaver 2013). Yapılan araştırmalar keçiboynuzunun mineral açısından zengin bir meyve olduğunu göstermektedir (Anonim 3 2019). Ayrıca bu boynuzda toplam mineral miktarı içerisinde büyük çoğunluğunu potasyum oluşturmaktadır (Youssef vd. 2013; Rabah vd. 2017).

Leguminosae familyasına ait diğer türlerde olduğu gibi halkalı yapıda şeker alkoller (siklitoller) keçiboynuzunda da bulunmaktadır. Bu alkolün (D-pinitol) boynuz meyvesinde (5-8 g/100 g kuru ağırlık) önemli miktarda içerdiği bildirilmiştir (Baumgartner vd. 1986; Tetik vd. 2011). Hayvansal dokularda sentezlenemeyen veya metabolik iz yolunda yer alan bileşiklere dönüşemeyen D-pinitol (Lin vd. 2009) insan

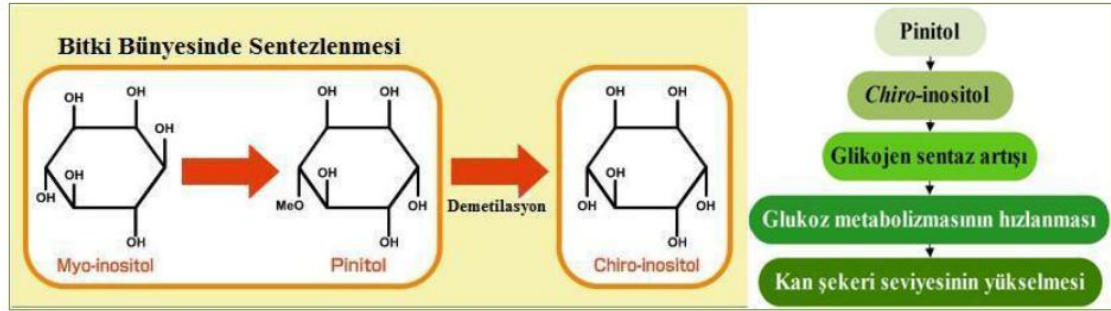
sağlığı için önemli olan şeker alkolüdür. Son yıllarda yapılan araştırmalar bu şeker alkolü ve türevlerinin diyabet başta olmak üzere kalp-damar rahatsızlıkları, kanser, obezite, damar tıkanıklığı, hipertansiyon, dislipidemi (kanda bulunan lipitin seviyesinin normal üzerindeki değişimi), stres, yaşlanma, yetersiz beslenme, prostat kanseri, polikistik over sendromu, atletik aktivite, hiperürisemi (kandaki ürik asit seviyesinin aşırı yüksek olması), hareketsizlikten kaynaklanan komplikasyonlar gibi insülin direnciyle ilişkili rahatsızlıkların tedavisinde önem arz etmektedir (Ostlund ve Sherman 1998). İnsülin direnciyle ilişkili rahatsızlıklar şematize edilerek şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. İnsülin direnciyle ilişkili rahatsızlıklar (D-pinitol önemi)

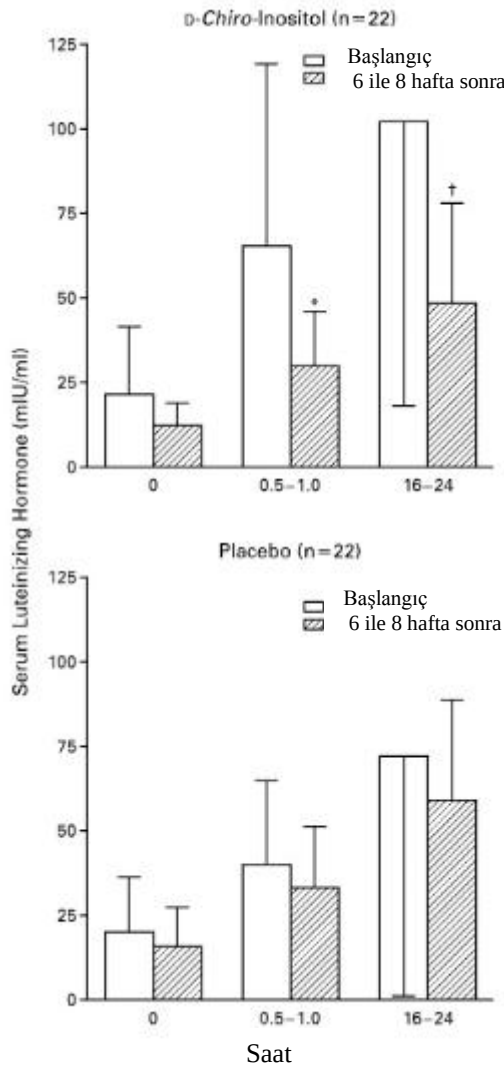
Soya fasulyesinden elde edilen D-pinitol diyeti tüketen deneklerde D- pinitolün HDL-kolesterol düzeyini ise artırırken toplam kolesterol, LDL-kolesterol, LDL/HDL kolesterol oranı, sistolik ve diyastolik kan basıncını düşürdüğü belirtilmiştir (Kim vd. 2005b; Kim vd. 2005a). Memelilerdeki pankreasın ünsülin üreten beta hücrelerine toksik etki gösteren doğal bir kimyasal streptozotosin (STZ) üzerine yapılan çalışmada D-pinitolün kan serumunda antihiperlipidemik (kan serumunun içerdiği lipit konsantrasyonunu azaltıcı) etkisi olduğu yani; LDL (Low density lipoprotein –düşük yoğunluklu lipoprotein) ve VLDL (Very low density lipoprotein – Çok düşükyoğunluklu lipoprotein) kolesterol seviyelerini düşürdüğü ve HDL (High density lipoprotein – Yüksek yoğunluklu lipoprotein) kolesterol seviyesinde de artış meydana getirdiği belirtilmiştir (Geethan ve Prince 2008). Aynı şekilde STZ- diyabetik farelerin diyetinde kullanılan D-pinitol; böbrek lipit peroksitleri, hidroperoksitleri, protein karbonilleri ve böbrek enzimatik antioksidanlarının aktivitelerinde azalma görülmüştür.

Bu sebeple D-pinitolün böbrekleri koruyucu etkisinin olduğu bildirilmiştir (Sivakumar vd. 2010). D-pinitolün prostat kanserinin yayılımını önleyici ajan olarak tedavi amaçlı kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Lin vd. 2013). Başka bir çalışmada ise D-pinitolün insülin benzeri etki gösterdiği, hipo insülinamik STZ- diyabetik farelerde gözlemlenmiştir. D-pinitolün post-reseptör olarak insülin metabolik iz yolunda görev yapabileceğine dikkat çekilmiştir (Bates vd. 2000). D-pinitolün kan şekeri seviyesinin artışı mekanizmasındaki etkisi şematize edilerek şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. D-pinitolün kan şekeri seviyesinin artışı mekanizmasındaki etkisi (Bates vd 2000)

D- pinitolün insan vücudunda kreatin depolama üzerine yapılan araştırmada erkek denekler kullanılarak düşük dozda kreatin D-pinitolle katkılандırılmıştır. Sonuç olarak D-pinitolün vücuttaki kreatin depolamasına olumlu etkisi olduğu belirtilmiştir (Greenwood vd. 2001). Ayrıca polikistik over sendromuna (yumurtalıklarda küçük ve iyi huylu çok sayıda kistin oluşumu) D-pinitolün etkisi araştırılmıştır. Polikistik over sendromlu kadınların, muhtemelen insülinin etkisine aracılık eden bir d- *chiro* -inositol içeren fosfoglikan eksikliğinden dolayı insülin direncine ve hiperinsülinemiye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Nestler vd. 1999). İnsülin fazla üretimi; kan şekeri seviyesini azaltmak için pankreastan üretilir. Bu durumda kanda yüksek insülin seviyesine sebep olarak hiperinsülinemiye sebep olmaktadır (Anonim 2 2019).



Şekil 2.10. D-pinitol alan grup ve tesirsiz ilaç alan grubun polikistik over sendroma karşı etkisi (Nestler vd. 1999)

Şekil 2.10.'da görüldüğü üzere oral yolla alınan D-pinitolün ilerleyen haftalarda polikistik over sendromlu hastalarda insülinin etkisini artırdığı, böylece yumurtlama fonksiyonunu iyileştirdiği ve serum androjen konsantrasyonlarını, kan basıncını, plazma trigliserit konsantrasyonlarını azalttığı belirtilmiştir (Nestler vd. 1999).

2.4. Keçiyoynuzu Kullanım Alanları

Gıda endüstrisi ve diğer endüstrilerde keçiyoynuzu çekirdeği ve meyve kısmı kullanılmaktadır. Farklı endüstrilerde keçiyoynuzu ve çekirdeği kullanım alanları çizelge 2.5'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.5. Keçiboynuzu Kullanım Alanı (Turhan 2005)

Kullanıldığı Endüstri	Kullanım Amacı
Eczacılık	Briyantin – Çeşitli İlaçlar – Diş Macunu
Kozmetik	Emülsiyonlar – Köpükler – Traş Köpüğü
Kimya	Tutkal – Boya – Parlatıcı – Kumaş Boyası – Kibrit – Pestisit
İnşaat	Nem Çekici Madde – Duvar Sağlama
Gıda – Yem	Hayvan Yemi – Pekmez – Gam Üretimi – Şekerli ve Unlu Mamuller
Tekstil	Deri Ürünlerinin Parlatılması ve Tabaklanması
Kağıt	Koyulaştırıcı – Parlatıcı
Gıda Endüstrisi	*Metabolik fermentasyon ürünlerinin üretimi * Keçiboynuzu Unu * Keçiboynuzu Pekmezi *Gam (Locust Bean Gum) *D-Pinitol *Diyet Lifi *Hayvan Yemi

Ayrıca keçiboynuzu ağaçları her daim yeşil olup yanmaya karşı dirençlidir. Bu sebepten dolayı orman yangınlarının azaltılmasında, ağaçlandırmada kullanıldığı bilinmektedir. Biyogübre olarak (Parrado vd. 2008) da kullanımı yaygınlaşmıştır.

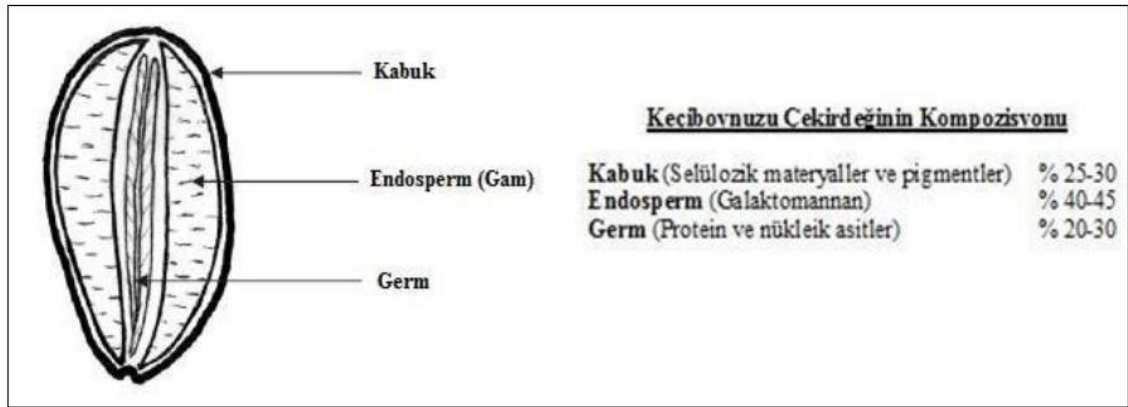
2.4.1. Keçiboynuzu gamı (locust bean gum)

Ticari açıdan değerli kabul edilen keçiboynuzu çekirdeği uzun yıllar gam maddesi (Locust bean gum) olarak kullanılmıştır (Kawamura 2008). Büyük ticari önem taşıyan bu çekirdekler (şekil 2.11.) keçiboynuzu meyvesinde yaklaşık 8-10 adet bulunmaktadır.



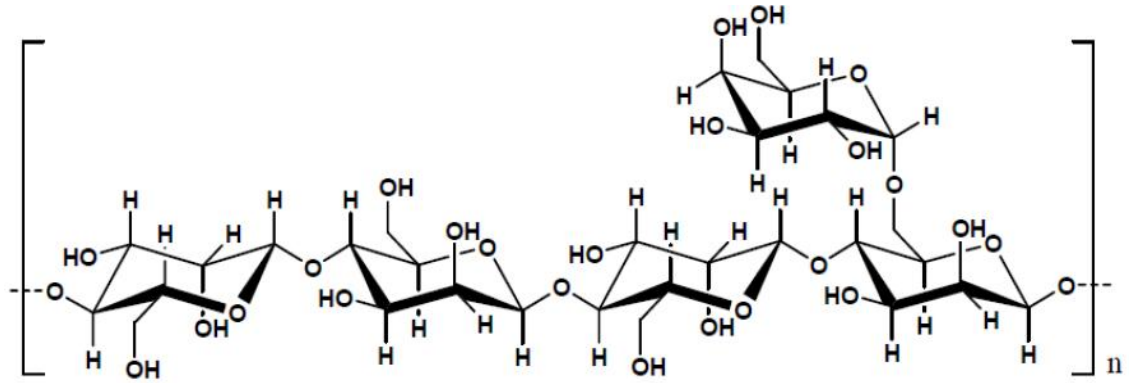
Şekil 2.11. Keçiboynuzu çekirdekleri

Bir keçiboynuzu çekirdeğinin kısımları şekil 2.12.'de gösterilmiştir. Ağırlıkça %30-33 tohum zarı, %42-%30-33 tohum zarı, %42-46 endosperm, %23-25 embriyodan oluşmaktadır (Battle ve Tous 1997). Meyvenin çekirdeğinde olan bu endosperm tabakasından (LBG-Locust Bean Gum) beyaz renkli polisakkarit olan galaktomannan elde edilir (Battle ve Tous 1997).



Şekil 2.12. Keçiboynuzu çekirdeğinin yapısı ve bileşimi (Dakia vd. 2008)

Çekirdekte bulunan gamın ekstrakte edilebilmesi için öncelikle kabuk tabakasının çekirdekten ayrıştırılması gerekir. Endüstride genel olarak endosperm ve kabuk kısmını birbirinden ayırmak için çekirdeklere sülfürik asitle belli bir sıcaklıkta işlem uygulanmakta ve bunun sonucunda da çekirdeğin kabuk kısmı kömürleşmektedir. Kömürleşmeden kalan parçaları ise etkili fırçalama ve yıkama işlemiyle endospermden uzaklaştırılarak yüksek viskoziteli ve beyazımsı bir LBG oluşmaktadır. Çekirdekleri ısıtırken döner bir fırında kavurarak kabuk kısmını endosperm tabakasından ayrıştırmak kolaylaşmaktadır. Bu üretim süreci sonucu daha koyu renkli LBG oluşmaktadır (Prajapati vd. 2013). Şekil 2.13.'de galaktomannanın polisakkarit yapısı gösterildiği üzere, mannoz zincirine galaktoz yan gruplarının bağlanmasıyla oluşmaktadır. Yan grup olarak α -1,6 bağı ile galaktopiranoz üniteleri, düz zincirinden β -1,4 bağı ile bağlı mannopiranozil ünitelerine bağlanmıştır (Kawamura 2008).



Şekil 2.13. Galaktomannan polisakkarit yapısı (Kawamura 2008)

Elde edilen gamın içeriğinde %73-86 mannoz ve %27-14 galaktoz bulunmaktadır (Kawamura 2008). Galaktomannanın sudaki çözünürlüğü açısından moleküldeki mannoz:glukoz (M/G) oranı önemli olup siyam baklasının elde edilen guar gamın soğuk suda çözünürlüğü yüksek iken (M/G: 2:1), LBG'nin ise (M/G: 4:1) oda sıcaklığında çözünürlüğü çok düşüktür (Coviello vd. 2007). Bu gamın yüksek derecede koyulaştırma özelliğinin bulunduğu ve LBG'nin yüksek oranda M/G içermesinin reolojik özelliklerini etkilediği belirtilmiştir (Lazaridou vd. 2001). Isıl işlem uygulanarak maksimum çözünürlüğe ulaştırılması LBG'nin su tutma kapasitesinin iyi olması için gereklidir (Gaisford vd. 1986). LBG tamamen çözünür olduğu sıcaklık 80°C' dir. Bu sebeple pseudo-plastik koyulaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca LBG elastik, nispeten sinersis ve yapışkan bir yapıyı κ -karregen ve ksantan ile oluşturmaktadır. Stabilizör olarak dondurmalarda, balık, et ve diğer deniz ürünleriyle hazırlanan soslarda ayrıca diabetik ürünlerin hazırlanmasında LBG kullanılmaktadır (Gidley ve Reid 2006). LBG, geniş pH aralığında yüksek viskoziteli jel oluşturabilme özelliği sayesinde başta gıda olmak üzere kâğıt, kozmetik, eczacılık gibi farklı sektörlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Turhan 2005). Katkı maddesi olarak kullanıldığı fonksiyonel özellikler; adezyon kuvvet, bağlayıcı ajan, vücut ajanı, kristalizasyon önleyici, bulanıklık önleyici, diyet lifi, köpük stabilizatörü, jelleştirici ajan şekillendirici, koruyucu kolloid, sterilize edici ajan, süspanse edici ajandır (Lazaridou vd. 2001).

Saccharomyces cerevisiae etanol üretimi için en çok tercih edilen mikroorganizmadır. Bazı biyoteknolojik araştırmalarda mikroorganizmaların besin kaynağı olarak karbonhidrat içeriğiyle zengin olan keçiyoynuzu kullanılmaktadır. Çoğu mikroorganizmaların faaliyeti sonucu oluşan biyoetanol üretimi üzerine çalışılmıştır. Keçiyoynuzu ekstraktı kaynak kullanarak bu mikroorganizmanın etanol üretimi üzerine çok araştırma yapılmıştır. *S. cerevisiae* mayası ve keçiyoynuzu ekstraktı kullanılarak durgun ve çalkalamalı fermentasyon ile keçiyoynuzu ekstraktlarının sterilize edilme durumunun biyoetanol üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Roukas 1993). Bu araştırmada keçiyoynuzu ekstraktlarının sterilize edilmesinin etanol konsantrasyonunu etkilemediği ayrıca çalkalamalı fermentasyonun durgun fermentasyona göre daha verimli fermentasyon sistemi olduğu vurgulanmıştır. Farklı bir araştırmada ise sürekli sistemde immobilize *S. cerevisiae* hücreleri kullanılarak dolgulu yatak reaktörü ile etanol üretimi çalışılmıştır (Roukas 1994a). Çalışmada orijinal immobilize maya hücresi aktivitesi 30 gün 0,5/saat sabit akış hızında yürütülen biyoreaktör sistemde izlenilmiş ve

kayıp meydana gelmediği belirtilmiştir. En iyi teorik verimi sağlayan değere 200 g/dm³ toplam şeker içeren keçiyoynuzu ekstraktı kullanıldığı takdirde ulaşılmıştır. Bu miktarda keçiyoynuzu ekstraktı kullanıldığında %85,5 şeker kullanımı, 25 g/dm³ saat etanol üretkenliği ve %58,8 teorik etanol verimi olduğu belirtilmiştir. Bir diğer araştırmada ise immobilize *S. cerevisiae* hücreleri kullanılarak keçiyoynuzu ekstraktının etanol üretimi incelenmiş, bulgulara % 46.32'lik bir etanol verimine ulaşıldığı bildirilmiştir (Ercan vd. 2013).

Zengin bir keçiyoynuzu ekstraktında ekstraksiyon (sıcaklık, süre ve meyve:su oranı) ve fermentasyon koşulları (pH, inokulum miktarı ve nitrojen kaynağı) optimize edilerek *S. cerevisiae* mayanın etanol üretme verimliliğini artırmak için bir çalışma yapılmıştır (Turhan vd. 2010b). Bu araştırmada kemik unu nitrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. %44,51'lik etanol konsantrasyonuna ulaşıldığı bildirilmiştir. Literatürde keçiyoynuzu ekstraktı kullanılarak *S. cerevisiae* mayasından farklı olarak *Zymomonas mobilis* ile de etanol üretiminin olduğu çalışmalar mevcuttur. Keçiyoynuzu partikülleri kullanarak katı-kültür fermentasyonunda *Z. mobilis* ile etanol üretilebilirliği araştırılmıştır (Mazaheri vd. 2012).

Bu çalışmada optimize şartlar araştırılarak; sıcaklık, başlangıç nem içeriği, keçiyoynuzu parçacık boyutu vb. parametreler kullanılmıştır. Dolgu maddesi olması ve bakteriyel gelişimin sağlanması amacıyla buğday kepeği keçiyoynuzu partiküllerine ilave edilmiştir. Çalışmanın en yüksek etanol üretimi, (0,30 g/g başlangıç şekeri) 31 °C sıcaklık, %80 (w/w) başlangıç nem içeriği, 1 mm keçiyoynuzu partikül boyutu, %0,7 (w/w) pepton konsantrasyonu, 6,74 x 10⁸ hücre/g materyal başlangıç hücre konsantrasyonu ve 43 saatlik fermentasyon süresi ile ulaşıldığı belirtilmiştir.

Vaheed vd (2011) keçiyoynuzu ekstraktı kullanarak *Z. mobilis* inoküle edilen etanol üretim verimliliğinin bazı parametrelerde optimize etmişlerdir. Araştırmada ekstraktta bulunan şekerler hidrolize edilmiş, bu işlemin etanol verimini artırmadığı aksine hidrolize edilmeyen ekstraktan daha çok etanol üretimi olduğu bildirilerek kalıntı şeker içeriği saptanmıştır. Artan bakteri, maya ekstraktı, pepton ve başlangıç şeker seviyesi ile doğru orantılı olarak etanol üretkenliğinin (g/L.saat) arttığı ifade edilmiştir (Vaheed vd. 2011). Bu araştırmada en yüksek etanol konsantrasyonunun 80 rpm karıştırma hızında, başlangıç pH'sı: 5,2'de, sıcaklık, 30°C'de 0,34g başlangıç şekeri ile elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca 50 mL'lik besiyeri için 5,78 g şeker, 0,43 g pepton, 0,43 g maya ekstraktı, 0,017 g bakteri ilave edilerek fermentasyon süresi 36 saat olarak belirlenmiştir. Saharkhiz vd (2013) ise *S. cerevisiae* ile *Z. mobilis*'in etanol üretebilirliğini keçiyoynuzu kullanarak katı kültür fermentasyonunda kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamada *Z. mobilis*'in ürettiği etanol konsantrasyonu 0,42 g/g başlangıç şekeri iken bu değer *S. cerevisiae*'da 0,40 g/g başlangıç şekeri olduğu belirtilmiştir.

