

T1729

T1715

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ SİSTEMDE
KEÇİBOYNUZU EKSTRAKSİYONU ÜZERİNE ARAŞTIRMA +

İRFAN TURHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2005

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ SİSTEMDE
KEÇİBOYNUZU EKSTRAKSİYONU ÜZERİNE ARAŞTIRMA

İRFAN TURHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

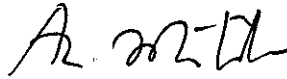
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 3/1/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (100) not takdir edilerek
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Muharrem CERTEL



Doç.Dr. Ahmet KÜRKLÜ



Yrd.Doç.Dr. Mustafa KARHAN (Danışman)



2004

ÖZET

SÜREKLİ SİSTEMDE KEÇİBOYNUZU EKSTRAKSİYONU ÜZERİNE ARAŞTIRMA

İrfan TURHAN

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Ocak 2005, 63 Sayfa

Bu çalışmada keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyon koşulları optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla ülkemizin Akdeniz kıyı şeridinde yetişen aşılı keçiboynuzu meyvelerinin çekirdeği çıkarıldıktan sonra elde edilen keçiboynuzu kırması materyal olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyonda hammadde miktarı ve çözücü debisi sabit tutulmuş; ancak çözücü sıcaklığı değişken olarak kullanılmıştır. İşletme ölçeğinde sürekli ekstraksiyon dışında laboratuvar ölçeğinde 20°, 50° ve 85°C de ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiş; ekstraksiyonda çözünür kuru madde artışı, fenolik bileşik difüzyonu ve 5-HMF (5-hidroksimetil-furfural) oluşumu sıcaklık ve süreye bağlı olarak saptanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir. Bunun yanında pH değeri, titrasyon asitliği, ham lif miktarı ve toplam azotlu madde miktarı analizleri yapılmıştır. Ayrıca ekstraksiyon işleminde kullanılan elektrik ve yakıt miktarına bağlı olarak harcanan enerji hesaplanmıştır. Analiz sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Keçiboynuzu, ekstraksiyon, difüzyon, fenolik madde, 5-HMF

JÜRİ

: Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Doç. Dr. Ahmet KÜRKLÜ

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARHAN (Danışman)

ABSTRACT

AN INVESTIGATION ON CONTINUE SYSTEM CAROB EXTRACTION

İrfan TURHAN

M. Sc. Thesis in Food Engineering

January 2005, 63 pages

In this study, optimization of extraction conditions of carob fruit was investigated. Cultivated carob fruits grown in mediterranean coast in Turkey were used as raw materials after removing the seeds. Amounts of raw material and solvent flow were stable but solvent temperatures were used as variable factors. In addition to continued extraction, laboratory scale extraction experiments were performed at 20°C, 50°C and 85°C soluble dry matter increase, diffusion of phenolic compounds and formation of 5-HMF (5-Hydroxymethyl-furfural) were defined and modelled mathematically depending on extraction temperatures and time. Furthermore, pH, titratable acidity, crude fiber and amount of total nitrogen were determined. In addition, energy consumptions were determined depending on electricity and fuel uses during the extraction processes. The data were then evaluated statistically.

KEYWORDS: Carob bean, extraction, diffusion, phenolic compounds, 5-HMF

COMMITTEE:

Prof. Dr. Muharrem CERTEL

Assoc. Prof. Dr. Ahmet KÜRKLÜ

Asst.Prof. Dr. Mustafa KARHAN (Adviser)

ÖNSÖZ

Tüm dünyada gelişen toplum bilincine paralel olarak insan beslenmesinde doğal ve mümkün olduğu kadar az işlem görmüş gıdaların tüketimine yönelik bir eğilim giderek artmaktadır. Özellikle batı toplumunda yapay gübre ve tarımsal ilaç kullanmaksızın yetiştirilen ekolojik gıdalara olan talebin arttığı bilinmektedir. Ülkemizde doğal olarak yetişen birçok ürün gibi keçiboynuzu da gübreleme ve ilaçlama yapılmadığı için bir ekolojik gıda olarak değerlendirilebilir. Ayrıca bu meyvenin son derece zengin mineral madde ve diyet lifi kompozisyonuna sahip olması da beslenme açısından zenginliğini ortaya koymaktadır.

Doğal haliyle preslenmesi mümkün olmayan keçiboynuzunun işlenmesinde en uygun yöntemin su ile ekstraksiyon olduğu düşünülmektedir. Keçiboynuzunun yarı mamul ve mamul gıda olarak değerlendirilmesi üzerine geniş araştırmalar yapılmamış olmasına rağmen ekstraksiyon koşulları ve elde edilen ekstraktın berraklaştırılması üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde zaman ve maliyet açısından en uygun ekstraksiyon koşulu belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca geniş bir literatür desteği ile diğer kullanım alanları hakkında da ayrıntılı bilgi verilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmanın ülkemiz tarım sektörüne ve endüstriyel şartlarda kullanıma katkısının olmasını dilerim.

Bana bu konuyu araştırma fırsatı veren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Mustafa KARHAN'a (Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi), çalışmayı materyal ve teknik imkanlarla destekleyen Yenigün AŞ. yetkililerine, çalışma sırasında tavsiyelerini esirgemeyen Prof.Dr. Muharrem CERTEL'e, bulguları yorumlamada yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. M. Ziya FIRAT ve Araş Gör. M.Kemal USLU'ya, ayrıca çalışırken yardımlarını esirgemeyen Nedim İETİK ve Mehmet Aksu'ya, araştırmayı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu yetkili ve çalışanlarına ve her zaman beni destekleyen eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	3
3. MATERYAL ve METOT	18
3.1. Materyal	18
3.2. Metot	19
3.2.1. Analiz metotları	19
3.2.1.1. Toplam kuru madde tayini	19
3.2.1.2. Çözünür kuru madde tayini	19
3.2.1.3. pH ve titrasyon asitliği tayini	19
3.2.1.4. Toplam azotlu madde miktarı	20
3.2.1.5. Selüloz içeriğinin belirlenmesi	21
3.2.1.6. Toplam fenolik madde tayini	21
3.2.1.7. 5-Hidroksimetilfurfural tayini	21
3.2.2. Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonu	22
3.2.2.1. Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi	22
3.2.2.2. Model sistemde keçiboynuzu ekstraktının elde edilmesi	24
3.2.3. Toplam kütle transfer katsayısının hesaplanması	25
3.2.4. Kinetik parametrelerin belirlenmesi	26
3.2.4.1. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi	26
3.2.4.2. Sıfırıncı derece reaksiyonlar için linear regresyon denklemlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi	26

3.2.4.3. Arrhenius eğrisinin oluşturulması, Aktivasyon enerjisinin ve Q_{10} değerinin hesaplanması.....	27
3.2.5. İstatistiksel analizler.....	28
3.2.6. Enerji hesaplamaları.....	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	29
4.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Bileşimi.....	29
4.2. Keçiboynuzu Meyvesinin Sürekli Sistemde Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	30
4.2.1. Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyon koşulları.....	30
4.2.2. Ekstraksiyon süresinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi.....	30
4.3. Keçiboynuzu Meyvesinde Çözünür Kuru Madde Ekstraksiyonu.....	31
4.3.1. Keçiboynuzu meyvesinin model sistemde ekstraksiyonu.....	31
4.3.2. Ekstraksiyon süresine bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki çözünür kuru madde değişimi.....	36
4.3.3. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonunda toplam kütle transfer katsayısının hesaplanması.....	40
4.3.4. Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonunda Aktivasyon enerjisi ve Q_{10} değerinin hesaplanması.....	43
4.3.5. Keçiboynuzu ekstraksiyonunda fenolik maddelerin ekstrakta geçişi.....	45
4.3.6. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonunda 5-HMF oluşumu.....	50
4.4. Sürekli Sistemde Ekstraksiyonda Ekstraktın Elde Edilebilmesi İçin Kullanılan Enerji.....	51
4.4.1. Elektrik sarfiyatı.....	51
4.4.2. Teorik enerji miktarı.....	51
4.4.3. Çözünür kuru madde ekstraksiyonu için harcanan elektrik ve katı yakıt miktarı.....	51
5. SONUÇ.....	53
6. KAYNAKLAR.....	55
7. EKLER.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

- C_p : Özgül ısı (kcal/kg^oK)
 ΔT : Sıcaklık farkı (°C)
 E_a : Aktivasyon enerjisi
 Q_{10} : Her 10°C sıcaklık artışı ile reaksiyon hızındaki artış
 Q : Harcanan enerji (kcal)
 m : Kütle (kg)
 k : Reaksiyon hız sabiti
 μm : mikrometre
 μl : mikrolitre
 ml : mililitre
 R : İdeal gaz sabiti
 kW : kilowatt
 cal : kalori
 cm : santimetre
 mm : milimetre
 mg : miligram
 s : saniye
 dk : dakika
 $^{\circ}Bx$: Briks (% Çözünür kuru madde)

Kısaltmalar

5-HMF	: 5-Hidroksimetil-furfural
ÇKM	: Çözünür Kuru Madde
TFM	: Toplam Fenolik Madde
SSA (%)	: Susuz Sitrik Asit (%)
KTK	: Kütle Transfer Katsayısı
AA	: Amino asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
S.D.	: Serbestlik derecesi
K.O.	: Kareler ortalaması
S	: Sıcaklık
Z	: Zaman
F	: F değeri
SAS	: Statistical Analysis Software
d/d	: devir/dakika
X	: Ortalama değer
SE	: Standart hata

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Keçiboynuzu meyvesinin Dünyadaki yetişme alanları.....	2
Şekil 2.1.	Keçiboynuzu çekirdeği gamının kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.2.	Keçiboynuzundaki fenolik bileşiklerin organik yapıları.....	15
Şekil 3.1.	Sürekli ekstraktörün üstten, yandan ve arkadan görünüşü.....	23
Şekil 4.1.	Keçiboynuzunun Endüstriyel Şartlarda 85°C'de Ekstraksiyondaki ÇKM değişimi.....	35
Şekil 4.2.	Farklı sıcaklık derecelerinde zamana bağlı çözünür kuru madde artışı.....	38
Şekil 4.3.	Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinin Arrhenius yerleşimi.....	43
Şekil 4.4.	Farklı sıcaklık derecelerinde zamana bağlı fenolik madde geçişi.....	47
Şekil 4.5.	Endüstriyel Şartlarda 85°C'deki Ekstraksiyondaki IFM miktarı değişimi	49

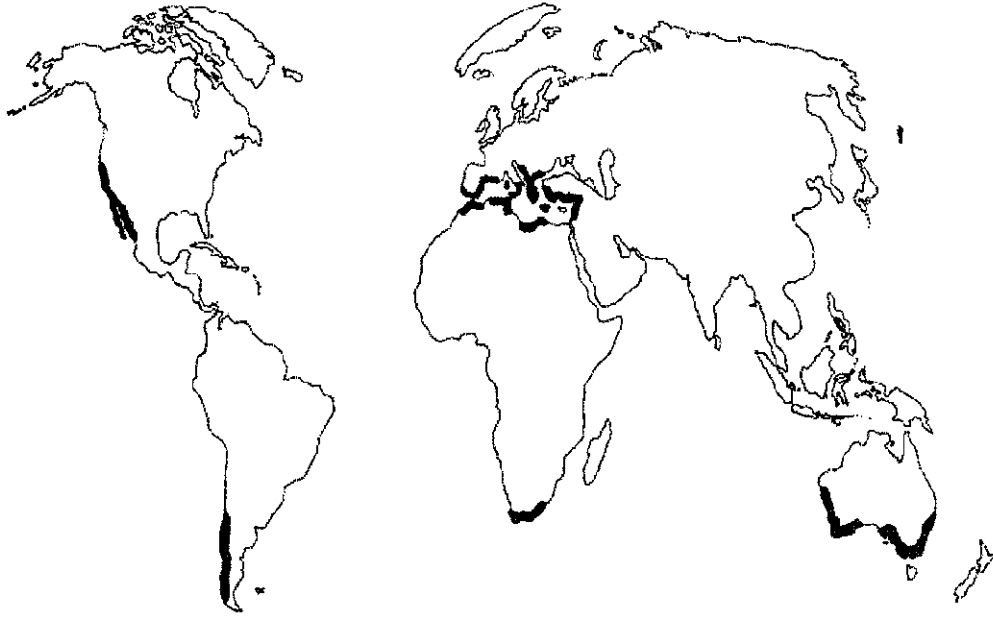
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Keçiboynuzunun farklı dillerdeki isimleri.....	3
Çizelge 2.2.	Keçiboynuzu meyvesinin bileşimi.....	5
Çizelge 2.3.	Keçiboynuzu Meyvesi ve Yağsız Çekirdek Ununda Amino Asit Dağılımı.....	6
Çizelge 2.4.	Keçiboynuzu çekirdeği yağında % yağ asidi bileşimi.....	7
Çizelge 2.5.	Keçiboynuzu meyvesinde fenolik antioksidanların dağılımı.....	8
Çizelge 2.6.	Keçiboynuzu pekmesinin bazı bileşim öğeleri.....	10
Çizelge 2.7.	Kavrulmuş ve kavrulmamış keçiboynuzu meyvesinin bileşimi.....	12
Çizelge 2.8.	Keçiboynuzunun fonksiyonel özellikleri.....	16
Çizelge 2.9.	Keçiboynuzunun endüstriyel olarak kullanım alanları.....	17
Çizelge 4.1.	Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Bileşimi.....	29
Çizelge 4.2.	Keçiboynuzu meyvesinin model sistemde ekstraksiyonunda kütle denklilikleri.....	31
Çizelge 4.3.	Keçiboynuzu meyvesinin endüstriyel şartlarda sürekli sistemde ekstraksiyonunda verim değerleri.....	33
Çizelge 4.4.	Endüstriyel şartlarda 85°C'de ekstraksiyon.....	34
Çizelge 4.5.	Farklı sıcaklık derecelerinde süreye bağlı olarak çözünür kuru madde artışı.....	36
Çizelge 4.6.	Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakte geçen çözünür kuru madde değerlerinin varyans analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.7.	Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakte geçen çözünür kuru madde değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	37
Çizelge 4.8.	Toplam çözünür kuru madde değişimi.....	40
Çizelge 4.9.	85°C'de Sürekli ve Model Sistemdeki Ekstraksiyona Ait k değerleri	42
Çizelge 4.10	Farklı sıcaklıklarda fenolik maddelerin ekstrakta geçen miktarları....	45

