

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

SİYAH HAVUÇ POSASINDAN ANTOSİYANİN EKSTRAKSİYONU

Gülen YEŞİLÖREN AKAL

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI SAYFASI

Gülen YEŞİLÖREN AKAL tarafından hazırlanan “Siyah Havuç Posasından Antosiyanin Ekstraksiyonu” adlı tez çalışması 08/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Serpil ŞAHİN

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Ferruh ERDOĞDU

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Behiç MERT

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Özge ŞAKIYAN DEMİRKOL

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

08.03.2019



Gülen YEŞİLÖREN AKAL

ÖZET

Doktora Tezi

SIYAH HAVUÇ POSASINDAN ANTOSİYANİN EKSTRAKSİYONU

Gülen YEŞİLÖREN AKAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanı: Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN

Bu çalışmada, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak düşünülen basınçlı sıvı ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile siyah havuç posasından antosiyaninlerin ekstrakte edilmesi, ekstraksiyon süresi, posa:çözücü oranı ve çözücü çeşidinin toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik bileşik ve ekstraksiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Proses koşulları, ultrases destekli ekstraksiyon için; sabit sıcaklıkta (50 °C) ekstraksiyon süresi (1, 10, 30, 60 dakika), posa:çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10), çözücü çeşidi (su, asitlendirilmiş su, etanollü su); mikrodalga destekli ekstraksiyon için ekstraksiyon süresi (0.5 - 20 dakika), mikrodalga gücü (180 W, 360 W, 540 W), posa:çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10) ve çözücü çeşidi (su, asitlendirilmiş su, etanollü su); basınçlı sıvı ekstraksiyonu için ekstraksiyon süresi (36, 60, 84 dakika) ve posa:çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10) olarak belirlenmiştir. Maksimum antosiyanin ekstaksiyonu sağlayan koşulların, basınçlı sıvı ekstraksiyonunda; 1:20 posa:çözücü oranında 84 dakika; ultrases destekli ekstraksiyonda, 1:30 posa:çözücü oranında % 50 etanollü su ile 60 dakika, mikrodalga destekli ekstraksiyonda 540 W mikrodalga gücünde, 1:20 posa:çözücü oranında, % 50 etanollü su ile 30 saniye olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen ekstraktları antosiyanin miktarları sırasıyla 0.90, 1.58 ve 1.74 mg siyanidin-3- glukozit/g KM; toplam fenolik bileşik miktarları ise sırasıyla 3.60, 6.53 ve 7.16 mg gallik asit/g KM olarak bulunmuştur. Yenilikçi yöntemler konvansiyonel yöntemle kıyaslandığında basınç uygulaması, ekstrakte edilen toplam monomerik antosiyanin miktarı üzerine etki etmezken ultrases ve mikrodalga uygulaması antosiyanin ekstraksiyonunu sırasıyla % 78 ve % 96 arttırmıştır. Bu açıdan bakıldığında en etkili ve en hızlı ekstraksiyon yönteminin mikrodalga ile ekstraksiyon olduğu söylenebilir. Uygulanan tüm yöntemlerde posa:çözücü oranının azaltılması daha yüksek antosiyanin ve fenolik ekstraksiyonu sağlamıştır. Ultrases destekli ekstraksiyonda aynı koşullarda çözücü olarak su yerine % 50 etanollü su kullanımı antosiyanin ekstraksiyonunu % 20 arttırmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda, mikrodalga gücünün artırılması daha kısa sürede daha yüksek miktarda antosiyanin ekstaksiyonu sağlamıştır. Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip ekstraktlar elde edilmiştir. DPPH radikal süpürücü aktivite bu yöntemler için sırasıyla % 60 ve % 50 olarak bulunmuştur. Ayrıca, ekstraktların pH değerlerinin 4.3-5.2 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Çözücü olarak etanollü su kullanımının ekstraktların briks derecesini yükselttiği belirlenmiştir. Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonlarda daha fazla antosiyanin ekstakte elde edilmesi sebebiyle daha koyu renkli örnekler elde edilmiş ve bu sebeple örneklerin L* değerleri daha düşük ölçülmüştür. Yenilikçi yöntemlerle elde edilen ekstraktların Na miktarı konvansiyonel ekstraksiyona göre düşük bulunurken Mg ve K miktarı yöntemlerden etkilenmemiştir. Ca miktarı ise ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda konvansiyonel ekstraksiyona göre yüksek bulunmuştur.

Mart 2019, 205 sayfa

Anahtar Kelimeler: Siyah havuç posası, ekstraksiyon, basınçlı sıvı, ultrases, mikrodalga

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ANTHOCYANIN EXTRACTION FROM BLACK CARROT POMACE

Gülen YEŞİLÖREN AKAL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN

In this study, it was aimed to extract anthocyanins from black carrot pomace by using alternative extraction methods including pressurized liquid extraction, ultrasonic assisted extraction and microwave assisted extraction. The effects of extraction time, solid to solvent ratio and solvent type on the total monomeric anthocyanin, total phenolic compound and extraction yield was determined. The process parameters were extraction time (1, 10, 30, 60 min), solid to solvent ratio (1:30, 1:20, 1:10 g/mL) and solvent type (water, acidified water (0.01 %, w/v, citric acid), ethanol-water (50 %, v/v)) for ultrasound assisted extraction; extraction time (0.5-20 min), solid to solvent ratio (1:30, 1:20, 1:10 g/mL), solvent type (water, acidified water (0.01 %, w/v, citric acid), ethanol-water (50 %, v/v)) and microwave power (180 W, 360 W, 540 W) for microwave assisted extraction; extraction time (36, 60, 84 min) and solid to solvent ratio (1:30, 1:20, 1:10 g/mL) for pressurized liquid extraction. The maximum anthocyanin content was obtained at a solid to solvent ratio of 1:20, with an extraction time of 84 min for pressure-assisted extraction; at a solid to solvent ratio of 1:30, with an extraction time of 60 min using 50 % ethanol-water for ultrasound assisted extraction; at a microwave power of 540 W, solid to solvent ratio of 1:20, with an extraction time of 30s using 50 % ethanol-water for microwave assisted extraction. The anthocyanin and phenolic concentration of the extracts obtained at the optimal conditions were 0.90, 1.58, 1.74 mg cyanidin 3-glucoside/g DM and 3.60, 6.53, 7.16 mg gallic acid/g DM, respectively. It was found that the application of pressure did not affect the concentration of total monomeric anthocyanins in the extracts compared to conventional method. However, ultrasonic and microwave applications increased the amount by 78 % and 96 %, respectively. Considering this result, it could be reported that the most effective and rapid method of anthocyanin extraction from black carrot pomace is the application of microwave. Reducing the solid to solvent ratio in all methods provided more extraction of anthocyanins and phenolics. The use of 50 % ethanol-water increased the extraction of anthocyanins by 20 %, for ultrasound assisted extraction. In addition, increasing the microwave power enabled the extraction of anthocyanins at a higher amount with a shorter time. The extracts obtained by ultrasound and microwave exhibited higher antioxidant activity than that of other treatments. DPPH radical scavenging activities were found to be 60 % and 50 % for ultrasound and microwave assisted extractions, respectively. The pH values of the extracts were in the range from 4.3 to 5.2. It was found that the use of ethanol as the solvent increased the brix of the extracts. The L* values of the extracts obtained by ultrasound and microwave were lower due to higher amounts of anthocyanins in the samples. The amount of Na in the extracts obtained by alternative methods was lower, whereas Mg and K concentrations were not affected by the extraction type. The concentration of Ca was found to be higher for the ultrasound and microwave assisted extracts compared to that of conventional one.

March 2019, 205 pages

Key Words: Black carrot pomace, extraction, pressurized liquid, ultrasound, microwave

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın kurgulanmasında ve yürütülmesinde, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yol gösteren, desteğini her zaman hissettiğim, değerli hocam, danışmanım Doç. Dr. Aslı İŞÇİ YAKAN'a, (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı)

Değerli görüşleri ile tez çalışmama yön veren tez izleme komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Serpil ŞAHİN'e, (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı)

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyim ve görüşlerini paylaşmak için her zaman vakti ve sabrı olan değerli hocam Doç. Dr. Özge ŞAKIYAN DEMİRKOL'a (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı)

Öğrenim hayatım boyunca yalnızca bilimsel anlamda değil hayat görüşü olarak da çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Aziz EKŞİ'ye Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı)

Anlayışlı yöneticiliğiyle beni her zaman yüreklendiren, bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan ve yol gösteren, ilerlemem için desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Soner KARATAŞ'a (Türk Akreditasyon Kurumu, Laboratuvar Akreditasyon Başkanı),

Tez çalışmam süresince her adımda destek olan, beni hiç yalnız bırakmayan, birlikte üzüldüğümüzde birlikte heyecanlandığımız Hicran ARSLAN ve Arş. Gör. Naciye KUTLU'ya, TÜRKAK'ta önce çalışma arkadaşım sonra ailem olan, çalışmam boyunca "kardelen" olmaktan vazgeçmemem için beni destekleyen mesai arkadaşlarıma,

Bu araştırmaya 2211-E Doğrudan Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında destek sağlayan ve bursiyeri olduğum Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na,

Zamansız dostluğuyla gündüz gece demeden yanımda olan, dostum demek az kalacağı için kardeşim Neslihan ÜNAYDIN'a,

Bugünlere ulaşmamın sebebi, yürüdüğüm yolda beni hep sonsuz sabır ve emek ile destekleyen babam Lütfi YEŞİLÖREN'e,

Tezimi tek bir kişiye ithaf etmem gerekseydi hiç düşünmeden onu söyleyeceğim, tezim boyunca laboratuvarında destek olan ve yazarken dahi başımda bekleyen, varlığı şansım olan, kızı olmaktan hep gurur duyduğum, beni hep yapabileceğime, her şeyi başarabileceğime inandıran, yüreklendiren, annem, Canan YEŞİLÖREN'e,

O olmasaydı belki nihayetlendiremezdim bu yolu dediğim, tezimin ve hayatımın her aşamasında en büyük desteğim, yol arkadaşım, eşim Eser AKAL'a,

Son olarak, O'na olan borcumu ancak okuyarak ve özgürleşerek ödeyebileceğime inandığım, açtığı yolda yürümekten hiç yorulmadığım Mustafa Kemal ATATÜRK'e, Sonsuz teşekkürler...

Bu tez çalışması "Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (15L0443010)" tarafından desteklenmiştir.

Gülen YEŞİLÖREN AKAL
Ankara, Mart 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Gıdalarda Renk Kavramı.....	5
2.2 Antosiyaninler	8
2.2.1 Antosiyaninlerin kimyasal yapısı.....	9
2.2.2 Antosiyaninlerin kararlılığı üzerine etki eden faktörler	11
2.3 Siyah Havuç.....	14
2.3.1 Siyah havucun başlıca bileşenleri.....	16
2.4 Ekstraksiyon.....	20
2.4.1 Ekstraksiyona etki eden faktörler	20
2.4.2 Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri.....	21
2.4.2.1 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu	22
2.4.2.2 Ultrases destekli ekstraksiyon.....	24
2.4.2.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon.....	26
2.5 Konu ile İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar	30
2.5.1 Antosiyaninler ve siyah havuç ile ilgili yapılan çalışmalar.....	31
2.5.2 Yenilikçi ekstraksiyon teknikleri ile ilgili çalışmalar.....	35
2.5.2.1 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu	35
2.5.2.2 Ultrases destekli ekstraksiyon.....	39
2.5.2.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon.....	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1 Materyal	49
3.2 Çözücü seçimi	49
3.3 Ekstraksiyon.....	49
3.3.1 Konvansiyonel ekstraksiyon	49

3.3.2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE).....	50
3.3.3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE)	51
3.3.4 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)	52
3.4 Analizler	54
3.4.1 Nem miktarı tayini.....	54
3.4.2 Toplam monomerik antosiyanin (TMA) tayini.....	54
3.4.3 Toplam fenolik bileşik (TFB) tayini	56
3.4.4 Renk	57
3.4.5 Antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı.....	58
3.4.6 DPPH radikal süpürücü etki.....	59
3.4.7 TEAC antioksidan kapasite tayini.....	61
3.4.8 Briks.....	62
3.4.9 Ph	62
3.4.10 Şeker kompozisyonu	63
3.4.11 Mineral kompozisyonu	63
3.4.12 Verim	63
3.4.13 İstatistiksel analizler	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
4.1 Konvansiyonel ekstraksiyon	65
4.2 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu (BSE)	69
4.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi.....	69
4.2.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	71
4.3 Ultrases destekli ekstraksiyon (UDE).....	73
4.3.1 Ultrases destekli su ekstraksiyonu (UDSE)	74
4.3.1.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi	74
4.3.1.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	76
4.3.2 Ultrases destekli asitli su (% 0.01 (w/v), sitrik asit) ekstraksiyonu (UDAE)	79
4.3.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi.....	79
4.3.2.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	81
4.3.3 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonu (UDEE)	84
4.3.3.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi.....	84
4.3.3.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	86
4.3.4 Çözücü çeşidinin TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi ve konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması.....	88
4.4 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)	92
4.4.1 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu (MDSE)	93

4.4.1.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi	93
4.4.1.2 Mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi	98
4.4.1.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	99
4.4.2 Mikrodalga destekli asitli su (% 0.01 (w/v), sitrik asit) ekstraksiyonu (MDAE)	106
4.4.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi	106
4.4.2.2 MDAE'de mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi	113
4.4.2.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	115
4.4.3 Mikrodalga destekli etanollü su (% 50 (v/v)) ekstraksiyonu (MDEE)	122
4.4.3.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi	122
4.4.3.2 MDEE'de mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi	128
4.4.3.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi	131
4.4.4 Çözücü çeşidinin TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi ve konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması.....	136
4.5 Farklı Ekstraksiyon Tekniklerinde Maksimum Ekstraksiyonun Sağlandığı Koşulların Karşılaştırılması.....	139
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	151
KAYNAKLAR	154
EKLER	170
EK 1 Konvansiyonel Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri	171
EK 2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri	173
EK 3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri.....	175
EK 4 Mikrodalga Destekli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri.....	181
EK 5 Mikrodalga Destekli Asitli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri.....	187
EK 6 Mikrodalga Destekli Etanollü Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri	193
EK 7 Maksimum Antosiyanin İçeren Ekstraktların Varyans Analizi Çizelgeleri.....	199
ÖZGEÇMİŞ.....	203

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat
ϵ'	Dielektrik sabiti
ϵ''	Dielektrik kayıp faktörü
g	Gram
GHz	Gigahertz
mg	Miligram
MHz	Megahertz
MPa	Megapaskal
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
ΔE	Toplam renk farkı

Kısaltmalar

BSE	Basınçlı sıvı ekstraksiyonu
GAE	Gallik asit eşdeğeri
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
KM	Kuru madde
LC	Sıvı kromatografisi
MDE	Mikrodalga destekli ekstraksiyon
TA	Taze ağırlık
TE	Trolox eşdeğeri
TFB	Toplam fenolik bileşik
TMA	Toplam monomerik antosiyanin
UDE	Ultrases destekli ekstraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Antosiyaninlerin genel yapısı, R ₁ , R ₂ , R ₃ : OH, OCH ₃ ,CH ₃ (Zheng vd. 2013)	9
Şekil 2.2 Siyanidin-3-glukozitin yapısı.....	10
Şekil 2.3 Siyah havuçtaki asillenmiş antosiyaninlerin kimyasal yapısı (Kammerer vd. 2004)	18
Şekil 2.4 Naviglio prensibine göre çalışan basınçlı ekstraksiyon (Fontes-Candia vd. 2018)	23
Şekil 2.5 Ultrases uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi	25
Şekil 2.6 Mikrodalga ekstraksiyon düzeneği şematik gösterimi (Büyüktuncel 2012).....	28
Şekil 2.7 1990 yılı itibarıyla Web of Science veri tabanında kayıtlı siyah havuçla ilişkili yayınlar.....	30
Şekil 3.1 Siyah havuç posası.....	49
Şekil 3.2 Armfield rapid ekstraktör (FT 111)	50
Şekil 3.3 Bandelin Sonorex 100H.....	51
Şekil 3.4 MDE düzeneği.....	53
Şekil 3.5 Nem tayin cihazı	54
Şekil 3.6 Toplam monomerik antosiyanin tayini	55
Şekil 3.7 Toplam fenolik bileşik (TFB) tayini	56
Şekil 3.8 Gallik asit standart eğrisi	57
Şekil 3.9 Konica Minolta renk ölçüm cihazı.....	58
Şekil 3.10 DPPH radikal süpürücü etki	60
Şekil 3.11 DPPH standart eğrisi.....	60
Şekil 3.12 Trolox standart eğrisi	61
Şekil 3.13 Atago RX5000α refraktometre	62
Şekil 4.1 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TMA miktarı.....	65
Şekil 4.2 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TFB miktarı	67
Şekil 4.3 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların renk ölçüm sonuçları	68
Şekil 4.4 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TMA miktarı	69
Şekil 4.5 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TFB miktarı.....	71
Şekil 4.6 BSE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktlara göre toplam renk farkı.....	73
Şekil 4.7 Ultrases destekli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı.....	74
Şekil 4.8 Ultrases destekli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	75
Şekil 4.9 UDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı.....	78
Şekil 4.10 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	79
Şekil 4.11 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	80
Şekil 4.12 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı.....	83
Şekil 4.13 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	84
Şekil 4.14 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı.....	85
Şekil 4.15 UDEE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	88

Şekil 4.16 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	93
Şekil 4.17 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	94
Şekil 4.18 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	94
Şekil 4.19 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı.....	96
Şekil 4.20 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı.....	97
Şekil 4.21 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı.....	97
Şekil 4.22 180 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı.....	102
Şekil 4.23 360 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı.....	104
Şekil 4.24 540 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı.....	105
Şekil 4.25 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	107
Şekil 4.26 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	108
Şekil 4.27 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	109
Şekil 4.28 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	110
Şekil 4.29 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	111
Şekil 4.30 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	112
Şekil 4.31 Mikrodalga gücünün MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarları üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:20)	113
Şekil 4.32 Mikrodalga gücünün MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarları üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:30)	114
Şekil 4.33 180 W güçte MDAE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	117
Şekil 4.34 360W güçte MDAE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	119
Şekil 4.35 540 W güçte MDAE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	121
Şekil 4.36 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	122
Şekil 4.37 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	123
Şekil 4.38 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı	124
Şekil 4.39 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	125
Şekil 4.40 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	126
Şekil 4.41 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı	127
Şekil 4.42 Mikrodalga gücünün MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:20)	129
Şekil 4.43 Mikrodalga gücünün MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:30)	130
Şekil 4.44 180 W güçte MDEE'nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	132
Şekil 4.45 360 W güçte MDEE'nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	134
Şekil 4.46 540 W güçte MDEE'nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı	136

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde Quantum satis prensibine göre kullanımına izin verilen gıda renklendiricileri (Anonim 2013)	7
Çizelge 2.2 Asillenmiş antosiyanin içeren bazı kaynakların pigment kompozisyonları (Giusti ve Wrolstad 2003)	13
Çizelge 2.3 Türkiye'de 2007-2010 yılı havuç üretimi miktarları	15
Çizelge 2.4 Son beş yılda Türkiye'de üretilen havuç miktarı	15
Çizelge 2.5 2009 ve 2010 yılında Türkiye'de konsantreye işlenen havuç miktarları	16
Çizelge 2.6 Siyah havucun bazı kimyasal özellikleri (Ünal ve Bellur 2009)	17
Çizelge 2.7 Siyah havuçta belirlenen baskın antosiyanin türevleri (Sadilova vd. 2006)	18
Çizelge 2.8 Siyah havucun temel fenolik bileşik miktarları (Smeriglio vd. 2018).....	19
Çizelge 2.9 Bazı biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler	21
Çizelge 3.1 Ultrases destekli ekstraksiyon denemelerine ait bağımsız değişken seviyeleri	52
Çizelge 3.2 Mikrodalga destekli ekstraksiyon denemelerine ait bağımsız değişken seviyeleri	53
Çizelge 4.1 Basıncılı sıvı ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	72
Çizelge 4.2 Ultrases destekli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	77
Çizelge 4.3 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	82
Çizelge 4.4 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	87
Çizelge 4.5 UDE'de maksimum TMA ekstraksiyonu sağlayan koşulların konvansiyonel ekstraksiyon sonuçları ile karşılaştırılması	89
Çizelge 4.6 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	100
Çizelge 4.7 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	103
Çizelge 4.8 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	105
Çizelge 4.9 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	116
Çizelge 4.10 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri	118
Çizelge 4.11 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri	120
Çizelge 4.12 Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	131

Çizelge 4.13 Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	133
Çizelge 4.14 Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri.....	135
Çizelge 4.15 MDE’de maksimum ekstraksiyonun sağlandığı farklı çözücülerin ve konvansiyonel ekstraksiyonun karşılaştırılması	137
Çizelge 4.16 MDE’de maksimum ekstraksiyonun sağlandığı koşulun diğer çözücülerle karşılaştırılması	138
Çizelge 4.17 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların pH, briks, TMA, TFB, Radikal Süpürücü ve Antioksidan Aktivite değerleri	139
Çizelge 4.18 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların renk değerleri.....	147
Çizelge 4.19 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların mineral profili	149



1. GİRİŞ

Gıda endüstrisinde son yıllarda yenilebilir kaynaklardan elde edilen doğal boyalar üzerinde artan bir ilgi vardır. Doğal gıda renklendiricileri, gıda sanayinde gıdaların tüketici beğenisini arttırmak amacıyla kullanılan sentetik renklendiricilere iyi bir alternatiftir. Antosiyaninler, meyve, sebze ve çiçeklerde kırmızı, mavi, mor renkten sorumlu bileşiklerdir. Temelde renkten sorumlu bu bileşiklerin kanser, nörodejeneratif hastalıklar, aterosklerozis gibi hastalıkların risk faktörünü azalttığı birçok çalışmada bildirilmektedir (Ghosh ve Konishi 2007, Zheng vd. 2013). Ayrıca antosiyaninlerin, antioksidan etkileri sayesinde sentetik antioksidanlar yerine kullanılabileceği bildirilmektedir (Khandare vd. 2011, Assous vd. 2014).

Siyah havuç, yüksek antosiyanin içeriği ile son yıllarda çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Siyah havuçta, mor rengi oluşturan temel pigment siyanidin-3-sinapolksilozil-glukozil-galaktozittir. Ayrıca baskın antosiyaninlerin siyanidin türevi olduğu, asilsiz ve asilli grupları içerdiği bildirilmektedir (Karatat vd. 2013). Asillenmiş antosiyaninler, asil kısımları tarafından su moleküllerinin hidrofilik saldırılarına karşı korunur; bu da antosiyaninlerin ışık ve ısı stabilitesinin gelişmesini ve raf ömrünün uzamasını sağlar (Malién-Aubert vd. 2001). Siyah havuç antosiyaninlerinden p-kumarik, ferulik, p-hidroksibenzoik ve sinapik asit ile asillenmiş olanlar yüksek ışık, ısı ve pH stabilitesi oluşturlar. Bu yapı, üzüm posası gibi diğer kaynaklardan elde edilen ve daha düşük asilasyon gösteren antosiyanin ekstraktlarından daha stabil özellikler göstermelerini sağlar (Khandare vd. 2011). Siyah havuç suyu üzerine yapılan araştırmalar, sahip olduğu antosiyaninlerin yüksek asilasyon dereceleri sayesinde gıda sanayinde doğal renklendirici olarak farklı alanlarda kullanıldığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda meyve suyu ve konsantreleri dışında yoğurt, elma suyu, çilek marmelatı, lokum gibi farklı ürünlerin siyah havuç antosiyaninleri ile renklendirilmesi sağlanmıştır. Yine siyah havuçlardan ekstrakte edilen antosiyaninler antioksidan aktiviteleri sayesinde, renklendirme amacıyla gıdaya ilave edildiklerinde gıdanın besleme kalitesini ve fonksiyonel özelliklerini de arttırmaktadır. Ayrıca, antosiyanince zengin siyah havuç ekstraktının, in vitro ortamda bazı kanser hücrelerinin büyümesini inhibe ettiği bulunmuştur (Netzel vd. 2007).

Ekstraksiyon endüstriyel uygulamalar ve analitik amaçlar için oldukça önemlidir. Gıda proseslerinde ekstraksiyon, hammaddeden bir veya birden fazla değerli bileşiğin ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Gıdalardan antosiyaninlerin elde edilmesi katı-sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılan ayırma teknikleriyle sağlanmaktadır. Çalışılan ekstraksiyon tekniğinin çevre dostu olması yanında, ekstraksiyonu hedeflenen bileşik üzerinde meydana gelebilecek olumsuz etkilerin de azaltılması önem taşımaktadır. Bu amaçla, birçok yeni teknik geliştirilmekte ve çeşitli gıdalarda çalışmalar yürütülmektedir. Son yıllarda geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen yeşil ekstraksiyon yöntemleri ile çözücü kullanımının ve ekstraksiyon süresinin azaltılması yanında verimin artırılması da hedeflenmektedir. Bu yöntemler geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre, zaman tasarrufu, düşük çözücü tüketimi ve kaliteli son ürün eldesine olanak sağlamaktadır. Özellikle, materyallerden biyoaktif maddelerin ayrıştırılmasında, çevre dostu olarak bilinen, yüksek kalite ve verimde ekstrakt eldesi sağlayan geleneksel olmayan yöntemlerin kullanılması son 50 yıldır önem kazanmıştır (Azmir vd. 2013). Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen ultrases destekli ekstraksiyon (UDE), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE), enzimatik ekstraksiyon, basınçlı sıvı ekstraksiyonu (BSE) gibi sistemler çözücü ve enerji ihtiyacını azaltmaları nedeniyle literatürde “yeşil prosesler” olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, mikrodalga destekli ekstraksiyonun, enginardan biyoaktif karbonhidrat (inositol ve inulin) eldesinde (Ruiz-Aceituno vd. 2016), portakal kabuğundan pektin eldesinde (Hosseini vd. 2016), ultrases destekli ekstraksiyonun, karanfilden esansiyel yağ eldesinde (Tekin vd. 2015), mor patatesten antosiyanin eldesinde (Cai vd. 2016), yüksek basınç destekli ekstraksiyonun, domates atığından karetonoid eldesinde (Strati vd. 2015) ve yeşil çaydan polifenol eldesinde (Xi vd. 2015) kullanıldığı görülmektedir. MDE sistemi hızlı ısı üretimi sayesinde daha kısa sürede ve daha iyi kalitede ekstrakt elde edilmesine olanak sağlamaktadır. (Dahmoune vd. 2015, Setyaningsih vd. 2015). Ekstraksiyon süresini ve çözücü tüketimini azalttığı, ekstraksiyon verimini ise arttırdığı bildirilmiştir (Švarc-Gajić vd. 2013). Yöntemin etkinliği ekstraksiyon süresine, sıcaklığa, sıvı- katı oranına, kullanılan çözücünün türüne ve konsantrasyonuna göre değişebilmektedir (Setyaningsih vd. 2015). Ultrases destekli ekstraksiyonun, işlem süresini azaltabileceği ve fenoliklerin, antioksidanların ve antosiyaninlerin ekstraksiyonunda diğer

ekstraksiyon türlerine göre daha etkili olabileceği bildirilmiştir (Chen vd. 2015). Basınçlı sıvı ekstraksiyonunun ise diğer yeşil ekstraksiyon tekniklerine benzer olarak en önemli avantajı organik çözücü kullanımını azaltmasıdır. Bu ekstraksiyon yöntemi 5 ile 250 bar gibi çok geniş bir aralıkta uygulanabilmektedir (Ong vd. 2007, Kim vd. 2009, Ortiz vd. 2015). Bu yöntemde, ekstraksiyonun etkinliği sıcaklık, basınç, ekstraksiyon süresi, partikül boyutu, çözücü çeşidi, örnek miktarı gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir.

Gıda endüstrisinde meyve suyu üretiminin çeşitli prosesleri sonucu oldukça fazla posa açığa çıkmaktadır. Meyve posaları, diyet lif, renk maddesi, polisakkaritler gibi birçok değerli bileşik içermektedir. Siyah havuç posası da siyah havuç suyu veya konsantresi üretimi sonucunda proses atığı olarak açığa çıkan ve içerdiği renk maddeleri sebebiyle oldukça değerli bir hammaddedir. Literatürde basınçlı sıvı, mikrodalga ve ultrases destekli ekstraksiyon konusunda oldukça yoğun araştırma olmasına karşın, siyah havuç posasından antosiyaninlerin bu yöntemlerle ekstraksiyonuna yönelik sınırlı sayıda (1 adet) çalışma bulunmaktadır (Ağçam vd. 2017). Yapılan çalışmada sadece ultrases enerji yoğunluğu ve sıcaklığın ekstraksiyona etkisi incelenmiş ve ultrases etkisi ultrasonik prob ile sağlanmıştır. Bizim çalışmamızda basınçlı sıvı ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyon için maksimum antosiyanin verimine etki eden ekstraksiyon koşullarının (posa:çözücü oranı, çözücü türü, ekstraksiyon süresi vb.) belirlenmesi amaçlanmıştır. Siyah havuç posasının alternatif yöntemlerle yüksek verimde ekstraksiyonu sağlanarak bu değerli atık için, yem hammaddesi dışında (doğal renk maddesi, fonksiyonel gıda üretimi vb. gibi) bir değerlendirilme olanağı oluşabileceği öngörülmüştür. Literatürde mikrodalga ve basınçlı sıvı ekstraksiyon yöntemleri daha önce siyah havuç posasından antosiyaninlerin eldesinde kullanılmamıştır.

Bu sebeple bu çalışmada siyah havuç posasından alternatif yöntemlerle (basınç altında, mikrodalga ve ultrases destekli) antosiyaninlerin ekstrakte edilmesi amaçlanmıştır. Ek olarak, farklı ekstraksiyon koşulları altında elde edilen ekstraktların kalite parametrelerinin (pH, briks, radikal süpürücü aktivite, antioksidan aktivite, renk

yoğunluğu, polimerik renk oranı, Şeker profili, mineral profili) de belirlenmesi hedeflenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Gıdalarda Renk Kavramı

Renk, gıda kalitesinin değerlendirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Tüketicilerin büyük çoğunluğu gıdanın rengini gıda güvenliği ile ilişkilendirmektedir. Renk beklentisini karşılamayan gıda, tüketiciler tarafından güvenilir bulunmaz veya uygun koşullarda üretilmediği/depolanmadığı algısı oluşturur. Türk Gıda Kodeksinde renklendiriciler *“gıdalara renk veren veya rengini geri kazandıran, gıdaların doğal bileşenlerini ve genel olarak olduğu gibi gıda olarak tüketilmeyen doğal kaynakları içeren ve genellikle gıdanın karakteristik bir bileşeni olarak kullanılmayan maddeler ve ayrıca; gıda maddelerinden ve diğer yenilebilir doğal kaynaklardan fiziksel ve/veya kimyasal ekstraksiyonla elde edilen diğer besleyici veya aromatik bileşenleri içermeyecek şekilde pigmentlerin selektif ekstraksiyonuyla oluşturulan preparatlar”* şeklinde tanımlanmıştır (Anonim 2013).

Gıda renklendiricilerinin farklı sebeplerle gıdalara katılması söz konusudur. Bu sebepler, gıdanın orijinal renginin korunması, gıdaya çekici bir renk kazandırılması, homojen rengin sağlanması, doğal rengin yoğunlaştırılması, tüketici beğenisinin karşılanması olabilir (Ekici 2011). Gıdaya rengini veren doğal pigmentlerin işleme ve depolama sırasında değişime uğramaları, bazı durumlarda renklendirici kullanımını zorunlu kılmaktadır. Örneğin, gıdalara yeşil rengi veren klorofilin ısıya, antosiyaninlerin pH değişimine, miyoglobinin oksijene karşı duyarlı olduğu bilinmektedir. Türk Gıda kodeksinde Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde renklendiriciler için özel hükümler belirlenmiş olup;

- a) Gıdanın renginin; işleme, depolama, paketlenme ve dağıtımdan etkilenecek, görsel kabul edilebilirliğinin zarar görmesi durumunda gıdanın orijinal görünümünü geri kazandırması,
- b) Gıdayı görsel olarak daha cazip hale getirmesi,
- c) Renksiz gıdaya renk vermesi gereklerinden en az birini karşılaması koşuluyla kullanımını mümkündür (Anonim 2013).

Renklendiricilerin gıda endüstrisinde, toksik etkiye yol açmayacak düzeyde kullanımı oldukça önemlidir (Saldamlı 2007). Renklendiriciler ile ilgili olan yasal düzenlemelerin çoğu güvenliği sağlamak ve gıdayı olduğundan daha kaliteli gösterecek hileli kullanımı engellemek üzerine yoğunlaşmaktadır. Ayrıca renklendiricinin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal bazı özellikler de kullanılabilmesi için gıda ve kullanım şeklinde değişikliğe sebep olabilmektedir.

Gıdalarda kullanımına izin verilen pek çok renklendirici katkı maddesi bulunmaktadır. Elde edildikleri kaynağa göre renklendiriciler sentetik, doğal ve doğala özdeş olarak gruplandırılmaktadır. Sentetik renklendiriciler doğada bulunmayan, kimyasal sentez yolu ile üretilmiş, güvenli kullanım şartları belirlenmiş ve araştırmaları tanımlanmış gıda katkıları arasında yer alırlar. Tartrazin, sunset yellow, allura red, indigotin bu gruba örnek olarak sayılabilir. Sentetik renklendiricilerin kolay üretilmeleri, daha uzun olmaları ve daha kararlı olmaları gibi bazı avantajları bulunmasına rağmen teknolojik gelişmeler ve tüketici beklentilerinde meydana gelen eğilim doğal renklendiricilere olan talebin artmasına sebep olmuştur. Doğala özdeş renklendiriciler doğada bulunan renklendiricilere kimyasal olarak özdeş şekilde üretilirler. Beta karoten ve riboflavin bu grubun örneklerindedir. Doğal renklendiriciler ise doğal kaynaklardan çeşitli yöntemlerle elde edilen organik renklendiricilerdir. Doğal renklendiricilerin kullanımında gıdanın beklenen ve arzu edilen renk tonu, kullanımı ile ilgili yasal düzenlemeler, gıdanın kompozisyonu, proses koşulları, gıdanın pH değeri, gıdanın raf ömrü ve depolama koşulları dikkate alınmalıdır (Downham ve Collins 2000, Saldamlı 2007, Ekici 2011, Olgun 2015).

E kodlama sistemine göre gıda boyalarının uluslararası numaralandırılması E100 – E180 aralığında belirlenmiştir. Doğal renklendiricilerin suda çözünebilir yapıları, sulu gıda sistemlerine dahil olmalarını kolaylaştırmış ve yüzyıllar boyunca olumsuz etkileri olmadan tüketilmişlerdir. Başlıca doğal renk pigmentleri antosiyaninler, karotenoidler, klorofillerdir (Delgado-Vargas vd. 2000, Delgado-Vargas ve Paredes-López 2002, Bosiljkov vd. 2017).

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde Quantum satis prensibine göre kullanımına izin verilen gıda renklendiricileri (Anonim 2013)

E-kodu	Adı
E 101	Riboflavinler
E 140	Klorofiller, Klorofilinler
E 141	Klorofillerin ve klorofilinlerin bakır kompleksleri
E 150a	Sade karamel
E 150b	Kostik sülfat karamel
E 150c	Amonyak karamel
E 150d	Amonyum sülfat karamel
E 153	Bitkisel karbon
E 160a	Karotenler
E 160c	Paprika ekstraktı, kapsantin, kapsorubin
E 162	Pancar kökü kırmızısı, betanin
E 163	Antosiyaninler
E 170	Kalsiyum karbonat
E 171	Titanyum dioksit
E 172	Demir oksitler ve hidroksitler

Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde gıda renklendiricileri için belirlenmemiş miktar (*Quantum Satis*) prensibi kullanılmaktadır. Belirlenmemiş miktar prensibi, katkı maddelerinin kullanımına ilişkin olarak herhangi bir sayısal maksimum miktarın belirlenmediğini ve bu maddelerin; iyi üretim uygulamalarına göre, hedeflenen amacı sağlamak için gerekli olan miktardan daha yüksek olmayan bir miktarda ve tüketiciyi yanıltmayacak şekilde kullanılması gerektiğini ifade eder (Anonim 2013). Türk Gıda kodeksinde *Quantum satis* ilkesine göre kullanımına izin verilen renklendiriciler çizelge 2.1'de verilmiştir. Antosiyaninler *Quantum satis* ilkesine göre E163 kodu ile kullanımına izin verilen renklendiriciler grubunda yer almaktadır.

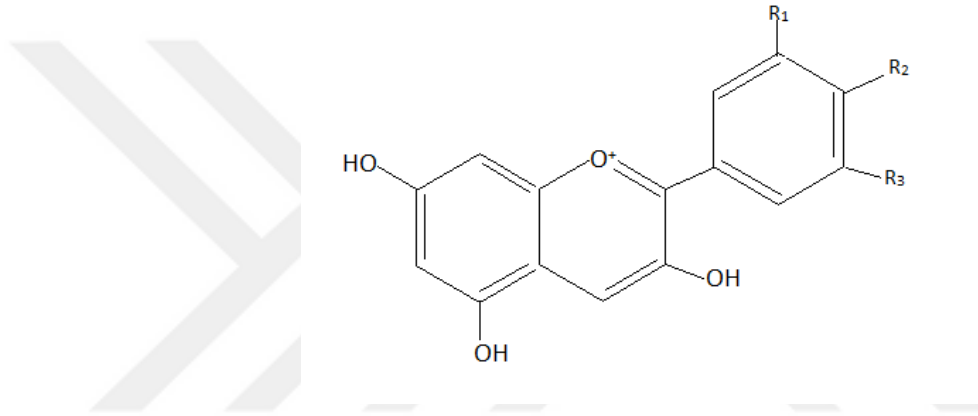
2.2 Antosiyaninler

Fenolik bileşikler, gıdalara özgü buruk tadı oluşturan ve tüm bitkisel kökenli gıdalarda farklı nitelikte ve miktarda bulunan bileşiklerdir. İnsan sağlığı açısından işlevleri, aroma ve renk oluşumuna katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidan etki mekanizmaları gibi bir çok özellik fenolik bileşiklerin önemini arttırmaktadır. Fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere temel olarak iki grubu kapsamaktadırlar. Fenolik asitler bitkilerde çoğunlukla organik asitler veya şekerlerle, esterleşmiş olarak bulunurlar. Kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, sinapik asit, klorojenik asit, gallik asit, vanilik asit gıdalarda sık rastlanan fenolik asitlere örnektir (Saldamlı 2007). Fenolik asitler genellikle bitkilerin dış yüzeyinde (kabuğunda) bulunur ve bitkiyi dış etkilere korurlar. Flavonoidler ise fenolik bileşikler içinde en önemli grubu oluştururlar. Yapılarındaki hidroksil gruplarının sayısı ve doymamışlık derecesi gibi faktörlerin farklılaşması ile yapısal olarak birbirinden farklı alt grupları bulunmaktadır. Antosiyanidinler bu alt gruplardan birisidir. Antosiyaninler ise antosiyanidinlerin glikozitleridir. Gıdaların parlak kırmızı rengini sağlayan, bilinen en iyi, doğal gıda pigmenti antosiyaninlerdir.

Antosiyanin kelimesi, Yunanca 'anthos'(çiçek), 'kyanos'(mavi) anlamına gelen iki kelimenin birleşmesiyle oluşmaktadır (Özen 2008). Antosiyaninler meyve, sebze ve çiçeklerde kırmızı, mavi, mor renkten sorumlu bileşiklerdir. Temelde renkten sorumlu bu bileşiklerin yüksek antioksidatif etkileri sayesinde kanser, nörodejeneratif hastalıklar, aterosklerozis gibi hastalıkların risk faktörünü azalttığı birçok çalışmada bildirilmektedir (Ghosh ve Konishi 2007, Khandare vd. 2011, Zheng vd. 2013, Algarra vd. 2014, Ivanovic vd. 2014). Bu bileşiklerin suda çözümleri gıda endüstrisinde doğal renklendirici olarak kullanılmalarına olanak sağlamıştır. Meyve ve sebzelerde bulunduğu kısımlar farklılık göstermektedir. Örneğin, vişnede hem meyve etinde hem kabuğunda bulunmasına karşın bazı erik ve üzüm türlerinde yalnızca meyve kabuğunda bulunmaktadır (Kammerer vd. 2004).

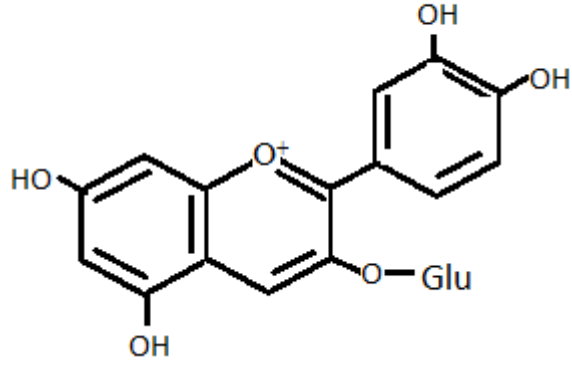
2.2.1 Antosiyaninlerin kimyasal yapısı

Antosiyanidinlerin glikozitleri olan antosiyaninlerin temel yapısını flavilyum katyonu oluşturmaktadır. Antosiyaninler, glikozit yapıda olmaları sebebiyle şekerler ve şeker olmayan kısımlardan (aglikon) oluşur. Antosiyanidinler, antosiyaninlerin aglukon kısmıdır. Doğada bulunan on altı antosiyanidin türevine glukoz, galaktoz, ramnoz, ksiloz ve arabinoz gibi şekerlerin bağlanması ile farklı renklere antosiyaninler oluşmaktadır (Saldamlı 2007). Antosiyaninlerin genel yapısı şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Antosiyaninlerin genel yapısı, R₁, R₂, R₃: OH, OCH₃, CH₃ (Zheng vd. 2013)

Antosiyaninler yapısal farklılıkları ile birbirinden ayrılmaktadır. Bu farklılaşmanın temel sebebi β halkasının hidroksilasyon ve metoksilasyon modelidir. Antosiyaninler genellikle, 3-OH, 5-OH ve daha az yaygın olarak 7-OH pozisyonunda ve her iki pozisyonda da (3-OH ve 5-OH (3,5-O-diglikozitler) pozisyonunda) glikozile olabilirler. Şeker kısımları değişmekle birlikte genellikle mono veya disakkaritlerden oluşur ve çoğunlukla bu kısımda glukoz, galaktoz, ramnoz, arabinoz, rutinoz veya ksiloz yer alır. Şekerlerin bulunduğu pozisyon antosiyaninlerin adlandırılmasında kullanılır. Örneğin siyanidin-3. pozisyonuna bir glukoz molekülü bağlanmasıyla siyanidin-3-glukozit oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Siyanidin-3-glukozitin yapısı

Moleküldeki hidroksil gruplarının sayısı, bu hidroksil gruplarının metilasyon derecesi, moleküle bağlanmış şekerlerin türü, sayısı ve bağlanma şekli ve bu şekerlere bağlanmış alifatik ve aromatik asitlerin yapı ve sayısı gibi faktörler antosiyaninlerin farklı özellikler taşımasını sağlamaktadır (Algarra vd. 2014). Bazı durumlarda yapıda bulunan şeker molekülü, p-kumarik, kafeik, ferulik, sinapik, gallik asit gibi aromatik asitlerle, veya p-hidroksibenzoik asitlerle ya da malonik, okzalik, malik, süksinik veya asetik asit gibi alifatik asitlerle asillenmektedir. Asil grupları çoğunlukla C3 şeker bağına bağlanırlar (Giusti ve Wrolstad 2003) . Beta halkasında bulunan hidroksil ve metoksil gruplarının sayısı ve çeşidine göre asilasyon ve glikolizasyon yoluyla 600'e yakın antosiyanin yapısı olduğu raporlanmıştır (Gupta vd. 2012). Bu yapı değişikliklerinin, antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve stabilitesi üzerine belirgin bir etkisi vardır. Moleküldeki hidroksil grubu sayısı da renk yoğunluğu üzerine etkili parametrelerdendir. Hidroksil grubu sayısı arttıkça, antosiyanidin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu büyümekte ve ayrıca renk turuncudan maviye dönüşmektedir (Malién-Aubert vd. 2001). Doğada bulunan başlıca antosiyaninler siyanidin, delphinidin, pelargonidin, peonidin, petunidin ve malvidin olmak üzere 6 gruptur (Gupta vd. 2012, Algarra vd. 2014). Doğada en yaygın olarak bulunan antosiyanin siyanidin 3-glikozittir. Antosiyaninlerin meyve ve sebzelerde bulunma oranına göre sıralaması % 50 siyanidin, % 12 delphinidin, % 12 pelargonidin, % 12 peonidin, % 7 petunidin ve % 7 malvidin şeklindedir (Castañeda-Ovando vd. 2009).

2.2.2 Antosiyaninlerin kararlılığı üzerine etki eden faktörler

Antosiyaninlerin endüstride doğal renklendirici olarak kullanımı mümkün olmakla birlikte kararlılıklarının zayıf olması kullanımlarını sınırlamaktadır. Antosiyaninler, hidroliz, oksidasyon ve kondenzasyon yolu ile parçalanabilmektedir. Antosiyaninlerin renk stabilitesi, yalnızca antosiyaninin yapısı ve konsantrasyonundan değil, pH, sıcaklık, ortamdaki metal iyonları, oksijen, enzim, protein gibi dış faktörlerden de etkilenmektedir. Antosiyaninlerin kopigmentasyonu, stabilizasyonun temel mekanizmasını oluşturur. Genellikle renksiz olan kopigmentlerin temel işlevi, antosiyaninlerle kompleks oluşturarak rengi güçlendirmek ve stabilizasyonu sağlamaktır. (Castañeda-Ovando vd. 2009, Ünal ve Bellur 2009, D'Alessandro vd. 2014, Tao vd. 2014).

Antosiyaninlerin kimyasal yapısı, kararlılığı üzerine en çok etki gösteren faktörlerin başında gelir. Asilasyon derecesi antosiyaninlerin kararlılığını doğrudan etkilemektedir. Aromatik asitlerle di- veya poli-asillenmiş flavilyum katyonları, pH 5'in üzerindeki ortamlarda kararlıdır ve asillenmemiş olanlara kıyasla daha yüksek stabilite gösterirler (Gupta vd. 2012). İki veya daha fazla asillenmiş grup içeren antosiyaninlerde sandviç tipi dizilim (sandwich-type stacking) gözlenmektedir. Bu yapının antosiyaninleri hidrolizasyona karşı koruduğu bildirilmektedir. Asilasyonun intramoleküler ve/veya moleküller arası kopigmentasyon ve birleşme reaksiyonları yoluyla stabiliteyi arttırdığı, bu sayede asillenmiş antosiyaninlerin, gıda uygulamaları için istenen stabiliteyi sağlayabileceği belirtilmiştir (Malien-Aubert vd. 2001, Giusti ve Wrolstad 2003).

Asillenmiş antosiyaninler bakımından zengin renklendiricilerin (siyah havuç, kırmızı turp ve kırmızı lahana), moleküller içi kopigmentasyona bağlı olarak yüksek bir stabiliteye sahip olduğu, asillenmiş antosiyanin içermeyen diğer kaynaklarda ise moleküller arası kopigmentasyonun stabilitede rol oynadığı tespit edilmiştir. Flavonoller bakımından zengin ve yüksek kopigment/pigment oranına sahip renklendiricilerin dikkate değer bir stabilite gösterdiği belirtilmiştir. Asile antosiyaninler açısından zengin tüm renklendiricilerde (mor havuç, kırmızı turp, ve kırmızı lahana) pH değeri arttıkça renk tonunun azaldığı ve pH artışının mavileşme etkisi yarattığı bulunmuştur. Renk

yoğunluğu, tonu ve stabilitede tespit edilen farkın, antosiyanin yapısından (β -halka ikamesi, şeker grupları ve fenolik asil grupları), kopigment dağılımından (fenolik asitler, flavonoller ve flavanoller) ve kopigment/ pigment molar oranından kaynaklandığı belirtilmiştir (Malien-Aubert vd. 2001).

Antosiyaninlerin asilasyonu, asillenmemiş türevlere kıyasla yarılanma ömrünü uzatmakta ve renk kararlılığını önemli ölçüde geliştirmektedir (Gupta vd. 2012). Asillenme yalnızca stabilite değil, renk yoğunluğu üzerine de etkilidir. Siyah havuç ekstraktlarının (mono-asillenmiş siyanidin türevleri) daha kırmızımsı bir renk tonuna, kırmızı üzüm (farklı antosiyaninlerin mono-asilatlanmış türevleri) ve kırmızı lahana (mono- ve di-açillenmiş siyanidin türevleri) ekstraktlarının ise daha morumsu bir renge sahip olmasının sebebi budur (Giusti ve Wrolstad 2003).

Renk ve stabilite özellikleri iyi, asillenmiş antosiyanin grupları içeren kaynakların başında ise kırmızı turp, kırmızı lahana ve siyah havuç gelmektedir. Asillenmiş antosiyanin içeren bazı kaynakların pigment kompozisyonları çizelge 2.2'de verilmiştir (Giusti ve Wrolstad 2003).

Antosiyanin molekülüne eklenen şekerin sayısı ve eklendiği pozisyon da antosiyanin stabilitesi için önemlidir. Örneğin şeker molekülünün pelargonidinin C-3 pozisyonuna bağlanmasıyla oluşan glikozit, -5, -7 ve -4 pozisyonlarındakine bağlanmasıyla oluşan glikozitlerden daha stabildir (Rein 2005). Antosiyanin kararlılığı üzerinde en etkili parametrelerden bir diğeri de sıcaklıktır. Antosiyaninlerin termal bozunumu, birinci dereceden reaksiyon kinetiğini takip eder. Bu nedenle, bitki materyallerinden antosiyaninlerin ekstraksiyonunda, yüksek sıcaklık kısa süre uygulanabileceği belirtilmiştir (Cemeroglu vd. 1994, Gizir vd. 2008, Özen 2008).

Çizelge 2.2 Asillenmiş antosiyanin içeren bazı kaynakların pigment kompozisyonları(Giusti ve Wrolstad 2003)

Kaynak	Pigment çeşidi	Kompozisyon
Turp	Bir sinnamik ve bir alifatik asitle asillenmiş pelargonidin (pg) türevleri	<i>p</i> -kumarik asit, ferulik asit, <i>p</i> -kumarik asit ve malonik asit, ferulik asit ve malonik asit ile asillenmiş pg-3-soph-5-glu
Patates	Bir sinnamik asitle asillenmiş pelargonidin (pg) türevleri	pg-3-rut, pg-3-rut + <i>p</i> -kumarik asit, pg-3-rut-5-glu, pg-3-rut-5-glu + <i>p</i> -kumarik asit, pg-3-rut-5-glu + ferulik asit
Siyah Havuç	Bir sinnamik asitle asillenmiş siyanidin-3-rutinosit-glikozit-galaktozit	cy-3-gal-xyl, cy-3-gal-xyl-glu, cy-3-gal-xyl-glu+ <i>p</i> -kumarik asit, cy-3-gal-xyl-glu+ ferulik asit, cy-3-gal-xyl-glu+ sinapik asit
Kırmızı lahana	Bir veya iki sinnamik asitle asillenmiş siyanidin-3-diglikozit-5-glikozit	Mono-asillenmiş, cy-3-diglu-5-glu + sinapik asit, hidroksisinnamik asitlerle di-asillenmiş, cy-3-diglu-5-glu+sinapik ve ferulik asit, cy-3-diglu-5-glu + 2 sinapik sit
Siyah üzüm	<i>p</i> -kumarik asitle asillenmiş veya asillenmemiş, beş farklı aglikonun karışımı	Antosiyanin glikozitleri, <i>p</i> -kumarik asit ile asillenmiş, <i>p</i> -kumarik asit ile asillenmiş di-glikozitler

Stabilite üzerine etkili önemli bir diğer faktör ortamın pH derecesidir. Antosiyaninler düşük pH derecesinde kırmızı, yüksek pH derecesinde mavi-mor tonda olup, ikisi arasında ise renksiz formda bulunmaktadır. pH derecesi arttıkça antosiyanin degradasyonu hızlanmaktadır (Algarra vd. 2014). Asidik koşullarda stabil olan kırmızı flavilyum katyonunun etrafındaki bağların yapıları pH yükseldikçe stabilitesini kaybederek maviye döner. pH 7 üzerine çıktığında ise degradasyon ve renk bozunmaları başlar. Antosiyaninlerin pH değişimlerine olan bu hassasiyeti ekstraksiyon koşullarını da şekillendirmektedir. Antosiyaninlerin nötral veya alkali koşullarda stabil olmaması sebebiyle ekstraksiyonda genellikle asidik çözeltiler kullanılır. Bu amaçla, çoğunlukla HCl içeren asitlendirilmiş organik çözücüler tercih edilir (Bosiljkov vd. 2017). Ancak, HCl'nin, pigmentlerin kimyasal formunu değiştirmesi sebebiyle, zayıf organik asitlerin (asetik asit, sitrik asit vb) kullanımı da mümkündür (Uyan 2004).

Antosiyaninlerin işleme ve depolama sırasında ortamdaki oksijenden etkilendikleri ve doğrudan bir oksidatif mekanizma ve/veya oksitleyici enzimler yoluyla kolaylıkla okside oldukları bilinmektedir. Oksijen varlığında, sıcaklık artışı ile aglikon şeker bağı hidrolize olabilmekte ve renk degradasyonu hızlanmaktadır (Tiwari vd. 2008a).

2.3 Siyah Havuç

Havuç, karoten gibi insan beslenmesi açısından faydalı birçok bileşeni içermesi sebebiyle oldukça değerli bir besin kaynağıdır. Umbelliferae (şemsiyegiller) familyasına ait, latince adı *Daucus carota* olan havucun botanik olarak iki grubu bulunmaktadır. Batı veya karotenoid (*Daucus carota ssp. sativus var. sativus*) grubu olan turuncu havuç çeşitleri siyah havuca göre batıda daha çok bilinmektedir. Siyah havuç ise doğu veya antosiyanin (*Daucus carota ssp. sativus var. atrorubens* Alef.) grubuna girmekte ve çoğunlukla Türkiye, Afganistan, Mısır, Pakistan ve Hindistan gibi ülkelerde geleneksel olarak yetiştirilmektedir (Kammerer vd. 2004). Siyah havuç varyeteleri Avrupa'da 12. yüzyıla kadar yetiştirilmemesine rağmen, Orta Asya'da en az 3000 yıldır yetiştirilmektedir (Kammerer vd. 2004, Ünal ve Bellur 2009). Mayıs ayında ekimi yapılan siyah havucun hasatı ekim ila aralık ayı arasında sürmektedir.

Ülkemiz meyve suyu sanayisinde işlenen meyvelerin arasında siyah havucun önemi gün geçtikçe artmaktadır. 2012 yılı rakamlarına göre sektörde işlenen meyvelerden elma % 43 ile ilk sırada gelmektedir. Elmayı sırası ile şeftali (% 13), havuç (% 11), nar (% 10), kayısı (% 6) ve vişne-portakal (% 5) takip etmektedir (Akdağ 2011).

Ülkemizde siyah havuç en fazla Konya ilinin Ereğli ilçesinde ve Adana'da yetiştirilmektedir (Özkan 2009). Ereğli ilçesinde, üretimi 1940 yılında başlayan siyah havuç, iç piyasada çoğunlukla şalgam suyu ve konsantre yapımında kullanılmakta olup üretimin yarıdan fazlası ise ihraç edilmektedir (Anonim 2014).

2007-2010 yılları arasında ülkemizde üretilen sarı ve siyah havuç miktarı çizelge 2.3'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere 2007-2010 yılları verilerine bakılarak üretilen toplam havucun yaklaşık % 9'unun siyah havuç olduğu söylenebilir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de 2007-2010 yılı havuç üretimi miktarları

Yıl	Toplam havuç üretimi (ton)	Turuncu havuç üretimi (ton)	Siyah havuç üretimi
2007	641 953	544 000	98 000
2008	591 538	549 000	42 000
2009	593 628	566 000	28 000
2010	533 253	487 000	46 000
Toplam	2 360 372	2 146 000	214 000

TÜİK 2018 yılı verilerine göre son 5 yılda Türkiye’de üretilen havuç miktarı çizelge 2.4’te verilmiştir (Anonim 2018). Ancak bu miktarın ne kadarının siyah havuç olduğuna dair bir veri bulunmamaktadır. 2007-2010 yılları arasındaki ortalama siyah havuç üretim yüzdesinden yola çıkılarak 2017 yılında 569 533 ton olan havuç üretiminin, yaklaşık 51 bin tonunun siyah havuç olduğu söylenebilir.

Çizelge 2.4 Son beş yılda Türkiye’de üretilen havuç miktarı

Yıl	Toplam havuç üretimi (ton)	Tahmini siyah havuç üretimi (ton)
2013	569 855	51 287
2014	557 977	50 218
2015	534 988	48 149
2016	554 736	49 926
2017	569 533	51 258

MEYED sektör raporlarına göre ülkemizde konsantreye işlenen siyah havuç miktarına ilişkin olarak yalnızca 2009 ve 2010 yılına ait veriler bulunmaktadır (Çizelge 2.5) (Akdağ 2011).

Çizelge 2.5’de görüldüğü üzere 2009 ve 2010 yılında üretilen siyah havucun sırasıyla % 32 ve % 50’si konsantreye işlenmiştir. Bu iki yıla ait veriler göz önünde bulundurulduğunda toplam üretimin yaklaşık % 45’inin konsantreye işlendiği söylenebilir. Bu bilgiler ışığında 2017 yılı tahmini siyah havuç üretiminin (51 258 ton) yaklaşık 23 bin tonunun konsantreye işlendiği düşünülmektedir. Siyah havuçtan meyve suyu üretiminde verimin % 70 olduğu belirtilmiştir (Ağçam ve Akyıldız 2015). Bu verimden yola çıkılarak 2009 ve 2010 yılı için sırasıyla 2.7 bin ve 6.9 bin ton siyah havuç posası oluştuğu söylenebilir. Tahmini siyah havuç konsantresi üretim miktarları

göz önünde bulundurulduğunda 2017 yılında 6.9 ton, son beş yılda ise yaklaşık 34 bin ton siyah havuç posası oluştuğu tahmin edilebilir.

Çizelge 2.5 2009 ve 2010 yılında Türkiye’de konsantreye işlenen havuç miktarları

Yıl	Toplam havuç üretimi (ton)	Turuncu havuç üretimi (ton)	Siyah havuç üretimi (ton)	Konsantreye işlenen turuncu havuç (ton)	Konsantreye işlenen siyah havuç (ton)
2009	593 628	566 000	28 000	3300	9000
2010	533 253	487 000	46 000	1600	23000

2.3.1 Siyah havucun başlıca bileşenleri

Havucun karbonhidrat, mineral (Ca, P, Fe ve Mg), vitamin (tiamin, riboflavin, niasin, folik asit, askorbik asit ve alfa-tokoferol) ve fenolik bileşiklerce zengin ve yüksek su içeriğine sahip olduğu (% 86 ila 89) belirtilmektedir. Ancak bu içerik iklim, toprak ve genetik ile ilgili çeşitli faktörlere bağlı olarak çeşitlenmektedir. Ayrıca, siyah havucun turuncu, sarı çeşitlere göre daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği ve fenolik bileşiklerinin çoğunlukla antosiyaninlerden oluştuğu bilinmektedir. Fenolik bileşikler ağırlıklı olarak kökün dış kısmında bulunmaktadır (Smeriglio vd. 2018).

Siyah havuçta, 142.3-159.6 g/kg arasında kuru madde, 7.0-13.8 g/kg arasında protein, mineral olarak da demir (4-5 mg/kg), potasyum (1790-2220 mg/kg), fosfor (252-310 mg/kg), kalsiyum (478-650 mg/kg) ve sodyum (298-447 mg/kg) bulunmaktadır (Tatoğlu 2014). Siyah havucun bazı kimyasal özellikleri çizelge 2.6’da verilmiştir (Ünal ve Bellur 2009).

Siyah havucun toplam şeker içeriği kültüre bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermekte ve 142.0-424.9 g/kg arasında değişmektedir. Toplam şeker içeriğinin % 60-90 arasında değişen oranlarda sakarozdan oluştuğu, glukoz ve früktozun ise daha düşük oranlarda (% 3-30) bulunduğu belirtilmiştir. Türkiye’de yetiştirilen siyah havuçların içerdiği şekerler, glukoz (1.10-5.60 g/100g), früktoz (1.0-4.36 g/100g) ve sükroz (1.20-

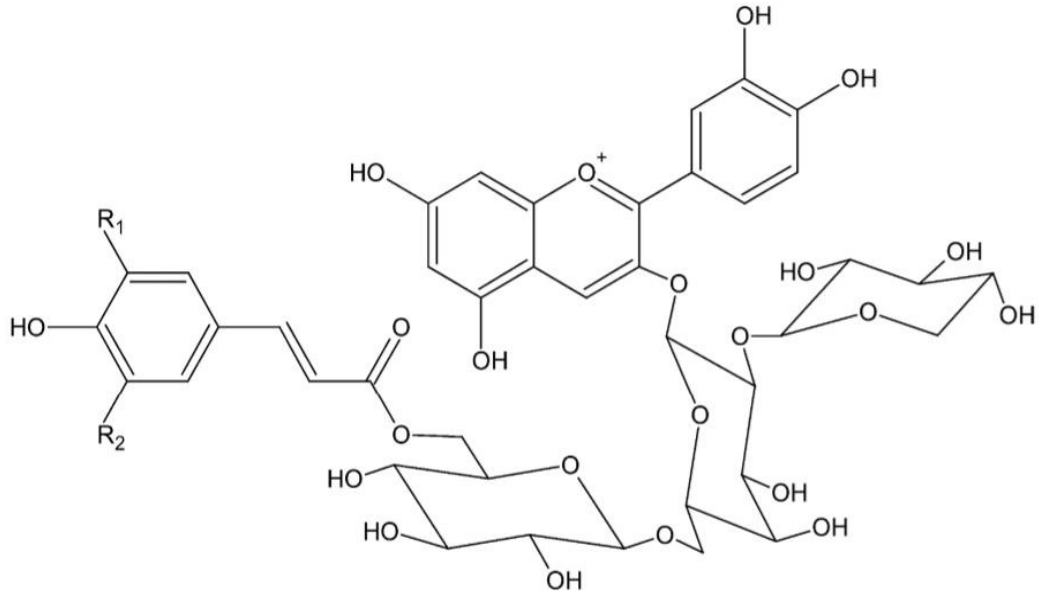
3.31 g/100g) olarak belirtilmiştir (Kammerer vd. 2004). Görüldüğü gibi siyah havuç zengin bir şeker kaynağıdır. Ancak, renklendirme amacıyla kullanılacağı zaman yüksek şeker konsantrasyonları viskoziteyi arttırabilmekte ve uygulamada bazı zorluklara yol açabilmektedir (Kammerer vd. 2004).

Çizelge 2.6 Siyah havucun bazı kimyasal özellikleri (Ünal ve Bellur 2009)

Bileşen	Miktarı
Briks	11.90±0.14
Kuru Madde	13.15±0.08 g/100 g yaş ağırlık
pH	6.02±0.04
Asitlik (sitrik asit cinsinden)	0.14±0.01 g/100 g
İnvert Şeker	3.80±1.42 g/ 100 g
Toplam Şeker	7.73±0.14 g/100 g
Kül	1.2±0.12 g/100 g

Siyah havuç, antioksidan aktivite gösteren fenolikler ve karotenoidlerce zengin bir üründür. Turuncu havuca göre 2.3 kat daha fazla karotenoid ve 2.9 kat daha fazla toplam fenolik içermekte ve 2.3 kat daha fazla antioksidan aktivite göstermektedir (Alasalvar vd. 2005). Siyah havuç çeşitlerinin toplam monomerik antosiyanin içeriği, kuru maddede 45.4 mg/kg - 17.4 g/kg arasında değişmektedir (Kammerer vd. 2004).

Siyah havuç asillenmiş antosiyaninler bakımından oldukça zengindir. Asillenmiş antosiyaninlerin oranı % 55-99 arasında değişmektedir (Kammerer vd. 2004). Siyah havuçtaki asillenmiş antosiyaninlerin kimyasal yapısı şekil 2.3'de verilmiştir. Baskın antosiyanin siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozid'in ferulik asit türevidir ve çoğunluka kafeik, p-kumarik asit ile asillenmiş antosiyaninleri içermektedir (Kammerer vd. 2004). Siyah havuçta belirlenen beş baskın antosiyanin türevi ve miktarı çizelge 2.7'de verilmiştir (Sadilova vd. 2006).



Siy 3-(2"-Xyl-6"-p-kumarilGlu-Gal)

R₁ = H

R₂ = H

Siy 3-(2"-Xyl-6"-p-feruloilGlu-Gal)

R₁ = OCH₃

R₂ = H

Siy 3-(2"-Xyl-6"-p-sinapoilGlu-Gal)

R₁ = OCH₃

R₂ = OCH₃

Şekil 2.3 Siyah havuçtaki asillenmiş antosiyaninlerin kimyasal yapısı (Kammerer vd. 2004)

Çizelge 2.7 Siyah havuçta belirlenen baskın antosiyanin türevleri (Sadilova vd. 2006)

Antosiyanin türevi	Miktarı (%)
siyanidin 3-ksilozil-glukozil-galaktozid-ferulik asit	43.0
siyanidin 3-galaktozid-ksilozit	28.8
siyanidin 3-galaktozil-ksilozil-glukozid-kumarik asit	12.6
siyanidin 3-galaktozil-ksilozil-glukozid	9.3
siyanidin 3-galaktozil-ksilozil-glukozil-kumarik asit-sinapik asit	6.2

Siyah havuç antosiyaninleri di-asilasyon yapısı sayesinde, diğer kaynaklardan gelen antosiyaninlere kıyasla ısıya ve pH değişimine nispeten daha karardır. Örneğin üzüm posasından elde edilen ve daha düşük asilasyon gösteren antosiyanin ekstraktlarından daha stabildir (Khandare vd. 2011). Bu kararlılık asilasyonun antosiyaninleri hidrasyondan koruması ile açıklanmıştır. Siyah havuç antosiyaninlerinden p-kumarik, ferulik, p-hidroksibenzoik ve sinapik asit ile asillenmiş olanlar yüksek ışık, ısı ve pH stabilitesine sahiptirler (D'Alessandro vd. 2014).