Keçiyoynuzu kullanılarak etanol haricinde biyoteknolojik uygulamalarda, pullulan, sitrik asit, laktik asit, mannanaz, mannitol ve galaktosidaz gibi değişik ürünlerin üretilmesi de araştırılmıştır. *Lactobacillus casei* bakterisi kullanarak, keçiyoynuzu ekstraktından laktik asit üretimi araştırılmıştır (Turhan vd. 2010a). Kullanılan bakteri kompleks şekerleri metabolize edemediği için keçiyoynuzundaki şekerler invertaz enzimi kullanılarak fermentasyon öncesi inversiyona tabi tutulmuştur. Sonuç olarak inkübasyon işlemi; pH: 5, 37 °C ve 200 rpm fermentasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ekstraktan 59,27 g/L laktik asit üretilebildiği kaydedilmiştir. Bulut

vd. (2004) L-(+) asit konsantrasyonu üzerine *Rhizopus oryzae* küfö kullanarak keçiyoynuzu, şeker pancarı melası, buğday kepeği, glukoz ve sakkaroz gibi farklı karbon kaynaklarının etkisini incelemişlerdir. Glukoz kullanıldığında maksimum laktik asit miktarı elde edildiği belirtilirken (60 g/L), buna ilaveten keçiyoynuzundan ekstraksiyon ile elde edilen kısmın santrifüjlenmesiyle berrak kısmının da fermentasyonda kullanılması ile glukoz kullanımından elde edilen sonuca yakın düzeyde sonuç elde edilmiştir (58 g/L). Bu sonuca göre laktik asit üretimi için keçiyoynuzu ekstraktının iyi bir kaynak olabileceği belirtilmektedir (Bulut vd. 2004).

Sitrik asit üretimi içinde birçok araştırma yapılmıştır. Bunlardan bazıları ile keçiyoynuzu ekstraktı kullanılarak farklı pH değerlerinde *Aspergillus niger* ATCC 9142 küfö hücrelerinin yeniden kullanımı ile sitrik asit üretilebilirliği üzerine yapılan çalışmadır (Roukas 1998). Maksimum sitrik asit üretimi pH 5'te gerçekleştirilen fermentasyonda 85.5 g/L'dir. Kullanılan bu teknikle 60 gün boyunca sabit sitrik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca olası maliyetleri azaltmak ve üç tekrar kadar kullanılabilirliği sağlamak amacıyla ekipmanların yıkanması ve yeniden steril hale gelmesi gerektiği vurgulanmıştır. Roukas (1999) tarafından katı kültür fermentasyonu uygulanarak keçiyoynuzundan *A. niger* ile sitrik asit üretimi araştırılmıştır. %55 verimle 176 g/kg kuru materyal düzeyinde sitrik asit üretimine; pH: 6,5, 30 °C, 0,5 mm partikül boyutu ve %65 nem koşullarında ulaşılmıştır. Ayrıca substrata % 6 (w/w) oranında metanol ilave edildiğinde artış gözlemlenerek 264 g/kg kuru madde olduğu ifade edilmiştir (Roukas 1999).

Keçiyoynuzu şurubundan mannitol üretimi için sekiz farklı mannitol üreten laktik asit bakterisi kullanılarak (*Lactobacillus intermedius*, *Lactobacillus reuteri*, *Leuconostoc fructosum*, *Leuconostoc ficulneum*, *Leuconostoc citreum*, *Leuconostoc lactis*, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris* ve *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *dextranicum*) mannitol üretimi için kapasiteleri araştırılmış. Araştırma sonuçlarına göre en yüksek mannitol üretiminin 2,36 g/L.saat olduğu, *L. fructosum* bakterisi kullanımı ile elde edildiği bildirilmiştir (Carvalho vd. 2011).

Literatürde keçiyoynuzu ekstraktı ve başka farklı karbon kaynakları kullanılarak *Aspergillus niger* küfünün β -mannanaz üretilebilirliği araştırılmıştır. Keçiyoynuzuyla hazırlanan besiyerinden β -mannanaz üretim enzimi aktivitesi az gözlemlenirken hindistan cevizi ile hazırlanan besiyerindeki β -mannanaz üretim enzim aktivitesi yüksek olduğu bildirilmiştir (Youssef vd. 2006).

Keçiyoynuzu ekstraktından pullulan üretimini ise Roukas ve Biliaderis (1995) çalışmışlardır. Bu çalışmada yarı kesikli fermentasyon sistemi kullanılarak keçiyoynuzu ekstraktından *Aureobasidium pullulans* küfö ile pullulan polisakkariti üretilmiştir. %10'luk bir inokulum miktarı ile maksimum 6.5 g/L polisakkarit üretilebildiğini ve bu polisakkarit konsantrasyonunun ise %70'inin pullulandan oluştuğunu bildirmişlerdir (Roukas ve Biliaderis 1995).

2.4.2. Keçiyoynuzu unu

Keçiyoynuzu meyvesinin çekirdeklerinden arındırılıp, yıkanıp ve daha sonra meyve etinin öğütülmesi ve son olarak da kurutulup istenirse kavrulmasıyla elde edilen bir üründür (Yousif ve Alghzawi 2000). Üretimi için kavurma sürecindeki renk

değişimi ve ağırlık kaybının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen araştırmada; farklı kavurma sürelerinin (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 ve 90 dk) ve sıcaklıklarının (135, 150 ve 165 ° C) keçiyoynuzu tozunun ağırlık kaybı ve görünür renk değişimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kavurma süresi ve sıcaklığı önemli ölçüde ($P < 0.05$), L ve b renk parametrelerini ve örneklerin ağırlık kaybını etkilediği bildirilmiştir. Toplam renk farkının sıcaklık 135 ° C'den 165 ° C'ye yükseltildiğinde yaklaşık % 60 arttığı ifade edilmiştir (Şahin-Nadeem vd. 2017). Keçiyoynuzu unu görünüşü ve aroması kakaoya çok benzemektedir (Brand 1984). Ayrıca keçiyoynuzu ununun; yağ oranının çok düşük olması, kalsiyum içeriğinin yüksek olması, kafein ve teobromin içermemesi, düşük düzeyde protein ve yağ ile yüksek düzeyde lif ve şeker içeriğine sahip olması gibi özelliklere sahip olması kakao ikamesi olarak kullanılabilirliğini mümkün kılmıştır (Yousif ve Alghzawi 2000; Salem ve Fahad 2012). Literatüre bakıldığında kafein ve teobromin gibi iki maddenin besinlerin absorpsiyonunu engellediği ve bu maddelerin keçiyoynuzunda bulunmadığı, fakat kakao ve çikolatada fazla miktarda bulunduğu bildirilmiştir (Craig ve Nguyen 1984).

Salem ve Fahad (2012) tarafından yapılan çalışmada kakao ikamesi olarak keçiyoynuzu tozunun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı oranlarda keçiyoynuzu tozu ile katkılандırılmış sütlü çikolata ile kakao tozuyla hazırlanmış sütlü çikolatayı keçiyoynuzu içeren örnekler ile kıyaslamışlardır. Bulgulara göre; katkılı çikolataların tat ve kokusu normal çikolatalarinkinden farksız bulunmuştur ($P > 0.05$). Görüntü olarak ise, çikolata formülasyonuna eklenen keçiyoynuzu konsantrasyonlarının elde edilen çikolataların görüntülerinde etkili olduğu vurgulanarak konsantrasyon arttıkça farklılığın arttığı belirtilmiştir. Panelistler tarafından tadılan çikolatalarda duyuusal değerlendirmede en başarılı %25 oranında katkılı keçiyoynuzu katkılı çikolata formülasyonu olmuştur. Keçiyoynuzu tozunun benzer nitelikler taşımasından dolayı kakao tozuna alternatif olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Salem ve Fahad 2012). Başka bir çalışmada ise kavrulmuş ve kavrulmamış keçiyoynuzu tozunun bileşimi kıyaslanarak, arzu edilen duyuusal özelliklerin oluşması için 150 °C'de 60 dakika kavurma işleminin yeterli olduğu belirtilmiştir (Yousif ve Alghzawi 2000). Keçiyoynuzu tozunun kakao ikamesi olarak kullanılabilir olmasındaki etkenlerin; düşük düzeyde protein ve yağ ile yüksek düzeyde lif ve şeker içeriğine sahip olmasıdır. Yousif ve Alghzawi (2000) tarafından yapılan çalışmada keçiyoynuzu tozu ile kakao tozunun içerikleri ile ilgili elde edilen değerler çizelge 2.6'da belirtilmiştir.

Çizelge 2.6. Keçiyoynuzu tozu ile kakao tozunun içerik karşılaştırması (Yousif ve Alghzawi 2000)

İçerik	Kakao tozunun içeriği(%)	Keçiyoynuzu tozunun içeriği(%)
Toplam şeker	2,16	38,7
Ham lif	4,93	7,24
Ham protein	22,88	5,82
Ham yağ	22,9	0,74

2.4.3. Keçiyoynuzu pekmezi

Ülkemizin geleneksel ürünlerinden olan keçiyoynuzu pekmezi keçiyoynuzu meyvesinin en yaygın tüketilme şeklidir. Keçiyoynuzu meyvelerinin ve pekmezin

kimyasal bileşimini ve mineral madde içeriklerini incelemek amaçlanan çalışmada; Datça, Kaş, Alanya, Silifke ve Girne yörelerinden meyve ve pekmezler temin edilmiştir. Bulgular sonucu meyvenin de pekmezin de iyi mineral ve enerji kaynağı olduğu belirtilmiştir (Simsek ve Artık 2002). Keçiboynuzu meyvesi içeriği Çizelge 2.7’de görülmektedir.

Çizelge 2.7. Keçiboynuzu Pekmezi Bileşimi (Simsek ve Artık 2002; Turhan vd. 2007)

Bileşim	Miktar
Toplam Şeker	%62.16- 68.79
Glukoz	%11.42-13.23
Fruktoz	% 10.50- 11.85
Sakkaroz	%40.36- 44.38
Kuru Madde	%74.48-75.75
Suda Çözünür Kuru Madde	%71.2- % 72.3
Ph	%5.10- 5.25
Titrasyon Asitliği	%0.55- 0.66

2.4.4. Şeker şurubu

Meyvenin şeker şurubu üretiminde kullanılabilmesi için öncelikle meyvede bulunan yoğun renk, koku ve aromanın belirli düzeyde azaltılması gerekmektedir. Patent alınan çalışmada kristal şeker endüstrisinde kullanılan teknikler (dekalsifikasyon, iyon değiştirici reçine kolonu kullanımı) uygulanarak keçiboynuzunun kendine has koku, renk ve aroma bileşikleri keçiboynuzundan elde edilen ekstraktan uzaklaştırılmıştır; arınan ekstrakttaki kimyasal kompozisyon % 7-15’ini fruktoz, % 7-16’sını glukoz, % 0.5-3’ünü diğer şekerler, % 55-75’ini sakaroz, % 4-14’ünü siklitoller ve % 0.5-2’sini ise diğer organik safsızlıkları içeren şeker şurubu oluşmuştur (Diaz 1997).

Başka bir araştırmada ise ekstraksiyon işlemi özel bir çoklu kolon sistemi kullanılarak elde edilen ekstrakt, sönmüş kireç sütü ile ön saflaştırma işlemi ile muamele edildikten sonra üç iyon değiştirici kolondan saflaştırılarak %92,9 saflıkta şeker şurubu elde edilmiştir (Petit ve Pinilla 1995).

2.4.5. Diğer kullanım alanları

Son yıllarda bitki atıkları (De Neve ve Hofman 2000), kompost (Tejada ve Gonzales 2003), kanalizasyon çamuru (Albiach vd. 2001) gibi organik atıkların ekim yapılan topraklardaki organik madde ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır. Daha çok peptit, amino asit, polisakkarit, humik asit ve fitohormonlar gibi organik bileşenlerden oluşan biyogübreler ise yapısı nedeniyle bitki bünyesine doğrudan alınabildiği için düşük enerji tüketimi gerektiren biyogübre kullanımı artmaktadır. Bu biyogübrelerin yapısı daha çok peptit, amino asit, polisakkarit, humik asit ve fitohormonlar gibi organik bileşenlerden oluşmaktadır. Literatüre incelendiğinde domates bitkisinin büyüme, çiçeklenme ve meyve verme dönemlerine; keçiboynuzu meyvesinin germ tabakasından elde edilen suda çözünebilir hidrolizat ekstraktın %68 ‘i proteinden (glutamin ve arginin içeriğine sahip serbest amino asitler ve peptitler) oluşan

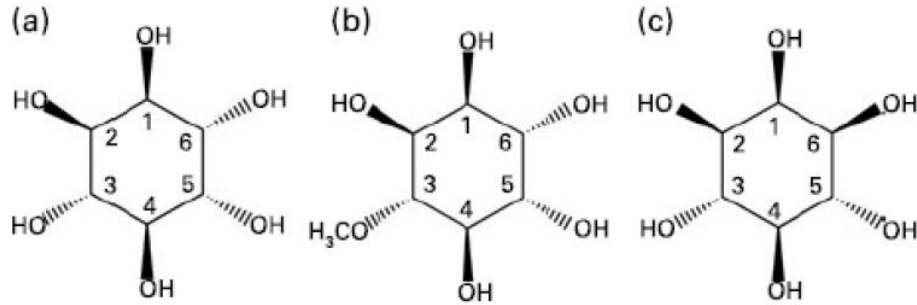
bileşimin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara göre, domates bitkisinin boyu ve ve bitki başına oluşan çiçek ve meyve sayılarını keçiboynuzundan elde edilen ekstraktın artırdığı görülmüştür (Parrado vd. 2008).

İnsan besini olarak keçiboynuzundan elde edilen ‘gam’ aynı zamanda hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır. Özellikle at ve geviş getiren hayvanların ihtiyacı için kullanılmaktadır (Taşlıgil 2011). Silaj katkı maddesi olarak keçiboynuzu kırığının çayır otu silajında proteinlerin aşırı parçalanmasını önlemek için kullanılabileceği belirtilmektedir (Atalay ve Kamalak 2018). Literatüre bakıldığında bir çalışmada keçiboynuzundan elde edilen yemin kazların diyetine 200 g/kg düzeyinde eklenmesinin fizyolojik ve psikolojik olarak olumsuz yönde etkilemediği fakat bu düzeyin üzerinde katılan keçiboynuzu yemlerinin kazları bunalıma soktuğu ifade edilmiştir. Ayrıca protein sindirilebilirliğinin diyet katılan keçiboynuzu miktarıyla ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir (Sahle vd. 1992). Bu çalışmayla benzer sonuca varılan diğer bir çalışma ise koyunlarda yapılmıştır. Keçiboynuzunu çekirdek, meyve eti ve tüm meyve olarak koyun rasyonlarına eklenmesinin koyunlar üzerine etkisi araştırılmıştır (Karabulut vd. 2006). Bulgulara göre tüm meyve olarak kullanılmasının, koyunların enerji ihtiyacı karşılanması için önemli katkısı olduğu ifade edilmiş. Ancak keçiboynuzu diyeti kullanıldığında protein sindirilebilirliği azaldığı için bu diyet protein takviyesinin yapılması gerektiği vurgulanmıştır. Domuzların diyetine 75-100 g/kg düzeyinde keçiboynuzu ilave edilmesinin; et kalitesi ve hayvanların yağlanması üzerine etkisi araştırılmış. Sonuçlara göre karkas ağırlığında ve domuzların boyunda artış meydana gelirken yağ asidi profili, cilt altı yağ kalınlığı ve etin kimyasal kompozisyonunda herhangi bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir (Kotrotsios vd. 2012). Priolo vd (1998) tarafından yapılan çalışmada koyunların yemlerine verilen arpanın yerine kısmi olarak %20 keçiboynuzu ile katkılandırılarak kuzulardaki et kalitesi incelemiştir. Araştırma bulgularına göre keçiboynuzu kullanımının kuzularda yağlanmayı azaltırken et kalitesini ve karkası değiştirmedeği vurgulanmıştır (Priolo vd. 1998).

2.5. D-pinitolün kimyasal yapısı, bulunduğu kaynaklar ve bitki bünyesinde sentezlenmesini teşvik eden faktörler

Son yıllarda fonksiyonelliği yapılan çalışmalarla ortaya konulan şeker alkolü ve biyoaktif bir bileşen olan D-pinitol insan diyetinde büyük bir öneme sahiptir. Siklik şeker alkolü olan D-pinitol değişik bitkisel kaynaklarda bulunmaktadır. D-pinitolün sentezi iki kademeli bir dönüşüm olup inositolden başlamaktadır. Şekil 2.14.’de bu dönüşümü izlemek için inositol ve ononitol etiketlenerek izlenmiştir (Dittrich ve Brandl 1987), D-chiro inositol’ ün monometillendirilmiş hali (D-chiro inositolün 3-O-metil eteridir) olan D-pinitol konfigürasyonu Şekil 2.14.’de ve Çizelge 2.8’de gösterilmiştir. Bu bileşen ilk olarak çam ağacı (Pine), (*Pinus lambertiana* Dougl.) reçinesinde M. Berthelot tarafından bulunmuştur (Anderson 1953). Çam ağacının yanı sıra soya, keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua* L.), karanfil bitkisinin yaprakları (*Dianthus caryophyllus* L.), mızraklı Japon üçgülü (*Lespedeza cuneata*) ve begonvil çiçeğinde de D-pinitol bulunmaktadır (Narayanan vd. 1987; Ichimura vd. 1998; Chul-Shin vd. 2003; Camero ve Merino 2004; Do ve Koo 2007). D-pinitolün bitkilerin tüm bölümlerinde olabileceği gibi sadece sap, kök, gövde, çiçek özünde de bulunabildiği belirtilmektedir. Papatyagiller (Asteraceae), çamgiller (Pinaceae), yabani kimyongiller

(Zygophyllaceae), karanfilgiller (Caryophyllaceae), servigiller (Cupressaceae), loğusa otugiller (Aristolochiaceae) ve sabun ağacıgiller (Sapindaceae) familyalarında da bulunduğu bildirilmektedir (Poongothai ve Sripathi 2013).



Şekil 2.14. D-pinitolün konfigürasyonu. İnositollerin yapısı: (a) D-chiro inositol, (b) D-pinitol, (c) myo-inositol (Lin vd. 2013)

Çizelge 2.8. D-pinitolün kimyasal konfigürasyonu (Ersan 2018)

Özellik	
Kimyasal isimlerinden bazıları	D-Pinitol, Pinitol, 10284-63-6, 3-O-Methyl-D-chiro-inositol, D-(+)-Pinitol, Inozitol, (+)-Pinitol, Methylinositol, Sennitol
Molekül Ağırlığı (g/mol)	194,183 g/mol
Verdiği H- bağı sayısı	5
Alıcı H-bağı sayısı	1
Dönebilir bağı sayısı	1
Formal yük	0
Optik rotasyonu	+64,5° (H ₂ O, c 5,0 g/ mL ; [α] _{20D} +65°
Erime noktası	186-187°C

D-pinitolün doğal kaynaklardan izolasyonu, kimyasal yollarla laboratuvar koşullarında hazırlanmasından daha kolay ve maliyeti az olduğu için doğal kaynaklardan izolasyonu araştırılmaktadır. D-pinitolün izolasyonu en çok soyada uygulansa da yeni çalışmalar bu bileşiğin mineral ve şekerce zengin olan

keçiboynuzundan da izole edilebileceğini göstermektedir. (Poongothai ve Sripathi 2013).

Bitkiler kuraklık, donma, düşük sıcaklık, tuzluluk, oksidatif stres faktörleri gibi çeşitli çevresel zararlara maruz kalmaktadır (Aktaş ve Kiliç 2013). Bu çevresel faktörlere bitki sitoplazmasındaki şeker alkoller; selüler yapıları koruyarak suyun alınmasını sağlayan osmolitler gibi rol oynamakta ve enzimler, membran, protein kompleksi ile etkileşimde bulunarak bitkinin korunmasını sağlamaktadır (Bohnert vd. 1995). Guo ve Oosterhuis (1995) yaptığı çalışmada düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık stresinde soya fasulyesinde (*Glycine max* L.); Griffin vd (2004) çalışmasında ise yine aynı kuraklık şartlarında erguvan ağacında (*Cercis canadensis*) D-pinitol içeriğinin arttığı bildirilmiştir. Streeter vd (2001) araştırdığı çalışmada ise artan yağış rejiminin pinitol miktarını azalttığı bildirilmiştir. Benzer şekilde tuzluluk stresine maruz kalan bitkilerde su ihtiyacını yüksek bir turgor potansiyeliyle dengelemektedir. Osmotik koruyucular arasında olan mannitol, sorbitol gibi polioller arasında pinitol de yer almaktadır (Kalefetoğlu ve Ekmekçi 2010). Tuzluluk stresine karşı D-pinitolün fazla sentezlendiği bitkiler arasında; eğrelti otu bitkisi (*Acrostichum aureum*) (Sun vd. 1999), yabani pirinç bitkisi (*Porteresia coarctata*) (Sengupta vd 2008) ve buz bitkisinde de (*Mesembryanthemum crystallinum*) (Paul ve Cockburn 1989) üretildiği bildirilmiştir. Bitkiler bünyelerinde şeker alkoller gibi kimyasal maddeleri sentezleyerek metabolizmalarını strese karşı korumaktadırlar.

2.6. D-pinitol Zenginleştirme ve Saflaştırma

Güncel çalışmaların pek çoğu D-pinitol ve türevlerinin yüksek saflıkta elde edilmesinin birden fazla saflaştırma aşamasından oluştuğu ve bileşiklerin sentezlenmesi için moleküler ve kimyasal tekniklerin uygulanması gerektiği ve sentezlenen D-pinitolün uygun tekniklerle gıda matrislerinden ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Ley vd. 1987). Güncel çalışmalar incelendiğinde yüksek saflıkta D-pinitol elde edilmesinde kullanılan aşamalar;

-Mikrobiyal fermentasyon

-İyon değiştirme

-Reçine kullanımı

-Aktif kömür ile rafinasyon (kromatografileri)

-Solvent ekstraksiyonu gibi genellikle uygulaması zor ve pahalı yöntemlerdir. Gıda takviyesi üreten firmalar bu tekniklerin yüksek maliyetli oluşu ve uygulanabilirlik açısından zor olması sebebiyle yeni teknikler aramaya yöneltmiştir. D-pinitol içeriğince zengin olan materyalden ucuz ve kolay bir şekilde elde edilmesi için araştırmalar yapılmaktadır.