Çizelge 4.11.	Keçiboynuzunun sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen TFM değerlerinin varyans analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.12.	Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen TFM değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	46
Çizelge 4.13.	Endüstriyel koşullarda 85°C'de ekstraksiyondaki TFM miktarı değişimi.....	48

1. GİRİŞ

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua L.*) Leguminosae familyasının Ceasalpinaceae alt familyasına dahil çok yıllık bir bitkidir ve Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde yetişmektedir (Seçmen 1974, Seçmen 1975). Bu bitkinin anavatanı sınırları içinde Anadolu ve Kıbrıs'ın da bulunduğu ve özellikle Akdeniz kıyı şeridinin doğu ve güney bölgelerindeki yarı kurak alanlarda geniş yetiştirme alanı bulunduğu bildirilmektedir (Maza vd 1989). Bununla beraber keçiboynuzu antik zamanlardan beri Akdeniz havzasındaki çoğu ülkelerde görülmüştür. Keçiboynuzundan gıda olarak ilk eski Yunanlar faydalanmış ancak Yunanistan ve İtalya'ya Araplar tarafından doğal alanı olan Orta Doğu'dan getirilmiştir. Buradan da İspanya ve Portekize ve hatta Kuzey Afrika kıyılarına yayılmıştır. Son zamanlarda da Akdeniz iklimine benzer bir iklime sahip olan ABD'de Kalifornia ve Arizona, Meksika, Şili, Arjantin ve Akdeniz göçmenleri tarafından Avustralya'nın benzer iklime sahip bölgelerine, yine İngilizler tarafından Kuzey Afrika ve Hindistan'a yayılmıştır. Ülkemizde ise Urla'dan (İzmir) Samandağ'a (Hatay) kadar olan 1750 km'lik sahil şeridinde doğal olarak yetişmektedir. Keçiboynuzunun yetiştiği alan genellikle kıyıda 1-2 km iç kısımlara kadar olan sahil şerididir. Bunun yanında Kozan'da (Çukurova) kıyıda 90 km ve Mersin dolayında 25 km kadar iç kısımlarda da yetiştirme alanı bulunduğu bilinmektedir (Vardar vd 1980). Keçiboynuzu ağacı Akdeniz bitki örtüsünün önemli türlerinden biridir ve Akdeniz bölgesinde kireç ve kalsiyumun hakim olduğu verim değeri düşük topraklarda yetiştirilmesi çevre ve ekonomi açısından önemlidir. Dünyada keçiboynuzunun yetiştiği alanların dağılımı Şekil 1.1.'de görülmektedir.



Şekil 1.1. Keçiboynuzu meyvesinin Dünyadaki yetişme alanları

Aşılı keçiboynuzu ağaçları birçok üretici ülkede arpa, badem, üzüm ve zeytinle birlikte aynı iklimde yetişmektedir. Şeker içeriği yüksek keçiboynuzu meyvesi çiftlik hayvanları için uygun bir yem maddesi olup ayrıca çerez olarak da değerlendirilmektedir. Son zamanlarda tohumları endüstriyel olarak gıda katkı maddesi başta olmak üzere pek çok amaç için keçiboynuzu zankı (Locust bean gum) üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Çekirdeği çıkarılmış keçiboynuzu meyvesi ise farklı tekniklerle işlenerek keçiboynuzu tozu ve pekmez gibi ürünlere işlenerek değerlendirilmektedir. Keçiboynuzu meyvesinin tozu kakao alternatifi olarak pek çok gıda maddesine belli oranlarda katılmakta ve ayrıca içecek olarak da değerlendirilmektedir.

Keçiboynuzu ağaçları peyzaj amacıyla ve hatta rüzgar kesme ve ormanlaştırma için uygun bir bitki olarak bilinmektedir. Hayvanlar yapraklarından beslenirler ve ağaçları yakacak olarak kullanmak için elverişlidir. Çok eskiden kuyumcular uniform yapıları olan tohumlarını 200 mg birim ağırlık olarak 1 carat yerine kullanmışlardır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri, Değerlendirme Yöntemleri ve Endüstriyel Olarak Önemi

Keçiboynuzu ağacının isimlerin olan boynuz Yunancada kerast kelimesinden türemiştir. Ayrıca siliqua da Latince de tohumu biçimli ve çok sıkı anlamını taşımaktadır. Keçiboynuzunun çeşitli dillerdeki isimleri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Keçiboynuzunun farklı dillerdeki isimleri

<u>İSİM</u>	<u>ORJİN ÜLKE</u>
Harnup	Türkçe
Algarroba ve Garrofera	İspanyolca
Carruba	İtalyanca
Caroubier	Fransızca
Karubenbaum	Almanca
Alfarrobeira	Portekizce
Charaoupi	Yunanca
Kharov	İbranice
Garrofer veya Garrover	Katalanca
Carob	İngilizce

Keçiboynuzu İtalya'nın farklı bölgelerinde ascenedda, soscella (Basilicata); carrua, carubbi (Sicilya); carruba, sciwcella (Campania); carrubio, carrubo, comola, corue, pselocherato, pselocherea (Puglia); suscella (Campania ve Puglia); ve garrubaro, garrubo (Calabria) gibi isimler almıştır (Hammer vd 1992). Asya' da chiao-tou-shu (China), gelenggong (Malaysia) ve chum het tai (Thailand) gibi bazı isimlerle tanımlanmıştır. Ayrıca Almanya'da St. John'un ekmeği anlamına gelen Johannisbrotbaum olarak isimlendirilmektedir.

Keçiboynuzu Leguminosae familyasında Ceratonia genusuna aittir. Tropikal ve subtropikal bölgelerin önemli bitkilerinden olan legumeler 650 genus ve 18000 türü ile

çiçeklenmiş bitkilerin büyük ailelerinden birisidir (Polhill vd 1981), ekoloji ve morfolojide geniş bir alana sahiptir. Keçiboynuzu ağacı Ceaselpinioideae alt familyasının Cassieae soyundandır; ayrıca birkaç yazar Cassieae soyundan olduğu konusunda şüpheli olduğunu bildirmiştir (Tucker 1992a, 1992b). Çünkü Cassieae kompleksinin bazı üyelerinin kromozom sayısı $2n=48$ iken (Pollhill vd 1981), Ceratonia için $2n=24$ olarak saptanmıştır. Buna rağmen Ceratonia genusu, legume genusunun çok geniş üyelerinden biri olarak kabul edilmiştir (Tucker 1992a). Taksonomik olarak ise ceratonia genusu aynı familyaya ait olduğu bütün diğer genuslardan tamamen ayrılmıştır (Zahory 1973). Hilcoat vd ve Tucker'e (1992a) göre keçiboynuzu, Leguminosae familyasından şu anda çok daha değişik ve geniş yönleriyle ele alınmaktadır.

Dünya'da keçiboynuzu yetiştiriciliği yapılan toplam üretim alanı 200.000 ha civarında olmakla beraber, Avrupa'daki Akdeniz kıyı şeridinde bulunan ülkelerin toplam üretim alanı 148.000 ha dolayındadır. Türkiye' de ise 13.000 ha üretim alanı bulunmaktadır (Battle 1997). Dünya üretiminin ise toplam 310.000 ton/yıl civarında olduğu tahmin edilmektedir. İspanya keçiboynuzu üretimi ve işlenmesi konusunda 135.000 ton/yıl kapasite ile öndedir ve bunu İtalya, Portekiz, Fas, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye, Cezayir ve diğer bazı ülkeler takip etmektedir. Keçiboynuzu araştırma-geliştirme ve kültüre alma yönüyle ihmal edilmiş bir üründür.

Keçiboynuzu ağacı 10 m uzunluğunda geniş enli, koyu renkli ve dayanıklı dalları olan bir bitkidir. Yaprakları sapının her iki tarafında ve 10-20 cm uzunluğunda olup 3-7 cm arasında karşılıklı çiftler olarak ortalama 4-10 adet yaprakçıga sahiptir (Battle ve Tous 1997). Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri incelendiğinde uzun bir bakla şeklinde olan meyvenin eninin 16-31 mm, boyunun 80-190 mm, kalınlığının 7-16 mm arasında değiştiği; meyve ağırlığının 13.5-26.4 g, çekirdek ağırlığının 0.85-2.15 g, çekirdek sayısının 61-112 adet/10 meyve ve çekirdek oranının %8-18 olduğu görülmüştür (Karkacier 1994).

Keçiboynuzu meyvesi tüketim olgunluğuna ulaştığında %91-92 toplam kuru madde ve %62-67 toplam çözüner kuru madde içermekte olup, çözüner kuru maddenin önemli bir bölümünü sakaroz (%34-42), fruktoz (%10-12) ve glukoz (%7-10) oluşturmaktadır (Karkacier ve Artık 1995). Ham selüloz ve toplam mineral madde miktarı sırasıyla % 4.6-6.2 ve % 2.23-2.42 arasında değişmekte ve mineral madde içinde potasyum en yüksek düzeyde bulunmaktadır (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Keçiboynuzu meyvesinin bileşimi (Ekşi ve Artık 1986, Karkacier ve Artık 1995)

Bileşim Öğesi	%
Toplam Kuru Madde	91-92
Toplam şeker	62-67
İndirgen şeker	13-18
Sakaroz	34-42
Fruktoz	10-12
Glukoz	7-10
Protein	4-6
Ham Selüloz	4.6-6.2
Ham Yağ	0.2-0.4
Pektik Madde	0.03-0.05
Toplam Kül	2-3
Toplam Asit (%SSA)	0.5-0.65

Ayrıca keçiyoynuzu meyvesinin aminoasit dağılımında en fazla Glutamik asit (12.14-12.38 g/100g), Alanin (11.15-11.39 g/100g) ve Aspartik asit (10.76-10.96 g/100g) bulunmaktadır (Artık ve Erbaş 1988). Keçiyoynuzu meyvesinin amino asit dağılımı (Artık ve Erbaş 1988) ve yağsız çekirdek ununun aminoasit dağılımı (Maza vd 1989) Çizelge 2.3.' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Keçiyoynuzu Meyvesi ve Yağsız Çekirdek Ununda Amino Asit Dağılımı (Maza vd 1989)

Amino Asit	Meyve g AA/100g	Yağsız Çekirdek Unu g AA/ 100g
Aspartik Asit	10,76-10,96	4,7
Treonin	4,28-5,99	0,9
Serin	5,48-6,48	0,6
Glutamik Asit	12,14-12,38	17,4
Prolin	8,77-10,0	2,6
Glisin	6,70-6,88	4,1
Alanin	11,15-11,39	3,6
Sistein	0,59-0,78	-
Valin	6,89-7,02	3,2
Metionin	1,24-1,33	1,2
İzolösin	4,27-4,84	2,7
Lösin	6,70-7,84	4,9
Tirozin	2,11-2,48	5,1
Fenilalanin	3,12-3,28	3,0
Lisin	4,37-4,63	3,1
Histidin	2,37-2,88	-
Arginin	4,61-7,70	-

Diğer meyvelerde olduğu gibi keçiboynuzu meyvesinde de ham yağ oranı (% 0.2-0.4) oldukça düşüktür (Ekşi ve Artık 1986). Keçiboynuzu çekirdeği yağının yağ asidi kompozisyonu Maza vd (1989) tarafından saptanmıştır (Çizelge 2.4.).