Çizelge 2.8 Siyah havucun temel fenolik bileşik miktarları (Smeriglio vd. 2018)

Bileşik	Miktar (mg /g 100 TA)
<i>Hidroksi benzoik asitler</i>	
Gallik asit	0.137±0.006
Protokateşuik asit	0.673±0.035
4- Hidroksibenzoik asit	0.188±0.045
Siringik asit	0.807±0.035
<i>Hidroksisinamik asitler</i>	
Klorojenik asit	4.658±0.175
Kafeik asit	0.574±0.018
Kumarik asit	0.029±0.001
Ferulik asit	0.475±0.024
<i>Flavanoller</i>	
Kateşin	0.198±0.012
Epikateşin	0.355±0.022
<i>Flavanonlar</i>	
Erodiktiol-7-O-glukozit	0.231±0.014
Naringenin-7-O-glukozit	0.661±0.024
Eriodiktiol	0.136±0.018
<i>Flavonoller</i>	
Kuersetin-3-O-galaktozit	0.068±0.004
Kamferol-3-O-rutinozit	0.075±0.003
Kuersetin	0.034±0.002
<i>Antosiyaninler</i>	
Siyanidin 3-O-galaktozit	0.239±0.016
Siyanidin 3-O-glukozit	0.419±0.035
Siyanidin 3-ksilozil-glukozil-galaktozit	0.307±0.025
Siyanidin 3-ksilozil-galaktozit	0.610±0.038
Siyanidin 3-ksilozil(sinapoilglukozil)galaktozit	1.047±0.055
Siyanidin 3-ksilozil(feruloilglukozil)galaktozit	29.181±1.065
Siyanidin 3-ksilozil(kumaroilglukozil)galaktozit	1.219±0.065
Malvidin 3-O-galaktozit	0.029±0.002
Siyanidin	0.754±0.042

TA: Taze ağırlık

Siyah havucun sahip olduğu renksiz fenolik bileşikler ise esas olarak sinamik asit türevidir (Sala vd. 1995). Siyah havuç ekstraktlarının fenolik bileşik kompozisyonu ilk kez detaylı olarak Smeriglio vd. (2018) tarafından tanımlanmıştır. Bu çalışmada LC-DAD-FLD MS/MS ile yirmi beş polifenol (antosiyaninler, % 78.06, fenolik asitler %

17.89 ve diğerk flavonoidler % 4.06) tespit edilmiştir. Ek olarak siyah havuç ekstraktının güçlü bir antioksidan ve serbest radikal süpürücü etki gösterdiği tespit edilmiştir. Siyah havuç için belirlenen temel fenolik bileşikler ve miktarları çizelge 2.8’de verilmiştir.

2.4 Ekstraksiyon

Bitkisel materyalden, biyoaktif bileşikleri elde etmek için çoğunlukla katı sıvı ekstraksiyonu kullanılır. Katı-sıvı ekstraksiyonu en basit tanımıyla katı materyalden bir çözücü yardımıyla hedef bileşiklerin ayrılması işlemidir. Katı materyalin çözücü ile karıştırılması ve sonra katı-sıvı faz ayrımının sağlanması ile gerçekleştirilir. Pek çok kez hedef bileşiğe ulaşmak için saflaştırma basamakları kullanılabilir. Katı sıvı ekstraksiyonunun tarihi oldukça eskiye, milattan önce 3500 yıllarına dayanmaktadır. Mezopotamya’da yapılan kazılarda 33 adet tıbbi ve kozmetik amacıyla kullanılan bitki ekstraktına rastlanılmıştır (İlbay 2016).

2.4.1 Ekstraksiyona etki eden faktörler

Katı-sıvı ekstraksiyonunun verimi birçok faktöre bağlıdır. Literatürde yapılan çalışmaların çoğu, ekstraksiyona etki eden faktörleri belirlemeye yönelik olarak tasarlanmıştır. Kullanılan çözücü türü, pH, katı-sıvı oranı ve sıcaklık gibi parametreler bu faktörlerdendir. Ekstraksiyonun verimliliği üzerine temelde üç faktörün etkili olduğu bildirilmektedir. Bu üç faktör çözünürlük, kütle transferi ve matriks etkisidir. Doğru çözücü seçimi, hedef bileşiğin ayrışmasını etkileyen en önemli faktördür. Çünkü hedef bileşiğin çözünürlüğü, çözücü türüne bağlıdır. Hedeflenen bileşiğin polaritesi, çözücü seçimi için en önemli faktördür. Bazı biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler çizelge 2.9’da verilmiştir.

Çizelge 2.9 Bazı biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler

Su	Etanol	Metanol	Kloroform	Dikolrometanol	Eter
Antosiyaninler	Taninler	Antosiyaninler	Terpenoidler	Terpenoidler	Alkoloidler
Taninler	Polifenoller	Terpenoidler	Flavonoidler		Terpenoidler
Saponinler	Flavanoller	Saponinler			
Terpenoidler	Terpenoidler	Taninler			
	Alkoloidler	Flavonlar			
		Polifenoller			

Ekstraksiyon verimi, sadece ekstraksiyon koşullarından değil kullanılan materyalin özelliklerinden de etkilenir. Örneğin parçacık boyutunun küçük olması, yüzey alanını arttırarak ve difüzyon yolunu kısaltılarak ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. Ancak, parçacıklar çok küçültülürse bu defa kanallaşma problemleri oluşabilir, etkinlik ve verim kayıpları ortaya çıkabilir (Bosiljkov vd. 2017). Tüm bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda ekstraksiyon parametrelerinin doğru belirlenmesi oldukça önemlidir.

2.4.2 Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri

1980’li yıllara kadar katı örneklerden organik bileşik ekstraksiyonu için en sık kullanılan teknik, Baron Von Soxhlet tarafından geliştirilen sokselet ekstraksiyonu olmuştur (Winefordner 2003). Ancak, günümüzde maserasyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon, yüksek basınç ekstraksiyonu, atımlı elektrik alanları gibi katı materyalden organik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılabilen farklı teknolojiler vardır. Ekstraksiyon sürecinin seçimi, üretim maliyeti, ekstraksiyon verimi, teknolojinin kolay uygulanabilir ve çevre dostu olması gibi temel kriterlere dayanmaktadır (Tao vd. 2014). Soğuk presleme, ısıtma, sokselet ve çözücü ekstraksiyonu gibi geleneksel ekstraksiyon tekniklerinin, yüksek enerji ihtiyacı, fazla çözücü kullanımı, düşük ürün kalitesi, çevresel riskler ve toksikolojik etkiler gibi dezavantajları vardır. Ayrıca, uzun ekstraksiyon süreleri, oksidasyon, iyonizasyon ve hidrolize sebep olduğu için biyoaktif bileşiklerin degradasyonuna yol açabilirler. Belirtilen sebeplerden dolayı, son yıllarda “yeşil kimya (green chemistry)” kavramının

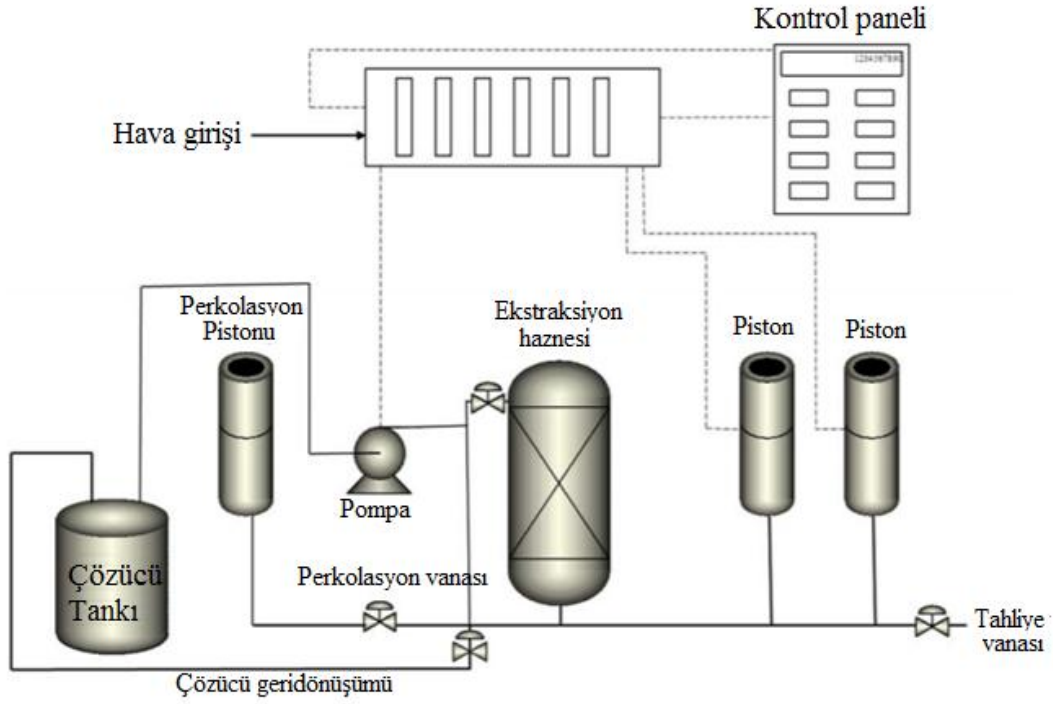
gelişmesine paralel olarak farklı alanlarda çevre dostu teknikler uygulanmakta ve optimize edilmektedir.

Yeşil kimya kavramı, çevresel açıdan iyi kimyasal ürün ve süreçlerin dizaynını temsil eden bir kavramdır (Erökten 2006). Bu kavram 1987 yılında ortaya çıkmış ve insan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etki eden atıkların, çözücülerin ve kimyasalların tüketimini azaltabilecek veya tamamen ortadan kaldıracabilecek kimyasal teknikler ve metotların tasarlanmasını hedeflemiştir (Armenta vd. 2008). İnsan sağlığı ve çevreye yönelik olumsuz etkileri azaltan her tür kimyasal süreç bu kavramın içinde yer alabilir (Erökten 2006). Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen ultrases destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon, enzimatik ekstraksiyon, basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi sistemler de çözücü ve enerji ihtiyacını azaltmaları nedeniyle literatürde yeşil prosesler olarak adlandırılmaktadır (Boukroufa vd. 2014, Ivanovic vd. 2014, Chen vd. 2015).

2.4.2.1 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu olarak da adlandırılan basınçlı sıvı ekstraksiyonu, hedef bileşiklerin örnekten basınç ortamında ayrılması işlemidir. Farklı çözücü kullanımına olanak sağlamasına rağmen, basınçlı sıvı ekstraksiyonunda, en sık kullanılan çözücü sudur. Çözücü olarak suyun kullanıldığı teknik basınçlı su veya sub-kritik su ekstraksiyonu olarak da adlandırılmaktadır (Teo vd. 2010). Basınçlı su ekstraksiyonu, genellikle yüksek sıcaklıkta ve suyu sıvı bölgede tutabilecek basınçta gerçekleştirilmektedir. Suyun kritik noktası 374 °C ve 22 MPa basınçtır. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte suyun dielektrik sabiti (ϵ') ve polaritesi azalır. Böylece su, sıcaklık arttıkça etanole benzer bir polarite göstermeye başlar ve çözebilmeye kapasitesi artarak oda koşullarında ve atmosferik basınçta çözemediği pek çok bileşeni çözebilir hale gelir (Nakilcioğlu ve Ötleş 2014). Basınçlı sıvı ekstraksiyonu yöntemi 5 ile 250 bar gibi çok geniş bir aralıkta uygulanabilmektedir (Péres vd. 2006, Ong vd. 2007, Kim vd. 2009, Ortiz vd. 2015). Ancak, orta seviye basınçların (10-80 bar), ekstraksiyon verimliliği üzerine az etkisi olduğu vurgulanmıştır (Teo vd. 2010). Sistemde kullanılan basıncın temel fonksiyonlarından birisi de numune içindeki hava kabarcıkları nedeniyle

oluşabilecek olumsuzlukları ortadan kaldırması ve bu yolla çözücünün numuneye daha kolay ulaşmasını sağlamaktır. Ekstraksiyon verimini etkileyen en önemli parametreler, sıcaklık ve basınç olsa da ekstraksiyon süresi, partikül boyutu, çözücü türü, çözücü hacmi ve örnek miktarı da verim üzerine etkilidir (Çam ve Hışıl 2010).



Şekil 2.4 Naviglio prensibine göre çalışan basınçlı ekstraksiyon (Fontes-Candia vd. 2018)

Son yıllarda Naviglio (2003) tarafından geliştirilen ve çeşitli araştırmalarda kullanılan Naviglio ekstraktör, ekstrakte edilebilir maddeler içeren katı matrikslerin, organik, inorganik veya bunların karışımından oluşan bir çözücü ile ekstrakte edilmesine olanak tanır. Bu teknoloji, mevcut diğer ekstraksiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, yenilikçi bir basınçlı katı-sıvı ekstraksiyon teknolojisi olarak literatürde yer almaktadır (Naviglio 2003). Naviglio prensibine göre ekstraksiyon, basıncın ani düşüşüne bağlı olarak, katı matriksin dışına doğru negatif bir gradyan basıncının üretilmesi ile gerçekleşir. Katı matriksin dışına doğru oluşan emme etkisi, çözücünün de etkisiyle beraber, ekstrakte edilecek materyali dışarıya doğru taşımaktadır. Sistemin şematik gösterimi şekil 2.4'te verilmiştir. Bir ekstraksiyon döngüsü, statik ve dinamik olmak üzere iki ayrı fazdan oluşur. Statik fazda ekstraksiyon çözücüsü yaklaşık 9 atm basınca getirilir ve sistem bu

noktada sıvı-katı arasında bir denge oluşması için yeterli bir süre boyunca tutulur. Statik fazın sonunda, pistonların ani hareketi ile üretilen bir dinamik faz başlar, sistemin düşük basınç değerlerine hızlı bir şekilde inmesi sağlanır. Bu anda katı matriksin ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Döngü tamamlanana kadar bu süreçler tekrarlanır. Bu sistemde ekstraksiyon sistemini ısıtmak gerekmez çünkü gerçekleştirilen işlem mekaniktir; sokselet, perkolasyon, ultrases ekstraksiyonu gibi teknikler sıcaklığa bağlı difüzyon ve ozmoz esaslı olduklarından ekstraksiyon verimliliğini yükseltmek için sıcaklığı arttırmayı amaçlarlar. Naviglio ekstraktör ile sıcaklığa duyarlı maddeler üzerinde oluşabilecek termal stresin önlenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, Naviglio ekstraktörün, süperkritik akışkan veya Amerikan Dionex tarafından patentli hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE)'na kıyasla enerji tüketimi düşüktür. Kısa ekstraksiyon süresi, otomasyona uygun olması, farklı çözümlerin kullanımına imkan sağlaması, oksijen ve ışığa duyarlı bileşikler gibi özellikleri ile klasik ekstraksiyonun bazı dezavantajlarını bertaraf etmektedir (Naviglio 2003).

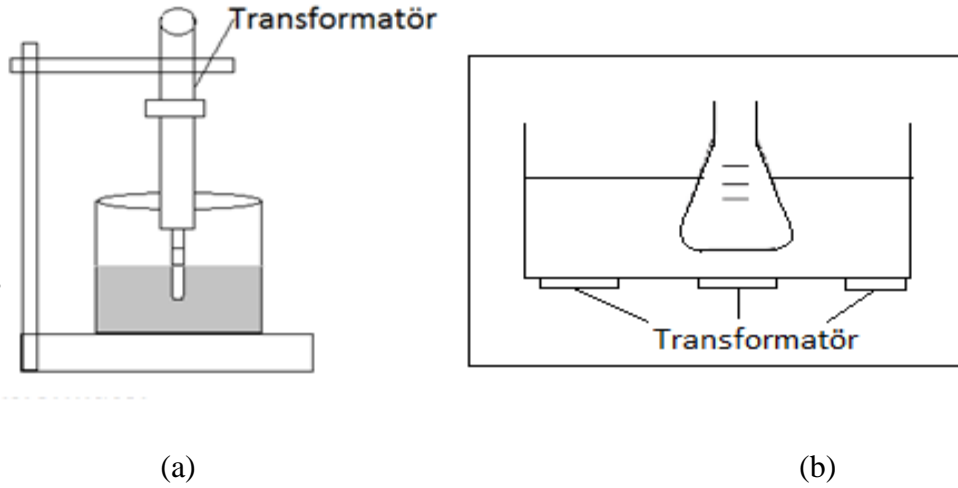
2.4.2.2 Ultrases destekli ekstraksiyon

Genel tanımıyla ultrases, ses dalgalarının (saniyede 20.000 veya daha fazla) titreşimleri sonucunda üretilen bir enerjidir. Gıda teknolojisinde, 20 kHz ile 10 MHz frekans aralığındaki ultrases ekipmanları kullanılmakta ve ultrases, kullanım açısından genelde düşük enerjili uygulama ($<1 \text{ W/cm}^2$; $>100 \text{ kHz}$) ve yüksek enerjili uygulama ($10\text{-}1000 \text{ W/cm}^2$; $20\text{-}100 \text{ kHz}$) olarak ikiye ayrılmaktadır (Ergün vd. 2013). Ultrasesin, termal ve mekanik olmak üzere iki etkisi vardır. Termal etkisi ultrasonik dalgaların etkisi ile meydana gelen ısının, materyal tarafından absorbe edilmesiyle ortaya çıkar. Mekanik etkisi ise, örneğe uygulanan akustik titreşimlerin içinden geçtiği sıvıda kavitasyon meydana getirmesi ve bu yolla partiküllerin örnekten kopması esasına dayanır (Altemimi vd. 2015). Kavitasyonun sebebi, sıvıda çözünen gazların oluşturduğu kabarcıkların büyümesi ve dağılmasıdır (Pingret vd. 2013).

Ultrasonik kavitasyon, hücre duvarlarını mekanik olarak kırabilen ve hücre duvarından yüksek difüzyon hızlarına izin veren kesme kuvvetleri oluşturur (Feng vd. 2015). Hücre duvarının parçalanmasıyla, hücre içindeki bileşikler, hücre dışına kolayca

çıkabilmektedir. Kaviteasyon kabarcığının oluşumu, ultrason frekansı ve yoğunluğu, sonikasyon süresi, çözücünün yüzey gerilimi, viskozitesi ve içindeki gaz veya parçacık maddelerinin mevcudiyeti gibi fiziksel özelliklerden etkilenmektedir (Cheok vd. 2013).

Ses dalgalarının, katı ve çözücü arasında sağladığı etkin temas sayesinde ultrases dalgaları ekstraksiyon için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Ses dalgaları katı örneklerde ekstraksiyonu, parçalanma ve homojen karışmayı desteklerken, sıvı örneklerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu, homojenizasyonu veya emülsiyon haline getirmeyi desteklemek için kullanılır. Sonikasyon, hidrasyon ve şişme sürecini aynı anda artırır ve çözülebilir bileşiklerin çözücüye kütle transferini kolaylaştırır (Raviyan vd. 2005, Chen vd. 2007, Oancea vd. 2013, Chen vd. 2015).



Şekil 2.5 Ultrases uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi

a. Ultrasonik prob, b. Ultrasonik banyo

Gıdalara ultrases uygulaması iki farklı cihaz ile gerçekleştirilmektedir. En çok kullanılanı ultrasonik banyolardır (Büyüktüncel 2012). Aynı amaçla kullanılan ultrasonik proplar, ultrasonik homojenleştirici görevi görür ve solüsyonda doğrudan kaviteasyon sağlama avantajı bulunmaktadır (Priego-Capote ve Luque de Castro 2004). Ultrases uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi şekil 2.5'te verilmiştir.

Ultras ses destekli ekstraksiyonun, ekipman maliyetinin düşük olması, prosesin kolay olması, ekstraksiyon süresini kısaltması, az çözücü gereksinimi, yüksek ekstraksiyon verimi sağlaması gibi pek çok avantajı bulunmaktadır. (Chen vd. 2007, Oancea vd. 2013, Chen vd. 2015, Feng vd. 2015). Fenoliklerin, antioksidanların ve antosiyaninlerin ekstraksiyonunda, yüksek sıcaklığa ve uzun süreye ihtiyaç duyulan diğer ekstraksiyon türlerine göre daha etkili olabileceği bildirilmiştir (Chen vd. 2015). Ultras ses destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda geleneksel yöntemle kıyasla flavonoidler ve alkaloidlerin de ekstrakte edilebildiği bulunmuştur (D'Alessandro vd. 2014, Altemimi vd. 2015). Ayrıca, ultras ses destekli ekstraksiyonun hidrodestilasyon ile ekstrakte edilmeyen düşük molekül ağırlığına sahip bazı uçucu bileşiklerin de ekstraksiyonunu sağladığına dair veriler bulunmaktadır (Jerković vd. 2007). Ultras ses destekli ekstraksiyonun direkt kullanımının avantajları yanında vakum damıtma gibi diğer ekstraksiyon türleri ile kombine edilmesinin de ekstraksiyon etkinliğini arttırabileceği belirtilmiştir (Da Porto ve Decorti 2009). Ancak, ultrasonik dalgaların gücü ve sıklığı gibi bazı sonikasyon faktörlerinin, olumsuz etkileri olabileceği de belirtilmiştir. Bu nedenle, maksimum ekstraksiyon verimi elde edebilmek için sonikasyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve sıvı-katı oranı gibi parametrelerin doğru olarak belirlenmesi gerekmektedir (González-Centeno vd. 2014). Ayrıca, ultrasonik banyoların kullanıldığı uygulamalarda numunenin ultrasonik banyodaki konumunun da ekstraksiyon verimi için önemli olduğu belirtilmiştir (Kulkarni ve Rathod 2014, Rao, Priyanka R ve Rathod 2015).

Ultras ses destekli ekstraksiyon hem küçük hem de büyük ölçekte kullanılabilen çok yönlü bir tekniktir (D'Alessandro vd. 2014). Tek seferde yaklaşık 200 kg kuru bitki materyali işleyebilen 1000 L kapasiteli ultrason ekstraksiyon reaktörleri bulunmaktadır. Ultrasonik ekstraksiyonun endüstriyel uygulamalar için de kullanılabilceği bildirilmektedir (Virotd vd. 2010).

2.4.2.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

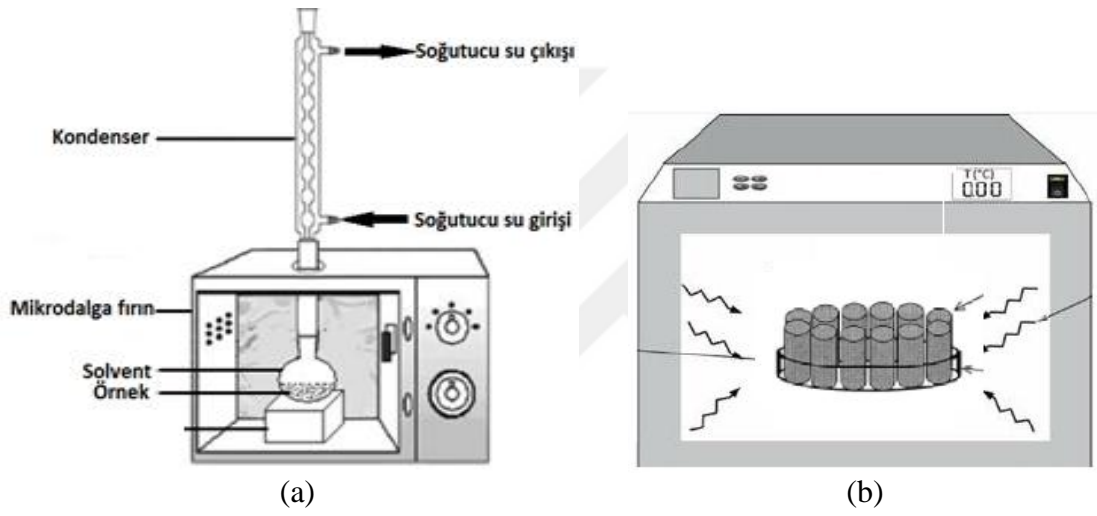
Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumunda, kızılötesi ışınlar ile radyo frekansları arasında 300 MHz-300 GHz frekans aralığında uzanmaktadır ve dalga boyu 1-100 cm

aralığındadır. Endüstriyel ya da bilimsel amaçla dört farklı frekans (915±25, 2450±13, 5800±75 ve 22125±125 MHz) bulunmakla birlikte en yaygın olarak kullanılanlar 915±25 ve 2450±13 MHz frekanslarıdır (Lebovka vd. 2016).

Mikrodalgalar, iyonik iletim ve/veya dipolar parçaların rotasyonu ile moleküler harekete sebep olurlar. İyonik iletim, bir manyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik göçüdür. Dipol rotasyon ise uygulanan manyetik alanla dipollerin yeniden düzenlenmesi anlamına gelir. Bu iki etki mikrodalga enerji ile ısıtmanın temelini oluşturur. Çoğu uygulamada bu iki mekanizma eş zamanlı oluşur (Büyüktuncel 2012). Mikrodalga destekli ekstraksiyonda, mikrodalga ışıması çözücü ve örneği ısıtmak için kullanılır. Klasik ısı iletimi yöntemlerinin aksine mikrodalga, örneğin tamamının aynı anda hacimsel olarak ısınmasını sağlar. Mikrodalga etkisi ile bitki hücresi ısındığında, içinde oluşan nem, bitki hücresinin şişmesine yol açarak hücre duvarı üzerinde büyük bir basınç oluşturur. Basınç, hücre duvarını içeriden dışarıya doğru iter ve parçalar. Bitki matrisinin, önemli miktarda su içermesi mikrodalga enerjisini güçlü bir şekilde absorbe edebilmesini sağlar ve hücre içerisinde oluşan aşırı ısınma, hücre bozulmalarına yol açar ve ekstraksiyon işlemini kolaylaştırır. Ayrıca, çözülmüş iyonların göçü, matris içine çözücü geçişini artırarak ekstraksiyon verimini artırır (Mandal vd. 2007, Garofulić 2013). Eğer bitki matrisi mikrodalga altında daha yüksek ısıtma verimine sahip çözücülerle muamele edilirse bu etki daha da yoğunlaşabilir (Mandal vd. 2007). Çözücünün mikrodalga enerjisini absorbe etme yeteneği, dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve dielektrik sabitine (ϵ') bağlı olarak değişmektedir. Bu iki faktörün oranı ($\tan \delta$) elektromanyetik alanda materyale sızan mikrodalga enerjisinin ısı olarak tüketilme miktarını ifade etmektedir (Chen vd. 2008, Konak vd. 2009). Dielektrik sabiti (ϵ') oluşan enerjinin ne kadarını depolayabileceğini, dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ise çözücünün oluşan enerjinin ne kadarını absorbe edip ısıya dönüştürebileceğini göstermektedir. Bu nedenle ekstraksiyon verimi için uygun çözücü seçimi oldukça önem taşır. Seçilen çözücüde, mikrodalga ışımasını absorblaması, çözücünün matrisle etkileşimi ve hedef bileşiğin çözücüdeki çözünürlüğü göz önüne alınmalıdır. Dipol momenti büyük olan çözücü, mikrodalga ışıması altında daha hızlı ısınır. Bu nedenle hekzan, toluen gibi nonpolar çözücülerin su, metanol, aseton gibi yüksek dipol momente sahip polar çözücülerle birlikte kullanılması önerilmektedir (Büyüktuncel 2012). Etanolün yüksek

yayımla faktörü, mikrodalga enerjisini daha iyi emebileceği ve enerjiyi ısıya diğer çözücülerden daha iyi dönüştürebileceği anlamına gelmektedir.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon iki farklı teknikle uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki, kapalı kap uygulamalarıdır ve sıcaklık ve basınç kontrol altındadır, diğeri ise açık kap uygulamasıdır ve sistem atmosferik basınç altındadır (Büyüktüncel 2012, Gupta vd. 2012). En basit hali ile mikrodalga destekli ekstraksiyon için cihaz gösterimleri şekil 2.6'da verilmiştir (Yao vd. 2012).



Şekil 2.6 Mikrodalga ekstraksiyon düzeneği şematik gösterimi (Büyüktüncel 2012)

a. Açık sistem, b. Kapalı sistem

Kapalı kap uygulamaları daha çok uçucu bileşik ekstraksiyonlarında uygulanmaktadır. Kapalı kap uygulamaları ile karşılaştırıldığında açık kap uygulamaları daha güvenlidir ve daha fazla örnek ekstrakte etmeye olanak sağlamaktadır (Kaufmann ve Christen 2002).

Her iki sistemin de kendi özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kapalı kap sistemlerinin bazı avantajları aşağıda belirtilmiştir.

- Açık kap sistemlerinden daha yüksek sıcaklıklara ulaşabilirler, çünkü kap içindeki artan basınç, kullanılan çözücülerin kaynama noktasını yükseltir. Daha yüksek sıcaklıklar mikrodalga işlemi için gereken süreyi azaltır.

- b. Mikrodalga ışıması sırasında uçucu maddelerin kaybolması neredeyse tamamen önlenir.
- c. Çözücü gereksinimi daha düşüktür ve ekstraksiyonda kuvvetli asitlerin çözücü olarak kullanımına imkan verir. Zararlı dumanların yayılması önlenir.

Bu avantajlarının yanında kap içerisinde oluşan yüksek basıncın patlama riski oluşturması, tek seferde ekstrakte edilebilecek örnek miktarının sınırlı olması, uçucu bileşiklerin kaybını önlemek için kullanılan kapların, açılmadan önce çok iyi soğutulması gerekliliği gibi dezavantajları vardır.

Açık kap mikrodalga uygulamalarında atmosferik basıncın kullanılması, aşağıda belirtildiği gibi kapalı kaplara kıyasla önemli avantajlar sağlar.

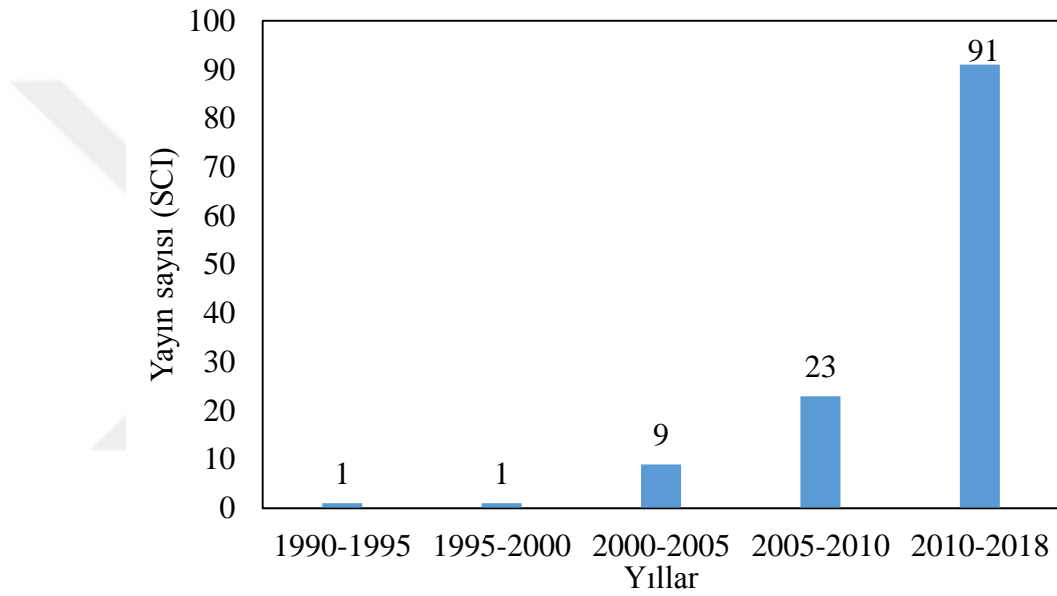
- a. Atmosferik basınç sayesinde daha güvenlidir.
- b. Uygulama sırasında herhangi bir zamanda çözücü eklemeye imkan tanır.
- c. Fazla miktarda numuneyi işleme imkanı vardır
- d. Ekipman maliyeti kapalı kap sistemlere göre daha düşüktür.
- e. Kapalı kap sistemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda kullandığı için ısıya duyarlı bileşiklerin ekstraksiyonu için daha uygundur.

Açık sistemlerin çoğu birçok numuneyi aynı anda işleyemez ve kapalı kap sistemlerine göre hassasiyeti biraz daha düşüktür.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon sistemi hızlı ısı üretimi sayesinde daha kısa sürede ve daha iyi kalitede ekstrakt elde edilmesine olanak sağlar (Dahmoune vd. 2015, Setyaningsih vd. 2015). Ayrıca, çözücü tüketimini azalttığı, ekstraksiyon ve enerji verimini ise arttırdığı bildirilmiştir (Švarc-Gajić vd. 2013). Yöntemin etkinliği ekstraksiyon süresine, sıcaklığa, sıvı- katı oranına, kullanılan çözücünün türüne ve konsantrasyonuna göre değişebilir (Setyaningsih vd. 2015).

2.5 Konu ile İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar

Siyah havuç, yüksek antosiyanin içeriği ile son yıllarda çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Web of science veri tabanına göre 1989 yılına kadar siyah havuç ile ilgili herhangi bir bilimsel makaleye rastlanmamıştır. 1990 ile 2018 yılı arasında yapılan çalışma sayısına ilişkin bilgiler şekil 2.7’de verilmiştir. 2005 yılı sonrasında yapılan çalışmalarda siyah havuca ilgi artmaya başlamış ve yapılan çalışmalar son 8 yılda ciddi bir artış göstermiştir.



Şekil 2.7 1990 yılı itibarıyla Web of Science veri tabanında kayıtlı siyah havuçla ilişkili yayınlar

Öte yandan son yıllarda mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu kullanılarak yapılan çalışmalarda nar kabuğu (Çam ve Hışıl 2010), yabanmersini (Corrales vd. 2008, Casazza vd. 2010), üzüm posası (Vergara-Salinas vd. 2015), kırmızı soğan (Petersson vd. 2010), kiraz (Grigoras vd. 2012), vişne (Garofulić 2013), ahududu (Chen vd. 2007), mor tatlı patates (Truong vd. 2012) gibi farklı meyve ve sebzelerden antosiyanin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu bölümde yapılan bazı çalışmalar incelenmiştir.

2.5.1 Antosiyaninler ve siyah havuç ile ilgili yapılan alışmalar

Malien-Aubert vd. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada şekerli ve şekersiz içecek modellerinde, u farklı pH değerinde (3, 4 ve 5), ışık ve sıcaklık koşulları değiştirilerek antosiyaninlerin renk stabilitesi araştırılmıştır. Çalışmada antosiyanin kaynağı olarak siyah havuç, kırmızı turp, kırmızı lahana, mürver, siyah frenk użümü, kuř kirazı, użüm posası kullanılmıştır. Belirtilen pH değerlerinde, renk stabilitesinin genel olarak antosiyanin yapılarına ve renksiz fenolik bileşiklere bağlı olduğu belirtilmiştir.

Giusti ve Wrolstad (2003) tarafından yapılan bir çalıřmada pH deęeri 4.2-4.5 olan yoęurt ve ekři krema gibi süt użunlerinde, kırmızı turp, kırmızı lahana, siyah havuç ve siyah użüm gibi asillenmiř antosiyanin içeren ekstraktların, boya maddesi olarak kullanılabilme olasılıęı incelenmiř ve kırmızı turp ve siyah havuç ekstraktlarının (5 mg monomerik antosiyanin/100 g użnek) süt użunlerinde arzu edilen kırmızı renk tonunu saęladıęı tespit edilmiřtir (Giusti ve Wrolstad 2003). Siyah havuç ve turp ekstraktları ile renklendirilmiř süt użunlerinin renk yoęunluęu karřılařtırılmıř, renk ułumlerinin ve gorsel użelliklerin siyah havuçla renklendirilmiř użneklerde daha yuķsek olduęu tespit edilmiřtir. Süt użunlerinin raf użmrünün soęuk depolama řartlarında birkaç hafta olabileceęi göz użnune alındıęı, bu sürenin pigment stabilitesini destekleyebileceęi ve siyah havuç ekstraktlarının boya maddesi olarak süt użunleri için bir alternatif haline getirebileceęi belirtilmiřtir (Giusti ve Wrolstad 2003).

Yapılan bir çalışmada siyah havuçtan hücre süspansiyon kültürü ile izole edilen altı ana bileşik, NMR spektroskopisi ile siyanidin glikozitleri olarak tanımlanmıştır. Bunlardan dördünün p-kumarik, ferulik, p-hidroksibenzoik ve sinapik asitlerle asile edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca baskın antosiyaninlerin siyanidin türevi olduğu, asilsiz ve asilli grupları içerdiği bildirilmektedir. Siyah havuçta bulunan asillenmiş bileşiklerin oranının % 55 ila % 99 arasında değiştiği çoğu durumda % 80'i aştığı ve bu nedenle siyah havuçların, asillenmiş antosiyaninlerin zengin bir kaynağı olduğu belirtilmiştir (Kammerer vd. 2004).

Kırca (2004) tarafından yapılan çalışmada pH 2.5–4.0 aralığında siyah havuç antosiyaninlerinin stabilitesinde önemli bir farklılık bulunmadığı, sıcaklık ve pH değişikliklerine karşı oldukça stabil olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında, bu çalışmada siyah havuç konsantresinin çilek marmelatının renklendirilmesinde başarı ile kullanıldığı belirtilmiştir (Kırca 2004). Benzer şekilde yoğurtların renklendirilmesinde mikroenkapsüle edilmiş siyah havuç antosiyaninleri kullanılmış ve 100 g yoğurda 3.5 mg monomerik antosiyaninin ilavesi ile arzu edilen pembemsi mor renk elde edilmiştir (Uyan 2004).

Siyah havuç antosiyaninlerinin tanımlandığı başka bir çalışmada, siyah havucun siyanidin türevi beş baskın antosiyanine (siyanidin 3-ksilozilglukozilgalaktozit, siyanidin 3-ksilozilgalaktozit ve siyanidin 3-ksilozilglukozilgalaktozit'in sinapik, ferulik ve kumarik asit türevleri) sahip olduğu tespit edilmiştir. Siyah havuçlarda bulunan antosiyaninlerin, (Purple Haze ve Antonina çeşitleri için) toplam fenolik içeriğinin % 25 ve % 50'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu iki çeşide ait ekstraktların, FRAP yöntemi ile belirlenen toplam radikal indirgeme kapasiteleri sırasıyla 86.4±8.0 ve 182.0±27 µM TE/100 g taze ağırlık, DPPH yöntemi ile belirlenen radikal süpürücü aktiviteleri ise 17.6±9.0 ve 240.0±54.0 µM TE/100 g taze ağırlık olarak bulunmuştur (Sadilova vd. 2006).

Sadilova vd. (2006) siyah havuç konsantresinde, antosiyanin stabilitesini incelemeyi amaçladıkları çalışmalarında, 95 °C'de 1 ila 7 saat boyunca ısıtma ile oluşan bozunma ürünlerini tespit etmiştir. Siyah havuç pigmentinin yarı ömrü, mürver meyvesinden iki kat yüksek bulunmuştur. L (lightness) değerinde meydana gelen artış, siyah havuçta diğerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Antosiyanin miktarında meydana gelen en düşük azalma, siyah havuçta gözlenmiştir. Isıtma süresinin artmasıyla, renk saflığında meydana gelen azalmadan dolayı kroma değeri azalmıştır. Bu nedenle, pigment bozunumunun kroma ölçümü ile kolaylıkla değerlendirilebileceği vurgulanmıştır.

Özen (2008) tarafından yapılan bir çalışmada lokum, siyah havuç suyu konsantresi ile renklendirilmiş ve farklı depolama sıcaklıklarında (12, 20 ve 30 °C) antosiyaninlerin depolanma stabilitesi araştırılmıştır. Siyah havuç konsantresinin çeşitli ürünlerde doğal

gıda boyası olarak kullanımının mümkün olduğu, 20 °C’de depolanan örneklerde antosiyaninlerin degradasyon hızlarının sıcaklık sebebiyle arttığı, 12 °C’de depolanan örneklerde ise lokumun içerdiği nişastanın retrogradasyonu sonucu, ürünün nem miktarının ve su aktivitesinin arttığı ve bu durumun antosiyanin degradasyonuna sebep olduğu bulunmuştur. 1 kg geleneksel Türk lokumunun renklendirilmesinde 6.6 g siyah havuç konsantresinin yeterli olduğu ifade edilmiştir (Özen 2008, Özen vd. 2011).

Başka bir çalışmada, durultma ve pastörizasyon işlemlerinin siyah havuç suyunun toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesine etkisi incelenmiştir. Enzim uygulaması sonucu hücre duvarlarından fenolik bileşiklerin ve antosiyaninlerin serbest kalması nedeniyle, depektinize edilmiş siyah havuç suyunun fenolik içeriğinde % 12, antosiyanin içeriğinde % 7 ve antioksidan aktivitesinde ise % 10 düzeyinde bir artış belirlenmiştir. Çalışmada, depektinizasyon amacıyla siyah havuç ham suyuna ilave edilen enzimler, pektini parçalayarak siyah havuç sularında briks ve titrasyon asitliğinin artmasına neden olmuştur. Pastörizasyon işleminin, siyah havuç sularının bulanmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni ise, sıcaklıkla hücre duvarının parçalanması sonucunda bulanıklık yapan unsurların hücre dışına çıkması ile açıklanmıştır (Özkan 2009).

Elma sularının renklendirilmesinde, siyah havuçtan elde edilen antosiyaninlerden yararlanılmış ve örneklerin toplam fenolik madde içeriklerinde ve antiradikal kapasiteleri ile antioksidan aktivitelerinde artış gözlenmiştir. Siyah havuç antosiyaninlerinin renklendirme amacıyla kullanımında, rengin geliştirilmesi sağlanmakla birlikte gıdalara fonksiyonel özellikler kazandırmak da mümkün olmaktadır (Ekici 2011).

Farklı bir çalışmada (Khandare vd. 2011), siyah havuç ekstraktının, asidik pH değerlerinde parlak çilek kırmızısı tonu sağladığı ve meyve suları, meyve nektarları, meşrubatlar, reçeller, jöleler ve şekerlemelerin renklendirilmesi için iyi bir seçim olduğu rapor edilmiştir. Yüksek antioksidan aktiviteleri sayesinde, siyah havuç suyu ile renklendirilmiş gıdaların bazı hastalıklara karşı koruyucu rol oynayabileceği bildirilmiştir.

Dört farklı siyah havuç kültürünün toplam fenolik, monomerik antosiyanin miktarı ve antosiyanin kompozisyonlarının araştırıldığı bir çalışmada, toplam fenolik bileşik miktarı 17.9 ile 97.9 mg GAE/100 g TA arasında değişmiştir. Bu değerler, sarı havuç türlerinden oldukça yüksek (7.7 mg/100g TA) bulunmuştur. Kantitatif HPLC-DAD yöntemi ile belirlenen toplam antosiyanin içeriği ise dört havuç çeşidi için 1.5-17.7 mg/100g TA arasında ölçülmüş ve farklı varyeteler arasında kayda değer farklılık tespit edilmiştir (Montilla vd. 2011).

Enzim destekli işlemenin, siyah havuç suyunun toplam fenolik bileşik, antosiyanin, verim ve renk özelliklerinin geri kazanımı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada; üretimde % 0.2 pektinaz uygulamasının toplam fenolik bileşik, flavanoid ve antosiyanin içeriğini sırasıyla % 27, % 46, % 99 arttırdığı tespit edilmiştir. Toplam fenoliklere kıyasla antosiyanin içeriğinde meydana gelen artış daha fazla olmuştur. Aynı çalışmada enzim uygulamasının antioksidan aktiviteyi de geliştirebileceği tespit edilmiş, presleme ile elde edilen siyah havuç suyunun in vitro toplam antioksidan aktivitesi, CUPRAC ve FRAP analizinde sırasıyla, 48 ve 23 mol TE/mL bulunurken, enzim destekli işlemlerle 62.0 ve 30.0 mol TE/mL bulunmuştur. Bu sonuçlar, preslemeden önce enzim uygulamasının, siyah havuç suyu verimini, toplam fenoller, antosiyaninleri ve toplam antioksidan aktiviteyi artırarak kaliteyi önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Renk üzerine yapılan değerlendirmelerde ise artan pektinaz dozları ile L* değerlerinde belirgin bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Azalan L* değeri, enzim destekli işleme ile artan antosiyanin içeriğinin bir sonucu olarak elde edilen yoğun renklenmeye bağlanmıştır. Kırmızı renk yoğunluğunun artması ile a* değeri artmış, b* değerleri kademeli bir düşüş göstermiştir (Khandare vd. 2011).

Assous vd. (2014), farklı sıcaklıklarda 30 dakika (pH 2.0'da) tutulan siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonunu incelemiştir. Siyah havuç antosiyaninlerinde, 40-70 °C arasında degradasyon gözlenmezken, sıcaklığın 80 °C, 90 °C ve 100 °C çıkarılması ile sırasıyla % 3.0, % 5.0 ve % 8.0 degradasyon gözlenmiştir. Aynı çalışmada pH değerinin 1'den 3'e artırılması antosiyaninlerin % 3 degradasyonuna sebep olurken, pH 5, 6 ve 7 değerlerinde bozunma sırasıyla % 19, % 34 ve % 46'ya ulaşmıştır. Bu çalışmada, siyah havuçtan izole edilen antosiyaninlerin ayçiçeği yağında

antioksidan olarak kullanım olanağı da araştırılmıştır. Sentetik antioksidan BHT ve siyah havuç ekstraktı eklenen ayçiçek yağı örnekleri, 7 gün boyunca 60 °C'de bekletilmiş ve örneklerdeki peroksit miktarı ile oksidasyon seviyesi izlenmiştir. 200, 500 ve 1000 ppm düzeyinde siyah havuç antosiyaninleri ile işlenen ayçiçek yağının peroksit değerleri sırasıyla 12.30, 9.60 ve 7.90 meq/kg iken, BHT ile işlenen ayçiçek yağlarında 8.38 meq/kg bulunmuştur. Ayrıca, siyah havuç ekstraktı kullanımının ayçiçek yağındaki ransidite gelişimini BHT'den daha iyi kontrol altında tuttuğu bulunmuştur (Assous vd. 2014).

2.5.2 Yenilikçi ekstraksiyon teknikleri ile ilgili çalışmalar

2.5.2.1 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu

Alonso-Salces vd. (2001) elma kabuğundan basınçlı su ekstraksiyonu ile polifenollerini ekstrakte etmiş ve en uygun koşulların 40 °C, 1000 psi ve 5 dakika statik ekstraksiyon süresi olduğunu bulmuştur. Bu çalışmada elma kabuğunun ve pulpunun fenolik kompozisyonu belirlenmiş ve baskın fenolik bileşiğin kabukta ve pulpta sırasıyla, prosiyanidin B2 (1190 µg/g KM) ve klorojenik asit (540 µg/g KM) olduğu tespit edilmiştir (Alonso-Salces vd. 2001).

Gizir ve Türker (2008) tarafından yapılan çalışmada, siyah havuçta bulunan antosiyaninler, sülfürik (% 0.01), sitrik (0.1M) ve laktik asit (0.2M) eklenmiş basınçlı su ile ekstrakte edilmiştir. İşlem sıcaklığı 100 °C'nin üzerine çıktığında, antosiyanin degradasyonunun anlamlı hale geldiği ve basıncın 100 bar'a yükseltilmesinin verimi etkilemediği bulunmuştur. Bu nedenle, 50 bar basınç altında 50, 75 ve 100 °C sıcaklıklarda, siyah havuçtan antosiyaninler ekstrakte edilmiştir. Laktik asit ile asitlendirilen su, sülfürik ve sitrik asitlerle asitlendirilen suya kıyasla 100 °C'de daha yüksek ekstraksiyon verimi sağlamıştır. Siyah havucun ekstraksiyonunda sülfirik asit kullanımının polimerizasyona ve esmerleşmeye neden olduğu, bu nedenle yüksek sıcaklıklarda yüksek verimli antosiyanin ekstraksiyonu için organik asitlerin daha uygun olduğu bildirilmiştir.

Çam ve Hışıl (2010) tarafından yapılan çalışmada, nar kabuğundaki fenolik bileşikler basınçlı su (102.1 atm) ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonu etkileyen parametreler sıcaklık, süre, partikül boyutu olarak belirtilirken, optimum koşullar; 40 °C sıcaklık, 5 dakika ekstraksiyon süresi ve 65 µm'den küçük olmamak üzere olabildiğince küçük partikül boyutu olarak bildirilmiştir. Sonuçlar, basınçlı su ekstraksiyonunun, nar kabuklarından polifenollerin geri kazanımı için geleneksel metanol ekstraksiyonu kadar etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, toplam fenolik bileşik ekstraksiyon verimi (% 43.3), atmosferik basınç koşullarında su ekstraksiyonundan (% 16.7) yaklaşık 3 kat daha yüksek bulunmuştur.

Başka bir çalışmada, basınç ve basınç döngülerinin, öğütülmüş kahveden çözünen maddenin ekstraksiyon kinetiği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ekstraksiyon, 25.200 s süreyle 91.4 kPa ila 338.2 kPa basınç aralığında düşük sıcaklıkta (17 °C) su ile gerçekleştirilmiştir. Basınçtaki artışın, toplam çözünen maddenin öğütülmüş kahveden suya geçişini arttırdığı, kahve lipidlerinin basınç uygulaması olsa bile su ile ekstrakte edilemediği bulunmuştur (Ortiz vd. 2015).

Yabanmersini posasında yapılan bir çalışmada sabit sıcaklık, basınç ve akış hızında (40 °C, 20 MPa ve 10 ml/dk) farklı oranlarda su, asitlendirilmiş su, etanol ve aseton çözücü olarak denenmiş ve en yüksek antioksidan aktivite ve fenolik bileşik konsantrasyonu, etanol-su ve su kullanımında bulunmuştur. En yüksek antosiyanin konsantrasyonu ise % 50 asitlendirilmiş su ile (254±0.6 mg/100g) elde edilmiştir (Paes vd. 2014).

Naviglio Extraktör®, mevcut ekstraksiyon tekniklerine alternatif olarak tıbbi aromatik bitkilerin ekstraksiyonu ve esans üretimi için önerilmektedir. Yapılan çalışmalarda esansiyel yağların limon kabuğundan ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi 48 saatten iki saate düşürülmüştür (Naviglio 2003).

Seo ve Choi (2009) tarafından yapılan çalışmada farklı ekstraksiyon tekniklerinin aspir tohumu ekstraktlarının kalite özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ultrasonik ekstraksiyon, basınçlı ekstraksiyon ve reflüks ekstraksiyonu denenmiştir.

Aspir tohumu tozu (100 g), % 80 etanol ile 3 saat boyunca refluks ekstraksiyonuna, ultrasonik banyoda ultras destekli ekstraksiyona ve 5-10 bar aralığında (1, 3 ve 6 saat boyunca) basınçlı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. İncelenen üç ekstraksiyon tekniği arasında, refluks ekstraksiyonu, daha yüksek ekstrakt verimi sağlamıştır. Reflüks ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimi % 8.9 iken ultras destekli ekstraksiyonda % 5.23'e düşmüştür. Yüksek basınç ekstraksiyonunda 1, 3 ve 6 saatlik ekstrakt verimleri sırasıyla % 3.84, % 5.16 ve % 5.27 bulunmuştur. Ekstraksiyon verimi artan ekstraksiyon süresi ile artmıştır. Aspir refluks ve ultras ile elde edilen etanol ekstraktlarının fenolik bileşik seviyeleri, yüksek basınç ekstraksiyonundan daha yüksek bulunmuştur. En yüksek L (29.07-31.58) ve b değeri (7.82-10.43) ile en düşük a değeri (0.26 – 2.06) basınçlı ekstraksiyon ile elde edilen örneklerde gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada, stevia yapraklarından steviol glikozitlerin ekstraksiyonu amacıyla maserasyon ve Naviglio ekstraksiyonu karşılaştırılmıştır. 10, 30 ve 50 g stevia yaprağı 600 mL su kullanılarak, 9 bar basınçta 30, 60, 90 ve 120 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, aynı miktar materyal 70 °C'de çalkalamalı inkübatörde maserasyona tabi tutulmuştur. 1:60 posa:çözücü oranında Naviglio ekstraksiyonu için optimum ekstraksiyon süresi 120 dakika olarak belirlenmiş ve örnekteki steviol glikozit oranı % 9.66 bulunmuştur. Aynı katı çözücü oranında maserasyon için optimum süre 90 dakika ve örnekteki steviol glikozit oranı % 15.84 olarak belirlenmiştir. Maserasyonda, 30 dakikada verim % 15 bulunurken, Naviglio ekstraktörde % 7.2 bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında, maserasyon Naviglio ekstraktörden daha avantajlı görünse de katı çözücü oranının artmasıyla bu durum tersine dönmüştür. 5:60 katı:çözücü oranında Naviglio ekstraksiyon ile 120 dakikada ekstrakte edilen steviol glikozitlerin verimi (% 16.30), maserasyondan (% 14.59) daha yüksek bulunmuştur. Naviglio ekstraksiyon, steviol glikozitlerin üretilmesi için basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olarak önerilmiştir (Gallo vd. 2017).

Yapılan bir çalışmada asma filizinden antioksidan ve fitotoksik maddelerin ekstraksiyonunda konvansiyonel, mikrodalga destekli ve Naviglio ekstraksiyon denenmiştir. Bu amaçla, 200 g asma filizi 1.1 L su ile Naviglio ekstraktör kullanılarak (6.5, 8, 12 dakikalık 20 döngü ile) ekstrakte edilmiştir. Konvansiyonel ve mikrodalga

ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktların daha yüksek fenolik içeriğinden dolayı daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Toplam indirgeyici güç ve fenolik bileşik kompozisyonu üzerine etki araştırılmış, mikrodalga destekli ekstraksiyonda indirgeme gücü 5.9 g/100g kuru ekstrakt, Naviglio ekstraksiyonunda ise farklı döngülerde 1.6 ve 1.8 g/100g olarak bulunmuştur. Bu fark ekstraksiyonun etkinliğinin artmasında sıcaklığın önemli bir etken olduğunu kanıtlamaktadır. İndirgeme gücündeki bu fark ekstraktların IC₅₀ değerleri ile paralellik göstermiş ve DPPH radikal süpürücü etki mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktlarda (IC₅₀= 32 g/mL) Naviglio ekstraksiyon ile elde edilenlere göre (IC₅₀= 125–141 g/mL) 4 kat yüksek bulunmuştur. Naviglio ekstraksiyonda döngü uzadıkça antioksidan etki azalmıştır. Naviglio ekstraksiyon ve mikrodalga ekstraksiyon metotları, kullanılan sıkıştırma/dekompresyon döngüleri veya ekstraksiyon sürelerinden bağımsız olarak çok benzer kompozisyonda indirgeyici bileşikler elde edilmesini sağlamıştır (Sánchez-Gómez vd. 2017).

Cerulli vd. (2018) yabani fındık yaprağından infüzyon, maserasyon ve Naviglio ekstraksiyon ile fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. İnfüzyon ekstraksiyonu, 3 farklı katı:çözücü oranında (1:100, 5:100, 10:100), kaynamış distile su ile 2 saat uygulanmıştır. Maserasyon için örnekler, 3 farklı katı:çözücü oranında (1:10, 1:20, 1:30) etanol-su (% 50, % 70 ve % 80) kullanılarak farklı sürelerde (2, 4, 8, 10 saat) ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Naviglio ekstraksiyonu ise 20 dakikalık döngülerle 6.5 dakika (statik fazda 5 dakika ve dinamik fazda 1.5 dakika), 8 dakika (statik fazda 5 dakika ve dinamik fazda 3 dakika) ve 12 dakikada (statik fazda 9 dakika ve dinamik fazda 3 dakika) gerçekleştirilmiştir. Maserasyonda en yüksek toplam fenolik bileşik ekstraksiyonu (608.10 mg GAE/g ekstrakt) 10 saatte, 1:30 katı:çözücü oranı ile elde edilmiştir. İnfüzyon ekstraksiyonunda en yüksek fenolik bileşik miktarının (170.57 mg GAE/g ekstrakt) 10:100 katı:çözücü oranında elde edildiği ve katı:çözücü oranındaki artışın ekstraksiyon verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Naviglio ekstraksiyonunda ise 8 dakikalık döngü süreleri en yüksek fenolik bileşik ekstraksiyonunu (471.80 mg GAE/g ekstrakt) sağlamış, daha yüksek döngü sürelerinin polifenollerin bozunmasına sebep olabileceği tespit edilmiştir. Bu çalışmada maserasyon, infüzyon ve Naviglio ekstraksiyonu için en yüksek fenolik içeriği elde

edilen koşullarda (sırasıyla; % 50 etanol-su, 1:30 katı:çözücü, 10 saat; 10:100 katı:çözücü; 8 dakikalık 20 döngü) ekstraktların antioksidan aktivitesi de (DPPH ve TEAC) araştırılmıştır. En iyi antioksidan aktivite (IC_{50} , 100.338) Naviglio ekstraksiyonunda tespit edilmiştir. En yüksek TEAC antioksidan kapasite aynı şekilde Naviglio ekstraksiyonunda bulunmuş (1.62 mg/mL) bunu sırasıyla maserasyon (1.26 mg/mL) ve infüzyon (1.15 mg/mL) izlemiştir (Cerulli vd. 2018).

Bu alanda yapılan en son çalışmada ise yulaf polifenollerini basınçlı ekstraksiyon ile ekstrakte edilmiştir. Çözücü olarak etanol/su ve metanol/su karışımları kullanılmış, toplam fenolik bileşik içeriği ve antioksidan kapasite (ORAC) araştırılmıştır. Ekstraksiyonda FT111 basınçlı ekstraktör kullanılmıştır. Statik sıkıştırma sırasında 8 bar basınç sabit tutulmuştur. Bir ekstraksiyon döngüsünde 5 dakika statik sıkıştırma ve 6 dakika dinamik dekompresyon uygulanmıştır. Yulaf çözücü oranı 1:7 (ağırlık/hacim) olarak sabit tutulmuştur. En yüksek toplam fenolik bileşik ve antioksidan aktivite, etanol/su karışımlarında elde edilmiştir. % 50 etanol içeren çözücü, 40 ekstraksiyon döngüsü ile birlikte en yüksek toplam fenolik bileşik elde edilmesini sağlamıştır (1.62 mg GAE/g). Metanollü karışımlarda ise en yüksek verim (1.34 mg GAE/g) % 14'lük metanollü suda ve 36 döngüde elde edilmiştir. Her iki alkol çeşidi için de alkol oranı yükseldikçe daha düşük toplam fenolik bileşik verimi elde edilmiştir. Etanol ve metanol konsantrasyonları arttıkça antioksidan aktivite de artmıştır. Ekstraksiyonu etkileyen en önemli değişken çözücü kompozisyonu iken ikinci derece önemli değişken döngü sayısı yani ekstraksiyon süresi olmuştur (Fontes-Candia vd. 2018) .

2.5.2.2 Ultrases destekli ekstraksiyon

Chen vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, ahudududan ultrases destekli ekstraksiyon ile antosiyaninler elde edilmeye çalışılmış ve optimum koşullar; 4:1 (ml/g) çözücü:katı oranı, 200 sn ekstraksiyon süresi ve 400 W ultrasonik güç olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, 34.5 mg siyanidin-3-glukozit/100g TA (toplam kırmızı pigmentlerin yaklaşık % 78.13'ü) ekstraksiyonu sağlanmıştır. Ekstraksiyondan sonra ahududu meyveleri SEM ile görüntülenmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyondan sonra meyvenin yapısının, geleneksel ekstraksiyona göre daha gözenekli ve dağınık

olduğu tespit edilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon uygulanan meyvelerde, hücre duvarının çok az parçalandığı gözlenirken, ultrases destekli ekstraksiyonda önemli miktarda parçalanma meydana geldiği belirlenmiştir. Bu durum akustik kavitasyonun, meyvenin fiziksel yapısını değiştirerek istenen bileşiklerin çözücüye geçmesini sağladığını göstermektedir. Ayrıca, HPLC-MS ile antosiyanin kompozisyonu da belirlenmiş ve ultrases destekli ekstraksiyon ile geleneksel ekstraksiyon arasındaki antosiyanin kompozisyonunda oldukça az bir fark olduğu, ultrases destekli ekstraksiyonun verimi arttırmasına rağmen ekstraktların antosiyanin profilini değiştirmedeği bildirilmiştir (Chen vd. 2007).

Üzüm posasının ve elmanın ekstraksiyonunda ultrases desteğinin, kontrole kıyasla fenolik madde miktarını sırasıyla % 11-35 ve % 6 arttırdığı belirtilmiştir (Vilkhu vd. 2008). Benzer şekilde, portakal (*Citrus sinensis* L.) kabuğunun ultrases destekli ekstraksiyonunda, toplam fenolik bileşik verimi % 10.9 bulunurken klasik ekstraksiyonda verim % 8.6 bulunmuştur (Khan vd. 2010).

Liçi meyvesinin kabuğundan siyanidin-3-rutinozit'in ultrases ile ekstraksiyonunda optimum koşullar 240 W güç, 34.5 dakika ve % 54.1 etanol konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında liçi kabuğundan 0.51 ± 0.02 mg/g siyanidin-3-rutinozit ekstrakte edilmiştir (Rao vd. 2010).

Yapılan bir çalışmada siyah havuç, kırmızı lahana ve öküzgözü üzüm çeşidinin kabuklarından, farklı ekstraksiyon yöntemleri (klasik ekstraksiyon, PEF ve ultrason teknikleri) ile elde edilen ekstraktların, toplam fenolik madde miktarı, toplam antosiyanin miktarı, antioksidan aktivite ve antiradikal kapasiteleri gibi bazı özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Siyah havucun ultrases destekli ekstraksiyonunda çözücü olarak su kullanıldığında ekstraksiyon verimi % 8.67 bulunurken, klasik ekstraksiyonda % 8.02 bulunmuştur. Ultrases destekli ekstraksiyonda asitlendirilmiş etanollü su (AES) kullanımında verim % 9.25'e yükselmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonda elde edilen toplam fenolik ve antosiyanin miktarları sırasıyla, 25.99 mg GAE/g kuru ekstrakt, 1.68 mg siyanidin-3-glukozit/g kuru ekstrakt olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, geleneksel ekstraksiyon sonuçlarına göre sırasıyla % 16 ve % 18 fazladır. AES ile ekstrakte edilen

örneklerin toplam fenolik bileşik ve antosiyanin miktarı da sırasıyla 35.44 mg GAE/g kuru ekstrakt ve 4.62 mg siyanidin-3-glukozit/g kuru ekstrakt olarak bulunmuştur. Ayrıca, genel olarak AES ekstraktlarının su ekstraktlarından daha yüksek antiradikal aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (sırasıyla 150.35; 142.13 IC₅₀ µg/mL) (Ekici 2011).

Antosiyaninlerin ve fenoliklerin, Mangosteen kabuğundan ultrasonik prob desteği ile ekstraksiyonu optimize edilmiştir. En yüksek toplam antosiyanin geri kazanımının (2.92 mg siyanidin-3-glukozit/g), % 15 ultrases genliğinde 15 dakika boyunca metanollü su kullanılarak elde edilen ekstraktlarda olduğu tespit edilmiştir. Toplam fenolik bileşikler için ise optimum koşul değişmiş, 25 dakika sonikasyon süresi ve % 80 genlik ile etanol kullanılarak, 245.78 mg GAE/g toplam fenolik bileşik elde edilmiştir. Elde edilen bu antosiyanin ve fenolik bileşik verimleri, ultrases kullanılmayan denemelerden sırasıyla % 45.6 ve % 8.8 daha yüksek bulunmuştur (Cheok vd. 2013).

Böğürtlenden antosiyanin ekstraksiyonu için ultrases destekli etanol ekstraksiyonu yöntemi kullanılmış, sıcaklığın ve sonikasyon süresinin, ekstraksiyon verimi, bileşimi ve antioksidan aktivitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Ivanovic vd. 2014). Sonikasyon süresi ve sıcaklığının artması, ekstraksiyon verimini ve toplam antosiyanin içeriğini olumlu yönde etkilediği bildirilmiştir. 25 °C ile 40 °C arasındaki sıcaklık artışı, aynı sürede (15 dk) ekstraksiyon veriminde % 20'ye varan oranda artış sağlamıştır. En yüksek ekstraksiyon verimi ve toplam antosiyanin içeriğine (% 6.34), 40 °C'de 30 dakikalık sonikasyon ile ulaşılmıştır. Sonikasyon süresinin ve sıcaklığının artması, ekstraktların serbest DPPH radikaline karşı süpürme aktivitesi üzerinde de pozitif bir etkiye sahip olmuştur. Bu çalışmada, DPPH süpürme aktivitesi ile siyanidin içeriği arasında anlamlı doğrusal bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Asitlendirilmiş etanol ile oda sıcaklığında ve 40 °C'de ekstraksiyonun yüksek verimli (% 5.3-6.3) ve hızlı (15-30 dakika) olduğu ve 40 °C'de 30 dakika sonunda elde edilen ekstraktlarda antosiyaninlerin bozulmadığı belirtilmiştir.

