

**ULTRASONİK DESTEKLİ EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİNİN
BELİRLENEREK KEÇİBOYNUZUNDAN ELDE EDİLEN PEKMEZİNİN BAZI
KALİTE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Zeynep EROĞLU

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Prof. Dr. Fulya BENZER
II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Memnune ŞENGÜL

TUNCELİ-2020

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
ORTAK DOKTORA PROGRAMI

**ULTRASONİK DESTEKLİ EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİNİN
BELİRLENEREK KEÇİBOYNUZUNDAN ELDE EDİLEN PEKMEZİNİN BAZI
KALİTE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Zeynep EROĞLU
(18120102202)

DOKTORA TEZİ
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

I. DANIŞMAN
Prof. Dr. Fulya BENZER
II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Memnune ŞENGÜL

TEMMUZ-2020

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
ORTAK DOKTORA PROGRAMI

ULTRASONİK DESTEKLİ EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİNİN
BELİRLENEREK KEÇİBOYNUZUNDAN ELDE EDİLEN PEKMEZİNİN BAZI
KALİTE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Zeynep EROĞLU
DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 20/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği/ oyçokluğu** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

Prof. Dr. Fulya BENZER
(Munzur Üni.)
DANIŞMAN

İmza:.....

Doç. Dr. Alper GÜVEN
(Munzur Üni.)
ÜYE

İmza:.....

Prof. Dr. Durali DANABAŞ
(Munzur Üni.)
ÜYE

İmza:.....

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

İmza:.....

Dr. Öğr. Üyesi Nurullah DEMİR
(Bingöl Üni.)
ÜYE

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

Prof.Dr. Olcay KAPLAN İNCE
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

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

Proje No: DRMUB019-01

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

15/07/2020

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Zeynep EROĞLU

Prof. Dr. Fulya BENZER

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca beni destekleyen ve yol gösteren değerli danışmanlarım Prof. Dr. Fulya BENZER ve Prof. Dr. Memnune ŞENGÜL'e, Tez izleme komitesinde bulunan görüşleri ile beni yönlendiren değerli Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Durali DANABAŞ ve Doç. Dr. Alper GÜVEN'e, Gıda Müh. Anabilim Dalı Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE, Dr. Öğr. Üyesi Serdal SABANCI ve Dr. Öğr. Üyesi Mutlu ÇEVİK'e, Doç Dr. Muharrem İNCE'ye ve Arş. Gör. Emrah KARAKAVUK' a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi yardımını esirgemeyen eşim Ali EROĞLU'na, tez çalışmam boyunca ihmal ettiğim oğlum ve kızıma çok teşekkür ederim. Beni bu günlere getiren, tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem, babam ve abime, teşekkürü bir borç bilirim.

Zeynep EROĞLU

Tunceli 2020

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
RESİMLER LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Keçiboynuzu Hakkında Genel Bilgiler	2
1.1.1. Keçiboynuzu meyvesinin kullanım alanları	9
1.1.2. Keçiboynuzu meyvelerinin sağlık üzerine etkisi.....	10
1.2. Keçiboynuzu Pekmezi	11
1.3. Ultrason	14
1.3.1. Ultrason hakkında genel bilgiler.....	14
1.3.2. Ultrasonun etki mekanizması	15
1.3.2. Ultrason teknolojisinin gıda endüstrisinde kullanımı.....	18
1.3.3. Gıda maddelerinin ekstraksiyonunda ultrason yöntemi	20
1.3.4. Gıda maddelerinden biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda ultrason yöntemi	21
1.4. Cevap Yüzey Metodu	24
2. MATERYAL VE METOT	26
2.1. Materyal.....	26
2.1.1. Kimyasal maddeler	26
2.2. Metot.....	26
2.2.1. Keçiboynuzu hammaddede yapılan analizler	26
2.2.2. Keçiboynuzlarından ultrasonik ekstraksiyon işlemi ile şıra eldesi.....	27
2.2.3. Keçiboynuzu pekmezlerinin üretilmesi	28
2.2.4. Keçiboynuzu şırası eldesinde uygulanan cevap yüzey metodu.....	29
2.2.5. pH tayini	30
2.2.6. Titrasyon asitliği	30
2.2.7. Suda çözünür kuru madde analizi.....	31
2.2.8. Ekstrakt verimi hesaplaması	31
2.2.9. Toplam kuru madde analizi	31
2.2.10. Toplam kül miktarı analizi	31
2.2.11. Renk analizi	32
2.2.12. Toplam fenolik madde miktarı analizi.....	32
2.2.13. Toplam antioksidan kapasitesi analizi	33
2.2.14. Fenolik bileşik kompozisyonu analizi	33
2.2.15. Şeker dağılımı analizi	35
2.2.16. Hidroksi metil furfural analizi (HMF).....	36
2.2.17. Reolojik analizler.....	37
2.2.18. İstatistik	39
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
3.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri.....	40

3.2. Keçiboynuzundan Ultrasonik Ekstraksiyon ile Şıra Eldesinde Optimizasyon Sonuçları	43
3.2.1. Suda çözünür kuru madde (°Briks) optimizasyonu	45
3.2.2. Toplam antioksidan kapasitesi optimizasyonu	48
3.2.3. SÇKM'ye göre verim optimizasyonu	52
3.2.4. Toplam fenolik madde miktarının optimizasyonu	55
3.3. Keçiboynuzu Pekmesine Ait Sonuçlar	59
3.3.1. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları	59
3.3.2. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait toplam antioksidan, toplam fenolik ve HMF sonuçları	62
3.3.3. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait renk (L^* , a^* , b^*) sonuçları	65
3.3.4. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait şeker dağılımı sonuçları	67
3.3.5. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait fenolik bileşenlerin dağılımı	69
3.3.6. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait reolojik ölçüm sonuçları	72
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	76
5. KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	88
EKLER	889

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Keçiboynuzu pekmezi üretim akım şeması.....	12
Şekil 1.2. Farklı ses frekanslarına karşılık gelen ifadeler ve uygulama alanları	15
Şekil 1.3. Ultrasonik kavitasyon	15
Şekil 1.4. Kavitasyon olayında enerjinin açığa çıkması.....	16
Şekil 1.5. Kavitasyon olayının etki mekanizması	17
Şekil 2.1. Keçiboynuzu pekmezi üretimi akış şeması	29
Şekil 2.2. Gallik asit standart eğrisi.....	32
Şekil 2.3. Askorbik asit standart eğrisi.....	33
Şekil 2.4. 280 nm'de fenolik madde standart kromatogramları.....	34
Şekil 2.5. 320 nm'de fenolik madde standart kromatogramları.....	35
Şekil 2.6. 360 nm'de fenolik madde standart kromatogramları.....	35
Şekil 2.7. Şeker standartları kromatogramı	36
Şekil 2.8. HMF standart kromatogramı.....	37
Şekil 3.1. SÇKM değerleri için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri	46
Şekil 3.2. Ultrasonik güç ve madde miktarı/çözücü oranının SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği	47
Şekil 3.3. Uygulanan sıcaklık ve sürenin SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği	48
Şekil 3.4. Uygulanan süre ve madde miktarı/çözücü oranının SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği	48
Şekil 3.5. Toplam antioksidan kapasitesi değerleri için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri	50
Şekil 3.6. Uygulanan sıcaklık ve sürenin toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği	51
Şekil 3.7. Uygulanan sıcaklık ve madde miktarı/çözücü oranının toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği.....	51
Şekil 3.8. Ultrasonik güç ve sürenin toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği	51
Şekil 3.9. Verim sonuçları için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri	54
Şekil 3.10. Uygulanan sıcaklık ve sürenin verim sonuçlarına etkisinin cevap yüzey grafiği	54
Şekil 3.11. Ultrasonik güç ve madde miktarı/çözücü oranının verim değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği.....	54
Şekil 3.12. Ultrasonik güç ve sürenin verim üzerine etkisinin cevap yüzey grafiği	55
Şekil 3.13. Toplam fenolik madde miktarları için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri	57
Şekil 3.14. Uygulanan sıcaklık ve madde miktarı/çözücü oranının toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği.....	57
Şekil 3.15. Uygulanan sıcaklık ve sürenin toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği	57
Şekil 3.16. Uygulanan ultrasonik güç ve sürenin toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği.....	58
Şekil 3.17. Keçiboynuzu pekmezlerine ait SÇKM ve toplam kuru madde miktarı grafiği	61
Şekil 3.18. Keçiboynuzu pekmezlerine ait pH, titrasyon asitliği ve kül miktarı grafiği	62

Şekil 3.19. Keçiboynuzu pekmezlerine ait antioksidan kapasitesi (AAE) ve toplam fenolik madde miktarı grafiği	63
Şekil 3.20. Keçiboynuzu pekmezlerine ait antioksidan kapasitesi (% inhibisyon) ve HMF miktarı grafiği	65
Şekil 3.21. Keçiboynuzu pekmezine ait renk değerlerinin grafiği	67
Şekil 3.22. Keçiboynuzu pekmezlerine ait şeker dağılımı grafiği	68
Şekil 3.23. Keçiboynuzu pekmezlerine ait fenolik dağılımına göre baskın fenolik bileşenlerin grafiği	70



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Keçiboynuzu meyvesinin Dünya genelinde yıllık üretim miktarı	3
Tablo 1.2. Keçiboynuzu meyvelerinin farklı kaynaklarda fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 1.3. Keçiboynuzu meyvesinin farklı ülkelerde kimyasal bileşimi	5
Tablo 1.4. Keçiboynuzu meyvesi kullanım alanları ve sağlık üzerine etkileri.....	10
Tablo 1.5. Ultrasonun gıda endüstrisinde kullanım alanları	19
Tablo 2.1. Keçiboynuzu sırası eldesinde uygulanan cevap yüzey metodu için değişkenler ve seviyeleri	29
Tablo 2.2. Keçiboynuzu sırası eldesinin optimizasyonunda kullanılan deneysel tasarım..	30
Tablo 2.3. Fenolik bileşik kompozisyonu için HPLC cihaz programı	34
Tablo 3.1. Keçiboynuzu hammaddesinin fiziksel özellikleri.....	40
Tablo 3.2. Keçiboynuzu hammaddesinin kimyasal özellikleri.....	41
Tablo 3.3. Keçiboynuzu hammaddesinin fenolik bileşenlerinin dağılımı	43
Tablo 3.4. Deneysel tasarımın bileşenleri ve sonuçları	44
Tablo 3.5. Briks değerlerinin Box-Benken Dizaynı (BBD) kuadratik model için ANOVA tablosu.....	45
Tablo 3.6. Toplam antioksidan kapasitesi değerlerinin BBD kuadratik model için ANOVA tablosu.....	49
Tablo 3.7. ŞÇMK'ye göre verim (%) değerlerinin BBD kuadratik model için ANOVA tablosu.....	52
Tablo 3.8. Toplam fenolik madde miktarı değerlerinin BBD kuadratik model ANOVA tablosu.....	56
Tablo 3.9. Deneysel tasarımın çözümü.....	58
Tablo 3.10. Box-Benken modelinden elde edilen olası çözümler	58
Tablo 3.11. Optimum koşulda belirlenen ve beklenen sonuçlar.....	59
Tablo 3.12. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları	60
Tablo 3.13. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait antioksidan kapasitesi, toplam fenolik ve HMF sonuçları.....	64
Tablo 3.14. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait renk (L^* , a^* , b^*) değerleri.....	66
Tablo 3.15. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait şeker dağılımı	68
Tablo 3.16. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait fenolik bileşenlerin dağılımı.....	71
Tablo 3.17. Reolojik ölçümlerin istatistik sonuçları.....	73

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Keçiboynuzu hammaddesi	26
Resim 2.2. Kırılmış keçiboynuzu meyveleri	27
Resim 2.3. Ultrasonik ekstraksiyon düzeneği	28
Resim 2.4. Yüksek performanslı sıvı kromagrafi cihazı	37
Resim 2.5. Reometre probu ve reometre cihazı	39



SEMBOLLER LİSTESİ

g	: Gram
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
mm	: Milimetre
°C	: Santigrat derece
rpm	: Dakikada devir sayısı
v/v	: Hacimce yüzde
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
MPa	: Megapaskal
p	: İstatistiksel önem değeri
β	: Regresyon katsayıları
kHz	: Kilo Hertz

KISALTMALAR

KM	: Kuru madde
SÇKM	: Suda çözünür kuru madde
HMF	: Hidroksimetil furfural
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NaCO₃	: Sodyum Karbonat
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
GAE	: Gallik asit eş değeri
GI	: Glisemik indeks
Abs	: Absorbans
RSM	: Response Surface Methodology



ÖZET

Keçiboynuzu pekmezi yapımında en önemli basamak şıra elde etme aşamasıdır. Keçiboynuzunda (Harnup) bulunan %60'lık toplam şeker içeriğinin, keçiboynuzunun lifli yapısı nedeniyle şıraya geçirilmesi oldukça zordur. Geleneksel olarak 12 saatten 3 güne kadar değişen sürelerde ekstraksiyon yöntemiyle şıra elde edilmektedir. Şıraya keçiboynuzundaki bileşenlerin daha fazla miktarda ve kısa sürede geçirilmesi amacıyla güncel ekstraksiyon yöntemlerinden olan ultrasonik destekli ekstraksiyon işlemi kullanılmıştır. Ultrasonik destekli ekstraksiyon işlemi için cevap yüzey yöntemi kullanılarak Box-Benkhen metoduna göre desen oluşturulmuştur. Optimizasyonda ekstraksiyon süresi, sıcaklığı, meyve/çözgen oranı, ultrasonik güç bağımsız değişkenler olup; toplam çözünür kuru madde, verim, antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik madde miktarı ise yanıt olarak seçilmiştir. Elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre optimum çalışma koşulları 40°C, 21dk, 1/9 oranında, %84 ultrasonik güç olarak belirlenmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda ultrasonik ekstraksiyon ile şıra elde edilip bu şıradan atmosferik basınçta, 70°C ve 80°C vakum altında pekmez üretilmiştir. Geleneksel şıra elde etme yöntemi ile ultrasonik destekli şıra elde etme yöntemleri arasındaki farkları gözlemleyebilmek için geleneksel yöntem ile de şıra elde edilip yine üç farklı yöntemle pekmez üretilmiştir. Keçiboynuzu pekmezlerinin kimyasal bileşimi, renk, toplam antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde miktarı açısından geleneksel şıra eldesi ile ultrasonik şıra eldesi bakımından pekmez üretimleri arasında fark olmadığı tespit edilmiştir. Ultrasonik yöntem ile HMF miktarlarının kısmen arttığı ancak bu artışın kabul edilebilir düzeyin altında olduğu görülmüştür. Pekmezlerin şeker dağılımında ultrasonik yöntemde glukoz miktarı azaldığı, sakkaroz miktarı arttığı ve fruktoz miktarlarında önemli bir fark görülmediği belirlenmiştir. Fenolik dağılımına bakıldığında kateşin ve vanilin miktarının ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle arttığı, rutin miktarının ise azaldığı saptanmıştır. Gallik asit, prokateşik asit, klorojenik asit ve trans-p-qumarik asit açısından ultrasonik yöntem ile geleneksel yöntem arasında fark bulunmamıştır. Ayrıca vanilin ve rutin için açık kazanda pişirme ile parçalandığı gözlemlenmiştir.

Keçiboynuzu pekmezi geleneksel ve ticari olarak çok farklı ekstraksiyon sıcaklık (50°C ile 90°C arasında) ve sürelerinde (4-12 sa arasında hatta 3 güne kadar) üretilmektedir. Çalışmamızda uygulanan ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile sürenin 21dk ve sıcaklığın 40°C düşürülebildiği görülmektedir. Pekmez üretim yöntemlerinde ekstraksiyon aşamasında ultrasonik destekli ekstraksiyondan faydalanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Keçiboynuzu pekmezi, ultrason, ekstraksiyon, optimizasyon, fenolik bileşen

ABSTRACT

Investigation of Some Quality Characteristics of Pekmez Obtained from Carob by Determination of Ultrasonic Assisted Extraction Parameters

The most important step in making carob molasses is the stage of obtaining must. It is quite difficult to replace the 60% total sugar content in carob to the must due to the fibrous structure of carob. Traditionally, the must could be obtained by extraction method from 12 hours to 3 days. Ultrasonic assisted extraction process, which is one of the current extraction methods, was used to pass the components in carob into the cider in more amounts and in a shorter time. For the ultrasonically assisted extraction process, a pattern was created according to the Box-Benkhen method using the response surface method. The effects of extraction time, temperature, fruit/solvent ratio and ultrasonic power were independent variables, while total soluble dry matter, yield, antioxidant capacity and total amount of phenolic substances were responses in the optimization. According to the results, optimum conditions were found as 40°C, 21min, 1/9 ratio and 84% ultrasonic power.

In the optimum conditions determinated, carob juice was produced with ultrasonic extraction and three different molasses was produced in different conditions. In order to observe the differences between the traditional method and ultrasonic extraction method, three different molasses was produced by traditional and ultrasonic extraction method and analyzed. The molasses was produced in different conditions as traditional boiler, under vacuum at 70°C and under vacuum at 80°C. There is no significant differences in chemical composition, color, total antioxidant capacity and total amount of phenolic compounds between the carob molasses that produced using traditional production and ultrasonic production. It was found that in ultrasonic method HMF leves were partially higer, but the results were less than the acceptable level. According to the sugar distribution of molasses, it was found that in ultrasonic method; the amount of glucose decreased, the amount of sucrose increased and there was no significant difference in the amount of fructose. In terms of phenolic compound distribution, was determined that the amount of catechin and vanillin increased in ultrasonic method, whereas the amount of rutin decreased. In terms of gallic acid, protocatehuic acid, chlorogenic acid and trans-p-qumaric acid, there was no difference between the ultrasonic method and traditional method. It was also observed that vanillin and rutin are degraded by cooking in traditional boiler.

Carob molasses is traditionally and commercially produced at very different extraction temperatures (between 50°C and 90°C) and times (from 4 h to 12 h or even 3 days). It can be seen that with the ultrasonic extraction applied in our study, the duration can be reduced to 21 minutes and the temperature to 40°C. It is thought that ultrasonic assisted extraction can be used in the molasses production methods at the extraction stage.

Keywords: Carob molasses, ultrasound, extraction, optimization, phenolic component

1. GİRİŞ

Güncel çalışmalarda keçiboynuzunun ve pekmezinin; erişte, dondurma, fıstık ezmesi, kek, kurabiye, ekmek, makarna gibi pek çok gıdanın içeriklerini zenginleştirmek, fonksiyonellik kazandırmak ya da tat vermesi amacıyla şeker yerine kullanıldığı görülmektedir. Keçiboynuzu meyvesinin lif açısından değerli ve glisemik indeksinin düşük şekerli bir ürün olması ayrıca kakao ikamesi olarak kullanılması da popülerliğini arttırmaktadır (Çoklar, 2008; Temiz ve Yesilsu, 2010; İnanır, 2018; Tanrikulu, 2019; Umay, 2019).

Obezitenin ve diyabetin günden güne arttığı günümüzde rafine şekerlerden uzaklaşarak doğal şeker kaynağı olarak farklı ürünlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. 18. yüzyıla kadar güvenle kullanılan geleneksel tatlandırıcılar olarak ifade edebileceğimiz, bal, pekmez, akçağaç şurubu, agave ve keçiboynuzu gibi ürünlerin şeker yerine kullanımı artmaktadır. Bu geleneksel tatlandırıcıların rafine şekere göre daha düşük glisemik indeksine (GI) sahip olması ve içerdiği mineral maddeler, fitokimyasallar, antioksidan maddeler ve fenolik bileşenleri yapılarında bulundurmaları günümüz beslenme uzmanlarının dikkatini çekmekte ve diyet listelerine tatlandırıcı olarak eklendiği görülmektedir. GI'lerine göre değerlendirildiğinde keçiboynuzu şurubunun bal, pekmez ve akçağaç şurubuna göre daha düşük GI sahip olduğu bildirilmektedir. Glukoz şurubunun GI 100 iken keçiboynuzu şurubunu GI 40 olarak belirtilmektedir (Edwards ve ark., 2016). Ayrıca keçiboynuzu bulundurduğu insülin benzeri işlev gören d-pinitiol ile diyabet beslenmesi için de kullanılabilir. Özellikle diyabetik ürünlerde keçiboynuzu ürünleri ve keçiboynuzu pekmezi ile tatlandırma tercih edilmektedir.

Ülkemizde keçiboynuzu pekmezi üreten işletmelerin her biri kendine özgü farklı yöntemler kullandığı için üretilen keçiboynuzu pekmezlerinin standart özelliklerde olmadığı bildirilmiştir. Keçiboynuzundan şekerleri ekstrakte etmek içerdiği lifli yapıdan dolayı zor olduğu ve diğer pekmezlerle göre sakkaroz miktarı yüksek olduğu için taşıyıcıları de tespit etmek daha zordur (Kaya, 2010). Bundan dolayı standart üretim yöntemleri belirlenmeli ve güncel ekstraksiyon yöntemlerinden faydalanılmalıdır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde pekmezlerle ilgili çalışmalar depolama, HMF kinetiği ve piyasada bulunan pekmezlerin özelliklerinin belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Pekmezlerde ekstraksiyon metotları üzerine yapılmış çalışma sayısı çok sınırlıdır. Güncel ekstraksiyon metotları olarak bilinen ultrason destekli,

mikrodalga destekli, yüksek basınç destekli, vurgulu elektrik alan destekli, süperkritik akışkan ekstraksiyonu gibi metotların kullanıldığı bir çalışmaya ise rastlanılmamıştır. Bu çalışmada güncel ekstraksiyon metotlarından ultrason uygulamasının prob yöntemi kullanılarak keçiboynuzundaki şeker, antioksidan maddeler ve fenolik bileşenlerin pekmeze geçişini hem arttırmak hem de kolaylaştırmak amacıyla sıra optimizasyonu yapılmış ve bunun pekmeze etkileri incelenmiştir. Keçiboynuzu pekmezinin şeker yerine kullanımının yaygınlaştığı günümüzde pekmez üretim yöntemlerinin güncellenip meyvelerin içeriğinde bulunan antioksidan maddelerin, fenolik maddelerin ve şekerlerin pekmeze geçişinin arttırılmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

1.1. Keçiboynuzu Hakkında Genel Bilgiler

Yeryüzünün en eski bitkilerinden biri olarak bilinen ve geçmişi M.Ö. 4000 yıllarına kadar dayanan keçiboynuzu; Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde yetişen *Ceratonia siliqua L.* türüne özgü çok yıllık ağaçların meyvesidir (Batlle ve Tous, 1997). Farklı keçiboynuzu ağacının ilk olarak orta doğu ülkelerinde yetiştirildiği, daha sonra eski Yunanlılar tarafından şimdiki diğer Akdeniz Ülkelerine (Yunanistan, İtalya, İspanya, Portekiz) götürüldüğü ve buralardan da Kuzey Afrika ülkelerine yayıldığı düşünülmektedir. Günümüzde Akdeniz iklimine benzer olan Kaliforniya, Arizona, Arjantin, Şili, Avusturalya, Hindistan gibi dünyanın çok değişik bölgelerinde yetiştirilmeye ve ticari olarak üretilmeye devam etmektedir (Stavrou ve ark., 2018). Tablo 1.1’de çeşitli ülkelerin yıllık keçiboynuzu üretim miktarları belirtilmiştir. Yıllık üretim miktarı yaklaşık 144.000 ton olarak gerçekleşmektedir.

Keçiboynuzunun anavatanı sınırları içerisinde olan ülkemizin Akdeniz Bölgesinde Mersin ili Tarsus ilçesinden başlayıp Marmaris’e kadar uzanan kıyı şeridi boyunca yaklaşık 1.750 km² alanda doğal olarak yetiştirildiği bilinmektedir. Adana, Mersin, Antalya ve Muğla en fazla üretimin yapıldığı illerdir (Gübbük ve ark. 2016).

Tablo 1.1. Keçiboynuzu meyvesinin Dünya genelinde yıllık üretim miktarı (ton) (Faostat, 2020)

Ülke	2014	2015	2016	2017	2018
Portekiz	64895	34398	40331	41909	41734
İtalya	31486	31522	28925	28910	36951
Fas	22044	22024	22003	21983	21974
Türkiye	13985	12851	13405	15016	15506
Yunanistan	13473	13609	13099	12528	12216
Kıbrıs	11034	7413	6369	5378	7460
Cezayir	3655	4624	3257	4042	2880
Lübnan	2232	2230	2228	2226	1906
İspanya	887	1663	2499	2600	2268
Tunus	874	862	855	847	812
Hırvatistan	455	454	453	452	462
İsrail	417	417	421	448	364
Ukrayna	200	200	209	200	128

Keçiboynuzu ağacı az yağış alan bölgelerde kendiliğinden yetişebilen ve çok fazla zirai bakım gerektirmeyen, 150 yıl kadar yaşamını devam ettirebilen ve yıl boyu yeşil yapraklarını koruyabilen bir ağaç türüdür (Stavrou ve ark. 2018). Keçiboynuzu ağacı tarımsal özellik göstermeyen zayıf toprak bölgelerinde yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu bölgelerde erozyonu önleyici özellikte olması, toprağın yapısının tekrardan düzelmesine yardımcı olması ve ayrıca yılın her zamanı yeşil kalabilmesi gibi özelliklerinin yanı sıra ekonomik değer içermesi keçiboynuzu ağacının kullanılmasını günden güne arttırmaktadır (Gübbük ve ark. 2016). Ayrıca yapılan incelemelerde keçiboynuzu ağlarının orman yangınlarına dayanıklı olması yangına karşı set bitkisi olarak kullanılmasını yaygınlaştırmıştır (Batlle ve Tous 1997).

İlkbahar aylarının sonuna doğru Mayıs ayında meyvesi büyümeye başlayan keçiboynuzu yeşil renkli iken yaz aylarının ortalarına doğru olgunlaşmaya devam eder ve olgunlaşma süresince rengi kahverengi tonlarını alır. Olgunlaşma tamamlandıktan sonra sert ve kuru görünen keçiboynuzları genellikle eylül ayında hasat edilir (Şenay 2009).

Harnup olarak da bilinen keçiboynuzu meyvesi genel fiziksel özellikleri olarak ortalama 23,47 mm enine 138,87 m boyuna ve 10 mm kalınlığa sahip olduğunu Karkacier ve Artık, (1995) tarafından yapılan çalışmada ortaya koyulmuştur. Biner ve ark., (2007) keçiboynuzunun fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla yapmış oldukları çalışmada boylarını ortalama 17,68 cm, enlerini 2,29 cm ve kalınlıklarını 0,95 cm olarak tespit etmişlerdir. Cezayir'in değişik bölgelerinde yetiştirilen keçiboynuzu meyvelerinin morfolojik özelliklerinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise meyvelerin ortalama 10,30-

18,75 cm aralığında boy; 1,81-3,1 cm aralığında genişlik ve 0,45-0,82 cm kalınlığa sahip oldukları bildirilmiştir (Boublenza ve ark., 2019). Tablo 1.2’de farklı ülkelerde keçiboynuzu meyvelerinin fiziksel özellikleri görülmektedir.

Keçiboynuzu meyvesi %84,0-92,4 kuru madde içeriğine sahip olup; çoğunluğu sakkaroz olmak üzere %45-77 oranında şeker, %2,2-3,4 oranında mineral madde ile düşük oranda yağ (%0,2-1,2) ve protein (%0,3-7,6) içeriğine sahiptir (Avallone ve ark., 1997, Karkacier ve Artık, 1995). Yapısında bulunan yüksek şeker içeriği sebebiyle keçiboynuzu meyvesi savaş kıtlık gibi dönemlerde insan ve hayvan beslenmesinde önemli besin kaynağı olmasının yanında çocuklar için şekerleme benzeri ürün olarak da kullanılmıştır (Şenay, 2009).

Tablo 1.2. Keçiboynuzu meyvelerinin farklı kaynaklarda fiziksel özellikleri

Kaynak	Shawakfeh ve Ereifej, 2005	Barracosa ve ark., 2007	Naghmouchi ve ark., 2009	Biner ve ark., 2007	Pekmezci, ve ark., 2008
Ülke	Ürdün	Portekiz	Tunus	Türkiye	Türkiye
Ağırlık, g	6,2	17,7	16,4	24,8	24,9
Uzunluk, mm	85	163,2	168,9	176,8	176,5
Genişlik, mm	20	22,6	20,5	22,9	22,9
Kalınlık, mm	4	10,1	8,3	9,5	9,4
Meyve eti ağırlığı	-	-	-	22,8	23,0
Meyve eti verimi %	-	86,9	82,8	90,0	92,4
Çekirdek sayısı	6,6	13,6	13,6	10,8	11,0

Karkacier ve Artık, (1995) tarafından yapılan çalışmada keçiboynuzu meyvesinin toplam kuru madde miktarının %91,3-91,9 olduğu, meyvenin %62-67 oranında çözünür kuru madde içeriğine sahip olduğu ve bu çözünür kuru madde içeriğinin de temel bileşenlerinin sakkaroz (%34,2-42,3), fruktoz (%10,1-12,2) ve glukoz (%7,83-9,6) olduğu bildirilmiştir.

Biner ve ark., (2007) tarafından ülkemizde yetiştirilen keçiboynuzu meyvelerinden kültüre alınmış ve alınmamış (yabani) olanları şeker içerikleri bakımından karşılaştırılmıştır. Kültüre alınmış meyvelerin şeker içerikleri ortalama olarak; fruktoz $115 \pm 27,1$ mg/100 g, glukoz $33 \pm 16,2$ mg/100 g ve sakkaroz $384 \pm 76,4$ mg/100 g olarak

belirlenirken, yabani keçiboynuzlarında bu içerik fruktoz 102 ± 28 mg/100 g, glukoz $36,8 \pm 16,2$ mg/100 g ve sakkaroz $299 \pm 75,9$ mg/100 g olarak belirlenmiştir.

Keçiboynuzundan şeker ve fenolik madde ekstraksiyonu üzerine yapılan bir başka çalışmada (Turhan ve ark., 2006), keçiboynuzu meyvesinde %93,1 kuru madde içeriği ve %64,6 suda çözünür kuru madde olduğu tespit edilmiştir. Ayaz ve ark., (2007) tarafından ülkemizdeki keçiboynuzlarının kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada kuru maddede (KM) sakkaroz oranı $437,3 \pm 10,6$ mg/g KM, glukoz oranı $395,8 \pm 2,9$ mg/g KM ve fruktoz oranı $42,3 \pm 2,8$ mg/g KM olarak belirlenmiştir (Ayaz ve ark., 2007).

Tablo 1.3. Keçiboynuzu meyvesinin farklı ülkelerde kimyasal bileşimi (%)

Kaynak	Avallone ve ark., 1997	Shawakfeh ve Ereifej, 2005	Özcan ve ark., 2007	Karkacier ve Artık, 1995
Ülke	İtalya	Ürdün	Türkiye	Türkiye
Kuru madde	93	-	94	91,6
Toplam şeker	45	77,3	48,4	58,9
Sakkaroz	34	36,6	-	39,1
Glukoz	4	33,7	-	8,6
Fruktoz	6	29,6	-	11,2
İndirgen şeker	-	-	-	-
Kül	3	3,4	3,3	2,5
Yağ	0,6	1	0,2	-
Ham lif	-	10,8	9,7	6,2
Protein	3	7,6	4,7	4

Dikkatleri çeken yüksek şeker miktarının yanı sıra yüksek miktarda fenolik bileşikler ve mineral maddeler içeren keçiboynuzu diyet liflerini de yapısında bulundurmaktadır (Pazır ve Alper, 2016). Fenolik madde açısından zengin olan keçiboynuzunda baskın olan fenolik bileşik gallik asittir. Bunun dışında kuersetin, epikatesin, miriesetin diğer baskın fenolik bileşiklerdir (Papagiannopoulos ve ark., 2004).

Fenolik bileşikler meyvelerde, sebzelerde, tahıllarda, baklagillerde ve kahve, çay şarap, bira gibi bitki kaynaklı içeceklerde bulunmaktadır (Dai ve Mumper, 2010). Bitkilerin kendilerini korumak amacıyla farklı nitelik ve miktarlarda sekonder metabolit olarak ürettikleri fenolik bileşikler, bir veya birden fazla (OH) hidroksil grubu bağlanmış benzen halkasına sahiptirler (Corso ve ark., 2020). Meyve ve sebzelerin karakteristik tat,

koku, renk ve dokusunun oluşmasını sağlayan fenolik bileşikler bitkilerin hastalıklara karşı direnç sağlamasında, gövde uzamasının düzenlenmesinde ve meyvelerin olgunlaşmasında yardımcı olurlar (Burns ve ark., 2001).

Bu sekonder metabolitler biyosentez yollarına ve yapılarına göre üç gruba ayrılırlar. (1) Flavonoidler, fenolik ve polifenolik bileşikler, (2) Terpenoidler, (3) Nitrojen içeren alkaloidler ile sülfür içeren bileşiklerdir (Vuolo ve ark., 2018). Günümüzde yaklaşık 6000 civarında çeşidi olduğu bilinen flavonoidler bitkilerde bulunan en önemli fenolik bileşiklerdir. Başlangıçta sadece sarı renkli flavonları tanımlamaktayken daha sonra flavan-3-ol (renksiz), flavanon (az renkli) ve antosiyaninler (kırmızı-mavi) şeklinde sınıflandırılmışlardır (Vuolo ve ark. 2018).

Flavonoidlerin gıdalardaki temel kaynakları: **flavonlar**; apigenin ve lutein (baharatlar, yağlar, meyve ve sebzeler ve ürünleri, tahıllar), **flavonoller**; kampferol, miristein, quersetin, isorhermetin ve rutin (süt ürünleri, baharatlar ve otlar, meyve ve sebzeler ve ürünleri, kuruyemiş ve tohumlar), **flavononlar**; erioditol, hesperidin ve naringenin (baharatlar ve otlar, meyve ve sebzeler ve ürünleri, kuruyemiş ve tohumlar), **flavon-3-ol**; kateşin, gallokateşin, epikateşin, epigallokateşin, epigallokateşin gallat, theflavin ve theflavin gallat (süt ürünleri, baharatlar ve otlar, meyve ve sebzeler ve ürünleri, kuruyemiş ve tohumlar, baklagil ve baklagil ürünleri), **antosiyanidinler**; siyanidin, delfinidin, malvidin, pelarginidin, peonidin ve petunidin (süt ürünleri, meyve ve sebzeler ve ürünleri, kuruyemiş ve tohumlar, baklagil ve baklagil ürünleri) şeklinde bulunmaktadır (Faggio ve ark., 2017).