Çizelge 2.4. Keçiboynuzu çekirdeği yağında % yağ asidi bileşimi (Maza vd 1989)

Yağ Asidi	% Bileşim
Miristik asit	0.1
Palmitik asit	14.2
Stearik asit	3.0
Oleik asit	38.5
Linoleik asit	43.6
Linolenik asit	0.3

Bunun yanında Owen vd (2003) ve Kumazawa vd (2002) tarafından yapılan bir çalışmada keçiboynuzu meyvesinde insan vücudunda antioksidan özellik gösteren fenolik bileşiklerin olduğu bildirilmiştir. Ayrıca keçiboynuzu meyvesinde 24 adet fenolik bileşik tespit edilmiştir ve bu bileşiklerin miktarının kuru maddede 3.14 g/kg olduğu hesaplanmıştır (Owen vd 2003). Bu bileşikler içinde en fazla Gallik asit bulunmaktadır (Çizelge 2.5.).

Çizelge 2.5. Keçiboynuzu meyvesinde fenolik antioksidanların dağılımı (Owen vd 2003).

	Fenolik Antioksidan	Miktar	% TFM
1	Cinnamic acid	49,3	1,25
2	p-Coumaric acid	11,3	0,29
3	Ferulic acid	16,3	0,41
4	Syringic acid	2,4	0,06
5	Gallic acid	1647,5	41,76
6	Methyl gallate	40,6	1,03
7	Apigenin	12,8	0,32
8	Chrysoeriol	29,9	0,76
9	Tricetin 3',5' dimethyl eter	3,1	0,08
10	Luteolin	37,8	0,96
11	Quercetin	12,1	0,31
12	Isorhamnetin	20,1	0,51
13	Myricetin	14,4	0,37
14	Kaempferol	1,4	0,04
15	Kaempferol rhamnoside	19,1	0,48
16	Quercetin rhamnoside	403,4	10,23
17	Quercetin arabinoside	27,8	0,70
18	Myricetin rhamnoside	366,1	9,28
19	Myricetin glucoside	62,2	1,58
20	Naringenin	18,9	0,48
21	Genistein	0,5	0,01
22	1,6-Di-o-galloyl- β -D-glucose	157,4	3,99
23	1,2,6 Tri-o-galloyl- β -D-glucose	418,9	10,62
24	1,2,3,6 Tetra-o-galloyl- β -D-glucose	571,4	14,49
	TOPLAM	3944,7	100,00

Tüm dünyada gelişen toplum bilincine paralel olarak insan beslenmesinde doğal ve mümkün olduğu kadar az işlem görmüş gıdaların tüketimine yönelik bir eğilim giderek artmaktadır. Özellikle batı toplumunda yapay gübre ve tarımsal ilaç kullanmaksızın yetiştirilen ekolojik gıdalara olan talebin arttığı bilinmektedir. Ülkemizde doğal olarak yetişen birçok ürün gibi keçiboynuzu da gübreleme ve ilaçlama yapılmadığı için bir ekolojik gıda olarak değerlendirilebilir. Ayrıca bu meyvenin son derece zengin mineral madde ve diyet lifi kompozisyonuna sahip olması da beslenme açısından zenginliğini ortaya koymaktadır (Karkacier ve Artık 1995).

Doğal haliyle preslenmesi mümkün olmayan keçiboynuzunun işlenmesinde en uygun yöntemin su ile ekstraksiyon olduğu düşünülmektedir. Keçiboynuzunun yarı mamul ve mamul gıda olarak değerlendirilmesi üzerine geniş araştırmalar yapılmamış olmasına rağmen ekstraksiyon koşulları ve elde edilen ekstraktın berraklaştırılması üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır (Roserio vd 1991, Karkacier ve Artık 1995, Karkacier vd 1995). Ancak bu çalışmalarda sadece laboratuvar ölçeğinde kesikli ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ters akım prensibi ile sürekli ekstraksiyonda verim denemeleri yapılan bir çalışmada ise (Yazıcıoğlu vd 1983) ekstraksiyon sırasında difüzyon katsayısı ve değişik proses koşullarındaki kimyasal değişimin kinetiğiyle ilgili herhangi bir bulgu elde edilmemiştir.

Ülkemizde uzun yıllardan beri keçiboynuzu meyvesinden geleneksel metodlarla pekmez üretilmektedir. Ancak ekstraksiyon "sıcaklığı ve süresi" gibi ürün kalitesini doğrudan ilgilendiren faktörler göz önüne alınmamaktadır. Şekerli ürünlerin özellikle yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucunda 5-HMF (5-Hidroksimetilfurfural) oluşumu artmakta ve elde edilen ürün kalitesini yitirmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyon sonucu keçiboynuzunda doğal olarak bulunan fenolik maddelerin geçişi kolaylaşmaktadır (Roserio vd 1991). Bilindiği gibi berrak tip ürünlerde sonradan bulanmaya neden olan fenolik bileşiklerin bir kısmı oksidasyon sonucunda esmer pigmentlere dönüşerek lezzet üzerine olumsuz etkide buldukları gibi ürün rengini de etkilemektedir.

Ekşi ve Artık (1986) tarafından ikisi laboratuvar ölçüğünde hazırlanan ve diğeri ticari olarak satılan üç ayrı keçiyoynuzu pekmezinin kimyasal bileşimi belirlenmiştir (Çizelge 2.6.).

Çizelge 2.6. Keçiyoynuzu pekmezinin bazı bileşim öğeleri (Ekşi ve Artık 1986)

Bileşim Öğesi (%)	Ticari pekmez	Deneme Pekmez ¹	Deneme Pekmez ²
Çözünür kuru madde	79.4	76.1	68.5
Toplam şeker	70.1	70.2	62.3
İndirgen şeker	23.4	19.6	15.7
Sakaroz	46.7	50.6	45.6
Toplam asit (SSA)	1.21	0.51	0.38
pH	5.3	5.4	5.7
Protein (N*6.25)	2.3	1.9	1.9
Toplam kül	1.57	1.98	1.91

1 Çekirdekli meyvenin maserasyon ekstraktından elde edilmiştir.

2 Çekirdeksiz meyvenin maserasyon ekstraktından elde edilmiştir.

Pekmeze işlemeden önceki maserasyon sırasında meyvedeki besin öğelerinin, özellikle mineral maddelerin tam olarak ekstrakte edilemediği bildirilmiştir (Ekşi ve Artık 1986). Bununla birlikte koyulaştırma sırasındaki bağıl değer artışı nedeniyle pekmezin meyveye göre daha iyi bir enerji ve mineral madde kaynağı olduğu görülmektedir. Ekstrakt elde etmek üzere uygulanan maserasyonda meyvenin çekirdekli veya çekirdeksiz oluşu pekmezin bileşimini etkilememektedir. Keçiyoynuzu pekmezinde yapılan bir çalışmada (Şimşek 2000) da yukarıdaki çalışmaya benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Keçiyoynuzu meyvesinden ekstraksiyon işlemi ile pekmez üretiminde, ürün kalitesini doğrudan etkileyen faktörlerin başında ekstraksiyon sıcaklığı gelmektedir. Ekstraksiyonda yüksek sıcaklığın kullanımı polifenollerin çözünmesinde yardımcı ve mikrobiyal gelişmeyi engelleyici bir etkiye sahiptir (Roserio vd 1991, Mantell vd 2002,

Palma ve Barrosa 2002). Ayrıca yüksek miktarda çözünür kuru madde elde etmenin sisteme eklenen çözücü miktarına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Geri alınması ekonomik olması koşuluyla, çözücü miktarını artırmak çözücüye geçen çözünür kuru madde miktarını da artıracaktır (Rosario vd 1991, Gonzales vd 2000).

Ekstraksiyonu doğrudan etkileyen faktörlerden biri de partikül boyutunun küçültülmesidir. Ekstrakte edilecek hammaddenin partikül boyutunun küçültülmesi ekstraksiyon süresini kısaltmaktadır. Küçük partiküller, sıvıyla temas eden katı yüzey alanının artmasını ve çözünebilen bileşenin, katı içinde kısa mesafede yüzeye ulaşmasını sağlamaktadır. Partikül boyutlarının fazla küçültülmesi, sıvının partiküller etrafındaki dolaşımını güçleştirmektedir. Tam olarak gerekli olan öğütme derecesi, materyale ve işlendiği koşullara bağlıdır (Gürses 1986, Bonilla vd 1999, Palma vd 2001).

Ekstraksiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de hammadde/çözücü oranıdır. Çözününün varlığı hammadde dokusunun geçirgenliğini artırmakta ve moleküler difüzyon ile daha iyi bir kütle transferi sağlanmaktadır (Pekic vd 1997). Ayrıca ekstraksiyon işlemi ve elde edilen ekstraktın kalitesi; çözücü tipi, karıştırma etkinliği, temas kademe sayısı, devir sayısı ve basınç gibi faktörlerden de doğrudan etkilenmektedir.

Keçiboynuzu kakaonun alternatifi olarak kullanılmak istenildiğinde meyvenin etli kısmı kavru olarak aroma kazandırıldıktan sonra öğütülmektedir. Elde edilen toz şeklindeki keçiboynuzu unu kakao gibi şekerleme ve pasta üretiminde kullanılabilir. Ayrıca bu ürünün çikolata endüstrisinde kullanımının kafein ve theobromin içermemesi gibi avantajlarının olduğu da vurgulanmaktadır (Whiteside 1981, Craig ve Nguyen 1984, Yousif ve Alghzawi 2000). Keçiboynuzu unu %46 şeker, % 7 Protein ve az miktarlarda da mineral madde içermektedir (Whiteside 1981). Ayrıca bu ürünün unlu mamuller dışında bazı içeceklerde ve dondurma üretiminde de kullanılabilirliği bildirilmektedir (NAS 1979). Öğütülmüş keçiboynuzunun kavrulma işleminden (160°C) sonra ve kavrulmadan önceki bileşimi Çizelge 2.7.' de görülmektedir (Yurdagel 1985).

Çizelge 2.7. Kavrulmuş ve kavrulmamış keçiboynuzu meyvesinin bileşimi (Yurdagel 1985).

Bileşim Ögesi	Kavrulmuş (200 mesh altı)	Kavrulmamış
Su	-	16.5
Kül	2.7	2.2
Selüloz	1.3	5.5
Protein	5.8	6.8
Yağ	0.2	0.4
Toplam Şeker	62.0	45.0

Meyvenin yüksek sıcaklıkta kavrulduktan sonra öğütülmesi selüloz miktarını önemli ölçüde düşürmektedir. Bu durum keçiboynuzu meyvesinin kakao benzeri bir madde gibi pasta ve pastacılık ürünlerinde kullanılabileceğini göstermektedir (Yurdagel 1985).

Keçiboynuzu gıda endüstrisinde doğrudan veya katkı maddesi olarak insan beslenmesinde kullanılmakla birlikte diğer endüstri kollarında da değerlendirilmektedir. Özellikle fiyatının yüksek olmaması ve yüksek miktarda şeker içermesi nedeniyle Akdeniz ülkelerinde pekmez ve alkollü içki üretiminde kullanılmakta (Merwin 1981) ve kalan posa da hayvan yemi rasyonlarına katılmaktadır (Louca ve Papas 1973, Yurdagel ve Teke 1985, Sahle vd 1992). Bilindiği gibi keçiboynuzu önemli düzeyde selüloz, mineral madde ve ham protein içermektedir (Karkacier ve Artık 1995).

Biyoteknoloji alanında, substrat üretiminde de keçiboynuzundan yararlanılmaktadır. Tek hücre organizmaları keçiboynuzu pulpunu kullanarak yüksek proteinli gıdaların oluşturulmasında kullanılabilmektedir. Ayrıca *Aspergillus niger* ve *Fusarium moniliforme* gibi kültür mikroorganizmaları için yüksek protein içeriği ile mükemmel bir substrat olmaktadır (Imrie 1973, Sekeri-Pataryas vd 1973).