Şeker ve mineralce zengin içeriğe sahip olan keçiboynuzu meyvesi, yüksek oranda (%5-8) D-pinitol içermektedir. Bu bileşiğin eldesi için birçok bilimsel araştırma yapılmıştır, bu araştırmalardan biri de Öziyici (2014)'nin gerçekleştirdiği keçiboynuzu ekstraktında D-pinitolü zenginleştirme hedeflenerek enzim uygulama, sıcak durultma,

CaO uygulama, ultrafiltrasyon, etanol fermentasyonu ve kristalizasyon teknikleri uyguladığı doktora tezidir. Zenginleştirme teknikleri kullanılarak kademeli ultrafiltrasyon ve etanolik solvent ekstraksiyonu kombine edilerek keçiyoynuzu ekstraksiyonunda bulunan D-pinitolün konsantrasyonunun başlangıç seviyesine göre yaklaşık 3,5 kat arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ultrafiltrasyondan ziyade nanofiltrasyon tekniğinin matriksten D-pinitolün zenginleştirilmesinde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Özellikle etanol fermentasyonu öncesinde uygulanan invertaz enziminin *Saccharomyces cerevisiae* mayasının metabolik faaliyetlerini artırdığı böylelikle D-pinitolün zenginleştirilmesinde önemli rol oynadığı görülmüştür (Öziyici 2014).

Streeter (2001), altı soya fasulyesi bitkisi kullanarak farklı konsantrasyonlarda etanol çözeltisi hazırlamıştır; 1.Deneme: 700 g etanol/L, 2. deneme: 630 g etanol/L. Bu çözeltiler kullanılarak ekstrakte edilen bitkiler kloroform-su karışımı ile muamele edilip iyon değiştirici reçine kolonu kullanılarak D-pinitol elde edilmiştir. İyon değiştirici reçine kolonundan geçirilen ekstraktalarda bulunan siklitollerin çoğu geri kazanılmıştır (Çizelge 2.9.).

Çizelge 2.9. Reçine kolonundan geçen soya ekstraktlarının siklitol kazanımı (Streeter 2001)

Siklitol	Önce (mg)	Sonra (mg)	Geri Kazanım (%)	Önce (mg)	Sonra (mg)	Geri Kazanım (%)
D-pinitol	499.0	484.1	97	849.0	839.9	99
Chiro-inositol	27.7	31.4	113	48.4	48.6	100
Myo-inositol	17.9	18.6	104	42.2	33.0	78

Bu çalışmada 325 g soya fasulyesi yaprağından 1.8 g D-pinitol elde edilmiştir.

D-pinitol eldesi için ilk kez kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak *Colutea cilicica* bitkisinin yapraklarından ekstrakte edilmiştir (Eser vd. 2017). Literatür çalışmalarında görülen D-pinitolün izolasyonu ve saflaştırılmasında birçok teknik kullanılmıştır; inversiyon, etanol fermentasyonu, kristalizasyon, kromatografik ayırma ve solvent ekstraksiyonu teknikleridir (Camero ve Merino 2004; Lin ve Tanaka 2006).

Keçiyoynuzu ekstraktından %95 saflıkta D-pinitol elde edilmiştir (Camero and Merino 2004). Çekirdekleri çıkarılan keçiyoynuzu meyvesinin kompozisyonu Şekil 2.15’ de gösterilen işlemlere tabi tutulmuştur. Deminerilzasyon ve renksizleştirme aşamasına kadar D-pinitol içeriğinin %90 oranında olduğu bu oranın etanol ilave edilerek kristalizasyon işlemi yapıldıktan sonra %95’e yükseldiğini rapor etmişlerdir (Camero and Merino 2004).



Şekil 2.15. Keçiboynuzundan reçine kullanılarak D-pinitol eldesi (Camero and Merino 2004)

Ayrıca D-pinitol üretimi farklı mikroorganizmaların fermentasyonu ile de gerçekleştirilmektedir (Baumgartner vd. 1986; Agrawal ve Rabinowitz 1997; Chul-Shin vd. 2003). Shin vd (2003) D- pinitolü serbest forma dönüştürme işleminde soya sütü peynir altı suyu kullanılarak farklı mikroorganizma kültürleri kullanılmıştır. Soya sütü peynir altı suyunda D-pinitol fosfatlar, D-pinitol esterleri, D-pinitol glikozitleri bulunmakla birlikte D-pinitol türevleri serbest forma dönüştürülmüştür. Fermentasyon aşamasından sonra iki bileşik aktif kömürden geçirilerek %95 oranında D-pinitol ve *chiro*-inositol elde edilmiştir.

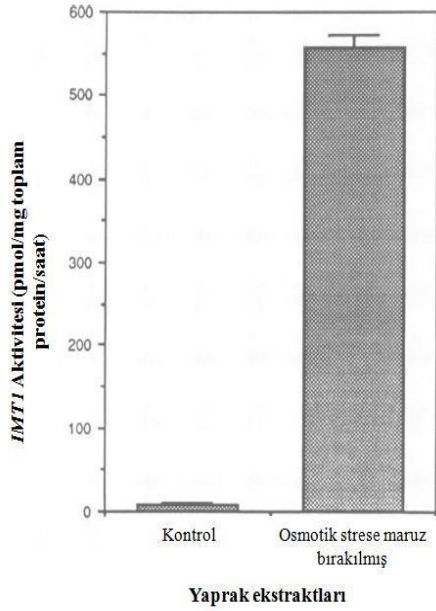
Siklitol içeriği yüksek olan badem kabuğu Agrawal ve Rabinowitz (1997) tarafından çalışılmıştır. *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile sorbitolü kullanarak fermentasyon yapılmıştır. Fermente ürün sırasıyla; filtrasyon, konsantrasyon ve kristalizasyon işlemlerinden geçirilerek siklitol eldesi sağlanmıştır.

Saccharomyces bayanus ile fermente edilen keçiboynuzu ekstraktı daha sonraki işlemlerde evaporasyon, iyonik reçine kullanımı, etanolla muamele ve en son kristalizasyon aşamalarından geçirilerek siklitoller ayrıştırılmıştır; elde edilen bileşiklerin miktarları gaz-kütle kromatografisi, gaz kromatografisi ve kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. D-pinitol içeriği kuru madde bazında %5- 7,5 arasında bulunmuştur (Baumgartner 1986).

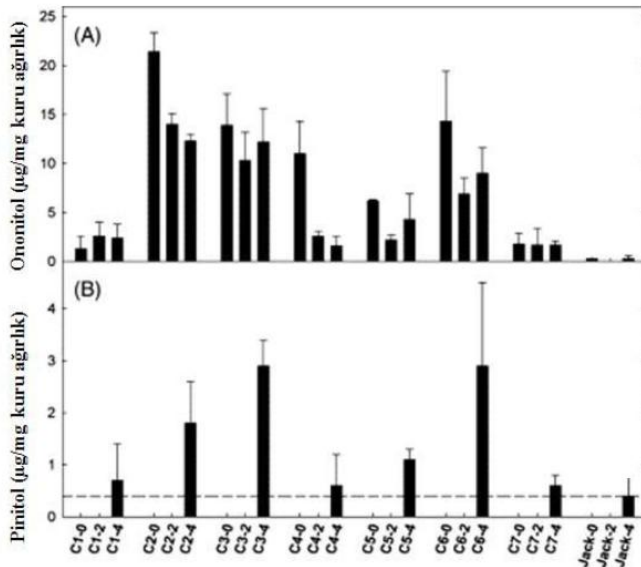
Son yıllarda, sentetik kimyacıların araştırma konularından biri olan doğal olan ve doğal olmayan siklitollerin sentezleri, biyolojik aktivite ve molekül yapısını ilişkilendirmek adına çalışma alanları olmuştur (Hudlicky vd. 1990).

Bilim insanları D-pinitolü bitki bünyesinde moleküler yöntemlerle sentezlemeyi araştırmışlardır. Tütün bitkisinin (transgenik) tuzlu stres koşullarında

siklitol üretimini incelemek amacıyla buz bitkisinden (halofitik) (*Mesembryanthemum crystallinum*) *IMT1* geni aktarılarak *myo*-inositol O-metil transferaz aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Gösterilen bu aktivite kontrol bitkisinde kayda değer miktarda ononitolün biriktiği bildirilmiştir (Vernon ve Bohnert 1992), Şekil 2.16'da *Imt 1* geni aktarılan yapraklarda aktarılmayana göre ononitolde meydana gelen artış görülmektedir.

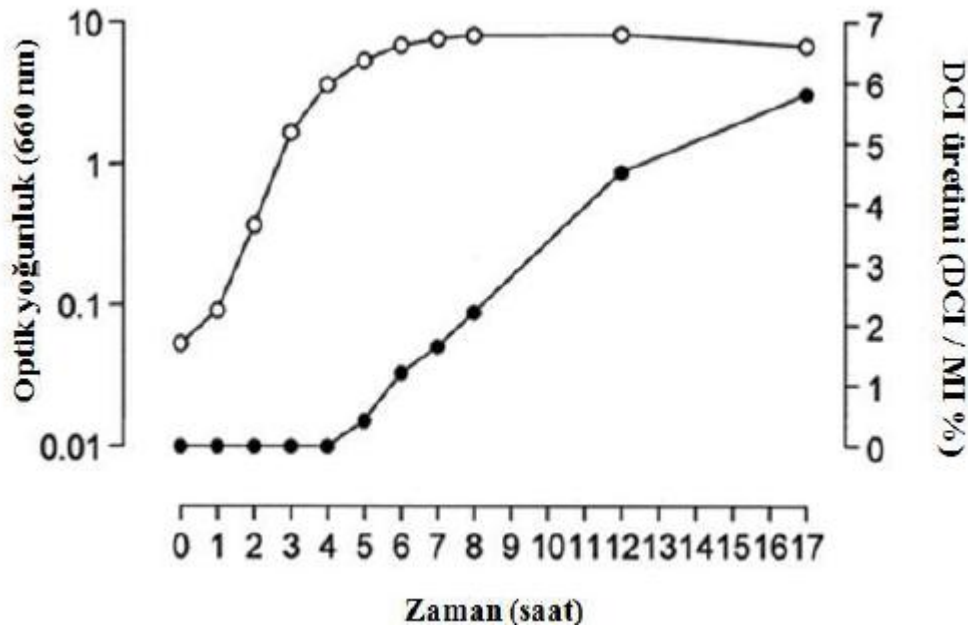


Şekil 2.16. Osmotik strese maruz bırakılan ve bırakılmayan (Kontrol) *M. Crystallinum* bitkisinin *IMT1* aktivitesi (Vernon ve Bohnert 1992)



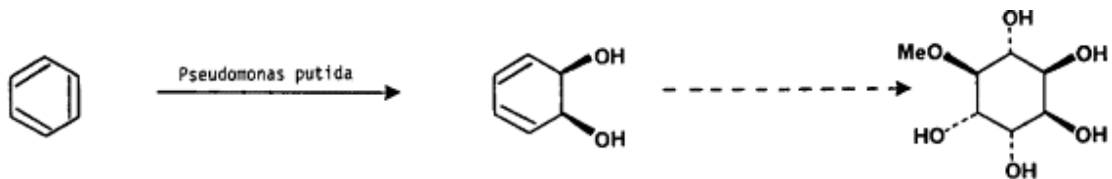
Şekil 2.17. 0., 2. ve 4. Haftalarda Gelişen Embriyonik Dokuların Ononitol (A) ve D-pinitol (B) seviyeleri (Noktalı çizgi kontrol (Jack) grubunun D-pinitol seviyesini göstermektedir (Chiera vd. 2006)

Ononitolün D- pinitole dönüşmesinden sorumlu olan Epimeraz gelişimsel olarak düzenlenmektedir. Somatik embriyo gelişiminde D- pinitol ilk olarak transforme olmayan dokularda ve transgenik dokularda üretilmiştir. D- Pinitol seviyelerindeki değişiklik transgenik embriyolardaki ononitol seviyelerindeki artışla 2-6 kat artmıştır. Şekil 2.17. incelendiğinde ikinci kolonda (C2) en fazla ononitol gelişimi görülmüştür. Transgenik soya fasulyesi embriyolarının ononitol seviyesinde embriyo gelişimi ilerledikçe genel bir azalma görülmüştür. İlk 4. Haftada D-pinitol hem transgenik dokularda hem de kontrol grubunda bulunmuştur (Chiera vd 2006). D-chiro inositol üretiminin amaçlandığı başka bir çalışmada ise genetik değişikliğe uğratılmış *Bacillus subtilis* bakterisi kullanılmıştır (Yoshida vd. 2006). *Bacillus subtilis* bakterisinin DCI akümüasyonu %6'lık *myo*-inositol kullanarak logaritmik fazdan durgun faza geçerken gözlenmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. *myo*-inositolün (MI) D-chiro-inositole (DCI) biyodönüşümü (Beyaz yuvarlaklar: Hücre gelişimi-optik yoğunluk, Siyah yuvarlaklar: DCI/MI konsantrasyonu) (Yoshida vd 2006)

Ley vd (1987) yaptıkları araştırmada D-pinitolü kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Bu araştırmada D- pinitol sentezi, mikrobiyal oksidasyonla benzenin cis -1,2 dihidroksisikloheksan-3,5-diene dönüştüğü belirlenmiştir. Bu yöntemle Benzenden %35'lik toplam verimle D-pinitol elde edilmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Benzenden D-pinitol üretimi

Patent alan Riley vd (1995), yaptığı çalışmada kasugamisin adlı antibiyotikten D- *chiro*-inositol üretmiştir. Kasugamisin asetile edici ajanla reaksiyona sokulmuş ve ara bileşik olarak hekza-asetat oluşarak D-*chiro*-inositol elde edilmiştir. İleri kromatografik saflaştırmaya gerek duyulmadan verimi yüksek olacak şekilde D-*chiro*-inositol üretilebileceğini aşamalı olarak yapılan bu çalışma göstermiştir.

2.6.1. D-pinitolün zenginleştirilmesi ve saflaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılan bazı teknikler hakkında bilgiler

Literatür incelendiğinde solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon ve iyon değiştirme tekniklerinin D-pinitolün ilgili bir matriksten saflaştırılmasına yönelik yapılan araştırmalarda uygulandığı görülmüştür. Adsorpsiyon ve iyon değiştirici reçineleri içeren kromatografik metotlar oligasakkaritlerin saflaştırılması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon tekniği oligasakkarit içeren bileşenleri saflaştırmak için kullanılırken iyon değiştirme tekniği istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmada ve tuzun giderilmesinde kullanılmaktadır (Erdoğan vd. 2008).

2.6.1.1. Solvent ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonunun temelinde karışımdan çözünen maddenin uzaklaştırılması olup sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak bilinmektedir. Bu yöntem, birbiriyle karışmayan iki sıvı arasında maddenin belli bir oranda dağılması esasına dayanmaktadır. Bu iki sıvıdan genellikle birisi su, diğeri kloroform, petrol eteri, benzen, karbon veya tetraklorür gibi organik bir solventtir (Şekil 2.20.).

Polarite	Çözücü	Suyla karışılma
nonpolar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Sikloheksan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetraflüroren	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
polar	Asetik asit	Evet

Şekil 2.20. Bazı Çözücülerin Polaritesi (Aksoy ve Yavuz 2006)

Ekstraksiyonda çözünürlük, çözücü ve sıcaklığa göre değişmektedir. Solvent ve çözünen maddenin polaritesi çözünürlüğü etkilemede başlıca faktörlerdendir. Solventlerin polarizasyon dereceleri birbirinden farklı olup polar çözünen polar solventte apolar çözünen apolar solventte çözünmektedir (Çizelge 2.10.). Su birçok polar bileşiklerin çözünmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Waterlan

Çizelge 2.10. Genel Çözeltiler, Polarite Derecesi (Smart 2002)

Çözücü	Formülasyon	İyonik bileşikleri	Polarizasyon Derecesi
Su	H ₂ O	Evet	Yüksek
Ethonik Asit(Asetik Asit)	CH ₃ COOH	Evet	
Ethanol	CH ₃ OH	Evet	
Aseton	(CH ₃) ₂ C=O	Evet	Orta
Etil Asetat	CH ₃ COOC ₂ H ₅	Hayır	
Di etil eter	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Hayır	
Hidrokarbon	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Hayır	Düşük

Literatür çalışmaları incelendiğinde D-pinitol izole edilen araştırmalarda solvent olarak en iyi verimin etanol olduğu görülmüştür (Streeter 2001; Chul-Shin vd. 2003). Shin (2003) çalıştığı deneyde ise soya sütü peynir altı suyunu *Saccharomyces carlsbergensis* mayası ile fermente ederek oluşturmuştur. Sonuçta soya sütü peynir altı suyundaki D-pinitol miktarı %95 'lik etanol kullanıldığında 4 kat arttığı görülmüştür. Daha sonra elde edilen ekstrakt aktif kömür kolnundan geçirilip %20 lik etanolle işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen D-pinitol konsantrasyonu 20 kat artmıştır. Elde edilen bu ekstrakt tekrar %95'lik etanolle muamele edilerek 12 saat 5°C de bekletilerek çökelti elde edilmiştir. Bu çökeltinin D-pinitol saflığı ise %96,5 bulunmuştur. Streeter (2001) araştırmasında soya bitkisi yapraklarına farklı konsantrasyonlarda etanol çözeltisi hazırlayarak iyon değiştirici reçine kolondan geçirilmiş siklitollerin çoğu geri kazanılmıştır. Hazırlanan 630 g/L etanol kullanılan çözeltilerde D-pinitol %99, 700 g/L etanol kullanılan çözeltilerde D-pinitol %97 bulunmuştur.

2.6.1.2. İyon değiştirme tekniği

İyon değiştirmenin endüstriyel uygulamaları son derece yaygındır. İyon değiştirme tekniğinin yüksek maliyetli platin, altın gibi metallerin farmasötik türevlerinin işlenmesi ve saflaştırılmasından düşük maliyeti olan suyun saflaştırılmasına kadar kullanım alanları geniştir. Bu tekniğin en yaygın kullanıldığı alan demineralizasyon, yumuşatma, dealkolizasyon, gibi işlemler kullanılan su saflaştırılmasıdır (Larson ve Wiencek 1992).

Çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında atık su işleme de iyon değiştirme kullanılmaktadır (Larson ve Wiencek 1992). Bu teknikte kullanılan iyon değiştirici

materyaller ikiye ayrılmaktadır; sentetik organik reçineler ve tamamen inorganik reçineler.

Sentetik organik reçinelerin matriks yapılarında çapraz bağlı polimer sayesinde iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Bu matriks güçlü ve zayıf olmak üzere asit katyon ve baz anyon özelliklerini kazanmak için belli tepkimelerden geçmektedir. İnorganik iyon değiştiriciler doğal olarak bulunan mineraller ve çok değerlikli metallerin tuzlarını içeren polibazik asitlerde bulunmaktadır.

Başlıca iyon değişim uygulamaları şeker solüsyonlarında, şuruplarında ve şeker sularında izlenen yöntemler (Petit ve Pinilla 1995); şeker sularını yumuşatma ve mineralini gidermede evaporasyonda ön elementleri giderme, anyon değişim reçinesi kullanılarak rengini açma, sakkarozun glikoz ve fruktoza katalik inversiyonu (ters çevrilme), glikoz ve fruktoz ayırımında kullanılmaktadır.

Akbayrak (2009) çalışmasında sakaroz demineralizasyonunu zayıf katyonik iyon değiştirici kullanarak yapmıştır. Demineralizasyonu yapılan sakaroz kolon sisteminde hidroliz edilerek invert şeker elde edilmiştir. İnvert şeker eldesinde kuvvetli anyonik ve kuvvetli katyonik iyon değiştirici reçineleri katalizör olarak kullanılmıştır (Akbayrak 2009).

Tıbbi ve eczacılık uygulamalarında da iyon değiştirme tekniği kullanılmaktadır. Fermantasyon et suyundan antibiyotiklerin ayrılması ilginç bir uygulamadır (Chapman ve Tunstall 1987). Güçlü katyonik ve anyonik reçineler kullanılarak D-pinitol ekstraktlardan ayrıştırılabilmektedir. Camero ve Merino (2004) güçlü katyonik reçineler olan Na^+ ve Ca^{+2} formlarını kullandığında OH^- formda olan anyonik reçine kullanımına göre daha verimli D-pinitol elde edildiği görülmüştür. Katyonik reçine kullanımında %95 saflıkta D-pinitol elde edilirken anyonik reçine kullanımında %91 saflıkta D-pinitol elde edilmiştir. Anyonik reçine kullanımı alkali ortamda şekerlerin ayrıştığı belirtilerek geri dönüşümü olmayan adsorpsiyon gerçekleştiğini ve reçinelerin yenilenmesinde güçlükler yaşanarak bunun da reçinelerin ömürlerini kısalttığına ve maliyeti yükselttiğine dikkat çekmiştir.

İyon değiştirme tekniği kullanılarak D-pinitolün eldesi ve saflaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Keçiboynuzu ekstraktından iyon değiştirici reçine kullanılarak D-pinitol elde edilmiştir (Camero ve Merino 2004). Ostlund ve Sherman (1998) çalışmaları sonucu aldığı patentte soya fraksiyonlarında D-pinitol ve türevlerinin eldesi için OH^- formunda güçlü anyonik reçine kullanılarak iyon değiştirme tekniği kullanmışlardır.

Yüksek verim ve saflıktaki D- pinitolü elde etmek için mevcut buluş basamakları aşağıdaki gibi olmuştur:

a) Soya fraksiyonundan proteinin çıkarılması,

b) Proteini çıkarılan soya fraksiyonunun a) 'dan aktive edilmiş odun kömüründen geçirilmesi,

c) Bir önceki aşamada elde edilen soya maddesini iyon değiştirme reçineleri kullanılarak deiyonize etmek; önce katyon iyon değiştirici reçineden geçirilir,

d) Elde edilen ürünün bir hidroksi (OH) formu anyon değişim reçinesi ile temas ettirilmesiyle istenmeyen, inositol olmayan şekerlerin çıkarılması ve pinitolün geri kazanılmasıdır.

Saska ve Diack (1996) araştırmasında ise inositolleri ayırırken düşük konsantrasyonlu NaOH çözeltisi ile şartlandırılan güçlü baz anyonik iyon değiştirici Cl^- formu kullanılmıştır. Streeter (2001) soya fasulyesi yaprakları ile yaptığı çalışmada yapraklara iyon değiştirici teknik uygulanmadan önce kuru madde içeriğinin %26'lık bölümünün siklitoller ve şekerler olduğu iyon değiştirici kolon kullanıldıktan sonra şeker elde edilmeyip siklitol varlığının %93,5 olduğu rapor edilmiştir. Kullanılan iyon değiştirici reçineler güçlü katyonik H^+ formu ve güçlü anyonik OH^- formu olup siklitol miktarını artırmıştır.