Siyah aronya ile yapılan bir çalışmada ekstraksiyon süresi (0–240 dakika), sıcaklık (20–70 °C), çözücü kompozisyonu (% 0–50 etanollü su) ve ultrases gücü (0–100 W)'nün

antosiyeninler, polifenoller ve antioksidan kapasite üzerindeki etkisi incelenmiştir. % 50 etanol kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimi, su ile elde edilenlerden yaklaşık 3 kat daha yüksek bulunmuştur. Ekstraksiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada 70 °C sıcaklıkta elde edilen kinetik eğrilerin eğilimleri, 20 °C'de elde edilenlerden farklı bulunmuştur. Çözücüye antosiyenin geçişinin, ekstraksiyonun ilk 15-20 dakikasında hızlı bir şekilde arttığı, ancak sonrasında azaldığı tespit edilmiştir. İncelenen tüm koşullarda, ekstraksiyon veriminin zamanla azaldığı ve polifenol veriminin dengeye ulaştığı tespit edilmiştir (D'Alessandro vd. 2014).

Şarap posasından antosiyenin ve fenoliklerin ultrases desteğiyle (40kHz) ekstraksiyonunun araştırıldığı bir çalışmada, ekstraksiyon süresi (5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dakika), ekstraksiyon sıcaklığı (20, 30, 40, 50 ve 60 °C), çözücü-katı oranı (50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 10:1 ve 8:1, mL/g) ve çözücü kompozisyonunun (% 10, % 30, % 50, % 70 ve % 90 etanollü su) verime etkisi değerlendirilmiştir. 15 dakika ekstraksiyon süresi, 40 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 40:1 çözücü katı oranı ve % 50 etanollü suyun kullanıldığı koşul optimum çalışma şartları olarak önerilmiştir. Bu şartlarda, toplam fenolik ve toplam antosiyenin miktarı sırasıyla 58.76 ve 6.69 mg/g kuru posa bulunmuştur. Ultrases desteği ile konvansiyonel ekstraksiyona kıyasla daha yüksek ekstraksiyon verimi sağlandığı belirtilmiştir. Maserasyon ile elde edilen toplam fenolik bileşik ve toplam antosiyenin miktarı ultrases desteği ile elde edilenden sırasıyla % 19.8 ve 20.5 daha az bulunmuştur. 10 dakikalık sonikasyon sonucunda toplam fenolik bileşiklerin ve antosiyeninlerin % 90'ının ekstrakte edilebildiği bildirilmiştir. Sonrasında artış yavaşlarsa bile 60 dakikalık ekstraksiyon sonucundaki verim 10 dakikadan yüksek bulunmuştur. Bu durum partiküllerin yapısının, ultrasonik kavitasyon ile zamanla bozulması ve fenolik bileşiklerin çözücü içerisine difüzyon işleminin hızlanması ile açıklanmıştır. Ancak 60 dakikadan uzun sürelerin, ekstrakte edilen bileşiklerin yapısında değişikliğe sebep olabileceği vurgulanmıştır. Sıcaklığın olumlu etkisi bildirilmesine rağmen, çok yüksek sıcaklıkların degradasyon haricinde yüksek enerji girdisine sebep olabileceği düşünüldüğünden 40-60 °C arası sıcaklıkların optimum olduğu belirtilmiştir (Tao vd. 2014).

Chen vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, çözücü (HCl, etanol) konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin, şeker pancarı melasından toplam fenolik bileşiklerin ve antosiyaninlerin ultrases desteği ile ekstraksiyonu üzerine etkileri ve optimum ekstraksiyon koşulları araştırılmıştır. Çözücü olarak asitlendirilmiş etanolün kullanıldığı çalışmada, melas 35 kHz'de 450 W'da ultrasonik uygulamaya tabi tutulmuş ve optimum koşullar 1.55-1.72 mol/L HCl konsantrasyonu, % 57-63 etanol konsantrasyonu, 41-48 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 66-73 dakika ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen ekstraktın toplam fenolik bileşik miktarı 17.36 mg GAE/100 mL, antioksidan aktivitesi 16.66 mg TE/g kuru madde, ve toplam antosiyanin miktarı 31.81 mg/100g olarak bulunmuştur. Yüksek ekstraksiyon sıcaklığında, ekstraktların toplam fenolik içeriğinde önemli artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, ekstraksiyon sıcaklığı 43 °C'ye ulaştığında eğilim tersine dönmüş ve azalma başlamıştır. Yüksek sıcaklıkların antioksidan verimini yükseltebileceği, çözünürlüğü ve difüzyonu arttırabileceği vurgulanmıştır. Asitin düşük konsantrasyonlarda, hücre duvarının parçalanmasına yardımcı olduğu ve dolayısıyla ekstraksiyon için gerekli olduğu belirtilmiştir (Chen vd. 2015) .

Tchabo vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada ise dut şırası üzerinde ultrases destekli ekstraksiyon ile enzimatik ekstraksiyon denenmiş, sonikasyon frekansının, enzim konsantrasyonunun ve maserasyon süresinin toplam fenolik bileşik, toplam flavanoid, toplam antosiyanin, L* ve esmerleşme indeksine etkisi araştırılmıştır. Maksimum verim elde edilen ekstraktta toplam fenolik bileşik miktarı 298.06 mg/100mL, toplam antosiyanin miktarı 55.14 mg/100mL, L* değeri 3.51 ve esmerleşme indeksi 1.19 bulunmuştur. Yüksek frekanslarda toplam fenolik bileşik konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir. Bu durumun, sonikasyon sırasında ortaya çıkan serbest radikaller (OH) nedeniyle oluşan oksidasyon reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. L* değeri, süre ve enzim konsantrasyonunun azaltılması ile artış göstermiştir, bu etki süre artışı ve enzim ile hücre duvarının parçalanmasıyla açıklanmıştır (Tchabo vd. 2015).

Şeker endüstrisinin atık yan ürünü olan ve şeker kamışının yaklaşık % 20'sini oluşturan şeker kamışı kabuklarından fenolik bileşikleri ekstrakte edebilmek için ultrases destekli

ekstraksiyon tekniği denenmiştir. Maksimum fenolik bileşik ekstraksiyonu (8.67 g/100g KM) sağlayan optimum koşulların; 52 mL/100mL etanol konsantrasyonu, 14 mL/g katı çözücü oranı, 62 °C sıcaklık ve 31 dakika olduğu bulunmuştur. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunu etkileyen en önemli parametreler, çözücü konsantrasyonu ve ultrases sıcaklığı olmuştur. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimi, başlangıçta artan çözücü konsantrasyonu ile artmıştır. Çözücü madde konsantrasyonu belirli bir değerini aştığında ise çözücünün polaritesi değişmiş ve fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimi azalmıştır. Katı sıvı oranındaki artış belirli bir değere kadar fenolik bileşik ekstraksiyon verimini arttırmış sonrasında verim sabitlenmiştir. Sürenin de dikkate değer bir etkisi olduğu bulunmuştur. 20. dakikadan 30. dakikaya kadar ekstraksiyon verimi artmış 30. dakikadan sonra düşüş gözlenmiştir (Feng vd. 2015).

Ispanaktan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda, frekans (37 ve 80kHz), süre (5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakika), sıcaklık (30, 40 ve 50 °C) ve ultrasonik gücün (% 30, % 50 ve % 70) etkisi araştırılmıştır. En yüksek verim 37 kHz'lik ultrasonik frekans, 30 dakikalık ekstraksiyon süresi, 40 °C sıcaklık ve % 50'lik ultrasonik güç uygulandığında elde edilmiştir. Sıcaklık ve gücün tüm bağımlı değerkenler üzerinde önemli etkileri olduğu bulunmuştur (Altemimi vd. 2015).

He vd. (2016) tarafından yabanmersini şarabı posasından toplam antosiyaninlerin ve fenoliklerin ultrases destekli ekstraksiyonu ve RSM ile optimizasyonu araştırılmıştır. Optimum koşulların; 61.03 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 21.70 mL/g sıvı-katı oranı ve 23.67 dakika sonikasyon süresi olduğu belirtilmiştir. Toplam antosiyanin ve fenolik bileşik miktarları sırasıyla 3.41 ila 4.11 mg siyanidin-3-glukozit /g posa ve 7.19 ila 16.01 mg GAE/g posa arasında değermiştir. Ekstraksiyon verimi, en fazla ekstraksiyon sıcaklığı ve sıvı-katı oranından etkilenmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonun konvansiyonel yöntemine göre yaklaşık 2.5 kat daha yüksek antosiyanin ve yaklaşık 3.2 kat daha yüksek fenolik bileşik ekstraksiyonu sağladığı, süreyi kısaltması ve verimi arttırması sebebiyle daha etkili olduğu belirtilmiştir (He vd. 2016).

Literatürde, siyah havuç posasından ultrases ile antosiyanin ekstraksiyonu üzerine yapılan bir adet çalışma bulunmaktadır. Ağcam vd. (2017) tarafından yapılan bu

çalışmada ultrases koşullarının (ultrases enerji yoğunluğu ve sıcaklığı) ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. Ultrases etkisi ultrasonik prob kullanılarak sağlanmıştır. Optimum koşulun belirlenmesinde yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışmada, 183.1 J/g enerji yoğunluğu ve 50 °C sıcaklığın, siyah havuç posasından çeşitli antosiyanin bileşiklerin ekstraksiyonunda maksimum verimi sağlayan koşul olduğu belirtilmiştir. Siyah havuçta bulunan baskın antosiyanin çeşidinin siyanidin-3-ksilozit-galaktozit-glukozit-ferulik asit (60.85–74.22 mg/L) olduğu bulunmuş bunu siyanidin-3-ksilozit-galaktozit (49.56–70.12 mg/L) takip etmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı ve ultrases enerji yoğunluğu yeterli düzeyde tutulduğunda, sinerjik etkinin antosiyanin ekstraksiyon verimini arttırabileceği tespit edilmiştir. Siyah havuç posasından antosiyanin ekstraksiyon verimi termosonikasyon yoluyla % 20 arttırılmıştır (Ağcam vd. 2017).

2.5.2.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

Mikrodalga fırınlar analitik amaçlar için ilk kez 1975 yılında biyolojik numunelerde iz metal analizlerinde kullanılmıştır. Daha sonra topraktan, yiyeceklerden ve yemlerden elde edilen lipitler, pestisitler, mineraller için ekstraksiyon protokolleri geliştirilmiş ve o zamandan beri, bitkiler, biyolojik, çevresel, jeolojik ve metalik matriksler gibi farklı örneklerden farklı bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır (Mandal vd. 2007).

Liazid vd. (2011) tarafından üzüm ile yapılan bir çalışmada, çözücü konsantrasyonu (% 50-80 metanollü su), manyetik karıştırmanın etkisi, sıcaklık (50–100 °C), süre (5-20 dakika), mikrodalga gücü (100-500 W) ve çözücü hacmi (25-50 mL) incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulunun 500 W mikrodalga gücünde, % 40 metanollü su kullanımı, 100 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 5 dakikalık ekstraksiyon süresi olduğu bulunmuştur. Maserasyon yoluyla 1545.9 mg malvidin/kg TA antosiyanin elde edilirken, mikrodalga ile optimum ekstraksiyon koşullarında elde edilen antosiyanin miktarı 1857.9 mg malvidin/kg TA'a çıkmıştır (Liazid vd. 2011).

Li vd. (2012) tarafından, üzüm kabuklarından antosiyanin ekstraksiyonu için mikrodalga destekli ekstraksiyonun kinetiğinin araştırıldığı çalışmada enerji yoğunluğu W/mL olarak belirtilmiş ve “ekstraksiyon çözeltisinin birim hacmine düşen mikrodalga

ışınım enerjisi” olarak tanımlanmıştır. Enerji yoğunluğu (W/mL)’nun, ekstraksiyon verimini etkileyen en önemli faktör olduğu belirtilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları, 32 W/mL enerji yoğunluğu, 0.79 mol/L sitrik asit konsantrasyonu, 1:20 katı:sıvı oranı ve 50 saniye ekstraksiyon süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında toplam 171.42 mg/100g antosiyanin elde edilmiştir (Li vd. 2012).

Mikrodalga destekli ekstraksiyonun, çözücü kullanılmadan denendiği bir çalışmada ise 50 g kiraz örneği 1000 W mikrodalga gücünde 180 saniye boyunca ekstrakte edilmiştir. Mikrodalga sayesinde hedeflenen bileşikleri içeren hücreler parçalanmış ve hücre içerisindeki sıvı açığa çıkarılmıştır. Verimli, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olarak çözücüsüz kullanım önerilmiştir (Grigoras vd. 2012).

Yabanmersini ile yapılan bir çalışmada süre, sıcaklık, etanol konsantrasyonu ve katı:çözücü oranının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. En etkili parametrenin katı:çözücü oranı olduğu, bunu etanol konsantrasyonu ve ekstraksiyon sıcaklığının izlediği belirtilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarının, 47 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 7 dakika ekstraksiyon süresi, % 55.5 (v/v) etanol konsantrasyonu ve 1:34 (g/mL) katı:sıvı oranı olduğu bulunmuştur (Zheng vd. 2013). Yapılan çalışmada ekstraksiyon veriminin özellikle 30-50 °C arasında arttığı ve 110 °C üzerinde azaldığı bulunmuştur. Bu durum artan sıcaklıkla, örnek partikülleri içindeki difüzyon hızının ve çözücüdeki çözünürlük kapasitesinin artışına bağlanmıştır. Bununla birlikte, ekstraksiyon sıcaklığının çok fazla artmasıyla, degradasyon oranı ekstraksiyon oranından daha yüksek olmuş ve çözücü içindeki antosiyanin miktarı azalmıştır. Çözücü konsantrasyonları incelendiğinde en düşük antosiyanin ekstraksiyonu su ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Etanol konsantrasyonunun artmasıyla, ekstrakte edilen antosiyanin miktarlarında yükselen bir eğilim görülmesine rağmen konsantrasyon % 50'den yukarı çıktığında, ekstrakte edilen antosiyanin miktarının, etanol konsantrasyonu ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada (% 60-100 arasında etanol konsantrasyonları için), antosiyanin ve etanol arasındaki artan polar farktan dolayı antosiyanin çözünürlüğü sürekli olarak azalmıştır. Bu azalma, antosiyaninlerin alkolde sudan daha düşük çözünürlüğe sahip olması sebebiyle difüzyon katsayısının azalması ile açıklanmıştır. 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 ve 1:50 katı:çözücü oranının denendiği

çalışmada, antosiyanin içeriği 1:30 katı çözücü oranında % 74.31'e ulaşmıştır. Ancak katı-sıvı oranının 1:40 ve 1:50'ye azaltılması ekstraksiyon verimini azaltmıştır (Zheng vd. 2013).

Benzer şekilde, mikrodalga destekli ekstraksiyonun, pirinç tanesinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda denendiği bir çalışmada ekstraksiyonu etkileyebilecek değişkenler sıcaklık, mikrodalga gücü, çözücü türü, katı:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresi olarak tanımlanmıştır. Sıcaklık, süre ve çözücü çeşidinin ekstraksiyon üzerine etkisi olumlu bulunurken, mikrodalga gücü ve katı:çözücü oranının önemli bir etki göstermediği tespit edilmiştir. En yüksek verime 20 dakikalık ekstraksiyon sonunda ulaşılmış ve bu dakikadan sonra süre artışının etkili olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca, farklı metanol konsantrasyonlarının, farklı dielektrik özelliklere sahip olması sebebiyle, çözücü konsantrasyonunun fenolik ekstraksiyonunda önem taşıdığı ve bu çalışmada en yüksek ekstraksiyon veriminin % 100 metanol kullanımında elde edildiği bulunmuştur. Pirinç tanesinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda, optimum ekstraksiyon koşulları 1000 W mikrodalga gücü, 20 dakika ekstraksiyon süresi, % 100 metanol, 1:10 katı:çözücü oranı olarak önerilmiştir. Aynı çalışmada, sıcaklığın etkisinin fenolik bileşiğin kimyasal yapısına göre farklılık gösterebileceği, fazla sayıda hidroksil grubu içerenlerin yüksek sıcaklıkta kolaylıkla degrade olduğu ve kimyasal yapı ile fenolik bileşik stabilitesi arasında önemli bir ilişki olduğu vurgulanmıştır (Setyaningsih vd. 2015).

Thirugnanasambandham vd. (2015) dut yaprağından polisakkaritlerin eldesi için mikrodalga destekli ekstraksiyonu denemiş ve optimum koşulların 20 g örnek miktarı, 170 W'lık mikrodalga gücü, 10 dakika ekstraksiyon süresi olduğu bildirilmiştir. Optimum örnek miktarının (20 g) üzerine çıkıldığında ekstraksiyon veriminin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Ayrıca, mikrodalga destekli ekstraksiyonun geleneksel yöntemle göre ekstraksiyon süresini azalttığı ve üretilen polisakkaritin verimi ve kalitesinin, geleneksel ekstraksiyon ile üretilen ile aynı olduğu belirtilmiştir. Ekstrakte edilen polisakkarit veriminin, mikrodalga gücündeki artışa bağlı olarak (50 ila 250 W arasında) doğrusal bir şekilde arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, mikrodalga gücündeki artışın numunenin çözünürlüğünü desteklemesidir. Bunun yanı sıra, yüksek mikrodalga

gücünün dipol rotasyonları artırarak ısı üretimine sebep olduğu ve polisakkarit verimini arttırdığı ifade edilmiştir (Thirugnanasambandham vd. 2015)

Gıda işlemenin atıkların azaltılması hedeflenerek optimize edilmesi önemlidir. Bu duruma Avrupa Birliği'nin, 2008/98 / EC sayılı direktifinde dikkat çekilmiş ve “atık önleme, atık yönetiminin ilk önceliği olmalı ve atıklardan enerji geri kazanımı için yeniden kullanım ve malzeme geri dönüşümü tercih edilmelidir” şeklinde ifade edilmiştir. Gıda endüstrisinde üretimin çeşitli prosesleri sonucu oldukça fazla meyve veya sebze posası açığa çıkmaktadır. Bu posalar diyet lif, renk maddesi, polisakkaritler gibi birçok değerli bileşik içermektedir. Ancak bunların mikrobiyal bozulmaya olan yatkınlığı proses sonunda derhal değerlendirilmesini veya uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Kimyasal bileşim unsurlarının ekstrakte edilebileceği çok değerli bir kaynak olan posaların, hayvan beslenmesinde kullanılanlar hariç, önemli bir kısmı, kurutma ve depolama maliyeti yüksek olduğundan atık olmaktadır. Siyah havuç posası da siyah havuç suyu veya konsantresi üretimi sonucunda proses atığı olarak açığa çıkan ve içerdiği renk maddeleri sayesinde oldukça değerli bir hammaddedir. Siyah havuç posasındaki antosiyaninlerin alternatif yöntemlerle ekstraksiyonu sağlanarak, yüksek verimde doğal renk maddesi üretimi sağlanabileceği ve bu değerli atık için, yem hammaddesi dışında bir değerlendirilme olanağı oluşabileceği öngörülmektedir.

Literatürde basınçlı sıvı, mikrodalga ve ultrases destekli ekstraksiyon konusunda oldukça yoğun araştırma olmasına karşın, siyah havuç posasından antosiyaninlerin bu yöntemlerle ekstraksiyonuna yönelik sınırlı sayıda (1 adet) çalışma bulunmaktadır (Ağcam vd. 2017). Yapılan detaylı literatür incelemesinde, siyah havuç posasından alternatif yöntemlerle (basınç altında, mikrodalga ve ultrases destekli) antosiyaninlerin ekstrakte edildiği ve bu yöntemlerin aynı anda karşılaştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Materyal olarak kullanılan siyah havuç suyu proses atığı (siyah havuç posası) Anadolu Etap Penkon A.Ş.'den temin edilmiştir (Şekil 3.1). Örnekler, deneylere kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir. Posanın nem miktarı infrared nem tayin cihazı ile % 75.5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1 Siyah havuç posası

3.2 Çözücü seçimi

Ekstraksiyonda kullanılacak çözücüler literatür bulguları (Corrales vd. 2008, Gizir vd. 2008, Assous vd. 2014, Paes vd. 2014, Tao vd. 2014, Chen vd. 2015) dikkate alınarak su, etanollü su (% 50 (v/v) ve asitlendirilmiş su (% 0.01 w/v) olarak belirlenmiştir.

3.3 Ekstraksiyon

3.3.1 Konvansiyonel ekstraksiyon

Siyah havuç posası 1:10, 1:20, 1:30 (g/mL) posa: çözücü oranında, su banyosunda (25 °C) 24 saat, suyla ekstrakte edilmiştir (Routray ve Orsat 2014). Ekstraksiyon sonunda örnekler filtre edilmiş toplam monomerik antosiyanin (TMA), toplam

fenolik bileşik (TFB) ve renk analizleri yapılmıştır. Ekstraktlar, diğer analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C de amber renkli şişelerde muhafaza edilmiştir. Diğer tüm analizler (pH, briks, radikal süpürücü aktivite, antioksidan aktivite, renk yoğunluğu, polimerik renk oranı, şeker profili, mineral profili) maksimum TMA ekstraksiyonu sağlanan örneklerde gerçekleştirilmiştir. Tüm ekstraksiyonlar 2 tekerrür, analizler ise 2 paralel olacak şekilde deneme yürütülmüştür.

3.3.2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (BSE)

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu Armfield Rapid Extractor (FT111, Armfield, UK) cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Cihaz maksimum 9 bar basınca kadar çıkabilmekte ve ekstraksiyon için bir çevrimde maksimum 5 dakika basınçlı, 7 dakika basınçsız olmak üzere 12 dakika ekstraksiyon yapabilmektedir. Cihazın toplam çözücü kapasitesi 6 litredir.



Şekil 3.2 Armfield rapid ekstraktör (FT 111)

Literatür bulguları ve ön denemeler dikkate alınarak basınçlı sıvı ekstraksiyonu için çözücü olarak su seçilmiş ve denemelerin; 1:10, 1:20, 1:30 posa:çözücü oranında; 36, 60, 84 dakikalarda yapılmasına karar verilmiştir. Ekstraksiyon sonunda, örnekler filtre edilmiş, TMA, TFB ve renk analizleri yapılmıştır. Ekstraktlar, diğer analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C’de amber renkli şişelerde muhafaza edilmiştir. Diğer tüm analizler (pH, briks, radikal süpürücü aktivite, antioksidan aktivite, renk yoğunluğu, polimerik renk oranı, şeker profili, mineral profili) maksimum TMA ekstraksiyonu sağlanan örneklerde gerçekleştirilmiştir. Tüm ekstraksiyonlar 2 tekerrür, analizler ise 2 paralel olacak şekilde deneme yürütülmüştür.

3.3.3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE)

Ultrases destekli ekstraksiyonlar ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex RK 100 H, 35 kHz, 80 W) 250mL hacimli erlen içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Bandelin Sonorex 100H

Ekstraksiyon süresince sıcaklık 50 °C’de sabit tutulmuştur. Literatür bulguları ve ön denemeler dikkate alınarak, ultrases destekli ekstraksiyona ait bağımsız değişken seviyeleri çizelge 3.1’deki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 3.1 Ultrases destekli ekstraksiyon denemelerine ait bağımsız değişken seviyeleri

Bağımsız değişken	Seviye
Posa:çözücü	1:10, 1:20, 1:30 g/mL
Süre	1, 10, 30, 60 dakika
Çözücü	Su, Etanol-Su (% 50, v/v), Asitli su (% 0.01, w/v, sitrik asit)

Ekstraksiyon sonunda örnekler filtre edilmiş, TMA, TFB ve renk analizleri yapılmıştır. Numuneler, diğer analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C’de amber renkli şişelerde muhafaza edilmiştir. Diğer tüm analizler (pH, briks, radikal süpürücü aktivite, antioksidan aktivite, renk yoğunluğu, polimerik renk oranı, şeker profili, mineral profili) maksimum TMA ekstraksiyonu sağlanan örneklerde gerçekleştirilmiştir. Tüm ekstraksiyonlar 2 tekerrür, analizler ise 2 paralel olacak şekilde deneme yürütülmüştür.

3.3.4 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)

Mikrodalga destekli ekstraksiyon denemeleri, mikrodalga fırın (GMOM 25, General Electric, ABD) ile bir kondenserin kombine edilmesi ile atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4) (Gupta vd. 2012).



Şekil 3.4 MDE düzeneği

Literatür bulguları ve ön denemeler dikkate alınarak mikrodalga destekli ekstraksiyona ait bağımsız değişken seviyeleri çizelge 3.2'deki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 Mikrodalga destekli ekstraksiyon denemelerine ait bağımsız değişken seviyeleri

Bağımsız değişken	Seviye
Posa:çözücü	1:10, 1:20, 1:30 g/mL
Süre	1, 5, 10, 20 dakika (su ve asitli su) 0.5, 1, 2.5, 5 dakika (etanollü su)
Güç	180 W, 360 W, 540 W
Çözücü	Su, Etanol-Su (% 50, v/v), Asitli su (% 0.01, w/v, sitrik asit)

Ekstraksiyon sonunda örnekler filtre edildikten sonra, TMA, TFB ve renk analizleri yapılmıştır. Numuneler, diğer analizler gerçekleştirilinceye kadar -18 °C'de amber

renkli şişelerde muhafaza edilmiştir. Tüm ekstraksiyonlar 2 tekerrür analizler ise 2 paralel olacak şekilde deneme yürütülmüştür.

3.4 Analizler

3.4.1 Nem miktarı tayini

Siyah havuç posası ekstraksiyona tabi tutulmadan önce nem miktarı, 105 °C’de infrared nem tayin cihazı (HB43-S, Metter Toledo, USA) ile belirlenmiştir (Şekil 3.5). Ölçülen nem değeri, analiz sonuçlarının kuru madde üzerinden hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Nem tayin cihazı

3.4.2 Toplam monomerik antosiyanin (TMA) tayini

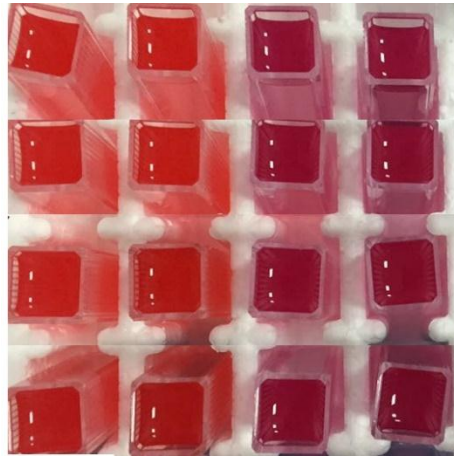
Toplam monomerik antosiyanin tayini için Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından tanımlanan pH diferansiyel yöntemi uygulanmıştır. Yöntem antosiyaninlerin pH’ya bağlı olarak renk değiştirmesi esasına dayanmaktadır. pH 1.0’da antosiyaninler oksonium yada flavilium formu adı verilen renkli karaktere sahip olurken, pH 4.5’da renksiz karbinol formunda bulunurlar (Damar 2010). Örneklerin, pH 1.0 ve pH 4.5’a ayarlanarak spektrofotometrik olarak ölçülen absorbans değerleri arasındaki fark ile antosiyanin miktarı arasında doğru orantı vardır. Bu analizde pH 1.0 ve pH 4.5 arasındaki farkı gözlemleyebilmek için bu pH değerlerinde tamponlar hazırlanmıştır. Bu amaçla, 0.025 M potasyumklorit tamponu, örnekleri pH 1.0’e ayarlama, 0.4 M

sodyum asetat tamponu ise örnekleri pH 4.5'a ayarlama da kullanılmıştır. Ekstraktlar, tespit edilen maksimum dalga boyunda (518 nm) 0.4-0.8 aralığında absorban s ölçümü alabilmek amacıyla seyreltildikten sonra karıştırılmış ve sonrasında karışımın dengeye gelmesi için 15 dakika beklenmiştir (Şekil 3.6). Spektrofotometre (Perkin Elmer, USA) 518 nm ve 700 nm'de saf suya karşı sıfırlanmış ve örneklerin absorban s ölçümü yapılmıştır. pH 1.0 için ölçülen absorban s ile pH 4.5 için ölçülen absorban s değerlerinin farkı alınmış (Eşitlik 3.1) ve örneğin gerçek absorban s değeri (A) bulunmuştur.

$$\text{Absorbans}(A) = (A_{518} - A_{700})_{\text{pH}1.0} - (A_{518} - A_{700})_{\text{pH}4.5} \quad (3.1)$$

Bulunan gerçek absorban s değeri kullanılarak toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonu hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2). (A), eşitlik 3.1'de elde edilen absorban s değerini, (L) Küvetin optik yolu, (DF) ise seyreltme faktörünü ifade etmektedir. Örnekte bulunan antosiyanin miktarı o örnekteki baskın antosiyanin cinsinden hesaplanır. Siyah havuç için literatür dikkate alınarak, örneklerde moleköl ağırlığı (MW) 449.2, molar absorban s (E) 26 900 olan siyanidin-3-glukozit üzerinden hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Toplam antosiyanin} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A)(10^3)(\text{MW})(\text{DF})}{(E)(L)} \quad (3.2)$$

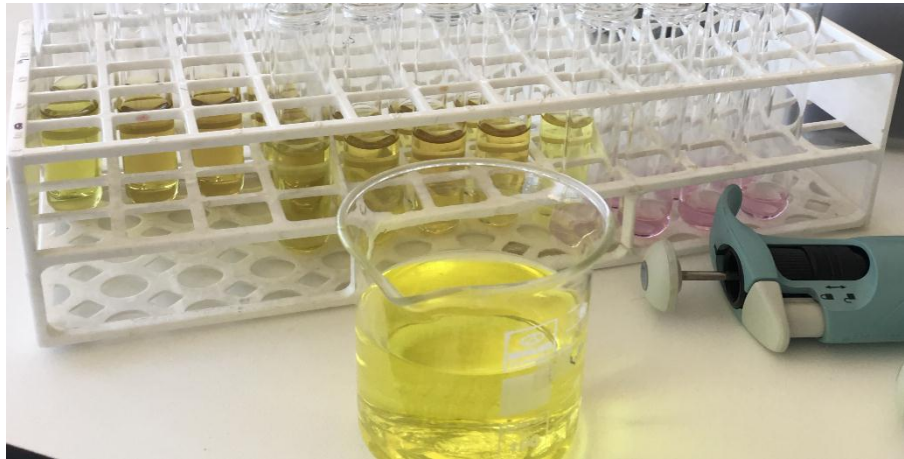


Şekil 3.6 Toplam monomerik antosiyanin tayini

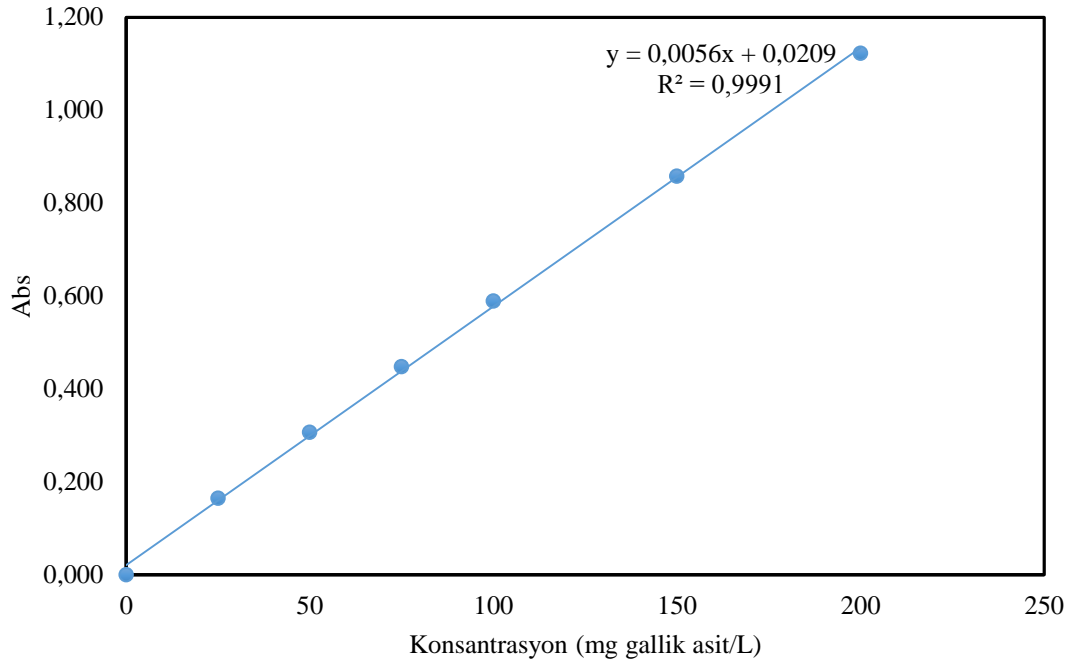
3.4.3 Toplam fenolik bileşik (TFB) tayini

Toplam fenolik madde tayini için Singleton ve Rossi (1965) tarafından tanımlanan yöntem kullanılmıştır. Yöntemin ilkesi, fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Ciocalteu ayracını indirgediği bir redoks reaksiyonuna dayanır (Singleton ve Rossi 1965). Yöntemde, Folin-Ciocalteu ayracı oksitleyici görev alır. Reaksiyon sonucu indirgenen ayracın oluşturduğu mavi rengin, fotometrik olarak ölçülmesi ile örnekteki fenolik bileşiklerin toplam miktarı hesaplanır. Yöntemde bazik ortamı sağlamak üzere % 7.5 (w/v)'lik Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Analize alınacak 100 μl örnek cam tüpte 900 μl su ile seyreltilmiş, üzerine 5 mL Folin-Ciocalteu ayracı konularak vorteks ile karıştırılmıştır. 3 dakika sonra tüpe 4 mL sodyum karbonat çözeltisi eklenerek vorteksle homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmış ve reaksiyonun tamamlanması için oda sıcaklığında 1saat bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin ve aynı şekilde hazırlanmış tanık çözeltinin absorbansları 765 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.7).

Hesaplama, gallik asit standart eğrisi (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Örneklerin verdiği absorbans ile tanık çözeltinin absorbans farkı, standart gallik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanan eğriden elde edilen denklemde yerine konularak sonuçlar mg gallik asit /g kuru madde olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.7 Toplam fenolik bileşik (TFB) tayini



Şekil 3.8 Gallik asit standart eğrisi

3.4.4 Renk

Renk analizleri ekstraktların Konica-Minolta (USA) renk cihazında doğrudan L^* , a^* , b^* değerlerinin okunması ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Üç okumanın ortalaması kaydedilmiştir. CIE L^* , a^* ve b^* renk skala sisteminde L^* aydınlık (parlaklık) değeridir. L^* maksimum 100 (beyaz), minimum 0 (siyah) olacak şekilde değişebilmektedir. Pozitif a^* , b^* sırası ile kırmızı ve sarı, negatif a^* , b^* ise sırası ile yeşil ve mavi rengi göstermektedir (Anonymous 2008). Ölçülen L^* , a^* , b^* değerleri kullanılarak ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkını (ΔE) belirlemek için eşitlik 3.3 kullanılmıştır.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (b^* - b_0)^2 + (a^* - a_0)^2} \quad (3.3)$$

Eşitlikteki L_0 , b_0 ve a_0 değerleri kontrol örneğinin renk değerlerini ifade etmektedir. ΔE değerinin 3'ten büyük ve eşit olması durumu, örneğin kontrole göre çok farklı renkte olduğunu, 1.5 ve 3 arasında olması farklı olduğunu, 1.5'tan küçük olması ise farklılığın

az olduğunu ifade etmektedir (Tiwari vd. 2008b). Literatürde, $\Delta E=1$ eşik değerinin üzerindeki ΔE değerlerinin gözle fark edilebilir olduğu belirtilmiştir (Sadilova vd. 2006).



Şekil 3.9 Konica Minolta renk ölçüm cihazı

3.4.5 Antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı

Yöntemin ilkesi, doğal haldeki monomerik antosiyaninlerin ortama sodyum bisüfit eklenmesi ile reaksiyona girerek renksiz bileşikler oluşturması esasına dayanır (Giusti ve Wrolstad 2001). Buna karşın “polimerik antosiyanin - tanen” kompleksleri ve melanoidin pigmentleri, bisüfitlerin ağartma etkisine rağmen renklerini korurlar. Böylece bisüfit uygulanmaksızın maksimum dalga boyunda ve bisüfit uygulandıktan sonra 420 nm’de yapılacak iki absorbans okuması ile “renk yoğunluğu”, “polimerik renk” ve bu iki ölçüt kullanılarak “polimerik renk yüzdesi” hesaplanabilmektedir.

Örnekler, siyah havuç için tespit edilen maksimum dalga boyunda (518 nm), 0.4-0.8 aralığında absorbans ölçümü alabilmek amacıyla seyreltilmiştir. Örneklerden, seyreltme sonrası ışık yolu 1cm olan iki ayrı spektrofotometre küvetine 2.8 mL alınmıştır. Küvetlerin birine 0.2mL bisüfit çözeltisi, diğerine 0.2mL damıtık su ilave edilip karıştırılarak 15 dakika süreyle dengelenmeye bırakılmıştır. Denge gerçekleştikten sonra her iki küvetteki örneklerin absorbansı 420 nm, 518nm ve 700nm dalga boylarında ölçülmüştür. Ölçümler damıtık suya karşı yapılmıştır. Hesaplamalarda yöntemde belirtilen aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{518} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times Sf \quad (3.4)$$

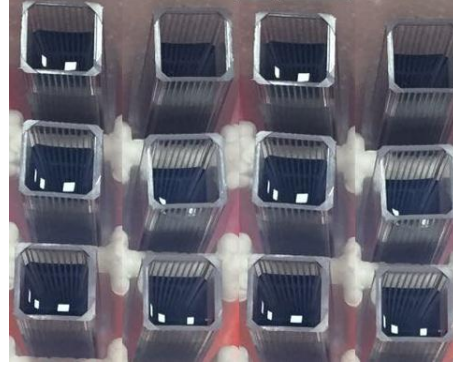
$$\text{Polimerik renk} = [(A_{518} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times Sf \quad (3.5)$$

$$\text{Polimerik Renk Oranı} = \frac{\text{Polimerik renk}}{\text{Renk yoğunluğu}} \times 100 \quad (3.6)$$

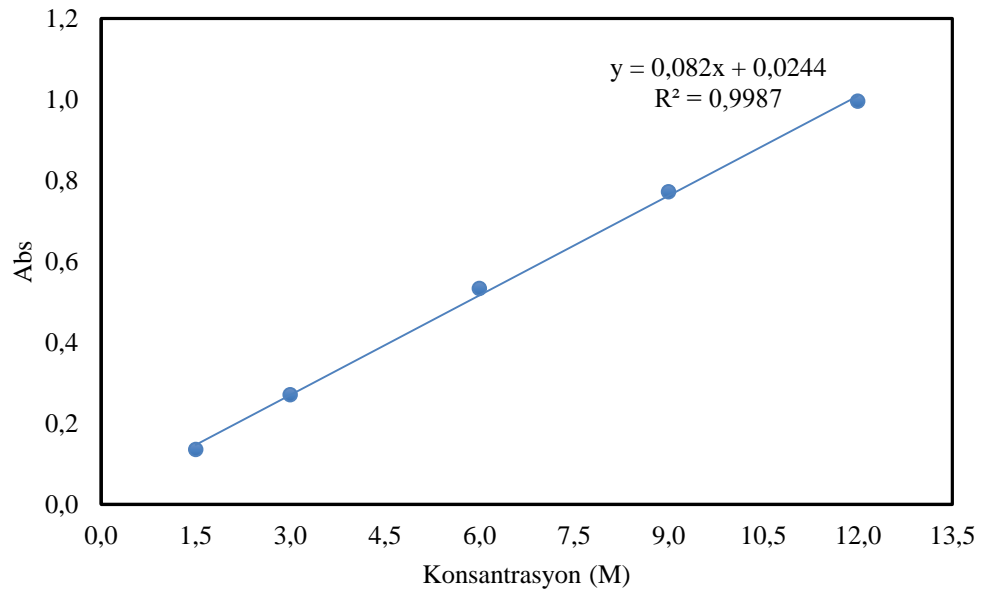
Polimerik renk ve polimerik renk oranının yükselmesi doğal rengin bozulduğunun bir göstergesidir. Hiçbir işlem görmemiş taze ürünlerde polimerik renk yüzdesi genellikle % 10'un altındadır (Damar 2010).

3.4.6 DPPH radikal süpürücü etki

Brand-Williams vd. (1995) tarafından geliştirilen ve DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) kullanılarak örneklerin radikal süpürücü etkisinin belirlenmesini sağlayan yöntemle yapılmıştır (Brand-Williams vd. 1995). Yöntemin prensibi; farklı örnek konsantrasyonları ile muamele edilen DPPH radikalinin antioksidan molekül tarafından süpürülmesi sonucu renk şiddetindeki azalmanın, 515 nm'de absorbans ölçümü ile tespiti esasına dayanır. Bu amaçla, önce 6×10^{-4} M DPPH stok çözeltisi hazırlanmıştır. Sonrasında, DPPH stok çözeltisi metanol ile seyreltilerek 6×10^{-5} M DPPH analiz standardı hazırlanmıştır. Uygun şekilde seyreltikten sonra, örneklerden 0.1 mL alınmış ve üzerine 3.9 mL DPPH analiz standardı eklenmiştir. Örneklerin, 515 nm'de metanole karşı absorbans ölçümleri alınmış ve 30 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı tespit edilmiştir (Şekil 3.10). Örneklerin DPPH radikali konsantrasyonu, farklı konsantrasyonlarda DPPH çözeltilerinin 515 nm'de absorbans okumaları gerçekleştirilerek çizilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen eşitlik (Şekil 3.11) yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.10 DPPH radikal süpürücü etki



Şekil 3.11 DPPH standart eğrisi

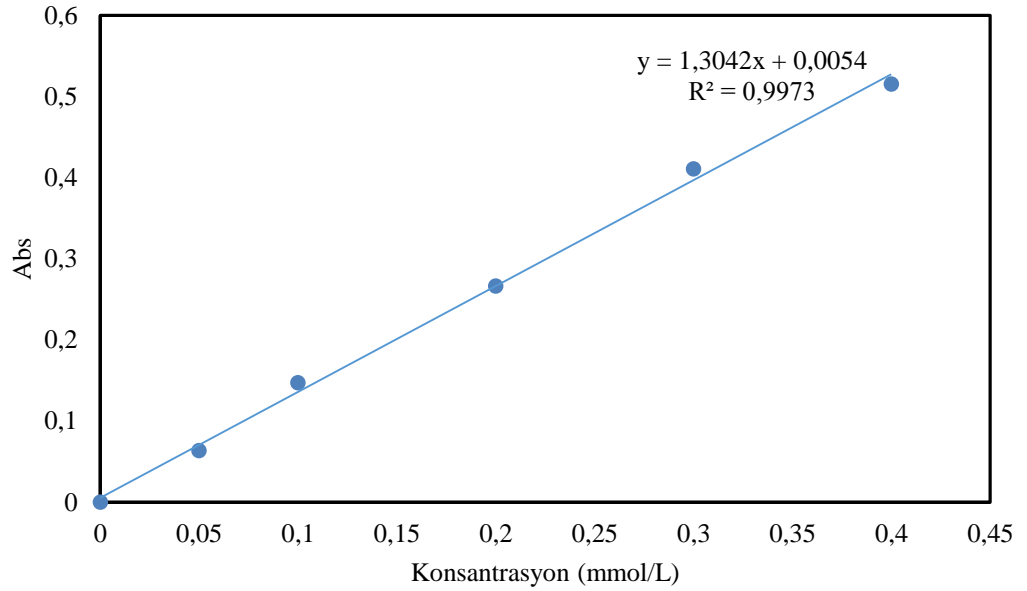
Tüm örnekler için denge anında ortamda kalan DPPH yüzdesi eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$DPPH_{kalan}(\%) = \frac{DPPH_T}{DPPH_{T=0}} \quad (3.7)$$

$(DPPH)_T$, DPPH radikalinin denge anındaki (30. dakika), $(DPPH)_{T=0}$ ise başlangıçtaki konsantrasyonunu temsil etmektedir.

3.4.7 TEAC antioksidan kapasite tayini

Toplam antioksidan kapasite tayini için Miller vd. (1995) tarafından tanımlanan TEAC dekolorizasyon yöntemi kullanılmıştır (Miller vd. 1995). Yöntem, Trolox'un (6-hidroksi-2,5,7,8 tetrametilkroman-2 karboik asit) ve örneğin antioksidatif kapasitesinin karşılaştırılması esasına dayanmaktadır. Yöntemin ilk basamağı ABTS radikal katyonunun oluşturulmasıdır. Bu amaçla ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazoni-6-sülfonik asit) ile hazırlanan çözeltiliye potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) eklenir. ABTS radikal katyonu, 734 nm dalga boyunda maksimum absorbanı veren koyu mavi renkli bir çözeltilidir. Bu çözeltili antioksidan ile muamele edildiğinde çözeltili rengi açılır. Örnek renginin açılması antioksidatif kapasitenin ölçüsüdür ve trolox eşdeğeri olarak ifade edilir. Analiz için öncelikle fosfat tampon (50 mmol/L), ABTS stok çözeltili (7000 μ mol/L), ABTS analiz çözeltili (140 mmol/L) ve Trolox stok çözeltili (2.5 mmol/L) hazırlanmıştır. Örnekler, fosfat tampon çözeltilisi ile seyreltilerek pH değerleri 7.2-7.4 aralığına ayarlanmıştır. Ölçümler için tanık ve örnek olmak üzere 2 küvet hazırlanmıştır.



Şekil 3.12 Trolox standart eğrisi

Tanık küvetine 1900 µL ABTS analiz çözeltisi, 100µL fosfat tampon çözeltisi; örnek küvetine ise 1900µL ABTS analiz çözeltisi, 100µL örnek çözeltisi konulmuştur. Küvetteki çözeltiler karıştırılarak 6. dakikada örneğin absorbansı, tanığa karşı ölçülmüştür. Absorbans ölçümleri spektrofotometrede 734 nm dalgaboyunda yapılmıştır. Antioksidatif kapasite, şekil 3.12’de yer alan trolox kalibrasyon eğrisi yardımıyla absorbans değerlerinin trolox eşdeğerine dönüştürülmesi ile hesaplanmıştır. Trolox kalibrasyon eğrisi; 0.050 - 0.4 mmol/L aralığında 5 seviye olacak şekilde trolox stok çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.4.8 Briks

Örneklerin suda çözünen katı madde miktarları refraktometrik olarak belirlenmiş, bu amaçla Atago RX5000α marka refraktometre kullanılmıştır (Şekil 3.13) (Anonymous 1991).



Şekil 3.13 Atago RX5000α refraktometre

3.4.9 pH

Örneklerin pH değeri pH-metre ile doğrudan ölçülmüştür (Anonymous 1996). Ölçümlerde AD8000 marka pH metre kullanılmıştır. pH metre her kullanım öncesi pH 4, 7 ve 10 tampon çözeltileri kullanılarak kalibre edilmiştir.

3.4.10 Şeker kompozisyonu

Ekstraktların glukoz, früktoz ve sakkaroz analizleri AOAC 980.13 yöntemine göre HPLC ile yapılmıştır (Anonymous 2005). Mobil faz olarak ultra saf su kullanılmış, kromatografik koşullar aşağıda verilmiştir.

Dedektör : RI

HPLC Kolonu : Karbonhidrat Kolonu (Aminex HPX-87 C, 300 mm x 7,8 mm)

Akış Hızı (flow) : 0.6 ml/dk

Kolon Fırını Sıcaklığı : 85 °C

Enjeksiyon Hacmi : 20 mikrolitre

3.4.11 Mineral kompozisyonu

Ekstraktların mineral profili NMKL 161 metotlarına göre belirlenmiştir. Mg, Na, Ca, K, P konsantrasyonları tespit edilmiştir (Anonymous 1998). Elementlerin 1000 µg/mL' lik standart stok çözeltilerinden hazırlanan çalışma çözeltileri, cihaza okutularak en az üç noktalı bir standart kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Numune hazırlama aşamasında kapalı sistem mikrodalga (220 PSI, 180 °C, Ramp Time 15-25 dk, Hold Time 10-15 dk.) kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi aralığında olacak şekilde tartılan numunenin üzerine 8 mL derişik HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ ilave edilerek mikrodalgada yakma işlemi yapılmıştır. Yakma işlemi sonrasında külsüz filtre kağıdından süzülerek alınan numuneler cihaza okutulmuştur.

3.4.12 Verim

Ekstraksiyon sonrasında elde edilen antosiyanin miktarları bulunan maksimum antosiyanin miktarına oranlanarak ekstraksiyon verimi eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Antosiyanin verimi} = \frac{\text{Antosiyanin miktarı (mg/gKM)}}{\text{Maksimum antosiyanin miktarı (mg/gKM)}} \times 100 \quad (3.8)$$

3.4.13 İstatistiksel analizler

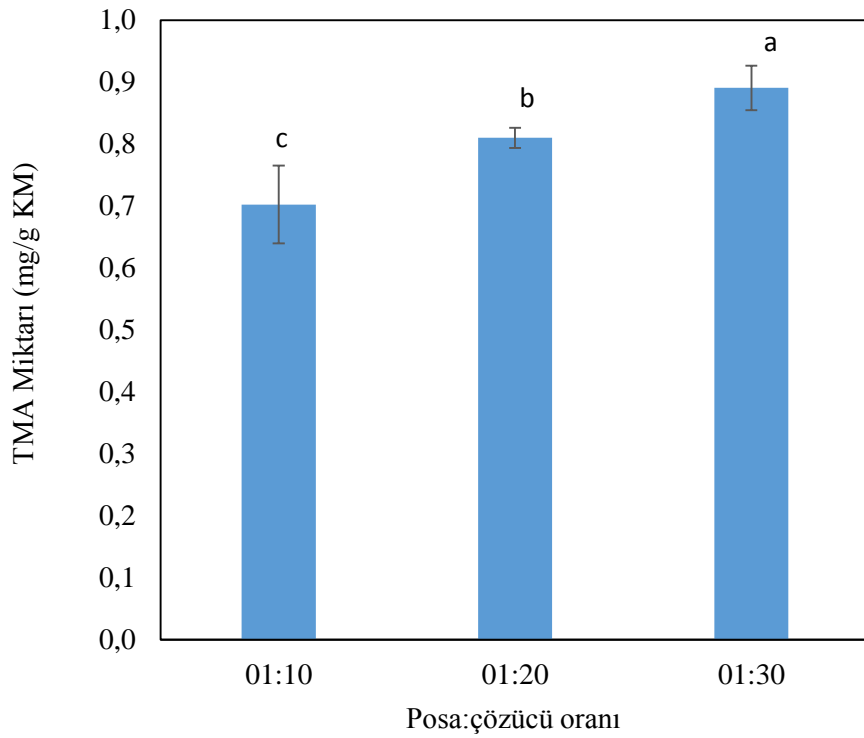
Bulgularla yönelik istatistiksel analizler MINITAB 15.1.1.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bağımlı değişkenler arasındaki farklılık ANOVA testi ile % 95 güven aralığında belirlenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Konvansiyonel ekstraksiyon

Siyah havuç posası 1:10, 1:20, 1:30 posa:çözücü (su) oranında, 25 °C sabit sıcaklıkta 24 saat süre ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktların TMA ve TFB analizleri ile renk ölçümleri yapılmıştır. Konvansiyonel ekstraksiyon sonucu elde edilen TMA ve TFB miktarları şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TMA miktarı

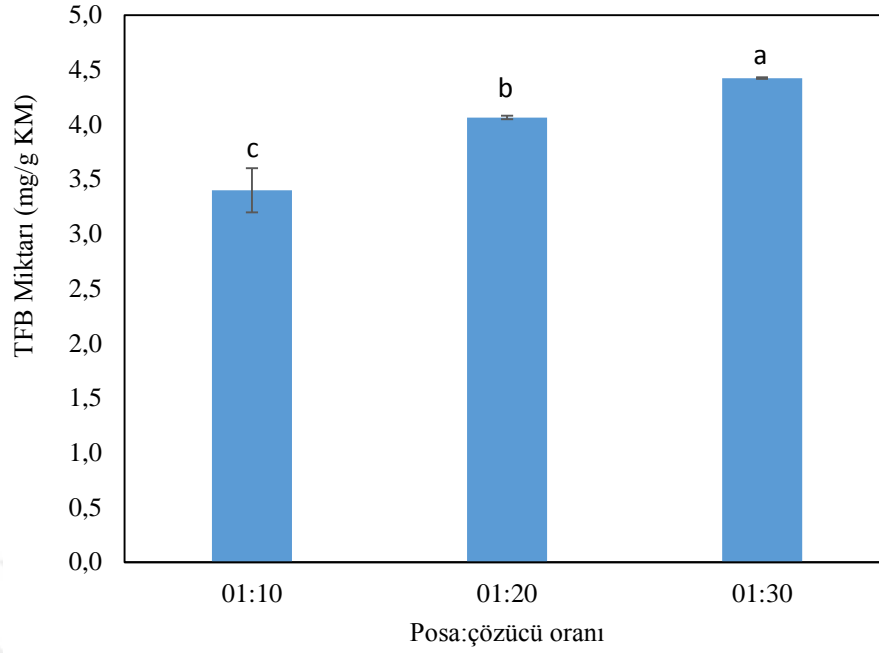
Konvansiyonel ekstraksiyon sonucu siyah havuç posasından elde edilen TMA miktarı posa:çözücü oranıyla 0.7 ± 0.06 - 0.89 ± 0.04 mg siyanidin-3-glukozit/g KM aralığında değişmiştir. Posa:çözücü oranının antosiyanin ekstraksiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). En yüksek antosiyanin miktarı (0.89 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiştir.

Siyah havuç posasında bulunan TMA miktarı, Ağçam ve Akyıldız (2015) tarafından yapılan çalışmanın bulgularına paraleldir. Ağçam ve Akyıldız (2015) siyah havuç posasının farklı ekstraksiyon özelteleri ile ekstraksiyonunda posanın antosiyanin miktarının 656.2-1191.9 mg/kg arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Siyah havucun antosiyanin miktarı Lazcano vd. (2001) tarafından 38-98 mg/100g TA, Sadilova vd. (2006) tarafından 90.1 mg/L, Ersus ve Yurdagel (2007) tarafından 125 mg/100g olarak raporlanmıştır. Gizir vd. (2008) kuru siyah havuçta 7.63 mg/g, Ekici (2011) ise kuru siyah havuç ekstraktında 1.37 mg/g antosiyanin bulunduğunu tespit etmişlerdir. 15 siyah havuç çeşidinin antosiyanin kompozisyonunun belirlendiği bir çalışmada ise toplam antosiyanin miktarı 45 mg/kg kuru madde ile 17.4 g/kg kuru madde aralığında bulunmuştur (Kammerer vd. 2004). Bu bulgu, Montilla vd. (2011) tarafından desteklenmiş ve farklı siyah havuç türleri arasında önemli miktarda farklılık (1.5- 17.7 mg/100 g TA) bulunduğu belirtilmiştir.

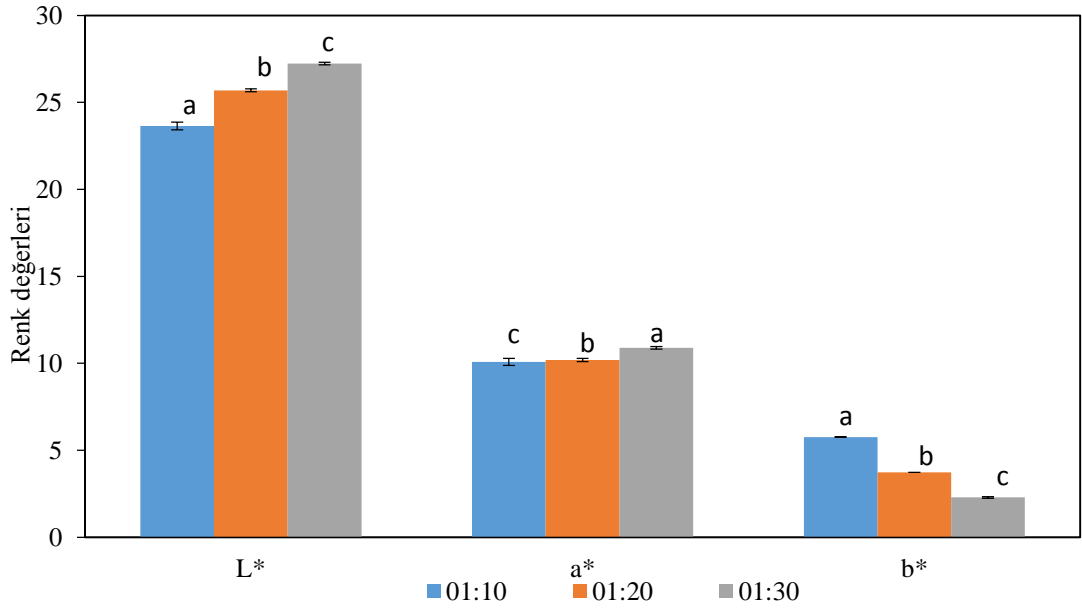
TMA ile benzer şekilde, en yüksek TFB miktarı da 1:30 posa:çözücü oranında 4.42 mg gallik asit/g KM olarak bulunmuştur. Toplam fenolik bileşiklerin maserasyon ile ekstraksiyonunda posa:çözücü oranı azaldığında ekstraksiyon veriminin arttığını destekleyen çalışmalar mevcuttur. Cerulli ve Masullo (2018) yabani fındık yaprağından fenolik bileşiklerin maserasyonla ekstraksiyonunda 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarını kıyaslamış ve en yüksek ekstraksiyonu 1:30 oranında 10 saat sonunda elde etmiştir.

Siyah havucun toplam fenolik bileşik içeriği iki farklı kaynakta 17.9-97.9 mg gallik asit/100g TA (Montilla vd. 2011) ve 21.89 mg gallik asit/g kuru ekstrakt (Ekici 2011) olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.2 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Sonuçlar incelendiğinde, birim posa başına düşen çözücü miktarının 3 kat artırılmasıyla, ekstraktlardaki TMA ve TFB miktarının yaklaşık 1.3 kat arttığı tespit edilmiştir. Birim örnek başına düşen çözücü miktarının artması daha yüksek oranlarda fenolik ekstraksiyonu sağlamıştır. Bir malzemenin çözünürlüğü çözünen ve çözücü maddenin moleküller arası veya interiyonik kuvvetlerine bağlıdır. Çözücü molekülleri, moleküller arasındaki hidrojen bağlarını parçalamak için yeterli çekime sahip olduğunda çözünürlük artmaktadır. Birim posa başına düşen çözücü miktarının artırılması ile artan derişim farkının antosiyanin difüzyonunu desteklediği söylenebilir (Zheng vd. 2013).



Şekil 4.3 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların renk ölçüm sonuçları

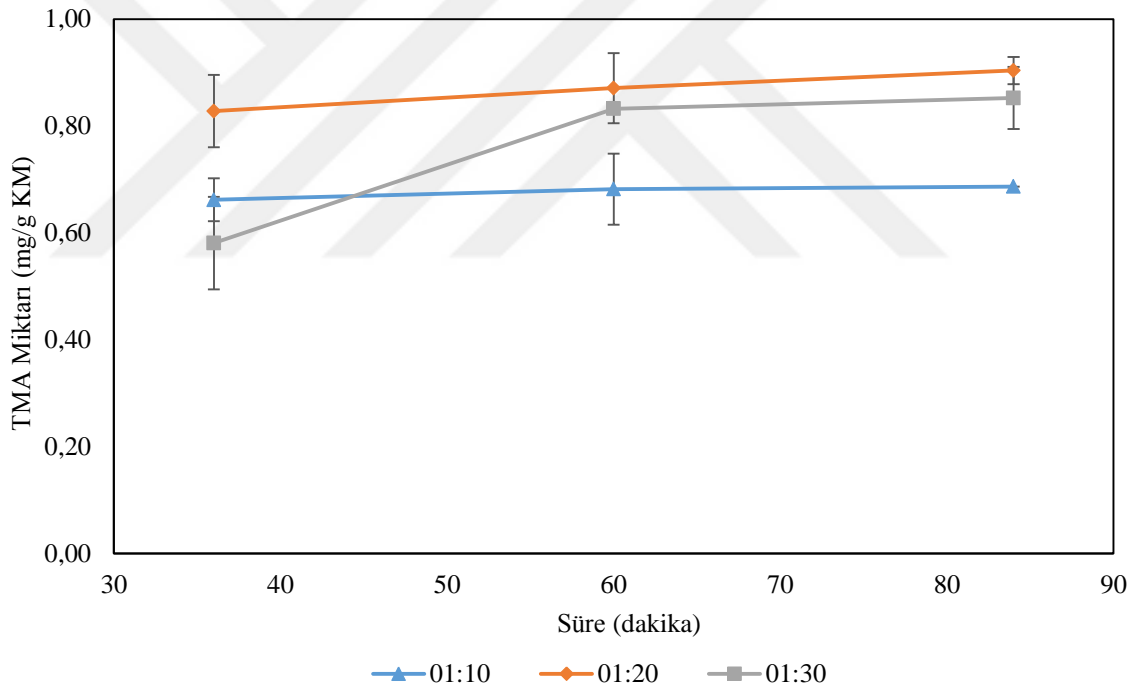
Konvansiyonel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktların renk ölçüm sonuçları şekil 4.3'de verilmiştir. L*, a*, b* değerleri üzerine posa:çözücü oranının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). En yüksek L* değeri 1:30 posa:çözücü oranında 27.23 olarak ölçülmüştür. Çözücü miktarının artmasıyla L* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bir başka deyişle, birim posa başına düşen çözücü miktarının artması daha açık renkli ekstrakt elde edilmesine sebep olmuştur. Maksimum TMA ve TFB elde edilen ekstraktların en açık renge sahip olması çelişkili gibi görünse de bu durum TMA ve TFB miktarı sonuçlarının kuru madde üzerinden hesaplanmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek a* değeri (10.89) 1:30 posa:çözücü oranında ölçülürken 1:10 ve 1:20 arasındaki fark önemli bulunmamıştır. 1:30 posa:çözücü oranında a* değerinin yüksek olması, ekstraktın antosiyanin içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ekstraktların maviliği ise (b*) posa:çözücü oranı azaldıkça azalmış, TMA miktarı en yüksek olan ekstraktta 2.29 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar Khandare vd. (2011) tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarına paraleldir. Enzim destekli işlemenin, siyah havuç suyunun renk özellikleri üzerine etkisinin değerlendirildiği çalışmada, kırmızı renk yoğunluğunun artması ile a* değerinin arttığı, b* değerinin ise kademeli bir düşüş gösterdiği belirtilmiştir. Ersus ve Yurdagel (2007) tarafından siyah havucun L*, a* ve b* değeri sırasıyla 26.95, 11.35 ve -0.73 olarak bulunmuştur. Bulgular kıyaslandığında ekstraktların L* ve a* değerlerinin siyah havuç ile paralellik

gösterdiği ancak b* değerinin farklı olduğu görülmektedir. Siyah havucun b* değerinin negatifliği maviliğini temsil etmektedir (Ersus ve Yurdagel 2007).

4.2 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu (BSE)

4.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu (9 bar) için ekstraksiyon süresi ve posa:çözücü oranı bağımsız değişkenler olarak belirlenmiş ve siyah havuç posası 1:10, 1:20, 1:30 posa:çözücü (su) oranında 5 dakika dinamik, 7 dakika statik fazda olmak üzere 3, 5, 7 (36, 60, 84 dakika) döngüde ekstrakte edilmiştir.



Şekil 4.4 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TMA miktarı

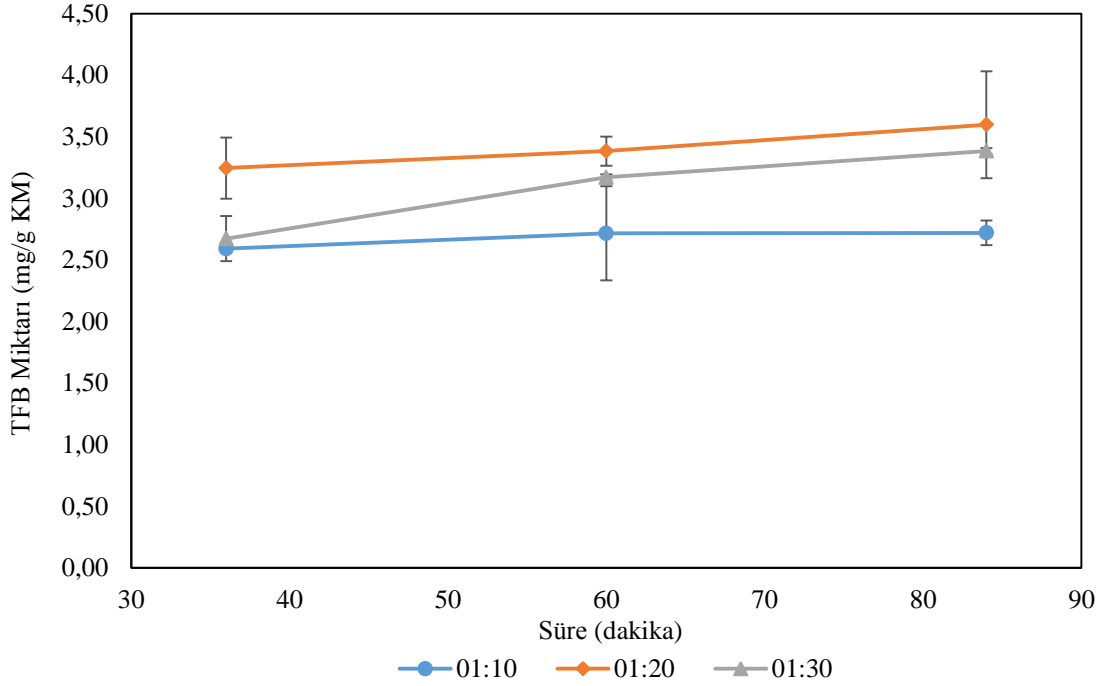
Basınçlı sıvı ekstraksiyonu sonrasında elde edilen ekstraktların TMA miktarlarının posa:çözücü ve ekstraksiyon süresiyle değişimi şekil 4.4'de verilmiştir. En yüksek TMA (0.9 ± 0.03 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:20 posa:çözücü oranında 7 döngüde (84 dk) elde edilmiştir. Posa:çözücü oranlarındaki değişiklik, 36 ve 60 dakikalık ekstraksiyonlarda TMA miktarını etkilemezken, 84 dakikalık ekstraksiyonda birim posa

başına düşen çözücü miktarının 2 kat artırılması TMA miktarını 1.3 kat arttırmıştır. 84 dakika sonunda 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında elde edilen TMA miktarı arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

Bu bulgular, basınçlı sıvı ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi uzatılırsa, birim posa başına düşen çözücü miktarının azaltılabileceğini göstermektedir. Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin etkisi 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranlarında (g/mL) istatistiksel olarak önemli bir değişikliğe yol açmazken, 1:30 posa:çözücü oranında TMA ekstraksiyonu zamanla artmış ve 60 dakikalık ekstraksiyondan sonra sabitlenmiştir.