Keçiboynuzunun yaklaşık %10'unu oluşturan çekirdeği (Yazıcıoğlu vd 1983) "locust bean gum" adı verilen bir katkı maddesi üretiminde kullanılmaktadır. Bu gamın

Çizelge 2.7. Kavrulmuş ve kavrulmamış keçiboynuzu meyvesinin bileşimi (Yurdagel 1985)

Bileşim Ögesi	Kavrulmuş (200 mesh altı)	Kavrulmamış
Su	-	16.5
Kül	2.7	2.2
Selüloz	1.3	5.5
Protein	5.8	6.8
Yağ	0.2	0.4
Toplam Şeker	62.0	45.0

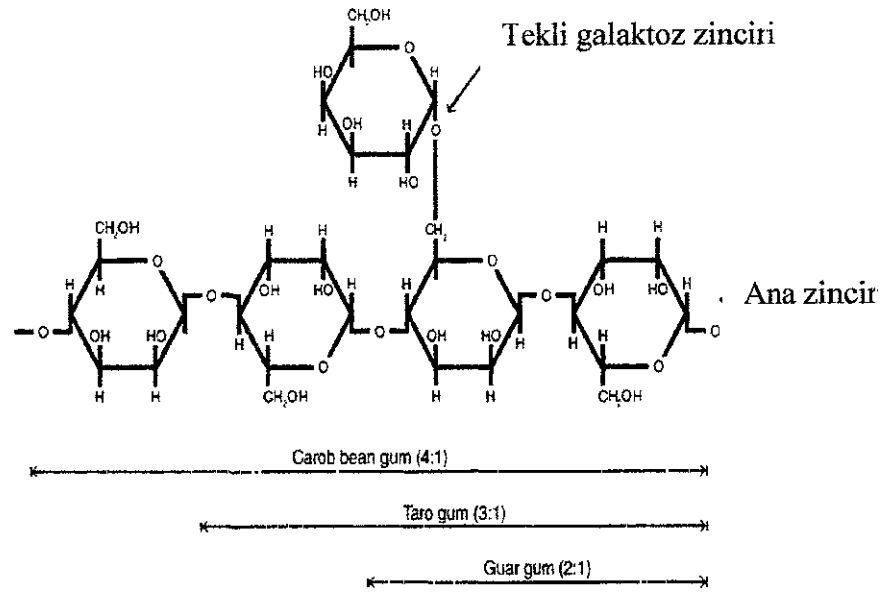
Meyvenin yüksek sıcaklıkta kavrulduktan sonra öğütülmesi selüloz miktarını önemli ölçüde düşürmektedir. Bu durum keçiboynuzu meyvesinin kakao benzeri bir madde gibi pasta ve pastacılık ürünlerinde kullanılabileceğini göstermektedir (Yurdagel 1985).

Keçiboynuzu gıda endüstrisinde doğrudan veya katkı maddesi olarak insan beslenmesinde kullanılmakla birlikte diğer endüstri kollarında da değerlendirilmektedir. Özellikle fiyatının yüksek olmaması ve yüksek miktarda şeker içermesi nedeniyle Akdeniz ülkelerinde pekmez ve alkollü içki üretiminde kullanılmakta (Merwin 1981) ve kalan posa da hayvan yemi rasyonlarına katılmaktadır (Louca ve Papas 1973, Yurdagel ve Teke 1985, Sahle vd 1992). Bilindiği gibi keçiboynuzu önemli düzeyde selüloz, mineral madde ve ham protein içermektedir (Karkacier ve Artık 1995).

Biyoteknoloji alanında, substrat üretiminde de keçiboynuzundan yararlanılmaktadır. Tek hücre organizmaları keçiboynuzu pulunu kullanarak yüksek proteinli gıdaların oluşturulmasında kullanılabilmektedir. Ayrıca *Aspergillus niger* ve *Fusarium moniliforme* gibi kültür mikroorganizmaları için yüksek protein içeriği ile mükemmel bir substrat olmaktadır (Imrie 1973, Sekeri-Pataryas vd 1973).

Keçiboynuzunun yaklaşık %10'unu oluşturan çekirdeği (Yazıcıoğlu vd 1983) "locust bean gum" adı verilen bir katkı maddesi üretiminde kullanılmaktadır. Bu gaminin

yapısında %80-85 oranında galaktomannan içeren bir heteropolisakkarit bulunmaktadır. Yaklaşık 100 kg çekirdekte 20 kg gam elde edilmektedir (Jones 1953). Bu doğal polisakkaritin en önemli özelliği yüksek vizkoziteli jel oluşturması ve bunun yanında geniş bir sıcaklık ve pH aralığında stabil kalmasıdır. Yüksek su bağlama kapasitesi ile viskoz bir yapı oluşturabilmesi yanında diğer polisakkaritlerle interaksiyonunun kuvvetli olması ile sinerjistik bir etki oluşturması da önemli bir avantaj olarak görülmektedir (Battle ve Trous 1997). Gıda endüstrisinde ekmek, makarna, kek, pasta, dondurma, peynir, çikolata, marmelat ve meyve jölesi yapımında kıvam artırıcı olarak kullanılan bu gam, ayrıca tragasol türevi şeklinde ilaç endüstrisinde, kağıt endüstrisinde, matbaacılıkta, tekstil endüstrisinde, kozmetikte, mobilyacılıkta, kibrit üretiminde, dericilikte, petrol ve petro kimya endüstrisinde, deterjan ve plastik endüstrisinde de kullanılmaktadır (Yurdagel ve Teke 1985, Avallone vd 2002). Bu gamın moleküler yapısı ve benzer yapıdaki gum maddelerinin yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Keçiboynuzu çekirdeği gamının kimyasal yapısı

Locust bean gum endüstrisinin bir yan ürünü olarak keçiboynuzunun tohum zarflarında doğal olarak bulunan antioksidanlar da son zamanlarda gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Batista vd 1996). Keçiboynuzu meyvesinde yapılan bir çalışmada Owen vd (2003) antioksidan özellik gösteren 24 adet fenolik bileşik belirlenmiştir. Bu bileşiklerin organik yapıları Şekil 2.2.'de verilmiştir.

Şekil 2.2.'de numaralandırılmış olarak görülen, keçiboynuzundan izole edilen 24 adet bileşiğin isimleri aşağıda verilmiştir.

Fenolikler;

I: cinnamic acid, II: p-coumaric acid, III: ferulic acid, IV:syringic acid, V: gallic acid, VI: methyl gallate

Flavonlar;

VII: apigenin, VIII: chrysoeriol, IX: tricetin 3',5'-dimethyl ether X: luteolin

Flavanoller;

XI:quercetin, XII: isorhamnetin, XIII: myricetin, XIV: kaempferol

Flavanol glikozitler;

XV: kaempferol-3-0-a-L-rhamnoside, XVI: quercetin-3-0-a-L-rhamnoside, XVII: quercetin arabinoside, XVIII: myricetin-3-0-a-L-rhamnoside, XIX: myricetin glucoside

Flavanonlar;

XX: naringenin isoflavon: XXI: genistein,

Gallotaninler;

XXII: 1,6,di-0-galloyl-b-D-glucose, XXIII: 1,2,6-tri-0-galloyl-b-D-glucose, XXIV: 1,2,3,6-tetra-0-galloyl-b-D-glucose

Ayrıca bu gam maddesinin yukarıda bahsedilen fonksiyonel özellikleri endüstri dalları ile beraber Çizelge 2.8.' de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Keçiboynuzunun fonksiyonel özellikleri

Fonksiyonel Özellik	Endüstriyel Örnek	Kullanım Oranı %
Adezyon	Şekerlemeler ve içecekler	0,2-0,5
Bağlayıcı Ajan	Hayvansal gıdalarda	0,2-0,5
Vücut ajanı	Diyetik içeceklerde	0,2-1,0
Kristalizasyonu Önleyici	Dondurma, dondurulmuş gıdalar ve ekmek	0,1-0,5
Bulanıklık Ajanı	Meyve içecekleri ve içeceklerde	<0,1
Diyet Lif	Tahıllarda ve ekmekte	0,2-0,5
Köpük Stabilizatörü	Dondurmalarda	0,1-0,5
Jelleştirici Ajan	Pudinglerde, tatlılarda ve şekerlemelerde	0,2-1,0
Şekillendirici	Droplarda ve şekerlemelerde	0,5-2,0
Koruyucu Kolloid	Tatlandırıcı emülsiyonlarda	0,2-0,5
Sterilize edici ajan	Mayonez ve dondurmalarda	0,1-0,5
Suspense edici ajan	Çikolatalı süt	<0,1
Şişirici ajan	Et ve et ürünlerinde	0,2-0,5
Sinerjistik Ajan	Light peynirlerde ve dondurulmuş gıdalarda	0,2-0,5
Koyulaştırıcı ajan	Reçellerde, soslarda ve bebek gıdalarında	0,2-0,5

Keçiboynuzunun söz konusu endüstriler dışında bulunduğu bölgeye özgü değişik kullanım alanları da bulunmaktadır. Keçiboynuzu ağaçlarının kerestelerinin mangal kömürü yapımında kullanıldığı bildirilmiştir (Hilcoat vd 1980). Bunun yanında keçiboynuzu ağaçlarından Amerika'nın bazı eyaletlerinde süs eşyası yapımında da yararlanılmaktadır. Keçiboynuzundan elde edilen bazı ürünler endüstriyel kullanım alanlarına göre Çizelge 2.9.'de gösterilmiştir

Çizelge 2.9. Keçiboynuzunun endüstriyel olarak kullanım alanları (Droste 1993, Battle 1997).

Kullanıldığı Endüstri	Uygulama Alanları
Eczacılık	Briyantın, çeşitli ilaçlar, diş macunu
Kozmetik	Emülsiyonlar ve köpükler, traş köpüğü
Kimya	Tutkal, boya, parlaticı, kumaş boyası, kibrit ve pestisit
İnşaat	Beton sağlamlaştırmak amacıyla katılaştırma, Duvar kuvvetlendirilmesinde, nem çekici madde
Kağıt	Koyulaştırıcı, parlaticı
Gıda ve Yem	Pekmez, Kıvam artırıcı olarak (Locust bean gum), Şekerli ürünler, Unlu mamuller ve Hayvan yemi olarak
Tekstil	Deri ürünlerinin tabaklanması ve parlatılması

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyon koşullarını belirlemek üzere Antalya'da bulunan Yenigün Gıda San. A.Ş. tarafından Kıbrıs'tan ithal edilen çekirdeği çıkarılmış ve ortalama 5-7 mm iriliğinde kırılmış keçiboynuzu meyveleri materyal olarak kullanılmıştır.

Toplam kuru madde, çözünür kuru madde Cemeroğlu'na (1992) göre belirlenmiş ve % olarak ifade edilmiştir. Titrasyon asitliği ve pH değeri de yine Cemeroğlu'na (1992) göre ölçülmüş, titrasyon asitliği susuz sitrik asit cinsinden % olarak hesaplanmıştır. Toplam azotlu madde miktarı ise Egan vd'ne (1981) göre ölçülerek toplam azot % olarak hesaplanmıştır. Ham selüloz içeriği Özkaya'ya (1988) göre belirlenmiş ve % olarak ifade edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı Spanos ve Wrolstad'a (1990) göre spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve sonuçlar mg/L olarak ifade edilmiştir. 5-HMF analizleri ANON.'a (1996) göre HPLC ile yapılmış ve sonuçlar mg/L olarak ifade edilmiştir. HPLC tekniği ile gerçekleştirilen 5-HMF analizinde "HPLC Grade" özellikte kimyasal maddeler kullanılmış; bunun dışındaki kimyasal analizlerin tamamında "Analytic Grade" kimyasal maddeler ve sarf malzemeleri kullanılmıştır. Tüm analizler iki paralel olarak yürütülmüş ve sonuçlar paralellerin ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Analiz metodları

3.2.1.1. Toplam kuru madde tayini

Toplam kuru madde, 70°C' de kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuş kurutma kaplarına 5 g örnek tartılıp sabit ağırlığa gelinceye kadar 70°C' de kurutulmasıyla belirlenmiştir (Cemeroğlu 1992).