2.6.1.3. Adsorpsiyon tekniği

Adsorpsiyon işlemi ayrıştırılmak istenen bileşiğin gözenekli bir katının (adsorbentin) yüzeyinde yoğunlaştırılmış hale getirilmesidir. Bu işlem bir sıvı ya da gazda bulunan bileşik olabilmektedir. Kimyasal bağlardan daha güçsüz olan adsorpsiyon çekim kuvvetleri sıcaklık ve basınçla ilişkilidir. Adsorbant sistemden ayrışırken sıcaklığın artırılması ve kısmi basıncın azaltılması gerekmektedir.

Endüstriyel alanda kullanılan adsorbentler 150-1500 μ aralığında değişen partikül büyüklüğüne ve 100 m^2/g 'dan büyük yüzey alanına sahip olmalıdır. Adsorbentler gözenekli olmalıdır, gözeneklerinin boyutu önemli olup homojen olması büyük moleküllerin adsorpsiyonu için önemli parametredir. Saflaştırma işleminde kullanılan adsorbentler; aktif karbon, silika jel ve alumina olup polarite derecesine, gözenekli yapısına, yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara, kompozisyonuna bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Kristal olmayan jel yapıda olan silika jel gözenekli, sentetik ve küresel topraklar şeklindedir.

Alumina ise kristal jel yapısına sahip olup zeolit tipi aluminosilikat bulunmaktadır. Tamamen homojen bir boyuta sahip olup gözenekli hacim oluşturma yeteneği bulunan tek adsorbent aluminosilikatlardır.

Aktif kömür saflaştırma işleminde en fazla kullanılan adsorbent olup boyutlu granüllere sahiptir. Odun veya kömürün pirolizi ile oluşmaktadır (Chapman ve Tunstall 1987; Smart 2002).

Oksijen ve hidrojen molekülleri ile kaplı yüzey alanları aktif karbon adsorbentleri için karakteristiktir. Yüzeyleri polar gruplardan oluşup yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddeler düşük moleküler ağırlığa sahip maddelere göre daha fazla adsorbe olmaktadır.

Adsoplanan maddenin polar ya da apolar olmasıyla da ilgili olup polar olmayan (toluen gibi) bileşiklerde aktif karbon yüzeyine güçlü bir şekilde tutunup tekrar kendini yenileyene kadar da yüzeyde kalmaktadır.

Aktif kömür uygulamalarında doz, süre ve sıcaklığın meyve suyu konsantrelerinde HMF miktarına, fenolik madde, briks, Ph, toplam invert şeker, viskozite, titre edilebilir asitlik ve farklı renk parametrelerine etki ettiği görülmüştür (Çoklar 2007).

Çoklar (2007) yaptığı çalışmada elma suyu konsantresinde HMF miktarında minimum azalmanın 0.5 g/l aktif kömür dozunda 30 °C de 5 dakika süre boyunca, fenolik madde miktarında minimum azalmanın 0.5 g/l aktif kömür dozunda 22°C de 5 dakika uygulandığında tespit edilmiştir. Ayrıca maksimum transmittans 3 g/l aktif kömür dozunda 50 °C de 15 dakika uygulanarak bulunduğu belirtilmiştir.

Eren vd. (2015) zeytin karasuyunda bulunan toksik bileşikleri çöktürmede aktif karbon tekniğini kullanmışlardır. Zeytin çekirdeği zeytinyağı üretimi sırasında çevreye atık olarak verilmektedir. Atık olarak verilen zeytin çekirdeği katalizör işlevi görmesi için aktif karbon haline getirilmiştir. Ayrıca çevre kirleticisi unsurların giderilmesi amaçlı aktif karbon uygulaması da yaygındır (Orbak 2009).

İyon değiştirici kolon kullanımından önce reçineye tutunabilecek diğer maddelerin ayrışması için aktif kömür ile muamele etmişlerdir (Ostlund ve Sherman 1998). Aktif kömürle muamele edilmesi, iyon değiştirici reçinelerin istenmeyen maddeleri ayırma hızını düşürmesini engellemektedir.

D-pinitol ve *chiro*-inositol geri kazanım çalışmalarında teknikler üzerine yapılan çalışmada maliyet açısından mikrobiyal fermentasyon, iyon değiştirici reçineye göre en ekonomik olanının aktif kömürle bileşikleri ayırma olduğu ortaya konmuştur (Shin vd 2003). Soya fasulyesi fraksiyonlarına aktif kömür dolgu kolon uygulayarak protein gibi büyük moleküllerin ortamdan ayrışıp yüksek verimlilikte D-pinitol elde edilebilmektedir (Shin vd 2003).

2.7. D-pinitol ‘ün Doğal Kaynaklardan İzolasyonu

Keçiboynuzu meyvesinden kromatografik yöntemle D-pinitol elde edilmesine birçok araştırma yapılmıştır (Chul-Shin vd. 2003; Camero ve Merino 2004). Soya fasulyesi üzerinden yapılan bir çalışmada kromatografik yöntem için farklı ön işlem her hammadde üzerine uygulanmıştır. Uygulanan ön işlemde sonra analize hazır hale gelen hammadde ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Fazda kalan D-pinitol C18 / iyon değiştirici reçinelerle saflaştırılmıştır. Şekil 2.21’de Kromatografik yöntemle D-pinitol eldesi aşamaları şema ile gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.21. Keçiboynuzundan kromatografik yöntem ile D-pinitol eldesi (Camero and Merino 2004)

HPLC yöntemi, kantitatif tayinlere uyarlanabilirliğinin kolay olması, duyarlılığın iyi olması ve sıcaklıkla kolayca bozulabilen bileşiklerin ayrılmasına uygun olması sebebiyle tercih edilmektedir. HPLC; kolon fırını, pompa, degazör, oto örnekleyici ünitelerinden oluşmaktadır. Kolon olarak; C18, NH₂, PAH kolonları bulunmaktadır. Ayrıca spektrofotometrik flurosans, SPD-M20A, RID-20A refraktif indeks absorbands dedektörleri mevcuttur.

Yüksel (2016) yaptığı çalışmada elde edilen ekstraktlarda, HPLC yöntemi kullanarak D-pinitol miktarını tespit etmiştir. Belirlenen koşullarda ekstrakttaki D-pinitol miktarı 2600-3371 ppm değerleri arasında, ekstraksiyon verimliliği ise 4.55-5.90 g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu arasında olduğu bulunmuştur.

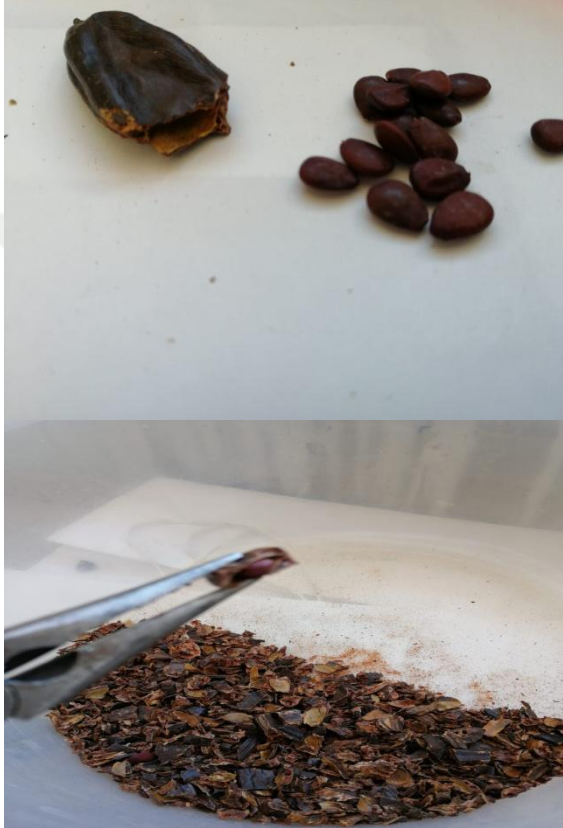
HPLC ile yapılan güncel analizler; meyve sularında HMF analizleri (Makawi vd. 2009), balda şeker analizi (glukoz, fruktoz, sukroz) (Sultanoğlu ve Yücel 2011), aflatoksin analizleri (Eksi 1998) (B1, B2, G1 ve G2), fenolik madde analizleri (Dayi vd. 2017), kuru yemişlerde (antep fıstığı, ceviz, badem, kayısı çekirdeği, ay çekirdeği, kabak çekirdeği vb.)



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada keçiboynuzu üretimi yapan yerel Hekimhan bitkisel sanayi ve ticaret anonim şirketinden temin edilen 3 farklı keçiboynuzu meyveleri kullanılmıştır. Temin edilen keçiboynuzu meyveleri, çekirdekleri çıkarıldıktan sonra küçük boyutlara parçalanarak kullanılmıştır (Şekil 3.1). Örnekler keçiboynuzu meyveleri analiz edilinceye kadar kapaklı plastik kutularda 5°C'nin altında muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Keçiboynuzu meyvesinin meyve eti ve çekirdeği

Tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm HPLC analizleri Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Shimadzu marka, LC 20A Serisi HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.). Kullanılan araç gereçler ve kimyasallar çizelge 3. 1. 'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan araç-gereç ve kimyasallar

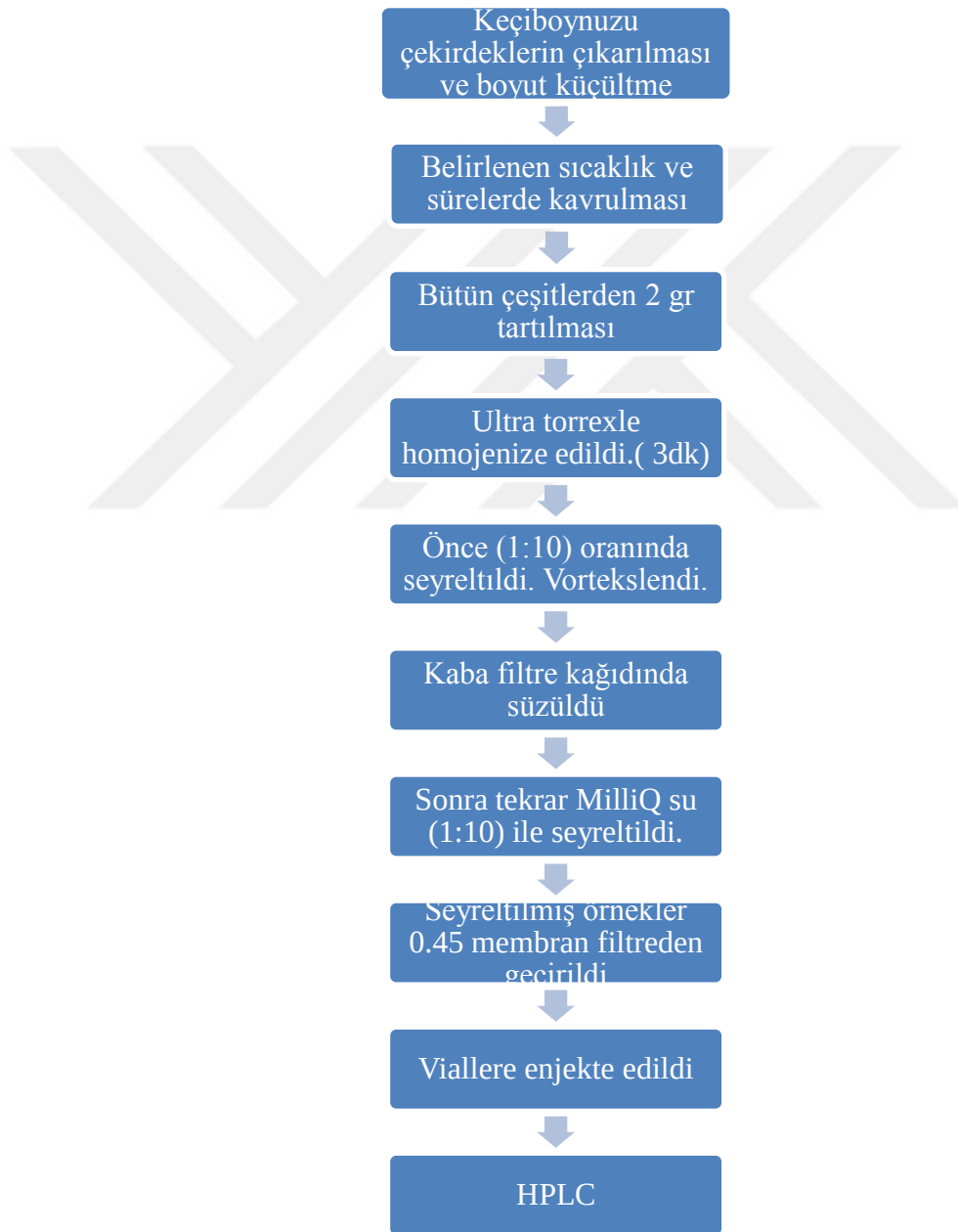
Kullanılan Araç-gereç-kimyasallar	Özellikleri
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi	Shimadzu, LC 20A Serisi
HPLC Kolon	Trasngenic Nucleogel 87P (300x7.8 mm ID, 20x4.0 mm
Ultra Turrax (Homojenizatör)	İKA T25
Kül fırını	Elekromag
Ev tipi konveksiyonel fırın	Siemens
Kırılma indeksi dedektörü	Shimadzu RID-10A
Membran filtreden 0.45 membrane	CHROMAFIL [®] PET-45/25; Macherey-Nagel, Düren, Germany
Ultra saf su	Millipore Milli-Q Advantage A10
D-Pinitol (%95)	Sigma Aldric
Etanol (% 99,9)	Merck

**Şekil 3.2.** Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Shimadzu marka, LC 20A Serisi HPLC cihazı

3.2. Metot

Tez çalışmamızda uygulanan tüm işlemlerin aynı koşullarda yapılmasına, kullanılan tüm cihazların kalibre edilmiş olmasına, kullanılan tüm kimyasalların analizin gerektirdiği saflıkta olmasına özen gösterilmiştir. Çalışmada uygulanan analizler aşağı kısımda ayrı başlıklar halinde sunulmuştur. Analizler iki paralel ve iki tekerrür olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Araştırmada keçiboynuzu meyvesinden D-pinitol içeriğinin HPLC yönteminde hesaplanabilir duruma getirilmesi için uygulanması planlanan temel işlem basamakları Şekil 3.3'te özetlenmiştir. Optimize edilen işlem parametreleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3. D-pinitol içeriğinin HPLC ile tayininde uygulanan temel işlem basamakları

3.2.1. Kimyasal analizler

3.2.1.1. Kül tayini ve kuru madde tayini

Öğütülen keçiboynuzu örnekleri büyük parçacıklar içermediği için kül tayini öncesi herhangi başka bir ön işlem uygulanmamıştır. Kül tayinine özel porselen krozeler iyice temizlenip kurutulduktan sonra 550°C 'lik kül fırınına koyulup 6 saat beklenilmiştir. 2 g örnek krozelere koyulduktan sonra, krozeler kül fırınına yerleştirilmiş ve örnek tamamen yanarak beyaz renk kül (Şekil 3.4.) elde edilene kadar yakma işlemi sürdürülmüştür (Cemeroğlu 2013). Sonra krozeler kül fırınından çıkarılıp desikatörde sabit tartıma gelinceye kadar soğutulduktan sonra tartımları yapılmış ve sonuçlar kuru madde üzerinden % olarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Kül} = [(M2-M1) / m] \times 100 \quad (3.1)$$

M2 = Yakmadan sonraki kroze+ kül ağırlığı

M1 = Sabit tartıma getirilen krozenin ağırlığı

m = Alınan örnek ağırlığı

Kurumaddede kül içeriği belirlenmesi için sonuç 100/KM faktörü ile çarpılır.



Şekil 3.4. Keçiboynuzu Kül Tayini

Kuru madde tayini Kuru madde analizleri TS 1280'e göre yapılmıştır (Anonim 4). Bu metoda göre 2 g öğütülmüş numune etüv (ThermoScientific Heraeus) içerisinde 105 °C'de 6 saat boyunca sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.

m1: Kurutulmuş boş kurutma kabı ve kapağın ağırlığı (g)

m2: İçerisinde deney örneği bulunan kurutma kabı ve kapağının kurutma işlemi öncesi ağırlığı (g)

m3: İçerisinde deney örneği, kurutma kabı ve kapağının kurutma işlemi sonrası ağırlığı (g)

$$\% \text{ Kuru Madde} = [(m3 - m1) / (m2 - m1)] \times 100 \quad (3.2.)$$

3.2.2. Keçiboynuzu meyvesinde D-pinitol yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile tespiti

3.2.2.1. Keçiboynuzu örneklerinde HPLC analizi için ön hazırlık aşaması

Kavurma işlemi etkisinin belirlenmesi amacıyla Sisam, yabani, etli olmak üzere 3 çeşit keçiboynuzu 100, 120, 150°C sıcaklıklarda 10, 20, 30 dakika sürelerde konveksiyonel fırında kavrulmuştur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Keçiboynuzların konveksiyonel fırında kavrulması

Kavrulan veya kavrulmamış keçiboynuzları hassas terazide sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu ve 2 gr tartıldı. Tartılan keçiboynuzu meyvesi örnekleri üzerine 18 ml ultra saf su (MilliQ) eklendi ve ultra turraxla (8.2/ min* 1000) 3 dakika boyunca homojenize hale getirildi (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Keçiboynuzu meyvesinin ultra turrax ile homojenize edilmesi

Homojenize hale getirilen karışım şekil 3.7.'de görüldüğü gibi kaba filtre kağıdından süzülerek ekstrakt elde edildi.



Şekil 3.7. Keçiboynuzu ekstraktının kaba filtreden geçirilmesi

Kaba filtreden geçirilen ekstraktlar ependorf tüplerine konulmuştur (Şekil 3.8.). Tekrar seyreltilmek üzere; 1ml örnek alınıp üzerine 9 ml ultra saf su (MilliQ) eklenmiştir. Daha sonra vorteksle karıştırılmıştır.



Şekil 3.8. Kaba filtreden geçirilen süzöntü

Seyreltilmiş örnekler 0,45 membran filtreden geçirilerek HPLC cihazında okunmak üzere viallere aktarıldı (Şekil 3.9).



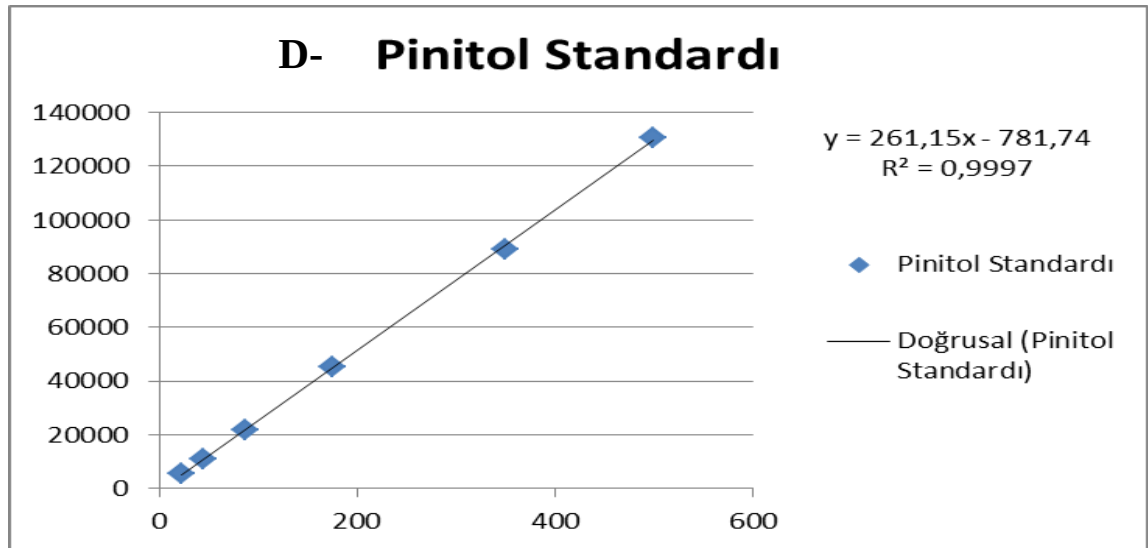
Şekil 3.9. Keçiboynuzu meyve ekstraktının D-pinitol tayini için HPLC’de okunabilir duruma getirilmesi

Keçiboynuzu meyvesinde D- Pinitol ‘ün HPLC yöntemi ile eş zamanlı olarak tespit edilmesi Karhan vd. (2010) ‘ne göre gerçekleştirilmiştir. Ön hazırlık aşaması sonunda viallere aktarılan ekstraktlarda Çizelge 3.2’de belirtilen koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. Ekstraktlarda bulunan D-pinitol miktarının kantitatif tayini için D-pinitol standardından hazırlanan kalibrasyon grafiği şekil 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.2. HPLC analiz koşulları

HPLC koşulları	Özellikler
Hareketli faz	Su (Milli – Q)
Hareketli faz akış hızı	0.6 ml/dk
HPLC Kolon	Trasngenic Nucleogel 87P (300x7.8 mm ID, 20x4.0 mm)
Enjeksiyon hacmi	20 µl
Kolon fırını sıcaklığı	85° C
Dedektör	Refraktif İndeks Dedektörü
Dedektör hücresi	60° C

D-pinitol alıkonma süresi 12,9 dakika olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu grafiğe göre D- pinitol değerleri hesaplanmıştır. Y değeri; HPLC cihazında’ batch’ kısmından okunan değer (alan), X değeri ise ölçülmek istenen konsantrasyon değeridir. Bu X değeri bulunduktan sonra seyreltme faktörü ile çarpılmıştır. Bulunan değer birimi ise mg/ kg’dır. Analizler sonucu elde edilen kromotogramlardan bazıları EK-1 ‘de verilmiştir.