Fenolik asitlerin karboksil grupları karbonhidratlar, glikozitler, aminoasitler veya proteinlerle reaksiyona girerek, alkollerle fenol esterlerini ve amino bileşikleri ile de amidleri oluştururlar. Genellikle serbest halde bulunmayan fenolik asitler içinde bulundurdıkları $-OH$ ve $-OCH_3$ gruplarına göre hidroksisüsamik asitler ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere ikiye ayrılır. Büyük bir kısmı ise bitkilerde organik asitler veya şekerler ile esterleşmiş halde bulunurlar (Saldamlı, 2007). Hidroksibenzoik asitler; p-hidroksibenzoik asit, pirokateşik asit, vanilik, siranjik ve gallik asitlerdir. Hidroksisüsamik asitler; p-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit ve sinapik asitten oluşmaktadır (Atak ve Uslu, 2018).

Reaktif oksijen partikülleri olarak da adlandırılan, diğer moleküllerle çok kolay bir şekilde elektron alışverişine giren atomik veya moleküler yapıdaki eşleşmemiş elektron içeren moleküllere serbest radikaller denir (Cavdar ve ark., 1997). İnsan vücudu

tarafından üretilmekte olan serbest radikaller düşük miktarlarda vücut için faydalı olan bileşikler iken fazla miktarda üretildiklerinde lipid ve glikoprotein gibi bileşikler başta olmak üzere hücresel yapılar üzerinde toksik etkilere neden olmaktadır (Derin ve ark., 2001). Antioksidan maddeler ise bu serbest radikal molekülünden bir elektron alarak veya vererek radikali etkisiz hale getirmekte ve devam eden zincir reaksiyonlarının durmasını sağlamaktadır (Chu ve ark., 2000).

Bitkilerin başta çiçek, yaprak, gövde ve tohumları olmak üzere bütün organlarında doğal antioksidanlar meydana gelmektedir. Bu antioksidanlar karotenoidler, C vitamini, tokoferoller, fenoller, folik asit, kateşinler ve kuersetinlerden oluşmaktadır. Antioksidanlar singlet ve triplet oksijen söndürücüsü, serbest radikal gidericisi, peroksit yok edicisi ve enzim inhibitörleri olarak fonksiyon göstermektedirler (Koca ve Karadeniz, 2005; Meral ve ark., 2012). Meyve ve sebzeler içerdikleri β - karoten, E vitamini, C vitamini, glutatyon, flavonoidler ve fenolik asitlerden oluşan antioksidanlar ile serbest radikallere karşı savunma oluşturarak birçok hastalığa karşı koruma görevi yapmaktadırlar (Koca ve Karadeniz, 2005).

Keçiboynuzu polifenol içeriğinin farklı solventlerle ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada çözgen olarak; etil asetat, metanol, %80 metanol-su, %80 aseton-su ve %80 asetonitril-su kullanılmış en yüksek verimin aseton ile ekstraksiyonunda olduğu görülmüştür. Diğer ürünlerle antioksidan aktivitesi kıyaslandığında keçiboynuzu ekstraktının kırmızı şaraptan 2 kat daha fazla aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Demir indirgeme gücü bakımından kıyaslandığında keçiboynuzu ekstraktının kırmızı şaraptan 4 kat daha güçlü olduğu bulunmuştur (Makris ve Kefalas, 2004).

Keçiboynuzu meyvelerinin antioksidan ve fenolik madde içeriklerinin mikrodalga destekli ekstraksiyonlarının optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmada en yüksek ekstraksiyon verimi %64,8, ve en yüksek antioksidan kapasitesi ise %89 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sonucuna göre ekstraksiyon koşulları 29,5 dk, %35 etanol oranı, 80°C sıcaklık, sıvı katı oranı 35 mL/g olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan ekstraksiyonda gallik asit 23,37 mg/g KM, kateşin 18,7 mg/g KM, 4-hidroksi benzoik asit 2,59 mg/g KM, ve epigallokateşin 1,10 mg/g KM olarak belirlenmiştir. Özellikle gallik asit ve antioksidan aktivite için mikrodalga ekstraksiyonun etkili bir işlem olduğu sonucuna varmışlardır (Quiles-Carrillo ve ark., 2019).

Keçiboynuzu meyvelerinin fenolik bileşenlerinin ekstraksiyonu yapılan bir çalışmada süperkritik sıvı ekstraksiyonu, ultrason ve geleneksel ekstraksiyon yöntemleri

denenmiştir. Bu çalışmada süperkritik sıvı ekstraksiyonu, ultrasonik ekstraksiyon (30°C, 30 dk ultrasonik su banyosu) ve geleneksel ekstraksiyon (30°C, 30 dk ve 150 rpm çalkalamalı inkübatör) yöntemleri ile fenolik bileşenler ve antioksidan kapasitesi incelenmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi geleneksel yöntem çalkalamalı inkübatörde 53,17 g ekst/100 g belirlenmiş olup, ultrasonik banyoda 17,29 g ekst/100 g ve süperkritik ekstraksiyonda ise 0,33 g ekst/100 g olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı üzerine farklı çözügenlerin etkisine bakıldığında; geleneksel metotta sulu çözeltide 5,8 mg GAE/g KM, %70 asetonunda 14,7 mg GAE/g KM, ultrasonik banyoda sulu çözeltide 9,4 mg GAE/g KM, %70 asetonunda 20,4 mg GAE/g KM ve süperkritik ekstraksiyonda 27,1 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur. Fenolik bileşikler elde etmek için ultrason ve süperkritik ekstraksiyonun uygulanabilir olduğunu ve uygulamalarda önce ultrason ardından süperkritik ekstraksiyon olarak da uygulanabileceği vurgulanmıştır (Roseiro ve ark., 2013).

Karkacier ve Artık, (1995) yaptıkları çalışmada 20°C, 50°C ve 85°C sıcaklıklarda, 1:2 den 1:9'a kadar değişen çözügen katı oranlarında ekstraksiyon denemeleri yaparak sıcaklık ve su oranının verim üzerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları verim hesaplamalarına göre optimum madde/su oranını 1:9 ve sıcaklıklara göre verimi ise en yüksek %65,38 ile 85°C olarak belirlemişlerdir.

Turhan, (2005) yaptığı çalışmada keçiboynuzu meyvesinin 20°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklardaki ekstraksiyonunun KM miktarı artışı, fenolik maddelerin ekstrakta geçişi ve 5-hidroksimetil 2-metilfurfuraldehit (HMF) oluşumuna etkisini inceleyerek, enerji ve ekstraksiyon verimlerini hesaplamıştır. Keçiboynuzunda çözünür kuru maddenin ekstraksiyonu için ters akım prosesiyle çalışan sürekli ekstraktörde 1:6 dilüsyon oranında (keçiboynuzu/su), 20°C de %50, 50°C de %56.01 ve 85°C de %59,70 verim elde edilmiştir. Ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada optimum süreyi 180 dk olarak belirlenmiştir. Fenolik bileşenlerce zengin olan keçiboynuzunda 20°C den sonra ekstrakttaki fenolik madde miktarının arttığını tespit etmiştir. 3 saat ekstraksiyon sonunda 20°C 456,71 mg/L, 50°C de 846,62 mg/L ve 85°C de 1582 mg/L fenolik madde olduğunu bildirmiştir.

Yalım-Kaya, (2010) tarafından meyve tanecik boyutu, su-meyve oranı, süre, sıcaklık faktörleri için optimum koşulları belirlemek amacıyla keçiboynuzundan tepki yüzey yöntemi ile şeker şurubu standardına uygun (%70,56 KM ve 68,57°Brikste) şeker şurubu üretilmiştir. Bu şurubun KM'de 5,75 ppm toplam polifenol ve %97,26 toplam şeker

(toplam şekerin %73,62 sakkaroz, %14,58 glukoz ve %9,06 fruktoz) bulunmuş olup pH 5,60, renk 98,67 IU420, berraklık %98,76 (%T, 625) ve yoğunluk değeri $1,29 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ olarak saptamıştır.

Özcan ve ark., (2007) tarafından Türkiye’de yetiştirilen keçiboynuzu meyvelerinin mineral madde içerikleri ile ilgili yapılan çalışmada, potasyum $24665,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ve kalsiyum $4206,7 \text{ mg kg}^{-1}$, magnezyum $1435,57 \text{ mg kg}^{-1}$, sodyum $1261,56 \text{ mg kg}^{-1}$ ve fosfor $5427,01 \text{ mg kg}^{-1}$ düzeylerinde bulunmuştur. Ürdün’de yetiştirilen keçiboynuzu meyvelerinde mineral madde düzeylerinin incelendiği bir çalışmada Mn $9,9 \text{ mg kg}^{-1}$, Fe $45,5 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $9,9 \text{ mg kg}^{-1}$, Zn $27,5 \text{ mg kg}^{-1}$, Na $608,3 \text{ mg kg}^{-1}$, K 14635 mg/kg , Mg $1208,2 \text{ mg kg}^{-1}$, Ca $5536,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ve P $2362,3 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Shawakfeh ve Ereifej, 2005). K ve Ca içeriklerinin yüksek olması dikkatleri çekmektedir. Ünal, (2008) keçiboynuzundaki Ca miktarının süten daha fazla olduğuna dikkat çekmiştir.

1.1.1. Keçiboynuzu meyvesinin kullanım alanları

Çerezlik tüketilmesi ve hayvan yemi olarak kullanımının dışında keçiboynuzu unu, çekirdekleri, pekmezi ve şeker şurubu olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahip olan keçiboynuzu gıda endüstrisinin yanında kağıt, petrol ve tekstil endüstrisinde de kullanılmaktadır (Yılmaz, 2009). Keçiboynuzunun gıda endüstrisinde en geniş kullanım alanı keçiboynuzu zıncı olarak da bilinen ve çekirdeklerinden üretilen locust bean gum’dır. Locust bean gum; yoğunluk arttırıcı, stabilizatör ve kabartıcı olarak kullanılmaktadır. Keçiboynuzu gamının soslarda, jölelerde, kek ve bisküvilerde, meyve konsantrelerinde, konserve et ve balık ürünlerinde, şuruplarda yaygın kullanım alanları vardır (Barak ve Mudgil, 2014).

Keçiboynuzunun öğütülmesi ile elde edilen keçiboynuzu ununun kek ve kurabiye yapımında, tarhanada, hamburger üretiminde ve ekmek yapımında kullanıldığı görülmektedir (Gübbük ve ark., 2016). Keçiboynuzunun kakaoya benzer renk vermesinden dolayı kullanımı günden güne artmaktadır. Günümüzde kakao ikame maddesi olarak gıda endüstrisinde kullanıldığı görülmektedir (Gübbük ve ark., 2016).

Nasar-Abbas ve ark., (2016) keçiboynuzu unu ile kakaoyu kıyasladıklarında keçiboynuzunun kakaoya oranla daha düşük kafein içerdiği, thebramin ve oksalik asit içermediğini tespit etmişlerdir. Kakaoya göre keçiboynuzu ununun yüksek oranda lif ve düşük oranda yağ içermesinin avantaj olarak görüldüğü bildirmektedir.

Yüksek şeker içeriğinden dolayı şeker şurupları üretiminde ve geleneksel olarak pekmez üretiminde kullanılmaktadır. Şeker oranının yüksek olması sebebiyle biyoteknolojik işlemlerde kullanımını da yaygındır (Turhan ve ark., 2010a; Turhan ve ark., 2010b; Saharkhiz ve ark., 2013).

Tablo 1.4. Keçiboynuzu meyvesi kullanım alanları ve sağlık üzerine etkileri (Stavrou ve ark., 2018)

Keçiboynuzu ürünleri	Keçiboynuzu sağlık etkileri
Keçiboynuzu şurubu(pekmezi)	Gluten içermemesi (çölyak hastalığı)
Keçiboynuzu tozu(Kakao ikamesi)	Sindirimi kolaylaştırır (obeziteyi önler)
Keçiboynuzu kreması	Kolesterol azaltır
Keçiboynuzu unu	Antioksidan etkisi
Keçiboynuzu Atıştırmalıkları (çerez gıda)	İshal tedavisinde kullanılabilir.
Keçiboynuzlu makarna	Kafein içermez
Keçiboynuzlu fındık kreması	Yüksek potasyum ve Magnezyum içerir
Keçiboynuzu içeren kek, pastalar ve bisküviler	Diğer mineraller açısından zengindir (demir, manganez gibi)
Keçiboynuzu destek ürünleri	IBS (kalın bağırsak sendromu) olumlu etkileri vardır
Keçiboynuzu sabunu ve losyonu	Yüksek gallik asit içerir (antibakteriyal, antialerjik, antiseptik)

1.1.2. Keçiboynuzu meyvelerinin sağlık üzerine etkisi

Çok uzun zamandır çeşitli amaçlarla keçiboynuzu meyvesi ve ürünleri tüketilmektedir. 100 g çekirdeksiz keçiboynuzu 293 kcal enerji sağlarken, içerdiği yüksek miktarda suda çözünmeyen diyet lifi sebebiyle glikemik indeksi düşük gıdalar arasında yer almaktadır (Pazır ve Alper, 2016). Keçiboynuzu meyvesi verilen hastalarda toplam kolesterol ve LDL kolesterol seviyelerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Ruiz-Roso ve ark., 2010). Alerjik nefes darlığı yaşayan hastalarda keçiboynuzu meyvesi ve pekmezi kullanımıyla öksürük krizlerinin azaldığı bildirilmektedir (Gübbük ve ark., 2016). Keçiboynuzu özütünün karaciğer hücrelerinde etil alkolün neden olduğu oksidatif strese karşı koruyucu etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Souli ve ark., 2015). Keçiboynuzu yapısında bulunan D-pinitiol insülin gibi davranarak kan plazmasındaki glukozu düşürme ve dengeleme özelliğine sahiptir (Turhan, 2011). Mikroorganizmalar üzerinde keçiboynuzu ekstraktının etkili olduğu gösterilmekte, çocuklarda bakteri ve virüs kaynaklı diyarede keçiboynuzu unu ve pekmezi kullanımının diyare süresini kısalttığı bilinmektedir (Pazır ve

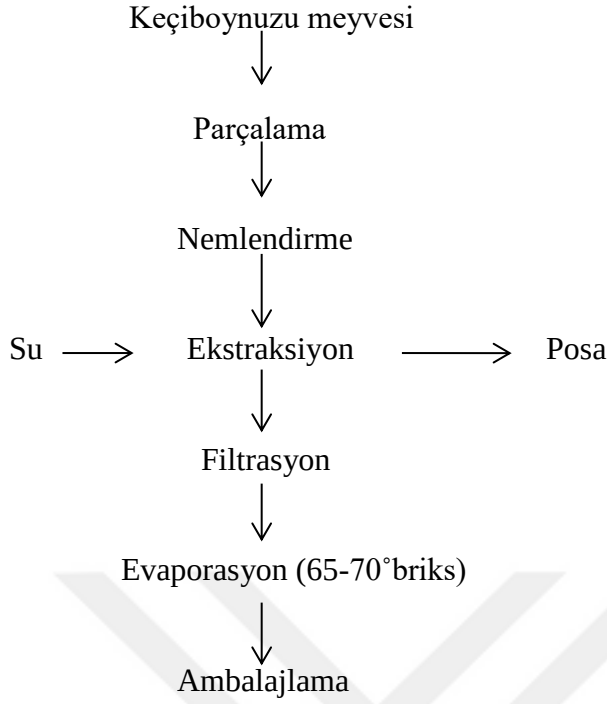
Alper, 2016). Sindirim sistemi bozukluklarında, gastrit gibi hastalıklarda antioksidan etkileri dolayısıyla koruyucu etki gösterdikleri bildirilmiştir (Rtibi ve ark., 2015).

1.2. Keçiboynuzu Pekmezi

18. yüzyıl öncesine kadar tatlandırıcı olarak genellikle bal kullanılırken, Akdeniz kıyılarında keçiboynuzu şurubu ya da pekmezi tatlandırıcı olarak kullanılmaktaydı. Teknolojik gelişmelerle birlikte rafine şekerin prosesler için daha kullanışlı olması bal, pekmez gibi tatlandırıcı olarak kullanılan ürünlerin kullanımını azaltmıştır (Edwards ve ark., 2016). Tarih boyunca içerisinde şeker bulunan her şeyden pekmez üretilmiştir. Özellikle Türklerin besin muhafazası için geliştirdiği bu yöntem bir taraftan atıl durumda kalan meyveyi değerlendirirken diğer taraftan da insanların tatlı ve şeker ihtiyacını gidermiştir (Uçar, 2007). Pekmez geleneksel ürünlerimizden olup genellikle üzüm ve duttan üretilen, meyve sırasının kaynatılması ile elde edilen yüksek miktarda şeker ihtiva eden (70°Brikste) bir üründür. Bunun dışında yapısında şeker içeren elma, keçiboynuzu, pancar, karpuz gibi farklı meyvelerden de pekmezler üretilmektedir (Sengül ve ark., 2007).

Pekmezler karbonhidrat olarak glukoz ve fruktoz gibi monosakkaritleri içerdiklerinden sindirime uğramadan kolaylıkla kana geçebilmektedir. Monosakkaritler, hücre dışından enerjiye ihtiyaç duyulmadan difüzyon yolu ile hücreye alındığı için pekmezler beslenmede acilen enerji sağlaması açısından önemlidir (Batu, 1993). Pekmezler genel olarak yüksek miktarda şeker, mineral madde ve organik asit bulundurmasından dolayı da önemli bir geleneksel gıdadır (Batu, 2005). Keçiboynuzu pekmezini diğer pekmezlerden ayıran en önemli özelliği sakkaroz miktarının yüksek olmasıdır.

Geleneksel yöntemle keçiboynuzu pekmezi üretiminde keçiboynuzundan şekerin ekstrakte edilmesi için meyve değişen oranlarda (1/1-1/10) su ile karıştırılır. Daha sonra bu karışım filtre edilir ve elde edilen sıra kaynatılarak (evaporasyon) 70°briks değerine getirilir (Turhan ve ark., 2006).



Şekil 1.1. Keçiboynuzu pekmezi üretim akım şeması

Keçiboynuzu pekmezi ve tozunun fizikokimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, polifenol miktarı $1386.09 \pm 33,81$ mg GAE/100 g KM, olarak bulunurken, keçiboynuzu şirasının konsantre edilmesi sonucu polifenol içeriğinin 60°Briks’de $543,19 \pm 9,83$ mg GAE/100 g KM, 70°Briks’de $513,50$ mg GAE/100 g KM ve 80°Briks’de $520,2 \pm 13,5$ mg GAE/100 g KM olarak tespit edilmiştir. Üç farklı briksdeki (60°, 70°, 80° Briks) keçiboynuzu pekmezlerinin DPPH metoduna göre antioksidan aktivitesi % inhibisyonu sırasıyla %79,5, %84,12 ve %74,64 olarak bulunmuş ve BHT’nin DPPH metoduna göre antioksidan aktivitesi %85,8 inhibisyon olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu pekmezinin antioksidan aktivitesi, sentetik antioksidan olan BHT (Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen) ile kıyaslandığında istatistiksel olarak fark olmadığı görülmüştür (Tounsi ve ark., 2017).

Özhan ve ark., (2010) keçiboynuzu pekmezi üretmek için 3-5 cm boyutlarındaki meyveleri 50-55°C’deki suyla ters ozmos tekniği kullanarak 15-20°Briks’teki şerbeti 65°C’de 68-72°Briks’e konsantre ettiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen pekmezlerden bir grubu, önce bir hafta 45°C’de, sonra bir ay 35°C depolamışlar, bir diğer grubu ise önce bir ay 25°C’de sonra bir ay 5°C’de depolamışlardır. Çalışma sonucunda renk parametreleri, esmerleşme indeksi ve HMF arasındaki korelasyon değerlerinin önemli olduğunu bildirmişlerdir. 45°C ve 35°C’de HMF miktarı artarken esmerleşme indeksinin

de arttığını bulmuşlardır. Depolama süresinin sıcaklığa göre belirlenmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

İnan ve Özdemir, (2009) tarafından dört farklı pekmez örneğinin kimyasal bileşimi ve Fe özelliklerinin araştırıldığı çalışmada, kuru maddesi %66, pH'sı 4,98 olan keçiboynuzu pekmezinin, %0,48 sitrik asit, %0,11 tartarik asit, %1,25 malik asit, %15,1 glukoz, %11,6 fruktoz, %24,7 sakkaroz ve %0,9 polifenol içerdiği tespit edilmiş olup toplam Fe 189,9 mg kg⁻¹, toplam bağlı Fe 94,2 mg kg⁻¹, Fe(II) 82,7 mg kg⁻¹ ve Fe (III) 13,8 mg kg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Dut ve harnup (keçiboynuzu) pekmezinin 5°C ve 20°C'de 6 ay depolandığı çalışmada HMF miktarı keçiboynuzu pekmezinde 90. günde 124,57 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir ve depolamanın 5°C'de yapılmasının HMF üzerine olumlu etkisinin olduğu bildirilmiştir (Batu ve ark., 2007).

Artık ve Şimşek, (2002) tarafından yapılan ve ülkemizde yaygın üretilen üzüm, dut, incir ve keçiboynuzu pekmezlerinin bileşenlerinin incelendiği çalışmada, keçiboynuzu pekmezinde toplam şeker %64,11, sakkaroz %41,30, formal sayısı 10, alkali sayısı 14,04 ve Hunter a değeri 0,61 olarak belirlenmiştir. En düşük HMF miktarını 4,1 mg kg⁻¹ ile keçiboynuzu pekmezinde tespit edildiği çalışmada sakkaroz miktarının yüksek oluşu keçiboynuzu pekmezi için ayırt edici bir özellik olarak bildirilmiştir.

Dut, nar, keçiboynuzu, karadut ve farklı bölgelerden temin edilen üzüm pekmezlerinin radikal süpürme gücü DPPH ve ABTS yöntemleri ile, toplam fenolik madde tayini Folin metoduyla ölçülmüştür. Pekmezlerin antioksidan aktivitelerinin karşılaştırıldığı çalışmada keçiboynuzu pekmezinin toplam fenolik madde miktarı 748,74 mg GAE/100 g, radikal süpürme gücü DPPH radikali % inhibisyonuna göre 58,07, ABTS metoduna göre %99,22 ve suda çözünür kuru madde miktarı %68 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmaya göre keçiboynuzu pekmezinin toplam fenolik madde miktarının diğer pekmezlerle göre iki kat daha fazla olduğu ve keçiboynuzu pekmezinin diğer pekmezlerle göre daha güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Tüzün ve ark., 2020).

1.3. Ultrason

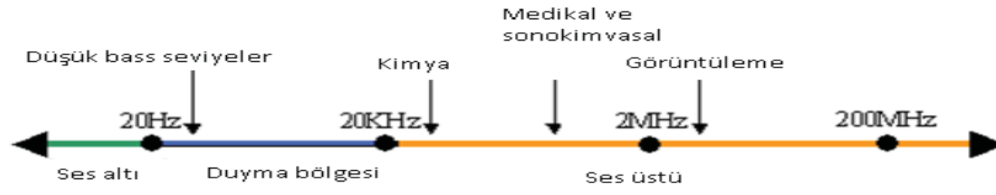
1.3.1. Ultrason hakkında genel bilgiler

Ses basınç dalgaları halinde yayılırken molekülleri uyarır, suya atılan taşın oluşturduğu gibi bir molekülden diğer moleküle hareket ederek ilerler. Sesin havadan suya geçmesi sesin suda ilerlemesi gibi etki etmemektedir. Enerjinin bir türü olan ses ortamdaki partikülleri oluşturarak kinetik enerjiye dönüşür. Doğada yarasalar ve yunuslar avlarını bulmak için düşük yoğunluklu ultrasonik titreşimler kullanırken ultrason teknolojisinin kullanımı 2. Dünya Savaşına dayanmaktadır. Denizaltı savaşlarında radarların kullanımıyla ultrason dalgalarının öldürme potansiyeli anlaşılmıştır (Earnshaw ve ark., 1995).

Ultrason, insan işitme üst limitinden daha büyük bir frekansta, katılar, sıvılar veya gazlar yoluyla yayılan ses dalgaları ve mekanik titreşimleri belirtir. Duyulabilen ses aralığının dışında olan frekanslardaki ses dalgalarına ultrason denir. Ses frekansı Hertz (1 devir/saniye) ile ifade edilir. Ultrasonik frekans aralığı 20 kHz'in üzerindeki frekanslarda bulunmaktadır. Ultrason frekans aralığının üst sınırı esas olarak ultrasonik sinyaller üretme kabiliyeti ile sınırlandırılmıştır. Başka bir tanımla ultrason saniyede 20000 veya daha fazla ses dalgası tarafından enerji üretilmesidir (Mason ve ark., 1996). Ultrason, insan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanslı, uygun bir ortam içerisinde sıkışma ve genleşmeler şeklinde ilerleyen, mekanik bir enerji formudur (Pico, 2012).

Sesler frekanslarına göre; **Infrases** (Sesötesi; Frekansı 20 hertz veya altında), **İşitilebilir ses** (Frekansı 20-20.000 hertz arasında, insanların işitilebileceği ses), **Ultrases** (20.000 hertz üzerinde 2 -15 MHz frekansa sahip işitilemeyen ses) olarak üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Ultrases de kendi içinde yüksek güçlü ultrases (20–100 kHz), yüksek frekanslı ultrases (100 kHz–1 MHz) ve tanılayıcı ultrases (1–500 MHz) olmak üzere 3 bölgeye ayrılmıştır (Pilli ve ark., 2011). Şekil 2.1'de farklı ses frekanslarına karşılık gelen ifadeler ve uygulama alanları görülmektedir.

Ultrason sistemleri için yüksek frekansın oluşturduğu enerji kullanılır. Ultrason cihazlarında genellikle 20 kHz'den 10 MHz'e kadar değişen frekanslar kullanılmakla birlikte yapılacak uygulamaya göre farklı frekans seçilmektedir. Ultrasonik cihazlarda genellikle piezoelektrik ve magnetostriktif sensörler yardımıyla ultrason üretilir. Cihazlarda kullanılan dönüştürücüler elektrik veya mekanik enerjiyi ses dalgalarına dönüştürür ve dönüştürücüler ses dalgalarının genliğini arttırabilir (Pilli ve ark., 2011).

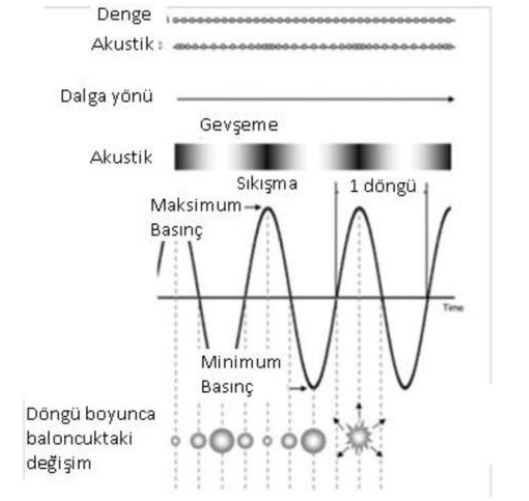


Şekil 1.2. Farklı ses frekanslarına karşılık gelen ifadeler ve uygulama alanları (Mason ve Lorimer, 2002).

1.3.2. Ultrasonun etki mekanizması

1.3.2.1. Kavitasyon olayı

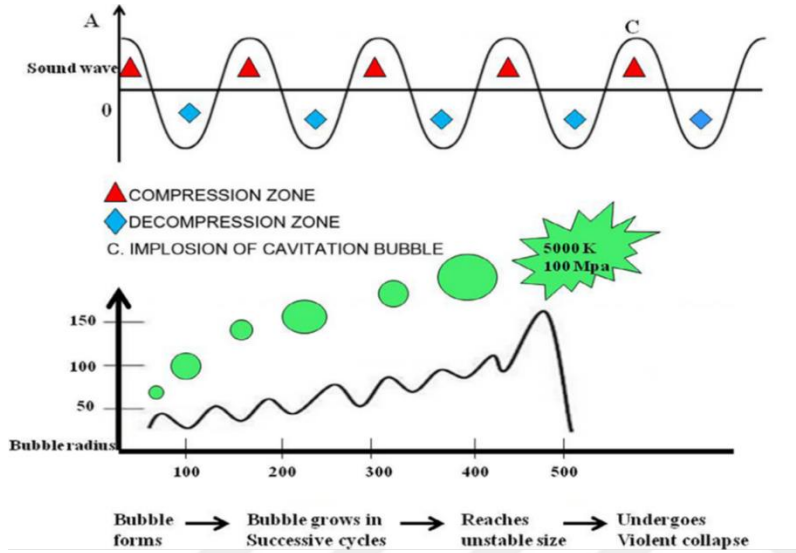
Ses basınç dalgaları halinde yayılırken molekülleri uyarır, suya atılan taşın oluşturduğu gibi bir molekülden diğer moleküle hareket ederek ilerler. Sesin havadan suya geçmesi sesin suda ilerlemesi gibi etki etmemektedir. Enerjinin bir türü olan ses ortamdaki partikülleri hareket ettirerek enerjisini kinetik enerjiye dönüştür. Ultrason uygulamasında başlıca aktif etki, bir sıvı içinde hava kabarcıklarının oluşumu ile meydana gelen mekanik etkidir (Mason ve Povey, 1995)



Şekil 1.3 Ultrasonik kavitasyon (Soria ve Villamiel, 2010)

Ses dalgası sıvı bir ortamdan geçerken ardışık olarak sıkışma ve gevşeme hareketleri oluşturur. Gevşeme durumuna geçerken negatif basınç sıvının noktasal çekme kuvvetini aştığı zamanlarda mikrometre çaplarında baloncuklar ve boşluklar meydana

gelir. Yüksek güce sahip ultrason kullanılarak oluşturulan bu baloncuklar daha fazla enerji absorblayamayacak hacme ulaştığı zaman, Şekil 1.3’de görüldüğü gibi yüksek basınçlı dalga oluşumu ortaya çıkar ve bu sırada içe doğru patlamasına kavitasyon adı verilir. Bu kavitasyon özelliği ile istenilen faydaları sağlar ve gıda sanayinde birçok alanda ultrason uygulamaları bulunmaktadır (Patist ve Bates, 2008).

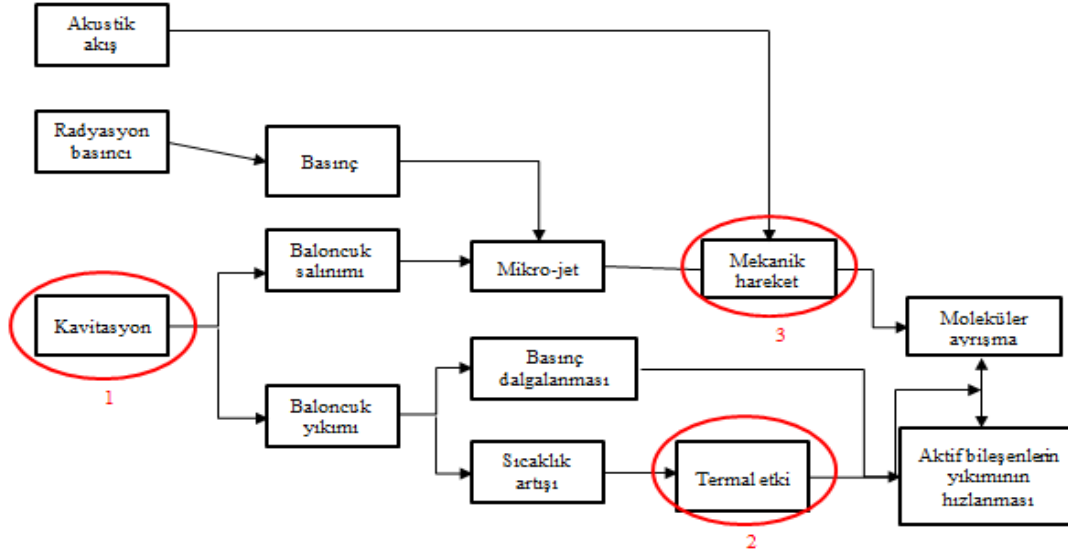


Şekil 1.4. Kavitasyon olayında enerjinin açığa çıkması (Soria ve Villamiel, 2010)

Yüksek enerjili ultrason sıvı ortamda dalgalar halinde yayılım göstermektedir (Şekil 1.4). Bu durumda ortam molekülleri sıkışmakta veya birbirinden uzaklaşmaktadır. Sonuçta değişen basınç sebebiyle kavitasyon baloncukları oluşmaktadır. Baloncuklar genleşme aşamasında maksimum boyuta ulaşmakta ve içeriğindeki gaz miktarını arttırmaktadır. Kritik noktada basınç döngüsüne girildiğinde ise hızlı bir çöküş oluşmakta ve kimi kaynaklara göre 5500°C sıcaklık ve 50 MPa seviyesinde şok dalgaları ortaya çıkmaktadır. Böylece ortamda şiddetli bir karışma oluşmaktadır. Bu durum ortamın kimyasal reaktivitesini büyük oranda etkilemektedir. Yüzeye yakın yerde çöken balonlar mikro jetler oluşturmakta ve bu sayede yakın yüzeylerde tahribata sebep olmaktadır (Mason ve Povey, 1995; Mason ve ark., 1996; Toma ve ark., 2001; Feng ve ark., 2011). Kavitasyon olayının etki mekanizması Şekil 1.5’te görüldüğü gibidir.