3.2.1.2. Çözünür kuru madde tayini

Keçiboynuzundan ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstrakt ve posa ile keçiboynuzu meyvesinde çözünür kuru madde miktarı Abbe refraktometresi kullanılarak belirlenmiştir (Cemeroğlu, 1992). Meyve ve posa 1/10 oranında su ilave edilip ultratorrax ile 24000d/d hızda parçalandıktan sonra analiz edilmiştir.

3.2.1.3. pH ve titrasyon asitliği tayini

Ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlardan 10 ml alınıp pH değeri oda sıcaklığında WTW 537 dijital pH metresi ile ölçülerek belirlenmiştir (Cemeroğlu, 1992). Ayrıca meyveden ve posadan 10 gram örnek alınıp 1/1 sulandırılarak ultratorrax ile homojenize edildikten sonra pH değeri, pH metre ile ölçülerek belirlenmiştir (Cemeroğlu, 1992).

Titrasyon asitliği tayini için ekstraktlardan 10 ml; meyve ve posadan da 10 gram alınarak homojenize edilmiştir. Homojenize edilmiş örnek, önceden ayarlanmış 0.1N NaOH çözeltisi ile pH 8.1 noktasına kadar titre edilerek harcama miktarı belirlenmiştir. Titrasyon asitliği susuz sitrik asit (%SSA) olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Cemeroğlu 1992).

$$\% \text{ Titrasyon asitliği} = \frac{V_x E_x F_x 100}{M} \quad (1)$$

Burada V: harcanan 0.1N NaOH miktarı (ml), F: 0.1N NaOH'ın faktörü, E: 1 ml 0.1N NaOH'ın eşdeğer olan asit miktarı (g) ve M: Titrasyona alınan örnek miktarıdır.

3.2.1.4. Toplam azotlu madde miktarının belirlenmesi

Toplam azotlu madde miktarının tayini için yakma tüplerine 0.1 mg hassasiyetle 0.5 g örnek tartılıp üzerine 10 ml salisilik sülfirik asit karışımı (A), 3 ml H₂O₂ ve 1 adet katalizör tablet (kjeltab) ilave edilmiştir. Tüpler yakma ünitesine yerleştirilerek köpürmenin engellenmesi için önce 120°C'ye kadar ısıtılıp 30 dakika bekletilmiş ve daha sonra sıcaklık aşama aşama 360°C'ye çıkarılmıştır. Yakma işlemine tüm örnekler saydam ve renksiz oluncaya kadar devam edilmiştir. Daha sonra örneklerin üzerine 50 ml çift destile su eklenmiş ve destilasyon ünitesine yerleştirilmiştir. Destilasyon ünitesinde 40 ml %40'lık NaOH ilave edilip 20 ml borik asit-indikatör karışımına (B) destilatın toplanması sağlanmıştır. Daha sonra destilat 0.1N H₂SO₄ ile titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit deneme için de uygulanmış, kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan azot miktarına ait titrasyon değeri hesaplanarak örnek titrasyon değerinden çıkarılmıştır. Toplam azotlu bileşik miktarı 6.25 faktörü kullanılarak belirlenmiştir (Egan vd 1981).

$$\% \text{Azot} = \frac{(V_{\text{örnek}} - V_{\text{kör}}) \times 0.0014008 \times 100 \times 6.25}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \quad (2)$$

Burada;

V_{örnek}: Harcanan 0.1N H₂SO₄ miktarı (ml)

V_{kör}: Kör için harcanan 0.1N H₂SO₄ miktarı (ml)

A (Salisilik-sülfirik asit karışımı): %98'lik sülfirik asit içinde 15 gram saf salisilik asit çözündürülerek hazırlanmıştır.

B (Borik asit indikatör karışımı): %2'lik borik asit içinde %1'lik brom krezol yeşilinden 20 ml ve %1'lik metil kırmızıdan 14 ml ilave edilerek hazırlanmıştır.

3.2.1.5. Selüloz içeriğinin belirlenmesi

Örnekler önce %1.25'lik H_2SO_4 ve sonra da %1.25'lik NaOH ile 30 dakika yakılmış ve daha sonra $70^\circ C$ 'de kurutulup desikatörde soğutulan filtre kağıdından, kağıt üzerindeki kalıntı nötr olana kadar süzme işlemi yapılmıştır. Daha sonra nötr olan kalıntı alkol ile yıkanarak filtre kağıdı $70^\circ C$ 'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurularak selüloz içeriği belirlenmiştir (Özkaya 1988).

3.2.1.6. Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik maddenin (TFM) kolorimetrik olarak tayininde Spanos ve Wrolstad (1990) tarafından tanımlanan spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu analiz ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlar, posa ve meyvede yapılmıştır.

Ekstraktlar, 14000 d/d hızda 15 dakika santrifüj edildikten sonra $0.45 \mu m$ gözenekli membran filtreden süzülerek filtrat elde edilmiş ve bu filtrattan bir tüpe 100 μl alınmış üzerine 900 μl destile su eklenmiştir. Daha sonra 5 ml 0.2N Folin-Ciocaltau çözeltisi ve 4 ml doymuş sodyum karbonat çözeltisi (75 g/l) ilave edilmiş ve tüp iyice karıştırıldıktan sonra 2 saat beklenerek spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda okunan absorbans değerinden ve gallik asit ile hazırlanmış kurveden yararlanılarak toplam fenolik madde miktarı hesaplanmıştır.

Meyve ve posada ise alınan örnekler 1/1 oranında su ilave edildikten sonra homojenize edilmiş ve ekstraktlara uygulanan işlemler yapılarak toplam fenolik madde miktarı hesaplanmıştır.

3.2.1.7. 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF) tayini

Örneklerin hazırlanması;

Ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlardan 1ml örnek alınmış ve 9 ml destile su ile karıştırılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra 15000 d/d hızda 10 dakika

santrifüj edilmiş ve tüplerin üst kısmından alınan örnekler 0.45 µm membran filtreden geçirildikten sonra HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

Meyve ve posada da 1/1 oranında su ile dilusyon yapılarak elde edilen ekstraktın 1 ml sine 9 ml destile su eklenerek ekstrakta yapılan işlemler aynı şekilde uygulanmıştır.

Kromotografi Koşulları;

HPLC pompa sistemi : Agilent 1100 series HPLC

Enjeksiyon sistemi : Agilent G1313A Autosampler

Enjeksiyon miktarı : 20 µl

Kolon : Nucleosil 250x4.6 mm ID

Kolon sıcaklığı : Oda sıcaklığı

Dedektör : UV 280 nm

Mobil faz : Metanol/Su (%10 Metanol)

Akış hızı : 1.5 ml/dakika

Standart : Fluka Chemika 55690 5-Hydroxymethyl-furfural

Elüsyon Profili : %10 Metanol (10 dakika)

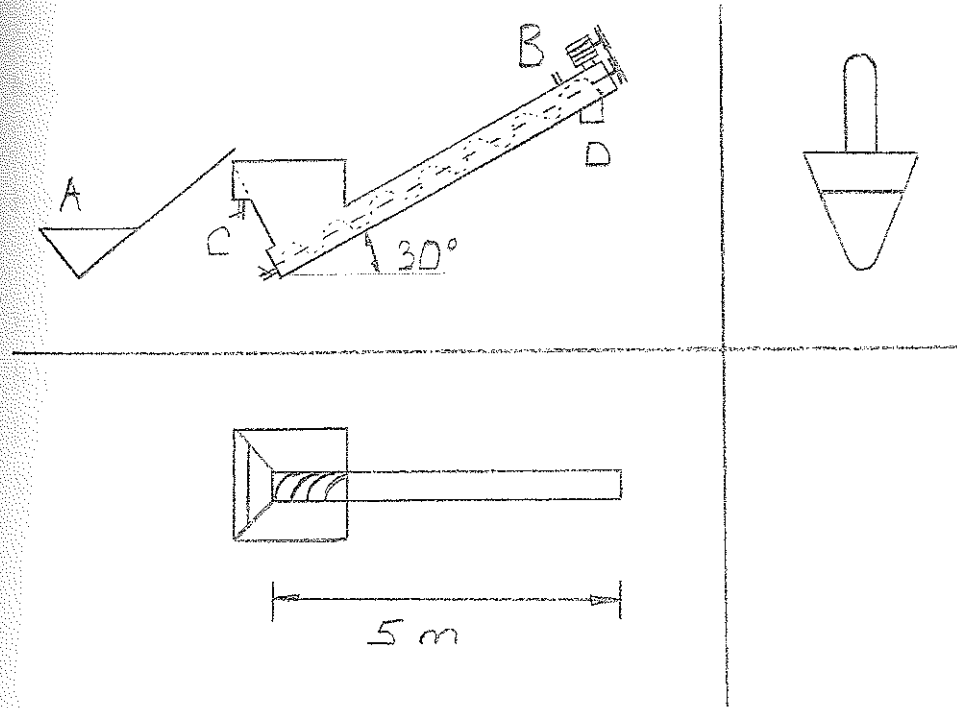
3.2.2. Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonu

3.2.2.1. Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi

Ekstraksiyonda uygulanacak sıcaklıklar 20°C, 50°C ve 85°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkların belirlenmesinde meyve suyu endüstrisinde uygulanan değişik uygulamalar dikkate alınmış; 20°C'den sonra fenolik maddelerinin ekstrakta geçişinin aşırı derecede hız kazanması, 50°C'de sıcak durultma uygulamaları ve mayşe ısıtmada yaygın olarak uygulanan 85°C'ye kadar ürünün ısıtılması nedeniyle bu sıcaklık dereceleri tercih edilmiştir.

İşletme şartlarında keçiboynuzundan çözünür kuru madde ekstraksiyonu ters akım prensibi ile çalışan bir sürekli ekstraktör ile gerçekleştirilmiştir. Parçalanmış

meyveler ekstraktörün konik şeklindeki besleme bölmesinden bir konveyör ile sürekli beslenirken, 0.5 cm delikli sacdan üretilmiş helezonun üst kısmından da sabit debide sıcak su verilmiştir. Su sıcaklığındaki dalgalanmaların göz önüne alınması için periyodik olarak ölçüm yapılmış ve ortalama proses sıcaklığı 85°C hesaplanmıştır. Helezonun devir sayısı, işletmenin rutin olarak uyguladığı devir sayısı olan 10 devir/dakika hıza ayarlanmıştır. Helezon şeklindeki ekstraktörün şematik görünüşü ve boyutları Şekil 3.1.'de görülmektedir. Ekstraksiyon kararlı hale geldikten sonra (yaklaşık 3 saat süre ile) sistem çıkışlarından posa ve ekstrakt örnekleri alınarak daha önce tanımlanan yöntemlerle analiz edilmiştir. Bu prosesin tamamı iki tekerrür olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Sürekli ekstraktörün üstten, yandan ve arkadan görünüşü

(A: Keçiboynuzu besleme konveyörü, B: Solvent girişi, C: Ekstrakt çıkışı, D: Posa çıkışı, Helezon adım mesafesi = 30 cm).

3.2.2.2. Model sistemde keçiboynuzu ekstraktının elde edilmesi

Model sistemde ekstraksiyon amacıyla 20 litre kapasiteli, termostatlı bir ekstraksiyon tankı ve işleme süreklilik kazandırılmak amacıyla 1.5 l/dk çözücü sirkülasyonunu sağlayan bir pompa kullanılmıştır. Model sistemde yapılan ekstraksiyonda, meyve miktarı 3 kg, su miktarı ise 17 kg olarak belirlenmiştir.

Keçiboynuzu meyvesine uygulanan ekstraksiyonda sıcaklık ve süre parametre olarak ele alınmıştır (Gentchev 1988, Baykul 1993). Ekstraksiyon için çekirdeği çıkarılmış keçiboynuzu kırmacı kullanılmıştır. Yaklaşık 1/6 meyve/su oranında ekstraksiyon başlatılmış; çözünen kuru madde artışının 180. dakikada yaklaşık her 15 dakikada 0.1°Bx düzeyine düştüğü sürede işleme son verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyon denemelerine ait kütle denkliklerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

$$F+S = E + W \quad (3)$$



F: Ürün, hammadde

S: Çözücü

E: Çözünen maddeyi içeren çözücü (ekstrakt)

W: Posa (Katı madde + Çözücü + bir miktar çözünen)

$$X_{FC}F + X_{SC}S = X_{EC}E + X_{WC}W \quad (4)$$

X_{FC} : Hammaddedeki çözünen madde fraksiyonu

X_{SC} : Çözücüde çözünen madde fraksiyonu (başlangıçta sıfır)

X_{EC} : Ekstraktın içerdiği çözünen madde fraksiyonu

X_{WC} : Posadaki çözünen madde fraksiyonu

3.2.3. Toplam kütle transfer katsayısının hesaplanması

Keçiboynuzu meyvesinin su ile ekstraksiyonunda toplam kütle transfer katsayısı Fick'in kütle transferi eşitliklerinden faydalanılarak hesaplanmıştır (Evranoz 1989).