Şekil 3.10. D-pinitol kalibrasyon grafiği

3.2.3. Deneysel dizayn

Literatür verileri dikkate alındığında, ekstraksiyon süresi, basınç ve sıcaklık gibi işlem parametrelerinin ekstrakte edilen D-pinitol miktarı ve ekstraksiyon verimliliği

açısından etkili olduğu belirlenmiştir (Öziyici 2014). Bu nedenle, bu tez çalışmasında kavurma sıcaklığı, kavurma süresi ve keçiboynuzu çeşidi bağımsız değişken, ekstrakt fazdaki D-pinitol miktarı ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. Çizelge 3.3’de çalışmaya ait bağımlı ve bağımsız değişkenler verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bağımlı ve bağımsız değişkenler

Bağımsız Değişkenler	Bağımlı Değişkenler
Keçiboynuzu çeşidi(Yabani, etli,Sisam)	D-pinitol miktarı (kuru maddede)
Kavurma sıcaklığı (100,120,150 °C)	Kül
Kavurma Süresi (10,20,30dakika)	Kuru madde

3.2.4. İstatiksel analizler

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak ifade edilmesinde deneysel verileri varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. %95 güvenlik seviyesinde normal dağılım gösterip göstermediğine bakılmıştır. Normal dağılım gösterdiğine dair histogramlar oluşturulmuştur (Osborne, 2010) Tesadüf parselleri faktöriyel deneme desenine göre planlanan ve iki tekerrürlü olarak yürütülen çalışmada her bir analiz aşamasında iki paralelli olarak veri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar varyans analizine, analiz sonucunda önemli bulunan ana varyasyon kaynakları ise Tukey ya da Tamhane çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Değerlendirmede SPSS istatistik programı (IBM.SPSS.Statistics25.0) kullanılmıştır.

D- Pinitol verilerin dağılışının kontrolü için 18. GraphPad.Prism.7.0.4 programından yararlanılmış. Normallik testi doğrulandıktan sonra kuru maddedeki D-pinitol miktarının üzerine kavurma sıcaklığı, kavurma sürenin ve keçiboynuzu çeşidinin etkisinin olup olmadığı tespiti için SPSS istatistik programı ile istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde homojenliklerine bakılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında 3 farklı (sisam, etli ve yabani) keçiyoynuzu çeşidine konveksiyonel fırında farklı sıcaklıklar (100, 120, 150 °C) ve farklı sürelerde (10, 20, 30dk) kavurma işlemi uygulanarak, kavurma işleminin farklı keçiyoynuzlarının D-pinitole içeriği üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, kavurma işlemi uygulanan keçiyoynuzu çeşitlerinin yüzde kül ve kuru madde içerikleri tespit edilmiştir. Kavurma işlemi sonucunda meydana gelen nem kaybı ile meydana gelebilecek değişim dikkate alınarak D- pinitol değeri mg/kg kuru madde olarak verilmiştir.

4.1. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan sisam, yabani ve etli keçiyoynuzu çeşitlerinin kül ve kuru madde değerleri

Kavrulmamış örneklerdeki kül değerleri; %3,30 ile %3,97, 100°C ‘deki kavrulan örneklerin kül değerleri; %3,01 ile %3,24; 120°C ‘deki kavrulan örneklerin kül değerleri; %3,20 ile %3,32; 150°C ‘deki kavrulan örneklerin kül değerleri; %3,12 ile %3,79 arasındadır. Farklı kavurma parametreleri uygulanarak elde edilen tüm ürünlere ait % kül değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kavurma İşlemi Uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiyoynuzu Çeşitlerine Ait Kül Değerleri

°C Sıcaklık () Süre (dk)		N	% Kül		
			Keçiyoynuzu Çeşitleri		
			Sisam	Etli	Yabani
Kontrol (kavrulmamış)		2	3,53 ± 0,12	3,99 ± 0,03	3,30 ± 0,00
100	10	2	2,99 ± 0,02	3,12 ± 0,14	3,03 ± 0,04
	20	2	1,99 ± 0,00	3,25 ± 0,02	3,10 ± 0,03
	30	2	3,03 ± 0,01	3,22 ± 0,02	3,20 ± 0,02
120	10	2	3,06 ± 0,00	3,53 ± 0,00	3,22 ± 0,03
	20	2	3,80 ± 0,02	3,76 ± 0,00	3,28 ± 0,00
	30	2	3,79 ± 0,63	3,50 ± 0,04	3,31 ± 0,00
150	10	2	3,24 ± 0,00	3,08 ± 0,09	3,13 ± 0,01
	20	2	3,26 ± 0,14	3,05 ± 0,00	3,17 ± 0,02
	30	2	3,32 ± 0,02	3,15 ± 0,00	3,74 ± 0,06
Toplam	-	20	3,30 ± 0,30	3,36 ± 0,31	3,25 ± 0,19

Kavrulmamış örneklerdeki kuru madde değerleri ise; %92,15 ile %94,69; 100°C ‘deki kavrulan örneklerin kuru madde değerleri; %93,16 ile %96,32; 120°C ‘deki kavrulan örneklerin kuru madde değerleri; %96,65 ile %98,79, 150°C ‘deki kavrulan örneklerin kuru madde değerleri ise; %98,72 ile %99,52 arasındadır. Farklı kavurma parametreleri uygulanarak elde edilen tüm ürünlere ait % kuru madde değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu çeşitlerine ait kuru madde değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	N	% Kurumadde		
			Keçiboynuzu Çeşitleri		
			Sisam	Etli	Yabani
Kontrol (kavrulmamış)		2	93,07 ± 1,3	95,22 ± 0,14	94,64 ± 0,07
100	10	2	92,83 ± 0,91	93,11 ± 0,07	94,93 ± 0,07
	20	2	92,82 ± 0,52	98,19 ± 0,85	96,02 ± 0,02
	30	2	93,11 ± 0,62	94,18 ± 0,65	96,31 ± 0,00
120	10	2	96,09 ± 0,33	95,13 ± 0,35	96,67 ± 0,02
	20	2	96,47 ± 1,44	96,35 ± 0,14	97,65 ± 0,00
	30	2	97,04 ± 2,10	98,19 ± 0,85	98,66 ± 0,18
150	10	2	96,54 ± 0,42	98,92 ± 0,36	98,72 ± 0,00
	20	2	97,62 ± 0,49	99,16 ± 0,35	98,99 ± 0,63
	30	2	99,51 ± 0,17	99,59 ± 0,07	99,51 ± 0,00
Toplam	-	20	95,51 ± 2,43	96,34 ± 2,39	97,21 ± 1,69

Çizelgeler incelendiğinde yabani keçiboynuzu çeşidinin kuru madde analiz sonuçlarında diğer çeşitlere nispeten değerleri daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Külde ise sisam keçiboynuzu çeşidinde kül miktarı diğer çeşitlere göre fazla çıkmıştır. Analiz sonuçlarında kül ve kuru madde değerleri ise keçiboynuzu üzerinde yapılan diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Karkacier ve Artık 1995; Yüksel 2016). Keçiboynuzundaki minerallerin incelendiği araştırmada toplam kül miktarı verileri ile çalışmamızdaki analiz sonuçları birbirine uyumlu çıkmıştır (Öziyici vd. 2014).

4.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulamasının sisam, yabani ve etli keçiboynuzu çeşitleri D- pinitol değerleri üzerine etkisi

Kavrulmamış keçiboynuzları ile farklı sıcaklık ve sürelerde kavruan keçiboynuzlarının D-pinitol değerleri ortalamaları ve standart sapmaları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Öncelikle elde edilen verilerin normal dağılım gösterip göstermediği "D'Agostino & Pearson normality" testi kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen verilerin normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir, ilgili çizelgeler EK-2'de verilmiştir (Çizelge 7.1).

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemi uygulanan Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu çeşitlerine ait D- Pinitol Miktarı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	N	D-Pinitol Değeri (mg/kg kuru madde)		
			Keçiboynuzu Çeşitleri		
			Sisam	Etli	Yabani
Kontrol (kavrulmamış)		2	65392 ± 3774	59209 ± 1127	69437 ± 5795
100	10	2	54474 ± 3656	55368 ± 303	69843 ± 1731
	20	2	63710 ± 6434	56764 ± 1167	71175 ± 1634
	30	2	67273 ± 3189	56989 ± 325	72865 ± 3934
	-	6	61816 ± 6920	56374 ± 963	71294 ± 2462
Kontrol (kavrulmamış)		2	65392 ± 3774	59209,02 ± 1127	69437 ± 5795
120	10	2	52080 ± 1329	52683 ± 6365	53065 ± 3264
	20	2	52319 ± 2715	56333 ± 364	59543 ± 426
	30	2	53901 ± 2113	59397 ± 1381	60308 ± 2186
	-	6	52767 ± 1872	56138 ± 4189	57639 ± 3973
Kontrol (kavrulmamış)		2	65392 ± 3774	59209,02 ± 1127	69437 ± 5795
150	10	2	52158 ± 309	48131 ± 1072	55262 ± 2788
	20	2	52474 ± 1414	48155 ± 976	59186 ± 1397
	30	2	51748 ± 2726	48910 ± 5342	59435 ± 9238
	-	6	52127 ± 1418	48399 ± 2507	57961 ± 4837
Toplam	-	20	56553 ± 6519	54194 ± 4746	63012 ± 7540

Normal dağılım gösterdiği belirlenen verilere One-way-ANOVA testi uygulanarak farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan ve kavrulmayan 3 tür keçiboynuzunun D- pinitol değerleri ortalamaları arasında önemli ($p>0,05$) bir fark olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan istatistiki değerlendirmeler sonucunda keçiboynuzu çeşitleri D- pinitol değerleri incelendiğinde örnekler arasındaki farkın önemli olduğu ($p<0,01$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Belirtilen istatistiksel değerlendirmelerde SPSS istatistik programı (IBM.SPSS.Statistics 25.0) kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları

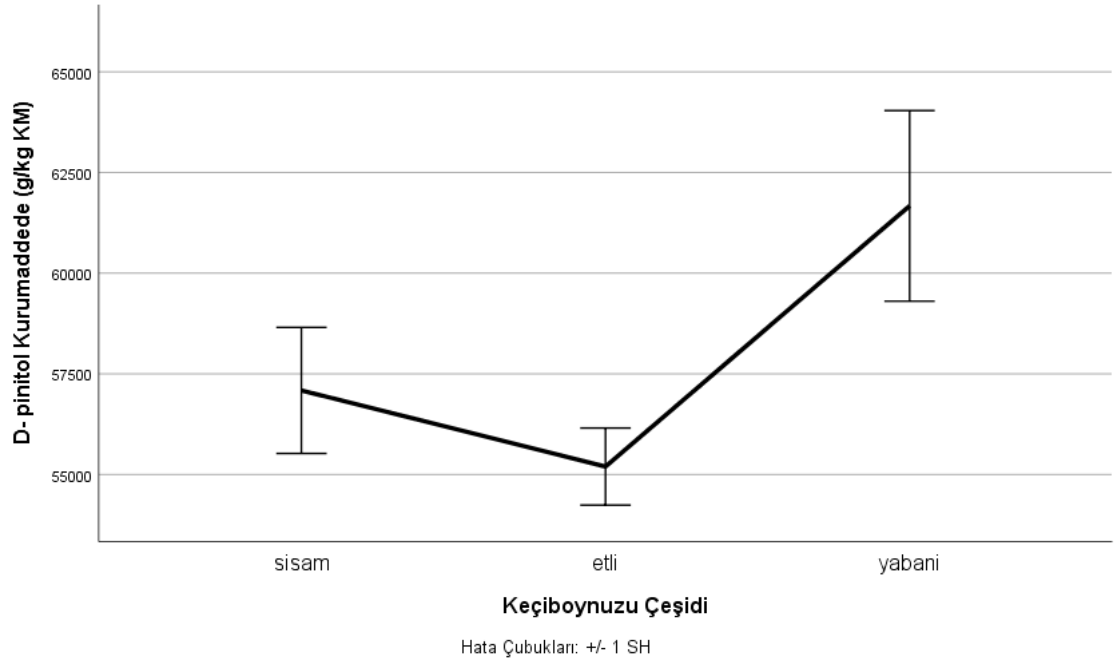
Parametre	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Önem düzeyi
Keçiboynuzu çeşidi	Gruplar arası	833600013,6	2	416800006,8	10,258	,000
	Grup içi	2315953168	57	40630757,33		
	Toplam	3149553181	59			

Elde edilen sonuçlar varyans homojenlik testi ile değerlendirildiğinde homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiş (Çizelge 7.2) ve bu nedenle istatistiksel olarak homojen varyans dağılımına sahip ve aynı örnek sayısına sahip gruplardan oluşan verilerin değerlendirilmesi için uygun olduğu belirtilen Tukey Çoklu Karşılaştırma testi uygulanmıştır (Kayri 2009) (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri ortalamalarına ait Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Keçiboynuzu Çeşidi	Örnek Sayısı (N)	D-Pinitol Değeri (mg/kg kuru madde)
Etli	20	54194,37 a
Sisam	20	56553,46 a
Yabani	20	63012,37 b

*Farklı harfle işaretlemiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($p<0,05$).



Şekil 4.1. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait grafik

Şekil 4.1.'de keçiboynuzları çeşitleri arasında D- pinitol değeri en yüksek olan yabani keçiboynuzu çeşidi olduğu devamında sırasıyla sisam ve etli keçiboynuzu çeşidi D- pinitol değerlerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Keçiboynuzu çeşitlerine ait D- pinitol değerlerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu yabani keçiboynuzu ile sisam ve etli keçiboynuzu çeşitleri arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmaktadır ($p < 0,05$). Ancak sisam ve etli keçiboynuzu çeşitleri arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmamaktadır ($p > 0,05$) (bkz. Çizelge 4.5.). Güncel literatür incelendiğinde keçiboynuzu çeşitlerine ait D- pinitol değerlerinin uyumlu bulunmuştur (Tetik vd. 2011; Turhan 2014; Yüksel 2016).

Farklı sıcaklıklar kullanılarak kavrulan ve kavrulmayan keçiboynuzlarının D- pinitol değerleri ortalamaları arasında önemli bir fark olup olmadığı One-way-ANOVA testi uygulanarak belirlenmiştir. Yapılan istatistiki değerlendirmeler sonucunda keçiboynuzu çeşitleri D- pinitol değerleri incelendiğinde kavurma sıcaklığı arasındaki farkın önemli olduğu ($p < 0,05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.5. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları

Parametre	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Önem düzeyi
Kavurma sıcaklığı	Gruplar arası	1339559656	3	446519885,3	13,815	,000
	Grup içi	1808993525	56	32321312,95		
	Toplam	3149553181	59			

Elde edilen sonuçlar varyans homojenlik testi ile değerlendirildiğinde homojen bir dağılım göstermediği ($p < 0,05$) belirlenmiştir (Çizelge 7.1) ve bu nedenle istatistiksel olarak homojen varyans dağılımına sahip olmayan ve aynı örnek sayısına sahip gruplardan oluşan verilerin değerlendirilmesi için uygun olduğu belirtilen Tamhane Çoklu Karşılaştırma testi uygulanmıştır (Kayri 2009), (Çizelge 4.6 ve Çizelge 7.2).

Çizelge 4.6. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D- Pinitol değerleri ortalamalarına ait Tamhane çoklu karşılaştırma testi sonuçları

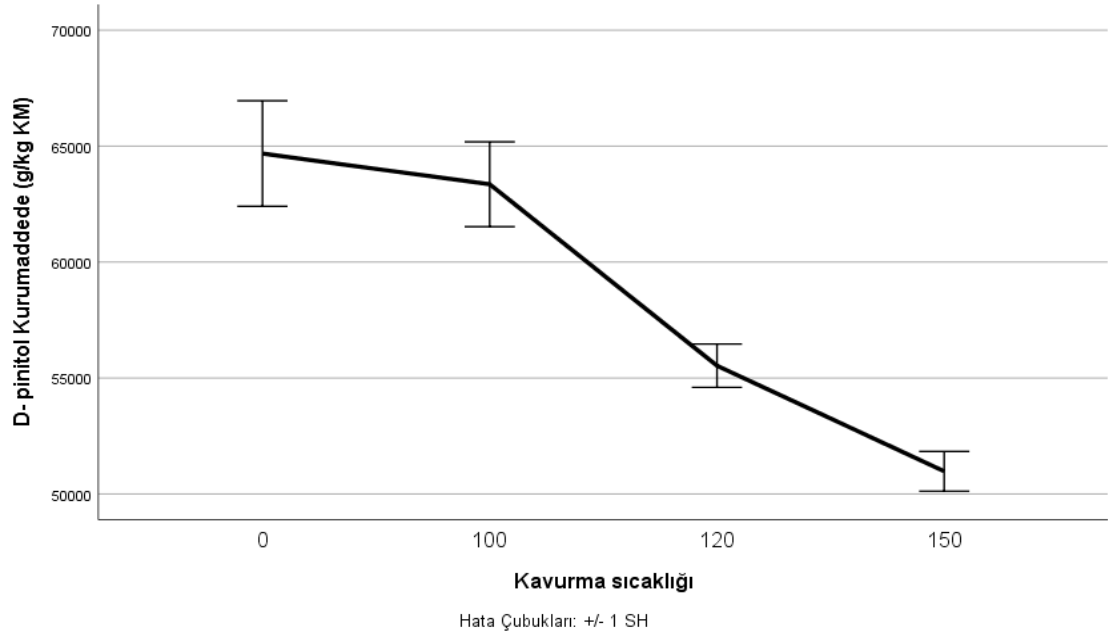
	Kavurma Sıcaklığı	Kavurma Sıcaklığı	Ortalama Fark	Standart Hata	Önem değeri	95% güven aralığı	
						Üst Sınır	Alt Sınır
Tamhane	Kavrulmamış	100	1517,04	2882,33	0,996	-7591,73	10625,80
		120	9164,87*	2453,88	0,046	147,13	18182,60
		150	11850,72*	2569,86	0,01	2935,30	20766,13
	100	Kavrulmamış	-1517,04	2882,33	0,996	-10625,80	7591,73
		120	7647,83*	1994,68	0,004	1961,81	13333,85
		150	10333,68*	2135,74	0	4317,09	16350,27
	120	Kavrulmamış	-9164,87*	2453,88	0,046	-18182,60	-147,13
		100	-7647,83*	1994,68	0,004	-13333,85	-1961,81
		150	2685,85	1508,35	0,411	-1544,01	6915,71
	150	Kavrulmamış	-11850,72*	2569,86	0,01	-20766,13	-2935,30
		100	-10333,68*	2135,74	0	-16350,27	-4317,09
		120	-2685,85	1508,35	0,411	-6915,71	1544,01

* Ortalamalar arasındaki fark önemlidir ($p < 0,05$)

Tamhane testi sonucu elde edilen veriler (Çizelge 4.6.) incelendiğinde Kontrol grubu ve 100 °C arasında, ayrıca 120 ve 150 °C arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı ($p > 0,05$). Ancak bu gruplar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunduğu gözlenmektedir ($p > 0,05$). Bu gruplara ait ortalama D- pinitol değerleri (mg/kg kuru madde) Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Kavurma İşleminde Farklı Sıcaklıklarda Kavurma İşlemi Uygulanan Keçiboynuzlarına Ait Ortalama D- Pinitol Değerleri

Kavurma Sıcaklığı	Örnek Sayısı (N)	D-Pinitol Değeri (mg/kg kuru madde)
Kontrol	6	64679,8517a
100	18	63162,8161a
120	18	55514,9856b
150	18	52829,1356b



Şekil 4.2. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etlı Keçiboynuzu Çeşitleri D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait grafik

Sonuçlar ve Şekil 4.2 incelendiğinde 100 °C de kavurma işlemi uygulanan keçiboynuzlarındaki kaybın önemli olmadığı, ancak sıcaklık yükseldikçe D- pinitol kaybının istatistiksel olarak önemli düzeyde arttığı ancak 120 °C sonrası meydana gelen kaybın önemli olmadığı gözlenmektedir.

Farklı sıcaklıklar kullanılarak kavrulan ve kavrulmayan keçiboynuzunun D- pinitol değerleri ortalamaları arasında önemli bir fark olup olmadığı One-way-ANOVA testi uygulanarak farklı sıcaklıklar kullanılarak kavrulan 3 tür keçiboynuzunun D- pinitol değerleri ortalamaları arasında önemli bir fark olup olmadığı belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucunda keçiboynuzu çeşitleri D- pinitol değerleri incelendiğinde kavurma süreleri arasındaki farkın önemli olmadığı ($p>0,05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.8.).

Çizelge 4.8. Kavurma işlemi süresinin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D-Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans analizi sonuçları

Parametre	Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Önem düzeyi
Kavurma süresi	Gruplar arası	471890172,3	3	157296724,1	3,290	0,27
	Grup içi	2677663009	56	47815410,87		
	Toplam	3149553181	59			

Yapılan çalışmada farklı sürelerde kavurma işlemi uygulanması sonrası keçiboynuzlarının D- pinitol değeri ortalamalarının 54.785-58.802 g/kg KM aralığında değiştiği gözlemlenmekte ancak istatistiksel olarak önem arz etmemektedir.

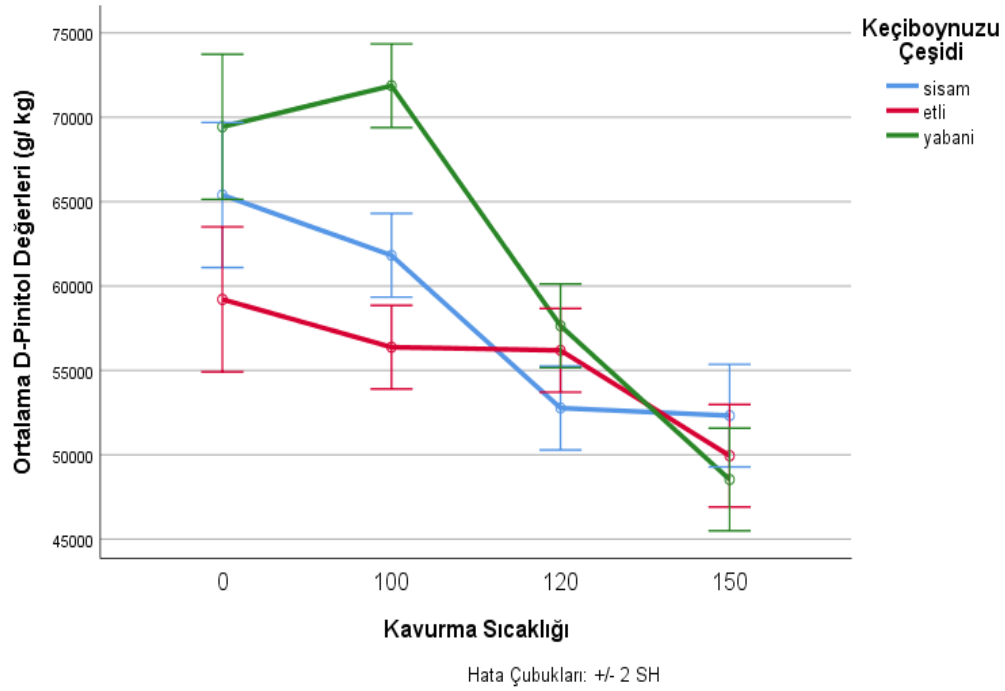
4.3. Keçiboynuzu Çeşiti x Kavurma Sıcaklığı İnteraksiyonu Grafiği ve Tartışma

Keçiboynuzu çeşitlerine kavurma işlemi uygulanması sırasında etkileşim ilişkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle kavrulmuş keçiboynuzu çeşitlerine ait D- pinitol (g /kg KM) değerlerinin normal dağılım gösterip göstermediği “D'Agostino & Pearson normality” testi kullanılarak değerlendirilmiş ve elde edilen verilerin normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir ($p > 0,05$), ilgili çizelgeler eklerde verilmiştir (Çizelge 7.4).