Baloncuk oluşumu “kavitasyon” olarak tanımlanmaktadır ve oluşmaya başladığı en düşük basınca “Blake eşiği” denir. Yüksek genlikli (yüksek akustik basınçlı) ortamlarda kavitasyon baloncukları çok daha kolay oluşmaktadır. 1 MHz’den daha yüksek

frekanslarda ise akustik basınç düşük olmakta ve bu enerji ortamda yeterli etki oluşmadan kaybolmaktadır. Dolayısıyla Blake eşiği aşılmadığı için kavitasyon gözlenememektedir (Mason ve Povey, 1995; Mason ve ark., 1996; Feng ve ark., 2011).



Şekil 1.5 Kaviteasyon olayının etki mekanizması (Gogate ve Kabadi, 2009)

20 kHz gibi düşük frekanslarda baloncuklar daha büyük boyutlarda oluşmakta ve sönmeleri sırasında daha yüksek enerji açığa çıkmaktadır. Ancak yüksek frekanslarda ise baloncuk oluşumu zorlaşmaktadır. Baloncuk oluşumuna etki eden bir diğer faktör ise genliktir. Genlik arttıkça kaviteasyon olasılığı da artan güce bağlı olarak artmaktadır. Bunun yanında sıcaklık ve ortam viskozitesi de oldukça önemli faktörler olup sıcaklık arttıkça balon oluşumu hızlanmakta ancak sönmeye şiddetleri azalmaktadır (Pico, 2012).

Akustik etki boyunca baloncuklar oluşmakta, büyümekte ve patlayarak sönmektedir. Bu hareket sinüzoidal ve akustik dalgaları takip eder niteliktedir (Şekil 1.4). Belirli büyüklüğe ulaşan baloncuklar akustik basınç altında şiddetle söner ve küçülürler. Bu durum içe kaviteasyon olup tekrar eden kaviteasyon geçiş kaviteasyonu olarak tanımlanır ve yüzlerce akustik döngü boyunca devam eder. Baloncuklar bazı durumlarda başlangıç hacminin (0,5 µm) otuz katına çıkar ve aynı hacme döner. Bazı durumlarda ise akustik genlik yüksek ve frekans düşükse (20-100 kHz) oluşan baloncuklar çok daha kısa sürede söner ve oluşan baloncukların boyutları ve davranışları daha da düzensizleşir. Kaviteasyon eşiğinin altında olan durumlarda bile baloncuk popülasyonu içinde çeşitli oluşumlar

gerçekleşebilmektedir (Mason ve Povey, 1995; Mason ve ark., 1996; Toma ve ark., 2001; Feng ve ark., 2011).

Kavitasyon oluşumunu etkileyen altı parametre vardır. Bunlar ses dalgasının frekansı ve yoğunluğu, çözücü özellikleri, gaz özellikleri, dıştan basınç etkisi ve sıcaklıktır. Kavitasyon olayında ses dalgasının yoğunluğunun artması akustik genliği artırır ve daha şiddetli baloncukların patlamasına neden olur. Yüksek buhar basıncına sahip bir çözücü bulunan ortamda daha fazla buhar baloncuğun içine girdiği için kabarcığın içeri doğru patlaması şiddetlenir (Adewuyi, 2001; Rodrigues ve Fernandes, 2017). Çözünebilir gaz varlığı fazla sayıda gaz baloncuğu oluşturur. Dışarıdan uygulanan yüksek basınç sıvı buhar basıncının azalmasına neden olur ve kavitasyonun başlaması için daha fazla şiddet uygulanmasını gerektirir (Vajnhandl ve Marechal, 2005; Başaran, 2015).

1.3.2. Ultrason teknolojisinin gıda endüstrisinde kullanımı

Ultrason teknolojisi gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta ve günden güne de uygulamaları artmaktadır. Ultrason kullanımı gıda endüstrisinde homojenizasyon, karıştırma-parçalama işlemlerinde, katı-sıvı yağların emülsiyonunun oluşturulmasında, dondurma işleminin hızlandırılmasında, yüzeylerin temizlenmesinde, sıvıların berraklaştırılmasında, kurutma ve filtrasyon gibi işlemlerde uygulanmaktadır (Bot ve ark., 2017). Ayrıca bazı çalışmalarda ultrases teknolojisi gıda uygulamalarında, mikroorganizmaların ve enzimlerin inaktivasyonu, hücrelerin yıkımı, ısı transferinin hızlandırılması ve akışkanlardan gaz alınması gibi proseslerde direk uygulamaları da bulunmaktadır (Yüksel, 2013). Ultrason uygulamaları etlerin ve şarapların olgunlaştırılmasında, yumurta, et, meyve, sebze, süt mamulleri ve diğer ürünlerin kompozisyonunun belirlenmesinde, tekstür, viskozite ve çoğu katı veya sıvı gıdaların konsantrasyon ölçümlerinde; çeşitli uygulamaların kontrolü ve görüntülenmesi için, kalınlık, akış seviyesi ve sıcaklık ölçümlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ashokkumar, 2015).

Ultrason destekli sistemler gıda sanayisinde temizleme, homojenizasyon, emülsifikasyon, ekstraksiyon, kristalizasyon, pastörizasyon, gaz giderme, köpük giderme, enzimlerin aktivasyon ve inaktivasyonu, parçacık küçültme, viskozite değiştirme gibi işlemlerde kullanılabilmektedir (Kentish ve Ashokkumar, 2011; Chandrapala ve ark., 2012). Ultrason ayrıca farklı birçok kimyasal reaksiyonun hızını ve seçiciliğini

etkilemektedir. Tablo1.5’de ultrasonun gıdalardaki mevcut ve potansiyel uygulamaları özetlenmiştir. Özetlenen bu kullanım alanlarının dışında boyut küçültme ve eleme işlemlerindeki uygulamaları da günümüzde yaygınlaşmaktadır (Chandrapala ve ark., 2012).

Tablo 1.5. Ultrasonun gıda endüstrisinde kullanım alanları (Patist ve Bates, 2008)

Ultrason Destekli Uygulama	Gösterdiği Etki
Ekstraksiyon	Ekstraksiyon hızı ve etkinliğinin artırılmasında rol oynar.
Katı yağların ve şekerlerin kristalizasyonu	Kristalizasyon akışını artırır, çekirdeklenmeyi düzenler.
Karıştırma ve emülsifikasyon	Homojen yapının sağlar.
Kurutma	Etkinliği artırır ve düşük sıcaklık ve düşük hava hızında kurtumada verimi yükseltir.
Enzim aktivitesinin inhibisyonu	Sakkaroz inversiyonunu, pepsin aktivitesini durdurabilir; oksidazlar sonikasyonla inaktive edilebilir.
Filtrasyon	Filtre ortamından geçiş debisinde artış oluşturabilmektedir.
Köpük kırma	Sıvıların pompalanması sırasında oluşan köpüğü gidermede kullanılır.
Alkollü içeceklerin olgunlaşması ve oksidasyonu	Alkollü içeceklerin oksidasyonunu hızlandırır.
Etin olgunlaşması	Etilerde miyofibriller proteinlere etki ederek işlemi hızlandırır.
Nemlendirme ve sisleme	Havanın nemlendirilmesinde kullanılan sistemlerde sıvı pülverizasyonu sağlar.
Temizleme ve yüzey dekontaminasyonu	Ekipmanların temizlenmesinde ve kolay temizlenemeyen boru iç temizliğinde etkiyi artırır.
Kesme	Çok kırılgan, sert veya yumuşak yapıdaki ürünlerin kesilmesinde daha hijyeniktir ve kesme aşamasında oluşan ürün kaybını azaltır.
Atık işleme	Pestisit kalıntılarının giderilmesinde uygulanır.
Gaz giderme	Fermentasyon sonrası CO ₂ gazını giderir.
Havadaki tozların çöktürülmesi	Duvar tipi sistemlerle havadaki tozların ve atık gazların giderilmesinde kullanılır.
Canlı hücrelerin uyarılması	Düşük güçteki sonikasyon hücre duvarı zarar görmeksizin hücrelerin etkinliğini artırır. Yoğurt üretiminde Lactobacillus etkinliği %40 arttırılmaktadır. Tohum çimlenmesi ve balık yumurtası oluşumunda da etkilidir.
Dondurma	Kristal büyüklüğü kontrolünde ve buz kristal oluşum bölgesinde geçen sürenin kısaltılmasında kullanılır.
Mikrobiyal inaktivasyon	Sıcaklık ve basınçla uygulamasına destek olarak sonikasyon kullanıldığında mikrobiyal inaktivasyonu daha da etkinleştirir. Gerekli işlem süresi kısalmış ve sıcaklığı azaltılabilir.

1.3.3. Gıda maddelerinin ekstraksiyonunda ultrason yöntemi

Geleneksel ekstraksiyon metotları ile çözgenin fazla kullanılması başlıca dezavantajı oluştururken, Soxhlet ekstraksiyon metodunda sürenin uzun olması ve yüksek sıcaklık uygulaması, maserasyon ile ekstraksiyon metodunda sürenin çok uzun olması gibi nedenlerden dolayı ekstraksiyon metotlarında güncel teknolojiler ile kombine uygulamalar yaygınlaşmaktadır. Bu yöntemlerden maliyeti düşük ve uygulaması kolay en iyi yöntem ultrason metodudur (Rodrigues ve Fernandes, 2017).

Ultrasonun daha düşük sıcaklıkta ekstraksiyon işlemini sağlaması ürünlerin doğal özelliklerini koruması, ekstraksiyon süresini kısaltması, enerji tasarrufu sağlaması, verimi artırması gibi avantajları sebebiyle kullanım alanı son yıllarda yaygınlaşmaktadır (Chemat ve ark., 2017).

Katı-sıvı ekstraksiyonunda ultrason kullanımının en önemli sebebi ultrasonun verimi arttırmasıdır. Verimi arttırmasının yanında ultrason, düşük sıcaklıklarda da etkin olarak kullanılabildiği için sıcaklığa duyarlı maddelerin ekstraksiyonunu kolaylaştırmakta ve bozulmadan eldesini sağlamaktadır (Cravotto ve Binello, 2016).

Mikrodalga destekli ekstraktörler gibi yeni tip ekstraksiyon sistemleriyle karşılaştırıldığında ultrason sistemi daha ucuz ve kullanımının kolay olması sebebiyle ultrason uygulamaları daha avantajlı hale gelmektedir. Günümüzde ekstraksiyon ve rafinasyon proseslerinde ultrason kullanımı büyük önem kazanmıştır (Tamborrino ve ark., 2019).

Gıda maddelerinin ekstraksiyonu için kullanılan ultrason yöntemi temel olarak ses dalgalarının hücreyi parçalaması ile oluşan difüzyon ve ozmatik basınç ile hızlanmaktadır. Ekstraksiyon işlemi boyunca çözücü önce hücreye difüzlenir ve hücre şişer, daha sonra hücre duvarı parçalanır ve hücre içindeki bileşenler çözücüye geçer. Böylece ekstraksiyon hızı ve verimi artar (Blake ve Gibson, 1987).

Ekstraksiyon açısından ultrason temel olarak partiküllerin çözgeni emmesini sağlar, çözünebilir bileşiğin partikülden ortama geçişini hızlandırır, ultrasonun mekanik etkisini hidrate ederek yumuşatır, çözgen penetrasyonu sağlar, aktarım hızını arttırarak, doku parçalanmasını sağlar. Ultrason ile ekstraksiyon işlemlerinde süre, sıcaklık, frekans, çözgen tipi, basınç ve enerji önemli etkilere sahip parametrelerdir (Rodrigues ve Fernandes, 2017).

1.3.4. Gıda maddelerinden biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda ultrason yöntemi

Biyoaktif maddeler meyve sebze, bitkiler ve tahıllarda besleyici olmayan ikincil metabolitler olarak yararlı özelliklere sahip bileşenlerdir. Bunlar fenolik bileşenler, antioksidan maddeler, antosiyanidinler, flavonoidler gibi maddelerden oluşmaktadır. Fenolik bileşikler bitkilerde üreme, büyüme gibi temel fonksiyonlar için gerekli olup böcekler, patojenler veya parazitlere karşı engelleyici, koruyucu etkileri olan sekonder metabolitlerdir (Shahidi ve Naczk, 2003; Vermerris ve Nicholson, 2008; Bravo, 2009). Bu maddeler, bitkilerde pigmentasyona katkı sağlar, onları kızılötesi ışıklardan korur ve hücre zarında yapı maddesi olarak bitkilere sağlamlık verir (Shahidi ve Naczk, 2003).

Fenolik bileşikler benzen halkasına bir veya daha fazla hidroksil gruplarının doğrudan bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Polifenoller ise benzen halkasına birden fazla fenolik hidroksil gruplarının bağlanmasıyla meydana gelmektedirler. Fenolik bileşikler bitkiler için ayırt edici bir özellik olup genellikle ester veya glikozit formda bulunurlar (Vermerris ve Nicholson, 2008).

Genellikle bitkisel kaynaklı gıdaların büyük çoğunluğunda fenolik bileşik bulunmaktadır. Bilindiği üzere fenolik bileşiklerin asıl kaynağı meyveler ve sebzelerdir (Balasundram ve ark., 2006). Bitkilerdeki fenolik maddeler bitkinin türüne göre değişiklik gösterir. Aynı bitki türünde mevsim, tür, çevresel koşullar, hastalıklar gibi etkenler bitkide bulunan fenolik madde miktarını yüksek oranda etkilemektedir (Sellappan ve ark., 2002). Ultrason etkisi ile hücre duvarı parçalanması biyoaktif bileşenlerin daha kısa sürede ve daha verimli olarak elde edilmesini sağlar (Balasundram ve ark., 2006).

Çilek suyu üretimi için çilek ve su ½ oranında karıştırıldıktan sonra ultrasonik prob ile ultrason uygulanmıştır (20 kHz 400 W). 0, 4, 8, 12 ve 16 dk ultrason uygulanarak elde edilen çilek sularında askorbik asit, fenolik bileşenler ve antioksidan aktiviteye bakılmış ve 16 dk ultrases uygulanan örneklerde özellikle renk pigmentlerinin arttığı tespit edilmiştir. 2 dk ultrases uygulanmış örneklerin askorbik asit içeriği ve antioksidan aktivitesi en yüksek olarak bulunmuştur (Wang ve ark., 2019).

Mercanköşk bitkisinden antioksidan bileşiklerin ekstraksiyonu için ultrases kullanıldığı çalışmada cevap yüzey metodu kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Ultrasonik destekli ekstraksiyonun optimizasyonunda bağımsız değişkenler olarak ekstraksiyon sıcaklığı (15–35°C) ve uygulama süresi (5–15 dk) kullanılmıştır.

Optimizasyon sonucuna göre 35°C ve 15 dakika ekstraksiyon uygulamasının toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite değerleri için en yüksek bulunan örnek olduğu bulunmuştur (Hossain ve ark., 2012).

Yilmaz, (2011) tarafından yapılan çalışmada domates işleme atıklarından likopen ekstraksiyonu için; 50:1, 35:1 ve 20:1 (v/w) çözgen oranlarında klasik yöntemle ekstraksiyon işleminde 20°C, 40°C ve 60°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta, 10, 20, 30 ve 40 dakika süreyle ekstraksiyon yapılırken, ultrason destekli ekstraksiyon işleminde 50, 65 ve 90 W ultrason güçlerinde 1, 2, 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika süreyle ekstraksiyon yapılmıştır. Sıcaklığın, çözgen katı oranının, işlem süresinin ve ultrason gücünün ekstraksiyon işlemi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Klasik ekstraksiyonda en verimli uygulamanın 50:1 çözgen katı oranı ile 60°C’de 40 dakika olduğu, ultrasonik ekstraksiyonda ise 35:1 çözgen katı oranı ile 90 W güç ile 30 dakika olduğu tespit edilmiştir. Bu durum likopen ekstraksiyonunda ultrason uygulamasının sıcaklık ve verimlilik açısından klasik uygulamaya kıyasla daha avantajlı olduğunu ortaya koymuştur.

Adaçayından biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda ultrason kullanılan çalışmada katı/çözgen oranı 1/10 olarak seçilmiş, çözgen olarak ise su, %70 etanolü su ve petrol eteri kullanılmıştır. Ekstraksiyon için üç farklı yöntem kullanılan çalışmada; Soxhalet yöntemi ile 6 sa kaynatma işlemi, maserasyon ile 6 sa oda sıcaklığında bekletme işlemi ve 5, 10, 20, 40 ve 80 dk ultrason işlemi (sıcaklık 40°C’de sabit) uygulanmıştır. Çözelti polarlığı arttıkça verimin arttığı ve ekstraksiyonun ultrasonik yöntemle diğer yöntemlerden daha kısa sürede 40°C’de 20 dk’da gerçekleştiği belirtilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon koşullarına ve ultrason uygulanacak bitki materyaline göre değişebileceği belirtilmiştir (Veličković ve ark., 2006).

Maran ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada, cevap yüzey metodu merkezli kompozit yöntemi kullanarak *Nephelium lappaceum* L. meyvesinin kabuğundan biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu için ultrason yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada bağımsız değişkenlerden ekstraksiyon sıcaklığı 30-50°C, ultrason gücü 20-40 W, ekstraksiyon süresi 10-30 dk ve katı/sıvı oranı 1/10-1/20 g/mL olarak belirlenmiştir. Optimizasyonda bağımsız değişkenlere cevap olarak toplam antosiyanin, fenolik ve flavonoid miktarı kullanılmıştır. Optimum koşullar 50°C, 20 dk ve 1/18.6 g/mL katı:sıvı oranı olarak bulunmuştur. Belirlenen optimum koşullarda toplam antosiyanin miktarı $10,26 \pm 0,39$ mg/100 g, fenolik miktarı $552,64 \pm 1,57$ mg GAE/100 g ve flavonoid miktarı $104 \pm 1,13$ mg RE/100 g olarak

belirlenmiştir. Biyoaktiflerin eldesi için ultrases destekli ekstraksiyon yönteminin verimli bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada hindistan cevizi kabuğunun tozundan ultasonik ekstraksiyon ile fenolik bileşenlerin optimizasyonu yapılmıştır. Ultrasonik banyo kullanılarak yapılan bu çalışmada ultrasonik güç sabit tutulmak suretiyle farklı sıcaklık ve çözücüler kullanılarak bunların ekstraksiyon verimine olan etkisi hesaplanmıştır. En iyi verimin %50 etil alkol çözeltisinde pH 6,5'e ayarlanmış ve çözen katı oranının 50 olduğu 30°C'de gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi olduğu görülmüştür (Rodrigues ve ark., 2008).

Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) meyvesinden fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonunda ultrason yöntemi kullanılan çalışmada üç farklı solvent oranı (5/100, 10/100, 15/100) ve 6 farklı işlem süresi (1, 10, 20, 30, 60, 120 dk) uygulanmıştır. Geleneksel maserasyon yöntemine (25°C ve 50°C'de su ile 10 sa ve 12 sa ayrı ayrı bekletilmiş) göre kontrol örnekleri hazırlanarak toplam fenolik madde miktarına, antioksidan aktivite ve renk değerlerine bakılmıştır. Ultrasonik banyo kullanılarak yapılan çalışmada toplam fenolik madde miktarına (50.93 mg GAE/g KM) ve antioksidan aktiviteye (13,89 mg DPPH/g KM) göre ekstraksiyon için optimum koşullar 5/100 solvent oranı ve 60 dk süre olarak belirlenmiştir. L*, a*, b* değerleri ile toplam fenolik madde miktarı arasında pozitif korelasyon gösterdiği bulunmuştur (Alifakı ve ark., 2018).

Karpuz tohumu ve kabuklarından fenolik bileşenlerinin elde edilmesinde ultrasonik banyo kullanılan çalışmada cevap yüzey yöntemi için Box-Benkhen yöntemi kullanılmıştır. Optimizasyon için süre, sıcaklık ve çözücü etanol konsantrasyonu değişken olarak seçilmiş ve toplam fenolik madde ile antioksidan aktivite cevap olarak belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon sonucuna göre karpuz kabuğunda optimum koşullar sıcaklık 47,82°C, süre 31,63 dk ve etanol konsantrasyonu %42,84 olarak bulunmuş ve karpuz tohumunda optimum koşullar 50,32°C, 37,60 dk ve etanol konsantrasyonu %39,18 olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik madde içeriği karpuz tohumlarında 7,94 mg GEA/100 mL, çekirdeğinde 32,152 mg GAE/100 mL ve antioksidan kapasitesi % DPPH radikali süpürme aktivitesine göre karpuz kabuğunda %85,71, çekirdeğinde %85,84 olarak belirlenmiştir. Karpuz çekirdeğinin optimum koşullardaki ekstraksiyonu ile fenolik dağılımı incelendiğinde en yüksek fenolik bileşen sinapik asit 152,3 µg/mL ve ferulik asit 68,85 µg/mL olarak tespit edilmiştir (Fadimu ve ark., 2020).

1.4. Cevap Yüzey Metodu

Proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel metotların birlikte kullanıldığı yöntem olarak tanımlanan cevap yüzey metodu (RSM) proseslerde işlem verimini ve ürün kabulünün yüksek olması için kullanılan önemli bir araçtır (Koç ve Kaymak Ertekin, 2010). Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin temeli bir parametreyi zamanla değiştirirken diğer parametreyi sabit tutarak cevap yüzey metodu sisteminin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni eş zamanlı ve bir arada incelemektir. Bu metot sayesinde prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği cevap en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde belirlenebilmektedir (Myers, 1999). Cevap yüzey metodu dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; ürün veya proses için önemli olan kritik faktörlerin belirlenmesi, seviye aralıklarının belirlenmesi, deney deseninin spesifik test örneklerinin belirlenerek denemelerin yapılması ve elde edilen verilerin modellenerek ve cevap yüzeyleri ile incelenerek optimizasyon grafiklerinin çizilmesidir (Khuri ve Mukhopadhyay, 2010). Bu aşamalarda modelin geliştirilmesi (regresyon analizi) ile varyasyon analizi (ANOVA) istatistik yöntemleri ile yapılmaktadır.

Cevap yüzey metodundaki faktörlerin cevaplar üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla geliştirilen çok fazla deneme deseni tasarımı olmasına rağmen genellikle Merkezci kompozit dizayn (Centered Composite Design) veya Box-Benken deseni kullanıldığı görülmektedir (Özdikicierler, 2016).

Cevap yüzey metodunda cevaplar lineer bir fonksiyon ile iyi modellenirse Eşitlik 1.1’de görülen lineer yaklaşım modeli ile birinci dereceden bir model kullanılır (Khuri ve Mukhopadhyay, 2010).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (1.1)$$

Sistemde bir eğrilik söz konusu ise Eşitlik 1.2’ de görülen polinomiyal model gibi daha yüksek dereceli bir model kullanılmaktadır (Khuri ve Mukhopadhyay, 2010).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1.2)$$

Bu iki model tüm cevap yüzey metotları problemlerinde kullanıldığı gibi daha doğru bir yaklaşım için polinomiyal model tercih edilmelidir (Myers, 1999).

Cevap yüzey metodunda dizayn edilmiş denemelerden elde edilen verilere uygun bir regresyon modeli olmalıdır. Elde edilen model sadece yaklaşım olarak değerlendirildiğinden, tahminlenen değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki fark (kalıntı), yalnızca saf deneysel hatayı değil model formunun uygunsuzluğundan (lack of fit) kaynaklanan hatayı da içermektedir. *F*-değerinin regresyon modeli için önemli ve model uygunsuzluğu için önemsiz olması modelin uygunluğunun test edilmesi için yeterli olmaktadır. Daha iyi bir tahminleme için ‘yeterli kesinlik (Adequate Precision)’istatistiği yapılarak bu değer en az 4 olması önerilmektedir. Seçilen kriterlere bağlı olarak oluşturulan istenilirlik (desirability) faktörünün 1’e yakın olması beklenmektedir (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010; Özdikicierler, 2016).

Daha az deney yaparak daha fazla bilgi sahibi olma imkanını veren cevap yüzey metodu, bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini ve bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasındaki ilişkinin modelle ifade edilmesini sağlamaktadır. Faktörlerin ayrı ayrı cevaplar üzerindeki etkisinin açıklanması ve sistemin genel olarak optimize edilmesi için kullanılan etkin bir yöntem olması istatistiksel değerlendirmelerde cevap yüzey metodunun kullanımını günden güne arttırmaktadır (Eren, 2004).

Bu çalışmada cevap yüzey metodu kullanılarak keçiboynuzundan pekmez üretiminde sıra eldesi aşamasında ultrasonik destekli ekstraksiyon işleminin sıcaklık, süre, oran ve ultrasonik güç optimizasyonu yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan keçiboynuzu meyveleri Akdeniz Bölgesinden; 2018 yılı Eylül ayında Antalya'nın Alanya İlçesinden aynı cins aşıllı ağaçları bulunan bir üreticiden temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen keçiboynuzu meyveleri karanlık ve kuru ortamda, oda sıcaklığında muhafaza edilmişlerdir. 20 kg temin edilen keçiboynuzları harmanlanarak karıştırılmıştır. İçerisinden 30 adet keçiboynuzu seçilip meyvelerinin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak ürünlerin özellikleri belirlenmiştir.



Resim 2.1. Keçiboynuzu hammaddesi (Orijinal)

2.1.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan metanol (CH_3OH) Carlo Erba Marka, asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, HPLC Grade), asetik asit glasiyel (CH_3COOH), sodyum hidroksit (NaOH), gallik asit, DPPH (2,2, di(phenyl)-1 pikril hidrazil $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$), Fenolik bileşenlerin standartları, şeker standartları (glukoz, fruktoz, sakkaroz) Sigma-Aldrich & Fluka marka, folin ciocalteu's phenol reaktifi Merk marka olarak temin edilmiş ve kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Keçiboynuzu hammaddede yapılan analizler

Keçiboynuzlarının en, kesit, boy uzunlukları dijital kumpas ile ölçülmüştür. Keçiboynuzlarının et ağırlığı, çekirdek ağırlığı tartılarak belirlenmiş ve çekirdek sayısı

belirlenmiştir. Fiziksel ölçümleri tamamlanan keçiboynuzu örnekleri öğütülerek pH, suda çözünür KM, kül, toplam fenolik ve toplam antioksidan analizleri yapılmıştır.

2.2.2. Keçiboynuzlarından ultrasonik ekstraksiyon işlemi ile şıra eldesi

Materyal resminde görülen keçiboynuzları Resim 2.1’de görüldüğü gibi ortalama boy $16,84\pm1,36$, en $2,89\pm0,47$ ve kalınlık $2,43\pm0,64$ mm olacak şekilde kesilmiş ve çekirdekleri içerisinden ayrılmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon işlemi (Bandelin marka Sonoplus HD 2070 model, TT 13 prop, Almanya) ultrasonik dönüştürücü ve titanyum prop kullanılarak yapılmıştır. Ultrasonik probun çalışma kapasitesi dikkate alınarak ve pekmez üretimi için uygun hacim düşünülerek ön çalışmalarla 600 mL hacim ile çalışma tercih edilmiştir. Cevap yüzey yöntemine belirlenen oranlara göre miktar keçiboynuzları tartılıp saf su ile karıştırılarak Resim 2.3’teki düzenekte görüldüğü gibi ultrasonik prob uygulaması yapılmıştır. Box-benkhen metoduna göre belirlenen sıcaklık ve güç uygulaması yapılmıştır. Ultrasonik prop ile ekstraksiyon işleminden sonra kaba filtre kağıdı ile filtrasyon uygulanmış, elde edilen ekstraktlarda briks, toplam fenolik, toplam antioksidan analizleri yapılmış ve ekstraksiyon işleminin (%) verimi hesaplanmıştır.



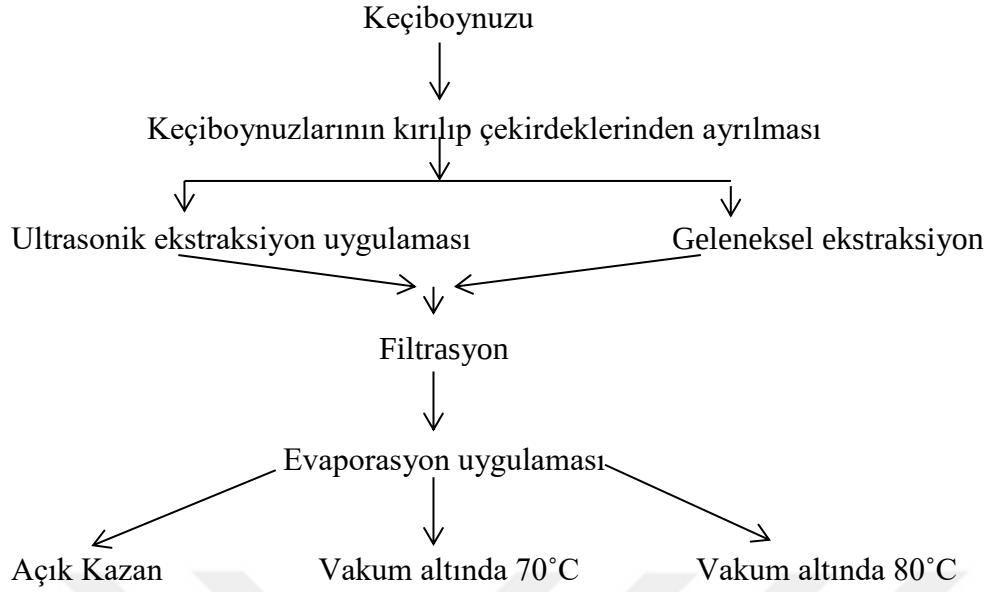
Resim 2.2. Kırılmış keçiboynuzu meyveleri (orijinal)



Resim 2.3. Ultrasonik ekstraksiyon düzeneği (orijinal)

2.2.3. Keçiboynuzu pekmezlerinin üretilmesi

Yanıt yüzey yönteminin doğrulanmasından elde edilen 40°C sıcaklık, 22 dk süre, 1/9 oranında ve %84 ultrasonik güç koşulları ile pekmez üretimi için 2. aşama olarak keçiboynuzlarında ultrasonik ekstraksiyon sırası elde edilmiştir. Diğer yandan kontrol amaçlı olarak geleneksel sıra elde etme yöntemi olan kırılmış keçiboynuzlarının gecedan suya ıslanarak sabah süzülmesi esasına göre 12 saat oda koşullarında karanlıkta ekstraksiyona bırakılmıştır. Şıralardan pekmez elde edilmesi için ise; açık kazanda pişirme, vakum altında 70°C’de evaporasyon ve vakum altında 80°C’de evaporasyon olmak üzere üç farklı yöntem uygulanmıştır. Vakum evaporasyon için döner evaporatör kullanılmış ve döner evaporatörün sıcaklığı 70°C ve 80°C ayarlanarak işlem uygulanmıştır. Her yöntem için ayrı ayrı 7 üretim yapılmıştır. Şekil 2.1’de üretim aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.1. Keçiboynuzu pekmezi üretimi akış şeması

2.2.4. Keçiboynuzu şırası eldesinde uygulanan cevap yüzey metodu

Keçiboynuzundan şıra elde edilmesinde suda çözünür kuru madde, toplam fenolik madde miktarı, toplam antioksidan kapasitesi ve verim değerleri için seçilen parametrelerin optimizasyonu için Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Deneysel veriler Box-Benken deneysel deneme planı izlenerek değişkenler ile cevaplar arasındaki matematiksel modelleme geliştirilmiştir.

Optimizasyon ile deneysel tasarımda kullanılacak bağımsız değişkenler tespit edilmiştir. Tablo 2.1’de deneysel tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlama seviyeleri görülmektedir. Bu planlamada 29 deneysel noktadan 5 merkezi nokta ve dört değişken ile oluşturulan ‘Box-Benken’ istatistik dizaynı ($\alpha=1$) kullanılmıştır. Tablo 2.2’de Design expert 10.0 programı kullanılarak yapılan deneme görülmektedir.

Tablo 2.1. Keçiboynuzu şırası eldesinde uygulanan cevap yüzey metodu için değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Kodlama Seviyeleri		
	-1	0	+1
A-Sıcaklık (°C)	30	55	80
B-Süre (dk)	1	15,5	30
C-Oran (1/v)	4	7	10
D- Güç (%)	10	55	100

Tablo 2.2. Keçiboynuzu sırası eldesinin optimizasyonunda kullanılan deneysel tasarım

Std	Run	A:Sıcaklık	B:Süre	C: Oran	D: Güç
16	1	55	30	10	55
12	2	80	15,5	7	100
5	3	55	15,5	4	10
18	4	80	15,5	4	55
23	5	55	1	7	100
26	6	55	15,5	7	55
25	7	55	15,5	7	55
21	8	55	1	7	10
1	9	30	1	7	55
7	10	55	15,5	4	100
11	11	30	15,5	7	100
20	12	80	15,5	10	55
17	13	30	15,5	4	55
2	14	80	1	7	55
3	15	30	30	7	55
22	16	55	30	7	10
19	17	30	15,5	10	55
14	18	55	30	4	55
15	19	55	1	10	55
24	20	55	30	7	100
13	21	55	1	4	55
29	22	55	15,5	7	55
6	23	55	15,5	10	10
28	24	55	15,5	7	55
8	25	55	15,5	10	100
10	26	80	15,5	7	10
9	27	30	15,5	7	10
4	28	80	30	7	55
27	29	55	15,5	7	55

2.2.5. pH tayini

10 g öğütülmüş keçiboynuzu örneği 90 mL saf su ile karıştırılmış homojen hale getirilip 20-30 dk arası beklendikten sonra pH metrenin (Termo Scientific, Orion3Star, Singapur) probu daldırılarak ölçüm yapılmıştır. Keçiboynuzu pekmezi örnekleri 10 g 10 mL saf su ile homojen olarak karıştırılıp pH metre ile ölçülmüştür.

2.2.6. Titrasyon asitliği

10 g keçiboynuzu pekmezi ve keçiboynuzu tartılmış 90 mL su ile karıştırılarak homojen hale getirilip 20-30 dk arası beklendikten sonra süzölmüş ve süzöntüden 25 mL

alınarak pH metre eşliğinde 0,1 N NaOH ile titre edilerek pH 8,1' e getirilmiştir. Harcanan sarfiyat ile sonuç tartarik asit cinsinden g/L olarak hesaplanmıştır.