Basınçlı sıvı ekstraksiyonunda TFB miktarları değerlendirildiğinde, TMA'ya benzer şekilde en yüksek TFB ekstraksiyonu (3.6 ± 0.4 mg gallik asit/g) 1:20 posa:çözücü oranında 7 döngüde (84 dk) elde edilmiştir (Şekil 4.5). 7 döngü sonunda, 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranları kıyaslandığında birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 kat artırılması TFB ekstraksiyonunu da 1.3 kat arttırmıştır. 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranlarında (g/mL) ekstraksiyon süresinin artırılması ekstrakte edilen TFB miktarını değiştirmezken 1:30 posa:çözücü oranında TMA ekstraksiyonu zamanla artmış ve 60 dakikalık ekstraksiyondan sonra sabitlenmiştir.

TMA ve TFB ekstraksiyonuna ilişkin sonuçlar konvansiyonel ekstraksiyonla kıyaslandığında, elde edilen en yüksek TMA miktarının, 1:20 posa:çözücü oranında istatistiksel olarak aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda siyah havuç posasından antosiyanin ekstraksiyonu için basıncın 9 bara çıkarılmasının bir avantaj sağlamadığı söylenebilir. Ancak, 1:20 posa:çözücü oranında basınç uygulaması, antosiyanin ve toplam fenolik bileşik ekstraksiyon süresini % 90 azaltmıştır. Bunun sebebi dinamik fazda basıncın oluşturduğu etki ile çözünen maddenin difüzyon hızının artmasıdır. Artan difüzyon hızının ekstraksiyon süresini kısaltabileceği belirtilmiştir (Naviglio 2003, Türker ve Erdoğan 2006, Ortiz vd. 2015).



Şekil 4.5 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TFB miktarı

Naviglio (2003) tarafından yapılan çalışma bu bulguyu doğrulamaktadır. Limon kabuğundan esansiyel yağların ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi konvansiyonel ekstraksiyona göre yaklaşık % 95 azalmıştır. Bizim sonuçlarımızdan farklı olarak, Petersson vd. (2010) düşük basınç uygulamasının (3 bar) antosiyanin ekstraksiyonunu, konvansiyonel ekstraksiyona göre % 20-35 oranında arttırabileceğini belirtmiştir. Ancak bizim çalışmamızdan farklı olarak, bahsedilen çalışmada ekstraksiyon, yüksek sıcaklıkta (110 °C) gerçekleştirilmiştir. Basınç uygulaması ile antosiyanin ekstraksiyonunda meydana gelen artışın sıcaklıktan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

4.2.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere basınçlı ekstraksiyonun ilk 60 dakikasında birim posa başına düşen çözücü miktarı arttığında L* değerinin de arttığı tespit edilmiştir. En düşük L* değeri (en koyu ekstrakt) 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Ancak ekstraksiyon süresi 84 dakikaya çıkarıldığında L* değeri posa:çözücü oranındaki değişimden etkilenmemiştir. Bu durum süre uzadıkça ekstraksiyonun dengelenmesinden kaynaklanmaktadır. a* (kırmızılık) değeri incelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:10

ve 1:20 posa:çözücü oranında aynı bulunurken 1:30 posa:çözücü oranında daha düşük bulunmuştur. b* değeri ise ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda 1:10 posa:çözücü oranında daha yüksek bulunmuştur. Bu durum fazla posa kullanımında ekstraktların mavilik ölçütü olan b* değerinin arttığını göstermektedir.

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.1’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresindeki artış L*, a* ve b* değerlerini etkilemezken, 1:30 posa:çözücü oranında L* ve b* süre ile değişmezken, a* değeri ekstraksiyon süresi uzadıkça artmıştır. Bu sonuçlar TMA ekstraksiyonu sonuçları ile paraleldir. 1:30 posa:çözücü oranında en yüksek TMA’nın elde edildiği ekstraksiyon süresinde (60 dakika) a* değeri de en yüksek değerini almıştır.

Çizelge 4.1 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri

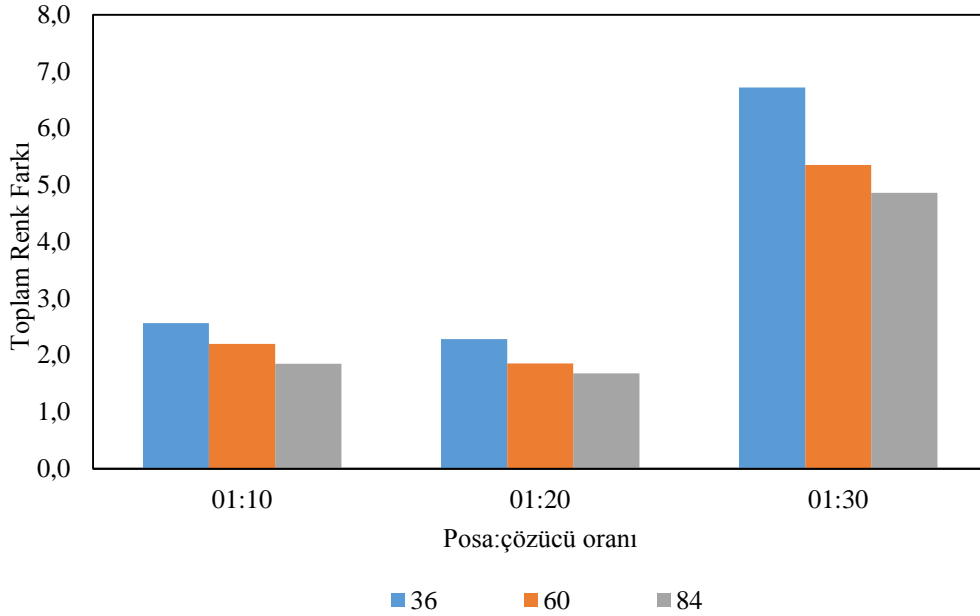
Ekstraksiyon türü	01:10	01:20	01:30
		L*	
BSE 36. dakika	24.7±0.11 ^{ab}	27.2±0.40 ^{aAB}	31.0±2.19 ^{aA}
BSE 60. dakika	24.3±0.86 ^{ab}	26.5±0.16 ^{ab}	31.5±0.71 ^{aA}
BSE 84. dakika	24.4±0.10 ^{aA}	26.2±0.63 ^{aA}	29.9±2.28 ^{aA}
		a*	
BSE 36. dakika	11.6±0.00 ^{aA}	11.3±0.31 ^{aA}	5.4±0.64 ^{bB}
BSE 60. dakika	11.8±0.30 ^{aA}	11.5±0.19 ^{aA}	7.8±0.48 ^{ab}
BSE 84. dakika	11.4±0.36 ^{aA}	11.6±0.43 ^{aA}	6.9±0.11 ^{abB}
		b*	
BSE 36. dakika	4.0±0.51 ^{aA}	2.4±0.00 ^{ab}	1.2±0.28 ^{ab}
BSE 60. dakika	4.5±0.66 ^{aA}	2.7±0.10 ^{ab}	1.2±0.18 ^{ab}
BSE 84. dakika	4.7±0.13 ^{aA}	2.9±0.97 ^{aAB}	1.5±0.42 ^{ab}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6 değerlendirildiğinde ekstraksiyon süresi arttıkça toplam renk farkının azaldığı görülmektedir. Bu sonucun süre uzadıkça ekstraksiyonun dengelenmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu durum Tiwari vd. (2008b)’nin bulgularına paraleldir. Bu çalışmada ΔE değerinin ekstraksiyon süresine göre farklı değerler alabileceği belirtilmiştir. Toplam renk

farkının en fazla olduğu örnekler 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Bu sonuç 1:30 posa:çözücü oranında elde edilen ekstraktların L^* , a^* , ve b^* değerleri ile örtüşmektedir.



Şekil 4.6 BSE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktlara göre toplam renk farkı

Tüm bulgular değerlendirildiğinde basınçlı sıvı ekstraksiyonunun, her ne kadar TMA miktarını konvansiyonel ekstraksiyona göre arttırmamış olsa da, ekstraksiyon süresini kısaltması sebebiyle, etkin bir yöntem olduğu söylenebilir. Ayrıca, Naviglio ekstraktörün haznesi yüksek miktarda ürün ekstrakte etmeye olanak sağlarken, ekstraksiyon sonucunda açığa çıkan ve basınç sayesinde suyu uzaklaştırılmış olan fazla miktarda posanın yeniden yem olarak değerlendirilme olanağı bulunmaktadır.

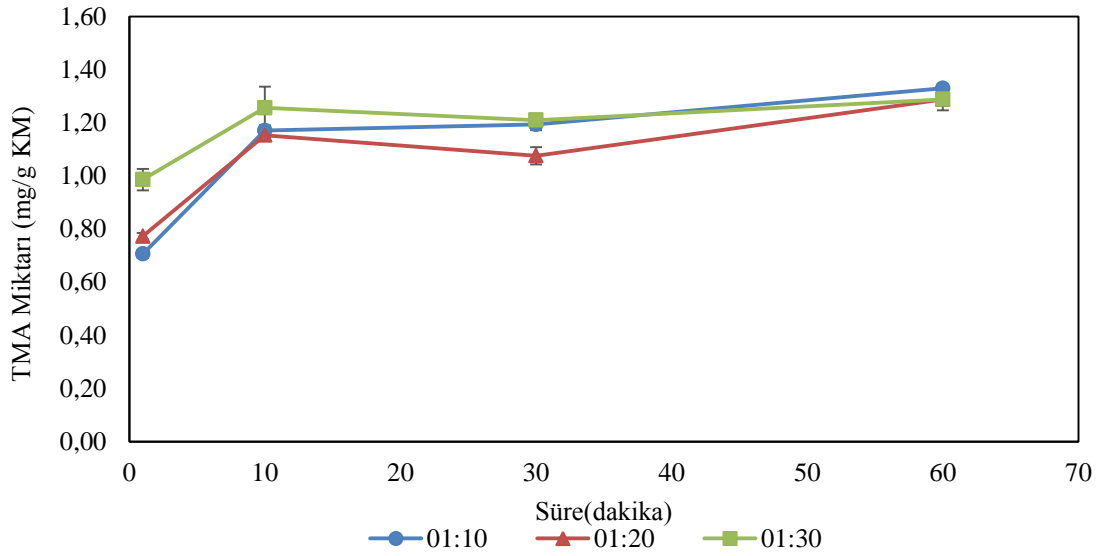
4.3 Ultrases destekli ekstraksiyon (UDE)

Ultrases destekli ekstraksiyon, çizelge 3.1'de tanımlı bağımsız değişken seviyelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Ultrases destekli su ekstraksiyonu (UDSE)

4.3.1.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

Ultrases destekli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların TMA ve TFB miktarları şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

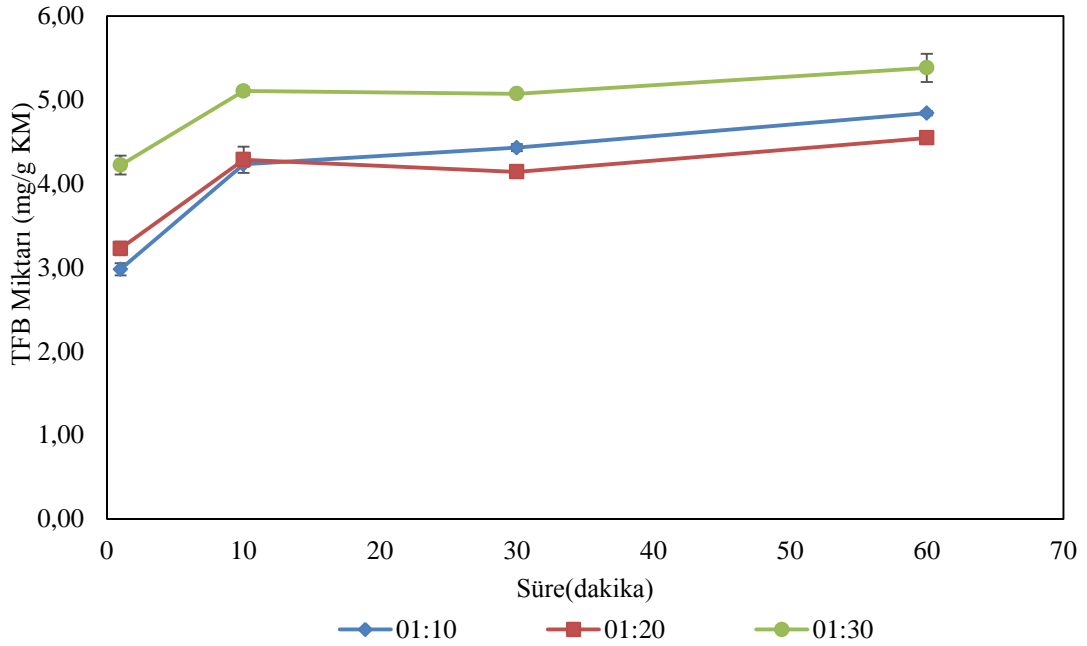


Şekil 4.7 Ultrases destekli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Sabit sürede posa:çözücü oranının TMA miktarı üzerine etkisi incelendiğinde 1. dakikada en yüksek TMA miktarı 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiş, 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranı arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Ekstraksiyon süresi arttığında birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artış ekstrakte edilen TMA miktarını etkilememiştir.

1:10 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen TMA miktarı, ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında artmış sonra sabitlenmiş, 60. dakikada tekrar yükselmiştir. 1:20 posa:çözücü oranında da benzer eğilim gözlenmiş, ancak 1:30 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen TMA miktarı 10. dakikadan sonra sabitlenmiştir. İlk 10 dakikadaki artış miktarı 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranları için sırasıyla, 1.7, 1.5, 1.2 kat

bulunmuştur. 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranlarında 60 dakikada ulaşılan TMA miktarına, 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakikada ulaşılmıştır. En yüksek TMA (1.33 ± 0.01 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:10 posa:çözücü oranında 60. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.8 Ultrases destekli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

UDSE ile elde edilen ekstraktların TFB miktarı değerlendirildiğinde (Şekil 4.8), incelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:30 posa:çözücü oranında elde edilen TFB miktarı daha yüksek bulunmuştur. Bu durum birim posa başına düşen çözücü miktarının fazla olması ile ilişkili olabilir. TMA'ya benzer eğilimle ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında ekstrakte edilen TFB miktarı 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında sırasıyla 1.4, 1.3 ve 1.2 kat artmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde çözücüye toplam fenolik bileşik geçişinin ekstraksiyonun ilk dakikalarında daha hızlı gerçekleştiği söylenebilir. Bu sonuçlar D'Alessandro vd. (2014) sonuçları ile paralellik göstermektedir. Benzer şekilde Tao vd. (2014) tarafından üzüm posasına 10 dakikalık ultrases uygulamasının, toplam fenolik bileşiklerin ve antosiyaninlerin büyük bir kısmını ekstrakte edebildiği, sonrasında artışın yavaşladığı belirtilmiştir.

1:10 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresi arttıkça ekstrakte edilen TFB miktarı da artmış 60 dakika sonunda 1.6 katına çıkmıştır ($p<0.01$). 1:20 posa:çözücü oranında 10. dakikadan sonra sabitlenmiş ancak 60. dakikada yeniden artış göstererek 1.4 katına çıkmıştır. Bu sonuç ekstraksiyon süresi uzadıkça farklı fenolik bileşik türevlerinin ekstrakte olabildiğini düşündürmektedir. Şekil 4.8 incelendiğinde 1:30 posa:çözücü oranında da ekstraktların TFB miktarı ekstraksiyon süresi ile artmış gibi görünse de 10. dakikadan sonra tespit edilen fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$). Bu noktada birim posa başına düşen çözücünün yüksek olması sebebiyle, ekstrakte edilebilecek fenolik bileşiklerin çoğunun ilk 10 dakikada ekstrakte edildiği düşünülmektedir. Ultrases destekli ekstraksiyonda çözücü olarak su kullanıldığında en yüksek TFB miktarı 5.38 ± 0.17 mg gallik asit/g KM bulunmuş ve bu değer 1:30 posa:çözücü oranında 60. dakikada elde edilmiştir.

4.3.1.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

Ultrases destekli su ekstraksiyonuna ilişkin renk ölçüm sonuçları çizelge 4.2'de verilmiştir. İncelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde L^* değerinin birim posa başına düşen çözücü miktarı arttıkça yükseldiği, örneklerin renginin açıldığı tespit edilmiştir. En koyu renkli ekstraktlar 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Ekstraksiyonun ilk dakikasında en yüksek a^* (kırmızılık) değeri yüksek posa kullanılan örneklerde elde edilmiştir. Ekstraksiyon süresi 10 dakika ve 30 dakikaya arttırıldığında kullanılan posa:çözücü oranı a^* değerini etkilemezken, süre 60 dakikaya çıktığında en düşük a^* değeri 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Bu durum, ortamda yüksek posa bulunması halinde, ultrases etkisi ile kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyanin türevlerinin uzun ekstraksiyon sürelerinde degrade olduğunu düşündürmektedir. Aynı koşullarda toplam monomerik antosiyanin miktarının değişmemesi ise diğer renk ölçütlerini oluşturan antosiyaninlerin stabil kaldığının bir göstergesi olabilir. Renk, farklı antosiyaninlerin varlığının bir kombinasyonudur. Örneğin, pelargonidinler öncelikle turuncu, somon, pembe ve kırmızı renk verirken, siyanidinler öncelikle eflatun ve koyu kırmızı renklerden sorumludur. Mor, leylak rengi ve mavi tonları ise delfinidinlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Ultrases uygulaması sırasında oluşan kavitasyon ve artan sıcaklık serbest kimyasal iyonlar oluşturarak antosiyaninler

üzerinde polimerizasyon ve depolimerizasyon reaksiyonları başlatabilir (Tiwari vd. 2010). Bu durumun, farklı türde antosiyanin bileşiklerinin ekstraksiyonuna veya ekstrakte edilen antosiyaninlerin ekstraksiyon süresi uzadıkça çeşitli reaksiyonlara uğramasına sebep olabileceği düşünülmektedir. Çizelge 4.2’de b* değerinin de ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda posa:çözücü oranındaki değişiklikten etkilendiği görülmektedir. En düşük b* değerleri 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 Ultrases destekli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri

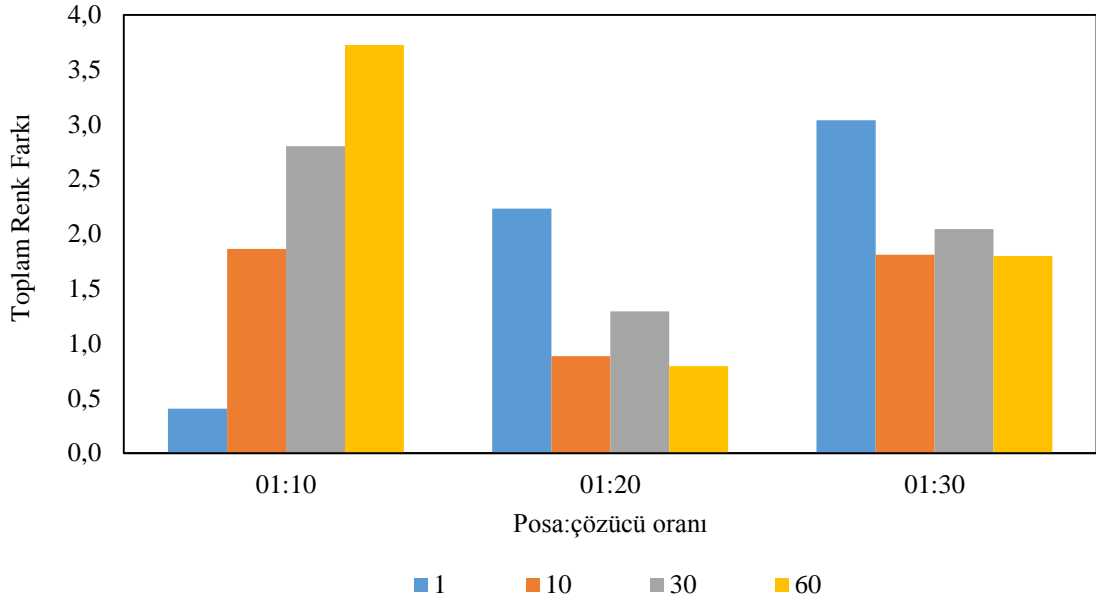
Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
	L*		
UDSE 1. dakika	23.9±0.5 ^{abB}	27.5±0.5 ^{aA}	28.4±1.2 ^{aA}
UDSE 10. dakika	23.2±0.1 ^{abB}	25.9±0.3 ^{abA}	27.0±0.3 ^{aA}
UDSE 30. dakika	23.4±0.4 ^{abB}	25.1±0.8 ^{bA}	26.9±0.2 ^{aA}
UDSE 60. dakika	22.5±0.1 ^{bB}	25.4±0.2 ^{bA}	26.4±0.4 ^{aA}
	a*		
UDSE 1. dakika	10.2±0.4 ^{aA}	9.5±0.6 ^{aA}	8.1±0.1 ^{aB}
UDSE 10. dakika	8.7±0.0 ^{bA}	9.4±0.5 ^{aA}	9.1±0.3 ^{aA}
UDSE 30. dakika	7.7±0.1 ^{bcA}	9.1±0.1 ^{aA}	8.9±0.7 ^{aA}
UDSE 60. dakika	6.9±0.3 ^{cB}	9.5±0.2 ^{aA}	9.3±0.4 ^{aA}
	b*		
UDSE 1. dakika	5.5±0.4 ^{aA}	2.5±0.5 ^{bAB}	2.0±1.1 ^{aB}
UDSE 10. dakika	4.6±0.1 ^{abA}	3.3±0.0 ^{abB}	2.3±0.1 ^{aC}
UDSE 30. dakika	4.3±0.0 ^{bA}	3.6±0.2 ^{abB}	2.6±0.1 ^{aC}
UDSE 60. dakika	4.1±0.2 ^{bA}	3.6±0.0 ^{aA}	2.7±0.2 ^{aB}

a , b ,c, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

A, B, C, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

UDSE’de sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.2’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* değeri ekstraksiyon süresi arttıkça azalmış ekstraktların rengi koyulaşmıştır. Bu durum TMA ekstraksiyonu ile de desteklenmektedir. a* değerinin ekstraksiyon süresi arttıkça azalması bazı antosiyanin türevlerinin degrade olduğunu düşündürmektedir. b* değeri de benzer şekilde ekstraksiyon süresindeki artış ile azalmıştır. 1:20 posa:çözücü oranında da L* değeri için benzer eğilim gözlenmiş ve süre arttıkça ekstraktların rengi koyulaşmıştır. a* değeri süreden etkilenmezken b* değerinin arttığı söylenebilir. 1:20 posa çözücü oranında TMA miktarı ilk 10 dakikada yükselirken a* değerinin

değişmemesi kırmızılık ölçütünü oluşturan antosiyanin türevlerinin ekstraksiyonun ilk dakikalarında ekstrakte edildiğini düşündürmektedir. 1:30 posa:çözücü oranında L^* , a^* ve b^* değerlerinde ekstraksiyon süresi ile tespit edilen değişiklikler istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$).



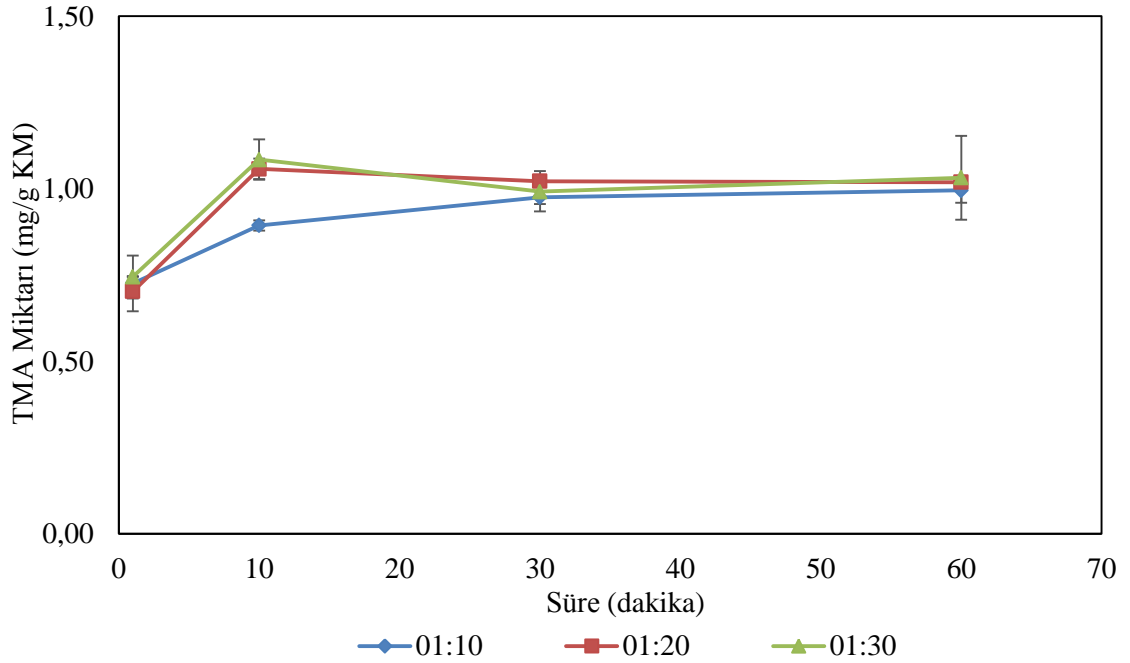
Şekil 4.9 UDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

USDE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.9'da verilmiştir. Ekstraksiyon süresinin toplam renk farkı üzerine farklı etkileri olduğu söylenebilir. Konvansiyonel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlara göre toplam renk farkı en yüksek olan örnek 1:10 posa:çözücü oranında 60. dakikada elde edilen ekstraktır. Renk ölçüm sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde de diğer posa:çözücü oranlarına kıyasla en koyu renkli örneğin bu koşulda elde edildiği görülmektedir. Literatürde, $\Delta E=1$ eşik değerinin üzerindeki ΔE değerlerinin gözle fark edilebilir olduğu belirtilmiştir (Sadilova vd. 2006).

4.3.2 Ultrases destekli asitli su (% 0.01 (w/v), sitrik asit) ekstraksiyonu (UDAE)

4.3.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

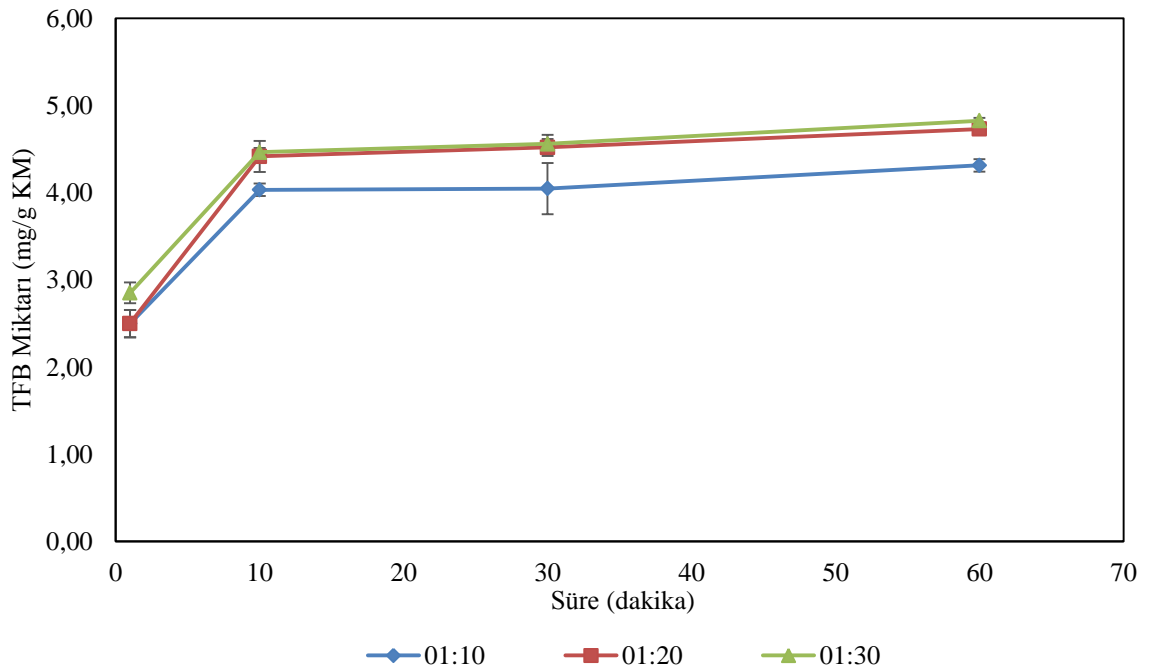
Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların TMA ve TFB miktarları şekil 4.10 - 4.11’de verilmiştir. UDAE’nun 1. dakikasında tüm posa:çözücü oranlarında elde edilen TMA miktarı aynı bulunmuştur ($p>0.05$). 10. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarı 2 katına çıkarıldığında ekstrakte edilen TMA miktarı % 20 artmıştır ($p<0.05$). Bunun sebebi çözücü miktarındaki artışın difüzyonu arttırmasıdır. İncelenen diğer ekstraksiyon sürelerinde posa:çözücü oranında meydana gelen değişikliğin ekstrakte edilen TMA miktarını değiştirmedeği tespit edilmiştir. Bu durum 10. dakikadan sonra tüm posa çözücü oranları için ekstraksiyonun dengelendiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.10 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinde meydana gelen değişiklik incelendiğinde ise ekstrakte edilen TMA miktarı 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında 10. dakikada sırasıyla 1.2, 1.5 ve 1.5 kat artış göstermiş. Bu bulgu,

UDSE'ye benzer şekilde çözücüye antosiyanin geçişinin ilk 10 dakikada hızlı bir şekilde arttığını ve ekstraksiyonun zamanla dengeye ulaştığını göstermektedir. Benzer sonuç Feng vd. (2015) tarafından da rapor edilmiştir. Şeker kamışından fenolik bileşiklerin ultrases desteği ile ekstraksiyonunda 30. dakikadan sonra azalma tespit etmişlerdir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere ekstraksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında bile TMA miktarında herhangi bir azalma olmamasının sebebi siyah havuç antosiyaninlerinin asillenmiş yapıları sayesinde daha stabil olmasıdır. Maksimum TMA (1.08 ± 0.03 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.11 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

UDAE ile elde edilen ekstraktların TFB miktarı değerlendirildiğinde (Şekil 4.11), ekstraksiyonun ilk 30 dakikasında her ne kadar birim posa başına düşen çözücü miktarının artması ile daha yüksek miktarda TFB ekstrakte edildiği görülse de bu farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı bulunmuştur ($p > 0.05$). Ancak 60. dakikada 1:20 posa:çözücü oranında elde edilen TFB miktarı 1:10 posa:çözücü oranından yaklaşık % 10 daha fazla bulunmuştur. 60. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarının

1:20'den 1:30'a arttırılması TFB ekstraksiyonunda önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu sonuç uzun ekstraksiyon süreleri tercih edilecek ise, kullanılacak olan çözücü miktarının düşürülebileceğini göstermektedir.

İncelenen tüm posa:çözücü oranları için ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında ekstrakte edilen TFB miktarı artmış sonra sabitlenmiştir. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında sürenin 10 dakikaya çıkarılması ekstrakte edilen TFB miktarını 1.5 kat arttırırken 1:10 posa:çözücü oranında bu artış 1.3 kat olmuştur. En yüksek TFB (4.73 ± 0.03 mg gallik asit/g KM) 1:20 posa:çözücü oranında 60. dakikada elde edilmiştir.

4.3.2.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonuna ilişkin renk ölçüm sonuçları çizelge 4.3'de verilmiştir. İncelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde L^* değerinin birim posa başına düşen çözücü miktarı arttıkça arttığı görülmektedir. En koyu renkli ekstraktlar (en düşük L^* değeri) 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında 30. dakikadan sonra L^* değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$). Bu durumun süre arttıkça ekstraksiyonun dengelenmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

İncelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde en düşük a^* (kırmızılık) değerleri 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Her ne kadar toplam monomerik antosiyanin miktarı yalnızca 10. dakikada posa:çözücü oranından etkilenmiş görünse de a^* değerindeki bu farklılık ekstrakte edilen antosiyanin türevlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir. 1:10 posa:çözücü oranında birim posa başına düşen çözücü miktarının düşük olması, a^* ölçütünü oluşturan tüm antosiyanin türevlerinin ekstrakte edilememesine sebep olmuş olabilir. Rengin farklı antosiyanin türevlerinin bir kombinasyonu olduğuna ilişkin Bölüm 4.3.1.2'de yapılan açıklamanın bu sonuç için de geçerli olduğu söylenebilir. Kırmızılık artsa da (birim posa başına düşen çözücü miktarı 1:10'dan 1:20'ye arttığında) TMA miktarında bir değişim gözlenmemiştir. Bu noktada, a^* değerinin artmasına sebep olan antosiyanin miktarındaki artışın TMA'yı istatistiksel

oranda etkilemeyecek oranda olduğu söylenebilir. Çizelge 4.3’de b* değerinin ekstraksiyonun ilk 30 dakikasında, 1:30 posa:çözücü oranında en düşük değeri aldığı 60. dakikada ise tüm posa:çözücü oranlarında aynı bulunduğu görülmektedir. Yüksek posa varlığında (1:10) ekstraktların maviliğinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
UDAE 1. dakika	23.8±0.4 ^{aC}	25.3±0.0 ^{aB}	26.9±0.3 ^{aA}
UDAE 10. dakika	23.4±0.5 ^{aC}	25.1±0.3 ^{aB}	26.6±0.1 ^{abA}
UDAE 30. dakika	23.9±0.9 ^{aB}	25.1±0.2 ^{aB}	26.6±0.1 ^{abA}
UDAE 60. dakika	23.0±0.4 ^{aB}	25.5±0.7 ^{aA}	26.2±0.1 ^{bA}
		a*	
UDAE 1. dakika	8.9±0.0 ^{aB}	10.7±0.2 ^{aA}	10.8±0.1 ^{aA}
UDAE 10. dakika	8.1±0.1 ^{aB}	10.4±0.2 ^{aA}	10.7±0.1 ^{abA}
UDAE 30. dakika	8.8±0.4 ^{aB}	10.4±0.2 ^{aA}	10.1±0.3 ^{abA}
UDAE 60. dakika	7.9±0.3 ^{aB}	9.8±0.5 ^{aA}	9.9±0.2 ^{bA}
		b*	
UDAE 1. dakika	5.0±0.2 ^{aA}	4.8±0.2 ^{aA}	3.9±0.0 ^{aB}
UDAE 10. dakika	4.8±0.2 ^{aA}	4.7±0.1 ^{aA}	4.0±0.0 ^{aB}
UDAE 30. dakika	5.1±0.2 ^{aA}	4.9±0.2 ^{aA}	3.9±0.1 ^{aB}
UDAE 60. dakika	5.0±0.2 ^{aA}	4.8±0.8 ^{aA}	4.2±0.2 ^{aA}

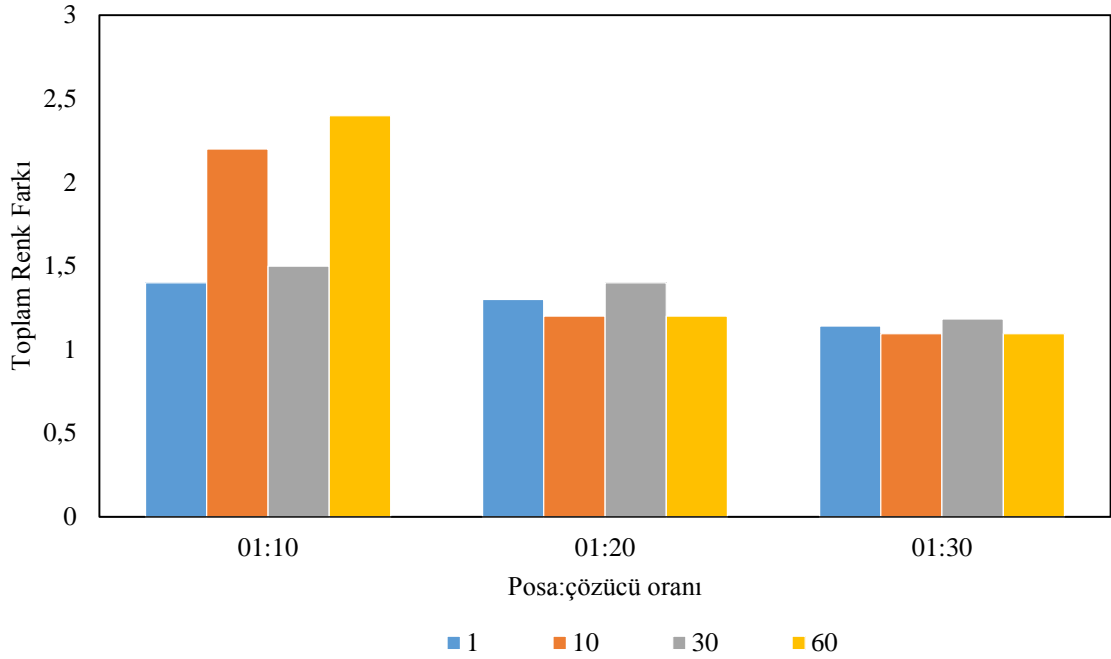
^{a, b, c}: Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}: aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.3’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir.1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranında L*, a* ve b* değerleri istatistiksel olarak ekstraksiyon süresindeki artıştan etkilenmemiştir ($p>0.05$). 1:30 posa çözücü oranında ise L* ve a* değerlerinde yaklaşık % 2 ve % 8 oranında bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma TMA ve TFB değerlerine istatistiksel olarak etki edecek oranda olmamıştır. TMA ve TFB değerleri 10. dakikada artmasına karşın, renk değerlerinde bir değişim olmaması bu renk değerlerine katkısı olan bileşiklerin ekstraksiyonun ilk dakikalarında ekstrakte edilmiş olduğunu düşündürmektedir. Sürenin artması ile renk değerlerinde değişimin çok az olması (veya

olmaması) renk değerlerinde etki etmeyen antosiyaninlerin 10. dakikada ekstrakte edilebildiğini göstermektedir.

UDAE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.12’de verilmiştir.



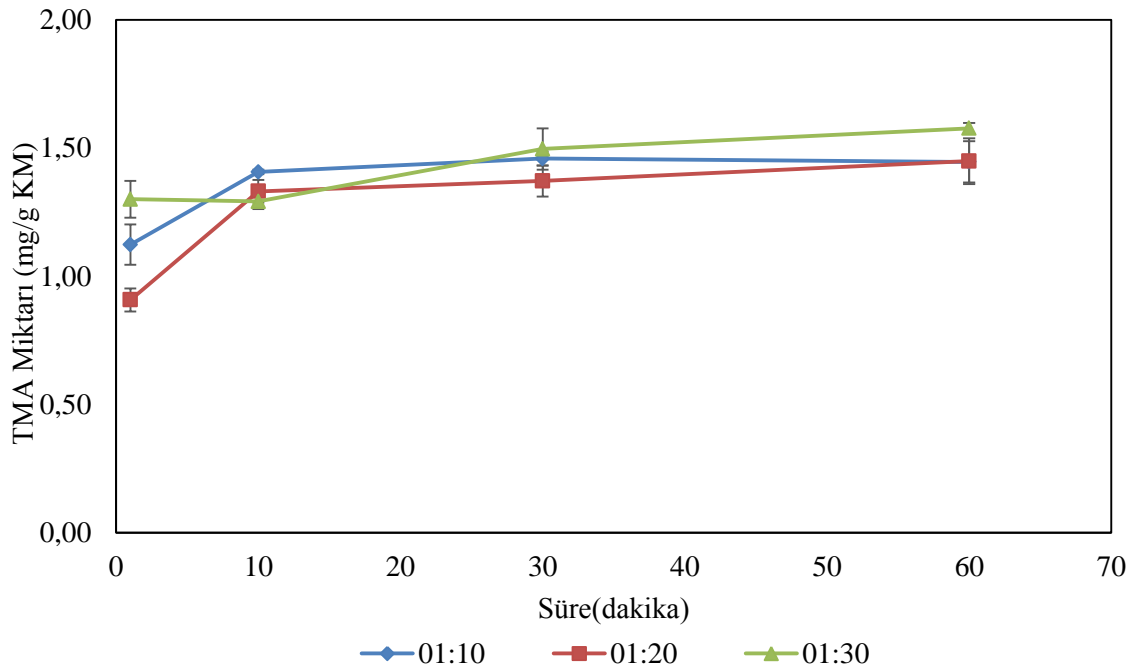
Şekil 4.12 Ultrases destekli asitli su ekstraksiyonun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

Şekil 4.12 değerlendirildiğinde 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında elde edilen ekstraktların ΔE değerinin 1’e yakın olduğu bu sebeple konvansiyonel ekstraksiyona göre renk farkının gözle görülebilir olmadığı söylenebilir. En yüksek farklılığın 1:10 posa:çözücü oranında 10. Ve 60. Dakikalarda oluştuğu görülmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde istatistiksel olarak fark olmasa bile ölçülen en düşük L^* ve a^* değerlerinin bu koşullarda olduğu görülmektedir.

4.3.3 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonu (UDEE)

4.3.3.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

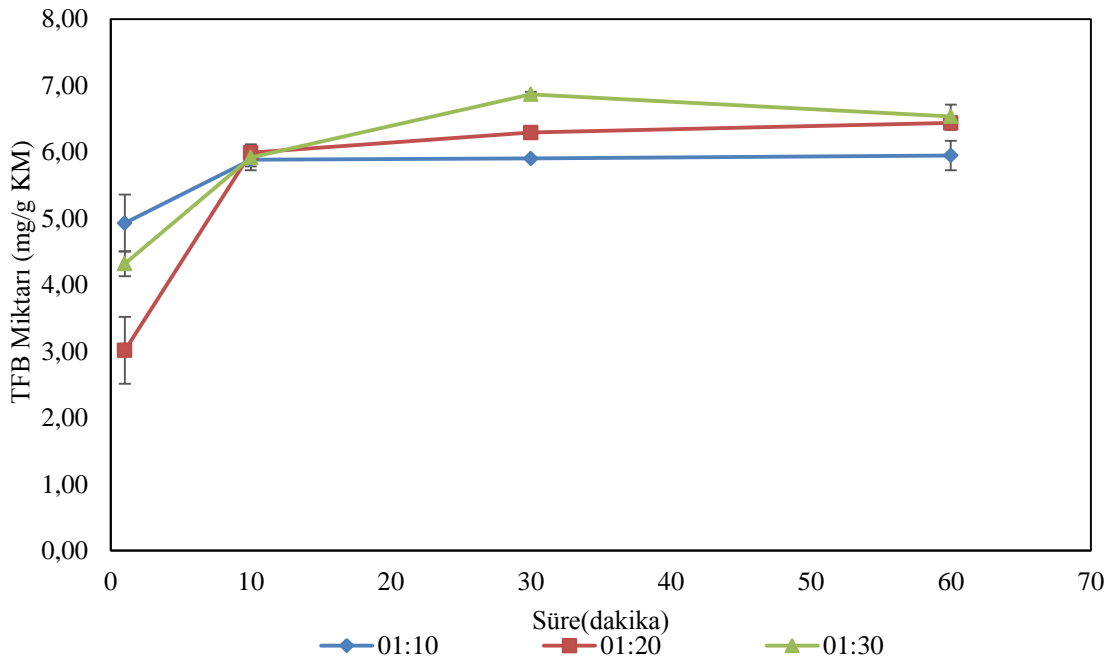
UDEE'nun 1. dakikasında posa:çözücü oranındaki değişimin ekstrakte edilen TMA miktarını etkilediği görülmektedir ($p<0.05$). 1:30 posa:çözücü oranında birim posa başına düşen çözücünün yüksek olması ekstraksiyonun ilk dakikasında fazla miktarda TMA ekstraksiyonu sağlamıştır (Şekil 4.13). Ekstraksiyonun 1. dakikasında posa:çözücü oranının 1:10'dan 1:30'a azaltılması TMA ekstraksiyonunu % 16 arttırmıştır ($p<0.05$). İncelenen diğer ekstraksiyon sürelerinde posa:çözücü oranında meydana gelen değişikliğin ekstrakte edilen TMA miktarını değiştirmedeği görülmektedir.



Şekil 4.13 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinde meydana gelen değişiklik incelendiğinde ise ekstrakte edilen TMA miktarının 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranlarında 10. dakikada sırasıyla 1.3 ve 1.4 artarak sabitlendiği tespit edilmiştir. 1:30

posa:çözücü oranında ise ekstraksiyonun ilk 30 dakikasında ekstrakte edilen TMA miktarı sabit kalmış 60. dakikada ise bir artış gözlenmiştir. 1:30 posa:çözücü oranında birim posa başına düşen çözücü miktarının yüksek olması, ilk dakikalarda ekstraksiyonun büyük ölçüde tamamlanmasını sağlamıştır. Ancak birim posa başına düşen çözücü miktarının fazla olması sayesinde süre arttırıldığında ekstraksiyonun az da olsa devam ettiği 60. dakikada meydana gelen artıştan anlaşılmaktadır. Diğer posa:çözücü oranlarında ise 10. dakikada çözücünün doydugu ve sürenin arttırılmasının pozitif bir etki sağlamadığı düşünülmektedir. Maksimum TMA (1.58 ± 0.02 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 60. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.14 Ultrases destekli etanollü su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

UDEE ile elde edilen ekstraktların TFB miktarı değerlendirildiğinde (Şekil 4.14) Ekstraksiyonun 1. dakikasında posa:çözücü oranınının 1:10'dan 1:30'a azaltılması TMA miktarını arttırırken TFB miktarını etkilememiştir. 1:10 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen toplam fenolik bileşiklerin % 23'ü antosiyaninken, 1:30 posa:çözücü oranında % 30'unun antosiyanin olduğu görülmektedir. Bu durum, ilk dakikada elde edilen ekstraktlarda, posa miktarı fazla olduğunda (1:10) antosiyanin dışındaki fenolik bileşiklerin de hızlı şekilde ekstrakte olarak çözücünün doymasını sağladığı ve bir

bakıma antosiyanin verimini azalttığını düşündürmektedir. Ekstraksiyonun 10. dakikasında posa:çözücü oranında yapılan değişiklik ekstrakte edilen TFB miktarını etkilemezken uzun ekstraksiyon sürelerinde birim posa başına düşen çözücü miktarında ki artışın olumlu etki sağladığı görülmektedir.

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinde meydana gelen değişiklik incelendiğinde ise ekstrakte edilen TFB miktarı 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında ilk 10 dakikada sırasıyla 1.2, 2 ve 1.4 kat artmıştır. Ekstraksiyon süresinin uzatılması, elde edilen TFB miktarını değiştirmemiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde maksimum TMA ekstraksiyonunun elde edildiği posa:çözücü oranında (1:30), TMA miktarı 60. dakikada artarken TFB miktarının değişmediğini görülmektedir. Çelişkili gibi görünen bu durum artan sürenin ve ultrases etkisinin, ortamda yer alan etanol varlığında antosiyanin olmayan diğer bazı fenolik bileşiklerin degradasyonuna sebep olması ile açıklanabilir. En yüksek TFB (6.87 ± 0.06 mg gallik asit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 30. dakikada elde edilmiştir. En yüksek TMA ve TFB ekstraksiyonlarının sağlandığı koşulların farklı olduğu çalışmalar literatürde mevcuttur. Cheok vd. (2013) mangosteen kabuğundan maksimum TMA ekstraksiyonu için optimum koşulu % 15 ultrases genliğinde 15 dakika boyunca metanollü su kullanımı olarak önerirken, maksimum TFB ekstraksiyonu için % 80 ultrases genliğinde 25 dakika boyunca etanol kullanımı olarak önermiştir.

4.3.3.2 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

UDEE'nu ile elde edilen ekstraktların renk ölçüm sonuçları çizelge 4.4'de verilmiştir. İncelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde L^* değerinin birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilendiği görülmektedir. En koyu renkli ekstraktlar (en düşük L^* değeri) 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. İncelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde en düşük a^* (kırmızılık) değerleri diğer çözücülerde olduğu gibi 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. En yüksek b^* değerinin 1:10 posa:çözücü oranında ölçüldüğü, yüksek posa varlığında ekstraktların maviliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

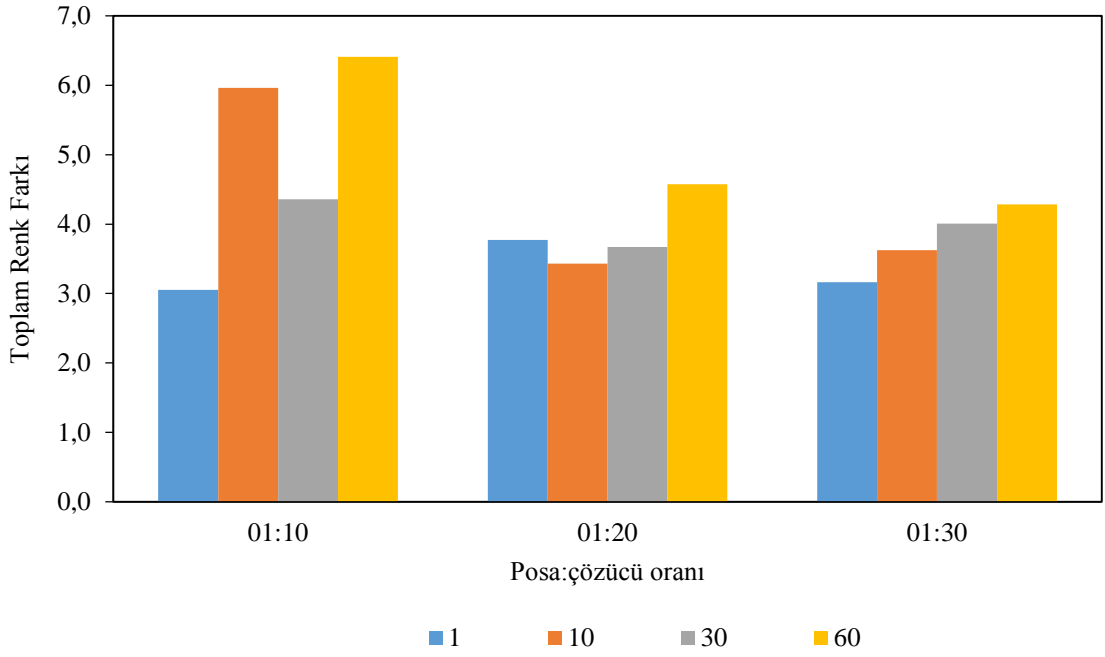
UDEE’de sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.4’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. L* değeri, 1:10 posa:çözücü oranında en yüksek 1. dakikada ölçülmüş, 10. dakikada bir miktar azalmış ve sonrasında bir değişim gözlenmemiştir. 10. dakikadaki azalma (örnek renginin koyulaşması) TMA ve TFB sonuçları ile paralellik göstermektedir. a* değerinde zamanla meydana gelen azalma diğer çözücülere benzer şekilde yüksek posa varlığında süre ve sıcaklığın etkisi ile kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyanin türevlerinin degrade olduğunu düşündürmektedir. b* değerinin ise ekstraksiyon süresinden fazla etkilenmediği görülmektedir. 1:20 posa:çözücü oranında renk değerleri ekstraksiyon süresindeki artıştan etkilenmemiştir ($p>0.05$). 1:30 posa:çözücü oranında ise L* değeri ekstraksiyon süresi arttıkça azalmış ve renk koyulaşmıştır. a* değerinin sabit kaldığı, b* değerinin ise arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 Ultrases destekli etanolü su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
UDEE 1. dakika	21.7±0.3 ^{aB}	21.9±0.1 ^{aB}	24.8±0.0 ^{aA}
UDEE 10. dakika	20.7±0.0 ^{bC}	22.3±0.2 ^{aB}	23.7±0.2 ^{bA}
UDEE 30. dakika	20.8±0.1 ^{bC}	22.1±0.1 ^{aB}	23.2±0.0 ^{cA}
UDEE 60. dakika	20.6±0.1 ^{bB}	21.6±0.5 ^{aB}	23.0±0.1 ^{cA}
		a*	
UDEE 1. dakika	9.5±0.4 ^{aB}	10.5±0.1 ^{aA}	10.9±0.1 ^{aA}
UDEE 10. dakika	5.3±0.1 ^{bcB}	10.7±0.3 ^{aA}	11.1±0.1 ^{aA}
UDEE 30. dakika	7.1±0.5 ^{bB}	9.8±0.0 ^{aA}	10.8±0.0 ^{aA}
UDEE 60. dakika	4.9±0.8 ^{cB}	8.2±1.9 ^{aAB}	10.6±0.2 ^{aA}
		b*	
UDEE 1. dakika	3.5±0.2 ^{bA}	3.8±0.0 ^{aA}	0.3±0.0 ^{dB}
UDEE 10. dakika	3.8±0.1 ^{abA}	3.7±0.2 ^{aA}	1.7±0.0 ^{cB}
UDEE 30. dakika	4.4±0.1 ^{aA}	3.8±0.0 ^{aB}	2.3±0.1 ^{bC}
UDEE 60. dakika	3.6±0.3 ^{abA}	3.7±0.2 ^{aA}	2.6±0.0 ^{aB}

^{a, b, c,} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C,} aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır



Şekil 4.15 UDEE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

UDEE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.15'de verilmiştir. Tüm posa:çözücü oranlarında, UDEE ile elde edilen ekstraktların ΔE değeri, konvansiyonel ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlara göre çok farklı bulunmuştur. Bu sonuç ekstrakte edilen TMA ve TFB miktarı ile de örtüşmektedir (Bölüm 4.3.3.1).

4.3.4 Çözücü çeşidinin TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi ve konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması

Çizelge 4.5'de ultrases destekli ekstraksiyonda maksimum TMA ekstraksiyonu sağlayan koşulların konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması görülmektedir. Ultrases destekli ekstraksiyonda çözücü olarak su kullanıldığında konvansiyonel ekstraksiyona göre TMA miktarında % 50, TFB miktarında % 10 artış sağlanırken ekstraksiyon süresi % 95 kısalmıştır. Bu sonuçlar ultrases desteği varlığında çözücü olarak su kullanımının dahi ekstraksiyon süresini kısaltmak ve verimi arttırmak için oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5 UDE’de maksimum TMA ekstraksiyonu sağlayan koşulların konvansiyonel ekstraksiyon sonuçları ile karşılaştırılması

Ekstraksiyon türü	Çözücü çeşidi	Posa:çözücü oranı	Ekstraksiyon süresi	TMA*	TFB**
Konvansiyonel	Su	1:30	24 saat	0.89±0.04 ^d	4.42±0.01 ^c
UDE	Su	1:30	60 dk	1.29 ±0.01 ^b	5.38±0.16 ^b
	Asitli su	1:30	10 dk	1.08 ±0.03 ^c	4.46±0.05 ^c
	Etanollü su	1:30	60 dk	1.58±0.02 ^a	6.53±0.10 ^a

^{a, b, c} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır. *mg siyanidin-3-glukozit/g KM, **mg gallik asit/g KM

Ekici (2011) tarafından yapılan çalışmada benzer bulgular raporlanmış, siyah havuçtan antosiyaninlerin ultrases destekli ekstraksiyonunda çözücü olarak su kullanıldığında ekstraksiyon verimi % 8.67 bulunurken, klasik ekstraksiyonda % 8.02 bulunmuştur (Ekici 2011). Bu durum üzerinde ultrases frekansının hücre duvarında yarattığı mekanik kırılma etkisinin yanı sıra ekstraksiyon sıcaklığının da etkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada ultrasonik banyonun sıcaklığı bölüm 3.2.3’de belirtildiği üzere 50 °C’de tutulmuştur. Sıcaklığın antosiyaninler ve fenolik bileşikler üzerine degradasyon etkisi pek çok çalışmada belirtilmesine karşın, bu çalışmada antosiyanin ekstraksiyonunun sıcaklık artışından olumlu yönde etkilendiği görülmüştür. Benzer şekilde, Ivanovic vd. (2014) böğürtlenden antosiyanin ekstraksiyonunda sonikasyon süresi ve sıcaklık artışının, ekstraksiyon verimini ve toplam antosiyanin içeriğini olumlu yönde etkilediğini bildirmiştir. Assous vd. (2014) siyah havuç antosiyaninlerinde, 40-70 °C arasında degradasyon gözlenmediğini belirtmişlerdir. Bu durum siyah havuç antosiyaninlerinin içerdiği asillenmiş antosiyanin miktarının yüksek olması ile ilişkilidir (Kammerer vd. 2004, Assous vd. 2014). Kırca (2004) tarafından yapılan çalışmada da siyah havuç antosiyaninlerinin sıcaklık ve pH değişikliklerine karşı oldukça stabil olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında, çözücü olarak asitli su kullanımında da, TMA ekstraksiyonu % 20 artmıştır. Ultrases desteğinin, çözücü olarak asitli su kullanımında da, suya benzer şekilde TMA ekstraksiyonu verimini arttırmak ve süresini kısaltmak için etkili olduğu görülmüştür. UDAE ile ekstrakte edilen TFB miktarı ise konvansiyonel ekstraksiyona göre

değişmemiştir. TMA ekstraksiyonu ile TFB ekstraksiyonunun benzer eğilimi göstermemesi antosiyaninler dışındaki fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu ile açıklanabilir. Fenolik asitler, aglikonlar (serbest fenolik asitler), esterler, glikozitler ve/veya bağlı kompleksler dahil olmak üzere bitkilerde farklı formlarda bulunurlar. Bu farklı formların, farklı ekstraksiyon koşulları için farklı tepkiler verebileceği ve bozunmaya karşı duyarlılıklarının da bu formlara göre değişebileceği bildirilmiştir (Garcia-Salas vd. 2010). Bizim çalışmamızda da TFB miktarları aynı olduğu halde, konvansiyonel ekstraksiyonda antosiyanin miktarının UDAE sonuçlarına göre daha düşük olması konvansiyonel ekstraksiyonda UDAE'den farklı fenoliklerin ekstrakte edildiğini düşündürmektedir.

Ultrases destekli TMA ekstraksiyonunda konvansiyonel ekstraksiyona göre en yüksek artış çözücü olarak etanollü su kullanımında tespit edilmiştir. Konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında ekstrakte edilen TMA ve TFB miktarları sırasıyla % 78 ve % 48 artmıştır. UDEE'nin diğer çözücülere benzer şekilde ekstraksiyon süresini kısaltmak ve daha fazla miktarda TMA elde edebilmek için etkili olduğu görülmüştür. 1:30 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresi 1. dakika seçilse dahi konvansiyonel ekstraksiyonun 1.5 katı TMA (1.30 ± 0.07 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) elde edilebilmiştir (çizelge gösterilmemiştir). Vilku, Mawson vd (2008) üzüm posası ve elmadan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda ultrasesin kontrole kıyasla fenolik bileşik miktarını % 6-35 aralığında arttırdığını tespit etmiştir. Bu bulgu Khan vd. (2010) tarafından desteklenmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon portakal kabuğundan fenoliklerin ekstraksiyonunda konvansiyonel ekstraksiyona göre daha verimli bulunmuştur. Siyah havuç posasından ultrases desteği ile antosiyanin ekstraksiyonuna ilişkin literatürde bir adet çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma termosonikasyonun ekstraksiyon verimini % 20 arttırdığını belirtmektedir. Bizim çalışmamız da bu çalışmanın bulgularını destekler niteliktedir.

Ultrases destekli ekstraksiyonda, çözücü olarak asitli su kullanımı ekstrakte edilen TMA ve TFB miktarını su kullanımına göre ortalama % 15 azaltmıştır. Ekstraksiyonda kullanılacak çözücüye asit ilavesinin antosiyanin ekstraksiyonunu genellikle olumlu etkilediğine dair çalışmalar literatürde yer almaktadır. Ju ve Howard (2003) tarafından

yapılan bir çalışmada üzüm antosiyaninleri için yüksek sıcaklık (80–100 °C) ve asitli su kullanımının asitli metanol (% 60) kadar etkili olduğu belirtilmiştir (Ju ve Howard 2003). Benzer şekilde, ultrases destekli ekstraksiyonda da düşük asit konsantrasyonlarının kullanılmasının, hücre duvarının parçalanması ve fenoliklerin ekstrakte edilmesinde faydalı olduğu rapor edilmesine rağmen (Ivanovic vd. 2014) bizim çalışmamızda asitli su ve ultrases kombinasyonunun siyah havuç antosiyaninleri için benzer etkiye yol açmadığı görülmektedir. Bu bulguyu destekleyecek şekilde ekstraksiyonda asit kullanımının antosiyaninlerin doğal formunu metal/kopigment bağlarını parçalayarak değiştirebileceği belirtilmiştir (Nacz ve Shahidi 2004). Ayrıca, asitli su kullanımında TMA miktarında meydana gelen azalmanın ultrases frekansları, asit varlığı ve sıcaklık yükselmesinin sinerjistik etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Portenlänger ve Heusinger (1992) tarafından yapılan çalışmada ortamda bulunan organik asit veya askorbik asidin sonikasyon sırasında oluşan serbest radikallerin etkileşimi ile oksidasyon reaksiyonlarını tetikleyebileceği ve bu durumun antosiyanin degradasyonuna sebep olabileceği belirtilmiştir (Portenlänger ve Heusinger 1992). Bunlara ek olarak, literatürde ultrases destekli ekstraksiyonda çözücü olarak asitlendirilmiş etanol veya metanol kullanımının olumlu etkilerinden bahsedilirken (Chen 2015), saf su kullanımında benzer etkinin görülmediği belirtilmiştir (Ağçam ve Akyıldız 2015). Ek olarak, Machado vd. (2017) çalışmalarında asitlendirilmiş su kullanımının ultrases kombinasyonu ile birlikte olumsuz etki oluşturduğunu göstermiştir. Böğürtlen ve yabanmersininde farklı çözücü türlerinin TMA ve TFB ekstraksiyonu üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada ultrases destekli ekstraksiyonda (35kHz ultrasonik banyo, 90 dakika) % 50 etanol ve asitlendirilmiş su (pH 2, sitrik asit) kullanılmıştır. Böğürtleninde % 50 etanol ve asitlendirilmiş su ile ekstrakte edilen TFB miktarı sırasıyla 5.28 ve 2.08 mg gallik asit eş değeri/g kuru madde bulunurken, TMA miktarı sırasıyla 2.37 ve 1.26 mg siyanidin 3 glukozit/g kuru madde olarak bulunmuştur. Yabanmersininde de benzer şekilde % 50 etanol ve asitlendirilmiş su ile ekstrakte edilen TFB miktarı sırasıyla 4.40 ve 2.47 mg gallik asit eş değeri/g kuru madde, TMA miktarı sırasıyla 2.07 ve 1.36 mg siyanidin 3 glukozit/g kuru madde olarak bulunmuştur (Machado vd. 2017).

Çizelge 4.5’de etanollü su kullanımının diğer çözücülere göre daha yüksek TMA ekstraksiyonu sağladığı görülmektedir. % 50 (v/v) etanollü suyun ekstrakte edilen TMA miktarını suya göre yaklaşık % 20, TFB miktarını ise % 35, asitli suya göre ise hem TMA hem de TFB miktarını % 45 arttırdığı tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında, Ekici (2011) su ve asitlendirilmiş etanollü su kullanarak ultrases destekli ekstraksiyon ile ekstrakte ettiği siyah havuçlarda, ekstraksiyon verimini en düşük konvansiyonel ekstraksiyonda (% 8.02) ve sonrasında ultraseste su kullanımında (% 8.67) bulmuştur. En yüksek verimi (% 9.25) asitlendirilmiş etanollü su kullanımında elde etmiştir. Benzer bir sonuç Chen vd. 2015 yılında yaptığı çalışmada da elde edilmiş, şeker pancarı melasından antosiyanin ve fenoliklerin ultrases destekli ekstraksiyonunda, optimum çözücü ve süre, % 57-63 konsantrasyonda asitlendirilmiş etanol, 66-73 dakikalık ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Tüm bulgular değerlendirildiğinde ultrases destekli ekstraksiyonun siyah havuçtan TMA ve TFB ekstraksiyonu için etkili bir yöntem olduğu, konvansiyonel ekstraksiyona göre ekstraksiyon süresini kısalttığı ve TMA, TFB miktarını arttırdığı görülmektedir. Bu sonuç ultrasesin sebep olduğu hücresel parçalanma ile ilişkilidir. Chen vd. (2007) tarafından yapılan çalışma bu bulguları desteklemektedir. Geleneksel ekstraksiyon ve ultrases destekli ekstraksiyon uygulanan böğürtlende, hücre duvarının çok az parçalandığını, ultrases destekli ekstraksiyonda ise önemli miktarda parçalanma meydana geldiği SEM ile görüntülenmiştir. Bu durum akustik kaviteasyonun, meyvenin fiziksel yapısını değiştirerek istenen bileşiklerin çözücüye geçmesini sağladığını göstermektedir (Chen vd. 2007).