Ekstraksiyon işleminin verimini bulmak ve farklı sıcaklıklardaki uygulamaların birbiriyle karşılaştırılmalarını sağlamak amacıyla toplam kütle transfer katsayılarının hesaplanması yoluna gidilmiştir. Katı-sıvı ekstraksiyonlarında çözücünün partikül içerisindeki difüzyon katsayısının sıcaklıkla artması beklenmektedir ve böylece ekstraksiyon debisi artmaktadır (Karkacier 2000).

Sürekli sistemde gerçekleştirilen katı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü içerisindeki çözünür kuru madde konsantrasyonunun süreye bağlı olarak artışı, yarı logaritmik kağıda çizilen $1-C/C_s$ değerlerine karşı süre (t) doğrusunun eğiminden ekstraksiyon eğrisi eğimi (KTK/V) ve kütle transfer katsayısı (KTK) olarak ifade edilmiştir.

Ekstraksiyon debisi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır;

$$C = C_s \left[1 - \exp\left(-\frac{KTK}{V} t\right) \right] \quad (5)$$

- C : Ekstraksiyon debisi (m^3 çözelti/dakika)
C_s : Doymuş halde çözelti içindeki %ÇKM
KTK : Toplam kütle transfer katsayısı
V : Çözücü miktarı (ml)
t : Süre (Dakika)

3.2.4. Kinetik parametrelerin belirlenmesi

Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonu sırasındaki çözünür kuru madde ve toplam fenolik madde difüzyonu ile 5-HMF oluşumu Labuza ve Riboh (1982)'ya göre matematiksel olarak modellenmiştir.

3.2.4.1. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Reaksiyon derecesinin belirlenmesi için belirli aralıklarla ekstraksiyon tankından alınan örneklerdeki çözünür kuru madde, toplam fenolik madde ve 5-HMF miktarları zamana karşı aritmetik ve logaritmik skalaya yerleştirilmiştir. Doğrusal eğrinin elde edildiği grafik tipine göre reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Buna göre doğrusal eğri aritmetik skalaya işlendiğinde elde edilirse sıfırıncı; logaritmik skalaya işlendiğinde elde edilirse birinci derece olarak kabul edilmiştir.

3.2.4.2. Sıfırıncı derecede reaksiyonlar için linear regresyon denklemlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi

Bir reaksiyonda meydana gelen değişim ölçülerek, aritmetik skalalı bir grafiğe zamana karşı işlenince düz bir hat elde edilirse bu reaksiyonun sıfırıncı dereceden bir reaksiyon olduğu anlaşılmaktadır ve düz hattın denklemi;

$$y = a + k.x \quad (6)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada;

y: çözünür kuru madde miktarı

a: doğrunun y eksenini kestiği nokta (x=0 olduğu zaman y' nin değeri)

k: doğrunun eğimi

x: zaman

olarak tanımlanmaktadır. (a) ve (k) değerleri belirlendikten sonra doğrunun denklemi de oluşturulmaktadır. (x) ve (y) arasındaki ilişki pozitif ise hattın denkleminde (+), negatif ise (-) işaret yer almıştır.

(a) ve (k) değerlerinin belirlenmesinde $\sum x$, $\sum y$, $\sum x^2$ ve $\sum xy$ değerleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$a = \frac{(\sum y) \cdot (\sum x^2) - (\sum x) \cdot (\sum xy)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (7)$$

$$k = \frac{N \cdot \sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (8)$$

Burada x= zaman, y= çözüdür kuru madde miktarı ve N= deneysel veri sayısıdır.

Farklı sıcaklık derecelerinin a ve k değerleri hesaplandıktan sonra bunlara ait denklemler elde edilmektedir. Burada önemli olan denklemler değil, bu hatların eğimleridir. Reaksiyona ait hattın eğimi (k) doğrudan sıfırıncı derece reaksiyonunun hız sabiti (k) olarak alınmıştır.

3.2.4.3. Arrhenius eğrisinin oluşturulması ve aktivasyon enerjisinin ve Q_{10} değerinin hesaplanması

Keçiboynuzu meyvesinin su ile ekstraksiyonu sonucunda çözüdür kuru maddenin suya geçişinin sıcaklığa bağımlılığını ifade etmek için Arrhenius eğrisi çizilmiştir. Bu eğrinin eğiminden ise reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$k = k_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (9)$$

Burada k_0 : frekans faktörü; E_a : Aktivasyon enerjisi; R: İdeal gaz sabiti (1.987 cal/mol $^{\circ}$ K veya 8.314 J/mol $^{\circ}$ K) ve T ise mutlak sıcaklıktır ($^{\circ}$ K).

Ekstraksiyon işleminde çözünür kuru maddenin ekstrakte geçişinin her 10°C'lik bir artışla nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla Q₁₀ değeri hesaplanmıştır. Bu amaçla uygulanan sıcaklık dereceleri ve belli sıcaklık derecelerinde elde edilen k değerleri (reaksiyon hız sabitleri) oranlanarak Q₁₀ değeri hesaplanmıştır.

3.2.5. İstatistiksel analizler

Araştırma tesadüf parselleri deneme deseninin faktöriyel düzenlenmesi şeklinde planlanmış, araştırmadan elde edilen sonuçlar varyans analizine ve önemli bulunan ana varyasyon kaynakları ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabi tutulmuştur. Faktör sayısının ikiyi aşmaması durumunda, faktör ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıkların olup olmadığını bulmak için varyans analizi yöntemine başvurulmuştur. Duncan, çoklu karşılaştırma testlerinden biri olup, faktör ortalamaları arasındaki farkı test etmek için kullanılmıştır (Düzgüneş vd 1987). Varyans analizlerinde güven sınırı asgari %99 olarak, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testlerinde ise asgari güven sınırı %95 olarak alınmıştır.

Sonuçlar SAS Institute, Inc., (1996) tarafından hazırlanan SAS İstatistik Programı kullanılarak elde edilmiş olup çizelgeler ve grafikler üzerinde tartışılmıştır.

3.2.6. Enerji hesaplamaları

Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonu sırasında kullanılan elektrik ve buhar sarfiyatları kullanılarak ekstraksiyon için birim ürün için gerekli olan enerji hesaplanmıştır. Kullanılan enerji;

$$Q = m \times C_p \times (\Delta T) \quad (10)$$

formülü ile kcal cinsinden hesaplanmıştır.

Burada Q: Kullanılan enerji kcal, m: kütle (kg), C_p: Özgül ısı kcal/kg°K, ΔT: Sıcaklık değişimi (°K)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Bileşimi

Keçiboynuzu meyvesinin çekirdeği çıkarıldıktan sonra kalan etli kısmında belirlenen bileşim öğeleri ve tanımlayıcı kimyasal özelliklerin analiz değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Toplam kuru madde miktarı %91.3-91.5 bulunurken çözümlü kuru madde miktarı %64.5-64.7 arasında bulunmuştur. Toplam kuru madde ile çözümlü kuru madde arasında önemli derecede farklılık bulunduğu görülmektedir. Baklagiller familyasına dahil olan keçiboynuzu meyvesinde azotlu madde miktarı %4.18-4.53 arasında bulunmuştur. Bunun yanında toplam fenolik madde 1703.3-1749.4 mg/L, 5-HMF eser miktarda, ham selüloz miktarı %7.19-8.23, pH değeri 5.15 ve titrasyon asitliği değerleri ise %0.21-0.27 (SSA) olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Bileşimi

Bileşim Öğesi	Değişim Sınırları			Standart Hata
	Min.	Max.	Ort.	
Toplam Kuru Madde (%)	93.13	93.15	93.14	0.014
Su (%)	6.85	6.87	6.86	0.014
Çözümlü Kuru Madde (%)	64.5	64.7	64.6	0.014
pH	5.15	5.15	5.15	-
Titrasyon Asitliği (%SSA)	0.21	0.27	0.24	0.042
Protein (%)	4.18	4.53	4.36	0.247
Ham Lif (%)	7.19	8.23	7.71	0.735
Toplam Fenolik Madde (mg/L)	1703.3	1795.5	1749.4	65.2
5-HMF	*	*	*	*

* Tüm örneklerde eser miktarda saptanmıştır.

Birçok meyvenin pH değeri 4.5 hatta 4'ün altında bulunurken keçiboynuzu meyvesinde pH değeri oldukça yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni kuşkusuz titrasyon asitliği değerinin düşük olmasıdır. Zaten keçiboynuzu birçok dilde "meyve" değil; "bakla" olarak isimlendirilmektedir.

4.2. Keçiboynuzu Meyvesinin Sürekli Sistemde Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1. Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyon koşulları

Ekstraksiyon işleminde kullanılacak olan keçiboynuzu meyvesi 3-5 cm uzunlukta parçalar halinde meyve:su oranı 1:6 olacak şekilde ayarlanarak ekstrakttaki briks derecesi artışı istatistiksel olarak önemsiz seviyeye ($p<0.01$) gelinceye kadar (3 saat sonunda) ekstrakte edilmiş ve bu işlem sonunda süre 3 saat olarak belirlenmiştir.

Çözücü miktarı arttıkça çözünür kuru maddenin çözücüye geçme süresinin kısaldığı bilinmektedir. Dolayısıyla geri alınması ekonomik olması koşuluyla çözücü miktarını arttırmak ekstraksiyon verimini yükseltmektedir. Bu çalışmada meyve:su oranı 1:6 olacak şekilde ayarlanmış burada çözünür kuru madde difüzyonunun zamana karşı gösterdiği değişimin sıfıncı dereceden bir reaksiyona dayandığı saptanmıştır.

4.2.2. Ekstraksiyon süresinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi

Ekstraksiyon işleminde önemli bir parametre olan meyve:su oranı 1:6 olarak uygulanmıştır. 20°C'de yapılan ekstraksiyon denemelerinde çözünür kuru madde artışı en düşük değerleri vermiş ve 3 saat sonunda artış istatistiksel olarak önemsiz seviyelere ($p<0.01$) gelmiştir. Bu nedenle her 10 dakikada bir briks ölçümü yapılmıştır.

50°C'de yapılan ekstraksiyon denemelerinde ekstraktın briks derecesi daha hızlı artış göstermiş ve çözünür kuru madde artışının 2 saat sonunda istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p<0.01$) geldiği gözlenmiştir. 85°C'de yapılan ekstraksiyon denemelerinde çözünür kuru madde miktarındaki en yüksek değerlere ulaşılmış ve 100 dakika sonunda diğer sıcaklık derecelerinde ulaşılan noktalara ulaşılmıştır (Çizelge 4.5.). Bu nedenle farklı sıcaklıklardaki ekstraksiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.

4.3. Keçiboynuzu Meyvesinde Çözünür Kuru Madde Ekstraksiyonu

Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonunda, belirlenen sıcaklık derecelerinde suyun ekstraksiyon tankı içerisinde sirkülasyonu sağlanarak meyve ile daha etkin bir temas etmesi sağlanmış ve ekstraksiyon işlemi çözünür kuru madde artışının istatistiksel olarak önemsiz bir seviye ($p<0.01$) geldiği noktada bitirilmiştir.

4.3.1. Keçiboynuzu meyvesinin model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyonu

Model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda sisteme giren meyve ve su ile, elde edilen ekstrakt ve posa arasında kütle denklilikleri kurularak değişik sıcaklıklardaki ekstraksiyon verimleri metot kısmında verilen eşitliklerden hesaplanmış ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Keçiboynuzu meyvesinin model sistemde ekstraksiyonunda kütle denklilikleri

Ekstraksiyon Sıcaklığı	Sisteme Giren Su (ml)	Toplam Ekstrakt (ml)	Ekstraktın ÇKM oranı (%)	Kazanılan ÇKM (g)	Posa Miktarı (kg)	Ekstraksiyon Verimi (%)
20°C	17000	14950	6.5	971.75	5.05	50.22
50°C	17000	14070	7.7	1083.77	5.93	56.01
85°C	17000	13920	8.3	1155.36	6.08	59.70

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi 20°C'de meyvedeki çözünür kuru maddenin %50.22'si ekstrakte edilebilmiştir. 20°C gibi düşük bir sıcaklıkta çözünür kuru maddenin bu derecede fazla ekstrakte edilebilmesinde en büyük etkinin çözücünün sistemde sürekli sirküle edilmesi olduğu düşünülmektedir. Suyun sistemde sürekli sirküle edilmesi sonucu meyve ile daha fazla teması sağlanmış ve bunun sonucu olarak meyvedeki çözünür kuru maddenin suya difüzyonu hızlanmıştır. Ekstraksiyonun ilerleyen aşamalarında çözünür kuru maddenin suya geçişinin istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p<0.01$) geldiği görülmüştür. Bunun sebebi de sudaki çözünür

kuru madde miktarının denge noktasına yaklaşması; ancak bunun yanında katı kısımdaki çözünür kuru madde oranının düşmesidir.