Normal dağılım gösterdiği belirlenen verilere çoklu varyans analizi testi uygulanıp farklı sıcaklıklar kullanılarak kavrulan 3 tür keçiboynuzunun D- pinitol değerleri ortalamaları arasında önemli bir fark olup olmadığı belirlenmiştir. Yapılan istatistiki değerlendirmeler sonucunda etkileşim ilişkileri incelendiğinde keçiboynuzu çeşidi x sıcaklık etkileşimin önemli olduğu ($p < 0,05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Ancak keçiboynuzu çeşidi x süre dakika ve keçiboynuzu çeşidi x sıcaklık x süre etkileşimlerinin önemli ($p > 0,05$) olmadığı belirlenmiştir. Belirtilen istatistiksel değerlendirmelerde SPSS istatistik programı (IBM.SPSS.Statistics 25.0) kullanılmıştır.

Çizelge 4.9. Kavurma işleminde çeşit, sıcaklık, süre değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitleri D-pinitol Değerleri Üzerine Etkisine Ait Çoklu Varyans Analizi Sonuçları

Parametre	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem Düzeyi
Düzeltilen Model	2394966548,75 ^a	26	92114098,03	8,44	,000
Bölme	176487777092,09	1	176487777092,09	16169,79	,000
Keçiboynuzu Çeşidi	744078296,39	2	372039148,19	34,09	,000
Sıcaklık	1034928337,52	2	517464168,76	47,41	,000
Süre (dakika)	167258853,94	2	83629426,97	7,66	,002
Keçiboynuzu Çeşidi x Sıcaklık	293464474,37	4	73366118,59	6,72	,001
Keçiboynuzu Çeşidi x Süre dakika	9609285,56	4	2402321,39	,22	,925
Sıcaklık x süre_dakika	33173165,07	4	8293291,26	,76	,561
Keçiboynuzu_çeşidi x Sıcaklık x süre_dakika	112454135,90	8	14056766,99	1,29	,291
Hata	294695812,61	27	10914659,73		
Toplam	179177439453,45	54			
Toplam Hata	2689662361,36	53			



Şekil 4.3. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D-pinitol Değerleri Üzerine Kavurma İşlemi Sıcaklığının Etkisine Ait Grafik

Sonuçlar ve Şekil 4.3 incelendiğinde 100 °C’ de kavurma işlemi kullanıldığında Yabani keçiboynuzu çeşidinde sıcaklık artışının D-pinitol miktarına etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak Sisam ve Etli çeşitlerinde sıcaklık artışının D-pinitol miktarında azalmaya neden olduğu görülmüştür. 100 °C’ den 120 °C’ ye sıcaklık artışının Etli keçiboynuzu çeşidi D-pinitol miktarında etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Fakat Sisam ve Yabani çeşitlerinde sıcaklık artışının, D-pinitol miktarında yüksek oranda azalmaya neden olduğu görülmüştür.

120 °C’ den 150 °C’ ye sıcaklık artışının ise Yabani ve Sisam çeşitlerinde D-pinitol miktarına etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak Etli çeşidinde sıcaklık artışının D-pinitol miktarında yüksek oranda azalmaya neden olmaktadır. D-pinitolün ekstraksiyonu için optimize koşullar incelenmiştir; sıcaklık parametresinde değerler 40°C - 100°C ‘deyi geçmemiştir. Ve en verimli D-pinitol değeri 80°C ‘de bulunmuştur (Turhan 2014).

D-pinitol değerleri üzerine keçiboynuzu çeşitleri ile sıcaklık etkileşimi şekil 4.6. daki gibidir. Sıcaklık arttıkça 0°C ile 150 °C arasındaki toplam D-pinitol değerleri üç farklı keçiboynuzu çeşidi için de azalmıştır. 0°C ile 100 °C arasındaki değişime bakıldığında sisam ve etli keçiboyunundaki D-pinitol değerindeki düşüş gözlenmiştir, yabani çeşidindeki D-pinitol değeri ise azda olsa artmıştır. 100°C ile 150°C arasındaki D-pinitol değişimi ise farklı üç çeşitte de azalmıştır. Bu düşüş oranı sisam ve yabani keçiboynuzu çeşidinde aynı olmakla birlikte etli keçiboynuzu çeşidindeki düşüş oranı diğer çeşitlere nispeten daha azdır.

5. SONUÇLAR

Biyoaktif bir bileşen olan D-pinitol, insan diyetinin bir birleşenidir. Fonksiyonel gıdaların öneminin artmasıyla birçok hastalığın tedavisinde kullanılabileceği belirtilen D-pinitol, insülin mekanizmasıyla ilişkilendirilip gıda takviyesi olarak kullanımı giderek artmaktadır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, 3 farklı (sisam, etli ve yabani) keçiboynuzu meyvesi çeşidini konveksiyonel yöntem kullanılarak kavrulmuştur. Kavrurma işlemi farklı sıcaklık (100, 120, 150 °C) ve sürelerde (10,20,30dk) uygulanarak, farklı keçiboynuzları D-pinitol içeriği üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca, kavrulan bu üç farklı keçiboynuzu çeşidinde kuru madde ve kül % oranları belirlenmiştir. Çalışmada uygulanan analizler iki paralel ve iki tekerrür olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. D-pinitol değerlerinin konsantrasyonları (ppm) güncel literatürle benzer bulunmuştur. Ayrıca, kavrurma işlemi uygulanan keçiboynuzu çeşitlerinin yüzde kül ve kuru madde değerleri belirlenmiştir. Kavrurma işlemi sonucunda meydana gelen nem kaybı nedeniyle meydana gelebilecek değişim dikkate alınarak D-pinitol değeri mg/kg kuru madde olarak verilmiştir.

Kavrulan keçiboynuzlarında kül değerinin %1,99- %3,80; kuru madde değerinin ise %92,82-%99,59 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda farklı şekillerde muamele edilen keçiboynuzlarına ait D-pinitol değerinin 44974-72860 g/ kg aralığında; yüzdelik olarak %4,41-%7,28 aralığında olduğu belirlenmiştir, değerleri kuru ağırlık cinsinden (g/kg) hesaplanarak istatistik oluşturulmuştur. D-pinitol kuru ağırlık(g/kg) sonuçları ise 44,97-72,86 arasında bulunmuştur. Keçiboynuzu çeşitlerinin D-pinitol içerikleri incelendiğinde, kuru maddedeki D- pinitol değeri en yüksek olan ($p<0,05$) çeşit yabani keçiboynuzu iken, etli ve sisam keçiboynuzu çeşitleri arasında önemli bir fark olmadığı gözlenmiştir ($p>0,05$). En düşük D- pinitol miktarına sahip olan etli çeşidinde sıcaklık artışıyla D- pinitol değerinin diğer keçiboynuzu çeşitlerine nispeten daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. Fakat Etli çeşidinde 120 °C ‘ye kadarki gerçekleşen azalma çok az olmasına rağmen sıcaklık 150°C ‘ye çıktığında D-pinitol değerindeki azalmanın arttığı gözlemlenmektedir. Verilere göre etli çeşidindeki D-pinitolün sıcaklığa daha dayanıklı olduğu belirtilebilir. Ayrıca kavrurma süresinin D-pinitol içeriği üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir ($p>0,05$).

Bu sonuçlara göre endüstriyel alanlarda kullanılan keçiboynuzu ürünlerindeki D-pinitol içeriği sıcaklık artışıyla azaldığı göz önüne alınarak, keçiboynuzu pekmezi üretim prosesinde D-pinitol kaybından kaçınmak için yüksek sıcaklıklara çıkılmaması tercih edilmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Agrawal, P. and Rabinowitz, I. 1997. Method of purifying cyclitols. US Patent No. 5,626,847.
- Akbayrak, A. 2009. Sakaroz hidrolizi ile invert şeker üretiminde iyon değiştirici reçinelerin katalizör olarak kullanılması. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya s. 140.
- Aktaş, H. and Kılıç, P. 2013. Sebze soya filizi yetiştiriciliğinde (glycine max l.) tuz uygulamalarının tohum çimlenmesi ve filiz kalitesi üzerine etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 23(3): 236-241.
- Aksoy, A. and Yavuz, O. 2006. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu. *Samsun FÜ Sağlık Bil Derg*, 20(3): 259-269.
- Albiach, R., Canet, R., Pomares, F. and Ingelmo, F. 2001. Organic matter components, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludges during ten years. *Bioresource Technology*, 77(2): 109-114.
- Anderson, A.B. 1953. Pinitol from sugar pine stump wood. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45(3): 593-596.
- Anonim 1. <https://www.drdatastats.com/2018-yili-turkiyede-iller-bazinda-keciboynuzu-uretimi-ton/> [Son erişim tarihi: 17.11.2019].
- Anonim 2. <https://www.medicalpark.com.tr/polikistik-over-sendromu-nedir/hg-1955> [Son erişim tarihi: 19.11.2019].
- Anonim 3. Ulusal Gıda Kompozisyonu Veri Tabanı, 'Keçiboynuzu', <http://www.turkomp.gov.tr/food-376> [Son erişim tarihi: 25.11.2019].
- Anonim 4. <http://www.tse.org.tr> (Türk Standartları Enstitüsü). [Son erişim tarihi: 19.11.2019].
- Anonymous 1. <http://www.factfish.com/statistic/carobs%2C%20production%20quantity> [Son erişim tarihi: 17.11.2019].
- Atalay, A.İ. and Kamalak, A. 2018. Keçiboynuzu kırığının çayır otu silajının in vitro ve in situ parçalanmasına etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8(4): 361-367.
- Avallone, R., Plessi, M., Baraldi, M. and Monzani, A. 1997. Determination of chemical composition of carob (ceratonia siliqua): Protein, fat, carbohydrates, and tannins. *J Food Compos Anal*, 10(2): 166-172.
- Bates, S.H., Jones, R.B. and Bailey, C.J. 2000. Insulin-like effect of pinitol. *British journal of pharmacology*, 130(8): 1944-1948.
- Battle, I. and Tous, J. 1997. Carob tree. *Ceratonia siliqua* L. 17. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant GeneticResources Institute, Rome, Italy, 91 p.
- Baumgartner, S., Genner-Ritzmann, R., Haas, J., Amado, R. and Neukom, H. 1986. Isolation and identification of cyclitols in carob pods (ceratonia siliqua l.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 34(5): 827-829.

- Biner, B., Gübbük, H., Karhan, M., Aksu, M. and Pekmezci, M. 2007. Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in turkey. *Food Chemistry*, 100(4): 1453-1455.
- Bohnert, H.J., Nelson, D.E. and Jensen, R.G. 1995. Adaptations to environmental stresses. *The plant cell*, 7(7): 1099.
- Brand, E. 1984. Carob. *Nutrition and Food science*, 91(6): 22-24.
- Bulut, S., Elibol, M. and Ozer, D. 2004. Effect of different carbon sources on l (+)-lactic acid production by *Rhizopus oryzae*. *Biochemical Engineering Journal*, 21(1): 33-37.
- Carvalho, F., Moniz, P., Duarte, L.C., Esteves, M.P. and GYrio, F.M. 2011. Mannitol production by lactic acid bacteria grown in supplemented carob syrup. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 38(1): 221-227.
- Cemeroğlu, B.S. 2013. Gıda analizleri. Bizim Grup Basımevi, Ankara, 480 s.
- Camero, B.M. and Merino, C.S. 2004. Method of obtaining pinitol from carob extracts. US Patent No. 6,699,511 B2.
- Chapman, R. and Tunstall, J. 1987. The calcium paradox of the heart. *Progress in biophysics and molecular biology*, 50(2): 67-96.
- Chiera, J.M., Streeter, J.G. and Finer, J.J. 2006. Ononitol and pinitol production in transgenic soybean containing the inositol methyl transferase gene from *Mesembryanthemum crystallinum*. *Plant Science*, 171(6): 647-654.
- Chul-Shin, Y., Jeon, Y. and Kim, J. 2003. Method of recovering pinitol or chiro inositol in high yield from soy fractions. *US Patent*, (0186401): A1.
- Coviello, T., Alhaique, F., Dorigo, A., Matricardi, P. and Grassi, M. 2007. Two galactomannans and scleroglucan as matrices for drug delivery: Preparation and release studies. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 66(2): 200-209.
- Craig, W.J. and Nguyen, T.T. 1984. Caffeine and theobromine levels in cocoa and carob products. *Journal of Food Science*, 49(1): 302-303.
- Custódio, L., Patarra, J., Alberício, F., Neng, N.R., Nogueira, J.M.F. and Romano, A. 2015. Phenolic composition, antioxidant potential and in vitro inhibitory activity of leaves and acorns of *Quercus suber* on key enzymes relevant for hyperglycemia and Alzheimer's disease. *Industrial Crops and Products*, 64: 45-51.
- Çoklar, H. 2007. The effect of activated carbon application on hydroxymethylfurfural (HMF) and total phenolic matter level in commercial apple juice concentrate. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Konya, 51 s.
- Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathélet, B. and Paquot, M. 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22(5): 807-818.

- Davies, W., Orphanos, P. and Papaconstantinou, J. 1971. Chemical composition of developing carob pods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 22(2): 83-86.
- Dayi, B., Akdoğan, H.A. and Akdoğan, A. 2017. Nar sosunda kromatografik yöntemle bazı polisiklik aromatik hidrokarbonların analizi. *Akademik Gıda*, 15(3): 269-273.
- De Neve, S. and Hofman, G. 2000. Influence of soil compaction on carbon and nitrogen mineralization of soil organic matter and crop residues. *Biology and fertility of soils*, 30(5-6): 544-549.
- Demirtaş, Ö. 2007. Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) çekirdeklerinden gam üretim yollarının araştırılması. *Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Çukurova University Institute of Natural And Applied Sciences*: 48.
- Diaz, C.S. 1997. Syrup of natural carob sugars and a process for its production. U.S. Patent No. 5,624,500.
- Dittrich, P. and Brandl, A. 1987. Revision of the pathway of D-pinitol formation in leguminosae. *Phytochemistry*, 26(7): 1925-1926.
- Do, Q. and Koo, Y.-M. 2007. Isolation and physiological activities of pinitol in *lespedeza cuneata*. Master's Thesis, Korea, s. 78.
- Erbaş, M. 2006. Yeni bir gıda grubu olarak fonksiyonel gıdalar. *Türkiye*, 9: 24-26.
- Ercan, Y., Irfan, T. and Mustafa, K. 2013. Optimization of ethanol production from carob pod extract using immobilized *saccharomyces cerevisiae* cells in a stirred tank bioreactor. *Bioresource technology*, 135: 365-371.
- Erdoğan, K., Akpınar, Ö. and Taşlıçiftlik, T. 2008. Oligosakkaritlerin saflaştırılmasında kullanılan metotlar. *Türkiye 10. Gıda Kongresi* ss. 291-294, 21-23 Mayıs, Erzurum.
- Eren, O., Gul, S., Kusvuran, E., Cellat, K. and Ertosun, F.M. 2015. Treatment of olive mill wastewater by catalytic ozonation using activated carbon prepared from olive stone by koh. *Asian Journal of Chemistry*, 27(11): 4106- 4110
- Ersan, P. 2018. Keçiboynuzu meyvesinden d-pinitol ekstraksiyonu. Yüksek lisans Mersin Üniversitesi, Mersin, 70 s.
- Esbenshade, H. 1994. Olives and carobs for landcare and profit in south australia. National Symposium on Olives and Carobs for Landcare and for Profit. The University of Adelaide, Roseworthy Campus, Australia. p, ss. 5-17.
- Eser, F., Altundag, E.M., Gedik, G., Demirtas, I., Onal, A. and Selvi, B. 2017. Anti-inflammatory effect of d-pinitol isolated from the leaves of *colutea cilicica* boiss et bal. On k562 cells. *Turkish Journal of Biochemistry*, 42(4): 445-450.
- Fadel, H.H., Mageed, M.a.A., Samad, A.K.M.A. and Lotfy, S.N. 2006. Cocoa substitute: Evaluation of sensory qualities and flavour stability. *European Food Research and Technology*, 223(1): 125-131.

- Gaisford, S., Harding, S., Mitchell, J. and Bradley, T. 1986. A comparison between the hot and cold water soluble fractions of two locust bean gum samples. *Carbohydrate Polymers*, 6(6): 423-442.
- Geethan, P.A. and Prince, P.S.M. 2008. Antihyperlipidemic effect of d-pinitol on streptozotocin-induced diabetic wistar rats. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 22(4): 220-224.
- Gidley, M.J. and Reid, J.G. 2006. Galactomannans and other cell wall storage polysaccharides in seeds. In: *Food Polysaccharides and Their Applications*, CRC Press, pp. 181-209, Boca Raton, USA.
- Griffin, J.J., Ranney, T.G. and Pharr, D.M. 2004. Heat and drought influence photosynthesis, water relations, and soluble carbohydrates of two ecotypes of redbud (*Cercis canadensis*). *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 129(4): 497-502.
- Greenwood, M., Kreider, R., Rasmussen, C., Almada, A. and Earnest, C. 2001. D-pinitol augments whole body creatine retention in man. *Journal of Exercise Physiology Online*, 4(4): 41-47
- Guo, C. and Oosterhuis, D.M. 1995. Pinitol occurrence in soybean plants as affected by temperature and plant growth regulators. *Journal of Experimental Botany*, 46(2): 249-253.
- Günel, N. 1999. Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) nun Türkiye'deki coğrafi yayılımı, ekolojik ve floristik özellikleri. *Marmara Coğrafya Dergisi*, (2): 60-74.
- Hudlicky, T., Price, J.D., Rulin, F. and Tsunoda, T. 1990. Efficient and enantiodivergent synthesis of (+)- and (-)-pinitol. *Journal of the American Chemical Society*, 112(25): 9439-9440.
- Huma, Z.E., Jayasena, V., Nasar-Abbas, S.M., Imran, M. and Khan, M.K. 2018. Process optimization of polyphenol extraction from carob (*Ceratonia siliqua*) kibbles using microwave-assisted technique. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2): e13450.
- Ichimura, K., Kohata, K., Koketsu, M., Shimamura, M. and Ito, A. 1998. Identification of pinitol as a main sugar constituent and changes in its content during flower bud development in carnation (*Dianthus caryophyllus* L.). *Journal of plant physiology*, 152(4-5): 363-367.
- Innovation, N.R.C.a.C.O.T. 1979. Tropical legumes: Resources for the future: Report of an ad hoc panel of the advisory committee on technology innovation, board on science and technology for international development, commission on international relations, national research council. National Academies, 170 s.
- Kalefetoğlu, T. and Ekmekçi, Y. 2010. Bitkilerde kuraklık stresinin etkileri ve dayanıklılık mekanizmaları (derleme). *Gazi University Journal of Science*, 18(4): 723-740.
- Karababa, E. and Coşkun, Y. 2013. Physical properties of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.): An industrial gum yielding crop. *Industrial Crops and Products*, 42: 440-446.

- Karabulut, A., Canbolat, O. and Kamalak, A. 2006. Evaluation of carob, *ceratonia siliqua* pods as a feed for sheep. *Livestock Research for Rural Development*, 18(7): 104.
- Karhan, M., Gübbük, H., Turhan, İ., Öziyici, H., Akgül, H. and Uçgun, K. 2010. Türkiye’de yetişen keçiboynuzu (*ceratonia siliqua* l.) tiplerinin biyoaktif birmolekölolan d-pinitol içeriği üzerine çevre koşulları ve bileşim unsurlarının etkisi. *TÜBİTAK Projesi Proje*, (107O650)
- Karkacier, M. and Artık, N. 1995. Keçiboynuzunun (*ceratonia siliqua* l.) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları. *GIDA*, 20(3): 131- 136.
- Kayri, M. 2009. Araştırmalarda gruplar arası farkın belirlenmesine yönelik çoklu karşılaştırma(post-hoc) teknikler. *Fırat University Journal of Social Science Cilt: 19, Sayı: 1, Sayfa: 51-64, ELAZIĞ-2009*, 1(Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi): 51-64.
- Kawamura, Y. 2008. Carob bean gum. Chemical and Technical Assessment (CTA), 69th JECFA, 1-6, http://www.fao.org/fileadmin/templates/agis/pdf/jecfa/cta/69/Carob_bean_gum.pdf
- Khelifa, M., Bahloul, A. and Kitane, S. 2013. Determination of chemical composition of carob pod (*ceratonia siliqua* l) and its morphological study. *J Mater Environ Sci*, 4(3): 348-353.
- Kim, J.-I., Kim, J., Kang, M.-J., Lee, M.-S., Kim, J.-J. and Cha, I.-J. 2005a. Effects of pinitol isolated from soybeans on glycaemic control and cardiovascular risk factors in korean patients with type ii diabetes mellitus: A randomized controlled study. *European journal of clinical nutrition*, 59(3): 456.
- Kim, J.-I., Kim, J.C., Joo, H.-J., Jung, S.-H. and Kim, J.-J. 2005b. Determination of total chiro-inositol content in selected natural materials and evaluation of the antihyperglycemic effect of pinitol isolated from soybean and carob. *Food Science and Biotechnology*, 14(4): 441-445.
- Kotrotsios, N., Christaki, E., Bonos, E. and Florou-Paneri, P. 2012. Dietary carob pods on growth performance and meat quality of fattening pigs. *Asian-Australasian journal of animal sciences*, 25(6): 880.
- Kriaa, K. and Hadrich, B. 2018. A new modeling approach of ultrasonic extraction of polyphenols from carob. *Journal of Pharmaceutical Innovation*: 1-11.
- Kumazawa, S., Taniguchi, M., Suzuki, Y., Shimura, M., Kwon, M.-S. and Nakayama, T. 2002. Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(2): 373-377.
- Larson, K.A. and Wiencek, J.M. 1992. Liquid ion exchange for mercury removal from water over a wide ph range. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(12): 2714-2722.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C.G. and Izydorczyk, M.S. 2001. Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: A comparison of samples from different carob tree populations. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(1): 68-75.