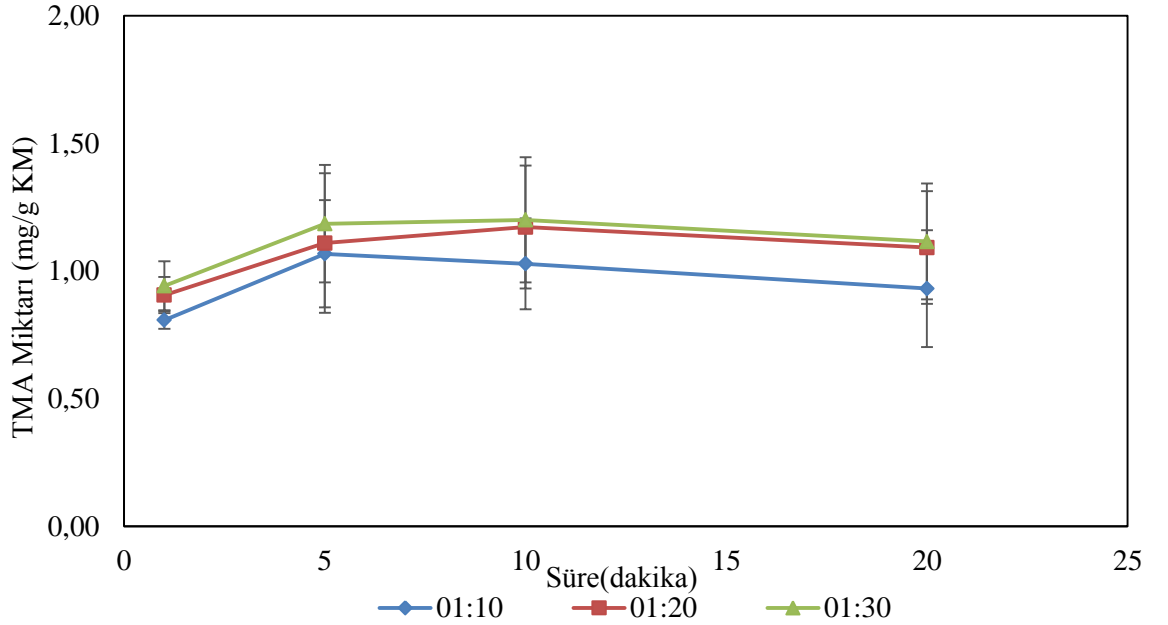
4.4 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)

Mikrodalga destekli ekstraksiyon çizelge 3.3’de tanımlı bağımsız değişken seviyelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu (MDSE)

4.4.1.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

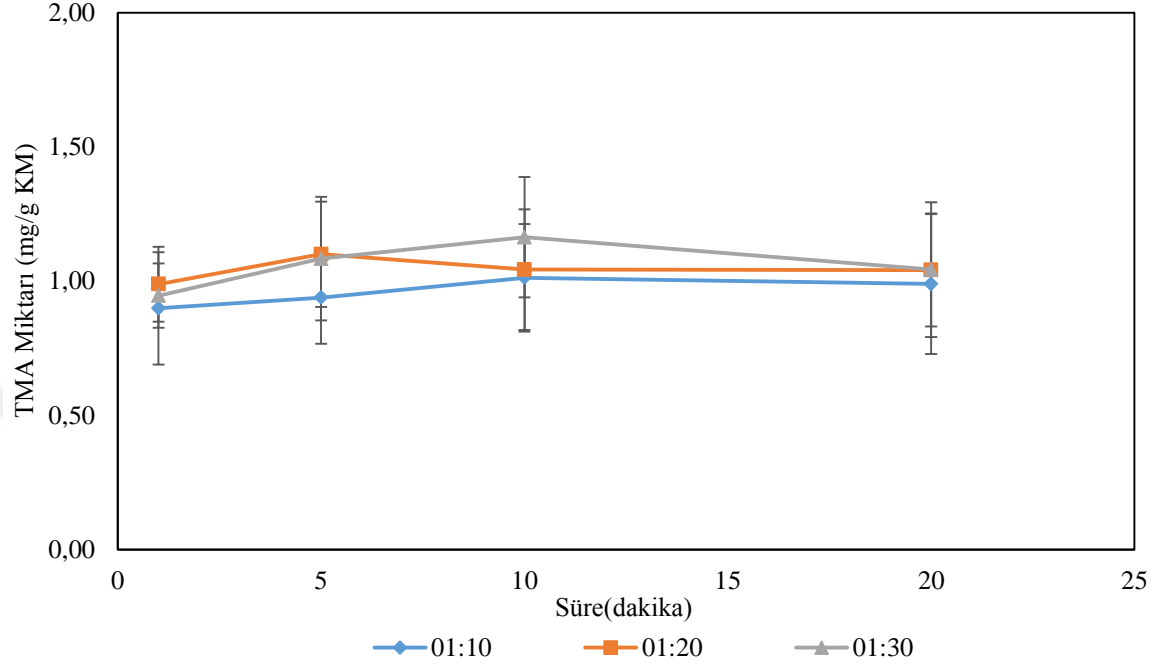
Mikrodalga destekli su ekstraksiyonunda, 180W güçte, farklı posa:çözücü oranlarında TMA miktarının ekstraksiyon süresine göre değişimi şekil 4.16’da verilmiştir. TMA miktarı 0.81 ± 0.03 ile 1.20 ± 0.25 mg siyanidin-3-glukozit/g KM arasında bulunmuş ve posa:çözücü oranının ve sürenin TMA miktarı üzerine etkisi önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). En yüksek TMA ekstrakte edilen koşul, 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakika olmuştur.



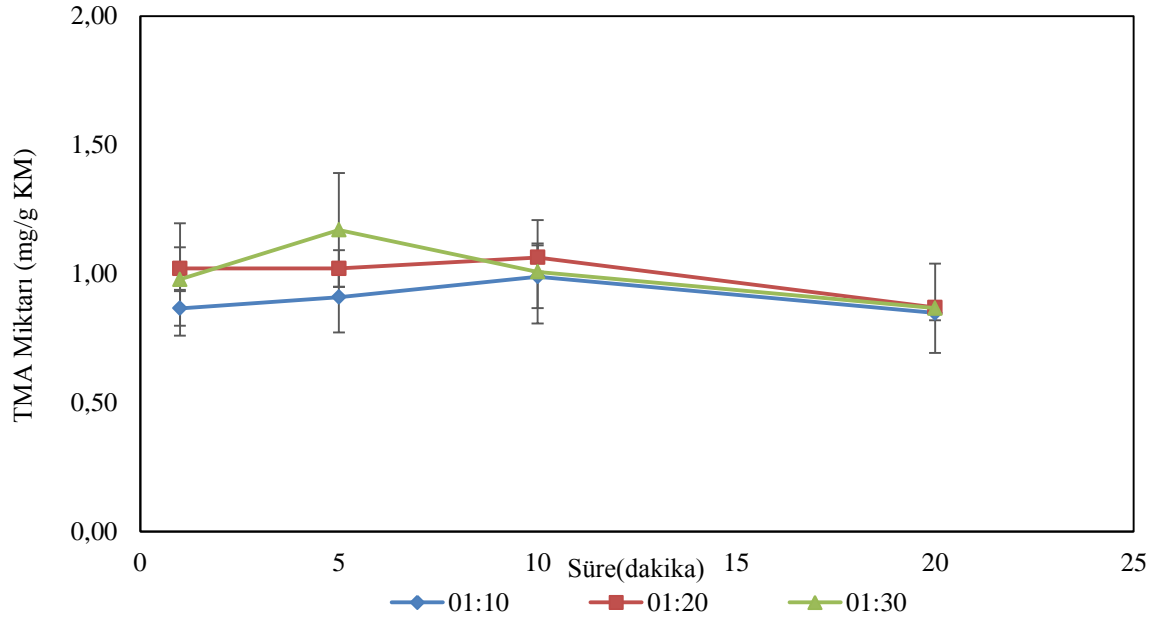
Şekil 4.16 180 W güçte MDSE’ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Benzer şekilde 360 W güçte su ile ekstrakte edilen TMA miktarı 0.90 ± 0.21 ile 1.16 ± 0.22 mg siyanidin-3-glukozit/g KM aralığında değişmiş ve posa:çözücü oranının ve sürenin TMA miktarı üzerine etkisi önemli bulunmamıştır ($p>0.05$) (Şekil 4.17). En yüksek TMA miktarı 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakikada elde edilmiştir. Mikrodalga gücü 540 W’a çıkarıldığında da TMA ekstraksiyonu posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde 540 W güçte ekstrakte edilen TMA miktarının 0.85 ± 0.03 ile 1.17 ± 0.22 mg siyanidin-3-glukozit/g

KM arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek TMA 1:30 posa:üzücü oranında 5. dakikada elde edilmiştir.



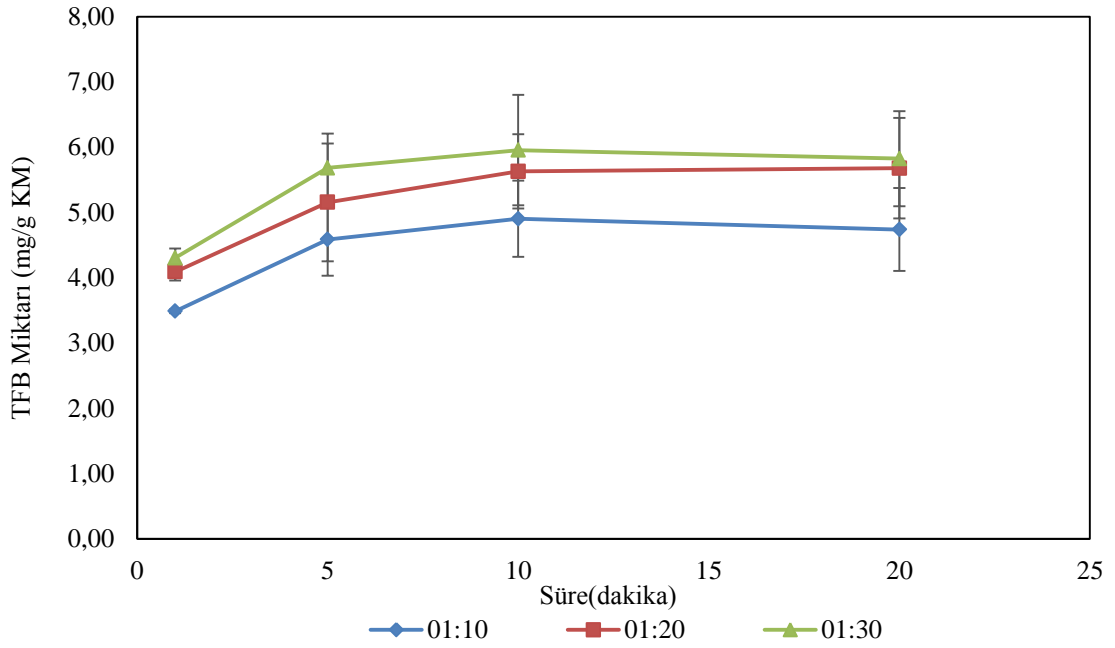
şekil 4.17 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı



şekil 4.18 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

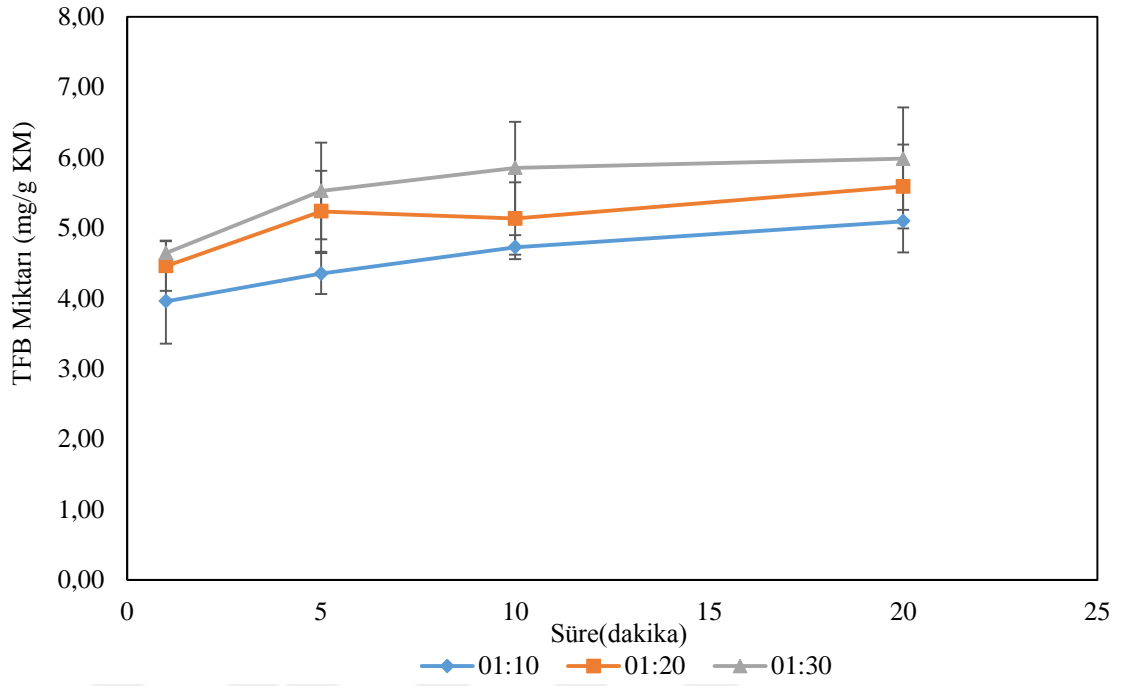
Bu sonuçlar bize mikrodalga destekli ekstraksiyonda, siyah havuç posasında bulunan su ile ekstrakte edebilecek antosiyaninlerin kısa sürede ekstrakte edildiğini ve sabit mikrodalga gücünde, mikrodalga süresinin ve birim posa başına çözücü miktarının artırılmasının ilave bir fayda sağlamadığını göstermektedir. Tan vd. (2011) *Uncaria sinensis* bitkisinden bazı metabolitlerin mikrodalga ile ekstraksiyonunda çözücü olarak ultra saf suyun etkinliğini araştırmıştır. Yapılan çalışmada 1:40 sabit posa:çözücü oranında ve 600 W sabit güçte uygulanan mikrodalga ekstraksiyonda maksimum verime 100 °C'de 20 dakikalık ekstraksiyon ile ulaşılmıştır. Bu çalışmada ekstraksiyon süresindeki artışın fenolik asitlerin ekstraksiyonunu arttırdığı tespit edilmiştir (Tan vd. 2011). Ancak bahsedilen çalışmada bizim çalışmamızdan farklı olarak kapalı kap mikrodalga sistemi kullanılmış ve yüksek sıcaklık uygulaması mümkün olabilmıştır.

MDSE'de 180 W güçte TFB ekstraksiyonu sonuçları değerlendirildiğinde ekstraksiyon süresinin etkisi önemsiz bulunurken, posa:çözücü oranı azaldıkça ekstrakte edilen TFB artmıştır (Şekil 4.19). Ekstraksiyonun 1. dakikasında 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında elde edilen TFB aynı bulunurken, 1:10 posa:çözücü oranında elde edilen TFB daha düşük bulunmuştur. Kullanılan birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılmasının TFB ekstraksiyonunda % 17 artış sağladığı görülmektedir ($p<0.05$). 1:10 posa:çözücü oranında 1 dakikada elde edilen TFB miktarı, süre 5 dakikaya, birim posa başına düşen çözücü miktarı da 3 katına çıkarıldığında % 63 artmıştır. Ancak, ekstraksiyon süresi arttırıldığında TFB ekstraksiyonu, posa:çözücü oranındaki değişimden etkilenmemiştir. 180 W güçte MDSE'de en yüksek TFB (5.96 ± 0.85 mg gallik asit/g KM) elde edilen koşul 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakika olmuştur (en yüksek TMA elde edilen koşul ile aynıdır).

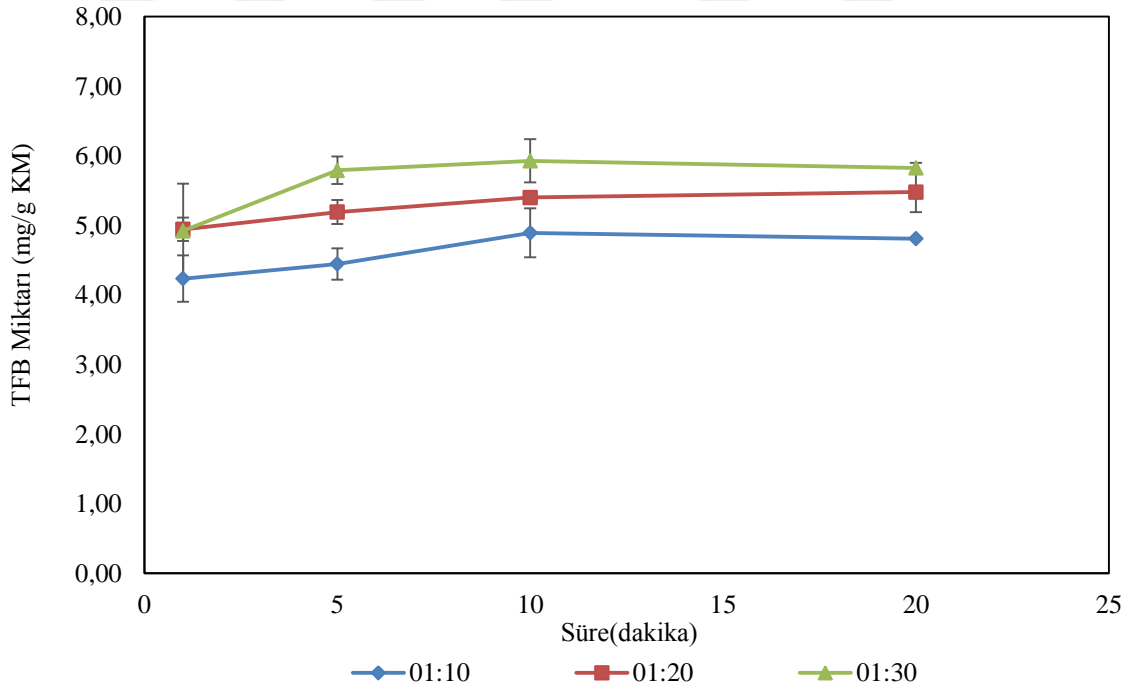


Şekil 4.19 180 W güçte MDSE’ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

MDSE’de 360 W güçte elde edilen ekstraktların TFB miktarı 3.96 ± 0.6 ile 5.98 ± 0.73 mg gallik asit/g KM arasında bulunmuştur (Şekil 4.20). Ekstraksiyon süresinin ve posa:çözücü oranının ekstraktların TFB miktarı üzerine etkisinin önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($p > 0.05$). En yüksek TFB miktarı 1:30 posa:çözücü oranında 20 dakikalık ekstraksiyon ile elde edilmiştir. MDSE’de 540 W güçte TFB ekstraksiyonu sonuçları şekil 4.21’de verilmiştir. 180 W sonuçlarına benzer şekilde, TFB ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi önemsiz bulunurken posa:çözücü oranının etkili olduğu tespit edilmiştir. Birim posa başına düşen çözücü miktarının artmasıyla daha fazla fenolik bileşik ekstrakte edilebildiği görülmektedir. Ekstraksiyonun 1. dakikasında tüm posa:çözücü oranlarından ekstrakte edilen TFB miktarı aynı iken, 5. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarı 3 katına çıkarıldığında ekstraktların TFB miktarı % 30 artmıştır. MDSE’de 540 W güç için maksimum TFB (5.93 ± 0.31 mg gallik asit/g KM) elde edilen koşul 1:30 posa:çözücü oranında 10 dakikalık ekstraksiyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.20 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı



Şekil 4.21 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Literatür bulguları incelendiğinde mikrodalga destekli ekstraksiyon üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi hakkında çalışmamıza benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Wang vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada mikrodalga destekli ekstraksiyon ile ginsenosidlerin ekstraksiyonunda 2 ile 10 dakika aralığında ekstraksiyonun önemli ölçüde arttığı ancak 10 ila 30 dakika arasındaki değişimin önemsiz olduğu tespit edilmiştir (Wang vd. 2008). Liazid vd. (2011) çalışmasında yüksek ekstraksiyon süresinin (30 dakika) antosiyaninler üzerindeki degradasyon etkisini tespit etmiş ve üzüm kabuğundan antosiyaninlerin mikrodalga ile ekstraksiyonunda optimum ekstraksiyon süresini 5 dakika olarak önermiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, MDSE’nda kısa süreli (5 dk) ekstraksiyonların hedef bileşikleri ekstrakte etmekte yeterli olduğu görülmektedir. Çok uzun ekstraksiyon sürelerinin enerji sarfiyatını artırması sebebiyle tercih edilmemesi gerektiği düşünülmektedir. Ancak ekstraktların TFB miktarının posa:çözücü oranının azaltılmasıyla artırılabilceği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, 180 W ve 540 W güçte birim posa başına düşen çözücü miktarının artmasıyla daha fazla fenolik bileşik ekstrakte edilebilmesine rağmen, antosiyanin miktarının artan çözücü miktarından ve ekstraksiyon süresinden etkilenmemesi suda çözülebilen antosiyaninlerin ekstrakte edildiği ve çözücü miktarının artırılmasıyla antosiyanin dışında farklı fenoliklerin ekstrakte edilmeye başlandığını düşündürmektedir. Bu bulguyu destekleyecek şekilde Garofulić (2013)’de çalışmasında vişnenin mikrodalga desteği ile ekstraksiyonunda antosiyanin ve fenolik bileşikler için farklı optimal seviyeler tanımlamış, antosiyanin ekstraksiyonu daha düşük sıcaklık (60 °C) ve daha kısa ekstraksiyon süresinde (6-9 dakika) tamamlanırken, fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunun tamamlanması için daha yüksek sıcaklık (70 °C) ve daha uzun süre (10 dakika) önerilmiştir (Garofulić 2013).

4.4.1.2 Mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi

Mikrodalga destekli su ekstraksiyonunda 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında farklı ekstraksiyon sürelerinde gücün artırılması TMA ve TFB ekstraksiyonunu etkilememiştir ($p>0.05$). Benzer bulgular literatürde de raporlanmış, Gao vd. (2006), tıbbi bir bitki türünden flavonoidlerin ekstraksiyonunda 400-1200 W arasında değişen mikrodalga gücünün ekstraksiyon verimi üzerine etki etmediğini tespit etmiştir. Ancak

mikrodalga gücündeki artışın pozitif etkisini gösteren çalışmalar da mevcuttur. Farklı mikrodalga güçlerinin çalışıldığı bir çalışmada ekstrakte edilen flavonoidlerin artan mikrodalga gücü ile arttığı belirtilmiştir (Chen vd. 2008). Artan mikrodalga gücü ekstraksiyon ortamının sıcaklığını arttırmakta ve bu durum antosiyanin degradasyonunun gerçekleşmediği seviyelerde olumlu etki yaratmaktadır.

4.4.1.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere MDSE ekstraksiyonunun ilk 5 dakikasında L* değerinin, azalan posa:çözücü oranı ile arttığı, örneklerin renginin açıldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi birim posa başına düşen çözücü miktarının fazla olmasıdır. En düşük L* değeri yani en koyu ekstrakt (ultrases destekli ekstraksiyon örneklerinde de olduğu gibi) 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Ancak ekstraksiyon süresi arttığında, L* değeri artan posa:çözücü oranından etkilenmemiştir. Bu durum süre uzadıkça ekstraksiyonun dengelenmesinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.6 incelendiğinde a* (kırmızılık) değerinin ekstraksiyonun 1. dakikasında azalan posa:çözücü oranından etkilenmediği ancak ekstraksiyon süresi uzadığında azalan posa:çözücü oranı ile arttığı görülmektedir. Her ne kadar MDSE'de 180 W güç kullanımında sabit sürede farklı posa:çözücü oranları arasında ekstrakte edilen TMA miktarı bakımından istatistiksel olarak fark yoksa da a* değeri, birim posa başına düşen çözücü miktarı ile artmıştır. TMA miktarındaki artış istatistiksel olarak anlamlı bulunmasa da en yüksek TMA ve a* değeri 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Bu durum azalan posa:çözücü oranı ile kırmızılık değerinde meydana gelen artışı açıklamaktadır. b* değeri ise ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda çözücü miktarından etkilenmiştir. En yüksek b* değeri tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:10 posa:çözücü oranında ölçülmüştür.

MDSE'de sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.6'da aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. a* değeri en yüksek 1. dakikada ölçülmüş ve ekstraksiyon süresinin artması ile azalmıştır. 180 W güçte TMA miktarı sonuçları değerlendirildiğinde sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon

süresindeki artış TMA miktarını değiştirmemiştir. TMA miktarı değişmemesine rağmen 5. dakikadan itibaren a* değerinde meydana gelen azalmanın posa:çözücü oranıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 1:10 posa:çözücü oranında çözücünün kısa sürede doyduğu, aynı zamanda mikrodalganın etkisi ile kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyanin türevlerinin de süre ile degrade olduğu söylenebilir. Bu noktada TMA miktarının sabit kalmasının sebebinin ise asil grupları sayesinde sıcaklığa daha az duyarlı olan bazı antosiyanin türevlerinin ekstraksiyonunun devam etmesi olduğu düşünülmektedir. Birim posa başına düşen çözücü miktarının fazla olduğu 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında, a* değerinin zamanla azalmaması da bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 4.6 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDSE 1. dakika	23.4±0.2 ^{aC}	25.4±0.3 ^{aB}	27.3±0.0 ^{aA}
MDSE 5. dakika	22.0±0.5 ^{aB}	23.9±1.0 ^{aA}	24.8±0.0 ^{cA}
MDSE 10. dakika	22.2±0.7 ^{aA}	23.4±0.9 ^{aA}	24.4±0.0 ^{dA}
MDSE 20. dakika	22.3±1.1 ^{aA}	23.8±0.7 ^{aA}	25.0±0.0 ^{bA}
		a*	
MDSE 1. dakika	10.3±0.6 ^{aA}	10.8±0.2 ^{aA}	9.7±0.0 ^{bA}
MDSE 5. dakika	7.3±0.8 ^{bB}	10.1±0.6 ^{aA}	10.7±0.0 ^{abA}
MDSE 10. dakika	7.1±0.2 ^{bB}	9.9±0.5 ^{aA}	10.7±0.0 ^{abA}
MDSE 20. dakika	7.0±0.4 ^{bB}	9.9±0.7 ^{aA}	10.7±0.0 ^{aA}
		b*	
MDSE 1. dakika	4.0±1.4 ^{aA}	3.0±0.0 ^{aB}	1.2±0.0 ^{cB}
MDSE 5. dakika	3.9±0.1 ^{aA}	3.2±0.2 ^{aB}	1.4±0.0 ^{bC}
MDSE 10. dakika	3.7±0.2 ^{aA}	3.8±0.3 ^{aA}	1.8±0.0 ^{aB}
MDSE 20. dakika	3.5±0.2 ^{aA}	3.5±0.5 ^{aA}	1.7±0.1 ^{aB}

^{a, b, c} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.
^{A, B, C} aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

1:20 posa:çözücü oranında da L*, a* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresi ile değişmemiştir. 1:30 posa:çözücü oranında 5. ve 10. dakikada L* değeri azalmış ve ekstraktın rengi koyulaşmıştır. Mikrodalga etkisi ile artan sıcaklığın bazı bileşiklerin degradasyonuna ve bu sayede rengin koyulaşmasına sebep olduğu düşünülmektedir

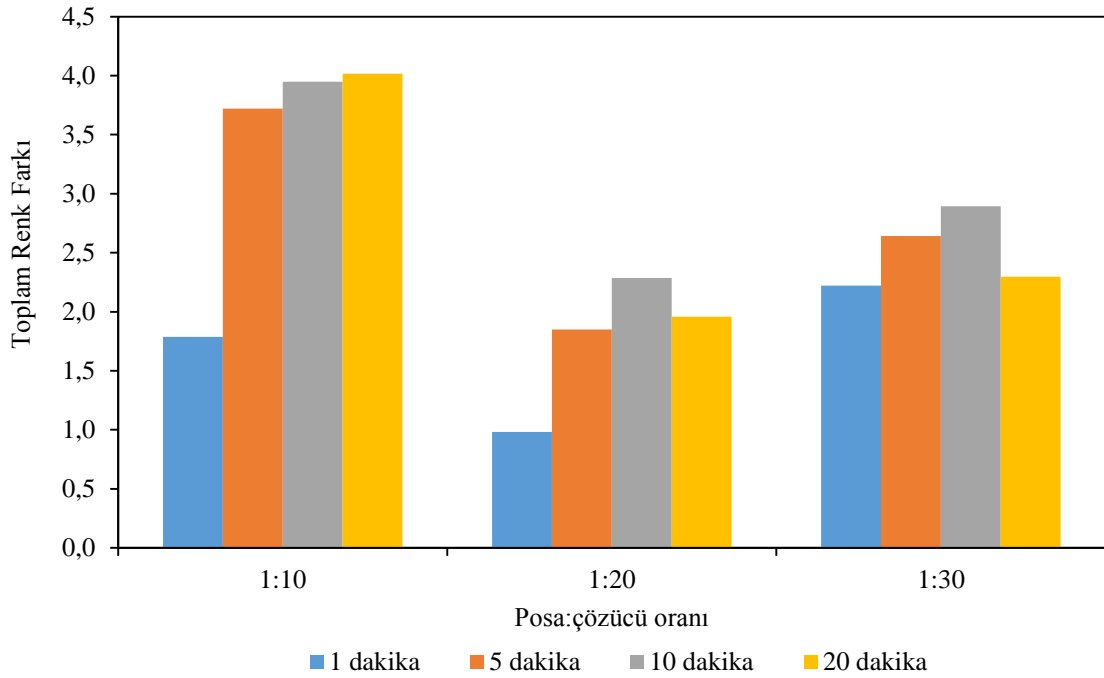
(Hayat vd. 2009, Çağındı 2016). b^* değeri de benzer şekilde en düşük 1. dakikada ölçülmüş ve artan ekstraksiyon süresi ile artış göstermiştir.

Çizelge 4.6'da birim posa başına düşen çözücü miktarının en yüksek olduğu 1:30 posa:çözücü oranında 1. dakikada daha düşük a^* değeri elde edildiği, ekstraksiyon devam ettikçe yükselip, sabitlendiği görülmektedir. Bu noktada artan ekstraksiyon süresi ile degradasyon gerçekleşse bile ekstraksiyonun da devam ettiği ve bir denge durumu olduğu düşünülmektedir. Literatür bulguları da bu açıklamaları destekler niteliktedir. Farklı siyah havuç varyetelerindeki antosiyanin türevlerinin izolasyonu üzerine yapılan bir çalışmada antosiyanin ekstraktlarındaki renk farklılığının farklı asil grupların varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir (Montilla vd. 2011). Siyah havuçta farklı asilasyon yapılarına sahip antosiyanin türevleri olduğu bilinmektedir. Bunlar arasında siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozitin sinapik asit, kumarik asit ve ferulik asit ile asillenmiş türevleri bulunmaktadır. Yapılan bir çalışma sinamik asitlerle asilasyonun, ferulik asitlerle asilasyona göre, renk tonu üzerinde kırmızıdan morumsu-kırmızıya ve maviye geçiş yaparak daha belirgin bir etkiye sebep olduğunu göstermektedir (Stintzing vd. 2002). Bununla birlikte moleküldeki hidroksil gruplarının sayısı, metoksillenmiş hidroksil gruplarının konumu ve sayısı, moleküle bağlanmış şekerlerin sayısı gibi kimyasal bileşim farklılıkları da antosiyaninlerin renk farklılığına sebep olmaktadır (Uyan 2004). Bu durum TMA miktarı değişmese bile kırmızı tonu ifade eden a^* değerindeki değişimi açıklayabilmektedir.

180 W güçte MDSE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.22'de verilmiştir. MDSE ile elde edilen ekstraktların ΔE sonuçları değerlendirildiğinde 1:20 1. dakika dışında konvansiyonel ekstraksiyona göre gözle görünür fark olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.22'de görüldüğü üzere tüm posa:çözücü oranlarında konvansiyonel ekstraksiyona göre az da olsa renk farkı görülürken, en yüksek fark 1:10 posa:çözücü oranında hesaplanmıştır. Literatürde yüksek L değeri ve düşük ΔE nin daha açık renkli ekstraktlarda gözle görüldüğü belirtilmektedir (Abdel-Aal ve Hucl 1999). Bizim çalışmamızın

bulguları da bu doğrultuda çıkmıştır. Posa miktarı daha fazla olan (daha koyu) ekstraktın ΔE değeri yüksek bulunmuştur. Siyah havuç antosiyaninlerinin termal degradasyonunun araştırıldığı bir çalışmada 6 saate kadar ısıtılan siyah havuç ekstraktlarının ısıtılmayan örneklerle göre L^* ve renk farkı ısıtma süresi arttıkça artmıştır (Sadilova vd. 2006). Bizim çalışmamızda da ekstraksiyon süresi arttıkça örnek daha uzun süre ısındığı için ΔE değeri yükselmiştir.



Şekil 4.22 180 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

MDSE ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri, çizelge 4.7'de verilmiştir. Sabit sürede posa:çözücü oranının etkisi incelendiğinde, L^* değeri yalnızca 1. dakikada farklılık göstermiş ve beklendiği şekilde daha fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında düşük bulunmuştur. Ekstraksiyon süresi arttığında ise 180 W sonuçlarına benzer şekilde farklı posa:çözücü oranlarında elde edilen ekstraktların L^* değerleri arasında fark görülmemiştir ($p>0.05$). Artan süre ile ekstraksiyonun tamamlandığı ve ekstrakte edilebilecek tüm bileşiklerin çözücüye geçmiş olabileceği düşünülmektedir. a^* (kırmızılık) değeri ekstraksiyonun 1. ve 5. dakikasında azalan posa:çözücü oranından etkilenmezken 10. ve 20. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarının artırılması a^* değerinin yükselmesini sağlamıştır. 180 W güce

benzer şekilde 360 W güçte de sabit sürede farklı posa:çözücü oranları arasında ekstrakte edilen TMA miktarı bakımından fark olmasa da en yüksek a* değeri, en yüksek TMA değeri elde edilen 1:30 posa:çözücü oranında ölçülmüştür. a* değerinin 10. ve 20. dakikada 1:10 posa:çözücü oranında diğer posa:çözücü oranlarına göre düşük olması, kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyanin türevlerinin degrade olması ile açıklanabilir. b* değeri ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda posa:çözücü oranındaki değişiklikten etkilenmemiştir.

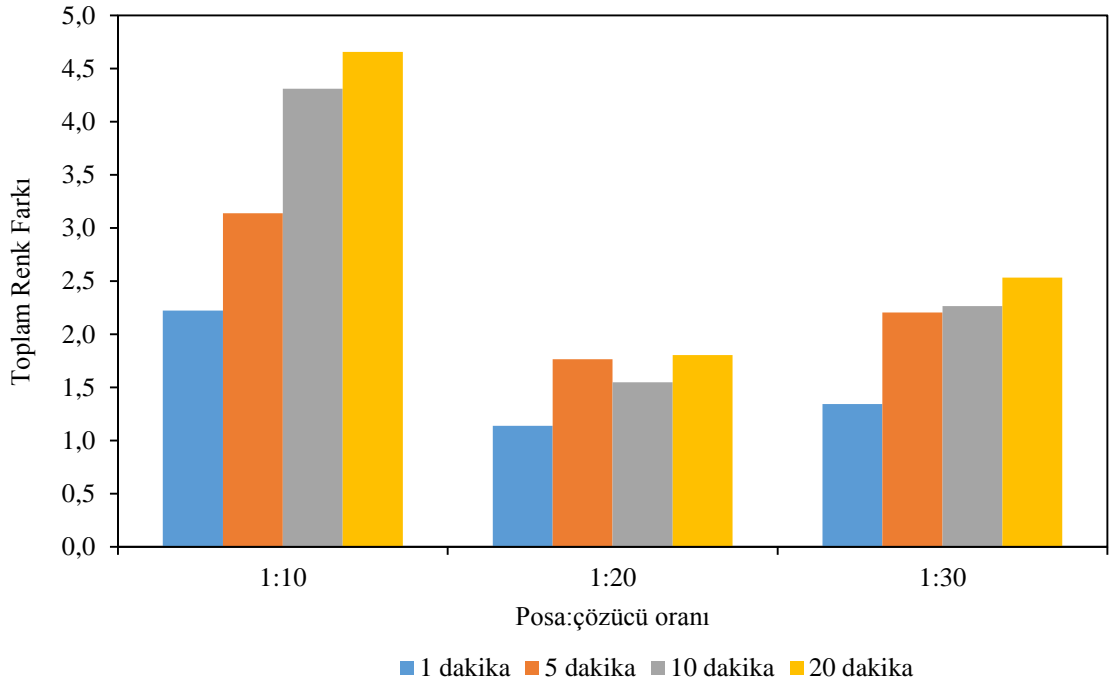
Çizelge 4.7 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDSE 1. dakika	22.6±0.7 ^{aB}	24.8±0.8 ^{aAB}	26.5±0.2 ^{aA}
MDSE 5. dakika	22.4±0.4 ^{aA}	23.9±0.7 ^{aA}	25.4±1.2 ^{aA}
MDSE 10. dakika	21.9±0.5 ^{aA}	24.3±0.9 ^{aA}	25.4±1.2 ^{aA}
MDSE 20. dakika	21.9±0.9 ^{aA}	23.9±1.0 ^{aA}	25.3±1.0 ^{aA}
		a*	
MDSE 1. dakika	8.9±0.6 ^{aA}	10.4±1.0 ^{aA}	10.1±0.1 ^{aA}
MDSE 5. dakika	7.9±1.0 ^{aA}	10.0±0.8 ^{aA}	10.6±0.1 ^{aA}
MDSE 10. dakika	6.7±0.8 ^{aB}	9.7±0.4 ^{aA}	10.4±0.3 ^{aA}
MDSE 20. dakika	6.4±0.3 ^{aB}	9.7±0.2 ^{aA}	10.2±0.2 ^{aA}
		b*	
MDSE 1. dakika	4.2±0.7 ^{aA}	3.1±1.0 ^{aA}	3.1±0.2 ^{aA}
MDSE 5. dakika	3.9±0.4 ^{aA}	3.7±0.4 ^{aA}	3.5±0.0 ^{aA}
MDSE 10. dakika	3.7±0.3 ^{aA}	3.8±0.6 ^{aA}	3.5±0.3 ^{aA}
MDSE 20. dakika	3.6±0.3 ^{aA}	3.9±0.2 ^{aA}	3.8±0.2 ^{aA}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

MDSE 360 W güçte sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.7’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. İncelenen tüm posa:çözücü oranlarında L*, a* ve b* değeri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. 360 W güçte TMA miktarı sonuçları göz önünde bulundurulduğunda bu sonuç beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.23 360 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

360 W güçte MDSE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.23'de verilmiştir. 180 W güce benzer şekilde en yüksek renk farkı 1:10 posa:çözücü oranında görülmüştür. Abdel-Aal ve Hucl (1999)'nin bulgularına paralel olarak daha açık renkli ekstraktlarda (çözücü miktarı fazla) ΔE daha düşük bulunmuştur. Hemen hemen tüm ekstraktlarda konvansiyonel ekstraksiyona göre renk farkının gözle görülebilir ($\Delta E > 1$) olduğu tespit edilmiştir.

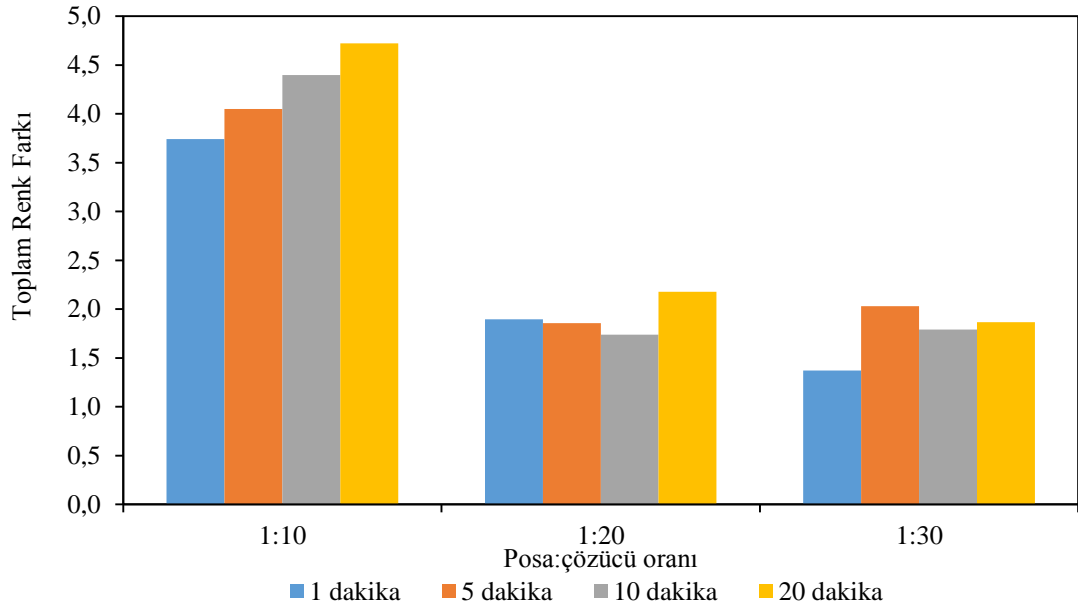
MDSE'nda 540 W güçte sabit sürede posa:çözücü oranının etkisi incelendiğinde (çizelge 4.8) L^* değeri tüm ekstraksiyon süreleri için posa:çözücü oranından etkilenmiş ve daha fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında düşük bulunmuştur. Tüm ekstraksiyon sürelerinde birim posa başına düşen çözücü miktarı 3 katına çıkarıldığında L^* değeri 1.2 katına çıkmıştır. Birim posa başına düşen çözücü miktarı arttıkça renk yoğunluğu azalmıştır. a^* (kırmızılık) değeri de sabit sürede posa:çözücü oranından etkilenmiş, birim posa başına düşen çözücü miktarının artırılması ile artmıştır. 540 W güçte diğer güçlere benzer şekilde farklı ekstraksiyon sürelerinde elde edilen TMA miktarı, birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmemiştir. Ancak sonuçlar incelendiğinde en yüksek TMA'nın elde edildiği koşulda (1:30, 5 dakika) a^*

değeri de en yüksek değeri almıştır. b* değeri ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmemiştir.

Çizelge 4.8 Mikrodalga destekli su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDSE 1. dakika	22.2±0.4 ^{aB}	24.0±0.4 ^{aAB}	26.3±1.1 ^{aA}
MDSE 5. dakika	22.2±0.5 ^{aB}	24.0±0.4 ^{aAB}	25.4±0.6 ^{aA}
MDSE 10. dakika	21.9±0.4 ^{aB}	24.1±0.2 ^{aA}	25.8±0.8 ^{aA}
MDSE 20. dakika	22.2±0.1 ^{aB}	23.8±0.7 ^{aB}	25.9±0.2 ^{aA}
		a*	
MDSE 1. dakika	7.1±0.4 ^{aB}	9.5±0.3 ^{aA}	9.9±0.2 ^{aA}
MDSE 5. dakika	6.8±0.1 ^{aC}	9.7±0.2 ^{aB}	10.5±0.0 ^{aA}
MDSE 10. dakika	6.6±0.3 ^{aB}	10.0±0.0 ^{aA}	10.0±0.2 ^{aA}
MDSE 20. dakika	6.3±0.8 ^{aB}	9.5±0.0 ^{aA}	10.1±0.1 ^{aA}
		b*	
MDSE 1. dakika	4.0±0.6 ^{aA}	4.0±0.5 ^{aA}	2.5±0.2 ^{aA}
MDSE 5. dakika	3.8±0.4 ^{aA}	4.0±0.6 ^{aA}	3.1±0.6 ^{aA}
MDSE 10. dakika	3.8±0.4 ^{aA}	4.3±0.9 ^{aA}	2.8±0.4 ^{aA}
MDSE 20. dakika	3.4±0.4 ^{aA}	4.4±0.1 ^{aA}	3.3±0.8 ^{aA}

^{a, b, c}: Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.
^{A, B, C}: aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.



Şekil 4.24 540 W güçte MDSE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

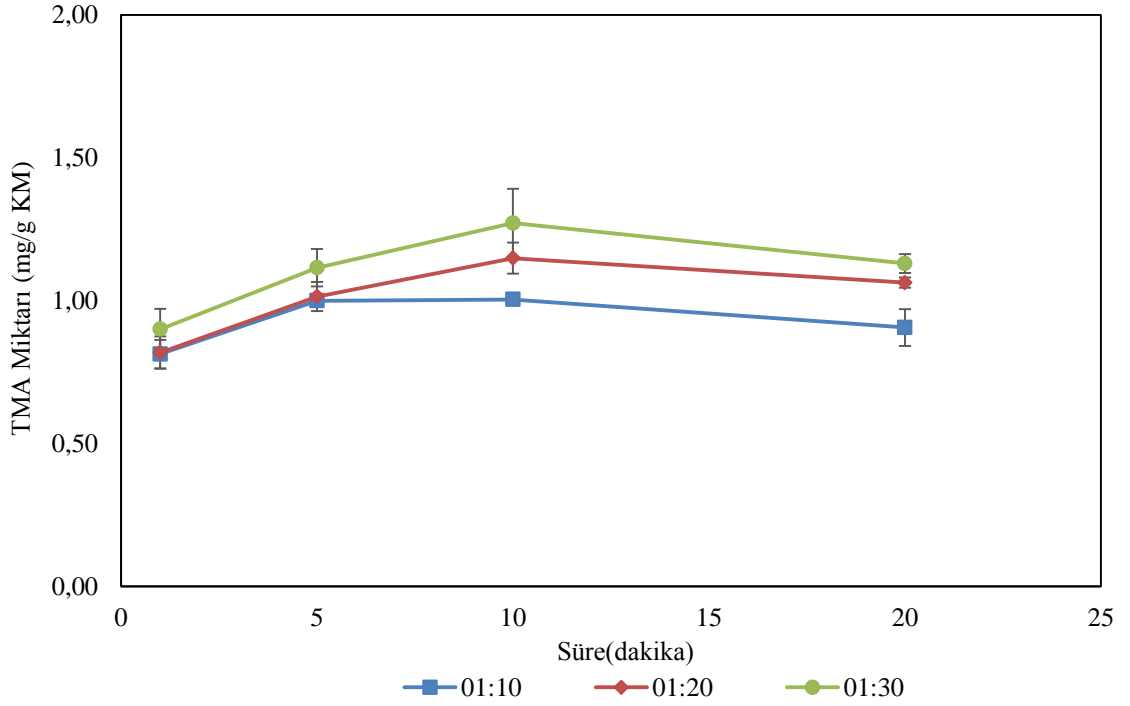
MDSE 540 W güçte (sabit posa:çözücü oranında) ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.8'de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında L^* , a^* ve b^* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. Bu sonuç 540 W güçte TMA miktarı sonuçları ile desteklenmektedir. Artan süre ile antosiyanin miktarındaki artış istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. 540 W güçte MDSE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) Şekil 4.24'de verilmiştir. İncelenen diğer güç seviyelerine benzer şekilde en yüksek renk farkı 1:10 posa:çözücü oranında görülmüştür. İncelenen tüm bağımsız değişken seviyelerinde, konvansiyonel ekstraksiyona göre renk farkının gözle görülebilir ($\Delta E > 1$) olduğu tespit edilmiştir.

4.4.2 Mikrodalga destekli asitli su (% 0.01 (w/v), sitrik asit) ekstraksiyonu (MDAE)

4.4.2.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonunda 180 W güçte gerçekleştirilen ekstraksiyonlara ilişkin TMA değerleri şekil 4.25'de verilmiştir. Ekstraksiyonun ilk 10 dakikasında farklı posa:çözücü oranı kullanımı ekstrakte edilen TMA miktarını değiştirmemiştir ($p > 0.05$). Ancak 20 dakikalık ekstraksiyon sonucunda birim posa başına düşen çözücü miktarının 3 katına çıkarılması TMA miktarını % 24 arttırmıştır ($p < 0.05$).

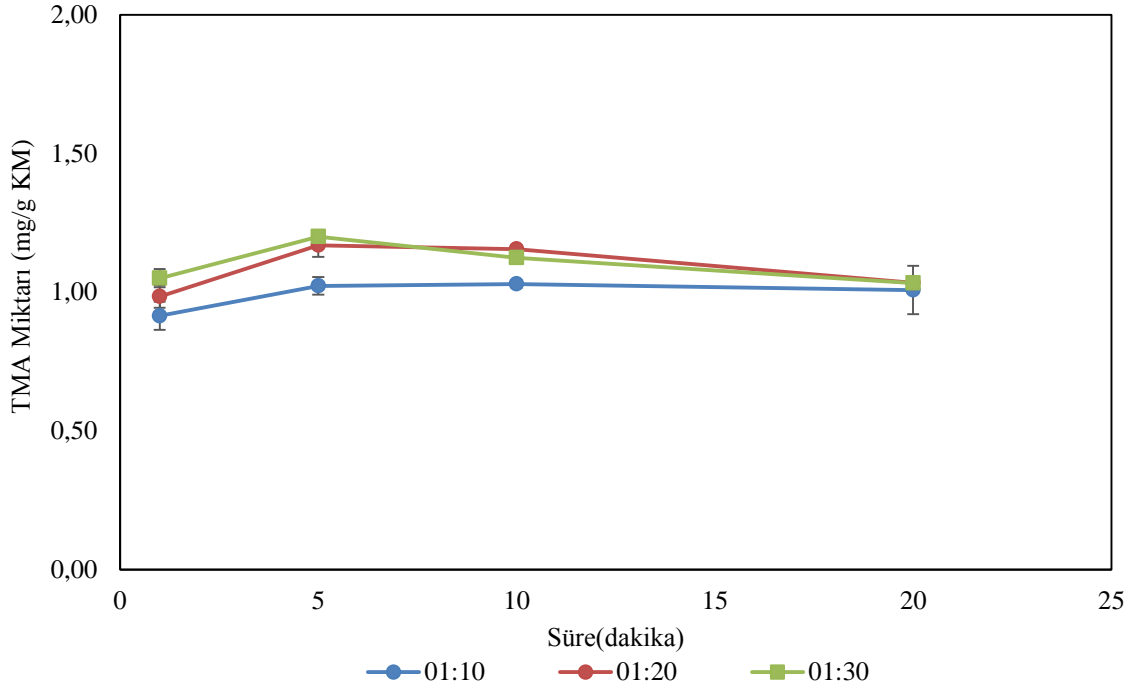
180 W güçte (sabit posa:çözücü oranında) ekstraksiyon süresi 1 dakikadan 5 dakikaya çıkarıldığında elde edilen TMA miktarı artmıştır. 1:30 posa:çözücü oranında bu artış yaklaşık % 25 olmuştur. Benzer bir sonuç kuş üzümünde de tespit edilmiş, düşük güçte (140 W) ekstraksiyon süresindeki artış (10 dakikadan 30 dakikaya) antosiyanin ekstraksiyonu 9.7 mg/g'dan 16.9 mg/g'a yükselmiştir (Pap vd. 2013). 180 W güçte 5. dakikadan sonra ekstraksiyon süresindeki artış TMA miktarını etkilememiştir. Tüm bulgular değerlendirildiğinde MDAE'de (180 W güçte) en yüksek TMA ekstraksiyonu (1.27 ± 0.12 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.25 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

360 W güçte MDAE'de elde edilen ekstraktların TMA miktarı şekil 4.26'da verilmiştir. Sabit sürede posa:çözücü oranının etkisi değerlendirildiğinde 1. dakikada farklı oranda çözücü kullanımı elde edilen TMA oranını etkilemezken ($p>0.05$), 5. ve 10. dakikalarda birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılması TMA miktarını sırasıyla % 14 ve % 8 arttırmıştır. Birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılması ile 3 katına çıkarılması arasında ekstrakte edilen TMA miktarı açısından bir fark bulunmamıştır. Li vd. (2012) üzüm kabuğundan mikrodalga destekli ekstraksiyonda sitrik asitli çözücü kullanarak antosiyanin ekstraksiyonu gerçekleştirmiş ve katı:çözücü oranının 1:10'dan 1:20'ye düşürülmesinin antosiyanin verimini 136.3 mg/100g'dan 153.2 mg/100g (% 12)'a yükselttiğini tespit etmiştir. Düşük katı:çözücü oranında karışımın viskozitesi düşük olduğu için yüksek antosiyanin ekstraksiyonu sağlanabileceği belirtilmiştir (Sriram vd. 1999). Ayrıca yüksek çözücü oranının kütle transferi sırasındaki sürükleyici kuvveti arttırdığı ve ekstraksiyon süresini kısalttığı belirtilmiştir (Pinelo vd. 2005). Şekil 4.26'da görüldüğü üzere ekstraksiyonun 20. dakikasında ise farklı posa:çözücü oranlarında elde edilen TMA miktarı aynı bulunmuştur. Bu durum 360 W mikrodalga gücünde birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artışın, ilk 5 dakikada antosiyanin ekstraksiyonu üzerine olumlu etkisi

olduğunu, ancak maksimum miktara ulaştıktan sonra, süreyle birlikte sıcaklık ve asitin antosiyaninler üzerinde negatif bir etkiye sebep olabileceğini düşündürmektedir.

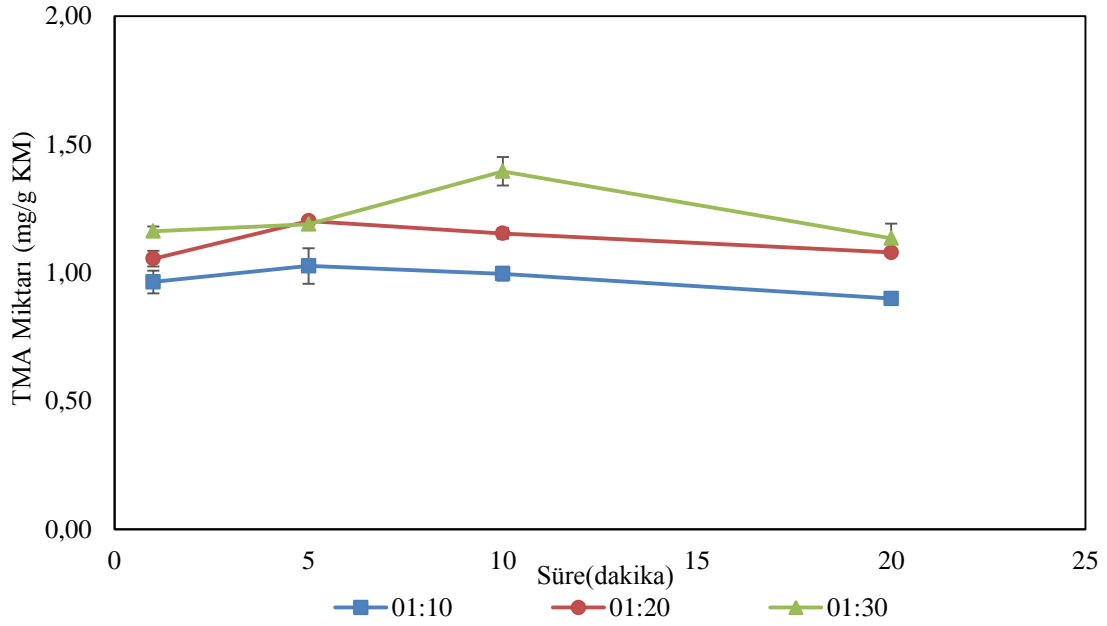


Şekil 4.26 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

360 W güçte sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin etkisi incelendiğinde ise ekstraksiyon süresindeki artışın 1:10 posa:çözücü oranında elde edilen TMA miktarı üzerine etkisi olmadığı görülmüştür ($p>0.05$). Bu bulgu, 1:10 posa:çözücü oranında kullanılan çözücü miktarının antosiyaninlerin hepsini ekstrakte etmeye yeterli olmadığını düşündürmektedir. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında ise TMA ekstraksiyonu artan ekstraksiyon süresi ile artmış ve 10. dakikadan sonra azalışa geçmiştir. Bu bulgu uzun ekstraksiyon sürelerinde asitin antosiyaninleri degrade ettiği düşüncesini destekler niteliktedir. En yüksek TMA ekstraksiyonuna (1.20 ± 0.01 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 5. dakikada ulaşılmıştır.

Asitli su ekstraksiyonunda 540 W güçte elde edilen ekstraktların TMA miktarı şekil 4.27'de verilmiştir. Sabit sürede azalan posa:çözücü oranı, ekstraksiyonun 1 dakikasından itibaren etkisini göstermiştir. 1. ve 5. dakikada birim posa başına düşen

çözücü miktarının 2 kat artırılması ile 3 kat artırılması arasındaki fark önemsiz bulunmuş, çözücü miktarındaki artış ile 1:10 posa:çözücü oranına göre, % 20 daha fazla TMA ekstrakte edilmiştir. 10. dakikada ise en yüksek TMA miktarı 1:30 posa:çözücü oranında elde edilmiş ve TMA miktarı 1:10 posa:çözücü oranına göre % 40 artmıştır.

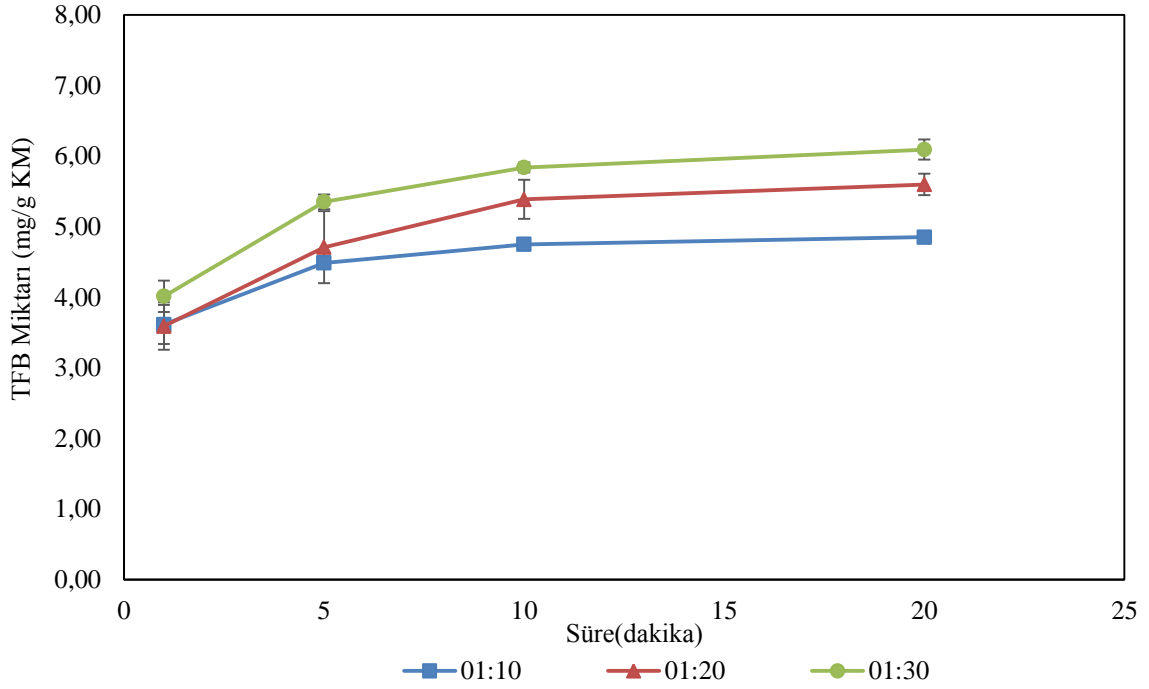


Şekil 4.27 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Ekstraksiyon süresinin, 540 W güçte TMA miktarı üzerine etkisi, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında önemli, 1:10'da ise istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. 1:20 posa:çözücü oranında 1. dakikada artış başlamış süre arttıkça sabitlenmiş ve 10. dakikadan itibaren azalmıştır. 1:30 posa:çözücü oranında ise artış ekstraksiyonun 5 dakikasından itibaren başlamış ve 10. dakikadan sonra azalarak ilk 5 dakikadaki seviyeye gelmiştir. 360 W benzer şekilde asit varlığında sürenin uzamasıyla birlikte ürün mikrodalga enerjisine daha çok maruz kalmış ve bu durum antosiyaninlerde degradasyona sebep olmuştur. Şekil 4.27 incelendiğinde en yüksek TMA miktarı (1.40 ± 0.06 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 10.dakikada elde edilmiştir.

MDAE'de bağımsız değişkenlerin TFB miktarı üzerine etkisi şekil 4.28-4.30'da verilmiştir. Çözücü olarak asitli su kullanımında ve 180 W güçte birim posa başına

düşen çözücü miktarındaki artışın TFB miktarı üzerine etkisi 1. ve 5. dakikalarda önemli bulunmazken, süre 10 dakika ve üzerine çıktığında birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artış ekstrakte edilen TFB miktarını arttırmıştır ($p<0.05$). Çözücü miktarındaki 3 katlık artış, TFB miktarında 10. dakikada % 22, 20. dakikada ise % 25 oranında artış sağlamıştır.

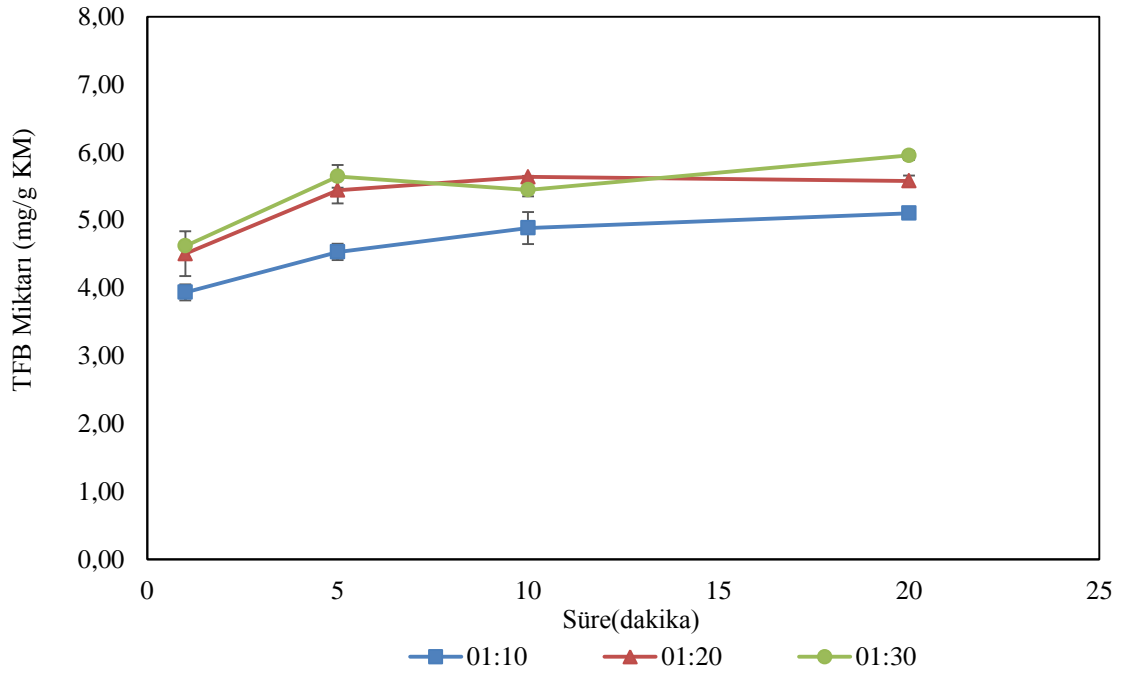


Şekil 4.28 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Sabit posa:çözücü oranında sürenin etkisi incelendiğinde (Şekil 4.28) ise 1:10 posa:çözücü oranında, TFB miktarı ilk 5 dakikada artmış ve sabitlenmiştir. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında ise elde edilen TFB miktarı 10. dakikadan sonra sabitlenmiştir. En yüksek TFB miktarı 1:30 posa:çözücü oranında 20. dakikada (6.09 ± 0.14 mg gallik asit/g KM) elde edilmiştir.