2.2.7. Suda çözünür kuru madde analizi

10 g keçiboynuzu 90 mL saf su ile homojen hale getirip filtre edildikten sonra, Keçiboynuzu ekstraktları ve keçiboynuzu pekmezleri dijital refraktometrenin (HI96801, Hanna Marka, A.B.D.) haznesine direk damlatılarak °Briks olarak ölçülmüştür.

2.2.8. Ekstrakt verimi hesaplaması

Keçiboynuzlarından şıranın ekstraksiyonu esnasındaki verimliliğin hesaplanmasında Şenay, (2009) tarafından kullanılan verimlilik hesabından yararlanılmıştır. Bu çalışmaya göre elde edilen ekstrakt miktarı ve ekstrakt °Briks değerinin toplam meyve miktarı ve ekstraktın toplam kuru madde içeriğine olan oranı olarak ifade edilmiştir.

$$Verim (\%) = \frac{Ekstrakt\ Hacmi \times Ekstrakt\ briksi (\%)}{Meyve\ miktarı \times Toplam\ çözünür\ kuru\ madde (\%)} \times 100 \quad (2.1)$$

2.2.9. Toplam kuru madde analizi

Öğütülmüş keçiboynuzlarından ve keçiboynuzu pekmezinden yaklaşık 3 g olacak şekilde nem tayin cihazının tartım kabına konularak (Radwag-MA-110R, Polonya) ölçüm yapılmıştır. Örneklerin toplam kuru madde içeriği % olarak belirlenmiştir.

2.2.10. Toplam kül miktarı analizi

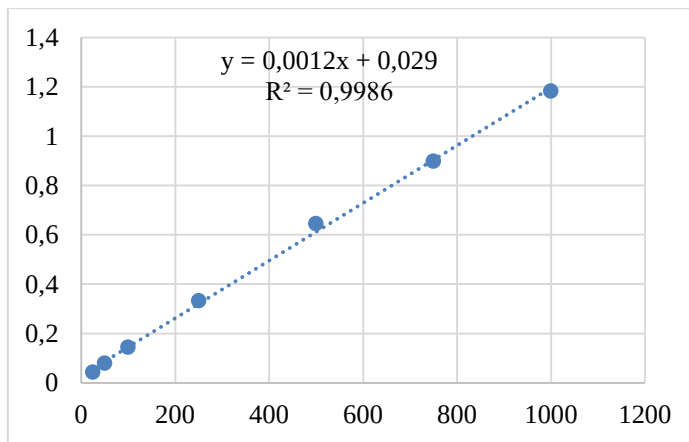
Öğütülmüş keçiboynuzlarından ve keçiboynuzu pekmezinden yaklaşık 2 g önceden 550°C'de yakılarak sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış porselen krozelere tartılmıştır. Üzerine %95'lik etil alkol ilave edilerek bek alevinin üzerinde kömür haline getirildikten sonra 550°C'de kül fırınında (Nüve Fırın, MF11) beyaz kül haline gelene kadar yakılmış ve sabit tartıma geldiğinde tartım alınarak % olarak belirlenmiştir.

2.2.11. Renk analizi

Keçiboynuzu pekmezlerinin renk ölçümleri oda sıcaklığında renk cihazının ölçüm kabına doldurarak uygun ışık altında (Konica Minolta, CR-400, Japan) Hunter renk ölçüm sistemine göre (L^* , a^* , b^*) yapılmıştır.

2.2.12. Toplam fenolik madde miktarı analizi

Yalcin ve ark., (2017) tarafından belirlenen Folin-Ciocalteu reaktifi'nin alkali şartlar altında fenolik bileşenler tarafından indirgenmesiyle oluşan mavi rengin tespitiyle toplam fenolik madde içeriği tayini yapılmıştır. Keçiboynuzlarının hammadde analizi için Topuz ve Pischetsrieder, (2009) tarafından belirlenen yöntemle göre 1/20 (v/v) oranında öğütülmüş keçiboynuzu ve saf su karıştırılmış ve 99°C' de su banyosunda 15dk tutulduktan sonra hemen soğutulmuş, filtre kağıdından filtre edildikten sonra santrifüj edilmiştir. Keçiboynuzu pekmezlerinden 1 g tartılarak 10 mL saf su ile seyreltilmiş ve 5000 rpm'de 10 dk santrifüj edilmiştir. Her tüpe 2400 µL saf su eklenmiş ve santrifüj edilen berrak filtrattan 40 µL alınıp 200 µl Folin ayracı eklenmiş ve 5dk sonra 600 µL NaCO₃ (%20) ve son olarak 760 µL saf su konularak 2 saat oda koşullarında karanlık ortama bırakılmıştır. 765 nm'de köre karşı UV-spektrofotometrede (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan) absorbans ölçümü alınmıştır. Sonuçlar gallik asit ile hazırlanmış çözeltilerden elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak mg GAE/100 g KM pekmez şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 2.2. Gallik asit standart eğrisi

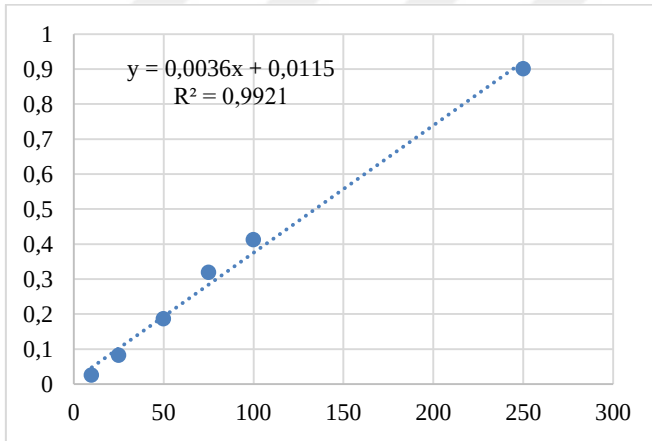
2.2.13. Toplam antioksidan kapasitesi analizi

DPPH radikal süpürme aktivitesi olarak belirtilen toplam antioksidan kapasitesi analizi Yalçın ve ark., (2017)'de belirtilen şekilde yapılmıştır. DPPH (2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl)'in ortamda bulunan serbest radikalleri inhibisyonu temel alınarak uygulanan metottur. Bu metoda göre keçiboynuzu hammadde analizi için toplam fenolik madde miktarı için hazırlanan ekstraktlar kullanılmıştır. Keçiboynuzu pekmezleri 1 g tartılarak 30 mL saf su ile seyreltilmiştir ve 5000 rpm'de 10 dk santrifüj edilmiştir. Berrak filtrattan 100 µL alınarak 3500 µL DPPH (10 ppm) eklenmiştir. Oda sıcaklığında karanlık ortamda 30 dk bekletildikten sonra 517 nm de UV spektrometrede (UV-1601, Shimadzu, Kyoto, Japan) absorbans ölçülmüş ve sonuçlar % inhibisyon olarak belirlenmiştir. Ayrıca askorbik asit kalibrasyon grafiği çizilerek sonuçlar mg AAE/100 g KM pekmez olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam Antioksidan kapasitesi} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (2.2)$$

A_0 = Tanık Absorbansı

A_1 = Örnek Absorbansı



Şekil 2.3. Askorbik asit standart eğrisi

2.2.14. Fenolik bileşik kompozisyonu analizi

Toplam fenolik madde miktarı analizi için hazırlanan ekstraktlardan 2 mL alınarak 0,45 µm'lik filtreden geçirilerek viallere alınmış ve 0,9 mL/dk hareketli faz akışı ile 10 µL örnek otosampler ile HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Standartların geliş kromatogramı Şekil 2.4'te görülen numaralandırmaya göre 1: gallik asit, 2: kateşin, 3: klorojenik asit, 4:

vanilin, 5: gallo kateşin galat, 6: kumarik asit, 7: protokateşoik asit, 8: rutin olarak elde edilmiştir.

HPLC cihazı (Shimadzu, Japonya) özellikleri;

Degazör (DGU-20 A5 Promience)

Pompa (LC-20 AT Promience)

Dedektör (SPD-M10AVP DAD),

Otomatik örnekleyici (SIL-10AXL)

Kolon fırınından (CTO-10AS VP)

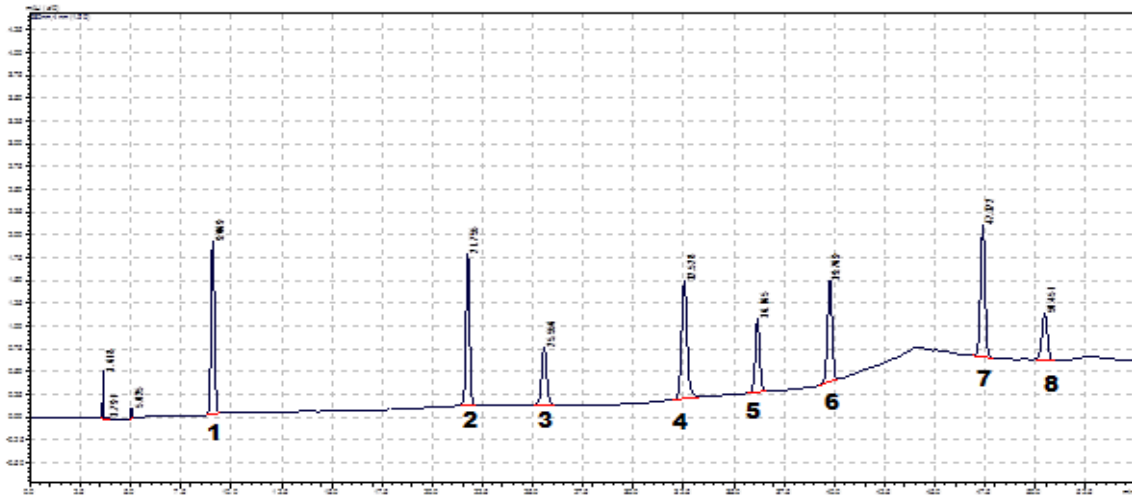
Kolon: C18 kolon (250×4 mm ID) (Supelco Ascentis)

Çözücü A: %2 Asetik asit glasiyel

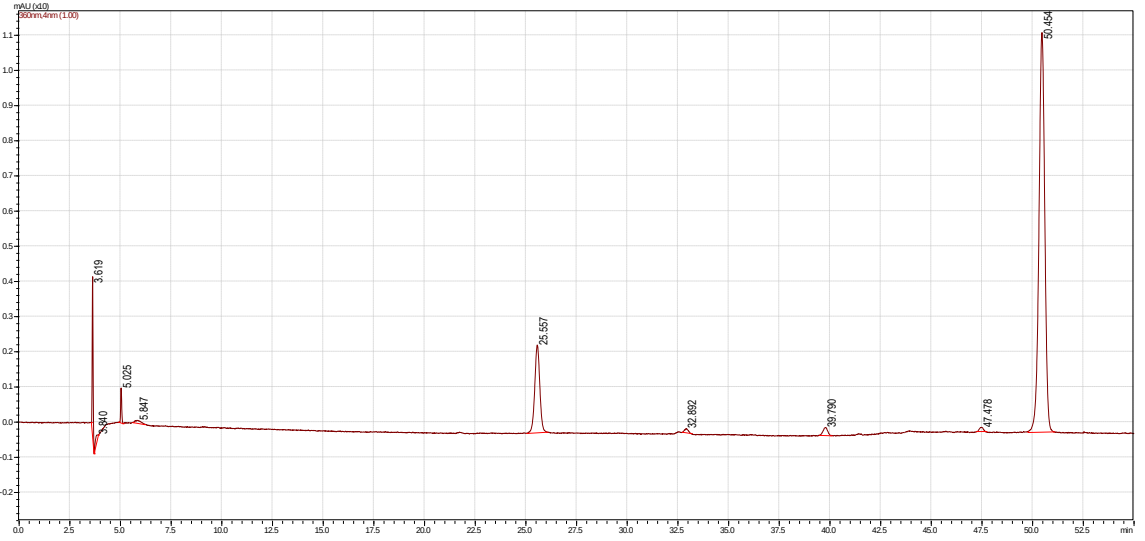
Çözücü B: Metanol

Tablo 2.3. Fenolik bileşik kompozisyonu için HPLC cihaz programı

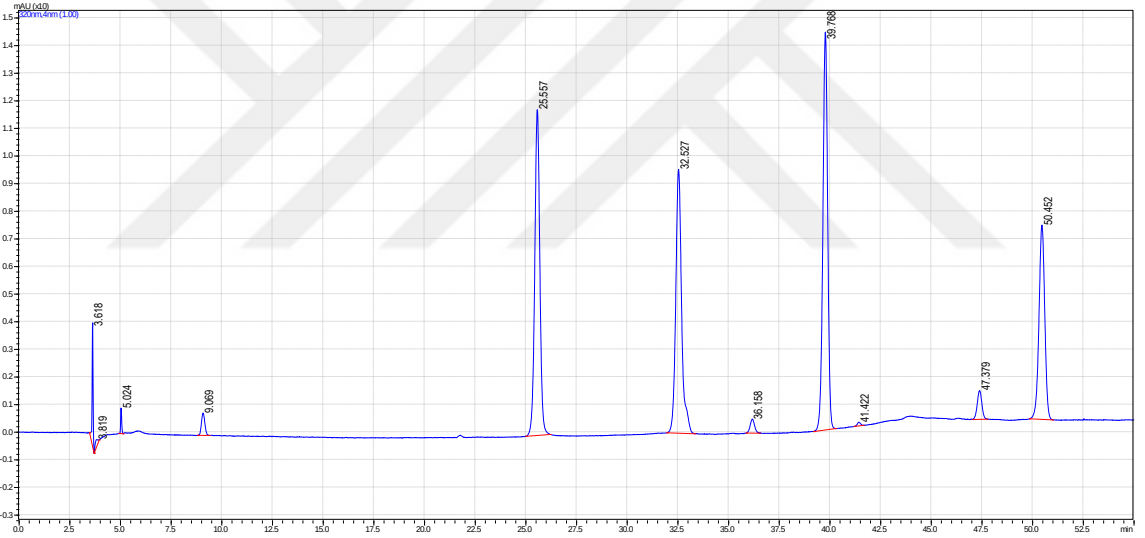
Süre (dk)	A Konsantrasyonu (%)	B Konsantrasyonu (%)
0	100	0
3	95	5
8	80	20
25	80	20
30	75	25
35	70	30
40	60	40
55		Stop



Şekil 2.4. 280 nm'de fenolik madde standart kromatogramları



Şekil 2.5. 320 nm'de fenolik madde standart kromatogramları



Şekil 2.6. 360 nm'de fenolik madde standart kromatogramları

2.2.15. Şeker dağılımı analizi

Glukoz, fruktoz ve sakkaroz standartlarından %0,25, %0,5, %0,75, %1, %3 çözeltileri hazırlanarak alanları ve geliş süreleri belirlenmiş ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

5 g pekmez tartıldıktan sonra beher içerisinde yaklaşık 40 mL saf su içerisinde çözüldürülerek 100 mL'lik balon jojeye alınmış ve çizgisine kadar ultra destile su ile tamamlanmıştır. 6000 rpm de 15 dk santrifüj edildikten sonra süpernatanttan 2 mL alınarak

0.45 µL'lik membran filtreden geçirilip ve viallere alınmiş ve autosamlara sahip HPLC (Schimadzu marka LC 20A, Japonya) cihazına enjekte edilmiştir. Cihaz koşulları aşağıda belirtildiği gibidir.

Hareketli faz olarak, acetonitril:su (80:20, v/v) karışımı

Akış hızı 1 mL/dk,

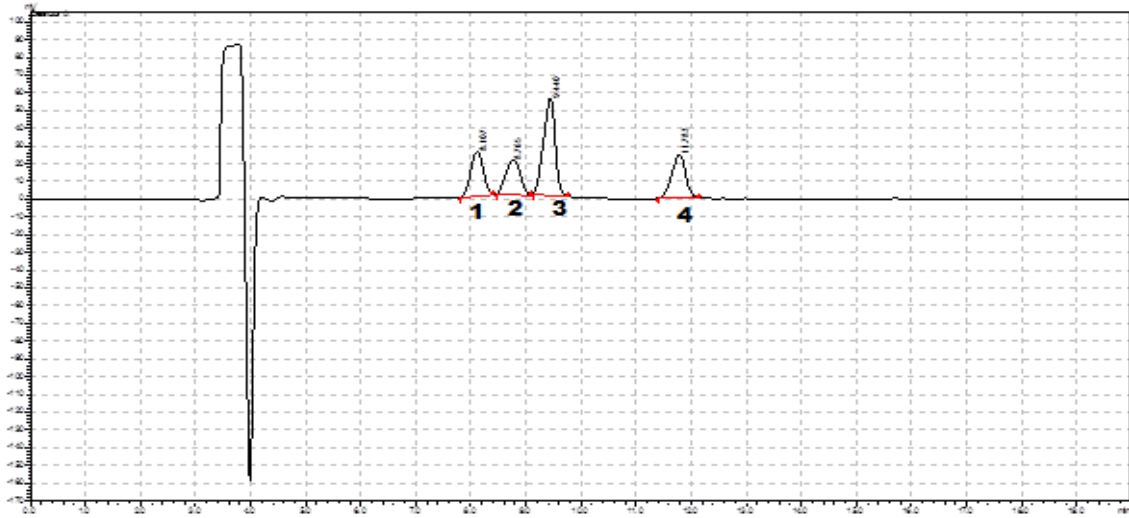
Kolon sıcaklığı 30°C

Enjeksiyon hacmi 20 µL

Kolon: çapı 4,6 mm, uzunluğu 250 mm ve aminden modifiye edilmiş 5–7 µm partikül büyüklüğüne sahip dolgu maddesi içeren kolon (Inertsil HPLC kolon, GL Sciences, Japonya)

Dedektör: Refraktif İndeks Dedektör (RID)

Belirlenen alanlar kalibrasyon grafikleri ile miktarları belirlenerek sonuçlar mg sakkaroz/g örnek olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Şeker standartları kromatogramı

Şekil 2.7’de şeker standartlarına ait kromatogram görülmektedir. Kromatogramda 1 fruktoz, 2 glukoz, 3 sakkaroz ve 4 numara srobitol standartlarına ait piklerdir.

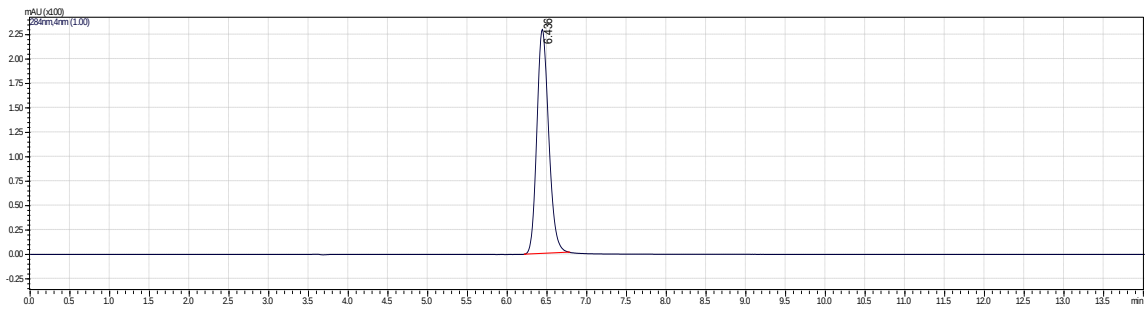
2.2.16. Hidroksi metil furfural analizi (HMF)

Törnük ve ark., (2013) metodu modifiye edilerek 5 g pekmez örneği 100 mL saf su ile tamamlanarak 1:20 oranında seyreltilmiştir. 5000 rpm de 10 dk santrifüj edildikten

sonra süpernatanttan 2 mL alınarak 0,45 µm'lik mebran filtreden geçirilip ve viallere alınmış ve autosamplara sahip HPLC (Schimadzu LC 20A, Japonya) cihazına enjekte edilmiştir. C18 kolon (250x4mm ID) (Supelco Ascentis) kolonuna (kolon sıcaklığı 25°C) hareketli faz olarak %1 asetik asit içeren ultrasaf su ve asetonyitril (95:5) kullanılarak 20 µL örnek enjekte edilmiştir. DAD dedektörü kullanılarak 284 nm'de analiz yapılmıştır. 1 ppm den 100 ppm'e kadar HMF standardı hazırlanarak kalibrasyon grafiği yapılarak sonuçlar ppm olarak belirlenmiştir. Şekil 2.7'de HMF kalibrasyon grafiği çizmek için ve HPLC'de HMF'yi tanımlayabilmek için verilen 100 ppm HMF bulunan standardın piki görülmektedir.



Resim 2.4. Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı (orijinal)



Şekil 2.8. HMF standart kromatogramı

2.2.17. Reolojik analizler

Keçiyoynuzu pekmezi örneklerinin yatışkan faz (steady state) reolojik ölçümleri peltier sistemli reometre (Anton Paar MCR 102, Anton Paar GmbH, Graz, Avusturya)

kullanılarak belirlenmiştir. Reolojik ölçümler 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup örnekler ve reometre bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Reolojik ölçümler için CC27-SN63676 model silindirik ölçüm kabı kullanılmıştır. Örnekler silindirik kabın içine 15 mL olacak şekilde konulmuş ve 0,1-100 s⁻¹ aralığında örnekler kesmeye tabi tutulmuş ve 5 saniye (s) süre beklenildikten sonra ölçüm alınarak 250 s kesme süresince 50 tane veri kaydedilmiştir. Her bir kesme süresinde kesme stres değerleri ve görünür viskozite değerleri kesme hızının fonksiyonu olarak belirlenmiştir.

Kayma hızı ve kayma gerilimi değerleri ölçülmüş, akışkan tipinin belirlenmesi amacıyla reolojik modellerin (Newton, Üssel, Bingham, Herschel-Bulkley) deneysel verilere uygunluğu istatistiksel olarak belirlenmiştir (Eşitlik 2.3-2.7) (Çevik ve ark., 2016).

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

$$\tau - \tau_0 = K * \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

$$\tau - \tau_0 = K * \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

Burada kullanılan τ kayma gerilimi değerini (Pa), τ_0 değeri başlangıç kayma gerilimini (Pa), $\dot{\gamma}$ kayma hızı değerini (s⁻¹), K kıvam katsayısı (Pa.sⁿ), μ viskozite değerini (Pa.s) ve n ise akış davranış indeksini (birimsiz) ifade etmektedir.

Newton dışı akışkanlar için kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki değişim doğrusal değildir (Steffe, 1996). Bu çalışmada, belli bir kayma hızı (50 s⁻¹) seçilerek, elde edilmiş en uygun reolojik modeldeki reolojik sabitler Eşitlik 2.7’de yerine konularak görünür viskozite değerleri hesaplanmıştır (Morell ve ark., 2014).

$$\eta_{\text{görünür viskozite}} = K * \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.7)$$



Resim 2.5. Reometre probu ve reometre cihazı (orijinal)

2.2.18. İstatistik

Keçiboynuzundan ultrasonik ekstraksiyon yönteminin hangi koşullarda yapılması gerektiğinin belirlenmesi için cevap yüzey yöntemi kullanılarak Design Expert programı ile analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre pekmezlerin üretimi yapılmış ve üretilen pekmezlerde 7 tekrarlı olarak yapılan analizler sonucunda elde edilen verilerin gruplar arasında farklılık olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmış (Tek Yönlü Anova) ve görülen farklılıkların hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için Duncan testi kullanılmıştır. Datalar SPSS 24.0 istatistik paket programı kullanılarak analiz edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri

Temin edilen keçiboynuzlarından 30 adet seçilip meyvelerinin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak ürünlerin özellikleri belirlenmiştir. Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de görülmektedir. Fiziksel özelliklerine göre temin edilen keçiboynuzlarının ortalama boyu 168 mm, eni 25 mm, kalınlığı 10 mm olarak belirlenmiştir. Keçiboynuzlarında çekirdek sayısı ortalama 9 adet, çekirdek ağırlığı ortalama 2 g, et ağırlığı ortalama 22 g olarak bulunmuştur.

Çekirdek ağırlığı ve et ağırlığı dikkate alındığında meyve eti oranı yaklaşık %92 olarak belirlenmiştir. Meyve eti oranının yüksek olması keçiboynuzunun hammadde olarak yüksek kalitede olduğunu göstermektedir (Yousif ve Alghzawi, 2000). Çalışmamızdaki keçiboynuzunun fiziksel özellikleri ülkemizde bulunan keçiboynuzları ile yapılmış olan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Karkacier ve Artık, 1995; Yalın-Kaya, 2006). Türkiye’deki kültüre alınmış ve alınmamış keçiboynuzlarının şeker profilinin incelendiği çalışmada kültüre alınmış keçiboynuzlarının fiziksel özellikler ile çalışmamızda bulunan sonuçlar ile benzerlik gösterdiği görülmüştür (Biner ve ark., 2007).

Tablo 3.1. Keçiboynuzu hammaddesinin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Boy, mm	168,07±29,76
En, mm	24,53±1,05
Kalınlık, mm	9,80±1,03
Çekirdek Sayısı	9,10±1,61
Çekirdek Ağırlık, g	1,82±0,46
Et Ağırlık, g	22,04±3,48

Çalışmamızdaki keçiboynuzu hammaddesinin kimyasal özellikleri Tablo 3.2.’de görüldüğü gibi kül miktarı %2,28, kuru madde %91,43, pH 5,49 dur. Bu veriler dikkate alındığında Karkacier ve Artık (1995) tarafından bulunan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Turhan (2014) Mersin’den temin edilen keçiboynuzlarındaki SÇKM

değerlerini kültüre alınmış örneklerde %67,32, kültüre alınmamış örneklerde %62,5 olarak belirlemiştir. Bu değerler Tablo 3.2’de verdiğimiz %63,1 değeri ile uyum göstermektedir.

Keçiboynuzu hammadde analizlerinde toplam fenolik madde miktarı 3227,41 mg GAE/100 g KM olarak bulunmuştur (Tablo 3.2). Keçiboynuzu meyvesinin kavrulma sıcaklıklarının incelendiği çalışmada, toplam fenolik madde miktarı kavrulmamış keçiboynuzlarında 570 g GAE/100 g KM olarak bulunurken, 90°C de kavrulmuş keçiboynuzlarında 1569 g GAE/100 g KM olarak bulunmuştur (Topuz ve Pischetsrieder, 2009). Keçiboynuzundan katı-sıvı ekstraksiyon ile ekstraktörde yapılan çalışmalarda toplam fenolik madde miktarı Turhan ve ark., (2006) tarafından 1750 mg GAE/100 g KM, Owen ve ark., (2003) tarafından 2,84 g GAE/g KM, Rababah ve ark., (2013) tarafından ise 17,9 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur. Turhan, (2011) yaptığı optimizasyon çalışmasında keçiboynuzunun 1/4 (keçiboynuzu/su) oranında 90°C’de 2 sa süre ile ekstraksiyon koşullarında en yüksek toplam fenolik madde miktarını yabani tür için 5916,55 mg GAE/100 g KM ve kültüre alınmış tür için 3289.92 mg GAE/100 g KM olarak belirlemiştir. Çalışmamızda 90°C’de, 1/20 (Keçiboynuzu/su) oranındaki dilüsyon ve 15 dk ekstraksiyon koşulları altında bulunan toplam fenolik madde miktarı 3227,41 mg GAE/100 g olup Owen ve ark., (2003) ve Turhan, (2011) tarafından yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 3.2. Keçiboynuzu hammaddesinin kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	
Kül (%)	2,28±0,201
Nem (%)	8,59±0,97
Kuru Madde (%)	91,43±1,014
SÇKM (%)	63,1±0,5
pH	5,49±0,51
Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/100 g KM)	3227,41±37,32
Toplam Antioksidan Kapasitesi (1/20)	51,45±3,630
Toplam Antioksidan Kapasitesi (mg AAE/100 g KM)	719,58±43,58
Fruktoz (g/100 g)	16,23±0,28
Glukoz (g/100 g)	8,28±0,08
Sakkaroz (g/100 g)	37,09±0,49

Keçiboynuzunda fenolik ve antioksidan bileşenlerin ekstraksiyonu için mikrodalga destekli optimizasyon şartlarını belirlemek amacıyla yapılan çalışmada optimum koşullar 80°C, 35 mL/g, %35 etanol, 29,5 dakika olarak belirlenmiş olup, antioksidan aktivite % 82 inhibisyon olarak belirlenmiştir (Quiles-Carrillo ve ark., 2019). Çalışmamızda toplam antioksidan kapasite 90°C’de, 1/20 (Keçiboynuzu/su) dilüsyon oranında ve 15 dk ekstraksiyon koşulları altında % inhibisyon olarak %51,45 bulunurken, askorbik asit eşdeğeri 719,58 mg AAE/100 g olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda standart olarak kullanılan askorbik asitin % inhibisyon değeri 100 mg kg⁻¹’da %45 olarak tespit edilirken, temin edilen keçiboynuzlarının 100 mg kg⁻¹ askorbik asitten daha iyi antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Meyvelerin içeriğindeki şeker miktarları; meyvenin depolama koşullarına, iklime, türüne, cinsine, hasat zamanına, meyvenin olgunluğuna bağlı olarak değişmektedir (Ayaz ve ark., 2007). Biner ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada keçiboynuzunun şeker dağılımını 11,5 mg/100 g fruktoz, 3,3 mg/100 g glukoz, 38,4 mg/100 g sakkaroz olarak bildirmişlerdir. Ayaz ve ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada şeker dağılımı 437,3 mg/g KM sakkaroz, 395,8 mg/g KM glukoz, 42,3 mg/g KM fruktoz olarak bulunmuştur. Artık ve Şimşek, (2002) yapmış oldukları çalışmada şeker dağılımını %41,3 sakkaroz, %10,83 fruktoz, % 11,93 glukoz olarak tespit ederken, Karkacier ve Artık, (1995) bu dağılımı %39,145 sakkaroz, %11,15 fruktoz, %8,61 glukoz olarak bulmuşlardır. Turhan, (2014) yaptığı çalışmada kültüre alınmış keçiboynuzunun şeker dağılımını 9,2 mg/100 g fruktoz, 5,7 mg/100 g glukoz, 43,7 mg/100 g sakkaroz olarak bildirirken, kültüre alınmamış keçiboynuzunun şeker dağılımını 9,7 mg/100 g fruktoz, 6,4 mg/100 g glukoz, 35,4 mg/100 g sakkaroz olarak bildirmiştir. Petit ve Pinilla, (1994) tarafından yapılan çalışmada keçiboynuzunun şeker dağılımı 4,6 mg/100 g fruktoz, 5,5 mg/100 g glukoz, 47,8 mg/100 g sakkaroz olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda keçiboynuzu hammaddesinde bulunan şeker dağılımı yukarıdaki literatür ile uyum içindedir.

Sakakibara ve ark., (2003) tarafından keçiboynuzundaki fenolik bileşenlerin dağılımı ile ilgili yapılan çalışmada gallik asit 3540 µg/100 g, kateşin 175 µg/100 g, kuersetin 231 µg/100 g, epikateşin gallat 68 µg/100 g, epigallokateşin gallat 239 µg/100 g olarak bildirilmiştir. Keçiboynuzu meyvelerinin HPLC-UV-ESI/MS ile fenolik bileşenlerinin belirlendiği çalışmada toplam fenolik madde miktarı 4142 mg kg⁻¹ olarak bulunmuş ve 41 fenolik bileşenin incelendiği çalışmada baskın olan fenolik bileşenlerin gallik asit, hidrolize tannin, mirisetin, kuersetin ve kampferol olduğu bildirilmiştir

(Papagiannopoulos ve ark., 2004). Ayaz ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada keçiboynuzu meyvelerinde gallik asit miktarını 1249,5 µg/g KM olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda kullanılan keçiboynuzu meyvelerinin fenolik dağılımı Tablo 3.3'te görüldüğü üzere; 419,77 mg/100 g gallik asit, 119,87 mg/100 g kateşin, 7,62 mg/100 g vanilin, 16,46 mg/100 g gallokateşin gallat, 82,12 mg/100 g prokateşik asit, 1,09 mg/100 g klorojenik asit, 14,94 mg/100 g trans p-kumarik asit, 3,13 mg/100 g rutin olarak bulunmuştur. Literatürdeki sınırlı sayıdaki çalışmayla benzer özellikler görülmekle birlikte farklılıkların iklim, tür, cins, hasat zamanı ve depolama zamanından etkilendiği düşünülmektedir.

Tablo 3.3. Keçiboynuzu hammaddesinin fenolik bileşenlerinin dağılımı

Fenolik Bileşen	Miktarı (mg kg ⁻¹)
Gallik Asit	419,77±22,4
Kateşin	119,87±14,37
Vanilin	7,62±0,45
Gallokateşin Gallat	16,46±3,96
Protokateşik Asit	82,12±6,25
Klorojenik Asit	1,09±0,14
Trans p-kumarik Asit	14,94±0,18
Rutin	3,13±0,71

3.2. Keçiboynuzundan Ultrasonik Ekstraksiyon ile Şıra Eldesinde Optimizasyon Sonuçları

Ultrasonik ekstraksiyon ile keçiboynuzundan şıra eldesinde kullanılan yanıt yüzey yönteminde Box-Benkhen metodu kullanılarak bağımsız değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Dizayn sonuçları incelendiğinde sıcaklık, uygulanan ultrason süresi, keçiboynuzu su oranı (g/L), ultrasonik güç yüzdesinin etkin parametreler olduğu belirlenmiştir. Optimum şartların belirlenmesi amacıyla 29 deney noktasından oluşan dizaynda incelenen değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri de incelenmiştir. Box-Benkhen tasarım kullanılarak yapılan optimizasyon parametrelerinin ve bağımsız değişkenlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'te sunulduğu gibidir. Deneysel tasarımın sonuçlarına göre SÇKM 3,4-13,7°Briks, toplam antioksidan aktivitesi % inhibisyon olarak

%43,59-93,73, SÇKM'ye göre verim sonuçları %39,57- 96 toplam fenolik madde miktarı 113,98-1123,19 mg/100 g GAE aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Design Expert 10.0.5 yazılımıyla 29 deneysel ve 5 merkezi noktadan oluşan tasarımın deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve SÇKM değerleri için Tablo 3.6'da, toplam antioksidan kapasitesi % inhibisyon değerleri için Tablo 3.7'de, % verim sonuçları için Tablo 3.8'de, toplam fenolik madde miktarı sonuçlarına göre Tablo 3.9'da ANOVA sonuçları sunulmuştur.