- Ley, S.V., Sternfeld, F. and Taylor, S. 1987. Microbial oxidation in synthesis: A six step perparation of (+)-pinitol from benzene. *Tetrahedron letters*, 28(2): 225-226.
- Lin, T.-H., Tan, T.-W., Tsai, T.-H., Chen, C.-C., Hsieh, T.-F., Lee, S.-S., Liu, H.-H., Chen, W.-C. and Tang, C.-H. 2013. D-pinitol inhibits prostate cancer metastasis through inhibition of $\alpha\text{v}\beta 3$ integrin by modulating fak, c-src and nf-kb pathways. *International journal of molecular sciences*, 14(5): 9790-9802.
- Lin, X., Ma, L., Gopalan, C. and Ostlund, R.E. 2009. D-chiro-inositol is absorbed but not synthesised in rodents. *British journal of nutrition*, 102(10): 1426-1434.
- Lin, Y. and Tanaka, S. 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. *Applied microbiology and biotechnology*, 69(6): 627-642.
- Makawi, S., Taha, M.I., Zakaria, B.A., Siddig, B., Mahmood, H., Elhussein, A.R.M. and Kariem, E. 2009. Identification and quantification of 5-hydroxymethyl furfural hmf in some sugar-containing food products by hplc. *Pakistan journal of nutrition*, 8(9): 1391-1396.
- Mazaheri, D., Shojaosadati, S.A., Mousavi, S.M., Hejazi, P. and Saharkhiz, S. 2012. Bioethanol production from carob pods by solid-state fermentation with *zymomonas mobilis*. *Applied Energy*, 99: 372-378.
- Narayanan, C., Joshi, D., Mujumdar, A. and Dhekne, V. 1987. Pinitol—a new anti-diabetic compound from the leaves of bougainvillea spectabilis. *Current Science*, 56(3): 139-141.
- Nasar-Abbas, S.M., E-Huma, Z., Vu, T.H., Khan, M.K., Esbenshade, H. and Jayasena, V. 2016. Carob kibble: A bioactive-rich food ingredient. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1): 63-72.
- Nestler, J.E., Jakubowicz, D.J., Reamer, P., Gunn, R.D. and Allan, G. 1999. Ovulatory and metabolic effects of d-chiro-inositol in the polycystic ovary syndrome. *New England Journal of Medicine*, 340 (17): 1314-1320.
- Orbak, İ. 2009. Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 209 s.
- Osborne, W., J., 2010, Improving your data transformations; applying the Box-Cox transformation, *Practical Assessment Research and Evaluation*, 15(12), 1-8p.
- Ostlund, R.E. and Sherman, W.R. 1998. Pinitol and derivatives thereof for the of metabolic disorders. US Patent No. 5,827,896.
- Othman, A., Ismail, A., Ghani, N.A. and Adenan, I. 2007. Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans. *Food chemistry*, 100(4): 1523-1530.
- Öziyici, H.R., Tetik, N., Turhan, I., Yatmaz, E., Ucgun, K., Akgul, H., Gubbuk, H. and Karhan, M. 2014. Mineral composition of pods and seeds of wild and grafted carob (*ceratonia siliqua* l.) fruits. *Scientia Horticulturae*, 167: 149-152.
- Özcan, M.M., Arslan, D. and Gökçalik, H. 2007. Some compositional properties and mineral contents of carob (*ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58(8): 652-658.

- Öziyici, H.R. 2014. Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) meyvesinden D-pinitol ekstraksiyonu üzerine araştırmalar. Doktora, Akdeniz üniversitesi, Antalya, 115 s.
- Papagiannopoulos, M., Wollseifen, H.R., Mellenthin, A., Haber, B. and Galensa, R. 2004. Identification and quantification of polyphenols in carob fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC-UV-ESI/MS. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(12): 3784-3791.
- Park, J., Lee, Y., Kim, J. and Shin, Y. 2004. The effect of pinitol on cataractogenesis in streptozotocin induced diabetic rats. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, 45(13): 1705-1705.
- Parrado, J., Bautista, J., Romero, E., García-Martínez, A., Friaza, V. and Tejada, M. 2008. Production of a carob enzymatic extract: Potential use as a biofertilizer. *Bioresource Technology*, 99(7): 2312-2318.
- Paul, M. and Cockburn, W. 1989. Pinitol, a compatible solute in *Mesembryanthemum crystallinum* L.? *Journal of Experimental Botany*, 40(10): 1093-1098.
- Pekmezci, M., Gübbük, H., Eti, S., Erkan, M., Onus, N., Kardeş, I., Biner, B. and Adak, N. 2008. Batı akdeniz ve ege bölgesinde yabani ve kültür formunda yetişen keçiboynuzu tiplerinin seleksiyonu. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(2): 145-153.
- Petit, M. and Pinilla, J. 1995. Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *LWT-Food Science and Technology*, 28(1): 145-152.
- Poongothai, G. and Sripathi, S.K. 2013. A review on insulinomimetic pinitol from plants. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 4(2): 992-1009.
- Prajapati, V.D., Jani, G.K., Moradiya, N.G., Randeria, N.P. and Nagar, B.J. 2013. Locust bean gum: A versatile biopolymer. *Carbohydrate polymers*, 94(2): 814-821.
- Priolo, A., Lanza, M., Biondi, L., Pappalardo, P. and Young, O. 1998. Effect of partially replacing dietary barley with 20% carob pulp on post-weaning growth, and carcass and meat characteristics of comisana lambs. *Meat science*, 50(3): 355-363.
- Rabah, S., Khalid, E., Zineb, N.E.A., Alain, B., Martin, P. and Ahmed, L. 2017. Mineral composition of mature carob (*Ceratonia siliqua* L.) pod: A study. *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering*, 7(4): 91-103.
- Riley, D.A., Chamberlin, S.A. and Bhatia, A.V. 1995. Method for the preparation of D-chiro-inositol. US Patent No. 5,463,142.
- Rodríguez-Solana, R., Salgado, J.M., Pérez-Santín, E. and Romano, A. 2019. Effect of carob variety and roasting on the antioxidant capacity, and the phenolic and furanic contents of carob liquors. *Journal of the science of food and agriculture*, 2019 v.99 no.6(no. 6): pp. 2697-2707.
- Roukas, T. 1993. Ethanol production from carob pods by *Saccharomyces cerevisiae*. *Food biotechnology*, 7(2): 159-176.

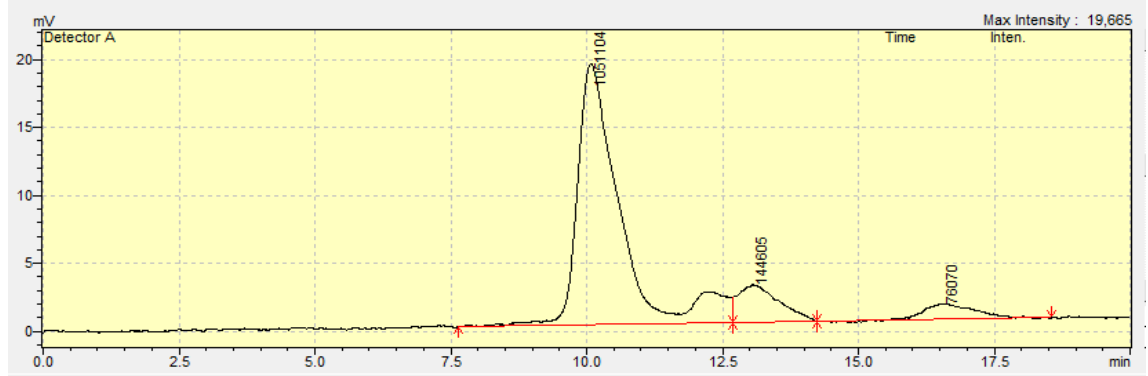
- Roukas, T. 1994a. Continuous ethanol production from carob pod extract by immobilized *saccharomyces cerevisiae* in a packed-bed reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 59(4): 387-393.
- Roukas, T. 1994b. Solid-state fermentation of carob pods for ethanol production. *Applied microbiology and biotechnology*, 41(3): 296-301.
- Roukas, T. 1998. Citric acid production from carob pod extract by cell recycle of *aspergillus niger* atcc 9142. *Food Biotechnology*, 12(1-2): 91-104.
- Roukas, T. 1999. Citric acid production from carob pod by solid-state fermentation. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(1-2): 54-59.
- Roukas, T. and Biliaderis, C.G. 1995. Evaluation of carob pod as a substrate for pullulan production by *byaureobasidium pullulans*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 55(1): 27-44.
- Sahle, M., Coleou, J. and Haas, C. 1992. Carob pod (*ceratonia siliqua*) meal in geese diets. *British poultry science*, 33(3): 531-541.
- Saharkhiz, S., Mazaheri, D. and Shojaosadati, S.A. 2013. Evaluation of bioethanol production from carob pods by *Zymomonas mobilis* and *Saccharomyces cerevisiae* in solid submerged fermentation. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 43(5): 415-430.
- Salem, M. and Fahad, O. 2012. Substituting of cacao by carob pod powder in milk chocolate manufacturing. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6(3): 572-578.
- Sengupta, S., Patra, B., Ray, S. and Majumder, A.L. 2008. Inositol methyl transferase from a halophytic wild rice, *Porteresia coarctata* Roxb.(*Tateoka*): regulation of pinitol synthesis under abiotic stress. *Plant, Cell & Environment*, 31(10): 1442-1459.
- Shin, Y.-C., Jeon, Y.-J., Kim, J.-J. and Choi, C.-M. 2003. Method of recovering pinitol or chiro-inositol in high yield from soy fractions. US Patent No. 2003/0186401 A1.
- Simsek, A. and Artık, N. 2002. Değişik meyvelerden üretilen pekmezlerin bileşim unsurları üzerine araştırma. *Gıda*, 27(6): 467-459.
- Sivakumar, S., Palsamy, P. and Subramanian, S.P. 2010. Impact of d-pinitol on the attenuation of proinflammatory cytokines, hyperglycemia-mediated oxidative stress and protection of kidney tissue ultrastructure in streptozotocin-induced diabetic rats. *Chemico-biological interactions*, 188(1): 237-245.
- Sultanoğlu, P. and Yücel, Y., 2011. Hplc ile balda şeker analizi, Poster, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay
- Smart, L. 2002. Separation, purification and identification. *Royal Society of Chemistry*, 98(5): 75-78
- Streeter, J.G. 2001. Simple partial purification of d-pinitol from soybean leaves. *Crop Science*, 41(6): 1985-1987.

- Sun, W.Q., Li, X.P. and Ong, B.L. 1999. Preferential accumulation of d-pinitol in *acrostichum aureum* gametophytes in response to salt stress. *Physiologia Plantarum*, 105(1): 51-57.
- Şahin-Nadeem, H., Topuz, A., Kulcan, A.A., Torun, M. and Özdemir, F. 2017. Colour change and weight loss during the roasting process for production of carob powder. *GIDA/The Journal of Food*, 42(3): 255-267
- Taşlıgil, N. 2011. Keçiboynuzu (*ceratonia siliqua* L.)'nun coğrafi yayılımı ve ekonomik özellikleri. *ODÜ Sosyal Bilimler Enstitüsü Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 2: 252-266.
- Tejada, M. and Gonzales, J. 2003. Application of a byproduct of the two-step olive oil mill process on rice yield. *AGROCHIMICA-PISA-*, 47(3/4): 94-102.
- Tetik, N., Turhan, I., Oziyici, H.R. and Karhan, M. 2011. Determination of d-pinitol in carob syrup. *International journal of food sciences and nutrition*, 62(6): 572-576.
- Turhan, I. 2005. Sürekli sistemde keçiboynuzu ekstraksiyonu üzerine araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya, 63s.
- Turhan, I. 2014. Relationship between sugar profile and d-pinitol content of pods of wild and cultivated types of carob bean (*ceratonia siliqua* L.). *International journal of food properties*, 17(2): 363-370.
- Turhan, I., Bialka, K.L., Demirci, A. and Karhan, M. 2010a. Enhanced lactic acid production from carob extract by *lactobacillus casei* using invertase pretreatment. *Food biotechnology*, 24(4): 364-374.
- Turhan, I., Bialka, K.L., Demirci, A. and Karhan, M. 2010b. Ethanol production from carob extract by using *saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource technology*, 101(14): 5290-5296.
- Turhan, I., Tetik, N., Aksu, M., Karhan, M. and Certel, M. 2006. Liquid-solid extraction of soluble solids and total phenolic compounds of carob bean (*ceratonia siliqua* L.). *Journal of food process engineering*, 29(5): 498-507.
- Turhan, İ., Tetik, N. and Karhan, M. 2007. Keçiboynuzu pekmezinin bileşimi ve üretim aşamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2: 39-44.
- Vaheed, H., Shojaosadati, S.A. and Galip, H. 2011. Evaluation and optimization of ethanol production from carob pod extract by *zymomonas mobilis* using response surface methodology. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 38(1): 101-111.
- Vernon, D.M. and Bohnert, H.J. 1992. A novel methyl transferase induced by osmotic stress in the facultative halophyte *mesembryanthemum crystallinum*. *The EMBO journal*, 11(6): 2077-2085.
- Waterland, R., Dobbs, K., Rinehart, A., Feiring, A., Wheland, R. and Smart, B. 2002. Quantum chemical modeling for 157 nm photoresists. Abstracts of papers of the american chemical society, ss. U546-U546, Weaver, C.M. 2013. Potassium and health. *Advances in Nutrition*, 4(3): 368S-377S.

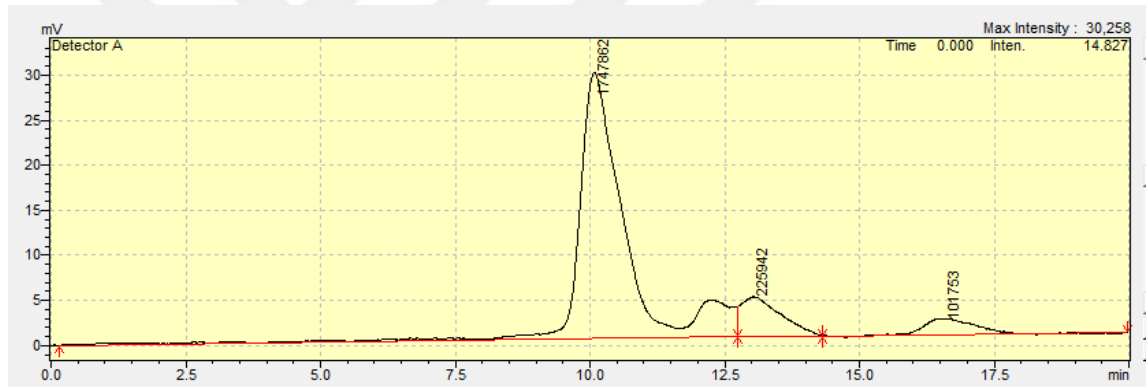
- Yamagishi, M., Osakabe, N., Natsume, M., Adachi, T., Takizawa, T., Kumon, H. and Osawa, T. 2001. Anticlastogenic activity of cacao: Inhibitory effect of cacao liquor polyphenols against mitomycin c-induced DNA damage. *Food and Chemical Toxicology*, 39(12): 1279-1283.
- Yılmaz, M. Y., 2009. Keçiboynuzu suyu üretim teknolojilerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 70 s.
- Yoshida, K.-I., Yamaguchi, M., Morinaga, T., Ikeuchi, M., Kinehara, M. and Ashida, H. 2006. Genetic modification of bacillus subtilis for production of d-chiro-inositol, an investigational drug candidate for treatment of type 2 diabetes and polycystic ovary syndrome. *Appl Environ Microbiol*, 72(2): 1310-1315.
- Yousif, A.K. and Alghzawi, H. 2000. Processing and characterization of carob powder. *Food chemistry*, 69(3): 283-287.
- Youssef, A.S., El Naggat, M., El Assar, S. and Beltagy, E.A. 2006. Optimisation of cultural conditions for β -mannanase production by a local aspergillus niger isolate. *International Journal of Agriculture and Biology*, 8(4): 539-545.
- Youssef, M.K.E., El-Manfaloty, M.M. and Ali, H.M. 2013. Assessment of proximate chemical composition, nutritional status, fatty acid composition and phenolic compounds of carob (ceratonia siliqua l.). *Food and Public Health*, 3(6): 304-308.
- Alper, Y. 2016. Keçiboynuzu (ceratonia siliqua l.) meyvesinden süperkritik karbondioksit (CO₂) ekstraksiyonu ile D-pinitol eldesi. Doktora tezi, Ege üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 69 s.
- Waterland, R., Dobbs, K., Rinehart, A., Feiring, A., Wheland, R. and Smart, B. 2002. Quantum chemical modeling for 157 nm photoresists. Abstracts of papers of the american chemical society, ss. U546-U546,

7. EKLER

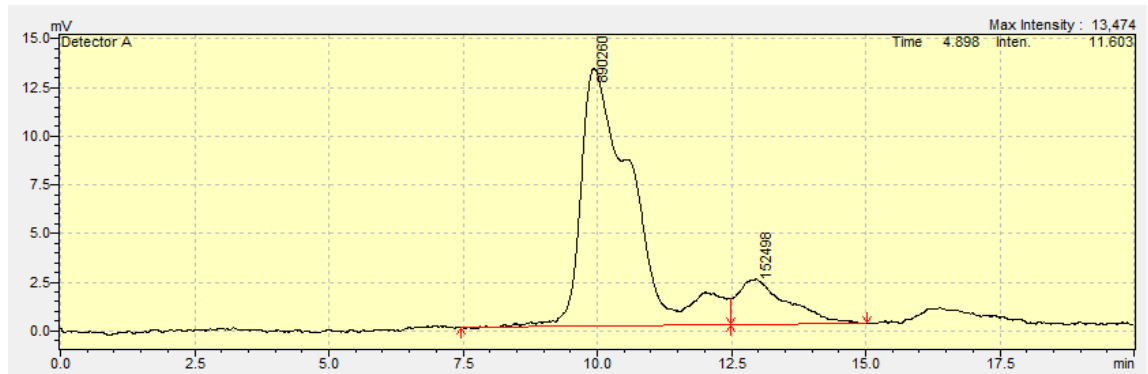
EK-1. HPLC analizinde okunan bazı kromatogramlar