Şekil 4.29'da 360 W güçte elde edilen ekstraktların TFB miktarı verilmiştir. Ekstraksiyonun 1. dakikasında birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen artış elde edilen TFB miktarını değiştirmezken, 5. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen 3 katlık artış TFB miktarını % 24 arttırmıştır. 10. ve 20. dakikada da benzer şekilde birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artış

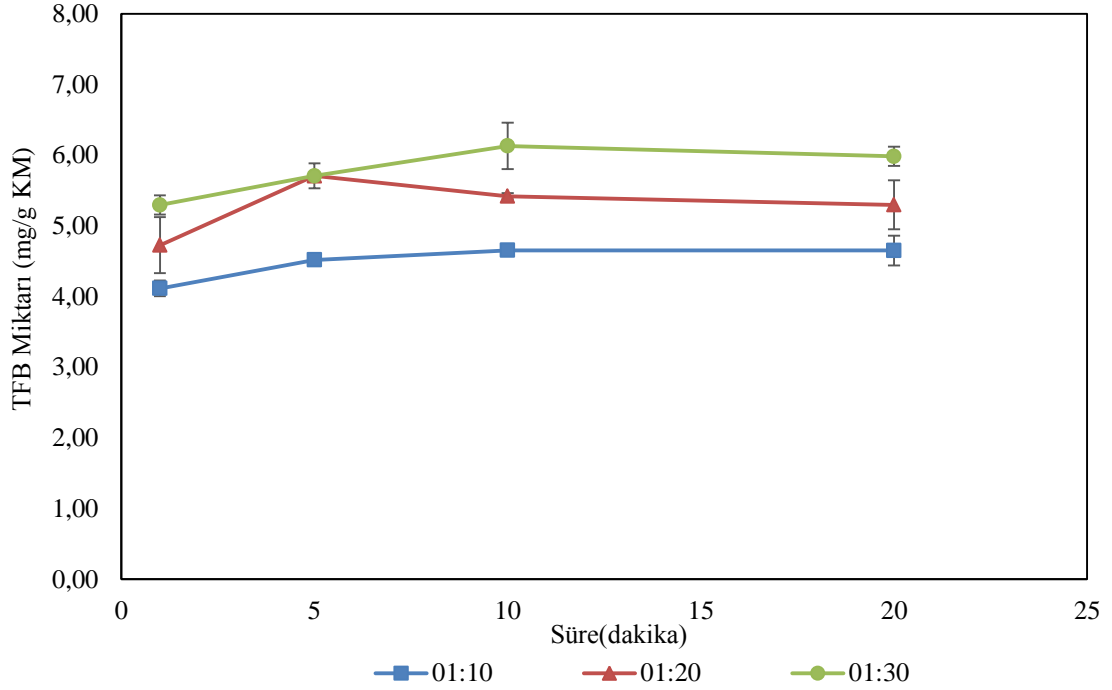
ekstraksiyonu olumlu etkilemiştir. Bu durum posa ile çözücü arasındaki mevcut temas yüzeyinin artması ile açıklanabilir. Benzer şekilde Ballard vd. (2010) fıstık kabuğundan fenoliklerin ekstraksiyonunda sabit çözücü içindeki madde miktarının 1.5 gramdan 3.5 grama çıkarılmasının ekstrakte edilen TFB miktarını % 35 azalttığını tespit etmiş ve bu durum çözücü ile madde arasındaki temas yüzeyinin azalması ile açıklanmıştır (Ballard vd. 2010). Tüm posa:çözücü oranlarında TFB ekstraksiyonu ilk 5 dakikada artmış ve sabitlenmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında ilk 5 dakikadaki artış % 14 olurken, 1:20 ve 1:30 da sırasıyla % 20 ve % 22 artış tespit edilmiştir. Maksimum TFB ekstraksiyonu (5.96 ± 0.06 mg gallik asit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 20. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.29 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Posa:çözücü oranının 540 W güçte (sabit sürede) elde edilen ekstraktların TFB miktarı üzerine etkisi önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen 3 katlık artış tüm ekstraksiyon sürelerinde % 26-31 aralığında artış sağlamış, en yüksek artış 10. dakikada görülmüştür. Şekil 4.30'da görüldüğü üzere 1:10 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresindeki artış, ilk 5

dakikada ekstraktların TFB miktarını arttırmış ve bu noktadan sonra TFB miktarı değişmemiştir.

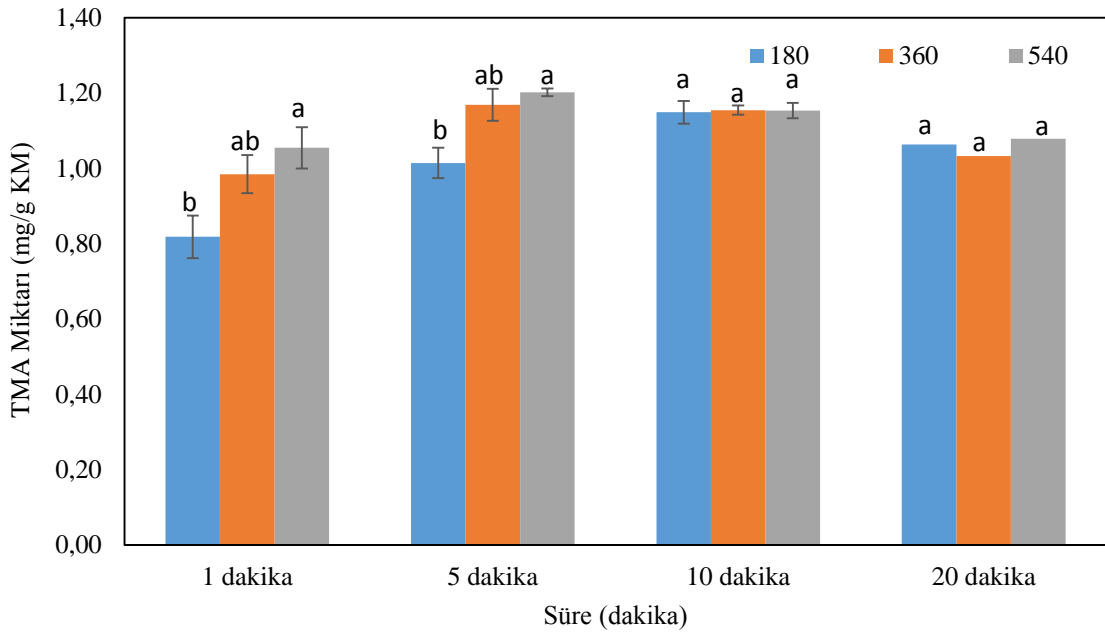


Şekil 4.30 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında ise sürenin TFB ekstraksiyonu üzerine etkisi önemli bulunmamıştır. Bu durum yüksek mikrodalga gücünde, çözücü miktarının artırılmasıyla ekstraksiyon süresinin büyük ölçüde kısaltılabileceğini göstermektedir. Maksimum TFB ekstraksiyonu (6.13 ± 0.33 mg gallik asit/g km) 1:30 posa:çözücü oranında 10. dakikada elde edilmiştir. TFB miktarında, ilk 5 dakikada 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında gözlenen artış her ne kadar istatistiksel olarak önemli bulunmasa da TMA ve TFB ekstraksiyonunun eğilimi paralellik göstermektedir. Ek olarak 360 ve 540 W güçte 10 dakikadan sonra TMA miktarında bir azalma gözlenmesine rağmen TFB miktarları sabit kalmıştır. Bu durum, 10. dakikadan sonra farklı fenolik bileşiklerin ekstrakte edildiğini düşündürmektedir.

4.4.2.2 MDAE’de mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi

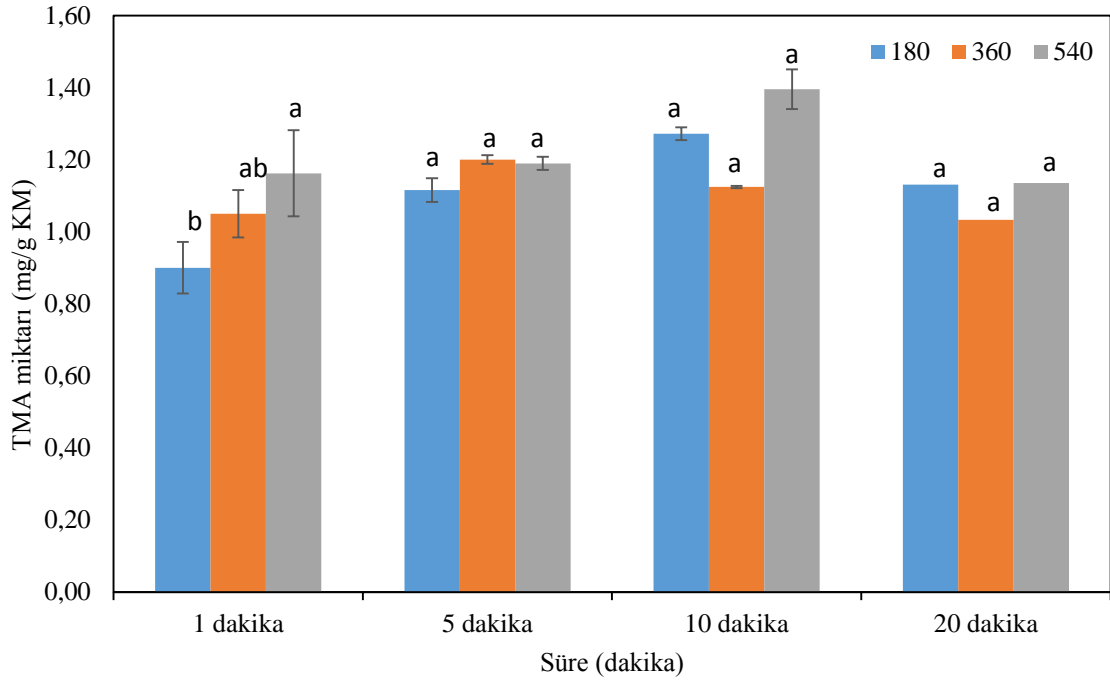
Bu bölümde mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonunda sabit posa:çözücü oranında mikrodalga gücünde meydana gelen artışın ekstraktların TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında mikrodalga gücündeki artış ekstrakte edilen TMA ve TFB miktarlarında değişim sağlamamıştır (şekil gösterilmemiştir) ($p>0.05$). Ekstraksiyon süresinin değiştirilmesi de bu durumu etkilememiştir. Bu durumda 1:10 posa:çözücü oranındaki çözücü miktarının, mikrodalga gücü arttırıldığında dahi siyah havuç posasında bulunan antosiyanin ve fenolik bileşiklerin tamamını ekstrakte etmek için yeterli olmadığı söylenebilir. Şekil 4.31-4.32 incelendiğinde 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında durum değişmiş ve mikrodalga gücündeki artış ekstraksiyonda avantaj sağlamıştır.



Şekil 4.31 Mikrodalga gücünün MDAE’ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarları üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:20)

1:20 posa:çözücü oranında ekstraksiyonun 1 ve 5. dakikasında mikrodalga gücünün 180 W’tan 540 W’a çıkarılması, TMA miktarını sırasıyla % 28 ve % 19 arttırmıştır ($p<0.05$) (Şekil 4.31). Ancak daha yüksek ekstraksiyon süresinde güçte meydana gelen artış TMA miktarını etkilememiştir. Bu durum MDAE’de ekstraksiyon süresi arttırıldığında

daha düşük güç kullanılabileceğinin göstergesidir. 1:20 posa:çözücü oranında TFB miktarı incelendiğinde ise farklı güç kullanımında oluşan fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (şekil gösterilmemiştir). Başka bir deyişle TMA miktarı 1. ve 5. dakikada artan mikrodalga gücü ile artarken TFB miktarı değişmemiştir. Bu durumun, farklı süre ve güçlerde antosiyaninler dışında ekstrakte edilen farklı tür fenolik bileşiklerin yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.32 Mikrodalga gücünün MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarları üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:30)

Benzer durum 1:30 posa:çözücü oranında da gözlenmiştir (Şekil 4.32). Ekstraksiyonun yalnızca 1. dakikasında mikrodalga gücünde meydana gelen artış ekstrakte edilen TMA miktarını olumlu etkilemiştir. Gücün 180 W'tan 540 W'a çıkarılması ekstrakte edilen TMA miktarını % 29 arttırmıştır. 1. dakikada güçte meydana gelen artış TFB miktarını da etkilemiş ve % 32 arttırmıştır (şekil gösterilmemiştir). İncelenen diğer ekstraksiyon sürelerinde ekstraksiyon gücünün artırılması TMA ve TFB miktarında anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır ($p>0.05$). Bu bulgu Xiao vd. (2008) 'nin bulgularına paraleldir. *Radix Astragali* bitkisinden flavonoidler mikrodalga destekli ekstraksiyon ile ekstrakte edilmiş ve mikrodalga gücündeki artışın kısa ekstraksiyon sürelerinde (5-10 dakika) flavonoid verimi arttırdığı belirtilmiştir. Ancak daha uzun ekstraksiyon

sürelerinde farklı güçlerde verim benzer bulunmuştur. Mikrodalga gücünün artması ile flavonoid ekstraksiyonundaki hızlanmanın, çözücünün içinde oluşan enerji dağılımının meydana getirdiği ısınma ve moleküler hareket ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Xiao vd. 2008). Pap vd. (2013) siyah kuş üzümünde asitlendirilmiş su (sitrik asit, HCl, SO₂) ile antosiyanin ekstrakte etmişler ve mikrodalga gücünü 140 W'tan 700 W'a (10 dakika) çıkardıklarında ekstrakte edilen antosiyanin miktarında % 100'e yakın artış tespit etmişlerdir.

Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonunda incelenen tüm bağımsız değişkenler Tukey testi ile karşılaştırıldığında ekstraktların TMA ve TFB miktarı arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Maksimum TMA ve TFB ekstraksiyonu sağlayan koşulun asitli su için 540 W mikrodalga gücü, 1:30 posa:çözücü oranı ve 10 dakika ekstraksiyon süresi olduğu tespit edilmiştir.

4.4.2.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

MDAE ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri çizelge 4.9'da verilmiştir. Ekstraksiyonunun 1. dakikasında L* değeri birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmemiştir. Ancak ekstraksiyon süresi arttıkça, birim örnek başına düşen çözücü miktarındaki artış ile L* değeri artmış, ekstraktların rengi açılmıştır. En düşük L* değeri (en koyu ekstrakt), tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. L* değeri 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında 20. dakikada eşitlenmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde a* (kırmızılık) değerinin ekstraksiyon süresi uzadığında azalan posa:çözücü oranı ile arttığı görülmektedir. a* değerinin, birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artış ile artması TMA miktarındaki artışla paralellik göstermektedir. b* değeri ise ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda birim posa başına düşen çözücü miktardan etkilenmemiştir. Bu durum çözücü miktarı ne olursa olsun asitli suyun 180 W güçte ekstrakte edebileceği mavi renk bileşiklerinin birbirine yakın miktarda olduğunu göstermektedir.

MDAE’de sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.9’da aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* değeri 5. dakikada azalmış ve süre artışı ile sabitlenmiştir. L* değerindeki azalma ekstrakt renginin koyulaşmasını temsil ederken, a*’ın azalması kırmızılık ölçütünün azalması anlamına gelmektedir. Mikrodalga destekli su ekstraksiyonuna benzer şekilde 1:10 posa:çözücü oranında a* değerinde zamanla bir azalma meydana gelmiştir. Bununla ilgili tartışma bölüm 4.4.1.3’de verilmiştir. b* değerleri ise artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir.

Çizelge 4.9 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDAE 1. dakika	23.1±0.2 ^{aA}	25.7±0.1 ^{aA}	26.5±2.3 ^{aA}
MDAE 5. dakika	21.9±0.1 ^{bC}	24.6±0.3 ^{abB}	26.5±0.6 ^{aA}
MDAE 10. dakika	22.1±0.3 ^{abB}	23.5±0.6 ^{bB}	25.5±0.1 ^{aA}
MDAE 20. dakika	21.9±0.4 ^{bB}	23.8±0.6 ^{bA}	25.2±0.3 ^{aA}
		a*	
MDAE 1. dakika	10.1±0.5 ^{aB}	11.4±0.2 ^{aA}	10.6±0.2 ^{cAB}
MDAE 5. dakika	7.3±0.3 ^{abB}	11.3±0.4 ^{aA}	11.2±0.1 ^{abA}
MDAE 10. dakika	7.9±1.0 ^{abB}	9.7±0.8 ^{aAB}	11.6±0.1 ^{aA}
MDAE 20. dakika	6.9±1.0 ^{bB}	10.3±0.5 ^{aA}	10.8±0.2 ^{bcA}
		b*	
MDAE 1. dakika	4.8±0.5 ^{aA}	3.1±0.5 ^{aA}	2.7±1.7 ^{aA}
MDAE 5. dakika	4.1±0.1 ^{aA}	3.8±0.4 ^{aA}	2.8±0.5 ^{aA}
MDAE 10. dakika	4.1±0.0 ^{aA}	4.0±0.4 ^{aA}	3.4±0.8 ^{aA}
MDAE 20. dakika	3.8±0.2 ^{aA}	4.2±0.8 ^{aA}	3.6±0.6 ^{aA}

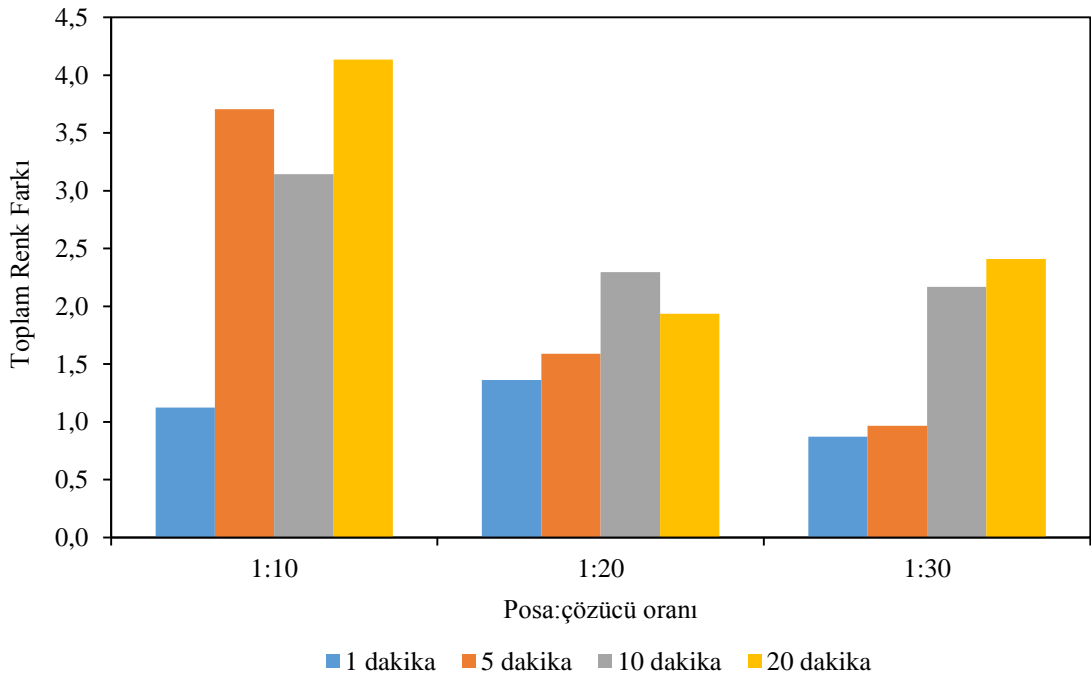
^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

1:20 posa:çözücü oranında da L* değerinin artan süre ile azaldığı ve rengin koyulaştığı tespit edilmiştir. a* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresi ile değişmemiştir. TMA miktarı sonuçları değerlendirildiğinde 1:20 posa:çözücü oranında 5. dakikadan sonra TMA miktarının değişmediği görülmektedir. İlk 5 dakikada TMA miktarında meydana gelen artış ise kırmızılık ölçütü olan a* değerini etkilememiştir. Bunun sebebinin ekstrakte edilen farklı antosiyanin türevleri olabileceği düşünülmektedir. 1:30

posa:çözücü oranında ise ekstraksiyon süresi arttıkça L* değeri değişmemiştir. a* değeri değerlendirildiğinde ise 1. dakikada elde edilen ekstraktın en düşük değere sahip olduğu sonrasında artan ekstraksiyon süresi ile artarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu eğilim 1:30 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen TMA miktarının eğilimi ile örtüşmektedir. b* değeri artan süreden etkilenmemiştir.

180 W güçte MDAE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.33’de verilmiştir. MDSE ile benzer şekilde en yüksek renk farkı 1:10 posa:çözücü oranında görülmüştür. İncelenen bağımsız değişken seviyeleri değerlendirildiğinde 1:30 posa:çözücü oranında ilk dakikalarda elde edilen ekstraktlar hariç tüm ekstraktların, konvansiyonel ekstraksiyona göre renk farkının gözle görülebilir ($\Delta E > 1$) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.33 180 W güçte MDAE’nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

MDAE’de 360 W güçte posa:çözücü oranının L* değeri üzerine etkisi incelendiğinde (Çizelge 4.10), tüm sürelerde bir etki gözlenmiş ve beklendiği şekilde L* değerlerinin daha fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında en düşük olduğu bulunmuştur.

Ekstraksiyonun 1. dakikası dışında birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılması L* değerini değiştirmezken, 3 katına çıkarılması artmasına sebep olmuştur. a* (kırmızılık) değeri ekstraksiyonun 1. dakikasında birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılması ile artmış daha kırmızı ekstraktlar elde edilmiştir. Her ne kadar 360 W güçte MDAE ile elde edilen ekstraktların TMA miktarı ilk dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmemiş olsa da (Şekil 4.26) 1:20’de elde edilen TMA miktarı 1:10’dan yüksektir ve bu sonuç a* değerine yansımıştır. Yine TMA sonuçlarını destekleyecek şekilde 5. ve 10. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarında yapılan 2 katlık artış a* değerini arttırırken, süre 20 dakikaya çıkarıldığında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. b* değeri 180 W ile benzer şekilde farklı ekstraksiyon sürelerinde birim posa başına düşen çözücü miktarından etkilenmemiştir.

Çizelge 4.10 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

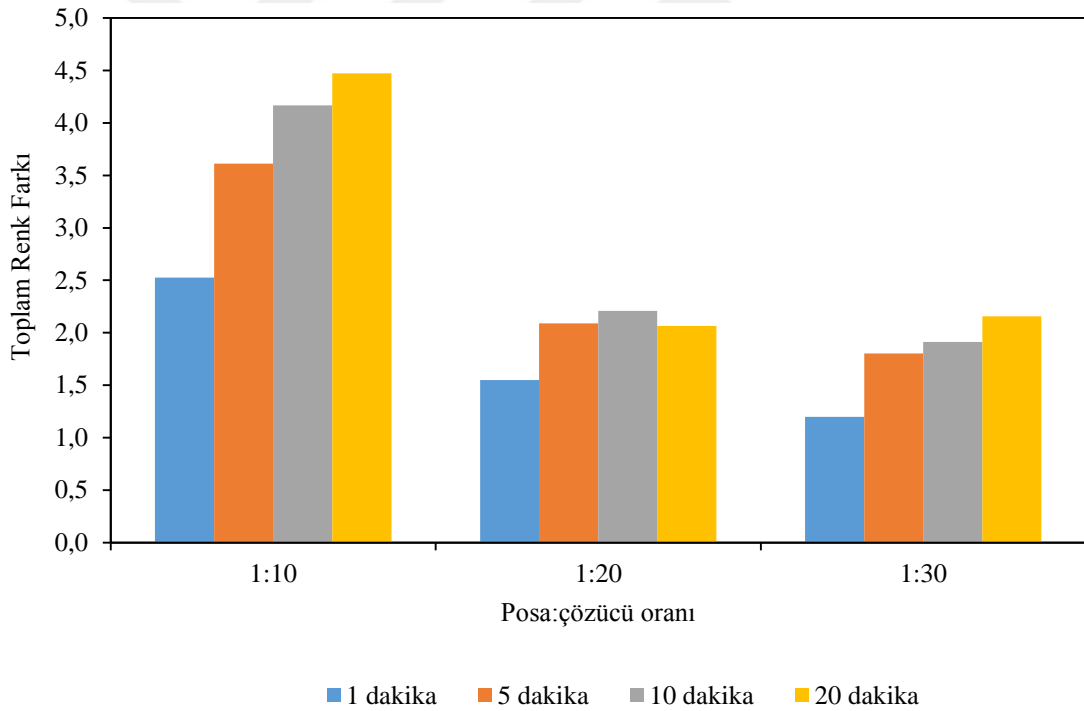
Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
	L*		
MDAE 1. dakika	22.4±0.1 ^{aC}	24.8±0.1 ^{aB}	26.2±0.5 ^{aA}
MDAE 5. dakika	22.0±0.4 ^{aB}	23.7±0.7 ^{aB}	25.6±0.1 ^{aA}
MDAE 10. dakika	21.9±0.6 ^{aB}	23.5±0.4 ^{aAB}	25.5±0.6 ^{aA}
MDAE 20. dakika	21.9±0.7 ^{aB}	23.7±0.6 ^{aAB}	25.3±0.2 ^{aA}
	a*		
MDAE 1. dakika	8.4±1.0 ^{aB}	11.4±0.1 ^{aA}	11.2±0.5 ^{aA}
MDAE 5. dakika	7.5±1.2 ^{aB}	10.6±0.8 ^{aA}	11.2±0.4 ^{aA}
MDAE 10. dakika	7.0±1.5 ^{aB}	10.3±0.4 ^{aA}	11.0±0.2 ^{aA}
MDAE 20. dakika	6.6±1.8 ^{aA}	9.9±1.1 ^{aA}	10.6±0.6 ^{aA}
	b*		
MDAE 1. dakika	4.4±0.0 ^{aA}	3.7±0.4 ^{aA}	2.9±0.9 ^{aA}
MDAE 5. dakika	3.9±0.2 ^{abA}	4.2±0.6 ^{aA}	2.9±0.4 ^{aA}
MDAE 10. dakika	3.6±0.1 ^{baA}	4.2±0.4 ^{aA}	3.0±0.9 ^{aA}
MDAE 20. dakika	3.6±0.3 ^{baA}	4.0±0.2 ^{aA}	3.3±0.4 ^{aA}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

MDAE 360 W güçte sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi aynı çizelgede (çizelge 4.10) görülmektedir. 1:10 posa:çözücü oranında

L* ve a* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmezken, b* değeri artan süre ile azalmıştır. 1:10 posa:çözücü oranında 360 W güçte TMA miktarı sonuçları göz önünde bulundurulduğunda bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Ekstraksiyon süresindeki artış 1:10 posa:çözücü oranında elde edilen TMA miktarını değiştirmemiştir. 1:20 posa:çözücü oranında da benzer durum görülmüş ve farklı ekstraksiyon sürelerinde L*, a* ve b* değerleri arasında fark görülemediği ($p>0.05$). TMA ekstraksiyonu ile birlikte değerlendirildiğinde sonuçlar çelişkili gibi görünse de TMA miktarında 20. dakikada görülen azalma en düşük a* değeri olarak kırmızılık ölçütüne yansımıştır. 1:30 posa:çözücü oranında da benzer durum tespit edilmiştir. L*, a* ve b* değeri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. Bu sonuçlar diğer ekstraksiyon koşullarıyla benzer şekilde en yoğun rengin 1:10, en kırmızı rengin ise 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.34 360W güçte MDAE'nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

Toplam renk farkı MDAE'de 360 W güçte en yüksek 1:10 posa:çözücü oranında tespit edilmiştir (Şekil 4.34). 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında konvansiyonel ekstraksiyona göre farklılık 1.5 ile 3 değeri arasında kalmıştır. Elde edilen tüm ekstraktların ΔE değeri eşik değerden (1) yüksek bulunmuştur.

MDAE’de 540 W güçte, ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda, posa:çözücü oranının renk değerleri üzerine etkisi 360 W’a benzer bir eğilim göstermiştir. Çizelge 4.11 incelendiğinde, L* değerinin incelenen tüm sürelerde posa:çözücü oranına göre farklılık gösterdiği ve beklendiği şekilde daha fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında 1:30 posa:çözücü oranından düşük olduğu görülmektedir. a* (kırmızılık) değeri ekstraksiyonun 1. dakikasında birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 katına çıkarılması ile artmış daha kırmızı ekstraktlar elde edilmiştir. Birim posa başına düşen çözücü miktarının 2 kat artırılması ile 3 kat artırılması arasında a* değeri açısından bir etki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç TMA ekstraksiyonu ile örtüşmektedir. Ancak, 1 dakikadan daha uzun ekstraksiyon sürelerinde çözücü miktarındaki değişiklik ekstraktların kırmızılığını etkilememiştir. b* değeri yalnızca ekstraksiyonun 1. dakikasında posa:çözücü oranındaki değişiklikten etkilenmiştir.

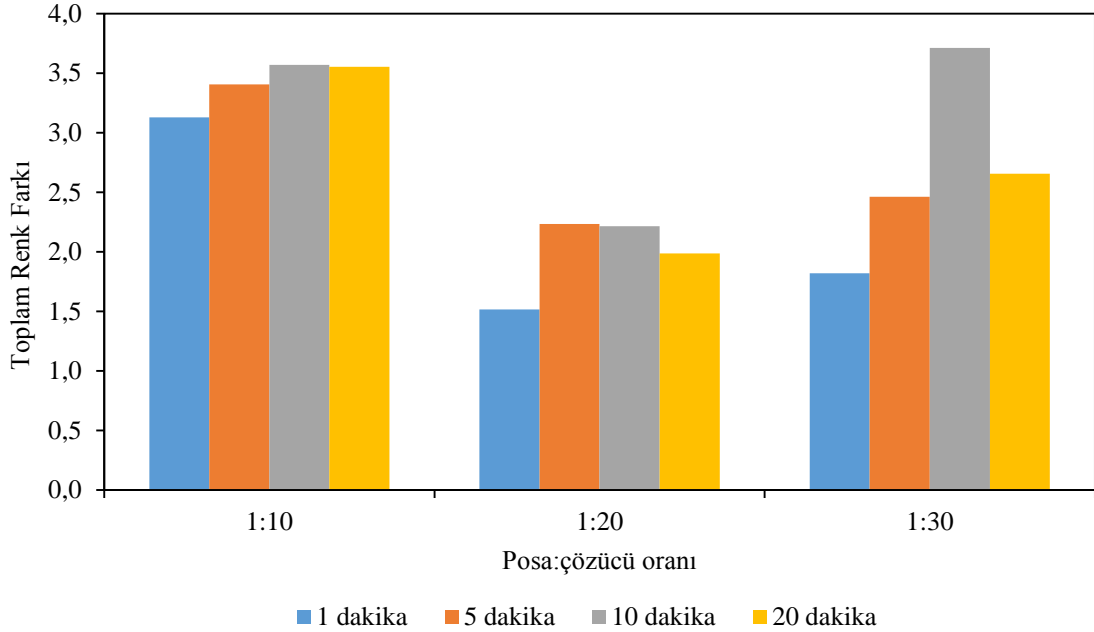
Çizelge 4.11 Mikrodalga destekli asitli su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDAE 1. dakika	22.1±0.1 ^{aC}	24.3±0.2 ^{aB}	25.5±0.1 ^{aA}
MDAE 5. dakika	22.0±0.3 ^{aC}	23.6±0.3 ^{aB}	25.0±0.2 ^{abA}
MDAE 10. dakika	22.0±0.3 ^{abB}	23.6±0.0 ^{aA}	24.1±0.2 ^{cA}
MDAE 20. dakika	22.0±0.3 ^{aC}	23.8±0.3 ^{aB}	24.9±0.0 ^{bA}
		a*	
MDAE 1. dakika	7.9±0.6 ^{abB}	10.8±0.4 ^{aA}	11.2±0.2 ^{aA}
MDAE 5. dakika	7.8±1.9 ^{aA}	10.5±0.0 ^{aA}	11.1±0.0 ^{aA}
MDAE 10. dakika	7.7±1.7 ^{aA}	10.5±0.3 ^{aA}	11.0±0.5 ^{aA}
MDAE 20. dakika	7.6±1.3 ^{aA}	10.2±0.6 ^{aA}	10.4±0.4 ^{aA}
		b*	
MDAE 1. dakika	4.1±0.1 ^{aA}	3.9±0.1 ^{aA}	2.9±0.2 ^{abB}
MDAE 5. dakika	3.9±0.5 ^{aA}	4.4±0.5 ^{aA}	3.4±0.4 ^{abA}
MDAE 10. dakika	3.8±0.2 ^{aA}	4.2±0.3 ^{aA}	4.3±0.0 ^{aA}
MDAE 20. dakika	3.9±0.4 ^{aA}	4.1±0.2 ^{aA}	3.5±0.9 ^{abA}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

MDAE 540 W güçte sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.11’de görülmektedir. 1:10 posa:çözücü oranında L^* , a^* , b^* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. 1:10 posa:çözücü oranında 540 W güçte TMA miktarı sonuçları göz önünde bulundurulduğunda bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Çünkü ekstraksiyon süresindeki artış 1:10 posa:çözücü oranında elde edilen TMA miktarını değiştirmemiştir. 1:20 posa:çözücü oranında da benzer durum görülmüş ve farklı ekstraksiyon sürelerinde L^* , a^* ve b^* değerleri arasında fark görülemediği ($p>0.05$). 1:30 posa:çözücü oranında ise a^* ve b^* değeri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmezken, süre arttıkça L^* değeri azalmış ve daha koyu ekstrakt elde edildiği tespit edilmiştir.



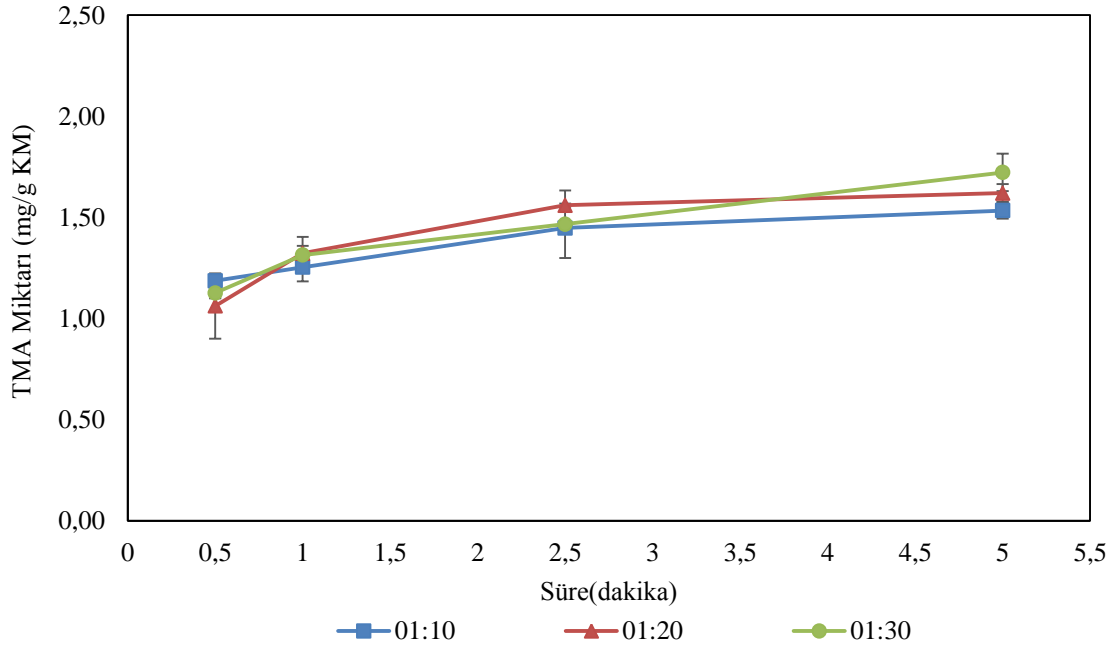
Şekil 4.35 540 W güçte MDAE’nun konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

540 W güçte MDAE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.35’de verilmiştir. En yüksek ΔE değeri maksimum TMA ekstraksiyonu sağlanan ekstraktta (1:30, 10. dakika) elde edilmiştir. İncelenen bağımsız değişken seviyeleri değerlendirildiğinde tüm ekstraktların, konvansiyonel ekstraksiyona göre renk farkının gözle görülebilir ($\Delta E>1$) olduğu tespit edilmiştir.

4.4.3 Mikrodalga destekli etanollü su (% 50 (v/v)) ekstraksiyonu (MDEE)

4.4.3.1 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin TMA ve TFB üzerine etkisi

Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonunda 180 W güçte gerçekleştirilen ekstraksiyonlara ilişkin TMA değerleri şekil 4.36’da verilmiştir. Sabit sürede posa:çözücü oranındaki değişim ekstrakte edilen TMA miktarını değiştirmemiştir ($p>0.05$). Bu durum 180 W güç seviyesi için etanollü suyun düşük miktarlarda kullanımında bile TMA ekstraksiyonu için yeterli olduğunu göstermektedir.

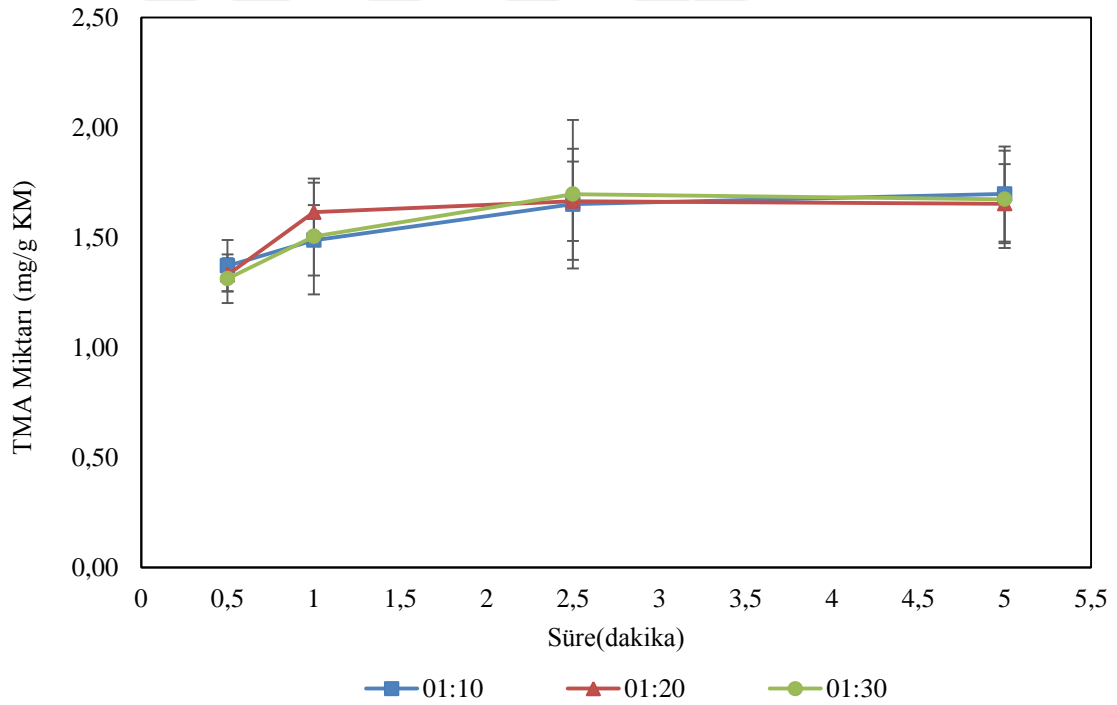


Şekil 4.36 180 W güçte MDEE’ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin ekstrakte edilen TMA miktarı üzerine etkisi değerlendirildiğinde 1:10 posa:çözücü oranında TMA ekstraksiyonu 1. dakikadan sonra artışa geçmiştir. Ekstraksiyon süresinin 1 dakikadan 2.5 dakikaya çıkarılması TMA miktarını % 16 arttırmıştır. Sürenin 2.5 dakikanın üzerine çıkarılması ise TMA miktarını değiştirmemiştir ($p>0.05$). 1:20 posa:çözücü oranında da benzer eğilim tespit edilmiş ekstraksiyon süresinin 30 saniyeden 2.5 dakikaya çıkarılması TMA miktarını % 45 arttırmış ve bu sürede ekstraksiyon dengeye ulaşmıştır. 1:30

posa:çözücü oranında ise ekstraksiyon süresinin 30 saniyeden 5 dakikaya çıkarılması TMA ekstraksiyonunu yaklaşık % 50 arttırmıştır. En yüksek TMA ekstraksiyonu (1.72 ± 0.09 mg siyanidin-3-glukozit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 5. dakikada elde edilmiştir.

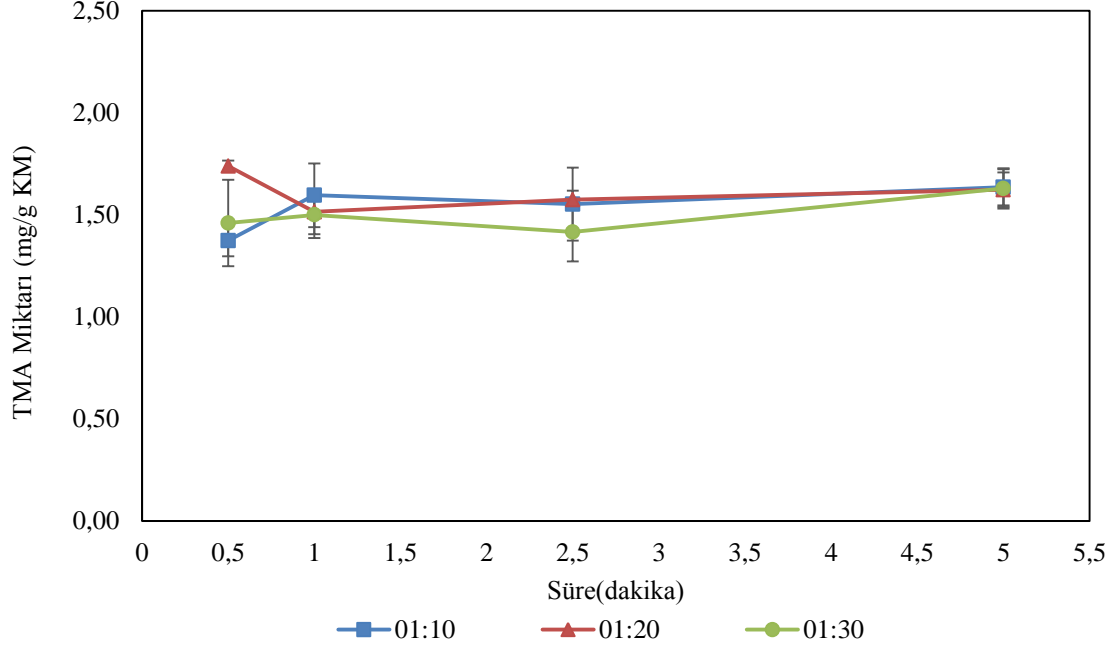
360 W güçte etanollü su ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktların TMA miktarı şekil 4.37’de görülmektedir. 180 W güce benzer şekilde, etanollü su kullanımının düşük posa:çözücü oranında dahi yeterli olduğu ve sabit sürede posa:çözücü oranının TMA miktarını etkilemediği tespit edilmiştir ($p > 0.05$). Ek olarak, 360 W güçte ekstraksiyon süresindeki artışın farklı posa:çözücü oranlarında elde edilen TMA miktarı üzerine etkisi olmadığı görülmüştür ($p > 0.05$). TMA miktarları 1.31-1.70 mg siyanidin-3-glukozit/g KM aralığında değişmiştir.



Şekil 4.37 360 W güçte MDEE’ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

MDEE de daha yüksek güç kullanımı da 180 ve 360 W sonuçlarına benzer etkiye yol açmıştır. 30 saniyelik ekstraksiyonda posa:çözücü oranları karşılaştırıldığında birim posa başına düşen çözücü miktarındaki 2 katlık artışın TMA miktarında % 25’lik bir

yükselmeye yol açtığı görülmüştür (Şekil 4.38). Ancak, aynı etki birim posa başına düşen çözücü miktarının 3 katına çıkarılmasında görülmemiştir.

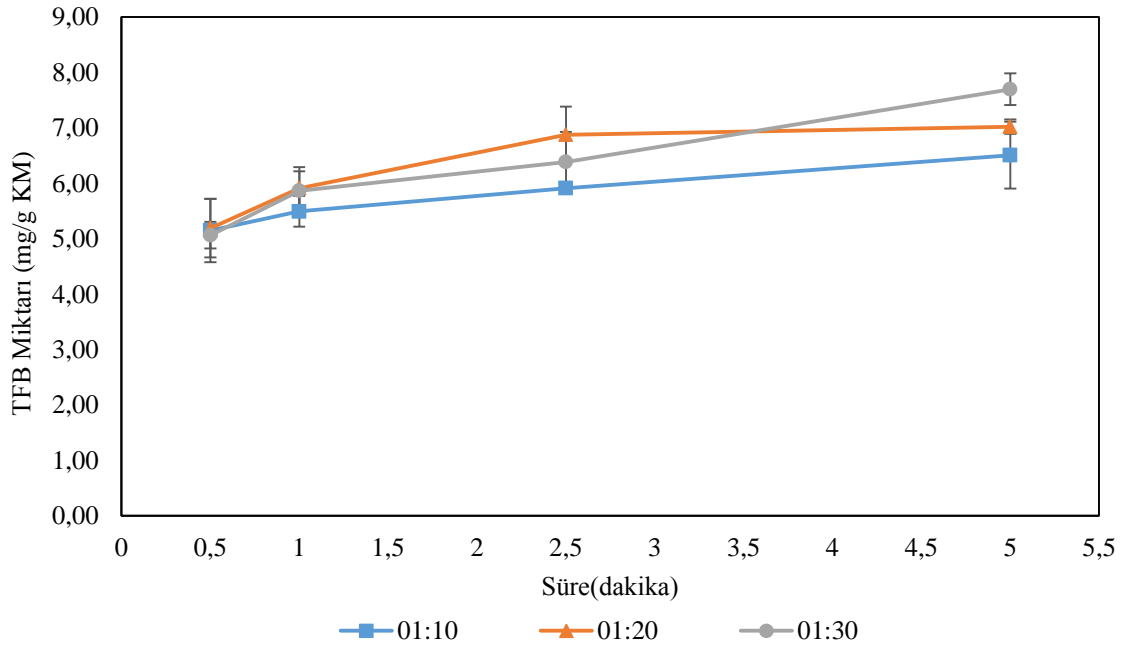


Şekil 4.38 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı

Kullanılan örnek miktarının mikrodalga destekli ekstraksiyon üzerindeki etkisini gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır. Zheng vd. (2013) tarafından yabanmersini üzerinde yapılan araştırma da çalışmamızda ilk 30 saniyede elde edilen bulguları destekler niteliktedir. Yabanmersininden antosiyaninlerin mikrodalga destekli ekstraksiyonunda optimum koşul 7 dakika ekstraksiyon süresi, % 55.5 (v/v) etanol konsantrasyonu ve 1:34 (g/mL) katı:çözücü olarak önerilmiş ve katı:çözücü oranının 1:40 ve 1:50'ye azaltılması ekstraksiyon verimini azaltmıştır. Başka bir çalışmada ise optimum örnek miktarının üzerine çıkıldığında mikrodalga destekli ekstraksiyonun olumsuz etkilendiği gösterilmiştir (Thirugnanasambandham vd. 2015). Xiao vd. (2008) 'de *Radix Astragali* bitkisinden flavonoid ekstraksiyonunda 1000 W mikrodalga gücünde % 90 etanol su karışımı kullanmış ve 1:10'dan 1:40'a farklı katı çözücü oranları denemiş ve optimum oranın 1:25 olduğunu tespit etmiştir. 1:30'un üzerine çıkıldığında ekstraksiyon veriminde azalma tespit edilmiş ve bu durum fazla çözücü miktarından dolayı örneğin şişmesi ve bazı bileşikleri de absorbe etmesi ile

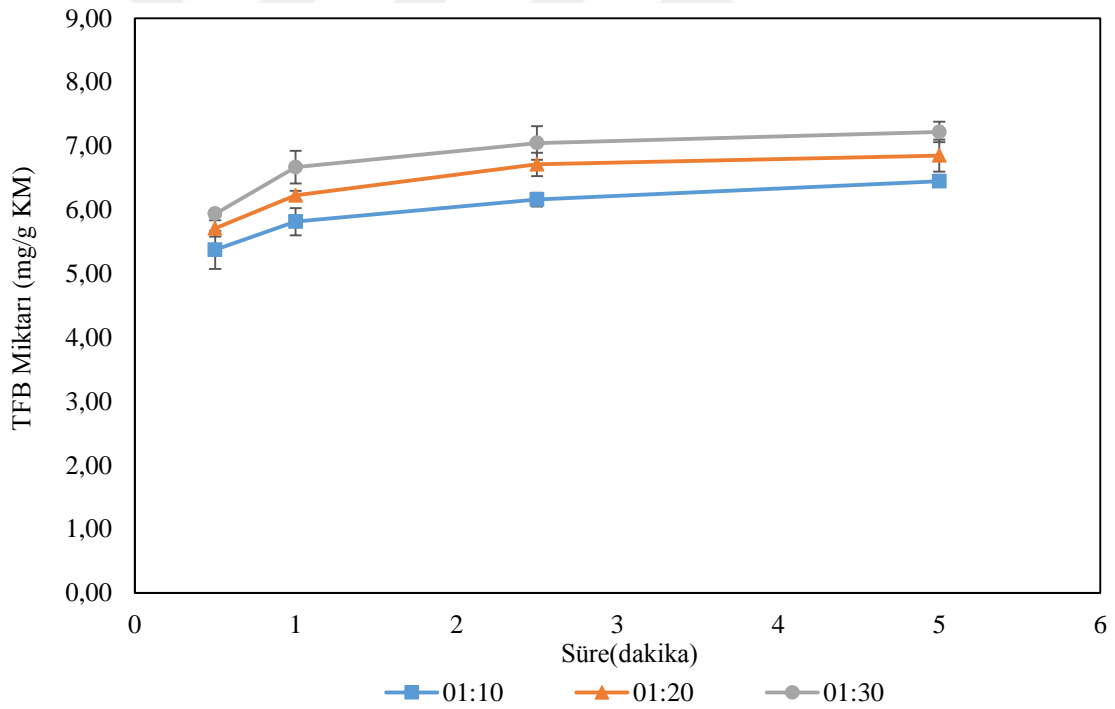
açıklanmıştır. Pan vd. (2003) tarafından da çay fenolikleri için benzer durum izlenmiş 1:20 katı çözücü oranına kadar ekstrakte edilen fenolik bileşik miktarı artarken oran 1:25'e düşürüldüğünde fenolik konsantrasyonunda azalma tespit edilmiştir. Bizim araştırmamızda ise çalışılan posa:çözücü miktarları TMA miktarında çok büyük bir değişime yol açmamış ve yüksek mikrodalga gücünde dahi antosiyanin degradasyonu gözlenmemiştir. TMA miktarının sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresindeki artıştan etkilenmediği tespit edilmiştir. 540 W güçte ekstraktların TMA miktarı 1.42-1.74 mg siyanidin-3-glukozit/g KM aralığında değişmiştir.

Mikrodalga destekli ekstraksiyonda çözücü olarak etanollü su kullanımında, (180 W güçte) süre sabit tutulduğunda birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artışın, TFB miktarı üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$). Ancak şekil 4.39 incelendiğinde tüm sürelerde 1:10 posa:çözücü oranında elde edilen TFB değerleri diğer posa:çözücü oranlarına göre düşük bulunduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu oranda kullanılan çözücü miktarının bu koşullarda örneğin içinde bulunan TFB'nin tamamını ekstrakte etmeye yeterli olmaması olabilir.



Şekil 4.39 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

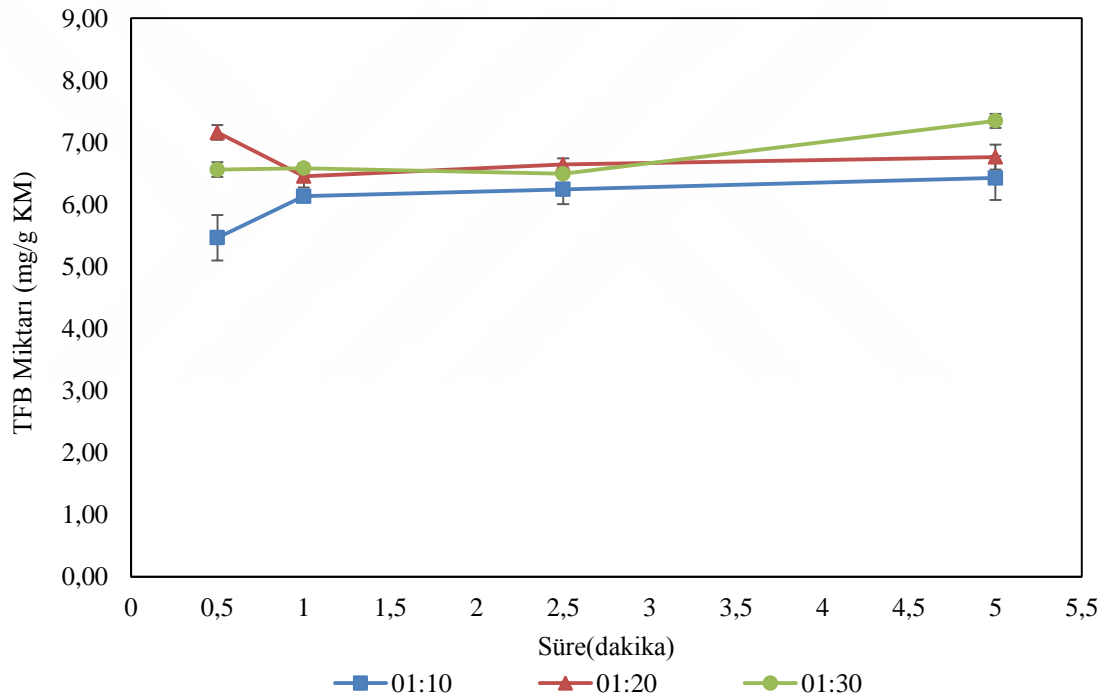
1:10 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen TFB miktarı ekstraksiyon süresi ile değişmezken, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında sürenin etkisi önemli bulunmuştur. 1:20 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin 30 saniyeden 2.5 dakikaya çıkarılması ekstrakte edilen TFB miktarını yaklaşık % 35 arttırmıştır. Ekstraksiyon 2.5 dakikadan sonra dengelenmiştir. MDEE’da 180 W güçte 1:20 posa:çözücü oranında, TMA ve TFB ekstraksiyonu süreye göre aynı eğilimi göstermiştir. 1:30 posa:çözücü oranında ise ekstrakte edilen TFB miktarı zamanla artmış ve 5. dakikada en yüksek değerine (7.70 ± 0.29 mg gallik asit/g KM) ulaşmıştır. Bu, aynı zamanda 180 W güçte elde edilen en yüksek TFB değeridir. Yapılan bir çalışmada, çaydan fenolik bileşikler % 50 etanollü su ile mikrodalga destekli ekstraksiyon kullanılarak ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon veriminin artan ekstraksiyon süresi ile arttığı, maksimum fenolik verimine 4 dakikada ulaşıldığı tespit edilmiştir (Pan vd. 2003).



Şekil 4.40 360 W güçte MDEE’ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Şekil 4.40’da 360 W güçte MDEE’da elde edilen ekstraktların TFB miktarı verilmiştir. 30 saniyelik ekstraksiyon sonunda birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen artış elde edilen TFB miktarını değiştirmezken, 1. dakikada birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen 3 katlık artış ekstrakte edilen TFB miktarını

% 14 arttırmıştır. 2.5 dakika ve 5 dakikada da çözücü miktarındaki değişim etkili olmuş ve birim posa başına düşen çözücü miktarında yapılan 3 katlık artışı TFB miktarını sırasıyla % 14 ve % 12 arttırmıştır. Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin etkisi değerlendirildiğinde ise incelenen tüm posa:çözücü oranlarında ekstrakte edilen TFB miktarı süre ile artmıştır. 1:10, 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında elde edilen TFB miktarında 30 saniyeden 2.5 dakikaya kadar sırasıyla % 14, % 17 ve % 25 artış gözlenmiş ve ekstraksiyon bu noktada dengeye ulaşmıştır. Maksimum TFB ekstraksiyonu (7.22 ± 0.16 mg gallik asit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 5. dakikada elde edilmiştir.



Şekil 4.41 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı

Şekil 4.41'de 540 W güçte MDEE'da elde edilen ekstraktların TFB miktarı verilmiştir. 30 saniyelik ekstraksiyon sonunda birim posa başına düşen çözücü miktarında meydana gelen artış elde edilen TFB miktarını etkilemiştir. 30 saniyede en yüksek TFB 1:20 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranına göre oluşan % 30'luk artış aynı koşulda TMA miktarında meydana gelen % 25'lik artışı desteklemektedir. Ekstraksiyon süresi arttığında ise posa:çözücü oranlarındaki değişiklik TFB miktarını etkilememiştir. Sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin etkisi

değerlendirildiğinde ise 1:10 posa:çözücü oranında ekstrakte edilen TFB miktarı süreyle değişmemiştir ($p>0.05$). 1:20 posa:çözücü oranında ise 1. dakikada meydana gelen azalmadan sonra sabitlenmiştir. 1:30 posa:çözücü oranlarında elde edilen TFB miktarı 5. dakikaya kadar sabit kalmış, 5. dakikada artış gözlenmiştir. Maksimum TFB ekstraksiyonu (7.35 ± 0.11 mg gallik asit/g KM) 1:30 posa:çözücü oranında 5. dakikada elde edilmiştir.

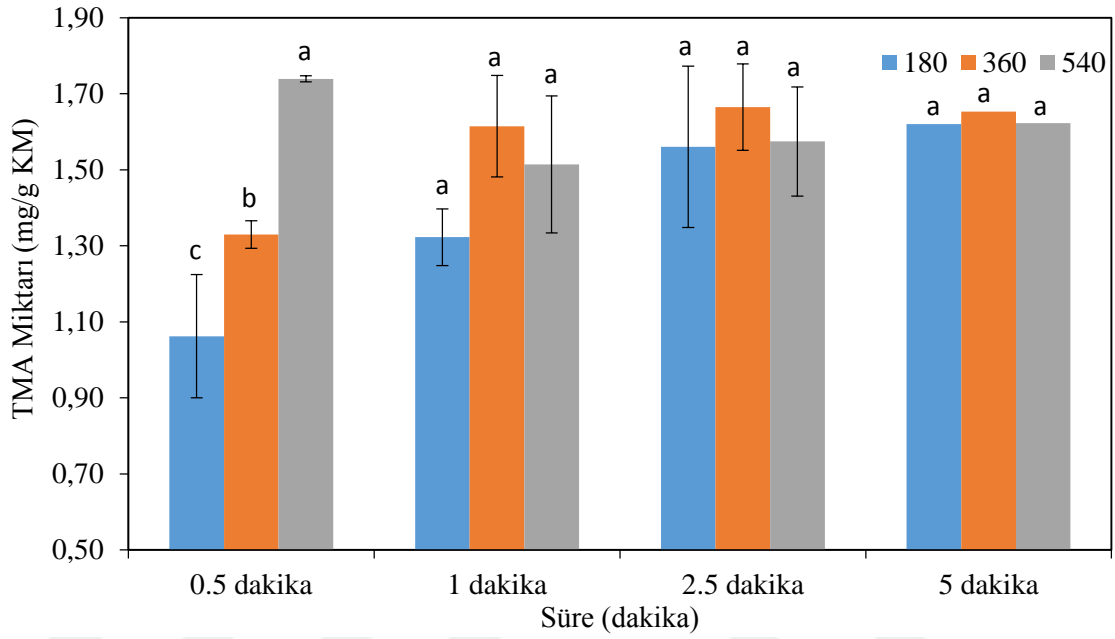
4.4.3.2 MDEE’de mikrodalga gücünün TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi

Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonunda sabit posa:çözücü oranında mikrodalga gücünde meydana gelen artışın ekstraktların TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Su ve asitli su ekstraksiyonlarına benzer şekilde etanollü su ekstraksiyonunda da 1:10 posa:çözücü oranında incelenen tüm sürelerde mikrodalga gücünün 180 W’tan 540 W’a çıkarılması ekstraksiyonu etkilememiştir (şekil gösterilmemiştir) ($p>0.05$). Bu durum 1:10 posa:çözücü oranında çözücü miktarının, mikrodalga gücü artırıldığında dahi siyah havuç posasında bulunan antosiyanin ve fenolik bileşiklerin tamamını ekstrakte etmeye yetmediğini düşündürmektedir. TMA ve TFB miktarları da bu sonucu destekler niteliktedir. İncelenen tüm değişkenlerde en düşük ekstraksiyon miktarları 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir.

1:20 posa:çözücü oranında mikrodalga gücündeki değişimin TMA miktarı üzerine etkisi şekil 4.42’de verilmiştir. Ekstraksiyonun 30. saniyesinde mikrodalga gücünün 180 W’tan 540 W’a çıkarılması, TMA miktarında % 60’a yakın bir artış sağlamıştır ($p<0.05$). Ancak daha yüksek ekstraksiyon süresinde güçte meydana gelen artış TMA miktarını etkilememiştir. Bu durum MDAE’de ekstraksiyon süresi arttırılırsa daha düşük güç kullanımının mümkün olabileceğini göstermektedir.

TFB miktarı incelendiğinde ise farklı güç kullanımında oluşan fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (şekil gösterilmemiştir). Başka bir değişle TMA miktarı ilk 30 saniyede artan mikrodalga gücü ile artarken TFB miktarı değişmemiştir. Bu durum farklı süre ve güçlerde antosiyaninler dışında ekstrakte edilen farklı tür fenolik

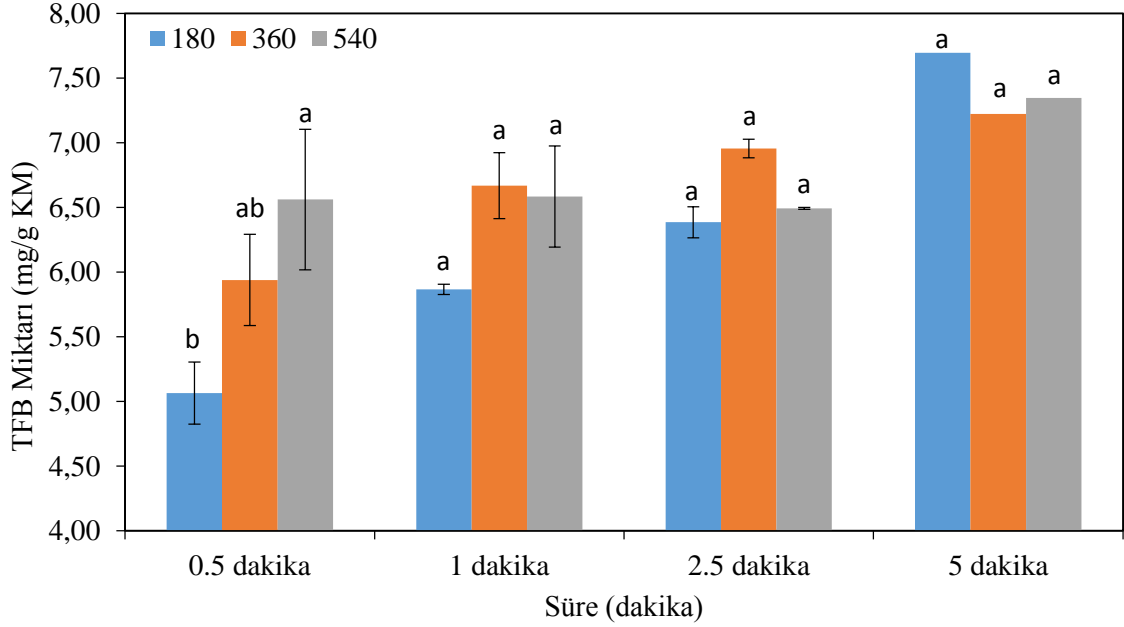
bileşiklerin yapısından kaynaklanabilir. Bazı fenolik bileşiklerin yüksek güçte degrade olmuş olabileceği ve bu sebeple toplam fenolik bileşik miktarındaki değişimin istatistiksel olarak anlamlı bulunmadığı düşünülmektedir. Benzer durum MDAE ekstraksiyonunda da tespit edilmiştir.



Şekil 4.42 Mikrodalga gücünün MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA miktarı üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:20)

1:30 posa:çözücü oranı incelendiğinde ise tam tersi bir trend izlenmiş güçte meydana gelen artış TMA miktarı üzerine etki etmezken, TFB miktarı 30 saniyelik ekstraksiyonda mikrodalga gücü ile artmıştır. Ekstraksiyonun 30. saniyesinde mikrodalga gücünün 180 W'tan 540 W'a çıkarılması ekstrakte edilen TFB miktarını % 29 arttırmıştır. Ancak ekstraksiyon süresi uzatıldığında güçte meydana gelen artış ekstrakte edilen TFB miktarında anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır. Mikrodalga gücündeki artışın sıcaklıkta meydana getirdiği artışa bağlı olarak ekstraksiyonu destekleyebileceği belirtilmiştir (Chen vd. 2008). Bizim çalışmamızda da kısa ekstraksiyon sürelerinde genel olarak TMA ve TFB ekstraksiyonunun güç artışından olumlu etkilendiği, ancak ekstraksiyon süresi uzadığında yüksek mikrodalga güçlerinin ekstraksiyona ek fayda sağlamadığı tespit edilmiştir. Chen vd. (2008) bazı flavonoidlerin ekstraksiyonunda 20 W güçten 80 W güce kadar verimin arttığını ancak

80-100 W arasında sabit kaldığını ifade etmiştir. Siyah havuç için daha yüksek güç kullanımının mümkün olmasının sebebi sahip olduğu antosiyaninlerin yüksek sıcaklığa dayanıklı asillenmiş kimyasal yapılarıdır.



Şekil 4.43 Mikrodalga gücünün MDEE’ndan elde edilen ekstraktların TFB miktarı üzerine etkisi (posa:çözücü oranı=1:30)

MDEE’de TMA ekstraksiyonu sonuçları uygulanan tüm güçler için birlikte değerlendirildiğinde düşük güç kullanımında daha uzun ekstraksiyon sürelerinin fayda sağlayabileceği ancak güç miktarı arttırıldığında sürenin etkisinin ortadan kalktığı ve kısa sürede ekstraksiyonun dengeye geldiği görülmektedir. Bu etki büyük ölçüde kullanılan çözücünün türünden ve yüksek güç kullanımında çözücünün kısa sürede ısınmasından kaynaklanmaktadır. Bileşiklerin bir çözücü ile ekstraksiyonunun etkinliği, ekstrakte edilecek bileşiğin çözünürlüğüne ve mevcut çözücü-bileşik etkileşimlerine bağlıdır (Routray ve Orsat 2014). Flavonoidlerin, metanol ve etanol içinde yüksek çözünürlük sağlayan hidroksil grupları içeren bileşikler olduğu bilinmektedir.