Tablo 3.4. Deneysel tasarımın bileşenleri ve sonuçları

Std	Run	Sıcaklık	Süre	Oran	Ultrasonik güç	Briks	Antioksidan	Verim	TFM
16	1	30	10	55	6,4	91,76	93	423,93	30
12	2	15,5	7	100	7,8	91,08	80,7	638,37	15,5
5	3	15,5	4	10	12,5	85,13	85,4	916,15	15,5
18	4	15,5	4	55	13,7	85,23	85,4	1123,19	15,5
23	5	1	7	100	3,4	62,84	39,67	179,48	1
26	6	15,5	7	55	7,4	91,6	84,6	549,48	15,5
25	7	15,5	7	55	7,6	92,55	86,9	589,11	15,5
21	8	1	7	10	3,5	58,73	40,4	170,5	1
1	9	1	7	55	4,5	57,5	38,2	175,41	1
7	10	15,5	4	100	11,7	92,3	80,9	713,56	15,5
11	11	15,5	7	100	5,7	92,25	76	292,07	15,5
20	12	15,5	10	55	5,8	93,73	95	380,22	15,5
17	13	15,5	4	55	10,4	93,24	83	534,3	15,5
2	14	1	7	55	4,1	73,79	44,9	245,78	1
3	15	30	7	55	6,05	93,04	73	338	30
22	16	30	7	10	7,85	91,9	85	463,56	30
19	17	15,5	10	55	4,8	74,84	87,4	225,04	15,5
14	18	30	4	55	12,6	88,24	85	859,48	30
15	19	1	10	55	2,5	43,59	45	113,98	1
24	20	30	7	100	8,4	92,45	92	450,36	30
13	21	1	4	55	6,5	90,49	43	417,63	1
29	22	15,5	7	55	7,2	87,71	80	606,89	15,5
6	23	15,5	10	10	4,8	90,49	89	272,37	15,5
28	24	15,5	7	55	7,2	90,92	80	493,19	15,5
8	25	15,5	10	100	5,3	91,08	96	383,56	15,5
10	26	15,5	7	10	7,7	90,07	78	616,52	15,5
9	27	15,5	7	10	5,3	93,53	60	255,04	15,5
4	28	30	7	55	9,5	86,6	95	783,93	30
27	29	15,5	7	55	7,2	87,65	82	603,93	15,5

3.2.1. Suda çözünür kuru madde (°Briks) optimizasyonu

Deneysel tasarımın sonuçlarına göre suda çözünür kuru madde değerlerine sıcaklık, süre, oran ve ultrasonik güç etkisinin ANOVA sonuçları Tablo 3.9’da sunulmuştur. Elde edilen lineer eşitliğin istatistiksel anlamı F-testiyle kontrol edilmiştir. Kuadratik modelin varyans analizi incelenip model ile deneysel bulguların uyumuna bakıldığında anlamlılığın ($f < 0,05$) %95 güven aralığında bulunması modelin istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermektedir.

SÇKM değerleri için uygun görülen kuadratik model için korelasyon katsayısı R^2 0,95 olarak bulunmuş, $R^2_{\text{ayarlanmış}}$ 0,90, R^2_{tahmini} 0,83 olarak elde edildi. Öngörülen değerler ile görülen değerler arasında uyumluluk olduğunu ve modelin güven aralığı içerisinde olduğunu göstermektedir. Tablo 3.5’te görüldüğü gibi uyum eksikliğinin önemli olmadığı modele göre belirlenmiştir ($p=0.144$).

Tablo 3.5. Briks değerlerinin Box-Benken Dizayını (BBD) kuadratik model için ANOVA tablosu

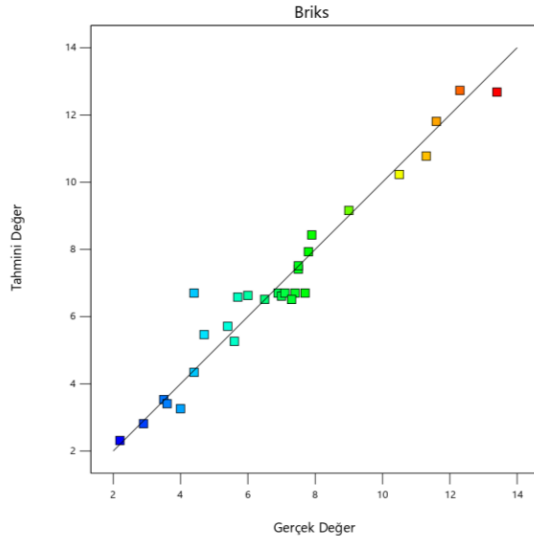
(Briks) Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kare	F-Değeri	p-değeri $p > F$	Anlamlılık
Model	214,71	14	15,34	18,26	< 0,0001	Önemli
X_1 -Sıcaklık	5,47	1	5,47	6,51	0,0231	
X_2 -Süre	62,11	1	62,11	73,94	< 0,0001	
X_3 -Oran	103,25	1	103,25	122,93	< 0,0001	
X_4 -Güç	0,9633	1	0,9633	1,15	0,3023	
X_1X_2	1,44	1	1,44	1,71	0,2115	
X_1X_3	1,21	1	1,21	1,44	0,25	
X_1X_4	0,2025	1	0,2025	0,2411	0,631	
X_2X_3	2,56	1	2,56	3,05	0,1027	
X_2X_4	0,0225	1	0,0225	0,0268	0,8723	
X_3X_4	2,56	1	2,56	3,05	0,1027	
X_1^2	0,8136	1	0,8136	0,9687	0,3417	
X_2^2	13,56	1	13,56	16,14	0,0013	
X_3^2	13,95	1	13,95	16,61	0,0011	
X_4^2	0,2383	1	0,2383	0,2837	0,6026	
Kalıntı	11,76	14	0,8399			
Uyum Eksikliği	4,78	10	0,4779	0,2739	0,956	Önemli Değil
Saf Hata	6,98	4	1,74			
R^2	0,95					
$R^2_{\text{Ayarlanmış}}$	0,90					
R^2_{Tahmini}	0,83					
Genel	226,47	28				

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

İstatistiksel olarak anlamlı değerler ve faktörler dikkate alındığında uygulanan deneyler sonucundaki Briks değerlerine ait optimizasyon denklemi aşağıda gösterilmiştir:

$$\begin{aligned} \text{Briks} = & 16,99 - 0,21X_1 + 0,41X_2 - 2,89X_3 - 0,054X_4 + 0,0016 X_1X_2 - 0,007X_1X_3 + \\ & 0,0002X_1X_4 - 0,018X_2X_3 - 0,0001X_2X_4 + 0,005X_3X_4 + 0,0005X_1^2 - 0,006X_2^2 + \\ & 0,16X_3^2 + 0,00009X_4^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

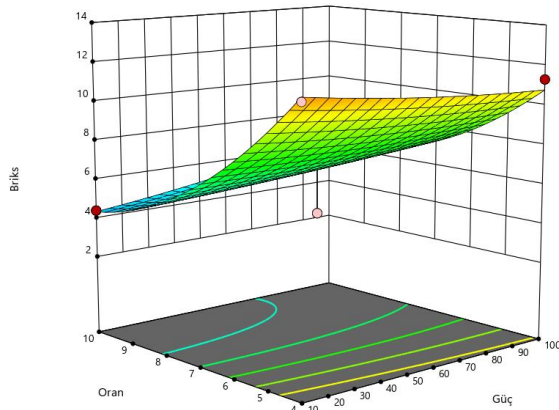
Şekil 3.1’de BBD ile tahminlenen değerlerin deneysel veriler ile arasındaki uyum sunulmuştur. Keçiyoynuzu sırasının briks değerleri için model tahminlerle deneysel verilerin uyumlu olduğu belirlenmiştir.



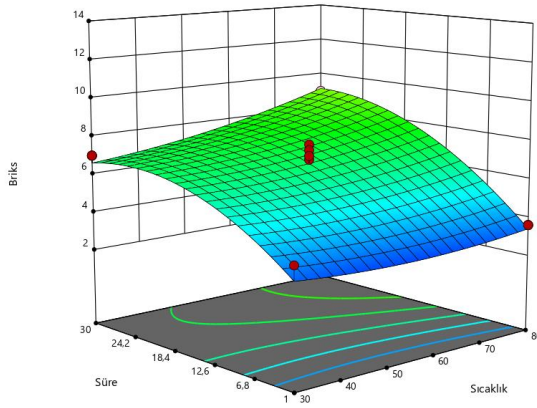
Şekil 3.1. SÇKM değerleri için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri

SÇKM değerlerinin Şekil 3.2’de görülen üç boyutlu cevap yüzey grafiği incelendiğinde SÇKM değerlerinin ultrasonik güç arttıkça ve meyve/çözücü oranı azaldıkça arttığı görülmektedir. Şekil 3.3’te sıcaklık ve sürenin SÇKM değeri üzerine etkisinin üç boyutlu görüntüsü görülmektedir. Keçiyoynuzu ekstraktının en yüksek °Briks değerine ulaştığı optimizasyon noktası sıcaklık ve sürenin maksimum olduğu değerde olmuştur ($p < 0,0001$). Sıcaklık arttıkça SÇKM değerinin yükseldiği bulunmuştur. Bunun yanında sıcaklıktan bağımsız olarak (sabit sıcaklıkta) süre ilerledikçe SÇKM değerinin arttığı belirlenmiştir ($p < 0,0001$). Şekil 3.4’te ise madde miktarı/çözücü oranının süre ile

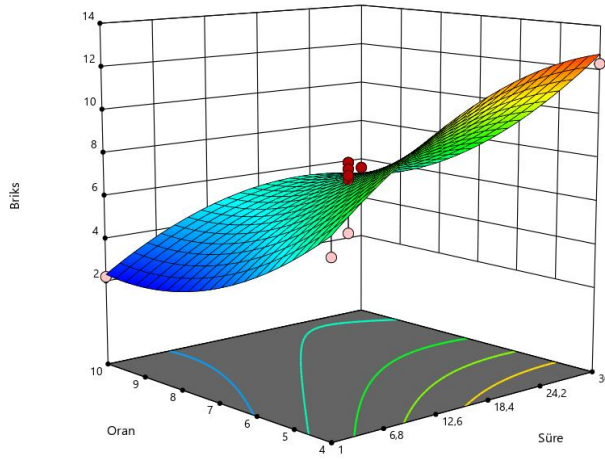
birlikte optimizasyonuna ait üç boyutlu grafiği görülmektedir. Çözücü oranı arttıkça elde edilen SÇKM değeri ile ters bir orantı olduğu görülmektedir. Çözücü oranı arttıkça madde miktarı sabit kaldığı için SÇKM düşmektedir. Ekstrakt içerisinde bulunan madde miktarının yüksek olması uygulanan ultrasonik gücün etkisini azaltmaktadır. Yüksek madde miktarı ultrasonik ses dalgalarının iletimini zorlaştırdığı için ultrasonik etkiyi azalttığı düşünülmektedir. En yüksek SÇKM değeri, en düşük çözücü oranı ile birlikte en uzun süre uygulanan ekstraksiyon işleminde bulunmuştur. Çözücü oranının sabit olduğu ekstraksiyon işleminde süre ilerledikçe elde edilen SÇKM değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Yalın Kaya ve Özdemir (2015) yaptıkları çalışmada keçiyoynuzu şurubu için geleneksel ekstraksiyon, yanıt yüzey yöntemi, merkezil kompozit metodu uygulanan çalışmada çözücü oranı 4 olduğunda 45°C’de 120 dk’da 13°Briks’e ulaşılmış ve düşük sıcaklıklarda uzun süre, yüksek sıcaklıklarda kısa süre işlem uygulandığında SÇKM miktarını yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışmamızda benzer özellikler göstermekle birlikte 13°Briks’e ultrasonik güç uygulaması ile 15 dk’da ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 3.2. Ultrasonik güç ve madde miktarı/çözücü oranının SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.3. Uygulanan sıcaklık ve sürenin SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.4. Uygulanan süre ve madde miktarı/çözücü oranının SÇKM değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği

3.2.2. Toplam antioksidan kapasitesi optimizasyonu

Toplam antioksidan kapasitesi sonuçlarına göre uygun görülen kuadratik model için korelasyon katsayısı R^2 0,96 olarak elde edildi. $R^2_{\text{ayarlanmış}}$ 0,91, R^2_{tahmini} 0,76 olarak bulunması öngörülen değerler ile görülen değerler arasında uyumluluk olduğunu ve modelin güven aralığı içerisinde olduğunu göstermektedir. Optimizasyon sonuçlarına göre Tablo 3.6’da görüldüğü gibi uyum eksikliğinin önemli olmadığı belirlenmiştir ($p=0,0935$).

İstatistiksel olarak anlamlı değerler ve faktörler dikkate alındığında uygulanan denemeler sonucundaki toplam antioksidan kapasitesi değerlerine ait optimizasyon denklemi aşağıda gösterilmiştir:

Tablo 3.6. Toplam antioksidan kapasitesi değerlerinin BBD kuadratik model için ANOVA tablosu

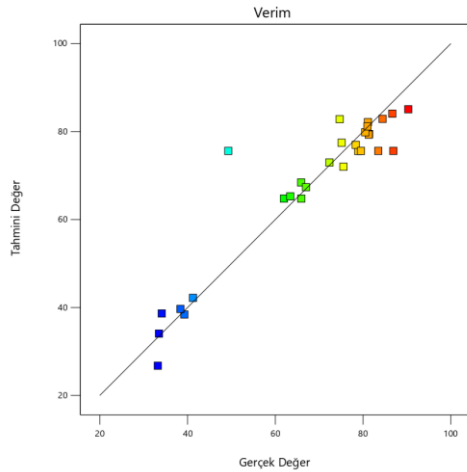
(TAK) Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kare	F-Değeri	p-değeri P>F	Anlamlılık
Model	5022,25	14	358,73	21,68	< 0,0001	Önemli
X ₁ -Sıcaklık	21,6	1	21,6	1,31	0,2723	
X ₂ -Süre	2915,64	1	2915,64	176,24	< 0,0001	
X ₃ -Oran	30,53	1	30,53	1,85	0,1958	
X ₄ -Güç	12,3	1	12,3	0,7436	0,403	
X ₁ X ₂	129,16	1	129,16	7,81	0,0143	
X ₁ X ₃	180,9	1	180,9	10,93	0,0052	
X ₁ X ₄	1,31	1	1,31	0,0792	0,7824	
X ₂ X ₃	104,24	1	104,24	6,3	0,025	
X ₂ X ₄	3,17	1	3,17	0,1915	0,6683	
X ₃ X ₄	10,82	1	10,82	0,6543	0,4321	
X ₁ ²	4,4	1	4,4	0,266	0,6141	
X ₂ ²	1396,44	1	1396,44	84,41	< 0,0001	
X ₃ ²	80,55	1	80,55	4,87	0,0446	
X ₄ ²	18,58	1	18,58	1,12	0,3072	
Kalıntı	231,62	14	16,54			
Uyum Eksikliği	210,98	10	21,1	4,09	0,0935	Önemli Değil
Saf Hata	20,64	4	5,16			
R ²	0,96					
R ² _{Ayarlanmış}	0,91					
R ² _{Tahmini}	0,76					
Genel	5253,87	28				

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

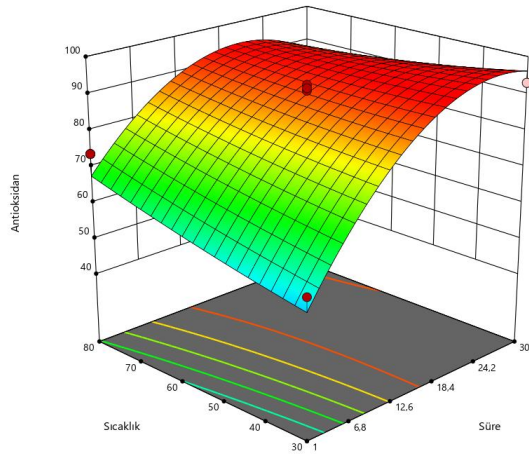
$$\begin{aligned}
 \text{Antioksidan} = & 73,09 - 0,503X_1 + 3,35X_2 - 1,13X_3 + 0,009X_4 - 0,015 X_1X_2 + \\
 & 0,089X_1X_3 + 0,0005X_1X_4 + 0,11X_2X_3 - 0,001X_2X_4 - 0,012X_3X_4 + 0,001X_1^2 - \\
 & 0,06X_2^2 - 0,39X_3^2 + 0,0008X_4^2
 \end{aligned}
 \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'den tahminlenen değerler ile deneysel verilerin arasındaki uyum Şekil 3.5'te görüldüğü gibidir. Keçiboynuzu sırasının toplam antioksidan kapasitesi değerleri için modelin tahminleri deneysel verilerin uyumlu olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.6'da sıcaklık ve sürenin üç boyutlu grafiği verilmiştir. Sürenin ve sıcaklığın en az olduğu noktada elde edilen ekstraktların en düşük antioksidan aktivite (% inhibisyon) gösterdiği belirlenmiştir. Ultrason uygulanan sürenin artması antioksidan aktivite için oldukça önemli olduğu grafikte görülmektedir ($p<0,0001$). Süre ve sıcaklığın etkisi birlikte incelendiğinde

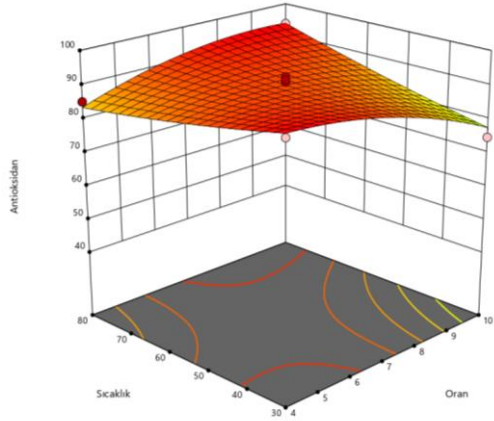
antioksidan aktivitenin süre ve sıcaklık arttıkça yükseldiği görülmüştür. Şekil 3.7’de uygulanan sıcaklık ve madde miktarı/çözücü oranının toplam antioksidan kapasitesine etkisinin üç boyutlu cevap yüzey grafiği görülmektedir. Çözücü oranının ve sıcaklığın en yüksek olduğu değerde antioksidan aktivite değerinin maksimum noktaya ulaştığı gözlenmiştir. Bir diğer grafikte (Şekil 3.8) antioksidan aktivite üzerine ultrasonik güç ve sürenin etkisi incelenmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere ultrasonik güç ve süre arttıkça antioksidan aktivite arttığı belirlenmiştir. Her iki değişkenin artması ekstraktların antioksidan kapasitesi üzerine etki gösterdiği çalışmamızda ortaya konulmuştur. Ultrasonik banyo kullanılarak keçiyoynuzundaki antioksidan kapasitesi incelenen çalışmada Trolox eşdeğeri olarak ultrasonik etkinin düşük olduğu süperkritik sıvı ekstraksiyon etkisinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Roseiro ve ark., 2013). Çalışmamızda da ultrasonik güç etkisinin tek başına önemli olmadığı Tablo 3.6’da görülmektedir.



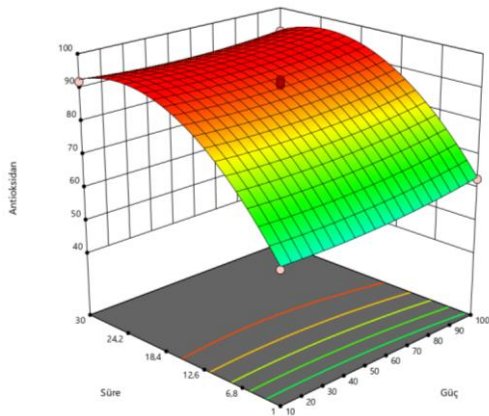
Şekil 3.5. Toplam antioksidan kapasitesi değerleri için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri



Şekil 3.6. Uygulanan sıcaklık ve sürenin toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.7. Uygulanan sıcaklık ve madde miktarı/çözücü oranının toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.8. Ultrasonik güç ve sürenin toplam antioksidan kapasitesine etkisinin cevap yüzey grafiği

3.2.3. SÇKM'ye göre verim optimizasyonu

Brikse göre verim sonuçlarına uygun olan kuadratik model için korelasyon katsayısı R^2 0,88 olarak bulunmuştur. $R^2_{\text{ayarlanmış}}$ 0,76, R^2_{tahmini} 0,72 olarak bulunması öngörülen değerler ile görülen değerler arasında uyumluluk olduğunu ve modelin güven aralığı içerisinde olduğunu göstermektedir. Optimizasyon sonuçlarına göre (Tablo 3.7) uyum eksikliğinin önemli olmadığı tespit edilmiştir ($p=0,9986$).

Tablo 3.7. SÇMK'ye göre verim (%) değerlerinin BBD kuadratik model için ANOVA tablosu

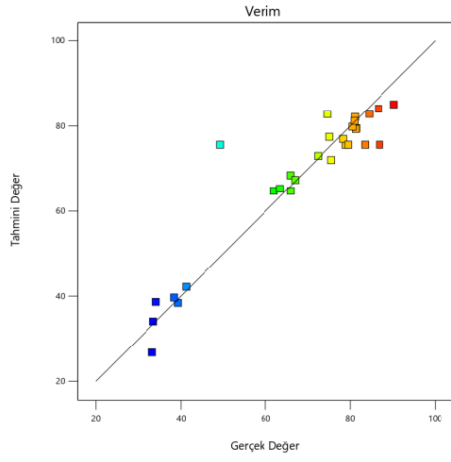
(Verim)Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kare	F-Değeri	p-değeri	Anlamlılık
Model	8350,01	14	596,43	7,42	0,0003	Önemli
X ₁ -Sıcaklık	34,66	1	34,66	0,431	0,5222	
X ₂ -Süre	5557,06	1	5557,06	69,1	< 0,0001	
X ₃ -Oran	507,79	1	507,79	6,31	0,0248	
X ₄ -Güç	100,24	1	100,24	1,25	0,283	
X ₁ X ₂	5,61	1	5,61	0,0698	0,7955	
X ₁ X ₃	0,6294	1	0,6294	0,0078	0,9308	
X ₁ X ₄	1,19	1	1,19	0,0148	0,905	
X ₂ X ₃	1,88	1	1,88	0,0233	0,8808	
X ₂ X ₄	5,47	1	5,47	0,068	0,798	
X ₃ X ₄	39,52	1	39,52	0,4915	0,4948	
X ₁ ²	20,16	1	20,16	0,2507	0,6244	
X ₂ ²	1808,78	1	1808,78	22,49	0,0003	
X ₃ ²	149,79	1	149,79	1,86	0,1939	
X ₄ ²	3,5	1	3,5	0,0436	0,8377	
Kalıntı	1125,85	14	80,42			
Uyum Eksikliği	217,45	10	21,75	0,0958	0,9986	Önemli Değil
Saf Hata	908,39	4	227,1			
R ²	0,88					
R ² _{Ayarlanmış}	0,76					
R ² _{Tahmini}	0,72					
Genel	9475,85	28				

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

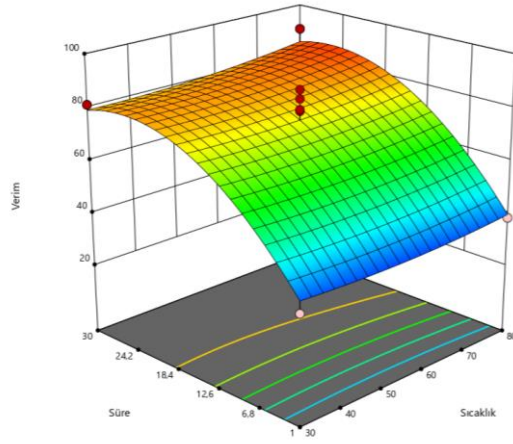
İstatistiksel olarak anlamlı değerler ve faktörler dikkate alındığında uygulanan denemler sonucundaki brikse göre hesaplanan verim sonuçlarına ait optimizasyon denklemi aşağıda gösterilmiştir:

$$Verim = 7,04 - 0,303X_1 + 3,75X_2 - 7,82X_3 + 0,08X_4 - 0,003 X_1X_2 + 0,005X_1X_3 + 0,0004X_1X_4 + 0,015X_2X_3 - 0,001X_2X_4 + 0,02X_3X_4 + 0,002X_1^2 - 0,07X_2^2 - 0,53X_3^2 + 0,0003X_4^2 \quad (3.5)$$

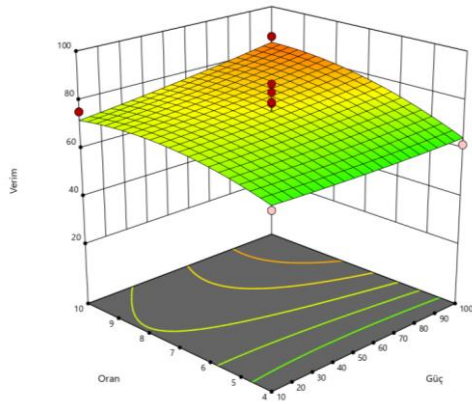
Eşitlik 3.5 tahminlenen değerler ile deneysel verilerin arasındaki uyum Şekil 3.9’da görüldüğü gibidir. Keçiboynuzu ekstraktının SÇKM değerlerine göre hesaplanan verim sonuçları için model tahminlerle deneysel verilerin uyumlu olduğu belirlenmiştir. ANOVA tablosuna baktığımızda sürenin verim değeri üzerine çok önemli bir değişken olduğu ($p<0,0001$) görülmektedir. Süre arttıkça uygulanan ultrasonik güç ve sıcaklığın etkisi ile verim değerinin arttığı, bunun yanında uygulanan çözücü madde miktarı oranı arttıkça verim değerinin arttırdığı görülmüştür. Madde miktarının fazla olmasının ekstraksiyon sırasında yoğunluktan dolayı madde geçişini kısıtladığı ve ultrasonik etkiyi düşürdüğü düşünülmektedir. Çözücü oranı düşük madde miktarı yüksek olduğunda ultrasonik güç iletimi zorlaşmakta ve ultrasonik etkiyi düşürmektedir. Genel olarak ultrasonik güç ve çözücü oranı arttıkça verim artmaktadır. Doğal keçiboynuzu şeker şurubunun sıcaklık, süre, çözücü oranının optimizasyonu yapılan çalışmada sıcaklık arttıkça verim artmaktadır. 1, 2, 3 çözücü/keçiboynuzu oranı ile çalışıldığı için 40°C’den sonra verimin sabitlendiği görülmektedir (Batal ve ark., 2013). Yine aynı çalışmada ekstraksiyon süresi arttıkça verimin arttığı üç saat sonra sabitlendiği görülmektedir. BBD’nına göre yapılan çalışmada optimizasyon sonuçlarına göre belirlenen koşullar ekstraksiyon sıcaklığı 43,45°C, ekstraksiyon süresi 2,40 sa ve çözgen/meyve 2,27 olarak belirlenmiş ve bu koşullarda verim %38,73 olarak belirlenmiştir (Batal ve ark., 2013). Çalışmamızda ise aynı sıcaklıkta, daha fazla çözgen ile 21 dk’da verim ise %88,89 bulunmuştur. Su bazlı ekstraksiyon kullanılarak keçiboynuzundan karbonhidratların eldesi için yapılan çalışmada verim %49,1 olarak bulunmuştur. Optimizasyon sonucuna göre ise ekstraksiyon sıcaklığı 100°C süresi 220 dk ve meyve oranı ¼ olarak belirlenmiştir (Almanasrah ve ark., 2015). İki aşamalı ve orbital çalkalayıcı ile yapılan bu çalışmaya kıyasla çalışmamızda ultrason işleminin etkisi ekstraksiyon verimini arttırmış, süresini kısaltmış ve sıcaklığı düşürmüştür.



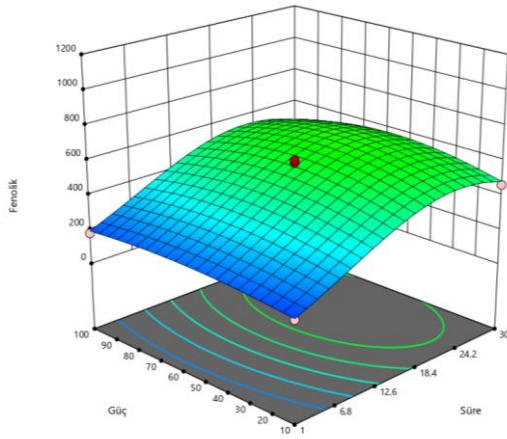
Şekil 3.9. Verim sonuçları için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri



Şekil 3.10. Uygulanan sıcaklık ve sürenin verim sonuçlarına etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.11. Ultrasonik güç ve madde miktarı/çözücü oranının verim değerlerine etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.12. Ultrasonik güç ve sürenin verim üzerine etkisinin cevap yüzey grafiği

3.2.4. Toplam fenolik madde miktarının optimizasyonu

Toplam fenolik madde miktarının sonuçlarına göre uygun görülen kuadratik model için korelasyon katsayısı R^2 0,99 olarak bulunmuş ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}$ 0,97, R^2_{tahmini} 0,93 olarak bulunması öngörülen değerler ile görülen değerler arasında uyumluluk olduğunu ve modelin güven aralığı içerisinde olduğunu göstermektedir. Tablo 3.8’de görüldüğü gibi uyum eksikliğinin önemli olmadığı modele göre belirlenmiştir ($p=0,459$).

İstatistiksel olarak anlamlı değerler ve faktörler dikkate alındığında uygulanan denemeler sonucundaki toplam fenolik madde miktarı değerlerine ait optimizasyon denklemi aşağıda gösterilmiştir:

$$\begin{aligned} \text{Fenolik Madde Miktarı} = & 5,51 - 0,03X_1 + 0,06X_2 - 0,26X_3 + 0,004X_4 - \\ & 0,0003 X_1X_2 + 0,0007X_1X_3 + 0,00002X_1X_4 + 0,003X_2X_3 - 0,00003X_2X_4 - \\ & 0,001X_3X_4 + 0,0002X_1^2 - 0,002X_2^2 - 0,002X_3^2 + 0,00008X_4^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6’dan tahminlenen değerler ile deneysel verilerin arasındaki uyum Şekil 3.13’te görülmektedir. Keçiboynuzu ekstraktının toplam fenolik madde miktarı (mg kg^{-1}) değerleri için model tahminleri ile deneysel verilerin uyumlu olduğu belirlenmiştir. Fenolik madde miktarı üzerine sıcaklık, süre ve ultrasonik gücün ($p<0,0001$) önemli birer değişken olduğu ANOVA tablosundan görülmektedir. Grafiklerden (Şekil 3.14-15-16) görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça fenolik madde miktarları yükselmiştir. Sıcaklığın en yüksek olduğu

optimizasyon değerinde en yüksek fenolik madde miktarı tespit edilmiştir. Sürenin de fenolik madde miktarı üzerine etkisinin olduğu grafiklerde görülmektedir.

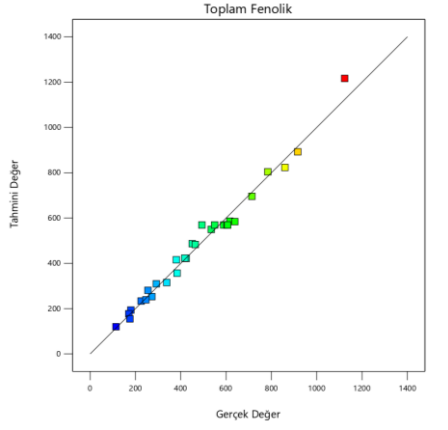
Tablo 3.8. Toplam fenolik madde miktarı değerlerinin BBD kuadratik model ANOVA tablosu

(TFM)Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama Kare	F-Değeri	p-değeri	Anlamlılık
Model	8,81	14	0,6295	71,37	< 0,0001	Önemli
X ₁ -Sıcaklık	1,41	1	1,41	159,65	< 0,0001	
X ₂ -Süre	2,78	1	2,78	314,71	< 0,0001	
X ₃ -Oran	2,79	1	2,79	316,42	< 0,0001	
X ₄ -Güç	0,0068	1	0,0068	0,7689	0,3954	
X ₁ X ₂	0,0635	1	0,0635	7,2	0,0178	
X ₁ X ₃	0,0119	1	0,0119	1,35	0,2642	
X ₁ X ₄	0,0025	1	0,0025	0,2877	0,6001	
X ₂ X ₃	0,0876	1	0,0876	9,93	0,0071	
X ₂ X ₄	0,0016	1	0,0016	0,1824	0,6758	
X ₃ X ₄	0,0877	1	0,0877	9,94	0,007	
X ₁ ²	0,1254	1	0,1254	14,22	0,0021	
X ₂ ²	1,4	1	1,4	159,16	< 0,0001	
X ₃ ²	0,0023	1	0,0023	0,2611	0,6173	
X ₄ ²	0,2011	1	0,2011	22,8	0,0003	
Kalıntı	0,1235	14	0,0088			
Uyum Eksikliği	0,093	10	0,0093	1,22	0,459	Önemli Değil
Saf Hata	0,0305	4	0,0076			
R ²	0,99					
R ² _{Ayarlanmış}	0,97					
R ² _{Tahmini}	0,93					
Genel	8,94	28				

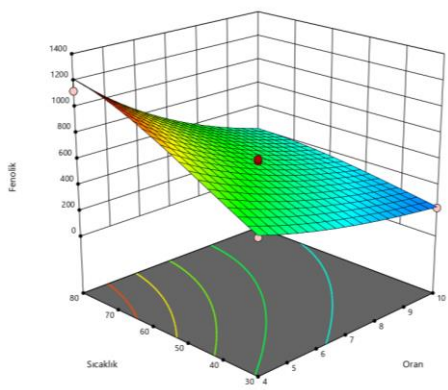
* $p < 0,01$ çok önemli; $0,01 < p < 0,05$ önemli; $p > 0,05$ önemsiz

Sürenin artması ve sıcaklık ile ultrasonik gücün birlikte kullanılması sonucu fenolik maddenin ekstraktlara geçişinin daha fazla olduğu denemelerde tespit edilmiştir. Benzer şekilde Turhan, (2011) yaptığı çalışmada keçiboynuzundan fenolik maddelerin ekstrakte edilmesinde BBD kullanmış ve sıcaklık arttıkça fenolik bileşenlerin miktarının arttığını belirtmiştir. Optimizasyon sonucuna göre ekstraksiyon sıcaklığı 80°C, süresi 2 sa ve meyve/çözgen oranı ¼ olarak belirlenmiştir (Turhan, 2011). Fenolik bileşenlerin verimi yapılan başka bir çalışmada optimizasyon sonucuna göre ekstraksiyon sıcaklığı 100°C, süresi 220 dk ve meyve/çözgen oranı ¼ olarak belirlenmiş ve toplam fenolik madde

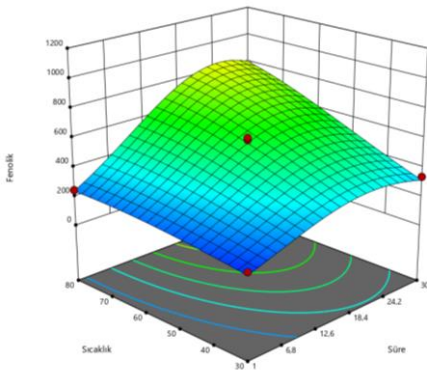
miktarı veriminin %20 arttığı belirtilmiştir (Almanasrah ve ark., 2015). Ultrason işleminin kullanılmadığı çalışmaya kıyasla çalışmamızda sıcaklık ve süre azalmış, ultrason işleminin etkisi için de çözgen oranının arttığı görülmektedir.