50°C'deki ekstraksiyon denemesinde sıcaklığa bağlı olarak çözünür kuru madde miktarında artış olmuş dolayısıyla ekstraksiyon verimi bir miktar daha yükselmiştir. Çözünür kuru madde geçişi ekstraksiyonun ilk aşamalarında hızlı olmuş ve denge noktasına 20°C'ye göre daha hızlı ulaşılmıştır.

85°C'de yapılan ekstraksiyonda çözünür kuru madde artışı ilk dakikalardan itibaren hızlı olmuş ve diğer sıcaklık derecelerine göre hem ekstraksiyon verimi hem de çözünür kuru madde miktarı daha fazla olmuştur. Ancak yüksek sıcaklıkta çalışılmasından dolayı bir miktar su buharlaştığından dolayı ekstrakt miktarı kısmen azalmıştır.

Ters akım prensibi ile çalışan sürekli ekstraktörde yapılan denemelerde zaman belirleyici faktör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda 800 kg keçiboynuzunun 4.5 ton su kullanılarak yaklaşık 1/6 meyve:su oranında 85°C'de ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sürekli ekstraktör işletmenin rutin olarak uyguladığı koşullarda çalıştırılmaya başlanmış; ilk prosesin başlangıç aşamasında sistemde birikim olmuş ve sistemin boşlukları dolduğu an çalışmanın "0" (sıfır) zamanı olarak kabul edilmiş ve örnek almaya başlanmıştır.

Keçiboynuzu meyvesinin endüstriyel şartlarda ters akım prensibi ile çalışan kontinü bir ekstraktörle 85°C'de yapılan ekstraksiyonunda meyve, posa ve ekstrakte ait kütle denklileri Çizelge 4.3 'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Keçiboynuzu meyvesinin endüstriyel şartlarda sürekli sistemde ekstraksiyonunda verim değerleri

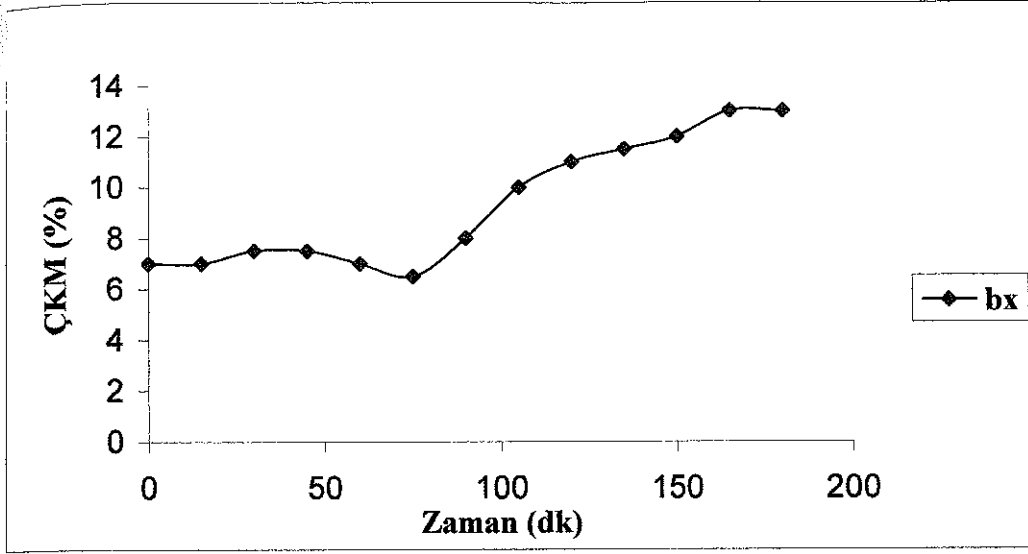
Ekstraksiyon Sıcaklığı	Sisteme Giren Su (L)	Toplam Ekstrakt (L)	Ekstraktın ÇKM Oranı (%)	Kazanılan ÇKM (kg)	Posa Miktarı (kg)	Ekstraksiyon Verimi (%)
85°C	4340	3473.8	9.31	323.41	1666	62.6

Çizelge 4.3.'da kütle denklilerinden de görüleceği gibi endüstriyel koşullarda 85°C'de gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminin verimi %62.6 olmuştur. Meyvedeki toplam 516 kg çözünür kuru maddeden 323.41 kg çözünür kuru madde ekstraksiyon işlemi ile alınabilmiştir. Kullanılan çözücünün ekstraksiyon işleminde zamanla doygunluğa erişmesinden dolayı posadan bir miktar çözünür kuru madde ekstrakte edilememiştir. Ekstraksiyon süresinin uzatılmasıyla bir miktar daha ÇKM ekstrakte geçecektir. Fakat daha önce de belirttiğimiz gibi belirli bir süreden sonra ÇKM miktarındaki artış istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p < 0.01$) geleceğinden işlemin devam ettirilmesi işlemin verimliliğini düşürüp, maliyetlerin artmasına neden olacaktır. Ancak ekstraksiyon işleminde kullanılan su miktarını artırmak geri alınması ekonomik olması koşuluyla posada kalan ÇKM miktarını azaltacaktır. Böylece ekstrakttaki çözünür kuru madde miktarında bir artış söz konusu olacaktır.

Endüstriyel koşullarda 85°C'de yapılan ekstraksiyonda KM miktarındaki değişim izelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Endüstriyel Şartlarda 85°C'de ekstraksiyon

Ekstraksiyon Süresi (dk)	özünür Kuru Madde (%)
0	7
15	7
30	7.5
45	7.5
60	7
75	6.5
90	8
105	10
120	11
135	11.5
150	12
165	13
180	13



Şekil 4.1. Keçiboynuzunun Endüstriyel Şartlarda 85°C’de Ekstraksiyondaki CKM değişimi

Şekil 4.1.’de görüldüğü gibi keçiboynuzu meyvesinin endüstriyel koşullarda 85°C’de ekstraksiyonunda çözünür kuru madde miktarındaki artış, ekstraksiyon süresinin artmasıyla birlikte artmış ve bir süre sonra istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p < 0.01$) gelmiştir. Bu noktanın sistemin kararlı hale geldiği nokta olduğu düşünülmektedir.

Endüstriyel koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyonun verimi ile model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyonun verimi istatistiksel olarak karşılaştırıldığında $p < 0.01$ önemli farklılıklar olmadığı görülmüştür. Model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyonun endüstriyel koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyonu tam olarak temsil ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu ekstraksiyonlara ait reaksiyon hız sabitleri (k değerleri) de incelendiğinde bu iki k değeri arasında da $p < 0.01$ düzeyinde farklılık olmadığı belirlenmiştir.

4.3.2. Ekstraksiyon süresine bağı olarak farklı sıcaklıklardaki çözünür kuru madde değişimi

Keçiboynuzu meyvesinin farklı sıcaklık dereceleri uygulanarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarında elde edilen çözünür kuru madde miktarlarının zamana bağı olarak değişimi Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklık derecelerinde süreye bağı olarak çözünür kuru madde artışı

Ekstraksiyon Süresi (Dakika)	Çözünür Kuru Madde (%)		
	20°C	50°C	85°C
0	0,00	0,00	0,00
10	2,7	2,6	2,3
20	3,25	3,15	3,6
30	3,9	3,95	4,35
40	4,1	4,45	5,2
50	4,5	5	5,65
60	4,9	5,15	6
70	5,05	5,75	6,3
80	5,15	6	6,8
90	5,25	6,15	7,25
100	5,35	6,35	7,45
110	5,7	6,6	7,6
120	5,9	6,9	7,7
130	6,05	7	7,8
140	6,15	7,1	7,975
150	6,225	7,2	8,1
160	6,275	7,3	8,175
170	6,4	7,45	8,25
180	6,5	7,7	8,3

Çizelge 4.6. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakte geçen çözüner kuru madde değerlerinin varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Sıcaklık (S)	2	17,9945	433,80**
Zaman (Z)	17	12,8822	310,31**
S x Z	34	0,2500	6,03**
Hata	54	0,0414	

** $p < 0,01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.7. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakte geçen çözüner kuru madde değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

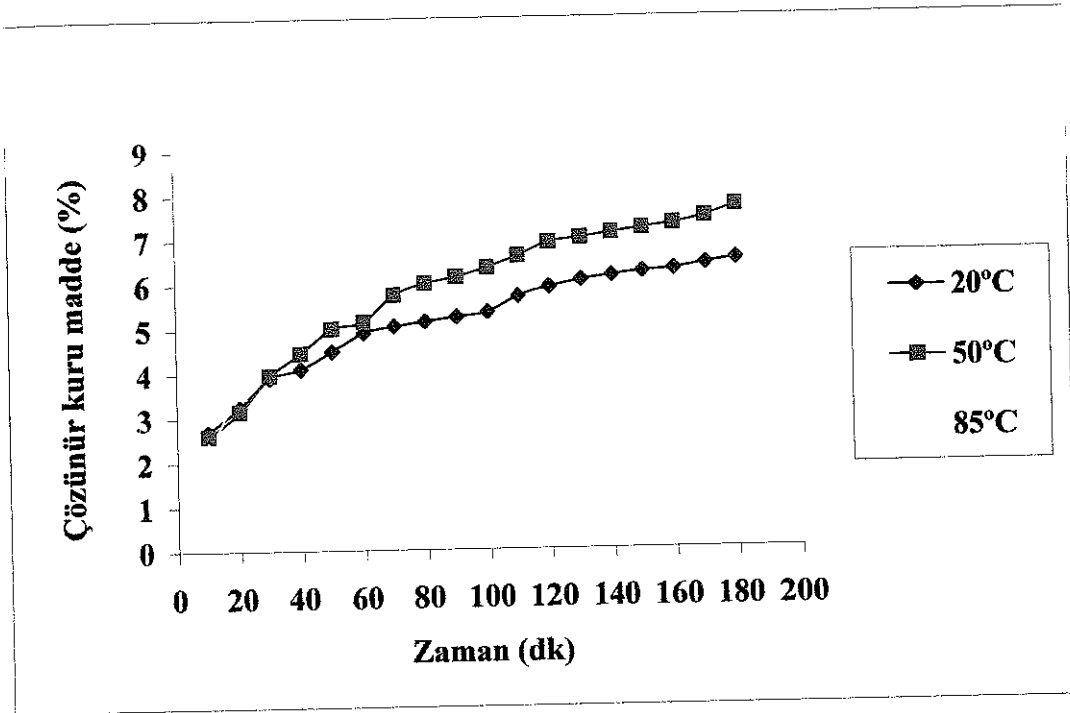
	20°C	50°C	85°C
Sıcaklık (°C)	5,186 ^c ±0,184	5,878 ^b ±0,251	6,600 ^a ±0,292
Zaman (dk)	5,35 ^b ±0,219	6,83 ^a ±0,338	7,50 ^a ±0,337

Değişik harfler $p < 0,05$ seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Varyans analiz sonuçlarına (Çizelge 4.6.) göre keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen çözüner kuru madde miktarına, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresinin ayrı ayrı ve birlikte interaksiyonlarının $p < 0,01$ seviyesinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları göre; sürekli sistemde farklı sıcaklık derecelerinde yapılan ekstraksiyonlarda çözüner kuru madde miktarının ortalamaları arasında önemli ($p < 0,05$) düzeyde farklılıklar olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı sıcaklık derecelerinde yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen değerlere göre sıcaklığın artmasıyla çözüner kuru madde miktarının önemli ($p < 0,05$) derecede arttığı görülmektedir (Çizelge 4.7.). En yüksek değerlere 85°C yapılan ekstraksiyonda ulaşılırken 20°C ve 50°C'deki değerler birbirine çok yakın bulunmuştur.