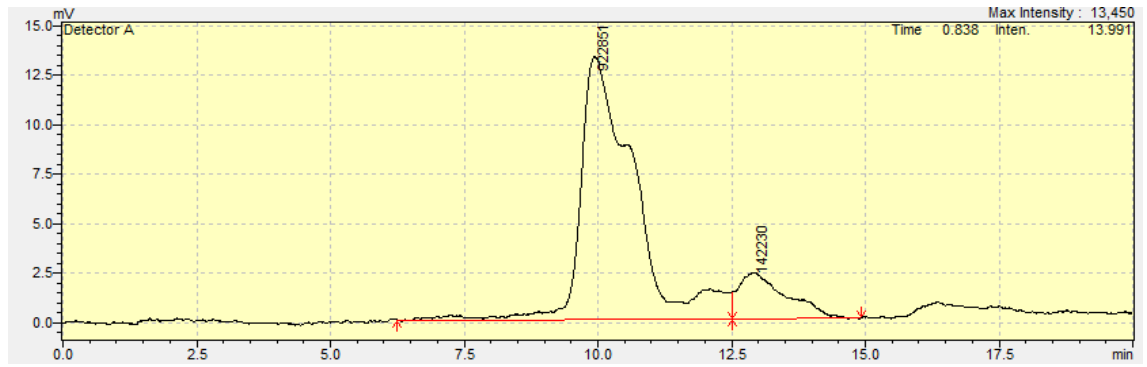
etli 100 °C – 30 dk



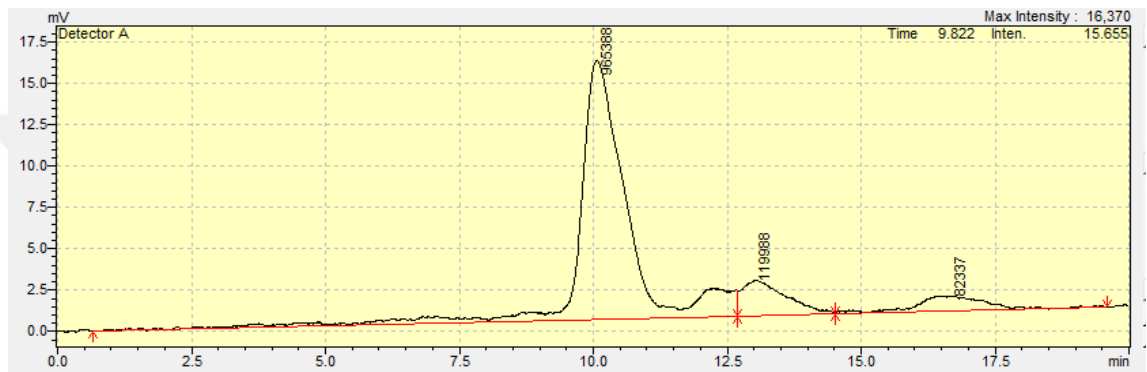
etli 100 °C -30 dk



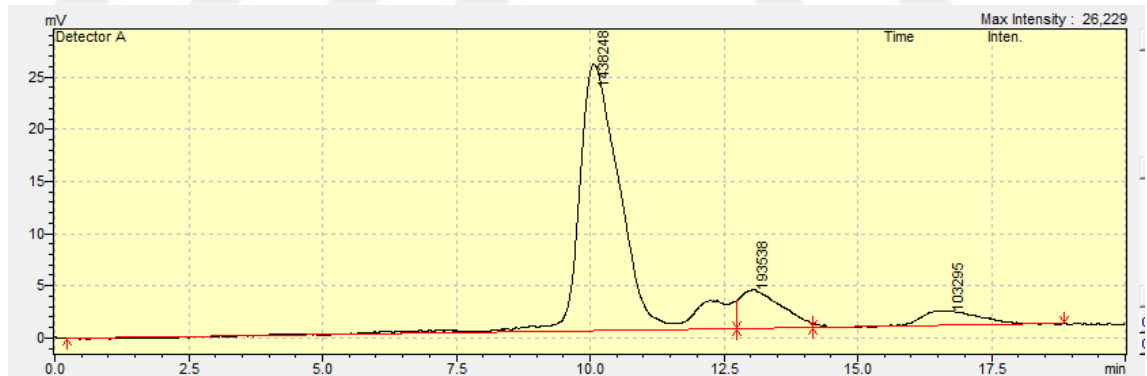
etli 120 °C -10dk



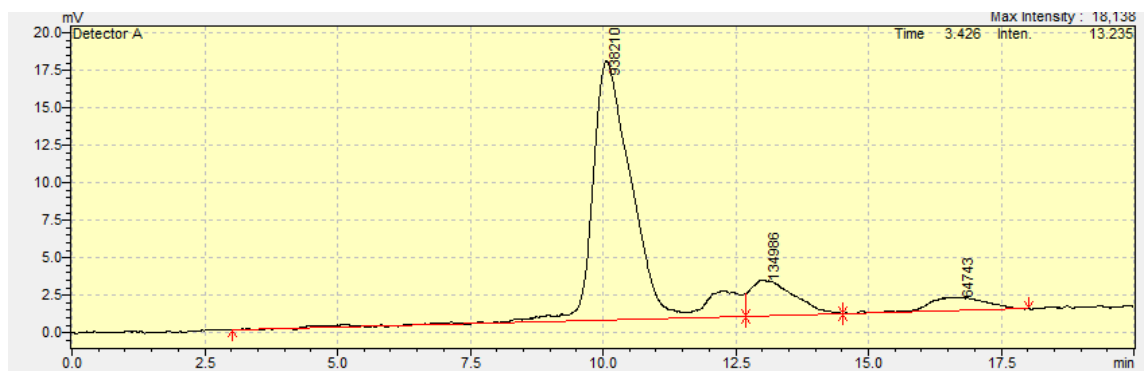
etli-120°C -10dk-2



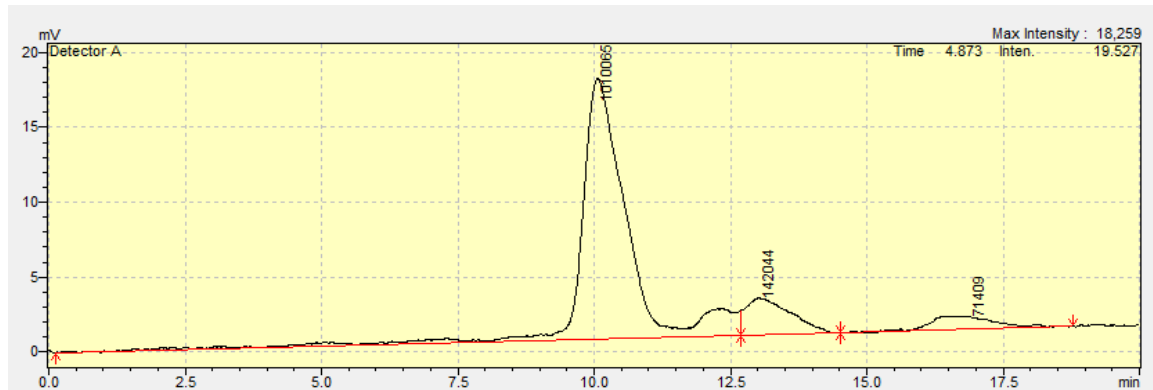
sisam 100°C -10 dk



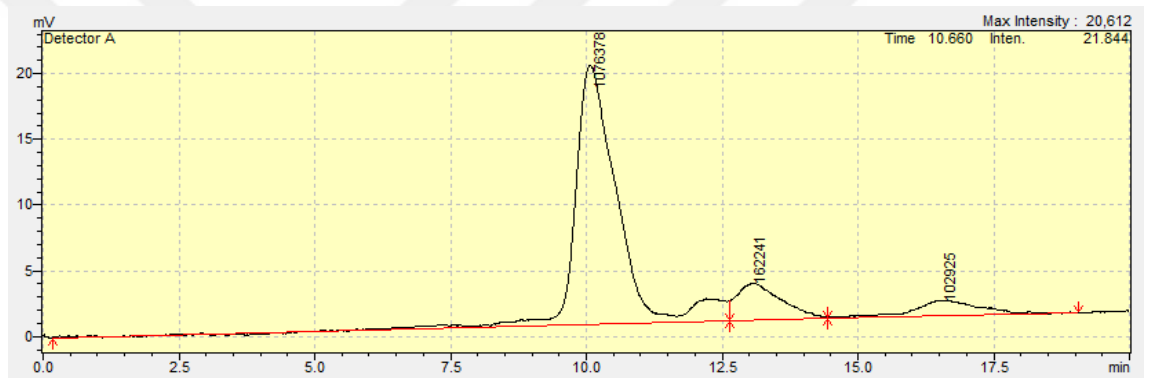
sisam 100°C -10dk-2



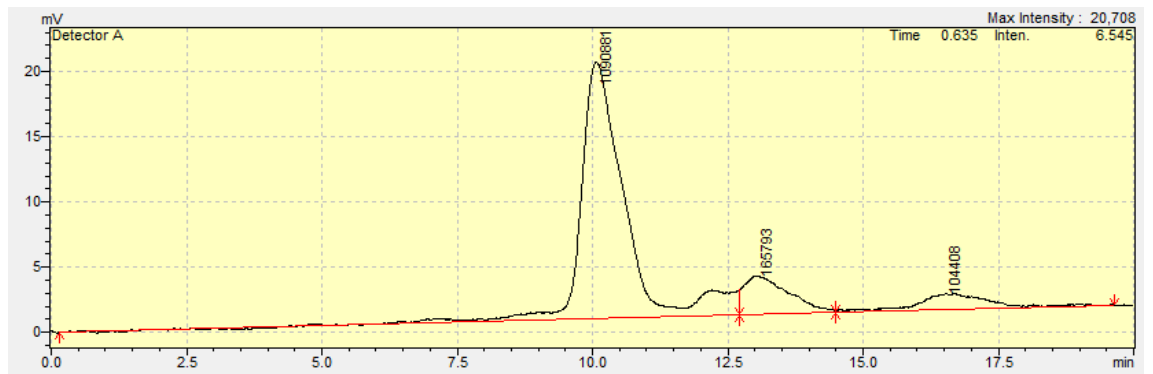
sisam 100°C -20dk



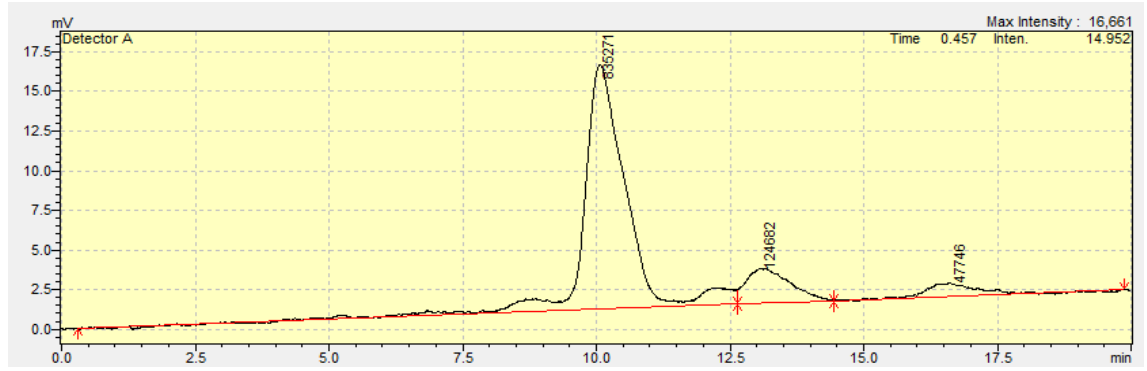
sisam 100°C -20dk



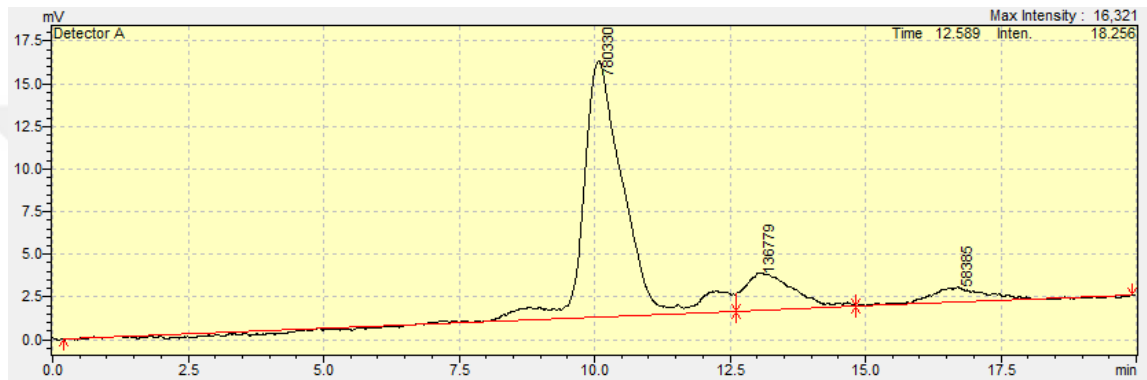
sisam 100°C -30dk



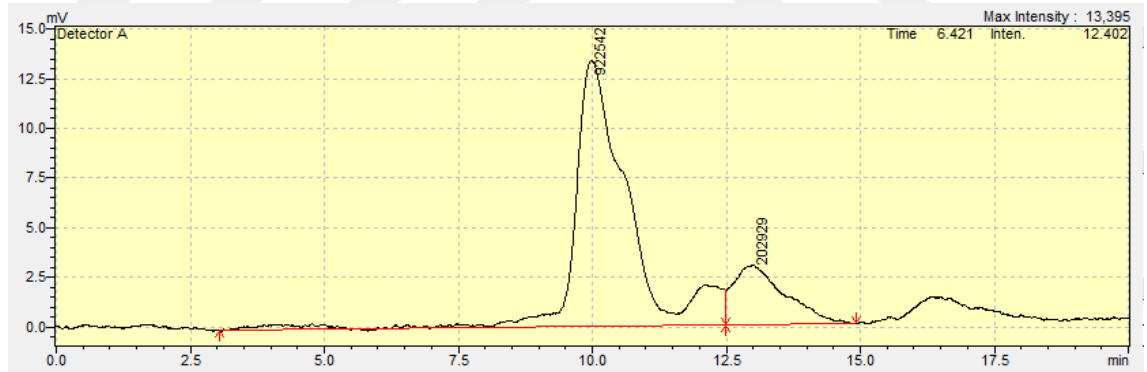
sisam 100°C -30dk-2



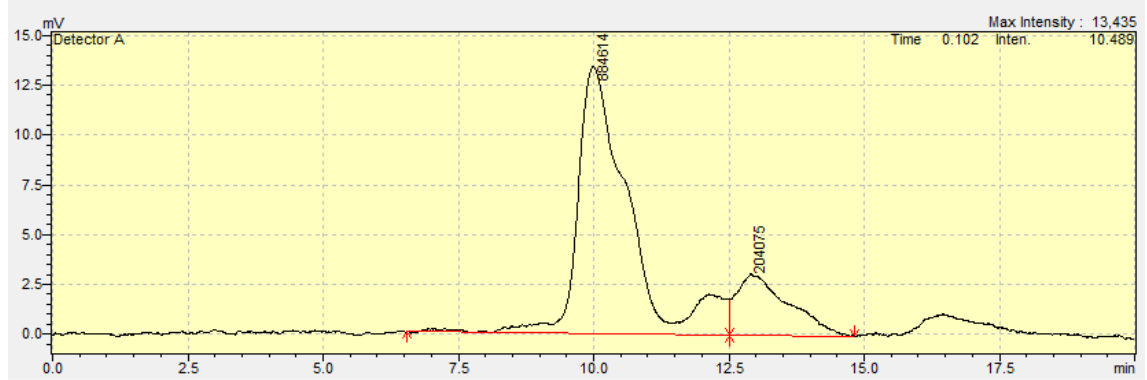
sisam 150°C -10dk



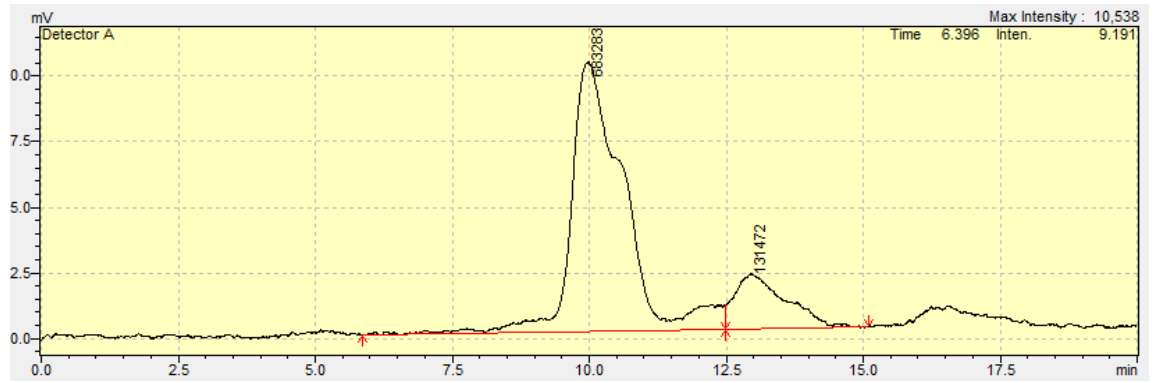
sisam 150-10dk-2



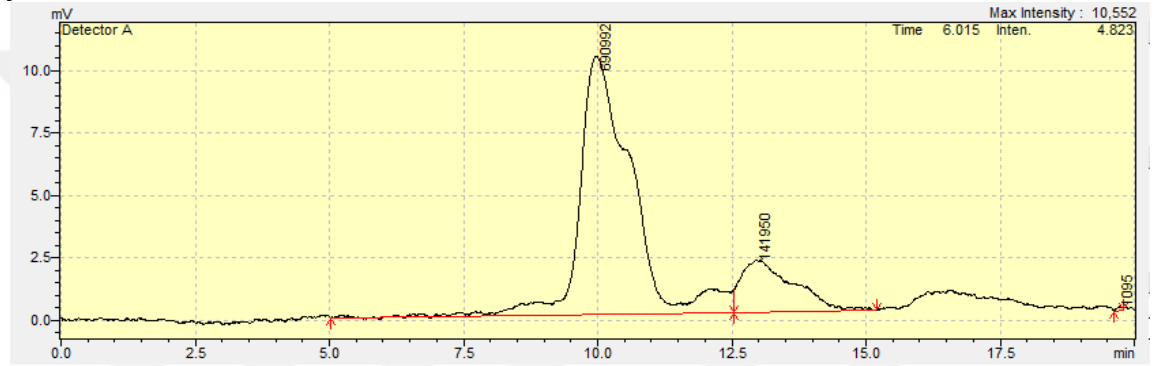
yabani 100°C -10dk



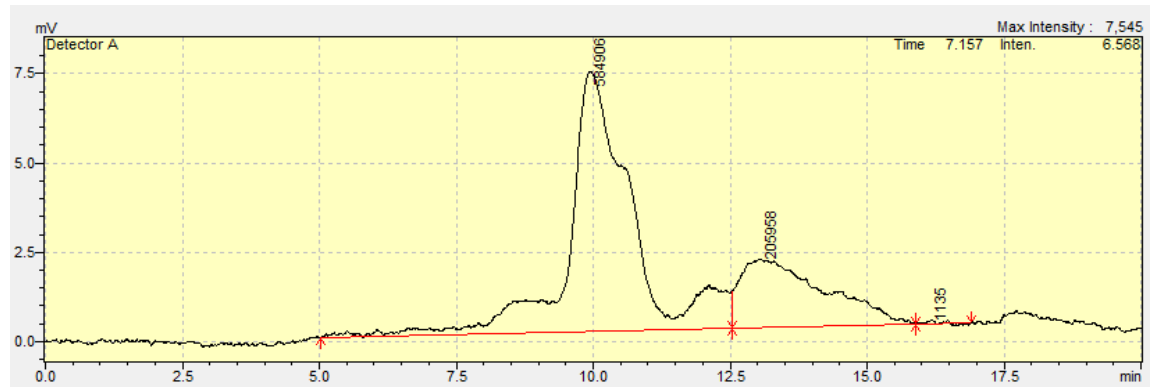
yabani 100°C -10dk



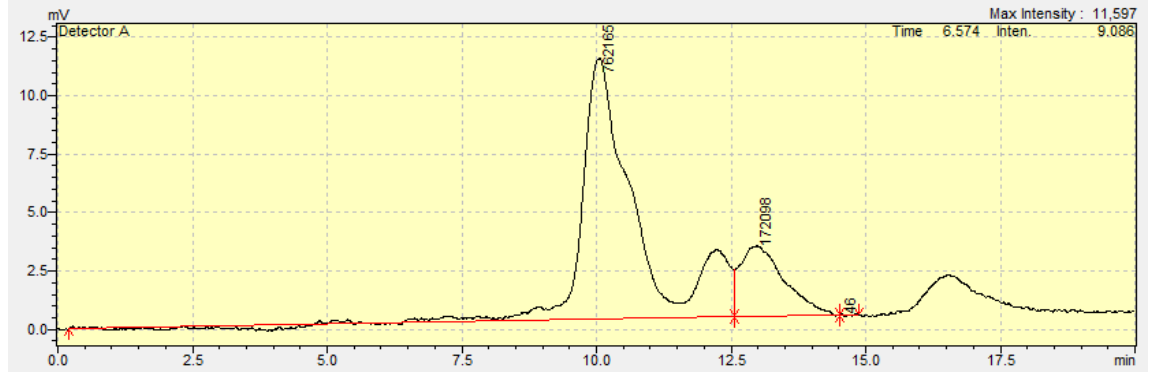
yabani 150°C -10dk



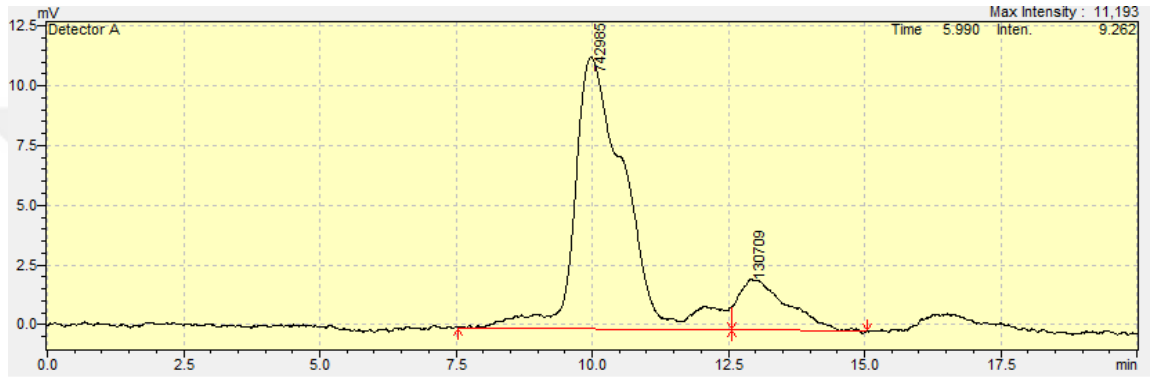
yabani 150°C -10dk



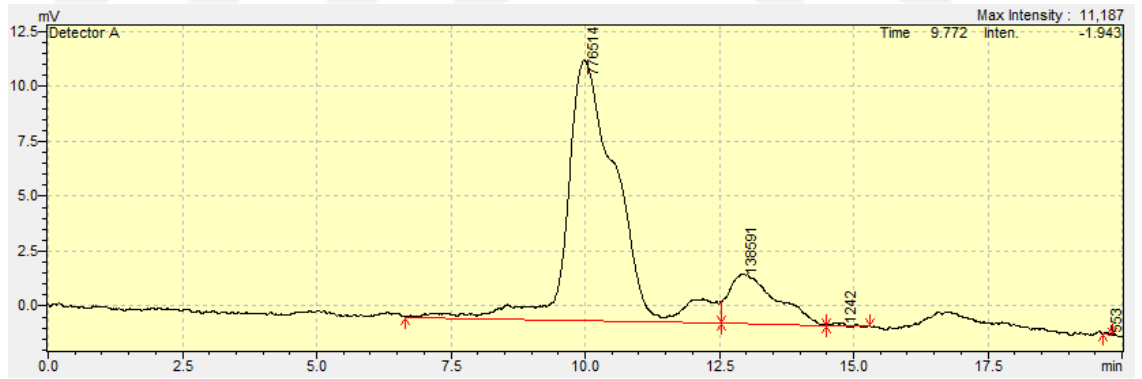
yabani 150°C -20dk



yabani 120°C -30dk



yabani 120°C -10dk



yabani kontrol

EK-2. Kavrulan Keçiboynuzu Çeşitlerinde D- Pinitol Değerine Ait Analiz Sonuçları Normallik, Varyans Homojenliği Değerlendirme Verileri

Çizelge 7.1. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Normal Dağılım Testi Sonuçları

	D-Pinitol (g/kg KM)
Veri Sayısı	60
Minimum	45133
25% 'lik	52478
Ortanca	56909
%75''lik dilim	61485
Maksimum	75647
Ortalama	57920
Std. Sapma	7306
Ortalama Std. Hata	943
%95''lik güven aralığı alt sınırı	56033
%95''lik güven aralığı üst sınırı	59807
Özet	3475204
D'Agostino & Pearson normallik testi	
K2	4,4
P değeri	0,1112
Normallik testini geçti (alfa=0.05)?	Evet
P değeri özeti	ö.d.

Çizelge 7.2. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin Pinitol değerleri ortalamalarına ait Homojenlik Testi

		Levene İstatistik Testi	Sd1	Sd2	Önem Düzeyi
Keçiboynuzu Çeşidi	Ortalamaya Göre	3,209	2	57	,048
	Ortancaya göre	2,031	2	57	,141
	Serbestlik derecesine göre ayarlanmış ortancaya göre	2,031	2	50,753	,142
	Ayıklanmış ortalamaya göre	2,031	2	57	,051

Çizelge 7.3. Kavurma işleminde sıcaklık değişiminin Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri üzerine etkisine ait Varyans Homojenlik Analizi sonuçları

		Levene İstatistik Testi	Sd1	Sd2	Önem Düzeyi
Sıcaklık faktörü	Ortalamaya Göre	6,549	3	56	,001
	Ortancaya göre	6,172	3	56	,001
	Serbestlik derecesine göre ayarlanmış ortancaya göre	6,72	3	48,818	,001
	Ayıklanmış ortalamaya göre	6,513	3	56	,001

Çizelge 7.4. Sisam, Yabani ve Etli Keçiboynuzu Çeşitlerinin D- Pinitol değerleri (kavrulmamış örnekler hariç) üzerine etkisine ait Normal Dağılım Testi Sonuçları

Veri sayısı	54
Minimum	45133
%25'lik dilim	52268
Ortanca	56008
%75'lik dilim	59928
Maksimum	75647
Ortalama	57169
Std. Sapma	7124
Ortalama Std. Hata	969
%95'lik güven aralığı alt sınırı	55225
%95'lik güven aralığı üst sınırı	59113
Özet	3087123
D'Agostino & Pearson normallik testi	
K2	6
P değeri	0,0510
Normallik testini geçti (alfa=0.05)?	Evet
P değeri özeti	ö.d.

ÖZGEÇMİŞ

BETÜL ŞEN

bl_sn@yahoo.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2015-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2010-2014	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Üretim Müdürü 2017-2018	Öksel Yemek Fabrikası İskenderun, Hatay
----------------------------	--