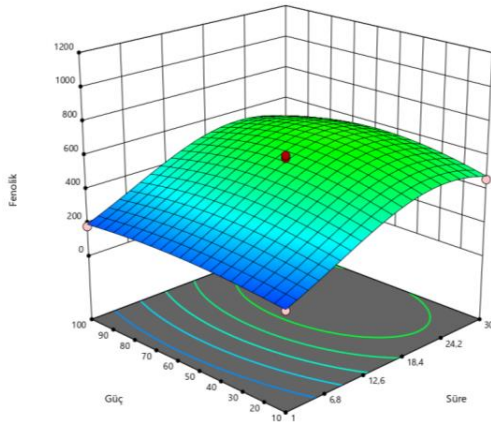
Şekil 3.13. Toplam fenolik madde miktarları için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veri değerleri



Şekil 3.14. Uygulanan sıcaklık ve madde miktarı/çözücü oranının toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.15. Uygulanan sıcaklık ve sürenin toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği



Şekil 3.16. Uygulanan ultrasonik güç ve sürenin toplam fenolik madde miktarına etkisinin cevap yüzey grafiği

Tablo 3.9. Deneysel tasarımın çözümü

İsim	Hedef	Alt sınır	Üst sınır	En düşük değer	En yüksek değer	Önem derecesi
X ₁ :Sıcaklık	Aralıkta	30	80	1	1	3
X ₂ :Süre	Aralıkta	1	30	1	1	3
X ₃ :Sran	Aralıkta	4	10	1	1	3
X ₄ :Güç	Aralıkta	10	100	1	1	3
Briks	Aralıkta	2,2	13,4	1	1	3
Antioksidan	Aralıkta	43,59	93,73	1	1	3
Verim	Aralıkta	33,23	90,31	1	1	3
Fenolik	Aralıkta	113,98	1123,19	1	1	3

Tablo 3.10. Box-Benkhen modelinden elde edilen olası çözümler

Numara	Sıcaklık	Süre	Oran	Güç	Briks	Antioksidan	Verim	Fenolik	Kabul Edilebilirlik
1	40	21	9,03	84,6	6,17	91,46	86,7	380,92	1 Seçildi
2	52	11	6,41	17,5	6,41	84	64,08	445,80	1
3	55	15	10	10	4,3	87	72	252,94	1
4	75	1,4	6,83	52,1	3,55	92,14	77,08	528,02	1
5	53	27	7,04	75,3	7,6	93,62	82,94	575,34	1
6	80	30	7	55	9,2	87	85	804,06	1
7	73	13	9,52	55,1	5,24	88,88	75,85	695,89	1
8	66	17	7,63	40,2	6,64	92,71	79,2	607,81	1
9	54	28	7,5	33,6	5,3	92,91	81,28	519,22	1
10	80	15	7	10	7,4	92	77	585,99	1

Box-Benkhen dizaynının Ek-1’de sunulan olası yüz çözümden on farklı çözüm Tablo 3.10’da görülmektedir. Bu on desenden seçilenlerde doğrulama denemeleri yapılmış olup 1 numaralı desende belirtilen koşulda yapılan denemelerde doğrulama gerçekleştirilmiştir. Belirlenen deneme desenine göre çalışma koşulları 40°C sıcaklık, 22 dk süre, 1/9 oran ve %84 ultrasonik güç olarak tespit edilmiştir. Dört tekerrür ile doğrulama yapılan desenin beklenen ve bulunan sonuçları Tablo 3.11’de sunulmuştur.

Tablo 3.11. Optimum koşulda belirlenen ve beklenen sonuçlar

	Belirlenen sonuçlar	Beklenen sonuçlar
SÇKM	6±0.04	6.1
Verim	88.89±0.38	86.701
Antioksidan kapasite	84.264±0.69	91.464
Toplam fenolik madde miktarı	380.59±12.08	380.92

3.3. Keçiboynuzu Pekmeğine Ait Sonuçlar

3.3.1. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları

Cevap yüzey yönteminin sonuçlarına göre belirlenen optimum değerlerde ultrasonik ekstraksiyon metodu ile üretilen keçiboynuzu şıralarından elde edilen keçiboynuzu pekmezleri ve geleneksel yöntemle göre 12 saat suda bekletilerek ekstraksiyona bırakılmış geleneksel şıralarından elde edilen pekmezler için SÇKM, pH, titrasyon asitliği, kuru madde ve kül miktarı sonuçları Tablo 3.12’de görülmektedir.

Suda çözünür kuru madde değerlerinin istatistiksel değerlendirilmesine göre geleneksel ve ultrasonik metod şıra elde edilerek pekmez üretimi arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Çalışmamızda geleneksel yöntem şıra eldesi ile en düşük SÇKM 64,07 ile 80°C’ de evaporasyonda bulunmuştur ve ultrasonik yöntem şıra eldesinde en yüksek SÇKM 66,3 ile 80°C vakum yönteminde belirlenmiştir. Depolama süresinde keçiboynuzu pekmezinin HMF değerlerinin incelendiği çalışmada keçiboynuzu pekmezinin SÇKM %65-70 olarak bildirilmiştir (Özhan, 2008). Keçiboynuzu şurubunun incelendiği çalışmada SÇKM 66,5 olarak bulunmuştur (Batal ve ark., 2013). Farklı pekmez çeşitlerinde antioksidan aktivitenin incelendiği çalışmada keçiboynuzu pekmezinin SÇKM’sini 68,42 olarak belirlenmiştir (Tüzün ve ark., 2020). Literatürdeki keçiboynuzu pekmezlerinin SÇKM değerleri çalışmamızda bulunan veriler ile kıyaslandığında

ekstraksiyon metodu ve pişirme yöntemlerinin SÇKM değerine etkisinin önemli olmadığı görülmüştür.

Farklı pekmezlerin depolanmasının incelendiği çalışmada keçiboynuzu pekmezi pH'sı 5,65 bulunmuş (Batu ve ark., 2007), farklı sıcaklıklarda depolanmasının incelendiği diğer çalışmada ise pH 5.78 olarak belirlemişlerdir (Temel, 2014). Değişik pekmezlerin özelliklerinin incelendiği çalışmada keçiboynuzu pekmezinin pH'sı en düşük 5,31 ve en yüksek 5,40 olarak belirlenmiştir (Atilla ve Simsek, 2002). Çalışmamızda pH değerleri 5,61 ile 5,91 arasında (Şekil 3.18) bulunmuş olup Temel, (2014) ve Batu ve ark., (2007)'nin yaptığı çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Sonuçlar kendi arasında istatistiki olarak değerlendirildiğinde uygulanan sıra eldesi ve pişirme yöntemleri arasındaki farklar önemli bulunmuştur.

Üretilen keçiboynuzu pekmezlerinin titrasyon asitliği değerleri Tablo 3.12'de verilmiş olup % olarak 0,44 ile 0,61 arasında değişmektedir. Titrasyon asitliği ile ilgili yapılan çalışmalarda titrasyon asitliği değerleri %0,60 (Sengül ve ark., 2007), %0,24 ile 0,44 (Temel 2014), %0,05-0,1 (Karkacier ve Artık, 1995), 1,13-1,02 (Karagöz, 2007) aralıklarında bildirilmiştir. Çalışmamızda bulunan sonuçlar Şengül ve ark., (2007) yaptığı çalışma ile uyum göstermektedir. Titrasyon asitliği değerleri pekmezin yapılış yöntemine, depolanma zamanına, keçiboynuzu meyvesinin üretildiği yere göre de değişebilmektedir. Çalışmamızdaki sonuçlara göre ultrasonik yöntem ve geleneksel yöntem arasında fark görülmezken her yöntem ayrı ayrı istatistiksel olarak değerlendirildiğinde farklılıklar gözlemlenmiştir.

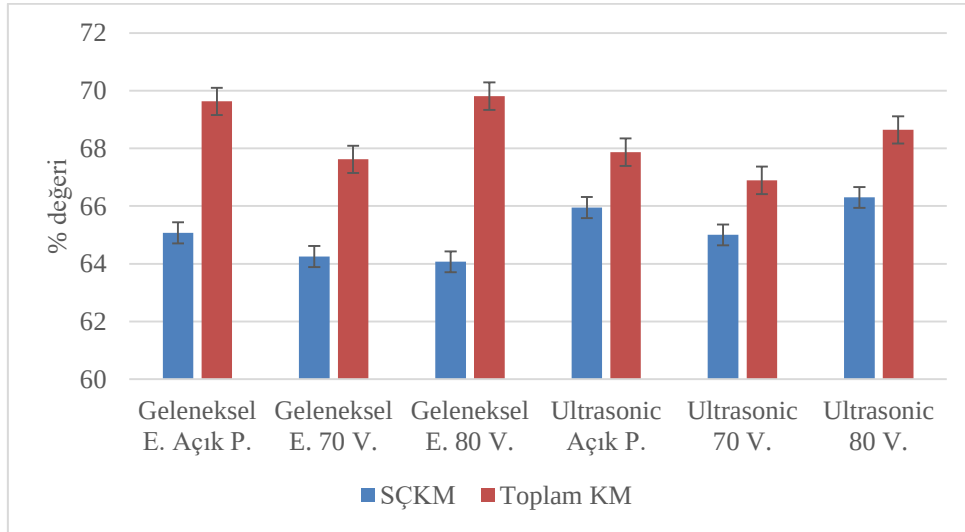
Tablo 3.12. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları

Üretim Yöntemi	SÇKM	pH	Titrasyon asitliği (%)	Kuru madde (%)	Kül miktarı(%)
Geleneksel E. Açık P.	65,07±0,41 ^b	5,80±0,04 ^b	0,44±0,04 ^e	69,63±0,11 ^{ab}	2,28±0,13 ^a
Geleneksel E. 70 V.	64,25±0,70 ^{bc}	5,69±0,03 ^c	0,52±0,04 ^{bc}	67,62±0,30 ^{de}	2,32±0,15 ^a
Geleneksel E. 80 V.	64,07±0,61 ^c	5,81±0,01 ^b	0,50±0,04 ^{bc}	69,81±0,68 ^a	1,72±0,06 ^c
Ultrasonik Açık P.	65,95±0,37 ^a	5,91±0,02 ^a	0,47±0,05 ^{cd}	67,87±0,58 ^{de}	1,97±0,13 ^b
Ultrasonik 70 V.	65,00±0,59 ^b	5,61±0,09 ^d	0,61±0,04 ^a	66,89±0,16 ^e	2,04±0,17 ^b
Ultrasonik 80 V.	66,3±0,51 ^a	5,81±0,02 ^b	0,54±0,06 ^b	68,64±1,19 ^{cd}	1,85±0,06 ^{bc}

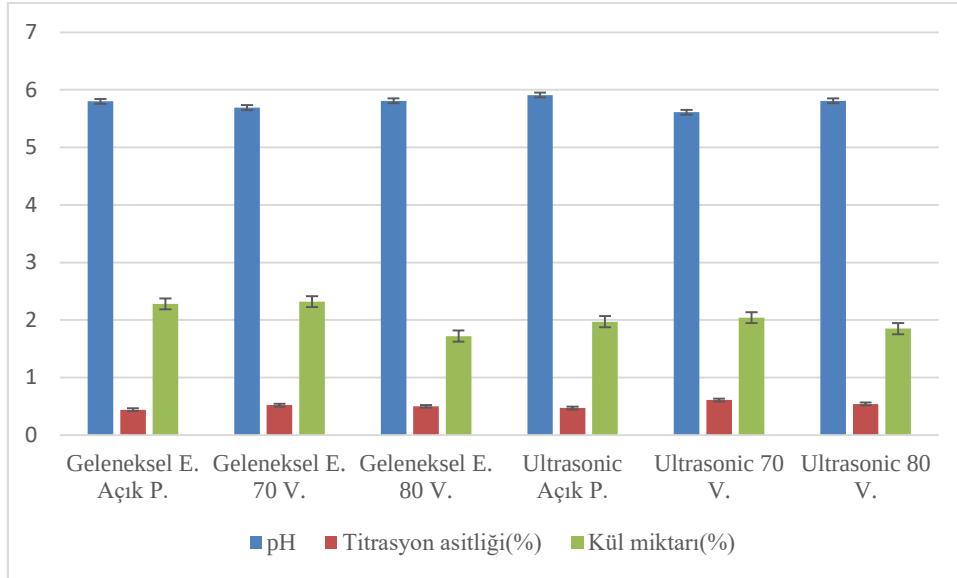
* Aynı sütundaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur (p≤0,05).

Çalışmamızda keçiyoynuzu pekmezinin toplam kuru madde miktarı %66,89 ile 69,63 arasında değişmektedir (Tablo 3.12). Toplam kuru madde miktarı değişimi Şekil 3.17’de görüldüğü gibi değişmektedir. Şengül ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada toplam kuru madde miktarını %75,9, Şimsek ve Artık., (2002) %75,3 olarak belirlerken Tounsi ve ark., (2017) SÇKM’si 60°Briks olan keçiyoynuzu pekmezinin kuru madde miktarını %58,05, 70°Briks %64,74, 80°Briks %74,6 olarak belirlemişlerdir (Tounsi et al. 2017). Çalışmamızda üretilen keçiyoynuzu pekmezi SÇKM 64 ile 66°Briks arasında olduğu için toplam kuru madde miktarı da %66-69 arasında bulunmuştur. Üretim yöntemleri arasındaki istatistiki farklar Tablo 3.12’ de görülmektedir.

Tablo 3.12’de % olarak belirlenen kül miktarları değerleri verilmiştir. Karagöz, (2007) yaptığı depolama çalışmasında keçiyoynuzu pekmezlerinin kül miktarını % 2,23 ile %2,5 arasında belirlerken, Şengül ve ark., (2007) %2,48, Şimşek ve Artık, (2002) % 1,62 olarak belirlemişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada ise üretim yöntemlerine göre %1,72 ile 2,32 arasında belirlenmiştir. Ultrasonik yöntemle geleneksel yöntem arasındaki istatistiki fark önemli ($p<0,05$) olarak görülürken ultrasonik yöntemle üretilen şıralardan üretilen pekmezler arasında önemli fark görülmemiştir.



Şekil 3.17. Keçiyoynuzu pekmezlerine ait SÇKM ve toplam kuru madde miktarı grafiği



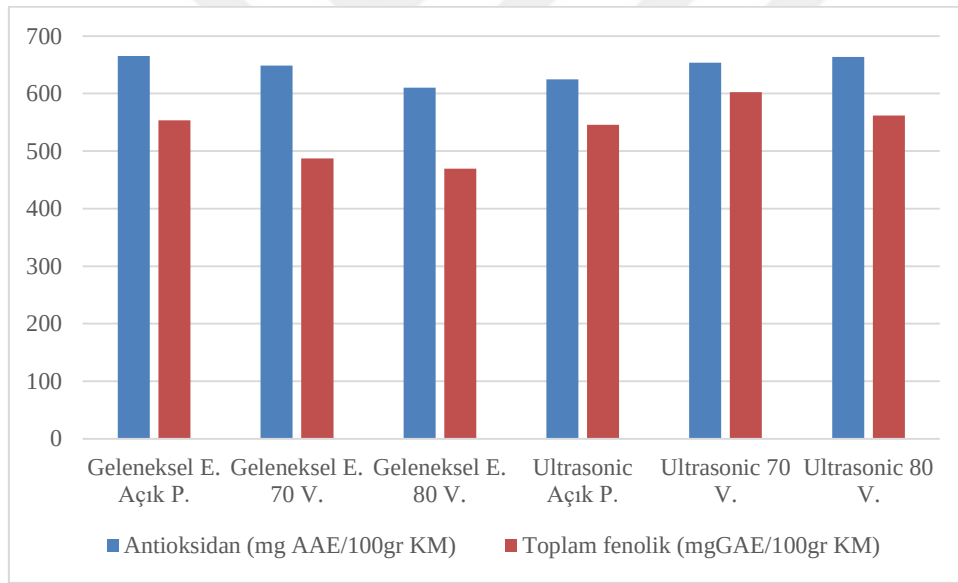
Şekil 3.18. Keçiboynuzu pekmezlerine ait pH, titrasyon asitliği ve kül miktarı grafiği

3.3.2. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait toplam antioksidan, toplam fenolik ve HMF sonuçları

Toplam antioksidan kapasitesi % inhibisyon ve askorbik asit eşdeğeri olarak iki farklı şekilde hesaplanmıştır. %inhibisyon olarak %77,67 ile 84,22 arasındaki değerlerde belirlenmiş ve askorbik asitin 100 mg kg⁻¹ inhibisyonu %45,25 mg kg⁻¹'daki inhibisyonu %94 olarak belirlenmiştir. Askorbik asit eşdeğeri olarak hesaplandığında bulunan değerler 610,28 ile 665,04 mg AAE/100 g KM olarak değişmektedir. Pekmezlerin antioksidan kapasitesi askorbik asit eşdeğeri değişimi Şekil 3.19'da görülmektedir. Uygulanan yöntemler arasındaki istatistiki fark Tablo 3.13'de görülmektedir. Geleneksel ekstraksiyon metodu ile ultrasonik metodun arasında ($p<0,05$) istatistiki fark görülmemiştir. Pekmezlerin antioksidan özelliklerinin incelendiği çalışmalarda antioksidan kapasite, metanolde %22,35, etanolde %61,17 (Dönmez, 2015) olarak belirlenirken Tüzün ve ark., (2020) keçiboynuzu pekmezinin antioksidan kapasitesini %58,07 olarak belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda depolanan pekmezlerde yapılan analizlerde %81,49'dan başlayan antioksidan madde miktarının depolama periyodu boyunca 8°C'de %70,11, 25°C'de %64,19, 45°C'de %51,76'ya kadar düştüğü gözlemlenmiştir (Temel, 2014). Çalışmamızda bulunan sonuçlar depolama olmadan yapılan analizlerle benzerlik göstermektedir. Toplam

antioksidan kapasitesi depolama boyunca depolama sıcaklığına bağlı, keçiboynuzunun üretim koşullarına ve pekmezin üretim koşullarına göre değişebilmektedir.

Ultrasonik şıra eldesi, 70°C vakum altında üretilen pekmez örnekleri en yüksek toplam fenolik madde miktarı 469,58 mg GAE/100 g KM olarak bulunmuştur. Üretim metotları arasındaki istatistiksel fark Tablo 3,13’de görülmekle birlikte ultrasonik ve geleneksel yöntem ile şıra eldesi arasında önemli fark görülmemiştir. Tounsi ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada toplam fenolik madde miktarını 60°Brikste 543,19, 70°Brikste 513,50 ve 80°Brikste 520,20 mg GAE/100 g KM olarak belirlemişlerdir. Dönmez, (2015) metanolde 495,79, etanolde 331,77 mg GAE/100 g KM bulunurken ve Tüzün ve ark., (2020) metanol:su (50:50) de 748 mg GAE/100 g KM olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızda bulmuş olduğumuz 602,71 ile 469,58 mg GAE/100 g KM sonuçları yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.19. Keçiboynuzu pekmezlerine ait antioksidan kapasitesi (AAE) ve toplam fenolik madde miktarı grafiği

5-Hidroksimetil-2-Furfuraldehit miktarı pekmezlerde yüksek şeker ve amino asit varlığından dolayı özellikle yüksek ısı işlem uygulandığında fazlaca oluşabilmektedir. HMF miktarı keçiboynuzu pekmezi standardında en fazla 30 mg kg⁻¹ olarak belirtilmiştir (TSE 13717_T1 2018). Şengül ve ark., (2007) de keçiboynuzu pekmezinde HMF miktarını 21,2 mg kg⁻¹ olarak bulurken, Şimşek ve Artık, (2002) çalışmalarında 5,3 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Özhan ve ark., (2010) farklı sıcaklıklarda depoladıkları keçiboynuzu

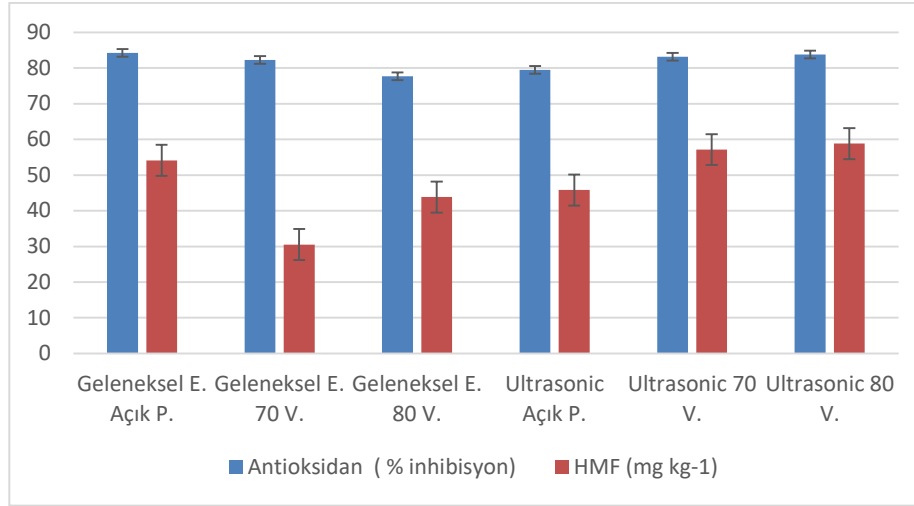
pekmezlerinde depolama başlangıcında 19,6 mg kg⁻¹ olarak bulunan HMF miktarını 5,25, 35 ve 45°C’lerde depolama süresinin sonunda sırasıyla 20,8 mg kg⁻¹, 32,3 mg kg⁻¹, 111,9 mg kg⁻¹, 179,8 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Tablo 3.13. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait antioksidan kapasitesi, toplam fenolik ve HMF sonuçları

Üretim Yöntemi	Antioksidan kapasitesi (% inhibisyon)	Antioksidan (mg AAE/100 g KM)	Toplam fenolik (mg GAE/100 g KM)	HMF (mg kg ⁻¹)
Geleneksel E. Açık P.	84,22±1,99 ^a	665,07±16,65 ^a	553,61±89,14 ^b	54,13±3,85 ^a
Geleneksel E. 70 V.	82,25±2,89 ^a	648,54±24,22 ^a	487,22±21,54 ^c	30,51±8,78 ^c
Geleneksel E. 80 V.	77,67±2,19 ^b	610,28±18,31 ^b	469,58±38,72 ^c	43,82±8,43 ^b
Ultrasonik Açık P.	79,46±1,75 ^b	624,65±14,99 ^b	545,76±34,95 ^b	45,82±2,38 ^b
Ultrasonik 70 V.	83,13±2,56 ^a	653,61±19,27 ^a	602,71±30,59 ^a	57,13±10,33 ^a
Ultrasonik 80 V.	83,80±3,57 ^a	663,75±30,73 ^a	561,60±29,99 ^b	58,81±3,51 ^a

* Aynı sütundaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur (p≤0,05).

Çalışmamızda HMF miktarı Şekil 3.20’de görüldüğü gibi değişmektedir. En düşük HMF miktarı geleneksel sıra eldesinde 70°C vakum ile evaporasyon uygulanmış örnekte 30,51 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. En yüksek HMF sonucu ise ultrasonik yöntem sıra eldesinde 80°C vakum evaporasyon uygulanmış örnekte 58,81 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Pekmezlerde depolama sıcaklığı (25, 35, 45°C) ve süresinin (0, 45, 90 gün) HMF içeriği üzerine etkisini optimize etmek için yapılan çalışmada, keçiboynuzu pekmezinin HMF miktarı başlangıçta 3,14 mg kg⁻¹ olarak bulunurken sıcaklık ve sürenin etkisi ile 222,1 mg kg⁻¹’a kadar arttığı belirlenmiştir (Toker ve ark., 2013). Bal örneklerinde ultrasonik işlem, yüksek hidrostatik basınç ve ısıl işlemin fizikokimyasal ve HMF içeriğine etkisinin araştırıldığı çalışmada HMF’yi en az yüksek hidrostatik basıncın arttırdığı, ultrasonik işlemin az da olsa HMF’yi yükselttiği tespit edilmiştir (Önür ve ark., 2018). Ultrasonik yöntemle HMF’deki artışın sebebinin, ultrasonun ortamda bulunan amino asit ve şeker kompozisyonuna etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.20. Keçiyoynuzu pekmezlerine ait antioksidan kapasitesi (% inhibisyon) ve HMF miktarı grafiğı

3.3.3. Keçiyoynuzu pekmezi örneklerine ait renk (L^* , a^* , b^*) sonuçları

Önemli bir kalite faktörü olarak renk genel olarak L^* , a^* , b^* değerleri ölçülerek ifade edilmektedir. L^* değeri örneğin aydınlık veya karanlık, a^* değeri (-) yeşillik (+) kırmızılık, b^* değeri ise (-) mavilik (+) sarılık olarak tanımlanmaktadır. L^* değeri 0 olduğunda geçirgen olmadığını (karanlık), 100 olduğunda ise tamamen geçirgen olduğunu ifade etmektedir (Batu ve Thompson, 1998). Çalışmamızdaki renk sonuçları arasında farklılıklar Şekil 3.21’de görülmektedir. L^* değerleri ultrasonik yöntem ekstraksiyon ve açık pişirme yöntemi kullanıldığında en düşük 11,5, en yüksek L^* değeri 18,13 ultrasonik yöntem 80°C de vakum evaporasyon uygulaması ile bulunduğu Tablo 3.14’de sunulmuştur. Uygulanan yöntemler arasındaki istatistikî farkların önemli olduğu görülmüştür ($p<0,05$).

Keçiyoynuzu pekmezinin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının depolama boyunca farklı sıcaklıklarda incelendiğı çalışmada depolama başlangıcında L^* değerleri 19,43 olarak belirlenmiş, 45°C depolamada 8 hafta sonunda 19,20, 35°C depolamada 16 hafta sonunda 19,23, 25°C 32 hafta sonunda 19,26, 5°C depolamada 32 hafta 19,30 olarak belirlemişlerdir (Özhan ve ark., 2010). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının rengi depolama boyunca etkilemekte ve L^* değerinde azalmaya neden olmaktadır. Pekmezlerde L^* değeri pişirme yöntemine, sıcaklığına, depolamaya bağılı olarak renk karardıkça düşmektedir (Batu, 2005). Tounsi ve ark., (2017) L^* değerlerini 60°Briks’te 29,54, 70°Briks’te 30,94, 80°Briks’te 28,07 ve Şengül ve ark., (2007) L^*

değerlerini 19,35, Karkacier ve Artık, (1995) ise L^* değerini 42,88 olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızda bulunan L^* değeri yapılan çalışmalarla benzerlik içerisinde.

Tablo 3.14. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait renk (L^* , a^* , b^*) değerleri

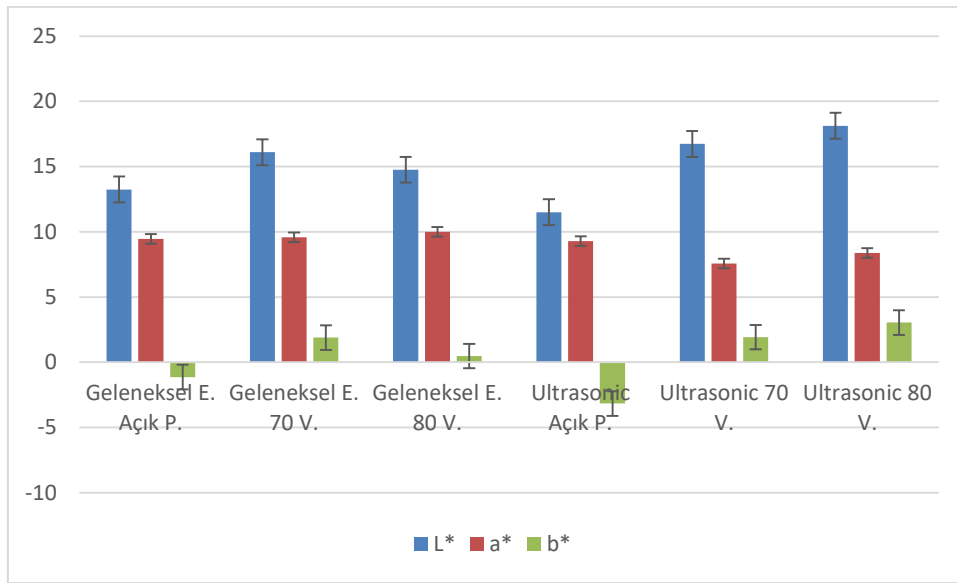
Üretim Yöntemi	L^*	a^*	b^*
Geleneksel E. Açık P.	13,24±0,48 ^d	9,46±0,61 ^{ab}	-1,14±0,3 ^d
Geleneksel E. 70 V.	16,1±0,65 ^b	9,59±1,55 ^{ab}	1,89±0,34 ^b
Geleneksel E. 80 V.	14,76±0,57 ^c	9,99±0,2 ^a	0,47±0,34 ^c
Ultrasonic Açık P.	11,5±0,18 ^e	9,29±0,29 ^{ab}	-3,17±0,19 ^e
Ultrasonic 70 V.	16,74±0,17 ^b	7,56±0,09 ^c	1,92±0,02 ^b
Ultrasonic 80 V.	18,13±1,74 ^a	8,37±1,1 ^{bc}	3,04±0,68 ^a

* Aynı sütundaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur ($p \leq 0,05$).

Keçiboynuzu pekmezinin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının depolama boyunca farklı sıcaklıklarda incelendiği çalışmada depolama başlangıcında a^* değerleri 0,77 olarak belirlenirken, 45°C 8 hafta depolama sonucunda 0,73, 35°C 16 hafta depolamada sonunda 0,72, 25°C 32 hafta sonunda 0,71, 5°C 32 hafta depolama sonucunda 0,71 olarak belirlenmiştir (Özhan ve ark., 2010). Tounsi ve ark., (2017) a^* değerlerini 60 brikste 0,79, 70 brikste 0,83, 80 brikste 0,87 ve Şengül ve ark., (2007) a^* değerlerini 4,35 olarak bulmuştur. Karkacier ve Artık, (1995) yatıkları çalışmada ise a^* değerini 4,66 olarak belirlemişlerdir. Temel, (2014) yaptığı çalışmada depolama başlangıcında 0,18 depolamanın sonunda 8°C 0,46, 25°C -0,49, 45°C a^* değerini -0,60 olarak bulmuştur. Karagöz, (2007) ise başlangıçta 0,35 depolama sonunda ise 0,11 olarak bulmuştur. Çalışmamızda belirlenen en düşük a^* değerleri ultrasonik yöntem ekstraksiyondan sonra 70°C de vakum evaporasyon uygulandığında 7.56 bulunurken en yüksek a^* değeri 9,99 geleneksel yöntem ekstraksiyondan sonra 80°C de vakum evaporasyon uygulaması ile bulunmuştur. Tablo 3.14'te görüldüğü üzere uygulanan yöntemler arasındaki istatistiki farklar önemli olarak ($p < 0,05$) belirlenmiştir.