Tüm bağımsız değişkenler göz önüne alındığında % 50 (v/v) etanollü su kullanımında, en yüksek TMA (1.74 ± 0.03 mg siyanidin-3-glukozit/g KM), 1:20 posa:çözücü oranında, 540 W mikrodalga gücünde, 30 saniyede, en yüksek TFB ise (7.70 ± 0.29 mg

gallik asit/g KM), 1:30 posa:çözücü oranında, 180 W mikrodalga gücünde, 5. dakikada elde edilmiştir.

4.4.3.3 Posa:çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi

Çizelge 4.12’de görüldüğü üzere 180 W güçte MDEE’nin ilk 30 saniyesinde L* değeri azalan posa:çözücü oranı ile artmıştır. Birim posa başına düşen çözücü miktarı fazla olduğunda örneklerin rengi beklendiği üzere açılmıştır. En düşük L* değeri yani en koyu ekstrakt 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. a* (kırmızılık) değerinin ekstraksiyonun ilk dakikalarında en yüksek TMA içeren 1:30 posa:çözücü oranında en yüksek bulunmuştur. b* değeri de ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmiştir. En yüksek b* değeri 1:10 posa:çözücü oranında ölçülmüştür. Bu durum fazla posa kullanımında ekstraktların mavilik ölçütü olan b* değerinin arttığını göstermektedir.

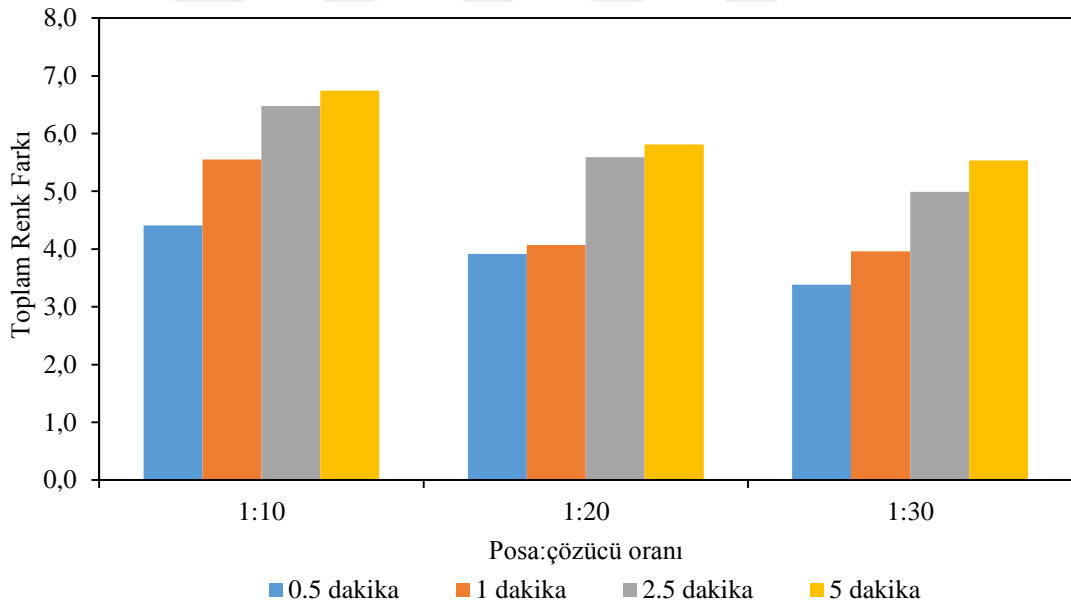
Çizelge 4.12 Mikrodalga destekli etanolü su ekstraksiyonu ile 180 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDEE 0.5 dakika	21.1±0.4 ^{aC}	22.8±0.3 ^{aB}	24.5±0.1 ^{aA}
MDEE 1 dakika	20.8±0.4 ^{aB}	22.1±0.4 ^{aAB}	23.7±0.5 ^{abA}
MDEE 2.5 dakika	20.8±0.3 ^{aA}	21.3±0.6 ^{aA}	22.8±0.6 ^{bA}
MDEE 5 dakika	20.9±0.3 ^{aB}	21.4±0.1 ^{aB}	22.6±0.1 ^{bA}
		a*	
MDEE 0.5 dakika	7.6±0.1 ^{aB}	11.0±0.0 ^{aA}	11.1±0.2 ^{aA}
MDEE 1 dakika	6.1±0.1 ^{abC}	9.5±0.1 ^{bB}	10.5±0.2 ^{abA}
MDEE 2.5 dakika	5.1±0.5 ^{bC}	6.9±0.1 ^{cB}	8.7±0.2 ^{bcA}
MDEE 5 dakika	4.9±0.9 ^{bA}	6.4±0.2 ^{cAB}	7.8±0.8 ^{cA}
		b*	
MDEE 0.5 dakika	3.2±0.1 ^{aA}	1.2±0.3 ^{bB}	0.3±0.2 ^{bC}
MDEE 1 dakika	3.1±0.0 ^{aA}	2.0±0.0 ^{aB}	0.5±0.3 ^{bC}
MDEE 2.5 dakika	2.8±0.0 ^{aA}	2.7±0.2 ^{aA}	1.7±0.1 ^{aB}
MDEE 5 dakika	2.6±0.3 ^{aA}	2.6±0.1 ^{aA}	2.1±0.2 ^{aA}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

MDEE’da sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.12’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmemiştir. a* değeri 2.5 dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. 180 W güçte TMA miktarı sonuçları değerlendirildiğinde 1:10 posa:çözücü oranında 2.5 dakikada ekstraksiyonun sabitlendiği görülmektedir. Bu noktada antosiyanin ekstraksiyonu ve degradasyonun dengelenmiş olabileceği ve kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı bileşiklerin degradasyonu sebebiyle a* değerinin azalmış olabileceği düşünülmektedir. Bu durum bölüm 4.4.1.3’te ayrıntılı olarak açıklanmıştır. 1:20 posa:çözücü oranında L* değeri ekstraksiyon süresindeki artıştan etkilenmezken, a* değerinin zamanla azaldığı, b* değerinin ise arttığı tespit edilmiştir. 1:30 posa:çözücü oranında ise L* değeri zamanla azalmış, ekstraktların rengi süre uzadıkça koyulaşmıştır. a* değeri de diğer posa:çözücü oranlarına benzer şekilde azalmıştır. b* değerinin ise artan süre ile arttığı görülmektedir.



Şekil 4.44 180 W güçte MDEE’nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

180 W güçte MDEE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.44’de verilmiştir. Diğer çözücülerle birlikte değerlendirildiğinde konvansiyonel ekstraksiyona göre en yüksek renk farkının etanollü su kullanımında elde edildiği görülmektedir. Bu durumun etanollü su kullanımında

ekstraktların daha yüksek TMA ve TFB içeriğine sahip olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

MDEE 360 W güçte ekstraksiyonun ilk 30 saniyesinde en düşük L* değeri yani en koyu ekstrakt en fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında elde edilmiştir. Birim posa başına düşen çözücü miktarı fazla olduğunda örneklerin rengi beklendiği üzere açılmıştır. Çizelge 4.13 incelendiğinde a* (kırmızılık) değeri incelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:30 posa:çözücü oranında en yüksek bulunmuştur. b* değeri de ekstraksiyon süresi sabit tutulduğunda birim posa başına düşen çözücü miktarındaki artıştan etkilenmiştir.

Çizelge 4.13 Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonu ile 360 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

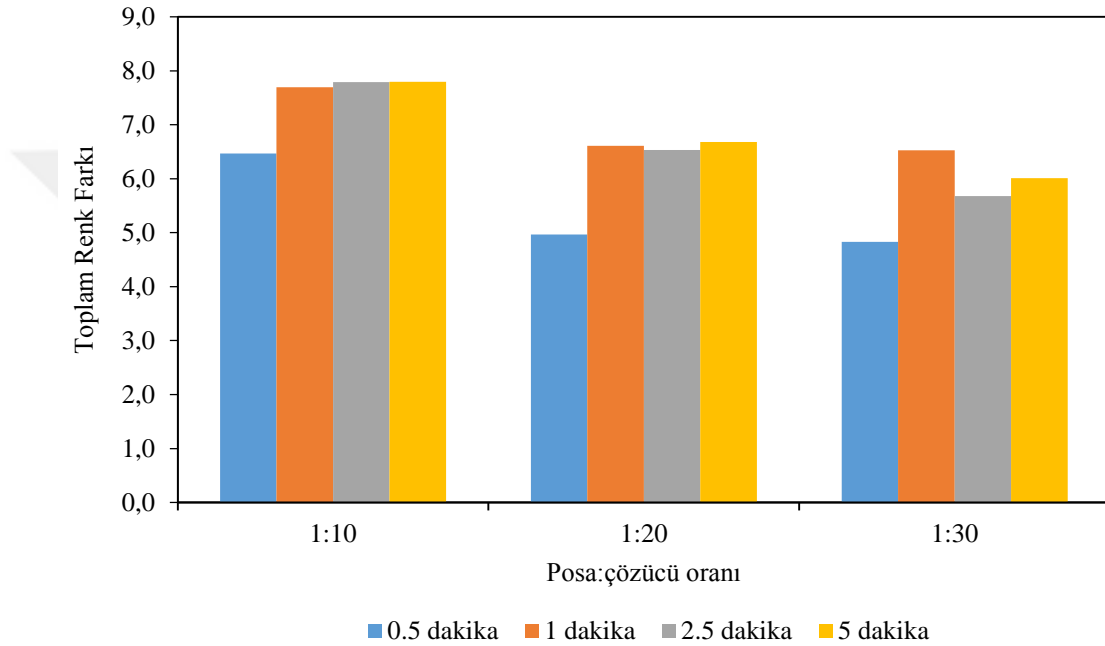
Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDEE 0.5 dakika	20.4±0.0 ^{bb}	21.4±0.4 ^{aB}	22.5±0.0 ^{aA}
MDEE 1 dakika	20.3±0.1 ^{abB}	20.4±0.1 ^{aB}	21.5±0.2 ^{aA}
MDEE 2.5 dakika	20.5±0.2 ^{abA}	20.6±0.2 ^{aA}	22.6±0.4 ^{aA}
MDEE 5 dakika	20.9±0.0 ^{aB}	21.1±0.2 ^{aB}	22.6±0.0 ^{aA}
		a*	
MDEE 0.5 dakika	5.6±0.1 ^{aC}	8.9±0.3 ^{aB}	10.3±0.0 ^{aA}
MDEE 1 dakika	4.3±0.0 ^{bc}	6.4±0.0 ^{bb}	8.0±0.4 ^{ba}
MDEE 2.5 dakika	4.3±0.1 ^{bc}	6.4±0.1 ^{bb}	8.1±0.2 ^{ba}
MDEE 5 dakika	4.2±0.0 ^{bc}	5.6±0.1 ^{cb}	7.4±0.0 ^{ba}
		b*	
MDEE 0.5 dakika	2.4±0.0 ^{aB}	1.5±0.1 ^{bc}	3.0±0.0 ^{ca}
MDEE 1 dakika	1.9±0.1 ^{bc}	2.4±0.1 ^{aB}	3.3±0.0 ^{ba}
MDEE 2.5 dakika	1.7±0.0 ^{bcC}	2.3±0.0 ^{aB}	4.0±0.0 ^{aA}
MDEE 5 dakika	1.5±0.2 ^{cC}	2.2±0.0 ^{aB}	3.8±0.0 ^{aA}

^{a, b, c} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C} aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

MDEE’de sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.13’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresinden etkilenmiştir. L* değerlerinde hafif bir artış ve b* değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. En yüksek a* değeri 30. saniyede elde

edilmiş ve sonrasında azalmış ve sabit kalmıştır. Bu durum etanol kullanımında ekstraksiyonun ilk dakikalarından sonra kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyenin türevlerinin degrade olmuş olabileceğini düşündürmektedir. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında da a* değerinin 30 saniyede yüksek bulunup sonrasında azalmaya başlaması bu durumu desteklemektedir. L* değerleri 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresi ile değişmezken b* değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.45 360 W güçte MDEE'nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

360 W güçte MDEE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.45'de verilmiştir. Tüm ekstraktların toplam renk farkı gözle görülebilir eşik değerin üzerinde ve konvansiyonel ekstraksiyona göre çok farklı bulunmuştur. Bu sonuç etanollü su ve konvansiyonel ekstraksiyonun TMA ve TFB miktarları arasındaki ilişkiyle desteklenmektedir.

540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri değerlendirildiğinde ise diğer güçlere benzer sonuçlar elde edilmiştir. L* değeri en düşük, en fazla posa içeren 1:10 posa:çözücü oranında ölçülmüştür. a* (kırmızılık) değeri incelenen tüm ekstraksiyon sürelerinde 1:30 posa:çözücü oranında en yüksek bulunmuştur. b* değeri de farklı

ekstraksiyon sürelerinde posa:çözücü oranındaki değişime göre farklı eğilimler göstermiştir (Çizelge 4.14).

MDEE’da sabit posa:çözücü oranında ekstraksiyon süresinin renk değerleri üzerine etkisi çizelge 4.14’de aynı sütun altında değerlendirilmiştir. 1:10 posa:çözücü oranında L* değeri zamanla çok az artarken a* ve b* değerleri artan ekstraksiyon süresi ile azalmıştır. 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranında 1. dakikada L* değeri çok az yükselmiş ve süre uzadıkça sabit kalmıştır. 1:20 posa çözücü oranında a* değeri süreden etkilenmezken 1:30 posa:çözücü oranında süre artışından olumsuz etkilenmiş ve 5. dakikada azalmıştır. Bu aşamada kırmızı rengi sağlayan moleküllerin artık degrade olmaya başladığı görülmektedir. b* değeri ise posa:çözücü oranındaki değişime benzer şekilde 1:20 ve 1:30 posa:çözücü oranlarında ekstraksiyon süresinden farklı etkilenmiştir. b* değerinin 1:10 ve 1:20 posa:çözücü oranının tersine 1:30 posa:çözücü oranında zamanla arttığı tespit edilmiştir.

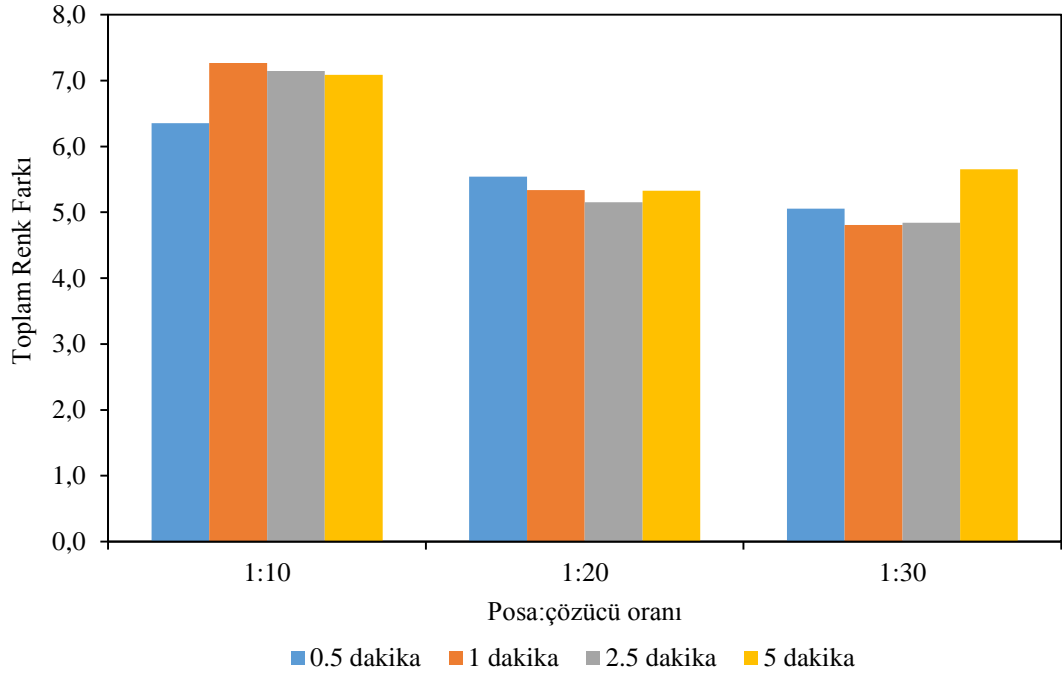
Çizelge 4.14 Mikrodalga destekli etanollü su ekstraksiyonu ile 540 W güçte elde edilen ekstraktların renk değerleri

Ekstraksiyon türü	1:10	1:20	1:30
		L*	
MDEE 0.5 dakika	20.5±0.0 ^{cC}	21.0±0.0 ^{bB}	22.4±0.0 ^{bA}
MDEE 1 dakika	20.4±0.1 ^{cC}	21.2±0.0 ^{aB}	22.6±0.1 ^{aA}
MDEE 2.5 dakika	20.6±0.0 ^{bC}	21.3±0.0 ^{aB}	22.6±0.0 ^{aA}
MDEE 5 dakika	20.8±0.0 ^{aC}	21.1±0.0 ^{aB}	22.5±0.0 ^{aA}
		a*	
MDEE 0.5 dakika	5.3±0.0 ^{aC}	7.4±0.0 ^{aB}	9.6±0.1 ^{aA}
MDEE 1 dakika	4.8±0.0 ^{bC}	7.5±0.0 ^{aB}	9.6±0.1 ^{aA}
MDEE 2.5 dakika	4.7±0.0 ^{cC}	7.6±0.0 ^{aB}	9.5±0.1 ^{aA}
MDEE 5 dakika	4.4±0.0 ^{dC}	7.5±0.0 ^{aB}	8.5±0.0 ^{bA}
		b*	
MDEE 0.5 dakika	3.1±0.0 ^{aA}	3.2±0.0 ^{aA}	1.7±0.1 ^{cB}
MDEE 1 dakika	2.7±0.0 ^{bB}	2.9±0.0 ^{bA}	1.8±0.0 ^{cC}
MDEE 2.5 dakika	2.2±0.0 ^{cB}	2.9±0.1 ^{bA}	2.0±0.0 ^{bC}
MDEE 5 dakika	2.0±0.1 ^{cC}	2.8±0.1 ^{bA}	2.4±0.1 ^{aB}

^{a, b, c}, Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

^{A, B, C}, aynı satırda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

540 W güçte MDEE ile elde edilen ekstraktların konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı (ΔE) şekil 4.46'da verilmiştir. MDEE'de diğer güçlere benzer şekilde ekstraktların toplam renk farkı gözle görülebilir eşik değerin üzerinde ve oldukça yüksek bulunmuştur. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda konvansiyonel ekstraksiyona göre en yüksek renk farkı etanollü su kullanımında tespit edilmiştir.



Şekil 4.46 540 W güçte MDEE'nin konvansiyonel ekstraksiyona göre toplam renk farkı

4.4.4 Çözücü çeşidinin TMA ve TFB miktarı üzerine etkisi ve konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması

Bu bölümde mikrodalga destekli ekstraksiyonda, farklı çözücüler ile elde edilen maksimum TMA içeren ekstraktların birbirleri ile ve konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılması incelenmiştir. Çizelge 4.15'de MDE de bu koşullara ilişkin sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.15 MDE’de maksimum ekstraksiyonun sağlandığı farklı çözücülerin ve konvansiyonel ekstraksiyonun karşılaştırılması

Ekstraksiyon türü	Çözücü çeşidi	Posa:çözücü oranı	Süre	Mikrodalga gücü	TMA*	TFB**
Konvansiyonel	Su	1:30	24 saat	-	0.89±0.04 ^b	4.42±0.01 ^b
MDE	Su	1:30	10 dk	180 W	1.20±0.25 ^b	5.96±0.85 ^{ab}
	Asitli su	1:30	10 dk	540 W	1.40±0.06 ^b	6.13±0.33 ^{ab}
	Etanollü su	1:20	30 sn	540 W	1.74±0.03 ^a	7.16±0.12 ^a

^{a, b, c} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır. *mg siyanidin-3-glukozit/g KM, **mg gallik asit/g KM

Mikrodalga destekli ekstraksiyonda çözücü olarak asitli su ve su kullanıldığında, konvansiyonel ekstraksiyona göre TMA miktarı ve TFB miktarında gözlenen artış her ne kadar istatistiksel olarak önemli bulunmasa da, TMA miktarı asitli su kullanımında yaklaşık % 55, su kullanımında ise yaklaşık % 35 artış olduğu görülmektedir. Konvansiyonel ekstraksiyon süresi düşünüldüğünde (24 saat), mikrodalga desteğinin düşük güçte (180 W) dahi konvansiyonel ekstraksiyona göre süreyi önemli ölçüde kısalttığı (% 99) söylenebilir. Benzer bir sonuç Pap vd. (2013) tarafından da tespit edilmiştir. Siyah kuş üzümünden antosiyaninlerin ekstraksiyonunda hidroklorik asitle asitlendirilmiş çözücü kullanımında mikrodalga destekli ekstraksiyon konvansiyonel ekstraksiyona göre % 20 daha fazla antosiyanin verimi sağlamıştır. Ayrıca konvansiyonel ekstraksiyon için maksimum TMA 300 dakikada elde edilirken, mikrodalga destekli ekstraksiyonda bu süre 10 dakikaya düşmüştür (Pap vd. 2013).

MDEE konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında ekstraktların TMA miktarı % 95, TFB miktarı % 60 artmıştır. Ekstraksiyon süresi de göz önünde bulundurulduğunda MDEE’nin konvansiyonel ekstraksiyona göre çok daha kısa sürede, yüksek TMA ve TFB ekstraksiyonu sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.16 MDE’de maksimum ekstraksiyonun sağlandığı koşulun diğer çözücülerle karşılaştırılması

Ekstraksiyon türü	Çözücü çeşidi	Posa:çözücü oranı	Ekstraksiyon süresi	Mikrodalga gücü	TMA*	TFB**
MDE	Su	1:20	1dk	540 W	1.02±0.08 ^b	4.94±0.17 ^b
	Asitli su	1:20	1dk	540 W	1.05±0.03 ^b	4.73±0.4 ^b
	Etanollü su	1:20	30 sn	540 W	1.74±0.03 ^a	7.16±0.12 ^a

^{a, b}. Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Mikrodalga destekli ekstraksiyonda maksimum TMA’nın elde edildiği etanollü suyun aynı koşullarda diğer çözümlerle karşılaştırılmasına ilişkin sonuçlar çizelge 4.16’da verilmiştir. Kullanılan çözücü çeşitleri karşılaştırıldığında etanol kullanımının en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Çözücü olarak etanollü su kullanıldığında TMA ve TFB ekstraksiyonu hem asitli su hem de su kullanıma kıyasla sırasıyla % 65 ve % 50 artmıştır. Mikrodalga’nın etkisi, çoğunlukla çözücünün dipol rotasyonuna bağlı olarak ortaya çıkan ısıtma etkisine bağlıdır (Hayat vd. 2009). Mikrodalga ekstraksiyon veriminin ve seçiciliğinin kullanılan çözücünün dielektrik özelliklerinden önemli ölçüde etkilendiği bildirilmiştir. Bu amaçla metanol-su ve etanol-su kullanımı literatürde de önerilen çözücüler arasındadır (Mandal vd. 2006). Etanol-su karışımlarının mikrodalga destekli ekstraksiyonda denendiği birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Çay yapraklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda etanol su karışımının diğer tüm çözücülerden daha yüksek polifenol ekstraksiyonu sağladığı tespit edilmiştir (Pan vd. 2003). *Herba Epimedii* bitkisinden flavonoid ekstraksiyonu için en iyi çözücünün % 60 etanollü su olduğu ve % 100 etanolden daha yüksek verim sağladığı belirtilmiştir (Chen vd. 2008). Wang vd. (2008) de farklı çözücü türlerini denedikleri çalışmalarında en düşük ekstraksiyon verimini su kullanılan denemede elde etmiş en yüksek verim ise % 70 etanol-su karışımında elde edilmiştir. Bu sonuçlar üzerinde sadece flavonoidlerin etanol içeren çözücülerde iyi çözünmesi değil etanolün mikrodalga etkisi altındaki davranışları da etkilidir. Etanol ve metanol gibi polar çözücülerin nispeten yüksek dielektrik özellikleri sayesinde mikrodalgada ısınma hızı oldukça yüksektir (Routray ve Orsat 2012). Kiss vd. (2000) kırmızı biber (*Capsicum annuum*) tozlarından renk pigmentlerinin ekstraksiyonu için mikrodalga destekli ekstraksiyonun (MAE) etkinliğini 30 farklı çözücü karışımı kullanarak değerlendirmiş ve MAE’nun etkinliğinin ve

seçiciliğinin, çözücü karışımının dielektrik sabitine önemli ölçüde bağlı olduğunu belirlemiştir.

4.5 Farklı Ekstraksiyon Tekniklerinde Maksimum Ekstraksiyonun Sağlandığı Koşulların Karşılaştırılması

Siyah havuç posasından farklı ekstraksiyon teknikleriyle (basınçlı, ultrases ve mikrodalga destekli) antosiyanin ekstraksiyonunda, maksimum antosiyanin ekstraksiyonunun sağlandığı koşullarda antioksidan aktivite ve farklı kalite analizleri gerçekleştirilmiştir. Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların pH, briks, radikal süpürücü aktivite ve antioksidan aktivite analizlerine ilişkin sonuçlar çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların pH, briks, TMA, TFB, Radikal Süpürücü ve Antioksidan Aktivite değerleri

Koşullar	TMA [*]	TFB ^{**}	pH	Briks ^{***}	Radikal Süpürücü Aktivite ^{****}	Antioksidan Aktivite ^{*****}
Konvansiyonel	0.89 ±0.04 ^a	4.42 ±0.01 ^b	4.4 ±0.19 ^b	0.13 ±0.01 ^b	69.3 ^a	34.7 ±0.0 ^a
BSE (1:20 posa:çözücü oranı,84 dakika)	0.90 ±0.03 ^a	3.60 ±0.43 ^b	4.3 ±0.16 ^b	0.15 ±0.03 ^b	64.2 ^b	33.2 ±0.0 ^a
UDE (1:30 posa:çözücü oranı, % 50 etanollü su, 60 dak.)	1.58 ±0.02 ^b	6.53 ±0.10 ^a	4.9 ±0.04 ^a	16.92 ±0.06 ^a	59.8 ^b	53.5 ±0.0 ^b
MDE (1:20 posa:çözücü, 540 W, % 50 etanollü su, 0.5 dak.)	1.74 ±0.03 ^b	7.16 ±0.12 ^a	5.2 ±0.05 ^a	16.87 ±0.01 ^a	50.4 ^b	60.3 ±0.0 ^b

^{*} mg siyanidin-3-glukozit/ g KM, ^{**} mg gallik asit eşdeğeri/g KM, ^{***} % , ^{****} % kalan DPPH, ^{*****} µmol TEAC/g KM, ^{a, b} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Literatürde çeşitli bitkisel posalardan klasik yöntemlerle antosiyanin ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda yaban mersini posasında 1515 mg/kg KM, üzüm posasında 1076 mg/kg KM (Khanal vd. 2010), vişne posasında 593 mg/L (Demirdöven vd. 2015), kiraz posasında 65.4 mg/kg KM (Greiby vd. 2017), kuş kirazı posasında 383.6 mg/100g TA (Vagiri ve Jensen 2017) ve böğürtlen posasında 1.21 µg/mg KM (Santos vd. 2017)

antosiyenin bulunduğu görülmektedir. Ultrases destekli ekstraksiyon ile sarap posasında toplam fenolik ve toplam antosiyenin miktarı sırasıyla 58.76 ve 6.69 mg/g KM (Tao vd. 2014), mikrodalga destekli ekstraksiyon ile üzüm kabuğunda 1857.9 mg of malvidin/ kg TA (Liazid vd. 2011), yaban mersini yapraklarında ise 2.63 mg malvidin 3-glukozit/g KM (Routray vd. 2014) antosiyenin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla kıyaslandığında bizim çalışmamızda ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile siyah havuç posasından elde edilen antosiyenin miktarının yaban mersini, kiraz ve böğürtlen posasından daha yüksektir. Siyah havuç posası yüksek antosiyenin içeren bitkisel posalar arasında sayılabilir.

Çizelge 4.17'de görüleceği üzere, alternatif yöntemler konvansiyonel yöntemle kıyaslandığında basınç uygulaması, ekstrakte edilen TMA ve TFB miktarı üzerine etki etmezken ultrases ve mikrodalga uygulaması antosiyenin ekstraksiyonunu sırasıyla % 78 ve % 96 arttırmıştır. Benzer şekilde, TFB ekstraksiyonu da ultrases ve mikrodalga kullanımında konvansiyonel ekstraksiyondan sırasıyla % 48 ve % 62 daha fazla bulunmuştur. TMA ve TFB sonuçları dikkate alındığında, mikrodalga ile ekstraksiyonun diğer yöntemlere oranla daha etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca mikrodalga destekli ekstraksiyon, incelenen tüm yöntemlere göre daha kısa sürede antosiyenin ekstraksiyonu sağlamıştır. Bu sonuç literatür çalışmaları ile desteklenmektedir. Pan vd. (2003) çaydan polifenol ekstraksiyonunda oda sıcaklığında ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyonu karşılaştırmış ve aynı miktar polifenol eldesini sırasıyla 20 saat, 90 dakika ve 4 dakikada elde etmiştir. Dahmoune vd. (2015)'nin yabanmersini yaprağında mikrodalga destekli, ultrases destekli ve geleneksel ekstraksiyonu karşılaştırdıkları çalışmalarında, ekstrakte edilen toplam fenolik bileşik miktarı aynı bulunurken, mikrodalga destekli ekstraksiyonda ekstraksiyon süresinin ultrases destekli ekstraksiyona ve geleneksel ekstraksiyona göre sırasıyla 14 ve 15 kat azaldığını bildirmişlerdir. Ancak Boukroufa vd. (2015) portakal kabuğundan polifenollerin ekstraksiyonunda yaptıkları karşılaştırmada mikrodalga ve sokselet ekstraksiyonunda elde edilen toplam fenolik verimini birbirine yakın bulurken, ultrases destekli ekstraksiyonu diğer iki ekstraksiyona göre düşük bulmuşlardır. Bu çalışmalarda gözlemlenen farklılıklar hammaddenin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

En yüksek TMA miktarının elde edildiği mikrodalga destekli ekstraksiyonda % 100 verim alındığı kabul edilirse, konvansiyonel ve basınçlı ekstraksiyonda yaklaşık % 50, ultrases destekli ekstraksiyonda ise % 90 verimle TMA ekstrakte edildiği söylenebilir. Benzer şekilde maksimum TFB elde edilen mikrodalga destekli ekstraksiyonla karşılaştırıldığında konvansiyonel, basınçlı sıvı ekstraksiyonu ve ultrases destekli ekstraksiyonla sırasıyla % 61, % 50, % 91 verimde TFB ekstrakte edilmiştir. Literatürde mikrodalga destekli ekstraksiyonun, ultrases destekli ekstraksiyona göre daha verimli olduğunu belirten çalışmalar yer almaktadır. Bu durum esas olarak mikrodalga enerjisinin elektromanyetik alan varlığında moleküler etkileşim yoluyla materyallere verimli bir şekilde iletilmesi ve ekstraksiyon çözücüsüne ve ham bitki materyallerine hızlı bir enerji transferi sağlamasından kaynaklanmaktadır (Hayat vd. 2009). Yabanmersini üzerinde yapılan bir çalışmada mikrodalga uygulamasının, konvansiyonel ekstraksiyon (oda sıcaklığında 24 saat maserasyon) ve sonikasyon (60 dakika) uygulamalarına kıyasla daha yüksek TFB ekstraksiyonu sağladığı tespit edilmiştir. Bu durum mikrodalga ile hücresel yapının daha fazla tahrip edilmesi, hücre zarına bağlı polifenollerin ayrışması ve mikrodalga sayesinde daha kısa sürede daha yüksek sıcaklık seviyelerinin elde edilmesiyle açıklanmıştır. Bahsedilen çalışmada sonikasyon ve mikrodalga ile ekstrakte edilen antosiyanin miktarı incelenen tüm koşullarda benzer bulunsa da bazı fenolik bileşik türleri her iki uygulamadan farklı etkilenmiştir. Örneğin klorojenik asit veriminin sonikasyonda daha düşük olduğu belirtilmiştir (Routray ve Orsat 2014). Bu durum sonikasyon sırasında ses dalgalarının, mikrodalga frekansına kıyasla daha düşük frekansta yayılması ile açıklanmıştır. Mandalina kabuğundan serbest fenolik asitlerin (gallik asit, p-hidroksibenzoik asit, p-kumarik asit, ferulik asit) ekstrakte edilmesinde mikrodalga destekli ekstraksiyonun ultrases destekli ekstraksiyon ve reflüks ekstraksiyona göre daha etkili olduğu belirtilmiştir. Toplam fenolik asitler (serbest ve bağlı) değerlendirildiğinde ise ultrasonik ve mikrodalga arasındaki fark önemli bulunmamış ancak reflüks ekstraksiyon daha düşük bulunmuştur (Hayat vd. 2009). Benzer bulgu Zhang vd. (2008) tarafından da tespit edilmiş klorojenik asitin mikrodalga destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktlarda reflüks ekstraksiyona göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Schwarz vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada siyah havuç suyunun içerdiği başat fenolik asidin klorojenik asit (243.3 mg/L) olduğu belirtilmiştir. Klorojenik asidi sırasıyla kafeik (30.3 mg/L) ve ferulik asit (20.5 mg/L)

takip etmiş ve iz miktarda kumarik asit (2.3 mg/L) tespit edilmiştir. Bu bilgi bizim çalışmamızda da mikrodalga destekli ekstraksiyon ile daha fazla TFB ekstrakte edilmesini açıklamaktadır.

Mikrodalga destekli ekstraksiyonun daha etkili olması, ekstraksiyon sırasında artan sıcaklık ile de ilişkili olabilir. Sıcaklık hücre matrisinin açılmasını sağlayarak çözücünün fenolik bileşiklere ulaşmasını desteklemektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta çözücü viskozitesi azalmakta ve yayılma kabiliyeti artmaktadır. Bu durumun ekstraksiyon etkinliği artırdığı belirtilmiştir (Xiao vd. 2008). Bizim çalışmamızda konvansiyonel ve basınçlı ekstraksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilirken, UDE süresince ekstraktların ortalama sıcaklığı süreye bağlı olarak 40-55 °C aralığında, MDE süresince ise 70-85 °C aralığında ölçülmüştür.

Ekstraksiyonda kullanılan çözücü türü de verim üzerine etkili parametrelerden birisidir. Çözücü olarak su kullanımı materyalinin şişmesinde önemli bir rol oynayarak ekstraksiyonu kolaylaştırır da etanol, hedef bileşik ve bitki matrisi arasındaki bağlanmayı bozduğu için daha iyi bir kütle transferi sağlamaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalarda düşük konsantrasyonlu etanol-su karışımlarında orta polaritedeki fenolik maddelerin etkili bir biçimde ekstrakte edilebileceği daha yüksek etanol konsantrasyonlarında ise glikozit gibi polar bileşenlerin çözünürlüğünün azalmasından dolayı iyi bir sonuç alınamayacağını belirtilmiştir. Bu noktada yüksek polarlıktaki bileşiklerin ekstraksiyonu için su devreye girmektedir. Bu nedenle, çözücü madde olarak su ve etanol karışımı, fenolik ekstraksiyonunu kolaylaştıran sinerjistik bir etki göstermektedir (Yağcıoğlu 2015, Cerulli vd. 2018).

Fenolik bileşiklerin çözünürlüğü, kullanılan çözücü (polarite) tipi, fenoliklerin polimerizasyon derecesinin yanı sıra fenoliklerin diğer bileşikler ile etkileşimi ve çözünmeyen komplekslerin oluşumundan da etkilenir. Bu nedenle, bitki materyallerinde tüm fenoliklerin veya belirli bir fenolik madde sınıfının çıkarılması için uygun tek bir yöntem yoktur. Metanol, etanol, aseton, su, etil asetat ve daha az bir ölçüde, propanol,

dimetilformamid ve bunların kombinasyonları fenolik ekstraksiyonu için sıklıkla kullanılır (Naczka ve Shahidi 2004).

Maksimum TMA içeren ekstraktların pH değerlerinin 4.3-5.2 arasında değişmekte olduğu tespit edilmiştir. pH değişimleri ile birlikte antosiyaninler geri dönüşebilir yapısal değişimlere uğrayabilir ve farklı renk özelliği gösterebilir. Antosiyaninin kimyasal yapısına ve baskın flavilyum katyonuna bağlı olarak pH değerinin 3.0 olduğu seviyelerde ve altında, antosiyanin rengi turuncudan-mavimsi kırmızılığa kadar değişmektedir. Çok asidik koşullarda (pH<0.5) kırmızı renkli flavilyum katyonu oldukça stabildir. pH değerinin artmasıyla birlikte kırmızı renkli flavilyum katyonunun konsantrasyonu azalır ve renksiz karbinol psödobaz oluşur, pH 2.6 civarında ise her iki pigmentin miktarları eşitlenerek denge meydana gelmektedir. Antosiyaninlerin düşük pH derecelerinde stabil olduğu bilinmesine karşın bazı antosiyanin 3-glikozitlerin yüksek alkali ortamlarda yoğun mavi renk verdiği ve stabilitesinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Ersus ve Yurdagel 2006). Ayrıca asillenmiş antosiyaninlerin yüksek pH derecelerinde daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir (Bridle ve Timberlake 1997). Siyah havuçta, pH değerinin 5'e ulaşması maksimum % 19'lük bir antosiyanin degradasyonuna sebep olurken daha yüksek pH değerlerinde % 50 oranında degradasyon gözlemlenebilmektedir (Assous vd. 2014). Her ne kadar ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda pH değerleri konvansiyonel ekstraksiyona göre yüksek bulunmuş olsa da, yüksek oranda antosiyanin degradasyonuna sebep olmayacak aralıkta olduğu tespit edilmiştir. Ekstraktların içerdiği organik asit miktarının titrasyon asitliği yöntemi ile belirlenemeyecek kadar düşük olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada siyah havucun asitliği 0.14±0.01 g/100 g olarak, oldukça düşük tespit edilmiştir ancak posa ile ilgili bir bulguya literatürde rastlanmamıştır (Ersus ve Yurdagel 2006).

Maksimum TMA içeren ekstraktların briks değerleri ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.17). Bu durumun ultrases ve mikrodalga etkisinin hücre duvarını parçalamasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında hücrelerde meydana gelen parçalanma ile lipid membranlar ve hücre duvarı kırılarak antosiyaninler serbest

kalmakta ve hücre duvarı ile bir temas gerçekleştirmektedir. Hücre duvarının işlem sırasında istenerek parçalandığı püre ve sos gibi işlenmiş meyve sebze ürünlerinde, antosiyanin ve bitki hücre duvarı etkileşimlerinin daha fazla olabileceği belirtilmiştir. Farklı polifenol grupları ile bitki hücre duvarının selüloz pektin matriksi arasındaki ilişki Le Bourvellec vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada gösterilmiştir. Prosiyanidin ile elmanın hücre duvarları arasındaki etkileşimlerin seçici olduğu ve prosiyanidinlerin selüloz ve pektinle etkileşime girdiği belirtilmiştir (Le Bourvellec vd. 2005). Siyah havuç antosiyaninlerinin, selüloz ve pektin etkileşimlerinin araştırıldığı bir çalışmada ise artan pektin içeriğinin ortamda bulunan serbest antosiyaninlerle etkileşime girdiği tespit edilmiştir. (Padayachee vd. 2012a, Padayachee vd. 2012b). Siyah havucun diyet lif içeriği ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Ancak turuncu havuç posası üzerine yapılan bir çalışmada posanın % 54.2 diyet lif içerdiği ve diyet lif içinde pektin, hemiselüloz, selüloz ve lignin oranlarının sırasıyla % 3.88, 12.3, 51.6 ve 32.2 olduğu belirtilmiştir (Nawirska ve Kwaśniewska 2005). Siyah havuç posasında bulunan benzer diyet lif kaynaklarının alternatif ekstraksiyon tekniklerinin etkisi ile parçalanabileceği ve bu sayede briksi yükseltebileceği düşünülmektedir. Briks artışı üzerine kullanılan ekstraksiyon tekniği dışında ekstraksiyonda kullanılan çözücünün de etkisi olabileceği düşünülmektedir. Havucun ihmal edilebilir miktarda nişasta içerdiği bilinmektedir. Nispeten yüksek nişasta içeren bazı havuç türlerinden nişasta ve malto-oligosakkaritlerin ekstraksiyonunda, çözücü olarak % 80'lik etanol kullanımı nişasta ekstraksiyonunda suya göre daha etkili bulunmuştur (Bufler 2013). Buna ilave olarak şeker kamışında mikrodalga ısıtmanın nişastayı kısa sürede glikoza çevirerek briksi % 68 yükselttiği tespit edilmiştir (Brodie vd. 2011, Chai vd. 2018). Ultrases destekli ekstraksiyon ile briks'de meydana gelen artış ise Wang vd. (2018) tarafından tespit edilmiştir. Elma dokusundan kateşin ve toplam fenolik içeriğinin ultrases destekli ekstraksiyonunda, hem briks hem de kateşin konsantrasyonu konvansiyonel ekstraksiyona göre yüksek bulunmuştur.

Maksimum TMA içeren ekstraktların HPLC ile yapılan şeker profili analizinde glukoz, früktoz ve sakkaroz miktarlarının tayin limitlerinden (sırasıyla % 0.12, % 0.10, % 0.14) düşük olduğu tespit edilmiştir. Kammerer vd. 2004 yılında siyah havuç üzerine yaptıkları bir çalışmada sakkarozun başat şeker olduğunu ve toplam şeker içeriğinin

hasat zamanı, yetiştirme şartları ve bölgesi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak 142-424 g/kg aralığında bulunduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada Türkiye’de yetişen 3 farklı bölgesel çeşit de incelenmiş ve diğer ülkelerde yetiştirilen siyah havuçlara göre şeker miktarlarının düşük olduğu bulunmuştur. Posada şeker profilinin tayin limitleri altında kalmasının sebebi, meyve suyuna işleme esnasında şeker bileşiklerinin büyük bir kısmının suyla uzaklaşması olabileceği gibi, işlenen siyah havucun türüne bağlı olarak şeker miktarının düşük olması da olabilir.

Ekstraktların DPPH radikal süpürücü aktivite ve TEAC antioksidan aktivite analizi sonuçları çizelge 4.17’de verilmiştir. Konvansiyonel ve basınçlı sıvı ekstraksiyonuna ait sonuçlar arasında istatistiksel olarak fark bulunmazken ($p < 0.05$), ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen örneklerin antioksidan aktiviteleri yükselmiştir. Bu sonucun, ultrases ve mikrodalga uygulaması ile elde edilen ekstraktların daha yüksek antosiyanin ve fenolik bileşik içermesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Literatür bulguları antioksidan aktivitenin yüksek antosiyanin içeriği ile korelasyon gösterdiğini belirtmektedir (Ersus ve Yurdağül 2007). Machado vd. (2017) çalışmalarında yaban mersini ve böğürtlen posalarından antosiyaninlerin ultrases destekli ekstraksiyonunda antosiyanin ve toplam fenolik bileşik miktarı ile antioksidan aktivite arasında korelasyon olduğunu tespit etmişlerdir. Çizelge 4.17’de görüldüğü üzere ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyon antioksidan aktiviteyi konvansiyonel ekstraksiyona ve basınçlı sıvı ekstraksiyonuna göre yaklaşık 2 kat arttırmıştır. Benzer bulgu literatürde de tespit edilmiş, asma filizinde mikrodalga destekli ekstraksiyon ve naviglio ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktların hem indirgeme gücü hem IC_{50} değeri, mikrodalga destekli ekstraksiyonda daha yüksek bulunmuştur. Naviglio ekstraksiyonda döngü uzadıkça antioksidan etkinin azaldığı belirtilmiştir (Sánchez-Gómez vd. 2017). Benzer şekilde Hayat vd. (2009) tarafından mandalina kabukları ile yapılan çalışmada da mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktların ultrases ve reflüks ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği, ancak mikrodalga ve ultrases ekstraktları arasındaki farkın çok açık olmadığı tespit edilmiştir.

Literatürde siyah havuç posasından elde edilen ekstraktların antioksidan aktivitesine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Siyah havucun antioksidan aktivitesi ile ilgili olarak da sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ekici (2011) siyah havucun su ile ekstraksiyonunda IC₅₀ değerini klasik ekstraksiyonda 177.40 µg/mL, ultrason ekstraksiyonda 150.35 µg/mL olarak tespit etmiş ve ultrason ekstraksiyonda antioksidan aktivitenin istatistiksel olarak yüksek olduğu bulunmuştur. Diğer meyve posalarıyla yapılan çalışmalarda ise böğürtlen posasının antioksidan aktivitesi 24.34 mmol TE/g, yaban mersini posasının antioksidan aktivitesi 19.94 mmol TE/g kuru posa olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere siyah havuç posasından ultrases ile elde edilen ekstraktların antioksidan aktivitesi literatür verilerine göre yabanmersini ve böğürtlenden yüksektir.

DPPH radikal süpürücü aktivite (çizelge 4.17) mikrodalga ve ultrases için sırasıyla % 26.03 ve % 25.37 olarak bulunmuştur. Ultrases uygulamasının nispeten düşük radikal süpürücü aktiviteye sahip olmasının sebebi, sonikasyonun sıvı ortam içinde serbest radikal oluşumunu indükleyebilmesi ve böylece flavonoidlerin oksidasyonuna ve bozulmasına neden olabileceği ile açıklanmıştır. Ayrıca serbest formdaki fenolik bileşiklerin bağlı formlarına göre daha yüksek miktarda antioksidan aktivite gösterdiği ve mikrodalga uygulamasının fenolikleri serbest forma dönüştürebileceği bilinmektedir (Hayat vd. 2009).

Çizelge 4.18'de görüldüğü üzere L* değeri konvansiyonel ve basınçlı ekstraksiyonda değişmezken, ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda azalmıştır. L* değerinin azalması daha yoğun renkli ekstrakt elde edildiğinin göstergesi olduğu için bu sonuç ekstraktların fenolik içeriği ile desteklenmektedir. a* (kırmızılık) değeri istatistiksel olarak en düşük mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktlarda tespit edilmiştir. Literatür bulgularına göre yüksek antosiyanin varlığında a* değerinin de yüksek olması beklenmektedir (Khandare vd. 2011). En yüksek TMA ekstraksiyonunun elde edildiği mikrodalga destekli ekstraksiyonda en düşük a* değerinin elde edilmesi mikrodalğanın etkisi ile kırmızılık ölçütünü oluşturan bazı antosiyanin türevlerinin degrade olduğunu düşündürmektedir. TMA miktarının yüksek olması ise asil grupları sayesinde sıcaklığa daha az duyarlı olan diğer antosiyanin türevlerinin ekstrakte

edilmesi ile açıklanabilir. Bu sonuç polimerik renk oranının mikrodalga destekli ekstraksiyonda yüksek olması ile desteklenmektedir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ile a* değerinde meydana gelen azalmanın sebebinin kırmızı renkte meydana gelen polimerizasyon olabileceği söylenebilir (Jiang vd. 2019).

Çizelge 4.18 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların renk değerleri

Koşullar	L*	a*	b*	Renk yoğunluğu	Polimerik renk oranı (%)
Konvansiyonel	27.23±0.07 ^a	10.89±0.08 ^a	2.29±0.05 ^a	0.36±0.03 ^d	23 ^b
BSE (1:20 posa:çözücü oranı, 84 dakika)	26.2±0.63 ^a	11.6±0.43 ^{ab}	2.9±0.97 ^a	0.69±0.04 ^c	23 ^b
UDE (1:30 posa:çözücü oranı, % 50 etanolü su, 60 dak.)	23.0±0.1 ^b	10.6±0.2 ^b	2.6±0.0 ^a	1.20±0.00 ^b	40 ^a
MDE (1:20 posa:çözücü, 540 W, % 50 etanolü su, 0.5 dak.)	21.0±0.014 ^c	7.4±0.028 ^c	2.9±0.035 ^a	1.59±0.04 ^a	35 ^a

^{a, b, c, d} Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Etanol ile gerçekleştirilen ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonun su ile gerçekleştirilen konvansiyonel ekstraksiyona göre daha yoğun renge sahip olduğu tespit edilmiştir. Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktların renk yoğunluğunun, L* değeri ile uyumlu olduğu görülmektedir. En yüksek antosiyanin içeren ekstrakt en yüksek renk yoğunluğuna sahiptir. Yapılan çalışmalar etanol varlığında proantosiyanidinlerin ekstraksiyonunun arttığını göstermektedir. % 45 ve % 60 etanol içeren ekstraktların % 30 oranında daha yoğun renkli olduğu bulunmuştur (Stintzing vd. 2002). Bu çalışma bizim çalışmamızın sonuçlarını destekler niteliktedir.

Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktların polimerik renk oranı ise konvansiyonel ve basınçlı sıvı ekstraksiyonuna göre yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi mikrodalga ve ultrases ile artan sıcaklık olabilir. Polimerizasyon, antosiyaninlerin termal bozunması sırasında meydana gelen en önemli reaksiyonlardan

biri olduğu için, polimerik renk yüzdesindeki artış, hem işleme hem de depolama sırasında antosiyanin bozunmasının en önemli göstergelerinden birisidir (Türkyılmaz ve Özkan 2012). Isıl işlem görmüş ürünlerde polimerik renk değerindeki artış melanoidin pigmentlerinin oluşumu dahil bir çok faktöre göre değişebileceği belirtilmiştir. Isıl işlem ile antosiyaninlerin bozunmasının antosiyanin sentez sürecinde oluşan ara ürünlerden kalkonların oluşumuna yol açtığı ve kalkonun ısıl işlem sırasında kahverengi bileşiklere parçalandığı öngörülmektedir. Isıl işlem sırasında polimerik rengin artmasının bir diğer nedeninin ise, antosiyaninlerin birbirleri arasında veya diğer fenolik bileşiklerle reaksiyonu olabileceği belirtilmiştir (Keles 2015, Jiang vd. 2019). Yapılan bir çalışmada mor ve kırmızı tatlı patateslerden elde edilen antosiyaninlerin stabiliteleri üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve sonuçlar ticari siyah havuç konsantresi ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada siyah havuç konsantresinin başlangıç polimerik renk değerinin % 16 olduğu belirtilmiştir. Karanlık hava sirkülasyonlu fırında 98 °C’de 2 saatlik depolama sonucunda siyah havucun polimerik rengi % 18’e yükselmiştir ve antosiyanin polimerizasyonunun siyah havuçta daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Reyes ve Cisneros-Zevallos 2007). Siyah havuç suyu üretiminde ve depolanmasında polimerik rengin araştırıldığı bir çalışmada durultulmuş siyah havuç sularında pastörize edilmeden ölçülen polimerik renk yüzdesi % 15.6 bulunurken pastörizasyondan sonra bu değer % 22.3’e yükselmiştir (Türkyılmaz ve Özkan 2012). Yabanmersini antosiyaninlerinin degradasyon kinetiği ve polimerik renk oluşumunun araştırıldığı başka bir çalışmada ise 20 °C’de yaklaşık % 12 olan polimerik renk yüzdesi 80, 95 ve 105 °C sıcaklık uygulaması ile sırasıyla % 14.3, 16.2 ve 23.9’a yükselmiştir (Martynenko ve Chen 2016).

Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların mineral profili çizelge 4.19’da verilmiştir. Literatürde siyah havucun mineral profiline ilişkin bir çalışma bulunamamıştır. Gopalan vd. (2004) turuncu havucun Ca miktarının 800 ppm, P miktarını ise 530 ppm; Holland vd. (1992) Ca miktarını 340ppm, P miktarını 250 ppm, Na miktarını 400 ppm, K miktarını 2400 ppm, Mg miktarını ise 90 ppm bulmuştur (Holland vd. 1992, Gopalan vd. 2004). Bu sonuçlardan mineral profilinin türden türe farklılaşabileceği yorumu yapılabilir. Holland vd. (1992)’nin sonuçları değerlendirildiğinde havuçta bulunan başat mineralin potasyum olduğu ve onu sodyum ve kalsiyumun izlediği görülmektedir.

Çizelge 4.19 incelendiğinde bu durumun siyah havuç posası için de benzer olduğu tüm ekstraksiyon türlerinde en yüksek miktarda bulunan mineralin potasyum olduğu ve bunu sodyum ve kalsiyumun izlediği görülmektedir.

Çizelge 4.19 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların mineral profili

Koşullar	Na (ppm)	Mg (ppb)	P (ppb)	K (ppm)	Ca (ppm)
Konvansiyonel	42.4 ±4.0 ^a	3759 ±319 ^a	749.5 ±11.5 ^c	61.0 ±8.2 ^a	17.0 ±0.5 ^b
BSE (1:20 posa: çözücü oranı, 84 dakika)	20.7±2.1 ^b	3199 ±1081 ^a	2606.3 ±15.7 ^b	68.9 ±12.5 ^a	17.3 ±0.0 ^b
UDE (1:30 posa: çözücü oranı, % 50 etanollü su, 60 dak.)	26.9 ±2.1 ^b	3180 ±11.7 ^a	5748.2 ±243 ^a	53.5 ±0.1 ^a	20.7 ±0.4 ^a
MDE (1:20 posa:çözücü, 540 W, % 50 etanollü su, 0.5 dak.)	30.2 ±0.2 ^b	2366 ±537.7 ^a	3493.2 ±380.7 ^b	55.2 ±3.2 ^a	19.0 ±0.9 ^a

^{a, b}. Aynı sütunda farklı harfler taşıyan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Çizelge 4.19’da görüldüğü üzere alternatif ekstraksiyon teknikleriyle elde edilen ekstraktların Na miktarı konvansiyonel yöntemle göre düşük bulunmuştur. Mg ve K miktarı üzerine ekstraksiyon koşullarının etkisi önemsiz bulunurken ($p>0.05$), Ca miktarı ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda yüksek bulunmuştur. En yüksek P miktarı ise ultrases destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktta tespit edilmiştir. Mineral veriminin uygulanan ekstraksiyon tekniğine ve matriksin türüne bağlı olduğu belirtilmiştir (Milic vd. 2018). Sert vd. (2011) sonikasyonun yumurta kalitesi üzerine etkisini incelemişler ve bizim çalışmamızın bulgularına paralel olarak 30 dakikalık sonikasyonun kalsiyum ve fosfor miktarını arttırdığını sodyum miktarını ise azalttığını tespit etmiştir. Elma suyunda yapılan bir çalışmada ise 60 dakikalık sonikasyonun kalsiyum ve potasyum miktarını arttırdığı, fosfor ve magnezyum miktarının ise bizim çalışmamızın aksine sonikasyondan olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir (Abid vd. 2014). Tarçın ve yeşil çay yapraklarından ekstrakte edilen Mg miktarları ultrases ve mikrodalga ekstraksiyon ile değişmemiştir (Filgueiras vd. 2000). Galium mollugo

bitkisinden konvansiyonel ekstraksiyon ile elde edilen K, Ca ve Mg miktarı ultrases destekli ekstraksiyondan daha düşük bulunmuştur (Milic vd. 2018). Süt bazlı bebek devam formüllerinin mineral içeriğinin belirlenmesinde ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon kullanılmış ve Ca, K, Mg ve Na miktarları kullanılan yöntemle göre değişmemiştir (Ahmed vd. 2017). Havuç suyunun kalite özelliklerine sonikasyonun etkisinin incelendiği bir çalışmada ise sonikasyon ile sodyum ve potasyum miktarı artarken fosfor ve magnezyum miktarında azalma tespit edilmiştir (Jabbar vd. 2014).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada siyah havuç posası örnekleri, ultrases destekli ekstraksiyon için sabit sıcaklıkta (50 °C), 4 farklı ekstraksiyon süresi (1, 10, 30, 60 dakika), 3 farklı posa:çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10), 3 farklı çözücü (su, asitlendirilmiş su, etanollü su) çeşidi ile; mikrodalga destekli ekstraksiyon için 4 farklı ekstraksiyon süresi (0.5 - 20 dakika), 3 farklı mikrodalga gücü (180 W, 360 W, 540 W), 3 farklı posa: çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10) ve 3 farklı çözücü (su, asitlendirilmiş su, etanollü su) çeşidi ile; basınç destekli ekstraksiyon için 3 farklı ekstraksiyon süresi (36, 60, 84 dakika) ve 3 farklı posa:çözücü oranı (1:30, 1:20, 1:10) ile muamele edilmiştir. Farklı ekstraksiyon koşullarının toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik bileşikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca en yüksek verim sağlanan koşullarda ekstraktların pH, briks değerleri, radikal süpürücü aktivite, antioksidan aktivite, renk yoğunluğu, polimerik renk oranı ve mineral profili de belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- (1) Siyah havuç posasından yenilikçi yöntemlerle antosiyanin ve fenolik bileşikler başarı ile ekstrakte edilmiştir.
- (2) En yüksek antosiyanin ekstrakte edilen koşulların basınç destekli ekstraksiyonda; 1:20 posa: çözücü oranında 84 dakika; ultrases destekli ekstraksiyonda, 1:30 posa: çözücü oranında % 50 etanollü su ile 60 dakika, mikrodalga destekli ekstraksiyonda 540 W mikrodalga gücünde, 1:20 posa:çözücü oranında, % 50 etanollü su ile 30 saniye olduğu tespit edilmiştir.
- (3) Bu koşullarda elde edilen ekstraktları antosiyanin miktarları sırasıyla 0.90, 1.58 ve 1.74 mg siyanidin-3- glukozit/g KM; fenolik miktarları ise sırasıyla 3.60, 6.53 ve 7.16 mg gallik asit/g KM olarak bulunmuştur.
- (4) Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon siyah havuç posasından antosiyanin ekstraksiyonunda konvansiyonel yöntemle kıyasla daha yüksek verim elde edilmesini sağlamış ve ekstraktlardaki antosiyanin miktarının sırasıyla % 78 ve % 96 artmasına sebep olmuştur.

- (5) Basınçlı sıvı ekstraksiyonunda diğer yenilikçi yöntemlere kıyasla daha az antosiyanin elde edilmiştir.
- (6) En etkili ve en hızlı yöntemin mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi olduğu belirlenmiştir.
- (7) Tüm yöntemlerde posa:çözücü oranının azaltılması daha yüksek antosiyanin ve fenolik ekstraksiyonu sağlamıştır.
- (8) Ekstraksiyonda su yerine asitlendirilmiş su kullanımı fazla etkili bulunmazken etanollü su kullanımının antosiyanin ekstraksiyonunu % 20 arttırdığı tespit edilmiştir.
- (9) Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile daha yoğun renge ve daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip ekstraktlar elde edilmiştir.
- (10) Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda meydana gelen sıcaklık artışının antosiyaninlerin polimerizasyonuna sebep olduğu ve polimerik renk oranını yükselttiği tespit edilmiştir.
- (11) Ekstraktların pH değerleri 4.3-5.2 aralığında bulunmuştur.
- (12) Etanollü su kullanılarak ekstrakte edilen örneklerin briks derecelerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- (13) Bu çalışma ile siyah havuç posasında bulunan temel mineraller tespit edilmiştir. Başat mineralin potastum olduğu ve onu sodyum ve kalsiyumun izlediği belirlenmiştir.
- (14) Alternatif yöntemlerle elde edilen ekstraktların Na miktarı konvansiyonel ekstraksiyona göre düşük bulunurken, Mg ve K miktarı yöntem farklılıklarından etkilenmemiştir. Ca miktarı ise ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonda konvansiyonel ekstraksiyona göre yüksek bulunmuştur.

Gıda endüstrisinde meyve suyu üretiminin çeşitli prosesleri sonucu oldukça fazla posa açığa çıkmaktadır. Meyve posaları diyet lif, renk maddesi, polisakkaritler gibi birçok değerli bileşik içermektedir. Ancak bu posaların mikrobiyal bozulmaya olan yatkınlığı proses sonunda derhal değerlendirilmesini veya uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Kimyasal bileşim unsurlarının ekstrakte edilebileceği çok değerli bir kaynak olan meyve posalarının, hayvan beslenmesinde kullanılanlar hariç önemli bir kısmı, kurutma ve depolama maliyeti yüksek olduğundan atık olmaktadır.

Siyah havuç posası da siyah havucun meyve suyuna işlenmesi sırasında proses atığı olarak açığa çıkan ve içerdiği renk maddeleri sayesinde oldukça değerli bir hammaddedir. Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte, çevre dostu olarak bilinen, yüksek kalite ve verimde ekstrakt eldesi sağlayan yöntemler önem kazanmıştır. Geleneksel yöntemlere alternatif daha zararsız çözücü, daha az güç kullanımı ve daha kısa ekstraksiyon süresi ile daha yüksek verim sağlayan bu yöntemler ile pek çok değerli bileşiğin ekstraksiyonu başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Gerçekleştirilen bu proje ile ülkemiz için geleneksel bir tür olan ve şalgam gibi geleneksel ürünlerle birlikte meyve suyuna işlenerek ihracatı yapılan siyah havucun posası değerlendirilmiş ve proses atığı olarak ayrılan bu posanın antosiyanin, fenolik bileşikler ve çeşitli mineraller içermesi bakımından değerli bir kaynak olabileceği gösterilmiştir. Siyah havuç posasının önerilen yöntemlerle ekstraksiyonu sağlanarak yüksek verimde doğal renk maddesi üretimi sağlanarak gıda endüstrisinde kullanılabilir. Gelecek çalışmalarda çözücü türleri ve ekstraksiyon yöntemleri çeşitlendirilebilir, elde edilen antosiyaninlerin doğal renk maddesi olarak gıdalarda kullanımı değerlendirilebilir, farklı yöntemler kombine edilerek verimin artırılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, E.S. and Hucl, P. 1999. A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarp wheats. *Cereal chemistry*, 76(3), 350-354.
- Abid, M., Jabbar, S., Wu, T., Hashim, M.M., Hu, B., Lei, S. and Zeng, X. 2014. Sonication enhances polyphenolic compounds, sugars, carotenoids and mineral elements of apple juice. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(1), 93-97.
- Ağçam, E., Akyıldız, A. and Balasubramaniam, V. 2017. Optimization of anthocyanins extraction from black carrot pomace with thermosonication. *Food Chemistry*, 237, 461-470.
- Ağçam, E. ve Akyıldız, A. 2015. Siyah havuç posasından antosiyaninlerin ekstraksiyonuna farklı çözügen ve asit konsantrasyonlarının etkileri. *Gıda/The Journal of Food*, 40(3).
- Ahmed, M., Khaleeq, A., Munir, R., Huma, R., Muddassar, M. and Naseem, S. 2017. Determination of macronutrients, micronutrients, non-essential elements in milk based-infant formulas by atomic absorption and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy after microwave and ultrasound assisted digestion. *Spectroscopy Letters*, 50(2), 88-95.
- Akdağ, E. 2011. Türkiye meyve suyu vb. ürünler sanayi raporu, Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED), İstanbul.
- Alasalvar, C., Al-Farsi, M., Quantick, P., Shahidi, F. and Wiktorowicz, R. 2005. Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chemistry*, 89(1), 69-76.
- Algarra, M., Fernandes, A., Mateus, N., de Freitas, V., da Silva, J.C.E. and Casado, J. 2014. Anthocyanin profile and antioxidant capacity of black carrots (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) from Cuevas Bajas, Spain. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33(1), 71-76.
- Alonso-Salces, R. M., Korta, E., Barranco, A., Berrueta, L. A., Gallo, B. and Vicente, F. 2001. Pressurized liquid extraction for the determination of polyphenols in apple. *Journal of Chromatography A*, 933(1), 37-43.
- Altemimi, A., Choudhary, R., Watson, D.G. and Lightfoot, D.A. 2015. Effects of ultrasonic treatments on the polyphenol and antioxidant content of spinach extracts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 247-255.
- Anonim. 2013. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği. Resmi Gazete, 28693.

- Anonim. 2014. Türk Patent Enstitüsü, Ereğli Siyah Havucu Coğrafi İşaret Tescil Belgesi.
- Anonim. 2018. Tüik İstatistikleri, Yumru ve kök sebzeler.
- Anonymous. 1991. Determination of soluble solids (indirect method by refractometry). IFJP-Analysis Nr. 8. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous. 1996. Determination of titratable acidity. IFJP-Analysis Nr. 3. International Federation of Fruit Juice Produces. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous. 1998. NMKL 161 Metals. Determination by Atomic Absorbtion Spectrophotometry After Wet Digestion in a Microwave Oven.
- Anonymous. 2005. AOAC Official Method 980.13 Fructose, Glucose, Lactose, Maltose and Sucrose in Milk Chocolate
- Anonymous. 2008. Hunterlab Hunter L, a, b Versus CIE 1976 L*, a*, b*. Applications Note. Vol.13(2); 4 pp.
- Armenta, S., Garrigues, S. and De la Guardia, M. 2008. Green analytical chemistry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 27(6), 497-511.
- Assous, M., Abdel-Hady, M. and Medany, G.M. 2014. Evaluation of red pigment extracted from purple carrots and its utilization as antioxidant and natural food colorants. Annals of Agricultural Sciences, 59(1), 1-7.
- Azmir, J., Zaidul, I., Rahman, M., Sharif, K., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M., Ghafoor, K., Norulaini, N. and Omar, A. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. J Food Eng 117(4), 426-436.
- Ballard, T.S., Mallikarjunan, P., Zhou, K. and O'Keefe, S. 2010. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. Food Chemistry, 120(4), 1185-1192.
- Bosiljkov, T., Dujmić, F., Cvjetko Bubalo, M., Hribar, J., Vidrih, R., Brnčić, M., Zlatic, E., Radojčić Redovniković, I. and Jokić, S. 2017. Natural deep eutectic solvents and ultrasound-assisted extraction: Green approaches for extraction of wine lees anthocyanins. Food and Bioproducts Processing, 102, 195-203.
- Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N. and Chemat, F. 2014. Bio-refinery of Orange peels waste. A New Concept based on Integrated Green and Solvent Free Extraction Processes Using Ultrasound and Microwave Techniques to Obtain Essential Oil, Polyphenols and Pectin. Ultrasonics sonochemistry, 24, 72-79.

- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.-E. and Berset, C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Bridle, P. and Timberlake, C.F. 1997. Anthocyanins as natural food colours—selected aspects. *Food Chemistry*, 58(1), 103-109.
- Brodie, G., Harris, G., Jacob, M.V., Sheehan, M., Yin, L.J.J.O.M.P. and Energy, E. 2011. Microwave modification of sugar cane to enhance juice extraction during milling. 45(4), 178-187.
- Bufler, G. 2013. Accumulation and degradation of starch in carrot roots. *Scientia Horticulturae*, 150, 251-258.
- Büyüktuncel, E. 2012. Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri I. Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32(2), 209-242.
- Cai, Z., Qu, Z., Lan, Y., Zhao, S., Ma, X., Wan, Q., Jing, P. and Li, P. 2016. Conventional, ultrasound-assisted, and accelerated-solvent extractions of anthocyanins from purple sweet potatoes. *Food Chem*, 197, 266-272.
- Caminiti, I.M., Noci, F., Muñoz, A., Whyte, P., Morgan, D.J., Cronin, D.A. and Lyng, J. G. 2011. Impact of selected combinations of non-thermal processing technologies on the quality of an apple and cranberry juice blend. *Food Chemistry*, 124(4), 1387-1392.
- Casazza, A.A., Aliakbarian, B., Mantegna, S., Cravotto, G. and Perego, P. 2010. Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques. *Journal of Food Engineering*, 100(1), 50-55.
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M.D.L., Páez-Hernández, M.E., Rodríguez, J.A. and Galán-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113(4), 859-871.
- Cemeroglu, B., Velioglu, S. and Isik, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *Journal of Food Science*, 59(6), 1216-1218.
- Cerulli, A., Masullo, M., Montoro, P., Hošek, J., Pizza, C. and Piacente, S. 2018. Metabolite profiling of “green” extracts of *Corylus avellana* leaves by ¹H NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 160, 168-178.
- Chai, S.Y., Abbasiliasi, S., Lee, C.K., Ibrahim, T.A.T., Kadkhodaei, S., Mohamed, M. S., Hashim, R. and Tan, J.S. 2018. Extraction of fresh banana waste juice as non-cellulosic and non-food renewable feedstock for direct lipase production. *Renewable Energy*, 126, 431-436.

- Chen, F., Sun, Y., Zhao, G., Liao, X., Hu, X., Wu, J. and Wang, Z. 2007. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(6), 767-778.
- Chen, L., Jin, H., Ding, L., Zhang, H., Li, J., Qu, C. and Zhang, H. 2008. Dynamic microwave-assisted extraction of flavonoids from *Herba Epimedii*. *Separation and Purification Technology*, 59(1), 50-57.
- Chen, M., Zhao, Y. and Yu, S. 2015. Optimisation of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from sugar beet molasses. *Food Chemistry*, 172, 543-550.
- Cheok, C., Chin, N., Yusof, Y., Talib, R. and Law, C. 2013. Optimization of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) extractions from mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn.) hull using ultrasonic treatments. *Industrial Crops and Products*, 50, 1-7.
- Corrales, M., Toepfl, S., Butz, P., Knorr, D. and Tauscher, B. 2008. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: a comparison. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(1), 85-91.
- Çağındı, Ö. 2016. Mikrodalga Uygulamasının Kırmızı Üzüm Suyunun Antosiyanin İçeriği ile Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*, 14(4), 356-361.
- Çam, M. ve Hışıl, Y. 2010. Pressurised water extraction of polyphenols from pomegranate peels. *Food Chemistry*, 123(3), 878-885.
- D'Alessandro, L. G., Dimitrov, K., Vauchel, P. and Nikov, I. 2014. Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1818-1826.
- Da Porto, C. and Decorti, D. 2009. Ultrasound-assisted extraction coupled with under vacuum distillation of flavour compounds from spearmint (carvone-rich) plants: comparison with conventional hydrodistillation. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(6), 795-799.
- Dahmoune, F., Nayak, B., Moussi, K., Remini, H. and Madani, K. 2015. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. *Food Chem*, 166, 585-595.
- Damar, İ. 2010. Vişne suyunun antosiyanin profili ve antioksidan kapasitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Ankara, 72s.

- Delgado-Vargas, F. and Jiménez, A., Paredes-López, O. 2000. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 40(3), 173-289.
- Delgado-Vargas, F. and Paredes-López, O. 2002. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*, CRC press.
- Demirdöven, A., Karabıyıklı, Ş., Tokatlı, K. ve Öncül, N. 2015. Inhibitory effects of red cabbage and sour cherry pomace anthocyanin extracts on food borne pathogens and their antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 8-13.
- Downham, A. and Collins, P. 2000. Colouring our foods in the last and next millennium. *International journal of food science & technology*, 35(1), 5-22.
- Ekici, L. 2011. Üzüm kabuğu, siyah havuç ve kırmızı lahanadan ekstrakte edilen antosiyanin bazlı renk maddelerinin biyolojik özelliklerinin belirlenmesi ve bazı gıda maddelerinde renklendirici olarak kullanımı. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği ABD, Haziran, 2011.
- Ergün, A.R., Baysal, T. ve Bozkır, H. 2013. Ultrases Yöntemi ile Karotenoitlerin Ekstraksiyonu. *Gıda Dergisi*, 38(4).
- Eroktan, S. 2006. Kimya Eğitiminde “Yeşil Kimya” Konusunun Öğretimi ile İlgili Çeşitli Değerlendirmeler, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Ersus B. S. ve Yurdagel, Ü. 2006. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Antosiyaninlerin Kimyasal Yapısı ve Stabilesini Etkileyen Faktörler. *Dünya Gıda*, 10, 78-87.
- Ersus, S. ve Yurdagel, U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 805-812.
- Feng, S., Luo, Z., Tao, B. and Chen, C. 2015. Ultrasonic-assisted extraction and purification of phenolic compounds from sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) rinds. *LWT-Food Science and Technology*, 60(2), 970-976.
- Filgueiras, A. V., Capelo, J.L., Lavilla, I. and Bendicho, C. 2000. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53(2), 433-441.
- Fontes-Candia, C., Ramos-Sanchez, V., Chavez-Flores, D., Salmeron, I. and Perez-Vega, S. 2018. Extraction of different phenolic groups from oats at a nonthermal pilot scale: Effect of solvent composition and cycles. *Journal of Food Process Engineering*, 41(2), 12651.

- Gallo, M., Vitulano, M., Andolfi, A., DellaGreca, M., Conte, E., Ciaravolo, M. and Naviglio, D. 2017. Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE): A new rapid and greener method for extracting two steviol glycosides (stevioside and rebaudioside A) from stevia leaves. *Plant Foods for Human Nutrition*, 72(2), 141-148.
- Gao, M., Song, B.Z. and Liu, C.Z. 2006. Dynamic microwave-assisted extraction of flavonoids from *Saussurea medusa* Maxim cultured cells. *Biochemical Engineering Journal*, 32(2), 79-83.
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A. and Fernández-Gutiérrez, A. 2010. Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*, 15(12), 8813.
- Garofulić, E. 2013. The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry Marasca (*Prunus cerasus* var. Marasca) Source: *Journal of Food Engineering* (0260-8774) 117 (2013); 437-442. *Journal of Food Engineering*, 117, 437-442.
- Ghosh, D. and Konishi, T. 2007. Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: role in diabetes and eye function. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, 16(2), 200.
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. . *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.2.1-F1.2.13.
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R. E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3), 217-225.
- Gizir, A.M., Turker, N. and Artuvan, E. 2008. Pressurized acidified water extraction of black carrot [*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.] anthocyanins. *European Food Research and Technology*, 226(3), 363-370.
- González-Centeno, M.R., Knoerzer, K., Sabarez, H., Simal, S., Rosselló, C. and Femenia, A. 2014. Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (*Vitis vinifera* L.) – A response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(6), 2176-2184.
- Gopalan, C., Ramasastri, B.V. and Balasubramanian, S. C. 2004. Nutritive value of Indian Foods. National Institute of Nutrition (NIN).
- Greiby, I., Mishra, D.K., Dolan, K.D. and Siddiq, M. 2017. Inverse method to estimate anthocyanin degradation kinetic parameters in cherry pomace during non-isothermal heating. *Journal of Food Engineering*, 198, 54-62.

- Grigoras, C.G., Destandau, E., Zubrzycki, S. and Elfakir, C. 2012. Sweet cherries anthocyanins: An environmental friendly extraction and purification method. *Sep Purif Technol*, 100, 51-58.
- Gupta, A., Naraniwal, M. and Kothari, V. 2012. Modern extraction methods for preparation of bioactive plant extracts. *International journal of applied and natural sciences*, 1(1), 8-26.
- Hayat, K., Hussain, S., Abbas, S., Farooq, U., Ding, B., Xia, S., Jia, C., Zhang, X. and Xia, W. 2009. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity in vitro. *Separation and Purification Technology*, 70(1), 63-70.
- He, B., Zhang, L.-L., Yue, X.-Y., Liang, J., Jiang, J., Gao, X.-L. and Yue, P. X. 2016. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium ashei*) wine pomace. *Food Chemistry*, 204, 70-76.
- Holland, B.D.U.I. and Buss, H. 1992. *Vegetables, Herbs and Spices. The Fifth Supplement to McCance & Widdowson's The Composition of Foods (4th Edition)*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991. 36(4), 432-432.
- Hosseini, S.S., Khodaiyan, F. and Yarmand, M. S. 2016. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carbohydr Polym* 140, 59-65.
- İlbay, Z. 2016. Turunçgil meyve ve yapraklarının Farklı Ekstraksiyon Yöntemleriyle Ekstraksiyonu ve Matematik Modellenmesi. İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, İstanbul, 168 sf.
- Ivanovic, J., Tadic, V., Dimitrijevic, S., Stamenic, M., Petrovic, S. and Zizovic, I. 2014. Antioxidant properties of the anthocyanin-containing ultrasonic extract from blackberry cultivar “Čačanska Bestrna”. *Industrial Crops and Products*, 53, 274-281.
- Jabbar, S., Abid, M., Hu, B., Wu, T., Hashim, M. M., Lei, S., Zhu, X. and Zeng, X. 2014. Quality of carrot juice as influenced by blanching and sonication treatments. *LWT - Food Science and Technology*, 55(1), 16-21.
- Jerković, I., Mastelić, J., Marijanović, Z., Klein, Ž. and Jelić, M. 2007. Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solvent extraction for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of *Robinia pseudoacacia* L. and *Castanea sativa* L. *Ultrasonics sonochemistry*, 14(6), 750-756.
- Jiang, T., Mao, Y., Sui, L., Yang, N., Li, S., Zhu, Z., Wang, C., Yin, S., He, J. and He, Y. 2019. Degradation of anthocyanins and polymeric color formation during heat treatment of purple sweet potato extract at different pH. *Food Chemistry*, 274, 460-470.

- Ju, Z. Y. and Howard, L.R. 2003. Effects of Solvent and Temperature on Pressurized Liquid Extraction of Anthocyanins and Total Phenolics from Dried Red Grape Skin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5207-5213.
- Kammerer, D., Carle, R. and Schieber, A. 2004. Quantification of anthocyanins in black carrot extracts (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) and evaluation of their color properties. *European Food Research and Technology*, 219(5), 479-486.
- Karatas, I., Elmastas, M. ve Karatas, R. 2013. Siyah Havuç (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef) Kallus Kültüründe Antosiyanin Üretimine Bazı Uygulamaların Etkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7, 30-41.
- Kaufmann, B. and Christen, P. 2002. Recent extraction techniques for natural products: microwave assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis*, 13 (2), 105–113.
- Keles, Y. 2015. Antosiyanin Pigmentlerin Biyokimyası ve Analizi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*(1), 19-25.
- Khan, M.K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A.S., Dangles, O. and Chemat, F. 2010. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*, 119(2), 851-858.
- Khanal, R.C., Howard, L.R. and Prior, R.L. 2010. Effect of heating on the stability of grape and blueberry pomace procyanidins and total anthocyanins. *Food Research International*, 43(5), 1464-1469.
- Khandare, V., Walia, S., Singh, M. and Kaur, C. 2011. Black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* juice: Processing effects on antioxidant composition and color. *Food and Bioproducts Processing*, 89(4), 482-486.
- Kim, J.-W., Nagaoka, T., Ishida, Y., Hasegawa, T., Kitagawa, K. and Lee, S.C. 2009. Subcritical water extraction of nutraceutical compounds from citrus pomaces. *Separ Sci Technol*, 44(11), 2598-2608.
- Kırca, A. 2004. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 108s, Ankara.
- Kiss, G. A., Forgács, E., Cserhádi, T., Mota, T., Morais, H. and Ramos, A. 2000. Optimisation of the microwave-assisted extraction of pigments from paprika (*Capsicum annum* L.) powders. *Journal of Chromatography A*, 889(1), 41-49.
- Konak, Ü. İ., Certel, M. ve Helhel, S. 2009. Gıda sanayisinde mikrodalga uygulamaları. 4(3), 20-31.

- Kulkarni, V.M. and Rathod, V.K. 2014. Mapping of an ultrasonic bath for ultrasound assisted extraction of mangiferin from *Mangifera indica* leaves. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(2), 606-611.
- Lazcano, C.A., Yoo, K.S. and Pike, L.M. 2001. A method for measuring anthocyanins after removing carotenes in purple colored carrots. *Sci. Hortic.* , 90, 312-324.
- Le Bourvellec, C., Bouchet, B. and Renard, C. 2005. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material. Part III: Study on model polysaccharides. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1725(1), 10-18.
- Lebovka, N., Chemat, F. and Vorobiev, E. 2016. *Enhancing extraction processes in the food industry*, CRC Press.
- Li, Y., Han, L., Ma, R., Xu, X., Zhao, C., Wang, Z., Chen, F. and Hu, X. 2012. Effect of energy density and citric acid concentration on anthocyanins yield and solution temperature of grape peel in microwave-assisted extraction process. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 274-280.
- Liazid, A., Guerrero, R., Cantos, E., Palma, M. and Barroso, C. 2011. Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins. *Food Chemistry*, 124(3), 1238-1243.
- Liazid, A., Palma, M., Brigui, J. and Barroso, C.G. 2007. Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 1140(1-2), 29-34.
- Machado, A.P.D.F., Pereira, A.L.D., Barbero, G.F. and Martínez, J. 2017. Recovery of anthocyanins from residues of *Rubus fruticosus*, *Vaccinium myrtillus* and *Eugenia brasiliensis* by ultrasound assisted extraction, pressurized liquid extraction and their combination. 231, 1-10.
- Malien-Aubert, C., Dangles, O. and Amiot, M.J. 2001. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra- and intermolecular copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(1), 170-176.
- Mandal, V., Mohan, Y. and Hemalatha, S. 2007. Microwave assisted extraction—an innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. *Pharmacognosy reviews*, 1(1), 7-18.
- Martynenko, A. and Chen, Y. 2016. Degradation kinetics of total anthocyanins and formation of polymeric color in blueberry hydrothermodynamic (HTD) processing. *Journal of Food Engineering*, 171, 44-51.
- Milic, P.S., Rajkovic, K.M., Stamenkovic, O.S., Bekric, D.M., Arsic-Arsenijevic, V., Jovanovic, P.D. and Veljkovic, V.B. 2018. Statistical modeling and optimization

of classical and ultrasound-assisted extraction of the minerals from *Galium mollugo* L. by response surface methodology and genetic algorithm. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(3), 12.

Miller, N.J., Diplock, A.T. and Rice-Evans, C.A. 1995. Evaluation of the total antioxidant activity as a marker of the deterioration of apple juice on storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(7), 1794-1801.

Montilla, E.C., Arzaba, M.R., Hillebrand, S. and Winterhalter, P. 2011. Anthocyanin composition of black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) cultivars Antonina, Beta Sweet, Deep Purple, and Purple Haze. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(7), 3385-3390.

Naczki, M. and Shahidi, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054(1), 95-111.

Nakilcioğlu, E. ve Ötleş, S. 2014. Basınçlı Çözgen Ekstraksiyonu ve Gıda Sanayiindeki Uygulamaları. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 12(2).

Naviglio, D. 2003. Naviglio's principle and presentation of an innovative solid-liquid extraction technology: Extractor Naviglio®. *Analytical letters*, 36(8), 1647-1659.

Nawirska, A. and Kwasniewska, M. 2004. Dietary fibre fractions from fruit processing waste. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 3(1), 13-20.

Netzel, M., Netzel, G., Kammerer, D.R., Schieber, A., Carle, R., Simons, L., Bitsch, I., Bitsch, R. and Konczak, I. 2007. Cancer cell antiproliferation activity and metabolism of black carrot anthocyanins. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8(3), 365-372.

Oancea, S., Grosu, C., Ketney, O. and Stoia, M. 2013. Conventional and ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from blackberry and sweet cherry cultivars. *Acta Chimica Slovenica*, 60(2), 383-389.

Olgun, F. A. 2015. Gıda Renklendiricilerinin Tayini İçin Yeni Yöntemler Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 108sf. İstanbul.

Ong, E. S., Heng, M.Y., Tan, S.N., Hong Yong, J.W., Koh, H., Teo, C.C. and Hew, C. S. 2007. Determination of gastrodin and vanillyl alcohol in *Gastrodia elata* Blume by pressurized liquid extraction at room temperature. *J Sep Sci*, 30(13), 2130-2137.

Ortiz, R.W.P., Benincá, C. and Zanoelo, E.F. 2015. Cyclically pressurized extraction of solutes from ground coffee: Kinetic experiments and modeling. *Sep Purif Technol*, 141, 256-262.

- Özen, G. 2008. Siyah havuç suyu konsantresinin Türk lokumunda renklendirici olarak kullanılması ve depolama stabilitesinin belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 80sf. Konya.
- Özen, G., Akbulut, M. and Artık, N. 2011. Stability of black carrot anthocyanins in the turkish delight (lokum) during storage. *Journal of Food Process Engineering*, 34(4), 1282-1297.
- Özkan, M. 2009. Siyah havuç suyu konsantresi üretimi ve depolanması sürecinde fenolik maddeler ve antosiyaninlerdeki değişimler ve bu değişimlerin antioksidan aktivite ile ilişkisi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Proje numarası: 07B4343002.
- Padayachee, A., Netzel, G., Netzel, M., Day, L., Zabarar, D., Mikkelsen, D. and Gidley, M. J. 2012a. Binding of polyphenols to plant cell wall analogues – Part 1: Anthocyanins. *Food Chemistry*, 134(1), 155-161.
- Padayachee, A., Netzel, G., Netzel, M., Day, L., Zabarar, D., Mikkelsen, D. and Gidley, M. J. 2012b. Binding of polyphenols to plant cell wall analogues – Part 2: Phenolic acids. *Food Chemistry*, 135(4), 2287-2292.
- Paes, J., Dotta, R., Barbero, G. F. and Martínez, J. 2014a. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residues using supercritical CO₂ and pressurized liquids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 95(0), 8-16.
- Pan, X., Niu, G. and Liu, H. 2003. Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42(2), 129-133.
- Pap, N., Beszédes, S., Pongrácz, E., Myllykoski, L., Gábor, M., Gyimes, E., Hodúr, C. and Keiski, R. L. 2013. Microwave-Assisted Extraction of Anthocyanins from Black Currant Marc. *Food and Bioprocess Technology*, 6(10), 2666-2674.
- Péres, V.F., Saffi, J., Melecchi, M.I.S., Abad, F.C., Martinez, M.M., Oliveira, E. C., Jacques, R.A. and Caramão, E.B. 2006. Optimization of pressurized liquid extraction of *Piper gaudichaudianum* Kunth leaves. *Journal of Chromatography A*, 1105(1-2), 148-153.
- Petersson, E.V., Liu, J., Sjöberg, P.J., Danielsson, R. and Turner, C. 2010. Pressurized Hot Water Extraction of anthocyanins from red onion: A study on extraction and degradation rates. *Analytica chimica acta*, 663(1), 27-32.
- Pinelo, M., Del Fabbro, P., Manzocco, L., Nuñez, M.J. and Nicoli, M.C. 2005. Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. *Food Chemistry*, 92(1), 109-117.

- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.S. and Chemat, F. 2013. Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. *Food Control*, 31(2), 593-606.
- Portenlänger, G. and Heusinger, H. 1992. Chemical reactions induced by ultrasound and γ -rays in aqueous solutions of l-ascorbic acid. *Carbohydrate Research*, 232(2), 291-301.
- Priego-Capote, F. and Luque de Castro, M. D. 2004. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(9), 644-653.
- Rao, G. 2010. Optimization of ultrasound-assisted extraction of cyanidin 3-rutinoside from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit pericarp. *Analytical methods*, 2(8), 1166-1170.
- Rao, P.R. and Rathod, V.K. 2015. Mapping study of an ultrasonic bath for the extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata* using ultrasound. *Industrial Crops and Products*, 66, 312-318.
- Raviyan, P., Zhang, Z. and Feng, H. 2005. Ultrasonication for tomato pectinmethylesterase inactivation: effect of cavitation intensity and temperature on inactivation. *Journal of food engineering*, 70(2), 189-196.
- Rein, M. 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. University of Helsinki Department of Applied Chemistry and Microbiology, Academic dissertation, 87p, Helsinki.
- Reyes, L.F. and Cisneros-Zevallos, L. 2007. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, 100(3), 885-894.
- Routray, W. and Orsat, V. 2012. Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2), 409-424.
- Routray, W. and Orsat, V. 2014. MAE of phenolic compounds from blueberry leaves and comparison with other extraction methods. *Industrial Crops and Products*, 58, 36-45.
- Ruiz-Aceituno, L., García-Sarrió, M.J., Alonso-Rodríguez, B., Ramos, L. and Sanz, M.L. 2016. Extraction of bioactive carbohydrates from artichoke (*Cynara scolymus* L.) external bracts using microwave assisted extraction and pressurized liquid extraction. *Food Chem*, 196, 1156-1162.
- Sadilova, E., Stintzing, F.C. and Carle, R. 2006. Thermal Degradation of Acylated and Nonacylated Anthocyanins. *Journal of Food Science*, 71(8), 504-512.
- Sala, F., Burgos, J., Condon, S., Lopez, P., Raso, J. 1995. Effect of heat and ultrasound on microorganisms and enzymes. *New methods of food preservation*, Springer, 176-204.

- Saldamlı, İ. 2007. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Sánchez-Gómez, R., Sánchez-Vioque, R., Santana-Méridas, O., Martín-Bejerano, M., Alonso, G., Salinas, M. and Zalacain, A. 2017. A potential use of vine-shoot wastes: The antioxidant, antifeedant and phytotoxic activities of their aqueous extracts. *Industrial crops and products*, 97, 120-127.
- Santos, S.S., Rodrigues, L.M., Costa, S.C. and Madrona, G.S. 2017. Antioxidant compounds from blackberry (*Rubus fruticosus*) pomace: Microencapsulation by spray-dryer and pH stability evaluation. *Food Packaging and Shelf Life*. doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.12.001
- Schwarz, M., Wray, V. and Winterhalter, P. 2004. Isolation and Identification of Novel Pyranoanthocyanins from Black Carrot (*Daucus carota* L.) Juice. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(16), 5095-5101.
- Seo, H. and Choi, S.W. 2009. Preparation of High Quality Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Seed Extract by High-Pressure Extraction Process. *J Food Sci Nutr*, 14, 373-377.
- Sert, D., Aygun, A. and Demir, M.K. 2011. Effects of ultrasonic treatment and storage temperature on egg quality. *Poult Sci*, 90(4), 869-875.
- Setyaningsih, W., Saputro, I., Palma, M. and Barroso, C. 2015. Optimisation and validation of the microwave-assisted extraction of phenolic compounds from rice grains. *Food chemistry*, 169, 141-149.
- Singleton, V.L. and Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Smeriglio, A., Denaro, M., Barreca, D., D'Angelo, V., Germanò, M.P. and Trombetta, D. 2018. Polyphenolic profile and biological activities of black carrot crude extract (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.). *Fitoterapia*, 124, 49-57.
- Sriram, G., Surendranath, C. and Sureshkumar, G. 1999. Kinetics of anthocyanin extraction from fresh and dried grape waste. *Separation science and technology*, 34(4), 683-697.
- Stintzing, F.C., Stintzing, A.S., Carle, R., Frei, B. and Wrolstad, R.E. 2002. Color and Antioxidant Properties of Cyanidin-Based Anthocyanin Pigments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 6172-6181.
- Strati, I.F., Gogou, E. and Oreopoulou, V. 2015. Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. *Food Bioprod Process*, 94, 668-674.

- Švarc-Gajić, J., Stojanović, Z., Carretero, A.S., Román, D.A., Borrás, I. and Vasiljević, I. 2013. Development of a microwave-assisted extraction for the analysis of phenolic compounds from *Rosmarinus officinalis*. *J Food Eng*, 119(3), 525-532.
- Tan, S.N., Yong, J.W.H., Teo, C.C., Ge, L., Chan, Y.W. and Hew, C.S. 2011. Determination of metabolites in *Uncaria sinensis* by HPLC and GC-MS after green solvent microwave-assisted extraction. *Talanta*, 83(3), 891-898.
- Tao, Y., Wu, D., Zhang, Q.A. and Sun, D.W. 2014. Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(2), 706-715.
- Tatoğlu, Ö. 2014. Siyah havuç posasının fermente siyah havuç suyu üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 58sf, Konya.
- Tchabo, W., Ma, Y., Engmann, F.N. and Zhang, H. 2015. Ultrasound-assisted enzymatic extraction (UAEE) of phytochemical compounds from mulberry (*Morus nigra*) must and optimization study using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 63, 214-225.
- Tekin, K., Akalın, M.K. and Şeker, M.G. 2015. Ultrasound bath-assisted extraction of essential oils from clove using central composite design. *Ind Crops Prod*, 77, 954-960.
- Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W., Hew, C.S. and Ong, E.S. 2010a. Pressurized hot water extraction (PHWE). *J Chromatogr A*, 1217(16), 2484-2494.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V. and Maran, J. P. 2015. Microwave-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1-5.
- Tiwari, B., Muthukumarappan, K., O'donnell, C. and Cullen, P. 2008a. Colour degradation and quality parameters of sonicated orange juice using response surface methodology. *LWT-Food Science and Technology*, 41(10), 1876-1883.
- Tiwari, B., Muthukumarappan, K., O'donnell, C. and Cullen, P. 2008b. Effects of Sonication on the Kinetics of Orange Juice Quality Parameters. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56 (7), 2423-2428.
- Tiwari, B.K., Patras, A., Brunton, N., Cullen, P.J. and O'Donnell, C.P. 2010. Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(3), 598-604.
- Truong, V.D., Hua, Z., Thompson, R.L. and Yencho, G.C. 2012. Pressurized liquid extraction and quantification of anthocyanins in purple-fleshed sweet potato genotypes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26, 96-103.

- Türkyılmaz, M. and Özkan, M. 2012. Kinetics of anthocyanin degradation and polymeric colour formation in black carrot juice concentrates during storage. 47(11), 2273-2281.
- Uyan, E.S. 2004. Kara havuç (*Daucus carota* L.) antosiyanin ekstraktının püskürtmeli kurutucu kullanılarak mikroenkapsülasyonu, Ege Üniversitesi.
- Ünal, Ü. and M, Bellur, E. 2009. Extraction and characterisation of pectin methylesterase from black carrot (*Daucus carota* L.). Food chemistry, 116(4), 836-840.
- Vagiri, M. and Jensen, M. 2017. Influence of juice processing factors on quality of black chokeberry pomace as a future resource for colour extraction. Food Chemistry, 217, 409-417.
- Vergara-Salinas, J., Vergara, M., Altamirano, C. and Gonzalez, Á., Pérez-Correa, J. 2015. Characterization of pressurized hot water extracts of grape pomace: Chemical and biological antioxidant activity. Food chemistry, 171, 62-69.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L. and Bates, D. 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 9(2), 161-169.
- Viot, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C., Renard, C.M.C.G. and Chemat, F. 2010. Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. Ultrasonics Sonochemistry, 17(6), 1066-1074.
- Wang, L., Boussetta, N., Lebovka, N. and Vorobiev, E. 2018. Selectivity of ultrasound-assisted aqueous extraction of valuable compounds from flesh and peel of apple tissues. LWT, 93, 511-516.
- Wang, Y., You, J., Yu, Y., Qu, C., Zhang, H., Ding, L., Zhang, H. and Li, X. 2008. Analysis of ginsenosides in *Panax ginseng* in high pressure microwave-assisted extraction. Food Chemistry, 110(1), 161-167.
- Winefordner, J. D. 2003. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry Edited by Somenath Mitra (New Jersey Institute of Technology). John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 458 pp. ISBN 0-471-32845-6.
- Xi, J., He, L. and Yan, L. 2015. Kinetic modeling of pressure-assisted solvent extraction of polyphenols from green tea in comparison with the conventional extraction. Food Chem, 166, 287-291.
- Xiao, W., Han, L. and Shi, B. 2008. Microwave-assisted extraction of flavonoids from *Radix Astragali*. Separation and Purification Technology, 62(3), 614-618.

- Yağcıoğlu, P. 2015. Yağcıoğlu, P. Farklı ekstraksiyon metotları ile adaçayı (*Salvia officinalis L.*) bitkisinden antioksidan ekstraksiyonunun optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 121sf. İstanbul.
- Yao, H., Du, X., Yang, L., Wang, W., Yang, F., Zhao, C., Meng, X., Zhang, L., Zu, Y. 2012. Microwave-assisted method for simultaneous extraction and hydrolysis for determination of flavonol glycosides in Ginkgo foliage using Brönsted acidic ionic-liquid [HO₃S (CH₂)₄mim] HSO₄ aqueous solutions. International journal of molecular sciences, 13(7), 8775-8788.
- Zhang, K., Wang, X., Ding, L., Li, J., Qu, C. and Chen, L. (2008). Determination of seven major ginsenosides in different parts of *Panax quinquefolius L.* (American ginseng) with different ages. Chemical Research in Chinese Universities, 24(6), 707–711.
- Zheng, X., Xu, X., Liu, C., Sun, Y., Lin, Z. and Liu, H. 2013. Extraction characteristics and optimal parameters of anthocyanin from blueberry powder under microwave-assisted extraction conditions. Separation and Purification Technology, 104, 17-25.

EKLER

- EK 1 Konvansiyonel Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 4 Mikrodalga Destekli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 5 Mikrodalga Destekli Asitli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 6 Mikrodalga Destekli Etanollü Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri
- EK 7 Maksimum Antosiyanin İçeren Ekstraktların Varyans Analizi Çizelgeleri

EK 1 Konvansiyonel Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Posa:çözücü oranı	2	0.035621	0.035621	0.017810	9.79	0.048
Hata	3	0.005458	0.005458	0.001819		
Toplam	5	0.041079				

Çizelge 2 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Posa:çözücü oranı	2	1.08083	1.08083	0.54041	39.71	0.007
Hata	3	0.04083	0.04083	0.01361		
Toplam	5	1.12166				

Çizelge 3 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Posa:çözücü oranı	2	12.9543	12.9543	6.4772	304.03	0.000
Hata	3	0.0639	0.0639	0.0213		
Toplam	5	13.0182				

Çizelge 4 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Posa:çözücü oranı	2	0.76103	0.76103	0.38051	20.47	0.018
Hata	3	0.05577	0.05577	0.01859		
Toplam	5	0.81680				

Çizelge 5 Konvansiyonel yöntemle elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30			

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Posa:çözücü oranı	2	12.1936	12.1936	6.0968	6445.97	0.000
Hata	3	0.0028	0.0028	0.0009		
Toplam	5	12.1965				

EK 2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	3	36, 60, 84
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	2	0.053459	0.053459	0.026730	9.07	0.007
Posa:çözücü oranı	2	0.110276	0.110276	0.055138	18.71	0.001
Süre (dak)* posa:çözücü oranı	4	0.044577	0.044577	0.011144	3.78	0.045
Hata	9	0.026522	0.026522	0.002947		
Toplam	17	0.234834				

Çizelge 2 Basınçlı sıvı ekstraktlarının TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	3	36, 60, 84
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	2	0.48549	0.48549	0.24274	4.79	0.038
Posa:çözücü oranı	2	1.61669	1.61669	0.80835	15.96	0.001
Süre (dak)* posa:çözücü oranı	4	0.19483	0.19483	0.04871	0.96	0.473
Hata	9	0.45572	0.45572	0.05064		
Toplam	17	2.75273				

Çizelge 3 Basınçlı sıvı ekstraktlarının L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	3	36, 60, 84
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	2	2.196	2.196	1.098	0.83	0.466
Posa:çözücü oranı	2	123.024	123.024	61.512	46.66	0.000
Süre (dak)*posa:çözücü oranı	4	1.669	1.669	0.417	0.32	0.860
Hata	9	11.865	11.865	1.318		
Toplam	17	138.754				

Çizelge 4 Basınçlı sıvı ekstraktlarının a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	3	36, 60, 84
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	2	2.409	2.409	1.204	9.22	0.007
Posa:çözücü oranı	2	93.866	93.866	46.933	359.43	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	4	3.340	3.340	0.835	6.40	0.010
Hata	9	1.175	1.175	0.131		
Toplam	17	100.790				

Çizelge 5 Basınçlı sıvı ekstraktlarının b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	3	36, 60, 84
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	2	0.897	0.8972	0.4486	2.06	0.183
Posa:çözücü oranı	2	29.6003	29.6003	14.8001	67.98	0.000
Süre (dak)* posa:çözücü oranı	4	0.1386	0.1386	0.0346	0.16	0.954
Hata	9	1.9594	1.9594	0.2177		
Toplam	17	32.5955				

EK 3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 UDSE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.774636	0.774636	0.258212	258.56	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.055296	0.055296	0.027648	27.69	0.000
Süre (dak)*posa:çözücü oranı	6	0.066326	0.066326	0.011054	11.07	0.000
Hata	12	0.011984	0.011984	0.000999		
Toplam	23	0.908241				

Çizelge 2 UDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	6.8176	6.8176	2.2725	312.42	0.000
Posa:çözücü oranı	2	3.9214	3.9214	1.9607	269.55	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.3032	0.3032	0.0505	6.95	0.002
Hata	12	0.0873	0.0073			
Toplam	23	11.1295				

Çizelge 3 UDSE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	11.3615	11.3615	3.7872	14.41	0.000
Posa:çözücü oranı	2	64.4881	64.4881	32.2440	122.67	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.9526	1.9526	0.3254	1.24	0.353
Hata	12	3.1541	3.1541	0.2628		
Toplam	23	80.9562				

Çizelge 4 UDSE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	2.4099	2.4099	0.8033	5.57	0.012
Posa:çözücü oranı	2	3.9770	3.9770	1.9885	13.80	0.001
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	11.5056	11.5056	1.9176	13.30	0.000
Hata	12	1.7295	1.7295	0.1441		
Toplam	23	19.6220				

Çizelge 5 UDSE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.0972	0.0972	0.0324	0.23	0.874
Posa:çözücü oranı	2	20.2509	20.2509	10.1255	71.78	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	3.9632	3.9632	0.6605	4.68	0.011
Hata	12	1.6926	1.6926	0.1411		
Toplam	23	26.0040				

Çizelge 6 UDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.362983	0.362983	0.120994	46.12	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.019412	0.019412	0.009706	3.70	0.056
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.028722	0.028722	0.004787	1.82	0.177
Hata	12	0.031479	0.031479	0.002623		
Toplam	23	0.442596				

Çizelge 7 UDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	15.2048	15.2048	5.0683	279.91	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.8628	0.8628	0.4314	23.83	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.1468	0.1468	0.0245	1.35	0.309
Hata	12	0.2173	0.2173	0.0181		
Toplam	23	16.4317				

Çizelge 8 UDAE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.7655	0.7655	0.2552	1.43	0.282
Posa:çözücü oranı	2	38.1320	38.1320	19.0660	106.93	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.0314	1.0314	0.1719	0.96	0.488
Hata	12	2.1396	2.1396	0.1783		
Toplam	23	42.0685				

Çizelge 9 UDAE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	2.5253	2.5253	0.8418	14.19	0.000
Posa:çözücü oranı	2	20.2167	20.2167	10.1083	170.45	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.7784	0.7784	0.1297	2.19	0.117
Hata	12	0.7116	0.7116	0.0593		
Toplam	23	24.2320				

Çizelge 10 UDAE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.09529	0.09529	0.03176	0.42	0.740
Posa:çözücü oranı	2	4.53369	4.53369	2.26685	30.24	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.12611	0.12611	0.02102	0.28	0.935
Hata	12	0.89957	0.89957	0.07496		
Toplam	23	5.65466				

Çizelge 11 UDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.513851	0.513851	0.171284	48.91	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.093581	0.093581	0.046790	13.36	0.001
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.113506	0.113506	0.018918	5.40	0.006
Hata	12	0.042020	0.042020	0.003502		
Toplam	23	0.762957				

Çizelge 12 UDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	20.6773	20.6773	6.8924	131.19	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.9113	0.9113	0.4556	8.67	0.005
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	4.2747	4.2747	0.7124	13.56	0.000
Hata	12	0.6304	0.6304	0.0525		
Toplam	23	26.4937				

Çizelge 13 UDEE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	3.7364	3.7364	1.2455	39.69	0.000
Posa:çözücü oranı	2	29.8937	29.8937	14.9468	476.27	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	2.2073	2.2073	0.3679	11.72	0.000
Hata	12	0.3766	0.3766	0.0314		
Toplam	23	36.2139				

Çizelge 14 UDEE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	16.9370	16.9370	5.6457	13.55	0.000
Posa:çözücü oranı	2	74.6828	74.6828	37.3414	89.61	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	17.0983	17.0983	2.8497	6.84	0.002
Hata	12	5.0003	5.0003	0.4167		
Toplam	23	113.7184				

Çizelge 15 UDEE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 10, 30, 60
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	3.3593	3.3593	1.1198	61.19	0.000
Posa:çözücü oranı	2	22.7667	22.7667	11.3834	622.08	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	3.9601	3.9601	0.6600	36.07	0.000
Hata	12	0.2196	0.2196	0.0183		
Toplam	23	30.3057				

Çizelge 16 UDE’de maksimum TMA ekstraksiyonu sağlayan koşulların konvansiyonel ekstraksiyon ile karşılaştırılmasına ait sonuçların varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler				
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, UDAE, UDSE, UDEE				

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	4	0.52708	0.52708	0.13177	228.91	0.000
Hata	3	0.00173	0.00173	0.00058		
Toplam	7	0.52881				

EK 4 Mikrodalga Destekli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 180 W güçte MDSE’ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.23414	0.23414	0.07805	1.91	0.181
Posa:çözücü oranı	2	0.09889	0.09889	0.04944	1.21	0.332
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.00880	0.00880	0.00147	0.04	1.000
Hata	12	0.48950	0.48950	0.04079		
Toplam	23	0.83133				

Çizelge 2 360 W güçte MDSE’ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.05392	0.05392	0.01797	0.42	0.743
Posa:çözücü oranı	2	0.04563	0.04563	0.02282	0.53	0.601
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.02333	0.02333	0.00389	0.09	0.996
Hata	12	0.51501	0.51501	0.04292		
Toplam	23	0.63789				

Çizelge 3 540 W güçte MDSE’ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.11171	0.11171	0.03724	2.03	0.164
Posa:çözücü oranı	2	0.05026	0.05026	0.02513	1.37	0.292
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.05049	0.05049	0.00841	0.46	0.826
Hata	12	0.22038	0.22038	0.01837		
Toplam	23	0.43284				

Çizelge 4 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	9.0964	9.0964	3.0321	8.37	0.003
Posa:çözücü oranı	2	4.3275	4.3275	2.1638	5.97	0.016
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.1475	0.1475	0.0246	0.07	0.998
Hata	12	4.3493	4.3493	0.3624		
Toplam	23	17.9207				

Çizelge 5 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	4.6513	4.6513	1.5504	5.80	0.011
Posa:çözücü oranı	2	3.7937	3.7937	1.8969	7.10	0.009
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.3010	0.3010	0.0502	0.19	0.975
Hata	12	3.2070	3.2070	0.2672		
Toplam	23	11.9529				

Çizelge 6 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	1.90852	1.90852	0.63617	7.34	0.005
Posa:çözücü oranı	2	4.29239	4.29239	2.14620	24.77	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.32127	0.32127	0.05354	0.62	0.713
Hata	12	1.03966	1.03966	0.08664		
Toplam	23	7.56184				

Çizelge 7 MDSE de Mikrodalga gücünün TMA miktarı üzerine etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.27124	0.27124	0.09041	2.66	0.063
Posa:çözücü oranı	2	0.18777	0.18777	0.09389	2.76	0.077
Güç	2	0.07849	0.07849	0.03924	1.15	0.327
Süre*Posa:çözücü oranı	6	0.01913	0.01913	0.00319	0.09	0.997
Süre*Güç	6	0.12852	0.12852	0.02142	0.63	0.706
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.00701	0.00701	0.00175	0.05	0.995
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	0.06349	0.06349	0.00529	0.16	0.999
Hata	36	1.22489	1.22489	0.03402		
Toplam	71	1.98054				

Çizelge 8 MDSE de Mikrodalga gücünün TFB miktarı üzerine etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	13.9517	13.9517	4.6506	19.48	0.000
Posa:çözücü oranı	2	12.3706	12.3706	6.1853	25.90	0.000
Güç	2	0.2884	0.2884	0.1442	0.60	0.552
Süre*Posa:çözücü oranı	6	0.4811	0.4811	0.0802	0.34	0.913
Süre*Güç	6	1.7044	1.7044	0.2841	1.19	0.334
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.0430	0.0430	0.0108	0.05	0.996
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	0.2887	0.2887	0.0241	0.10	1.000
Hata	36	8.5959	8.5959	0.2388		
Toplam	71	37.7239				

Çizelge 9 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	15.2978	15.2978	5.0993	13.64	0.000
Posa:çözücü oranı	2	33.8062	33.8062	16.9031	45.20	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.7320	1.7320	0.2887	0.77	0.607
Hata	12	4.4878	4.4878	0.3740		
Toplam	23	55.3238				

Çizelge 10 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	4.5250	4.5250	1.5083	7.26	0.005
Posa:çözücü oranı	2	31.0489	31.0489	15.5245	74.73	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	12.9978	12.9978	2.1663	10.43	0.000
Hata	12	2.4929	2.4929	0.2077		
Toplam	23	51.0646				

Çizelge 11 180 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	1.1366	1.1366	0.3789	2.01	0.167
Posa:çözücü oranı	2	28.0191	28.0191	14.0095	74.18	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	2.1529	2.1529	0.3588	1.90	0.162
Hata	12	2.2662	2.2662	0.1889		
Toplam	23	33.5749				

Çizelge 12 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	2.7956	2.7956	0.9319	1.35	0.305
Posa:çözücü oranı	2	47.6810	47.6810	23.8405	34.47	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.6340	0.6340	0.1057	0.15	0.985
Hata	12	8.2987	8.2987	0.6916		
Toplam	23	59.4092				

Çizelge 13 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	4.3182	4.3182	1.4394	4.37	0.027
Posa:çözücü oranı	2	38.1885	38.1885	19.0942	58.03	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	4.7527	4.7527	0.7921	2.41	0.092
Hata	12	3.9487	3.9487	0.3291		
Toplam	23	51.2081				

Çizelge 14 360 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.2717	0.2717	0.0906	0.43	0.735
Posa:çözücü oranı	2	0.5337	0.5337	0.2669	1.27	0.316
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.4476	1.4476	0.2413	1.15	0.394
Hata	12	2.5246	2.5246	0.2104		
Toplam	23	4.7776				

Çizelge 15 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.2872	0.2872	0.0957	0.31	0.819
Posa:çözücü oranı	2	54.0660	54.0660	27.0330	87.25	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.6351	0.6351	0.1058	0.34	0.902
Hata	12	3.7180	3.7180	0.3098		
Toplam	23	58.7063				

Çizelge 16 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.4577	0.4577	0.1526	1.57	0.247
Posa:çözücü oranı	2	55.6161	55.6161	27.8081	287.00	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.0653	1.0653	0.1775	1.83	0.175
Hata	12	1.1627	1.1627	0.0969		
Toplam	23	58.3018				

Çizelge 17 540 W güçte MDSE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.1377	0.1377	0.0459	0.16	0.918
Posa:çözücü oranı	2	6.8811	6.8811	3.4405	12.30	0.001
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.2423	1.2423	0.2070	0.74	0.628
Hata	12	3.3560	3.3560	0.2797		
Toplam	23	11.6171				

EK 5 Mikrodalga Destekli Asitli Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.279006	0.279006	0.093002	27.13	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.120443	0.120443	0.060221	17.57	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.029304	0.029304	0.004884	1.42	0.283
Hata	12	0.041133	0.041133	0.003428		
Toplam	23	0.469886				

Çizelge 2 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.083879	0.083879	0.027960	20.21	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.054574	0.054574	0.027287	19.72	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.017787	0.017787	0.002965	2.14	0.123
Hata	12	0.016601	0.016601	0.001383		
Toplam	23	0.172842				

Çizelge 3 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.081572	0.081572	0.027191	19.99	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.251347	0.251347	0.125673	92.41	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.048473	0.048473	0.008079	5.94	0.004
Hata	12	0.016320	0.016320	0.001360		
Toplam	23	0.397711				

Çizelge 4 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	11.3931	11.3931	3.7977	70.29	0.000
Posa:çözücü oranı	2	3.2473	3.2473	1.6237	30.05	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.5430	0.5430	0.0905	1.68	0.210
Hata	12	0.6483	0.6483	0.0540		
Toplam	23	15.8318				

Çizelge 5 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	4.89643	4.89643	1.63214	69.08	0.000
Posa:çözücü oranı	2	2.98321	2.98321	1.49160	63.14	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.30039	0.30039	0.05007	2.12	0.126
Hata	12	0.28350	0.28350	0.02363		
Toplam	23	8.46353				

Çizelge 6 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	1.80933	1.80933	0.60311	13.98	0.000
Posa:çözücü oranı	2	6.83632	6.83632	3.41816	79.22	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.40252	0.40252	0.06709	1.55	0.242
Hata	12	0.51777	0.51777	0.04315		
Toplam	23	9.56594				

Çizelge 7 MDAE’nda Mikrodalga gücünün TMA miktarı üzerine etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.342536	0.342536	0.114179	55.51	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.381199	0.381199	0.190599	92.66	0.000
Güç	2	0.095330	0.095330	0.047665	23.17	0.000
Süre*Posa:çözücü oranı	6	0.031897	0.031897	0.005316	2.58	0.035
Süre*Güç	6	0.101922	0.101922	0.016987	8.26	0.000
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.045165	0.045165	0.011291	5.49	0.001
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	0.063668	0.063668	0.005306	2.58	0.014
Hata	36	0.074053	0.074053	0.002057		
Toplam	71	1.135769				

Çizelge 8 MDAE’nda Mikrodalga gücünün TFB miktarı üzerin'e etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	15.67482	15.67482	5.22494	129.76	0.000
Posa:çözücü oranı	2	12.22735	12.22735	6.11367	151.83	0.000
Güç	2	1.41542	1.41542	0.70771	17.58	0.000
Süre*Posa:çözücü oranı	6	0.41093	0.41093	0.06849	1.70	0.149
Süre*Güç	6	2.42405	2.42405	0.40401	10.03	0.000
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.83949	0.83949	0.20987	5.21	0.002
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	0.83502	0.83502	0.06959	1.73	0.101
Hata	36	1.44959	1.44959	0.04027		
Toplam	71	35.27666				

Çizelge 9 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	8.5394	8.5394	2.8465	4.98	0.018
Posa:çözücü oranı	2	55.4990	55.4990	27.7495	48.54	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	2.1544	2.1544	0.3591	0.63	0.706
Hata	12	6.8609	6.8609	0.5717		
Toplam	23	73.0536				

Çizelge 10 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	5.7339	5.7339	1.9113	7.12	0.005
Posa:çözücü oranı	2	43.5431	43.5431	21.7716	81.13	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	11.2878	11.2878	1.8813	7.01	0.002
Hata	12	3.2203	3.2203	0.2684		
Toplam	23	63.7851				

Çizelge 11 180 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.5895	0.5895	0.1965	0.43	0.737
Posa:çözücü oranı	2	5.0972	5.0972	2.5486	5.54	0.020
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	2.9906	2.9906	0.4984	1.08	0.425
Hata	12	5.5225	5.5225	0.4602		
Toplam	23	14.1999				

Çizelge 12 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	2.7563	2.7563	0.9188	4.11	0.032
Posa:çözücü oranı	2	51.8253	51.8253	25.9126	116.03	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.3650	0.3650	0.0608	0.27	0.939
Hata	12	2.6800	2.6800	0.2233		
Toplam	23	57.6266				

Çizelge 13 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	5.3619	5.3619	1.7873	1.99	0.169
Posa:çözücü oranı	2	63.2562	63.2562	31.6281	35.29	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.1194	1.1194	0.1866	0.21	0.967
Hata	12	10.7546	10.7546	0.8962		
Toplam	23	80.4922				

Çizelge 14 360 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.0182	0.0182	0.0061	0.03	0.994
Posa:çözücü oranı	2	4.3883	4.3883	2.1941	9.26	0.004
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.4739	1.4739	0.2456	1.04	0.449
Hata	12	2.8436	2.8436	0.2370		
Toplam	23	8.7239				

Çizelge 15 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	1.7836	1.7836	0.5945	13.97	0.000
Posa:çözücü oranı	2	33.8700	33.8700	16.9350	397.82	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.0456	1.0456	0.1743	4.09	0.018
Hata	12	0.5108	0.5108	0.0426		
Toplam	23	37.2101				

Çizelge 16 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.9384	0.9384	0.3128	0.40	0.758
Posa:çözücü oranı	2	48.3520	48.3520	24.1760	30.66	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.1858	0.1858	0.0310	0.04	1.000
Hata	12	9.4626	9.4626	0.7886		
Toplam	23	58.9388				

Çizelge 17 540 W güçte MDAE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	1, 5, 10, 20
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.6106	0.6106	0.2035	1.30	0.319
Posa:çözücü oranı	2	1.6017	1.6017	0.8008	5.12	0.025
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.8559	1.8559	0.3093	1.98	0.148
Hata	12	1.8765	1.8765	0.1564		
Toplam	23	5.9446				

EK 6 Mikrodalga Destekli Etanollü Su Ekstraksiyonu Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.867297	0.867297	0.289099	42.41	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.011233	0.011233	0.005616	0.82	0.462
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.059903	0.059903	0.009984	1.46	0.270
Hata	12	0.081810	0.081810	0.006817		
Toplam	23	1.020242				

Çizelge 2 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.45250	0.45250	0.15083	3.75	0.041
Posa:çözücü oranı	2	0.00154	0.00154	0.00077	0.02	0.981
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.02542	0.02542	0.00424	0.11	0.994
Hata	12	0.48240	0.48240	0.04020		
Toplam	23	0.96186				

Çizelge 3 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TMA sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.05021	0.05021	0.01674	1.12	0.381
Posa:çözücü oranı	2	0.05140	0.05140	0.02570	1.71	0.222
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.13512	0.13512	0.02252	1.50	0.258
Hata	12	0.18003	0.18003	0.01500		
Toplam	23	0.41676				

Çizelge 4 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0,5, 1, 2,5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	12.5024	12.5024	4.1675	24.67	0.000
Posa:çözücü oranı	2	1.2601	1.2601	0.6300	3.73	0.055
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.3185	1.3185	0.2197	1.30	0.328
Hata	12	2.0269	2.0269	0.1689		
Toplam	23	17.1078				

Çizelge 5 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0,5, 1, 2,5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	4.88806	4.88806	1.62935	22.40	0.000
Posa:çözücü oranı	2	2.22937	2.22937	1.11469	15.33	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.07547	0.07547	0.01258	0.17	0.979
Hata	12	0.87282	0.87282	0.07274		
Toplam	23	8.06572				

Çizelge 6 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların TFB sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0,5, 1, 2,5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.85274	0.85274	0.28425	7.49	0.004
Posa:çözücü oranı	2	2.49461	2.49461	1.24730	32.86	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.70514	1.70514	0.28419	7.49	0.002
Hata	12	0.45549	0.45549	0.03796		
Toplam	23	5.50798				

Çizelge 7 MDEE’nda Mikrodalga gücünün TMA miktarı üzerine etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.99144	0.99144	0.33048	15.99	0.000
Posa:çözücü oranı	2	0.02520	0.02520	0.01260	0.61	0.549
Güç	2	0.45278	0.45278	0.22639	10.95	0.000
Süre*Posa:çözücü oranı	6	0.02907	0.02907	0.00485	0.23	0.962
Süre*Güç	6	0.37856	0.37856	0.06309	3.05	0.016
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.03897	0.03897	0.00974	0.47	0.756
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	0.19138	0.19138	0.01595	0.77	0.675
Hata	36	0.74424	0.74424	0.02067		
Toplam	71	2.85164				

Çizelge 8 MDEE’nda Mikrodalga gücünün TFB miktarı üzerine etkisi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30
Güç (W)	Sabit	3	180, 360, 540

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	14.01393	14.01393	4.67131	50.12	0.000
Posa:çözücü oranı	2	5.56467	5.56467	2.78233	29.85	0.000
Güç	2	2.26338	2.26338	1.13169	12.14	0.000
Süre*Posa:çözücü oranı	6	1.02951	1.02951	0.17158	1.84	0.119
Süre*Güç	6	4.22924	4.22924	0.70487	7.56	0.000
Posa:çözücü oranı*Güç	4	0.41940	0.41940	0.10485	1.13	0.360
Süre*Posa:çözücü oranı*Güç	12	2.06958	2.06958	0.17246	1.85	0.076
Hata	36	3.35518	3.35518	0.09320		
Toplam	71	32.94488				

Çizelge 9 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	5.6792	5.6792	1.8931	13.38	0.000
Posa:çözücü oranı	2	26.2436	26.2436	13.1218	92.72	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.9676	1.9676	0.3279	2.32	0.102
Hata	12	1.6983	1.6983	0.1415		
Toplam	23	35.5887				

Çizelge 10 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	47.7397	47.7397	15.9132	102.95	0.000
Posa:çözücü oranı	2	54.6590	54.6590	27.3295	176.81	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	3.5185	3.5185	0.5864	3.79	0.024
Hata	12	1.8548	1.8548	0.1546		
Toplam	23	107.7720				

Çizelge 11 180 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	3.3270	3.3270	1.1090	33.70	0.000
Posa:çözücü oranı	2	12.9274	12.9274	6.4637	196.42	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	5.1124	5.1124	0.8521	25.89	0.000
Hata	12	0.3949	0.3949	0.0329		
Toplam	23	21.7617				

Çizelge 12 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	2.3539	2.3539	0.7846	18.24	0.000
Posa:çözücü oranı	2	13.9393	13.9393	6.9696	162.01	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	1.0535	1.0535	0.1756	4.08	0.018
Hata	12	0.5162	0.5162	0.0430		
Toplam	23	17.8630				

Çizelge 13 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	22.9550	22.9550	7.6517	295.34	0.000
Posa:çözücü oranı	2	59.6407	59.6407	29.8203	1150.99	0.000
Süre (dak)*posa:çözücü oranı	6	2.1342	2.1342	0.3557	13.73	0.000
Hata	12	0.3109	0.3109	0.0259		
Toplam	23	85.0407				

Çizelge 14 360 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.3755	0.3755	0.1252	23.95	0.000
Posa:çözücü oranı	2	13.0505	13.0505	6.5253	1248.85	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	2.7389	2.7389	0.4565	87.36	0.000
Hata	12	0.0627	0.0627	0.0052		
Toplam	23	16.2276				

Çizelge 15 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların L* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.1714	0.1714	0.0571	49.86	0.000
Posa:çözücü oranı	2	14.5249	14.5249	7.2625	6338.14	0.000
Süre(dak)*posa:çözücü oranı	6	0.5173	0.5173	0.0862	75.24	0.000
Hata	12	0.0138	0.0138	0.0011		
Toplam	23	15.2273				

Çizelge 16 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların a* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.7795	0.7795	0.2598	114.63	0.000
Posa:çözücü oranı	2	83.0249	83.0249	41.5125	18314.32	0.000
Süre (dak)*posa:çözücü oranı	6	1.8008	1.8008	0.3001	132.41	0.000
Hata	12	0.0272	0.0272	0.0023		
Toplam	23	85.6324				

Çizelge 17 540 W güçte MDEE'ndan elde edilen ekstraktların b* sonuçlarının varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Süre (dak)	Sabit	4	0.5, 1, 2.5, 5
Posa:çözücü oranı	Sabit	3	1:10, 1:20, 1:30

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Süre	3	0.16250	0.16250	0.05417	16.29	0.000
Posa:çözücü oranı	2	3.75932	3.75933	1.87966	565.31	0.000
Süre (dak)*posa:çözücü oranı	6	1.80788	1.80788	0.30131	90.62	0.000
Hata	12	0.03990	0.03990	0.00332		
Toplam	23	5.76960				

EK 7 Maksimum Antosiyanin İçeren Ekstraktların Varyans Analizi Çizelgeleri

Çizelge 1 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların TMA sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	1.17988	1.17988	0.39329	541.60	0.000
Hata	4	0.00290	0.00290	0.00073		
Toplam	7	1.18279				

Çizelge 2 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların TFB sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	17.1226	17.1226	5.7075	107.34	0.000
Hata	4	0.2127	0.2127	0.0532		
Toplam	7	17.3352				

Çizelge 3 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların pH sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	0.91623	0.91623	0.30541	18.04	0.009
Hata	4	0.06774	0.06774	0.01693		
Toplam	7	0.98397				

Çizelge 4 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların briks sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	561.13	561.13	187.04	178134.98	0.000
Hata	4	0.00	0.00	0.00		
Toplam	7	561.13				

Çizelge 5 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların radikal süpürücü aktivite sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	385.41	385.41	128.47	7.34	0.042
Hata	4	70.00	70.00	17.50		
Toplam	7	455.42				

Çizelge 6 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların antioksidan aktivite sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	0.0000159	0.0000159	0.0000053	138.19	0.000
Hata	4	0.0000002	0.0000002	0.0000000		
Toplam	7	0.0000161				

Çizelge 7 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların L* sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	50.225	50.225	16.742	159.25	0.000
Hata	4	0.421	0.421	0.105		
Toplam	7	50.645				

Çizelge 8 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların a* sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE

Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	21.0022	21.0022	7.0007	125.41	0.000
Hata	4	0.2233	0.2233	0.0558		
Toplam	7	21.2255				

Çizelge 9 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların b* sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	0.5733	0.5733	0.1911	0.90	0.515
Hata	4	0.8499	0.8499	0.2125		
Toplam	7	1.4231				

Çizelge 10 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların renk yoğunluğu sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	1.78577	1.78577	0.59526	552.89	0.000
Hata	4	0.00431	0.00431	0.00108		
Toplam	7	1.79007				

Çizelge 11 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların polimerik renk oranı sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	435.02	435.02	145.01	92.01	0.000
Hata	4	6.30	6.30	1.58		
Toplam	7	441.32				

Çizelge 12 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların Na sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	498.20	498.20	166.07	26.59	0.004
Hata	4	24.98	24.98	6.25		
Toplam	7	523.18				

Çizelge 13 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların Mg sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	1974280	1974280	658093	1.69	0.306
Hata	4	1561016	1561016	390254		
Toplam	7	3535296				

Çizelge 14 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların P sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	28867646	28867646	9622549	97.64	0.000
Hata	4	394208	394208	98552		
Toplam	7	29261854				

Çizelge 15 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların K sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	289.61	289.61	96.54	1.65	0.313
Hata	4	234.13	234.13	58.53		
Toplam	7	523.75				

Çizelge 16 Maksimum antosiyanin içeren ekstraktların Ca sonuçları varyans analizi

Faktör	Tip	Seviye	Değerler			
Deneme	Sabit	4	Konvansiyonel, BSE, UDE, MDE			
Varyasyon kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Deneme	3	17.0178	17.0178	5.6726	18.48	0.008
Hata	4	1.2281	1.2281	0.3070		
Toplam	7	18.2458				

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülen YEŞİLÖREN AKAL

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Yavuz Sultan Selim Anadolu Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2010)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü (Eylül 2010 – Aralık 2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Rektörlüğü Kalite Koordinatörlüğü (2019-Devam)

T.C. Dışişleri Bakanlığı Türk Akreditasyon Kurumu (2013-2019)

Yayınlar

Hakemli dergiler

Kutlu, N., Yeşilören G, İşçi A, Şakıyan Ö. 2017. Konvansiyonel ekstraksiyona alternatif: Yeşil teknolojiler. GIDA, 42(5); 514- 526.

Yeşilören, G. ve Karataş, S. 2015. Gıda analiz laboratuvarları için akreditasyon süreci ve gerekliliği. Dünya Gıda, 9; 30-36.

Yeşilören, G. ve Ekşi,A. 2015. Vişne suyu asitliğinin azaltılması için nötralizasyon alternatifi. GIDA, 40(3); 157-162.

Deniz, E., Yeşilören, G., Özdemir, N. ve İşçi A. 2015. Türkiye’de gıda endüstrisi kaynaklı biyokütle ve biyoyakıt portansiyeli. GIDA, 40(1); 47-54.

Yeşilören, G ve Ekşi, A. 2014. Gıda gerçekliği ve kontrol yöntemleri. GIDA, 39(5); 315- 322.

Yeşilören, G ve Ekşi, A. 2011. Domates suyunun kimyasal bileşenleri ve fonksiyonel özellikleri. Dünya Gıda, 16(8); 56-63.

Uluslararası kongre sunum

Yeşilören, G., İşci, A., Demirkol, Ö. 2018. Comparison of ultrasonic and microwave assisted extraction of anthocyanins and phenolic compounds from black carrot pomace. 3rd International Congress on Food Technology, Abstract Book. Eds: A. K. Halkman, G. Kolcuoğlu, N. K. Kantar, M. Akpınar. O143 (Sözlü Bildiri). 3rd International Congress on Food Technology; October 10-12, 2018, Nevşehir/Turkey

Yeşilören, G., 2018. Monitorisation of research studies and GLP (Sözlü Bildiri). Workshop Good Laboratory Practice (GLP) in Research Projects. H2020-MSCA-RISE-2017 Project:AUTOIGG September 8 – 9, 2018, Istanbul, Turkey.

Yeşilören, G., İşci, A., Demirkol, Ö. 2017, Ultrasonic assisted extraction of phenolic compounds and anthocyanins from black carrot pomace, (Poster Bildiri). Innovations in Food Science & Technology, Erding, Munich, Germany,10-12th May 2017.

Kutlu, N., Demirel, E., Tuncer, G., Taş, P., Pekgöz, F., **Yeşilören, G.**, İşci, A., Demirkol, Ö., 2015, Drying Characteristics Of Red Beet And Mathematical Modelling, The 3rd International Symposium on “Traditional Foods from Adriatic to Caucasus” (Poster Bildiri). Abstract Book, sf. . Oct 1-4, Sarajevo.

Kutlu, N., Demirel, E., Tuncer, G., Taş, P., Pekgöz, F., **Yeşilören, G.**, Demirkol, Ö., İşci, A. 2015, Determination And Modelling Of Microwave Drying Characteristics Of Red Beet, The 3rd International Symposium on “Traditional Foods from Adriatic to Caucasus” (Poster Bildiri). Abstract Book, sf. . Oct 1-4, Sarajevo.

Yeşilören, G., Tufan, C., Ekşi, A., 2013. Chemical Composition of Apple Juice From Domestic Variety Demir Grown in Turkey. The 2nd International Symposium on “Traditional Foods from Adriatic to Caucasus” (Poster Bildiri). Abstract Book, sf. 392. Oct 24-26, Macedonia.

Tufan, C., **Yeşilören, G.** 2013. Sea fennel (*Crithmum maritimum* L., Apiaceae) Leaves and Its Pickle as a Traditional Food. The 2nd International Symposium on “Traditional Foods from Adriatic to Caucasus” (Poster Bildiri). Abstract Book, sf. 393. Oct 24-26, Macedonia.

Yeşilören, G ve Ekşi, A. 2013.The effect of deacidification by neutralization on the chemical composition of sourcherry juice (Poster Bildiri). Euro food chem XVII Abstract Book, sf. 280. May 07-10, Istanbul.

Yeşilören, G., Ekşi, A.,Demirkol, Ö.,İşci A.,Arısoy, E.,Akıncı, İ., 2013. The quality change of rice stored at different conditions (Poster Bildiri). Euro food chem XVII Abstract Book, sf. 277. May 07-10, Istanbul.

Demirkol, Ö., İşci A., **Yeşilören, G.** Kılıç, S. Ekşi, A. ve Arısoy, E. 2011. Investigation of shelf-life of various fresh foods during cold storage in different refrigerators. NAFI (International Food Congress Novel Approaches in Food Industry). Vol 2., Poster no: 391., (26- 29 May), İzmir.

İşci A., Demirkol, Ö, Kılıç, S, **Yeşilören, G.** Ekşi, A. ve Arısoy, E., 2011, Shelf-life of zucchini and eggplant in different refrigerators. NAFI (International Food Congress Novel Approaches in Food Industry). Vol 2.,Poster no: 412., (26- 29 May), İzmir.