Keçiboynuzu pekmezinin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının depolama boyunca farklı sıcaklıklarda incelendiği çalışmada depolama başlangıcında b^* değerleri 0,47 olarak belirlenirken, 45°C 8 hafta depolamada sonunda 0,29, 35°C 16 hafta depolamada sonunda 0,36, 25°C 32 hafta sonunda 0,41, 5°C 32 hafta sonrasında 0,42 olarak belirlemişlerdir (Özhan ve ark., 2010). Tounsi ve ark., (2017) b^* değerlerini

60°Brikste 0,79, 70°Brikste 0,83, 80°Brikste 0,87, Karkacier ve Artık, (1995) b^* değerini 6,46, Temel, (2014) yaptığı çalışmada depolama başlangıcında 2,41 depolamanın sonunda 8°C 2,38, 25°C 1,94, 45°C 1,85 olarak bulurken, Karagöz, (2007) başlangıçta -0,19 depolama sonunda ise 2,61 olarak bulmuştur. Çalışmamızda belirlenen b^* değerleri en düşük -3,17 ile ultrasonik yöntem ekstraksiyon, açık pişirme uygulandığında, en yüksek b^* değeri 3,04 ultrasonik yöntem 80°C de vakum evaporasyon uygulaması ile Tablo 3.14’de sunulduğu gibi bulunmuştur. Uygulanan yöntemler arasındaki istatistiki farklar ($p<0,05$) önemli olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.21. Keçiboynuzu pekmeğine ait renk değerlerinin grafiği

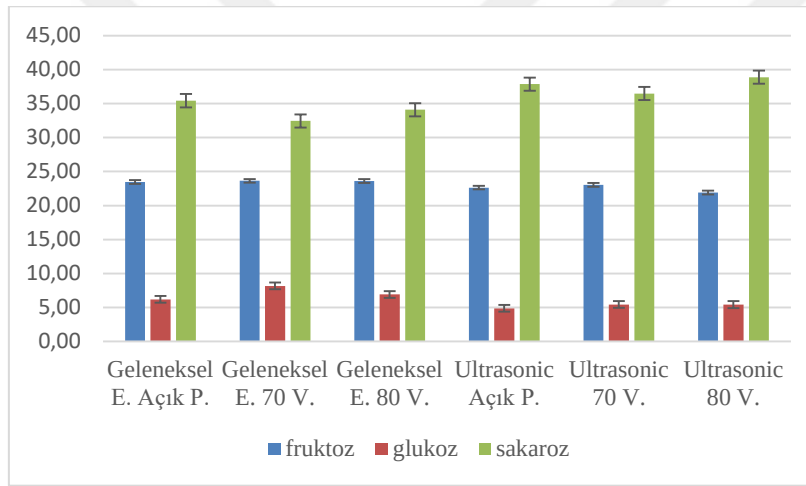
Genel olarak pekmezlerde şıranın işlenmesi aşamasında renk koyuluğunun artması ve sarılığın azalması, konsantre etme işlemi sırasında uygulanan ısı işlem ve süreye bağlıdır. Monosakkaritlerin ısı ve asit etkisi ile parçalanması HMF’nin artmasına ve renkte koyulaşmaya neden olur ve lökoantosiyeninler kahve renkli phlobafenlere dönüşür veya Maillard reaksiyonları ile renk koyulaşır (Artık ve Şimşek, 2002).

3.3.4. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait şeker dağılımı sonuçları

Ülkemizdeki keçiboynuzlarının şeker profilinin incelendiği çalışmada şeker miktarları; kültüre alınmış keçiboynuzlarında fruktoz miktarı 11,5 g/100 g, glukoz 3,3 g/100 g ve sakkaroz miktarı 38,4 g/100 g ve kültüre alınmamış türlerde 10,2 g/100 g

fruktoz, 3,6 g/100 g glukoz, 29,9 g/100 g sakkaroz olarak belirlenmiştir (Biner ve ark., 2007). Keçiboynuzundan sıvı şeker üretiminin araştırıldığı çalışmada fruktoz miktarı 14,1 g/100 g, glukoz 6,24 g/100 g ve sakkaroz miktarı 43 g/100 g olarak belirlenmiştir (Şenay, 2009).

Keçiboynuzu pekmezi, Şekil 3.22’de görüldüğü üzere şeker dağılımına göre sakkaroz miktarı yüksek bir pekmezdır ve keçiboynuzu pekmezini diğer pekmezlerden ayıran en önemli özellik sakkaroz miktarının yüksek olmasıdır. Şimşek ve Artık, (2002) Keçiboynuzu pekmezinin şeker miktarını Boehringer enzimatik yöntemine göre fruktoz miktarı % 10,5, glukoz %11,98 ve sakkaroz miktarı %41,3 toplam şeker ise %64,11 olarak belirlemişlerdir (Artık ve Şimşek, 2002).



Şekil 3.22. Keçiboynuzu pekmezlerine ait şeker dağılımı grafiği

Tablo 3.15. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait şeker dağılımı

Üretim Yöntemi	Fruktoz	Glukoz	Sakkaroz
Geleneksel E. Açık P.	23,45±0,88 ^a	6,19±0,21 ^c	35,43±0,99 ^b
Geleneksel E. 70 V.	23,63±1,37 ^a	8,17±0,97 ^a	32,44±1,48 ^d
Geleneksel E. 80 V.	23,06±1,39 ^{ab}	6,93±0,68 ^b	34,09±1,21 ^c
Ultrasonic Açık P.	22,64±0,68 ^{ab}	4,87±0,33 ^d	37,86±0,73 ^a
Ultrasonic 70 V.	23,05±0,61 ^{ab}	5,44±0,40 ^d	36,48±0,59 ^b
Ultrasonic 80 V.	21,92±1,69 ^b	5,43±0,39 ^d	38,88±1,73 ^a

* Aynı sütundaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur ($p \leq 0,05$).

Pekmezlerin depolama sıcaklığına bağlı değişimlerin incelendiği çalışmada keçiboynuzu pekmezi şeker dağılımı fruktoz miktarı 13,78-13,06 g/100 g, glukoz 8,79-7,5 g/100 g ve sakkaroz miktarı 33,25-38,75 g/100 g değerlerinde belirlenmiştir (Karagöz, 2007). Başka bir depolama çalışmasında fruktoz miktarı %20,56-22,19, glukoz %14,88-17,12 ve sakkaroz miktarı %21,92-24,52 olarak bulunmuştur (Temel, 2014).

Çalışmamızda keçiboynuzu pekmezinin fruktoz miktarı 21,92-23,63 g/100 g, glukoz 4,87-8,17 g/100 g ve sakkaroz miktarı 32,44-38,88 g/100 g olarak bulunmuştur. Tablo 3.15'te görüldüğü gibi glukoz miktarı bakımından geleneksel yöntem ile ultrasonik yöntem arasında istatistikî fark önemli bulunmuştur. Ultrasonik yöntem ile glukoz miktarı kısmen düşmekte, sakkaroz miktarı kısmen arttığı görülürken, fruktoz miktarında değişikliğe neden olmamıştır. Karagöz, (2007) yapmış olduğu çalışma ile glukoz ve sakkaroz miktarlarını benzer olarak bulmuş, fruktoz miktarını ise daha yüksek bulmuştur. Çalışmamızda bulunan şeker dağılımı fruktoz miktarları bakımından Temel, (2014)'in yaptığı çalışma ile benzerlik gösterirken, sakkaroz miktarı yüksek, glukoz miktarı ise daha düşük bulunmuştur. Biner ve ark., (2007)'nın kültüre alınmış keçiboynuzlarında belirledikleri şeker dağılımı ile çalışmamızdaki şeker dağılımı benzer sonuçlar göstermektedir.

3.3.5. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait fenolik bileşenlerin dağılımı

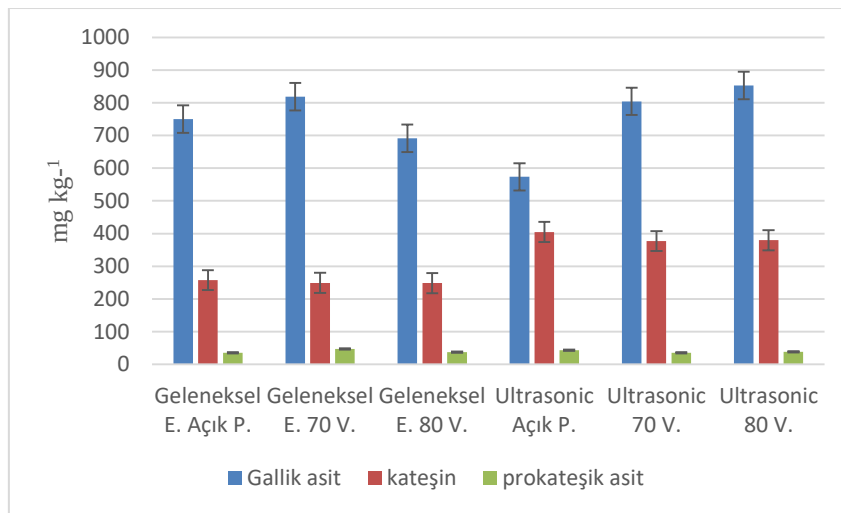
Yapmış olduğumuz çalışmada gallik ait, kateşin, vanilin, gallokateşin gallat, prokateşik asit, klorojenik asit, trans-p-qumarik asit ve rutin olmak üzere sekiz fenolik bileşen araştırılmış olup Tablo 3.16'da verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi gallokateşin gallat tespit edilememiştir. Çalışmamızda en düşük gallik asit miktarı 573,41 mg kg⁻¹ ile ultrasonik yöntem sıra eldesi açık kazan pişirme işleminde, en yüksek 818,43 mg kg⁻¹ geleneksel sıra eldesi 70°C vakum evaporasyon işleminde belirlenmiştir. Gallik asit miktarına ultrasonik işlemin etkisinin olmadığı, açık kazan pişirme işleminde gallik asit miktarının azaldığı bununla birlikte vakum evaporasyon işleminde daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Belirlenen kateşin miktarlarına göre ultrasonik yöntem sıra eldesi ile geleneksel yöntem sıra eldesi arasındaki fark istatistikî olarak önemli bulunmuştur. En yüksek kateşin miktarı 405 mg kg⁻¹ ultrasonik yöntem sıra eldesi açık pişirme yönteminde, en düşük geleneksel yöntem sıra eldesi 80°C vakum evaporasyonda bulunmuştur. Bulunan sonuçlara

göre ultrasonik yöntem ile sıra elde edilerek keçiboynuzu pekmezi üretiminde kateşin miktarının arttığı görülmüştür. Vakum evaporasyon ile kısmen kateşin miktarı düşse bile istatistiki açıdan konsantre edilme yöntemleri arasındaki fark önemli bulunmamıştır. Kateşin, Şekil 3.23'te görüldüğü üzere keçiboynuzu pekmezinin baskın fenolik bileşenlerinden biri olarak belirlenmiştir.

Geleneksel yöntem sıra edesi ile ultrasonik yöntem sıra eldesi arasında vanilin miktarı açısından istatistiki farkın önemli olduğu bulunmuştur. Elde edilen verilere göre en yüksek vanilin miktarı $3,60 \text{ mg kg}^{-1}$ ile ultrasonik yöntem sıra eldesi 80°C vakum evaporasyon yönteminde, en düşük $1,36 \text{ mg kg}^{-1}$ ile geleneksel ekstraksiyon 70°C vakum evaporasyon yönteminde bulunmuştur. Açık kazan pişirme tekniği olarak bilinen yöntemle elde edilen örneklerde ise vanilin tespit edilememiştir. Açık kazan pişirme esnasında buharlaşma veya yüksek sıcaklık nedeniyle parçalanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çalışmamızda protokateşik asit miktarı üzerine ultrasonik yöntemin etkisi olmadığı görülmüştür. Pekmez üretiminde uygulanan farklı yöntemler arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olmadığı bulunmuştur. En düşük protokateşik asit miktarı geleneksel yöntem sıra eldesi açık pişirme tekniğinde $35,48 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirlenmiş, en yüksek miktar ise yine geleneksel yöntem sıra eldesi 70°C vakum evaporasyon yönteminde $47,46 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.23. Keçiboynuzu pekmezlerine ait fenolik dağılımına göre baskın fenolik bileşenlerin grafiği

Keçiboynuzu pekmezlerinde klorojenik asit miktarları üzerine ultrasonik yöntem ile geleneksel yöntem etkisi araştırılmış ancak aralarında fark olmadığı görülmüştür. En düşük klorojenik asit miktarı geleneksel yöntem sıra eldesi 80°C vakum evaporasyonda 10,09 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiş, en yüksek miktar ise ultrasonik yöntem sıra eldesi açık pişirme yönteminde 12,80 mg kg⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Trans-p-kumarik asit miktarı üzerine ultrasonik yöntemin etkisi olmadığı fakat evaporasyon yönteminin etkisinin istatistiki olarak önemli olduğu bulunmuştur. En düşük trans-p-kumarik asit miktarı geleneksel yöntem sıra eldesi 80°C vakum evaporasyonda 2,19 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiş, en yüksek miktar ise ultrasonik yöntem sıra eldesi açık pişirme yönteminde 3,83 mg kg⁻¹ olarak saptanmıştır. Açık kazan pişirme yönteminde trans-p-kumarik miktarı daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 3.16. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait fenolik bileşenlerin dağılımı

Fenolik Bileşen	Geleneksel Açık P.	E. 70 V.	Geleneksel E. 80 V.	Ultrasonik Açık P.	Ultrasonik 70 V.	Ultrasonik 80 V.
Gallik asit	749,99±90,67 ^{ab}	818,43±71 ^{ab}	691,25±56,3 ^{bc}	573,41±182,60 ^c	804,39±91,57 ^{ab}	853±101,74 ^a
Kateşin	257,49±44,14 ^b	249,23±8,31 ^b	248,58±25,41 ^b	405,00±44,75 ^a	377,03±30,99 ^a	379,59±19,28 ^a
Vanilin	TE	1,36±0,13 ^c	1,78±0,27 ^b	TE	3,59±0,33 ^a	3,60±0,14 ^a
Gallokateşin Gallat	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Protokateşik Asit	35,48±7,45 ^c	47,46±3,75 ^a	37,21±3,56 ^{bc}	43,02±7,64 ^{ab}	35,86±3,05 ^c	38,01±5,66 ^{bc}
Klorojenik Asit	10,80±0,58 ^{cd}	12,13±0,89 ^{ab}	10,09±0,87 ^d	12,80±1,26 ^a	10,93±0,65 ^{cd}	11,55±0,48 ^{bc}
Trans_p_kumarik Asit	3,73±0,75 ^a	2,28±0,6 ^b	2,19±0,69 ^b	3,83±1,33 ^a	2,52±0,39 ^b	2,76±0,72 ^b
Rutin	TE	9,08±1,13 ^a	10,13±1,15 ^a	TE	3,75±1,05 ^c	6,75±0,76 ^b

* Aynı satırdaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur (p≤0,05). TE: Tespit Edilemedi

Geleneksel yöntem sıra eldesi ile ultrasonik yöntem sıra eldesi arasında rutin miktarı açısından istatistiki farkın önemli olduğu bulunmuştur. Elde edilen verilere göre en yüksek rutin miktarı 10,13 mg kg⁻¹ geleneksel yöntem sıra eldesi 80°C vakum evaporasyon yönteminde, en düşük 3,75 mg kg⁻¹ ile ultrasonik ekstraksiyon 70°C vakum evaporasyon yönteminde bulunmuştur. Açık kazan pişirme tekniği olarak bilinen yöntemle elde edilen örneklerde ise rutin tespit edilmemiştir. Açık kazan pişirme esnasında buharlaşma veya yüksek sıcaklık nedeniyle parçalanmış olabileceği düşünülmektedir. Geleneksel yöntem

şıra eldesi ile rutin miktarı daha fazla bulunmuş, ultrasonik yöntem ile şıra eldesinde daha az miktarda tespit edilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda keçiboynuzu pekmezine ait fenolik bileşenlerin dağılımına dair veri bulunamamıştır. Üzüm pekmezlerinde yapılan çalışmalarda fenolik bileşenlerin dağılımı pekmezlerde üretim yöntemlerine, depolamaya ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Ayrıca pekmez yapılan üzümün cinsine ve üretilen bölgeye göre de değişiklik gösterebilmektedir (Türkben ve ark., 2016).

Türkben ve ark., (2016) farklı bölgelerden toplanan farklı üzüm pekmezlerinde yapılan çalışmada, gallik asiti bazı bölgelerden temin edilen pekmezlerde tespit edemezken bazı bölgelerden temin edilen pekmezlerde en yüksek 10,14 mg kg⁻¹ olarak bulmuştur. Rutin miktarları ise bazılarında tespit edilememiş yine en yüksek 7,48 mg kg⁻¹, p-kumarik asit en düşük 1,33, en yüksek 20,04 mg kg⁻¹, kafeik asit miktarı 0-14,69 mg kg⁻¹ arasında, ferulik asit 0,35-2,62 mg kg⁻¹ arasında, ellajik asitin 0-0,32 mg kg⁻¹ arasında değiştiği belirlenmiştir.

Alpar, (2011) yaptığı çalışmada siyah, kızıl, beyaz üzümlerin pekmezlerinde fenolik bileşenlerin dağılımını incelemiştir. Bu çalışmada kateşin miktarı 54,80-67,90 mg/100 g arasında, epikateşin miktarı 23,10-44,7 mg/100 g, gallik asit 12,18-13,12 mg/100 g, prokateşik asit 0,56-2,62 mg/100 g, trans-kaftarik asit 5,72-65,53 mg/100 g, trans-kumarik asit 12,01-24,98 mg/100 g arasında değiştiğini bildirmiştir.

3.3.6. Keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait reolojik ölçüm sonuçları

Farklı işlem koşullarında üretilen keçiboynuzu pekmezlerinin reolojik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla kayma hızı-kayma gerilimi değerlerinin dört farklı reolojik modele (Newton, Bingham, Üssel ve Herschel-Bulkley) uygunlukları test edilmiştir. Tüm pekmez örneklerinde kayma hızının artmasına bağlı olarak kayma gerilimi değerlerinin artma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.16). Yapılan değerlendirme sonucunda, farklı işlem koşullarında üretilen pekmez örneklerinin hepsinde en uygun reolojik modelin Üssel model olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde literatürde yapılan farklı çalışmalarda da, keçiboynuzu pekmezi örnekleri için en uygun reolojik modelin Üssel model olduğu birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Yoğurtçu ve Kemişli, 2006; Sengül ve ark., 2007).

Pekmez örneklerinin görünür viskozite değerlerinin geleneksel üretim metodu kullanılan yöntemlerde 0,147 Pa.s ile 0,128 Pa.s değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen pekmezlerin kıvam katsayı değerleri ise 0,1313 ile 0,1483 Pa.sⁿ arasında değiştiği belirlenmiştir. Ultrasound destekli yöntemle üretilen pekmezlerde ise görünür viskozite değerleri 0,145 Pa.s ile 0,201 Pa.s aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kıvam katsayı değerlerinin ise 0,1923 ile 0,277 Pa.sⁿ arasında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, ultrason destekli üretilen pekmez örneklerinde görünür viskozite ve kıvam katsayısı değerlerinin geleneksel yöntemlere kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, tüm işlem koşullarında elde edilen pekmez örneklerinin akış davranış indekslerinin (n) ise 0,9355 ile 0,9903 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 3.17. Reolojik ölçümlerin istatistik sonuçları

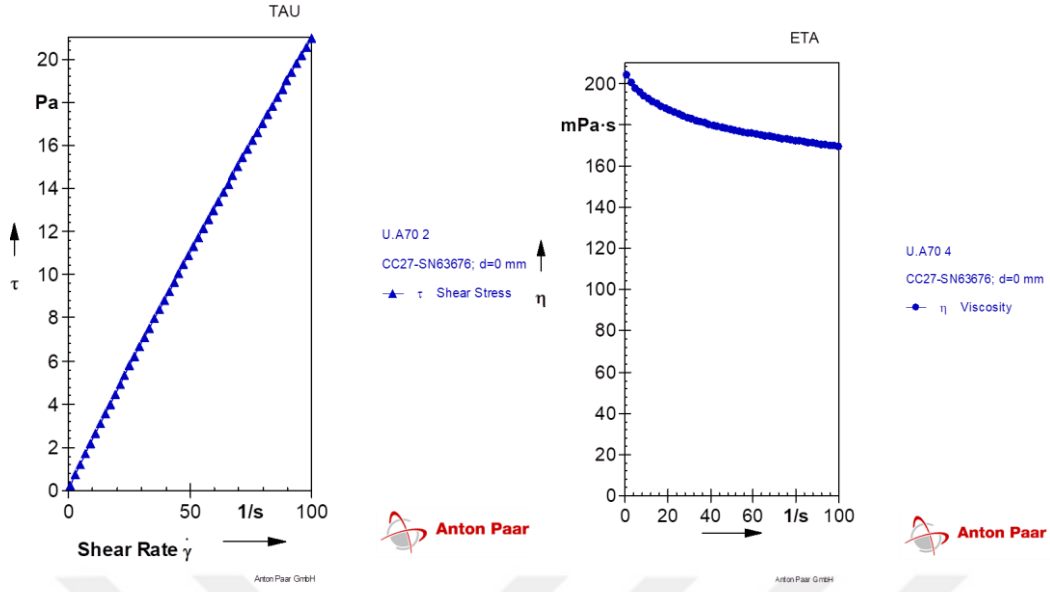
Üretim Yöntemleri	İstatistiksel kriter	Modeller			
		Newton modeli	Bingham modeli	Üssel model	Herschel-Bulkley modeli
Geleneksel Açık P.	R ²	1±0,000	1±0,000	1±0,000	ND*
	HKOK	0,0389±0,0024	0,0240±0,0026	0,00201±0,0032	ND*
	χ ²	0,0016±0,0002	0,0006±0,0001	0,0006±0,0001	ND*
Geleneksel Vakum 70	R ²	1±0,000	1±0,000	1±0,000	ND*
	HKOK	0,1008±0,0948	0,0306±0,0081	0,0234±0,0078	ND*
	χ ²	0,0172±0,0285	0,0010±0,0005	0,0006±0,0004	ND*
Geleneksel Vakum 80	R ²	1±0,000	1±0,000	1±0,000	ND*
	HKOK	0,0574±0,0452	0,0310±0,0169	0,0204±0,0075	ND*
	χ ²	0,0049±0,0073	0,0012±0,0013	0,0005±0,0003	ND*
Ultrasonik Açık P.	R ²	1±0,000	1±0,000	1±0,000	ND*
	HKOK	0,1402±0,0866	0,0677±0,0384	0,0252±0,0102	ND*
	χ ²	0,0258±0,0249	0,0059±0,0053	0,0007±0,0006	ND*
Ultrasonik Vakum 70	R ²	0,9980±0,000	0,9990±0,000	1±0,000	ND*
	HKOK	0,2409±0,0415	0,1251±0,0229	0,0350±0,0107	ND*
	χ ²	0,0606±0,0202	0,0167±0,0059	0,0014±0,0008	ND*
Ultrasonik Vakum 80	R ²	0,9975±0,0006	0,9998±0,0005	0,9995±0,0010	ND*
	HKOK	0,2806±0,0587	0,1424±0,0256	0,0360±0,0075	ND*
	χ ²	0,0830±0,0368	0,0217±0,0082	0,0014±0,0006	ND*

Şengül ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada, keçiboynuzu pekmezlerini 5 farklı kayma hızı (5, 10, 20, 50 ve 100 s⁻¹) ve 5 farklı ölçüm sıcaklığında (30, 40, 50, 60 ve 70°C) reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar ölçüm sıcaklığının artmasına bağlı olarak kıvam katsayısı değerlerinin artma eğilimi gösterdiklerini bildirmişlerdir. Kaya ve ark., (2011) yapmış oldukları çalışmada farklı °Briks değerlerindeki üzüm pekmezlerin viskozitelerine bakmışlar ve 66°Briks değerinde 0.247 Pa.s viskozite değerinde bulmuşlardır. Dut pekmezlerinin reolojisinin araştırıldığı başka bir çalışmada pekmez örneklerinin psödoplastik akış davranış gösterdiğini ve artan akış hızına bağlı olarak görünür viskozite değerlerinde azalma görüldüğü belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak artan sıcaklıkla n (viskozite) değerleri ve K (kıvam katsayısı) değerlerinin azaldığı bildirilmektedir (Sengül ve ark., 2005).

Tablo 3.18. Keçiboynuzu pekmezlerinin kıvam katsayısı, akış indeksi ve viskozite değerleri

Üretim Yöntemleri	K (Pa.s ⁿ)	n	η_{50} (Pa.s)
Geleneksel Açık P.	0,1483 ± 0,0254 ^c	0,9903 ± 0,0022 ^a	0,143±0,026 ^b
Geleneksel Vakum 70	0,138 ± 0,0321 ^c	0,9825 ± 0,0031 ^a	0,118±0,025 ^b
Geleneksel Vakum 80	0,1313 ± 0,0339 ^c	0,9808 ± 0,0339 ^a	0,121±0,025 ^b
Ultrasonik Açık P.	0,1923 ± 0,0601 ^{bc}	0,9615 ± 0,0023 ^b	0,145±0,019 ^b
Ultrasonik Vakum 70	0,2423 ± 0,0414 ^{ba}	0,9355 ± 0,0006 ^c	0,202±0,022 ^a
UltrasonikVakum 80	0,2770 ± 0,0411 ^a	0,934 ± 0,0062 ^c	0,201±0,008 ^a

* Aynı sütundaki aynı harfler arasında istatistiki fark yoktur ($p \leq 0,05$).



Şekil 3.16. Keçiboynuzu pekmezlerinin reolojik ölçüm grafikleri

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Keçiboynuzu pekmezi üretiminde güncel ekstraksiyon yöntemlerinden olan ultrasonik ekstraksiyon işlemi ile bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır.

Birinci aşamada; temin edilen keçiboynuzlarının özellikleri belirlenmiştir. Keçiboynuzlarının fiziksel özellikleri literatürdeki keçiboynuzu çalışmaları ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Belirlenen fiziksel özelliklere göre çekirdek ağırlığı ile et ağırlığı oranı %92 olarak bulunmuş olması keçiboynuzlarının yüksek kalitede olduğunu göstermektedir. Kimyasal özellikleri temsil eden; kül, nem, toplam kuru madde, pH ve SÇKM literatürlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Toplam fenolik madde miktarı 3227,41 mg GAE/100 g KM, antioksidan kapasitesi (1/20 seyreltme oranında) %51,43 ve toplam şeker oranı %61,6 olarak bulunmuştur. Fenolik madde dağılımına göre baskın fenolik maddesinin gallik asit olduğu tespit edilmiştir.

İkinci aşamada; ekstraksiyon işlemiyle şıra eldesinin ultrasonik yöntem ile yapılmasının optimum koşulları belirlenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon işleminde süre, sıcaklık, katı madde oranı ve ultrasonik güç değişkenlerinin SÇKM, verim, toplam antioksidan kapasitesi ile toplam fenolik madde miktarlarına etkisi cevap yüzey yöntemi box-benkhen metoduna göre yapılmıştır. Yapılan 29 farklı deneysel planda elde edilen bulgulara göre optimum koşullar 40°C, 21 dk, 1/9 oran ve %84 ultrasonik güç olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise belirlenen optimum koşullarda ekstraksiyon yapılarak ultrasonik şıra elde edilmiştir. Geleneksel yöntem ile arasındaki farkları gözlemleyebilmek için geleneksel yöntem ile optimum oranda (1/9, m/v) keçiboynuzu/su oranı ile karıştırılarak 12 saat oda sıcaklığında bekletilerek geleneksel şıra elde edilmiştir. Elde edilen şıraların konsantre edilme aşaması, açık kazanda, 70°C sıcaklıkta vakum altında ve 80°C sıcaklıkta vakum altında olarak üç farklı yöntemde gerçekleştirilmiştir. Keçiboynuzu pekmezlerinin kimyasal bileşimi, renk, toplam antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde miktarları açısından geleneksel yöntem ile ultrasonik yöntem arasında fark olmadığı tespit edilmiştir. Ultrasonik yöntem ile HMF miktarlarının kısmen arttığı görülmüş ancak bu artış istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. HMF miktarındaki artışın ultrasonik yöntemde basit şekerlerin atmasından veya amino asit dağılımının değişebileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Pekmezlerin şeker dağılımında ultrasonik yöntemde glukoz miktarı azalırken sakkaroz miktarı artmış ve fruktoz miktarlarında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Fenolik dağılımı incelendiğinde kateşin ve vanilin miktarının

ultrasonik yöntemle arttığı, rutin miktarının ise azaldığı saptanmıştır. Gallik asit, protokateşik asit, klorojenik asit ve trans-p-kumarik asit açısından ultrasonik yöntemle geleneksel yöntem arasında fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca vanilin ve rutin için açık kazanda pişirme ile parçalandığı gözlemlenmiştir. Reolojik ölçümlere göre viskozite ve kıvam katsayısı değerleri ultrason destekli üretilen pekmezde geleneksel pekmeze göre daha yüksek belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmaya göre ultrasonik ekstraksiyon metodunun pekmez üretimi sırasında şıra eldesinde kullanılabileceği görülmüştür. Değişik üretim proseslerine göre keçiboynuzu pekmezi üretiminde şıra eldesinde ekstraksiyon süresi 4 saat ile 12 saat arasında değişmekte hatta bazı yörelerde 3 güne kadar ekstraksiyon devam etmektedir. Aynı şekilde sıcaklık uygulaması 25°C ile 90°C'ye kadar değişmektedir. Ultrasonik yöntemle proseslerde sıcaklık ve süre kısaltılmış olacaktır. Optimizasyon sonucuna göre 40°C ve 21 dk ekstraksiyon tamamlanmış olacaktır.

Ultrasonik yönteme ek olarak iki aşamalı ya da üç aşamalı ekstraksiyon uygulanması keçiboynuzu içerisindeki %62 oranındaki şekerin elde edilmesini arttıracaktır.

Literatürdeki pekmezler için çalışmalar incelendiğinde, sadece keçiboynuzu pekmezi değil diğer pekmez çeşitleri ile ilgili de güncel ekstraksiyon metodlarının uygulandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışma bu açıdan literatüre ve endüstriye yenilik katabilir. Bu açıdan bakıldığında endüstride kolaylıkla kullanılabilen ultrasonik yöntem, pekmez üretiminde ekstraksiyon koşullarına destek olarak kullanılabilecektir.

Pekmez üretimi genel olarak ihraç fazlası veya maddi olarak getirisi düşük ürünlerin değerlendirilmesi şeklinde uygulandığı için meyvelerden daha fazla faydalanmak açısından güncel yöntemler denenmemiştir. Bütün pekmez çeşitleri için ultrasonik yöntemin proseslerde verimliliği arttıracak olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda meyvelerin fenolik ve antioksidan maddelerinin daha iyi ekstrakte edilebileceği güncel ekstraksiyon yöntemleri denenmesi gerektiği düşünülmektedir. Özellikle kuru meyvelerden pekmez üretiminde şıra eldesi aşaması için ultrasonik yöntemin süreyi ve sıcaklığı kısaltabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Adewuyi, Y.G.**, 2001. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40.22:4681–4715.
- Almanasrah, M., Roseiro, L.B., Bogel-Lukasik, R., Carvalheiro, F., Brazinha, C., Crespo, J., Kallioinen, M., Mänttari, M., Duarte, L. C.**, 2015. Selective recovery of phenolic compounds and carbohydrates from carob kibbles using water-based extraction. *Industrial Crops and Products*, 70:443–450.
- Alpar, S.**, 2011. Geleneksel yöntemle üretilen üzüm pekmezinin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Alifakı, Y.Ö., Şakıyan, Ö., İşçi, A.**, 2018. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from cranberry bush (*Viburnum Opulus* L.) fruit. *Gıda / the Journal of Food*, 43:846–855.
- Ashokkumar, M.**, 2015. Applications of ultrasound in food and bioprocessing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25(1):17–23.
- Atak, E., Uslu, M.E.**, 2018. Fenolik bileşikler, ekstraksiyon metotları ve analiz yöntemleri. *MCBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 3(27):39–48.
- Avallone, R., Plessi, M., Baraldi, M., Monzani, A.**, 1997. Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): Protein, fat, carbohydrates, and tannins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10(2):166–172.
- Ayaz, F.A., Torun, H., Ayaz, S., Correia, P.J., Alaiz, M., Sanz, C., Grúz, J., Strnad, M.**, 2007. Determination of chemical composition of anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.): Sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds. *Journal of Food Quality*, 30(6):1040–1055.
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S.**, 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99(1):191–203.
- Barak, S., Mudgil, D.**, 2014. Locust bean gum: Processing, properties and food applications-A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 66:74–80.
- Barracosa, P., Osório, J., Cravador, A.**, 2007. Evaluation of fruit and seed diversity and characterization of carob (*Ceratonia siliqua* L.) cultivars in Algarve region. *Scientia Horticulturae*, 114(4):250–257.
- Başaran, E.**, 2015. Fındıkta uygulanan ultrases ön işleminin fındık yağı kalitesine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üni. İstanbul.

- Batal, El H., Hasib, A., Bacaoui, A., Dehbi, F., Ouatmane, A., Jaouad, A., 2013.** Syrup of natural carob sugars and a process for its production using Response Surface Methodology, *Extraction*, 10:44–50.
- Battle, I., Tous, J., 1997.** Carob tree. *Ceratonia siliqua* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, *Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute*, Rome. Italy, 92.
- Batu, A., Karagöz D.D., Kaya C., Yıldız M., 2007.** Dut ve harnup pekmezlerinin depolanması süresince bazı kalite değerlerinde oluşan değişimler. *Elektronik Gıda Teknolojileri Dergisi*, 2007(2):7–16.
- Batu, A., 1993.** Kuru üzüm ve pekmezin insan sağlığı ve beslenmesi açısından önemi. *Gıda teknolojileri dergisi*.18(5)
- Batu, A., 2005.** Production of liquid and white solid pekmez in Turkey. *Journal of Food Quality*, 28(5–6):417–427.
- Batu, A., Thompson, K.A., 1998.** Effects of modified atmosphere packaging on post harvest qualities of pink tomatoes. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 22(4):365–372.
- Blake, J.R., Gibson D.J., 1987.** Cavitation bubbles near boundaries. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 19(1):99–123.
- Biner, B., Gubbuk, H., Karhan, M., Aksu, M., 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.
- Bot, F., Plazzotta, S., Anese, M., 2017.** Treatment of food industry wastewater with ultrasound: a big opportunity for the technology. *Ultrasound: advances in food processing and preservation*, Elsevier Inc.:391–408.
- Boublenza, I., El haitoum, A., Ghezlaoui, S., Mahdad, M., Vasaï, F., Chemat, F., 2019.** Algerian carob (*Ceratonia siliqua* L.) populations. Morphological and chemical variability of their fruits and seeds. *Scientia Horticulturae*, 256(May):108537.
- Bravo, L., 2009.** Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, 56(11):317–333.
- Burns, J., Gardner, P. T., Matthews, D., Duthie, G. G., Lean, M. E. J., Crozier, A., 2001.** Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(12):5797–5808.
- Çavdar, C., Sifil, A., Çamsarı T., 1997.** Reaktif oksijen partikülleri ve antioksidan savunma. *Türk Nefroloji Diyaliz ve Transplantasyon Dergisi*, 3–4:92–95.

- Çevik, M., Tezcan, D., Sabancı, S., İçier, F.,** 2016. Changes in rheological properties of koruk (unripe grape) juice concentrates during vacuum evaporation. *Akademik Gıda*, 14(4):322–332.
- Chandrapala, J., Oliver, C., Kentish, S., Ashokkumar, M.,** 2012. Ultrasonics in food processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(5):975–983.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., Abert-Vian, M.,** 2017. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34:540–560.
- Corso, M., Perreau, F., Mouille, G., Lepiniec, L.,** 2020. Specialized phenolic compounds in seeds: structures, functions, and regulations. *Plant Science*, 296(March):110471.
- Cravotto, G., Binello, A.,** 2016. Low-Frequency, High-Power Ultrasound-Assisted Food Component Extraction, Elsevier.
- Dai, J., Mumper, R.J.,** 2010. Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10):7313–7352.
- Derin, D., Yazici, A., Erkoç, Ş.,** 2001. Şizofrenik bozukluğu olan hastalarda serbest radikal metabolizması ve nonenzimatik antioksidan savunma sistemi elemanlarının incelenmesi. *Klinik Psikofarmakoloji Bulteni*, 11(3):174–182.
- Dönmez, K.,** 2015. Çeşitli meyvelerden yapılmış pekmezlerden hazırlanan ekstraktların antioksidan kapasitelerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üni. Malatya.
- Earnshaw, R. G., Appleyard, J., Hurst, R. M.,** 1995. Understanding physical inactivation processes: combined preservation opportunities using heat, ultrasound and pressure. *International Journal of Food Microbiology*, 28(2):197–219.
- Edwards, C. H., Rossi, M., Corpe, C. P., Butterworth, P. J., Ellis, P. R.,** 2016. The role of sugars and sweeteners in food, diet and health: Alternatives for the future. *Trends in Food Science and Technology*, 56:158–166.
- Ertaş, N., ve Çoklar, H.,** 2008. Farklı pekmez çeşitlerinin doğal şeker kaynağı olarak kek hamuru ve kek özelliklerine etkisi. *Selçuk İni Ziraat fak. Dergisi*, 6(3):51–54.
- Eren, İ.,** 2004. Patateslerin osmatik dehidrasyonunun “response surface” metodu kullanılarak optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi, İzmir
- Fadimu, G.J., Ghafoor, K., Babiker, E.E., Al-Juhaimi, F., Abdulraheem, R.A., Adenekan, M.K.,** 2020. Ultrasound-assisted process for optimal recovery of phenolic compounds from watermelon (*Citrullus lanatus*) seed and peel. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(3):1784–1793.
- Faggio, C., Sureda, A., Morabito, S., Sanches-Silva, A., Mocan, A., Nabavi, S.F.,**

- Nabavi, S.M.,** 2017. Flavonoids and platelet aggregation: A brief review. *European Journal of Pharmacology*, 807(April):91–101.
- Feng, H., Barbosa-Canovas, G.,** 2011. Ultrasound technologies for food and bioprocessing, Springer, New York.
- Gogate, P.R., ve Kabadi, A.M.,** 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, 44(1), 60-72.
- Gübbük, H., Tozlu, İ., Doğan, A., Balkiç, R.,** 2016. Çevre, Endüstriyel kullanım ve insan sağlığı yönleriyle keçiboynuzu. *Journal of Agricultural Faculty of Mustafa Kemal University*, 21(2):207-215
- Hossain, M.B., Brunton, N.P., Patras, A., Tiwari, B., O'Donnell, C.P., Martin-Diana, A.B., Barry-Ryan, C.,** 2012. Optimization of ultrasound assisted extraction of antioxidant compounds from marjoram (*Origanum majorana* L.) using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3):582–590.
- İnan, Ö., Özdemir, Y.,** 2009. Chemical composition and iron spesification of traditional Turkish fruit juice concantrate (pekmez). *Journal of Food Science and Technology*, 46:320–324.
- İnanır, C.,** 2018. Keçiboynuzu pekmezi kullanılarak şeker içeriği azaltılan bisküvilerin bazı özelliklerinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Karagöz, D.D.,** 2007. Farklı meyvelerden üretilmiş pekmezlerin depolama süresinde biyokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişmeler, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üni, AfyonKarahisar.
- Karkacier, M., Artık, N.,** 1995. Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua* L.) Fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları. *Gıda*, 20(3).
- Kaya, A., Ko, S., Gunasekaran, S.,** 2011. Viscosity and color change during in situ solidification of grape pekmez. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2):241–246.
- Kaya, S.Y.,** 2010. Keçiboynuzu meyvesinden yüksek saflıkta şeker şurubu üretimi, *Doktora Tezi*, Mersin Üniversitesi, Mersin
- Kentish, S., Ashokkumar, M.,** 2011. The physical and chemical effects of ultrasound. Springer Science+Business Media, LLC 2011, London.
- Khuri, A.I., Mukhopadhyay, S.,** 2010. Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(2):128–149.
- Koç, B., Kaymak-Ertekin, F.,** 2010. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda Teknolojisi Derneği*, 35(1):63–70.

- Koca N., ve Karadeniz, F.,** 2005. Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda*.30 (4): 229-236
- Makris, D.P., Kefalas, P.,** 2004. Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) As a source of polyphenolic antioxidants. *Food Technology and Biotechnology*, 42(2):105–108.
- Maran, P.J., Manikandan, S., Vigna-Nivetha, C., Dinesh, R.,** 2017. Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered response surface design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:S1145–S1157.
- Mason, T.J. ve Povey M.J.W.,** 1995. Ultrasound in food processing, Wiley-VCH, (303), Weenheim.
- Mason, T.J., Paniwnyk, L., Lorimer, J.P.,** 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3(3)
- Meral, R., Doğan, İ.S., Kanberoğlu, G.S.,** 2012. Fonksiyonel gıda bileşeni olarak antioksidanlar. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2):45–50.
- Morell, P., Fiszman, S.M., Varela, P., Hernando, I.,** 2014. Hydrocolloids for enhancing satiety: Relating oral digestion to rheology, structure and sensory perception. *Food Hydrocolloids*, 41:343–353.
- Myers, R.H.,** 1999. Response surface methodology - Current status and future directions. *Journal of Quality Technology*, 31(1):30–44.
- Naghmouchi, S., Khouja, M.L., Romero, A., Tous, J., Boussaid, M.,** 2009. Tunisian carob (*Ceratonia siliqua* L.) populations: Morphological variability of pods and kernel. *Scientia Horticulturae*, 121(2):125–130.
- Nasar-Abbas, S. M., e-Huma, Z., Vu, T. H., Khan, M. K., Esbenshade, H., Jayasena, V.,** 2016. Carob Kibble: A bioactive-rich food ingredient. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1):63–72.
- Önür, İ., Misra, N.N., Barba, F.J., Putnik, P., Lorenzo, J.M., Gökmen, V., Alpas, H.,** 2018. Effects of ultrasound and high pressure on physicochemical properties and HMF formation in Turkish honey types. *Journal of Food Engineering*, 219:129–136.
- Owen, R.W., Haubner, R., Hull, W.E., Erben, G., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., Haber, B.,** 2003. Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. *Food and Chemical Toxicology*, 41(12):1727–1738.
- Özcan, M.M., Arslan, D., Gökçalık, H.,** 2007. Some compositional properties and mineral contents of carob (*Ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58(8):652–658.

- Özdikicierler, O.**, 2016. Zeytinyağı ve prina yağında 3-MCPD oluşumu üzerine su buharı distilasyon koşullarının etkisi, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi. İzmir
- Özhan, B., Karadeniz, F., Erge, H.S.**, 2010. Effect of storage on nonenzymatic browning reactions in carob pekmez. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(4):751–757.
- Özhan, N.B.**, 2008. Depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, , Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Papagiannopoulos, M., Wollseifen, H.R., Mellenthin, A., Haber, B., Galensa, R.**, 2004. Identification and quantification of polyphenols in carob fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC-UV-ESI/MSn. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(12):3784–3791.
- Patist, A., Bates, D.**, 2008. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(2):147–154.
- Pazır, F., Alper, Y.**, 2016. Keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua* L.) ve sağlık. *Akademik gıda*, 14(3):302–306.
- Petit, M.D., Pinilla, J.M.**, 1995. Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1):145–152.
- Pekmezci, M., Gübbük, H., Eti, S., Erkan, M., Onus, N., Karaşahin, I., Biner, B., Adak, N.**, 2008. Batı Akdeniz ve Ege Bölgesi'nde yabani ve kültür formunda yetişen keçiboynuzu tiplerinin seleksiyonu, (April 2017):
- Pico, Y.**, 2012. Low-Intensity Ultrasounds, Elsevier Inc.
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y.**, 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1):1–18.
- Quiles-Carrillo, L., Mellinas, C., Garrigos, M.C., Balart, R., Torres-Giner, S.** 2019. Optimization of microwave-assisted extraction of phenolic compounds with antioxidant activity from carob pods. *Food Analytical Methods*, 12(11):2480–2490.
- Rababah, T.M., Al-u'datt, M., Ereifej, K., Almajwal, A., Al-Mahasneh, M., Brewer, S., Alsheyab, F., Yang, W.**, 2013. Chemical, functional and sensory properties of carob juice. *Journal of Food Quality*, 36(4):238–244.
- Rodrigues, S., Fernandes, F.A.N.**, 2017. Extraction Processes Assisted by Ultrasound, Elsevier Inc.

- Rodrigues, S., Pinto, G.A.S., Fernandes, F.A.N.,** 2008. Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1):95–100.
- Roseiro, L.B., Duarte, L.C., Oliveira, D.L., Roque, R., Bernardo-Gil, M.G., Martins, A.I., Sepúlveda, C., Almeida, J., Meireles, M., Gírio, F.M., Rauter, A.P.,** 2013. Supercritical, ultrasound and conventional extracts from carob (*Ceratonia siliqua* L.) biomass: Effect on the phenolic profile and antiproliferative activity. *Industrial Crops and Products*, 47:132–138.
- Rtibi, K., Jabri, M.A., Selmi, S., Souli, A., Sebai, H., El-Benna, J., Amri, M., Marzouki, L.,** 2015. Gastroprotective effect of carob (*Ceratonia siliqua* L.) against ethanol-induced oxidative stress in rat. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 15(1):1–8.
- Ruiz-Roso, B., Quintela, J.C., de la Fuente, E., Haya, J., Pérez-Olleros, L.,** 2010. Insoluble carob fiber rich in polyphenols lowers total and ldl cholesterol in hypercholesterolemic subjects. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65(1):50–56.
- Saharkhiz, S., Mazaheri, D., 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.
- Sakakibara, H., Honda, Y., Nakagawa, S., Ashida, H., Kanazawa, K.,** 2003. Simultaneous determination of all polyphenols in vegetables, fruits, and teas, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3):571–581.
- Saldamlı, İ.,** 2007. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi yayınları.
- Shahidi, F., Naczk, M.,** 1996. Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications. *Trends in Food Science and Technology*, Institute of Nutrition of Central America and Panama.
- Sellappan, S., Akoh, C.C., Krewer, G.** 2002. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(8):2432–2438.
- Şenay, F.,** 2009. Keçiboynuzundan sıvı şeker üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üni., İstanbul.
- Sengül, M., Ertugay, M.F., Sengül, M., Yüksel, Y.,** 2007. Rheological characteristics of carob pekmez. *International Journal of Food Properties*, 10(1):39–46.
- Sengül, M., Ertugay, M. F., Sengül, M.,** 2005. Rheological, physical and chemical characteristics of mulberry pekmez. *Food Control*, 16(1):73–76.
- Shawakfeh, K.Q., Ereifej, K.I.,** 2005. POD characteristics of two *Ceratonia siliqua* L. varieties from Jordan. *Italian Journal of Food Science*, 17(2):187–194.

- Souli, A., Sebai, H., Chehimi, L., Rtibi, K., Tounsi, H., Boubaker, S., Sakly, M., el-Benna, J., Amri, M.,** 2015. Hepatoprotective effect of carob against acute ethanol-induced oxidative stress in rat. *Toxicology and Industrial Health*, 31(9):802–810.
- Soria, A.C., ve Villamiel, M.,** 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in food science & technology*, 21(7), 323-331.
- Stavrou, I. J., Christou, A., Kapnissi-Christodoulou, C.P.,** 2018. Polyphenols in carobs: A review on their composition, antioxidant capacity and cytotoxic effects, and health impact. *Food Chemistry*, 269(July):355–374.
- Steffe, J.F.,** 1996. Reological Methods in Food Process Engineering, Freeman Press USA.
- Şimşek, A. ve Artık N.,** 2002. Değişik meyvelerden üretilen pekmezlerin bileşim unsurları üzerine araştırma. *Gıda*, 27(6)
- Tanrıkulu, E.,** 2019. Keçiboynuzu pekmezi ve tozunun yer fıstığı ezmesinin reolojik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi. Osmaniye.
- Tamborrino, A., Romaniello, R., Caponio, F., Squeo, G., Leone, A.,** 2019. Combined industrial olive oil extraction plant using ultrasounds, microwave, and heat exchange: Impact on olive oil quality and yield. *Journal of Food Engineering*, 245(October 2018):124–130.
- Temel, F.,** 2014. Farklı Meyvelerden üretilmiş pekmezlerin depolanma süresince biyokimyasal özelliklerinde oluşan değişimler, *Yüksek Lisans Tezi*, Tunceli Üniversitesi, Tunceli.
- Temiz, H., Yesilsu, A.F.,** 2010. Effect of pekmez addition on the physical, chemical, and sensory properties of ice cream. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(6):538–546.
- Toker, O.S., Dogan, M., Ersoz, N.B., Yilmaz, M.T.,** 2013. Optimization of the content of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formed in some molasses types: HPLC-DAD analysis to determine effect of different storage time and temperature levels. *Industrial Crops and Products*, 50:137–144.
- Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., Mason, T.J.,** 2001. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(2):137–142.
- Topuz, A., Pischetsrieder, M.,** 2009. Effect of roasting process on phenolic , antioxidant and browning properties of carob powder. *European Food Research and Technology*, 230:155–161.

- Tounsi, L., Karra, S., Kechaou, H., Kechaou, N.,** 2017. Processing, physico-chemical and functional properties of carob molasses and powders. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3):1440–1448.
- TSE,** 2018. Keçiyoynuzu pekmezi standardı. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- Turhan, İ.,** 2005. Sürekli sistemde keçiyoynuzu ekstraksiyonu üzerine araştırma, *Yüksek Lisans Tezi*, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Turhan, I.,** 2011. Optimization of extraction of D-pinitol and phenolics from cultivated and wild types of carob pods using response surface methodology. *International Journal of Food Engineering*: Vol.7: Iss. 6, Article 7.
- 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., 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., 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., 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.
- Türkben, C., Suna, S., İzli, G., Uylaşer. V., ve Demir. C.,** 2016. Physical and chemical properties of pekmez (molasses) produced with different grape cultivars. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(3):339–348.
- Tüzün, S., Baş, İ., Karakavuk, E., Karaca-Sanyürek, N., Benzer, F.,** 2020. Çeşitli pekmez türlerinde farklı yöntemlerle tespit edilen antioksidan aktivitelerin karşılaştırılması. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, (April):323–330.
- Uçar, A.,** 2007. Geleneksel Türk Tadi : Pekmez. 38. *ICANAS (Uluslararası Asya ve Kuzey Afrika Çalışmaları Kongresi)*, 1383–1398.
- Umay, S.İ.,** 2019. Keçiyoynuzu meyve posası ununun diyet lifi kaynağı olarak makarnada kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- Ünal R.N.,** 2008. Beslenmede sütün önemi, Sağlık Bakanlığı yayın no 727.
- Vajnhandl, S., Marechal, M.A.,** 2005. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments*, 65(2):89–101.

- Veličković, D.T., Milenović, D.M., Ristić, M.S., Veljković, V.B.,** 2006. Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(2):150–156.
- Vuolo, M.M., Lima, V.S., Junior, M.,** 2018. Phenolic compounds: structure, classification, and antioxidant power, Elsevier Inc.
- Wang, J., Wang, J., Ye, J., Vanga, S.K., Raghavan, V.** 2019. Influence of high-intensity ultrasound on bioactive compounds of strawberry juice: Profiles of ascorbic acid, phenolics, antioxidant activity and microstructure. *Food Control*, 96:128–136.
- Vermerris, W., Nicholson, R.,** 2008. Phenolic Compound Biochemistry, Springer, New York.
- Yalcin, H., Kavuncuoğlu, H., Tulukcu, E., Eroğlu, Z.,** 2017. The effect of harvest time on the bioactive properties and volatile components of lavender (*Lavandula officinalis*). *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 9(3):275–283.
- Yılmaz, Y.M.,** 2009. Keçiboynuzu suyu üretim teknolojilerinin geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üni. İstanbul
- Yalım-Kaya, S., Özdemir, Y.,** 2015. Effect of extraction conditions and water holding capacity of fruit on soluble solid extraction from carob pod. *Gıda / the Journal of Food*, 40:1–9.
- Yan-Hwa, C., Chang, C.L., Hsu, H.F.,** 2000. Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(5):561–566.
- Yılmaz, T.,** 2011. Domates işleme atıklarından ultrason destekli likopen ekstraksiyonu işleminin optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Yoğurtçu, H., Kamlı, F.,** 2006. Determination of rheological properties of some pekmez samples in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 77(4):1064–1068.
- Yousif, A.K., Alghzawi, H.M.,** 2000. Processing and characterization of carob powder. *Food Chemistry*, 69(3):283–287.
- Yüksel, Y.,** 2013. Buğdaylarda tavlama işleminde ultrason uygulamasının öğütme ve un kalitesi üzerine etkisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi, İzmir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Zeynep EROĞLU
Yabancı Dil: İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı: Ödemiş/15/10/1985
E-Posta: zeroglu@munzur.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2008 Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
2010 Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği A.B.D

2010 Tunceli Üni., Mühendislik Fak., Gıda Mühendisliği Böl. Araştırma Görevlisi
2019 Munzur Üni., Sağlık Bilimleri Fak., Beslenme ve Diyetetik Böl., Araştırma Görevlisi

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Yalçın, H., Kavuncuoğlu H., Tulukcu, E., & Eroglu, Z., 2017. The effect of harvest time on the bioactive properties and volatile components of lavender (*Lavandula officinalis*). *Quality Assurance And Safety Of Crops & Foods* , vol.9, 275-283.

Eroglu, A., Bayrambas, K., Eroglu, Z., Tokar, Ö. S. , Yılmaz, M. T. , Karaman, S., Doğan, M. 2016. Steady, dynamic, creep/recovery, and textural properties of yoghurt/molasses blends: Temperature sweep tests and applicability of Cox-Merz rule. *Food Science And Technology International* , vol.22, 31-46.

Dereli, Z., Şevik,R., Batu A., Gök,V.,2014. ‘Effects of modified atmosphere packaging on shelf life of Turkish delight (lokum)’ *Journal of Food Protection* 77 (10): 1799–1803.

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

Dereli, Z., Sevik, R., 2011 “Modifiye Atmosferde Paketlenerek Depolanan Afyon Kaymağında Olusan Kimyasal Değişimler” *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*,6 (2) 1-7

Eroğlu Z., Yalçın H.,2013. “Kakao yağı üretimi” *Gıda Taknolojisi Dergisi* Temmuz 2013

Ergönül-Günç,P., Nergiz,C., Dereli,Z.,ve Batı,D. “Piyasada Satılan Zeytin Ezmelerinin Standartta (TSE 7630) Uygunluğunun Araştırılması” *Hasad Gıda* Mart-Nisan 2009 yıl.24, sayı;286 sayfa 44-48

Bildiriler

Karaman, S., Toker, O. S. , Yılmaz, M. T. , Eroglu, Z., & Dogan, M., (2014). Time dependent viscosity profile of incir uyutması dessert: Effect of fig concentration . 9th Annual European Rheology Conference (pp.12-17). Karlsruhe, Germany

Yılmaz, M. T. , Eroğlu, A., Toker, Ö. S. , Bayrampas, K., & Eroğlu, Z., (2012). Steady shear rheological properties and textural characteristics of yoghurt/molasses blends . 9th Annual European Rheology Conference (pp.45-52). Karlsruhe, Germany

Eroğlu Z., Yalçın, H., Kavuncuoğlu H., Tulukcu E. 2013 The Effect of Harvesting Time On Lavander Aromatic Compounds MESMAP, Gazimagosa, Kıbrıs (Kktc), 17 - 20 April, ss.25

Bor,Y., Dereli,Z.,Gök,V.,Şevik,R., 2010. ‘Geleneksel Türk Lokumu Üretiminde Bazı Doğal Meyve Konsantrelerinin Kullanımı’ Adriyatikten Kafkaslara Geleneksel Gıdalar Sempozyumu 15-17 Nisan Tekirdağ

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

2009, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası

EKLER

Ek-1. Box-Benkhen modelinden elde edilen olası çözümler

Çözüm						antioksid			
Sayılar	Sıcaklık	süre	oran	güç	briks	an	verim	fenolik	Kabul edilebilirlik
1	52,691	11,001	6,412	17,554	6,411	84,043	64,084	445,792	1
2	55	30	7	100	7,929	92,816	82,889	486,803	1
3	55	15,5	10	10	4,342	87,292	72,014	252,942	1
4	55	15,5	4	10	11,808	87,192	65,291	892,28	1
5	55	15,5	7	55	6,7	90,086	75,613	569,328	1
6	80	30	7	55	9,158	87,484	85,08	804,064	1
7	55	15,5	10	100	6,508	86,027	84,081	356,676	1
8	55	30	4	55	12,729	83,967	68,438	823,316	1
9	55	30	10	55	5,263	90,987	82,818	421,892	1
10	80	15,5	7	10	7,412	92,359	77,465	585,988	1
11	55	1	10	55	2,313	49,602	38,409	119,937	1
12	74,375	13,325	6,925	89,875	7,537	91,82	76,506	566,711	1
13	57,5	2,45	4,3	59,5	6,695	67,289	33,686	454,51	1
14	55	1	7	10	2,813	59,616	34,07	177,406	1
15	30	1	7	55	3,258	53,625	38,642	154,887	1
16	30	15,5	7	10	6,513	90,82	72,976	280,851	1
17	54,086	28,981	7,57	33,677	6,753	92,916	81,285	519,224	1
18	30	15,5	10	55	5,463	77,724	76,98	233,705	1
19	35,625	13,325	4,675	53,875	8,829	89,916	64,253	543,78	1
20	80	1	7	55	3,408	67,674	39,673	238,846	1
21	30	15,5	7	100	6,629	91,7	79,847	309,742	1
22	73,672	13,053	9,522	55,141	5,243	88,883	75,851	389,747	1
23	55	15,5	4	100	10,775	92,507	64,784	695,895	1
24	76,25	14,05	4,45	61,75	11,094	85,47	66,68	1017,47	1
25	55	30	7	10	7,513	92,571	79,448	483,197	1
26	66,946	17,579	7,636	40,228	6,645	92,715	79,927	607,801	1
27	44,89	29,661	9,42	37,098	4,955	92,231	80,691	342,406	1
28	76,421	29,465	7,356	33,791	8,216	89,746	84,776	725,296	1
29	56,529	13,081	7,109	93,57	6,647	89,359	75,137	468,31	1
30	63,857	7,765	6,552	64,268	5,748	79,93	59,555	453,069	1
31	49,06	19,011	7,309	16,124	6,587	93,654	78,004	457,865	1
32	72,654	28,079	6,34	72,243	9,665	89,24	83,078	817,152	1
33	47,358	29,544	4,899	32,224	10,656	89,996	73,12	635,941	1
34	41,676	18,584	7,365	47,769	6,436	92,343	79,095	457,402	1
35	34,063	3,622	5,18	47,443	5,664	68,32	41,85	294,552	1
36	72,034	17,052	9,443	31,259	5,288	93,497	79,77	426,69	1
37	46,698	2,241	8,768	66,684	2,934	55,54	45,284	164,364	1
38	55,663	28,291	8,386	66,229	6,399	92,972	84,808	526,864	1
39	58,565	11,596	8,424	96,711	5,894	85,47	75,7	369,719	1
40	63,901	14,422	9,721	87,676	6,11	87,8	81,225	393,121	1
41	39,048	5,344	9,595	16,823	3,115	59,44	48,691	123,594	1

42	59,809	18,04	9,101	61,3	5,836	91,157	82,323	480,552	1
43	52,516	21,411	4,217	70,22	11,384	92,153	70,949	866,853	1
44	56,768	28,428	7,1	89,487	7,856	93,322	83,859	559,291	1
45	53,738	6,43	8,018	73,672	4,328	72,903	59,161	287,75	1
46	55,144	9,714	7,584	71,498	5,309	81,331	66,959	393,068	1
47	63,976	28,26	7,602	94,859	7,906	93,577	86,701	580,612	1
48	68,894	9,423	4,895	21,481	8,793	80,374	57,75	704,761	1
49	40,344	21,963	9,03	84,625	6,177	91,464	86,927	380,922	1 Seçilen
50	73,879	10,745	6,471	74,354	7,132	87,043	68,574	571,023	1
51	73,576	28,639	6,356	18,285	9,571	88,226	82,497	784,147	1
52	64,424	29,057	8,693	44,73	6,191	92,765	84,3	552,434	1
53	78,061	17,289	7,173	13,616	7,429	93,57	79,994	616,607	1
54	75,468	26,275	7,761	56,402	7,852	93,502	87,304	738,697	1
55	59,45	26,535	5,677	95,138	9,772	93,106	79,819	659,128	1
56	70,094	18,077	5,013	54,942	10,56	89,111	74,05	1009,4	1
57	37,423	16,34	6,31	64,674	7,172	92,114	75,306	468,856	1
58	39,144	29,446	4,311	77,89	10,803	93,556	69,548	499,066	1
59	73,634	3,494	9,227	85,696	3,817	70,981	54,13	193,759	1
60	55,922	21,318	9,631	92,64	6,61	92,393	88,732	453,292	1
61	65,771	18,966	5,845	77,192	9,164	92,866	78,394	799,919	1
62	70,238	5,545	9,756	61,478	3,666	72,178	56,789	214,316	1
63	41,232	29,466	9,543	72,153	5,458	90,811	84,163	350,285	1
64	74,05	27,955	6,014	76,638	10,291	88,43	82,302	844,974	1
65	58,042	14,193	9,983	15,303	4,27	85,822	70,693	261,953	1
66	64,869	18,624	9,58	50,922	5,63	92,236	82,363	466,34	1
67	56,627	18,157	7,899	15,956	6,008	93,022	78,136	453,65	1
68	68,755	5,379	9,699	25,351	2,74	71,49	51,412	174,445	1
69	66,237	7,169	7,631	30,743	4,363	77,77	57,731	331,419	1
70	54,476	27,595	5,149	11,659	10,786	90,396	76,393	704,718	1
71	75,442	13,661	8,38	99,96	6,951	93,388	81,913	446,337	1
72	37,544	15,27	8,814	27,11	5,069	84,975	74,022	275,657	1
73	70,275	20,977	6,551	17,061	8,51	93,082	81,308	741,251	1
74	67,132	17,768	6,837	20,389	7,517	92,481	78,203	647,713	1
75	44,832	16,232	9,337	90,132	6,081	85,835	83,028	354,238	1
76	36,24	3,435	6,842	95,399	4,251	66,06	50,574	200,272	1
77	42,174	3,41	5,176	33,938	5,712	67,557	40,014	329,718	1
78	71,352	12,537	5,171	99,211	9,285	90,054	67,951	644,392	1
79	36,509	3,865	5,627	39,662	5,251	67,856	43,539	283,599	1
80	70,961	29,246	9,183	39,076	6,022	93,496	85,147	544,638	1
81	67,994	6,878	4,095	17,353	9,54	74,413	47,592	713,914	1
82	63,806	17,202	6,298	75,71	8,205	92,585	77,933	713,375	1
83	70,181	7,346	8,451	55,568	4,29	78,744	61,521	316,272	1
84	53,373	20,569	6,087	60,314	8,368	93,698	78,67	703,485	1
85	34,242	5,448	7,086	64,557	4,449	68,415	54,249	237,399	1
86	32,688	7,737	8,224	71	4,64	69,799	63,292	223,796	1
87	42,403	17,283	7,299	28,328	6,336	91,525	76,395	422,788	1

88	69,096	18,473	6,656	68,254	8,185	93,15	80,775	752,952	1
89	50,299	29,957	5,661	87,042	9,176	91,58	76,532	537,479	1
90	58,162	18,325	9,612	27,786	5,025	91,088	78,669	374,541	1
91	74,55	15,19	7,785	24,733	6,246	92,143	77,088	528,016	1
92	75,525	1,404	6,833	52,125	3,555	67,156	39,975	259,837	1
93	74,047	15,634	7,291	84,778	7,569	93,591	80,905	610,867	1
94	62,14	17,744	4,804	52,754	10,417	89,534	71,718	955,131	1
95	63,025	17,082	5,189	82,244	9,658	91,855	73,418	796,15	1
96	30,547	1,79	5,495	34,58	4,842	61,474	36,316	216,866	1
97	50,1	28,239	7,106	74,148	7,359	93,585	82,421	532,074	1
98	45,428	20,186	9,843	66,445	5,745	88,19	83,697	380,077	1
99	55,992	28,377	6,872	58,328	7,803	92,1	81,482	624,263	1
100	53,242	27,536	7,041	75,38	7,6	93,628	82,942	575,347	1



Ek 2. Keçiboynuzu şırasının optimizasyonuna ait çizelgeler

Ek 2.a. Briks için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	1394,52	1	1394,52		
Lineer	171,79	4	42,95	18,85	< 0,0001
2FI	8,00	6	1,33	0,5138	0,7902
Quadratik	34,92	4	8,73	10,39	0,0004
Kübik	3,51	8	0,4385	0,3189	0,9308
Kalıntı	8,25	6	1,38		
Toplam	1620,99	29	55,90		

Ek 2.b. Briks için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	47,69	20	2,38	1,37	0,4191
2FI	39,70	14	2,84	1,63	0,3413
Quadratik	4,78	10	0,4779	0,2739	0,9560
Kübik	1,27	2	0,6354	0,3641	0,7157
Saf hata	6,98	4	1,74		

Ek 2.c. Briks için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	1,51	0,7586	0,7183	0,6375	82,09
2FI	1,61	0,7939	0,6794	0,3877	138,66
Quadratik	0,9165	0,9481	0,8962	0,8303	38,43
Kübik	1,17	0,9636	0,8300	0,1438	193,91

Ek 2.d. Antioksidan kapasitesi için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	2,027E+05	1	2,027E+05		
Lineer	2980,07	4	745,02	7,86	0,0003
2FI	429,61	6	71,60	0,6989	0,6541
Quadratik	1612,56	4	403,14	24,37	< 0,0001
Kübik	183,90	8	22,99	2,89	0,1064
Kalıntı	47,71	6	7,95		
Toplam	2,079E+05	29	7169,72		

Ek 2.e. Antioksidan kapasitesi için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	2253,16	20	112,66	21,83	0,0043
2FI	1823,54	14	130,25	25,24	0,0034
Quadratik	210,98	10	21,10	4,09	0,0935
Kübik	27,07	2	13,54	2,62	0,1871
Saf hata	20,64	4	5,16		

Ek 2.f. Antioksidan kapasitesi için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	9,73	0,5672	0,4951	0,3436	3448,78
2FI	10,12	0,6490	0,4540	-0,0664	5602,68
Quadratik	4,07	0,9559	0,9118	0,7626	1247,48
Kübik	2,82	0,9909	0,9576	0,2518	3930,75

Ek 2.g. Brikse göre hesaplanan verim için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	1,331E+05	1	1,331E+05		
Lineer	6199,75	4	1549,94	11,35	< 0,0001
2FI	54,30	6	9,05	0,0506	0,9993
Quadratik	2095,96	4	523,99	6,52	0,0035
Kübik	208,77	8	26,10	0,1707	0,9871
Kalıntı	917,08	6	152,85		
Toplam	1,426E+05	29	4916,59		

Ek 2.h. Brikse göre hesaplanan verim için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	2367,71	20	118,39	0,5213	0,8533
2FI	2313,42	14	165,24	0,7276	0,7073
Quadratik	217,45	10	21,75	0,0958	0,9986
Kübik	8,68	2	4,34	0,0191	0,9812
Saf hata	908,39	4	227,10		

Ek 2.ı. Brikse göre hesaplanan verim için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	11,68	0,6543	0,5966	0,5218	4531,77
2FI	13,38	0,6600	0,4711	0,1601	7959,24
Quadratik	8,97	0,8812	0,7624	0,7180	2671,90
Kübik	12,36	0,9032	0,5484	0,7182	2669,83

Ek 2.j. Toplam fenolik madde miktarı için varyans analizi tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama	1052,71	1	1052,71		
Lineer	6,98	4	1,75	21,42	< 0,0001
2FI	0,2548	6	0,0425	0,4496	0,8359
Quadratik	1,58	4	0,3942	44,70	< 0,0001
Kübik	0,0461	8	0,0058	0,4463	0,8559
Kalıntı	0,0774	6	0,0129		
Toplam	1061,64	29	36,61		

Ek 2.k. Toplam fenolik madde miktarı için model uyumsuzluğu testi

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Df (Serbestlik Derecesi)	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Lineer	1,92	20	0,0962	12,62	0,0122
2FI	1,67	14	0,1193	15,64	0,0084
Quadratik	0,0930	10	0,0093	1,22	0,4590
Kübik	0,0469	2	0,0235	3,08	0,1553
Saf hata	0,0305	4	0,0076		

Ek 2.1. Toplam fenolik madde miktarı için model istatistikleri

Varyasyon kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj- R ²	Pred- R ²	Press
Lineer	0,2854	0,7812	0,7447	0,6863	2,80
2FI	0,3074	0,8097	0,7040	0,5008	4,46
Quadratik	0,0939	0,9862	0,9724	0,9347	0,5832
Kübik	0,1136	0,9913	0,9596	0,2388	6,80