Ekstraksiyon işleminde çözünür kuru madde artışının ilk 2 saat içinde her 10 dakikada bir alınan örnekler arasında önemli ($p < 0.05$) derecede farklılık gösterdiği fakat 2 saat ile 3 saat arasındaki artışın istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde herhangi bir önem taşımadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla ekstraksiyon işleminde 2 saat sonunda ekstrakta geçen ÇKM miktarının istatistiksel olarak önemsiz ($p < 0.01$) olduğu bulunmuştur. 2 saat sonunda ekstraksiyon işleminin devam ettirilmesinin yapılacak bir hesaplamayla değerlendirilmesi gerekmektedir. Kuşkusuz bu noktada ekonomideki “azalan verim kanunu” esasları önem taşımaktadır.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklık derecelerinde zamana bağlı çözünür kuru madde artışı

Şekil 4.2.'den anlaşılacağı gibi ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça dengelenmiş çözünür kuru madde noktasına ulaşma süresi azalmaktadır. Kullanılan materyalde çözünür kuru madde miktarının %60'dan fazla olduğu (%64.5-64.7) Çizelge 4.1.'de görülmektedir. Bundan dolayı ekstraksiyonlarda 1:6 meyve:su oranının kullanılması durumunda dengelenmiş çözünür kuru madde noktasına ulaşıldığında ekstrakt briks derecesinin 10 °Bx'den yüksek olması beklenmiştir. 20°C'deki ekstraksiyon denemesinde işlem başladıktan 3 saat sonra çözünür kuru madde artışının artık istatistiksel olarak önemli düzeyde olmadığı görülmüştür. Aynı durum 50°C'de yapılan

ekstraksiyon denemelerinde de görülmüştür. Ancak çözünür kuru madde miktarındaki artış 150 dakika sonra istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p<0.01$) gelmiştir. Fakat 85°C’de yapılan ekstraksiyonda çözünmenin ekstraksiyon başlarında çok hızlı olduğu 120 dakika sonunda istatistiksel olarak önemsiz bir düzeye ($p<0.01$) geldiği görülmüştür.

Ekstraksiyon süresi boyunca sıcaklık farkına bağlı olarak çözünür kuru madde miktarında önemli farklılıklar olmuştur. Her 10 dakikada yapılan ölçümlere göre çözünür kuru madde miktarı ilk dakikalarda çok hızlı olmuş ve süre ilerledikçe yavaşladığı görülmüştür. Ancak 20°C’de elde edilen değerler birbirine çok yakın olmuştur. Bu değerler 50°C’de biraz daha yükselmiş ve 85°C’de en yüksek değerlere ulaşılmıştır.

Farklı sıcaklık derecelerinde elde edilen değerler incelendiğinde, 20°C’de 3 saat sonunda ulaşılan 6.5 °Bx derecesine 50°C’de yaklaşık 2.5 saat sonra, 85°C’de ise yaklaşık 2 saat sonra ulaşılmıştır. Ayrıca 50°C’de 3 saat sonunda ulaşılan 7.7 °Bx derecesine 85°C’de 2 saat sonunda ulaşılmıştır.

Ekstraksiyonda sıcaklık derecesi arttıkça çözünür kuru madde artışının ilk aşamada yükseldiği, son aşamalarda ise doygunluk arttığı için aşama aşama yavaşladığı gözlenmiştir.

Denemeler içerisinde 85°C’de yapılan ekstraksiyonda çözünür kuru madde oranındaki artışın ilk aşamalarda çok yüksek olduğu görülmüştür. 20°C’de 180 dakika sonunda ulaşılan maksimum briks derecesine, 50°C’de 120 dakikada ve 85°C’de ise 100 dakikada ulaşıldığı görülmektedir.

4.3.3. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonunda toplam kütle transfer katsayısının hesaplanması

Farklı sıcaklıklardaki toplam kütle transfer katsayılarının hesaplanması için ekstraksiyon debisi bağıntısından faydalanılmıştır. Sürekli sistemde gerçekleştirilen katı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü içerisindeki çözünür kuru madde konsantrasyonunun süreye bağlı olarak doğrusal bir değişim göstermiştir. Toplam çözünür kuru madde değişimi $1-C/C_s$ şeklinde hesaplanarak Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Toplam çözünür kuru madde değişimi ($1-C/C_s$)

Süre (dakika)	20°C	50°C	85°C
0	1.00	1.00	1.00
10	0.58	0.66	0.72
20	0.50	0.59	0.57
30	0.40	0.49	0.48
40	0.37	0.42	0.37
50	0.31	0.35	0.32
60	0.25	0.33	0.28
70	0.22	0.25	0.24
80	0.21	0.22	0.18
90	0.19	0.20	0.13
100	0.18	0.17	0.10
110	0.12	0.14	0.08
120	0.09	0.10	0.07
130	0.07	0.09	0.06
140	0.05	0.08	0.04
150	0.04	0.06	0.02
160	0.03	0.05	0.01
170	0.01	0.03	0.01
180	0	0	0

Çizelge 4.8.'de verilen değerlerden yararlanılarak 17000 ml su kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda ekstraksiyon eğrisi eğimleri ve toplam kütle transfer katsayıları (KTK) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{KTK/V} = \frac{\Delta (1-C/C_s)}{\Delta t (\text{dakika})}$$

$$20^\circ\text{C}'de, \text{KTK/V} = \frac{0.58-0.03}{160-10} = 0.0037 \text{ dak}^{-1}$$

$$\text{KTK} = 0.0037 \times 17000 = 62.9 \text{ ml/dakika}$$

$$50^\circ\text{C}'de, \text{KTK/V} = \frac{0.66-0.05}{160-10} = 0.0041 \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{KTK} = 0.0041 \times 17000 = 69.7 \text{ ml/dakika}$$

$$85^\circ\text{C}'de, \text{KTK/V} = \frac{0.72-0.01}{160-10} = 0.0047 \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{KTK} = 0.0047 \times 17000 = 80 \text{ ml/dakika}$$

Farklı sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyonlar sonucunda sıcaklık ve çözücü debisinin kütle transfer katsayısını etkileyen en önemli faktör olduğu yukarıda hesaplanan değerlerden de görülmektedir ($p < 0.01$). Bu araştırmada bütün sıcaklıklardaki çözücü debisi sabit tutulduğundan dolayı kütle transfer katsayısını etkileyen en önemli faktör sıcaklık olmuştur. $20^\circ\text{C}'de$ yapılan ekstraksiyonda kütle transfer katsayısı 62.9 ml/dakika, $50^\circ\text{C}'de$ 69.7 ml/dakika ve $85^\circ\text{C}'de$ de 80 ml/dk

olarak hesaplanmıştır. Değerlerden de anlaşılacağı gibi sıcaklık artışı ile kütle transfer katsayısı arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. Yani her birim sıcaklık artışı ile kütle transfer katsayısında da sabit bir artış söz konusudur. Burada farklı sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyon denemelerinde önemli olan hangi sıcaklık ve debi koşulunun daha ekonomik olduğudur. Farklı sıcaklık derecelerinde yapılan ekstraksiyonların tümünde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile birlikte ekstraksiyon verimi ve kütle transfer katsayısı artış göstermektedir. Sıcaklık derecesinin artması ile birlikte çözünür kuru maddenin çözücüye geçme süresi kısalmıştır. Ayrıca posada kalan çözünür kuru maddenin fazla olması meyve:su oranındaki su miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Ekstraksiyonda su miktarını artırmak meyveden çözücüye geçen çözünür kuru madde miktarını artıracak dolayısıyla ekstraksiyon verimi ve kütle transfer katsayısında bir artış olacaktır.

Endüstriyel koşullarda belirlenen ÇKM değerlerindeki değişimlerin zamana karşı grafik edilmesiyle elde edilen doğrusal hattın eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Elde edilen reaksiyon hız sabiti (k değeri) 0.0394 dk^{-1} olarak bulunmuştur (Çizelge 4.9.). Daha önce de belirtildiği gibi aynı meyve:su oranına sahip olan 85°C 'de gerçekleştirilen ekstraksiyona ait k değerlerinde t testi yapılarak aralarında $p < 0.01$ düzeyinde önemli bir farklılık bulunmamıştır. Model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminin endüstriyel koşulları tam olarak temsil ettiği görülmektedir.

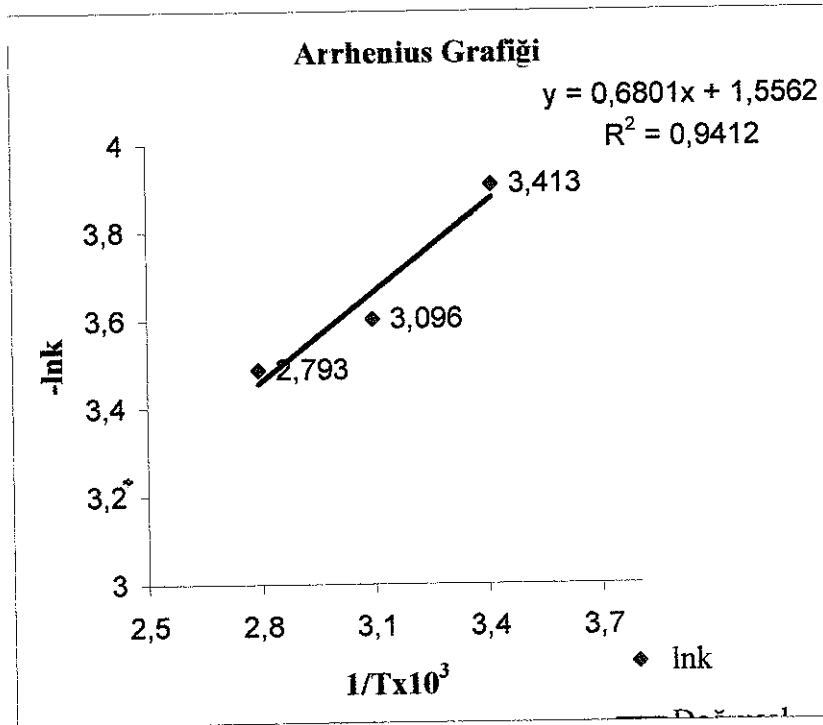
Çizelge 4.9. 85°C 'de Sürekli ve Model Sistemdeki Ekstraksiyona Ait k değerleri

Ekstraksiyon İşlemi	k değeri (dk^{-1})
Sürekli Sistemde	0.0394
Model Sistemde	0.0306

4.3.4. Keçiboynuzu meyvesinin ekstraksiyonunda Aktivasyon enerjisi ve Q_{10} değerinin hesaplanması

Keçiboynuzu ekstraksiyonunda belirli sürelerde saptanan çözünür kuru madde miktarının zamana karşı grafik edilmesi ile düz bir hat elde edilmiş ve dolayısıyla sıfırıncı derece reaksiyon olarak kabul edilmiştir. Zamanın ilerlemesiyle çözünür kuru madde miktarındaki artışın yavaşlaması ve sabit bir değere ulaşmasıyla birlikte ekstraksiyonun sonuna doğru birinci derece reaksiyon özelliği göstermiştir. Bu zaman dilimlerindeki reaksiyon derecesi “pseudo-birinci dereceden reaksiyon” olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu bölgeyi temsil eden sürede ekstraksiyona devam edilmesinin ekonomik olmayabileceği daha önce de vurgulanmıştır.

Farklı sıcaklık derecelerinde çözünür kuru madde değişiminin zamana karşı grafik edilmesinden elde edilen reaksiyon hız sabitlerini (k değerlerini) $\ln k$ olarak $1/T$ değerlerine karşı grafik ederek grafiğin eğimi $680,49^\circ\text{K}$ ve Arrhenius eşitliğinden değerleri yerine koyarak aktivasyon enerjisi de $5,66 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3.'de k değerlerinin Arrhenius yerleşimi görülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinin Arrhenius yerleşimi

Eğim= E_a/R olduğundan dolayı;

$E_a = 680,49^\circ\text{K} \times 8,314 \text{ j/mol}^\circ\text{K} = 5657,6 \text{ j/mol} = 5,66 \text{ kj/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Buradan da anlaşılacağı gibi reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi 1 mol için 5.66 kj olarak bulunmuştur.

Aktivasyon enerjisi hesaplandıktan sonra Q_{10} değeri de reaksiyon hız sabitlerinin birbirlerine oranlanmasıyla bulunmuştur.

$$Q_{10} = k_{(C+10^\circ\text{C})} / k_{(C)}$$

$Q_{10} = k_{30}/k_{20} = k_{40}/k_{30} = 1.058$ olarak bulunmuştur. Dolayısıyla ekstraksiyon işleminde her 10°C 'lik bir artışın reaksiyon hızını %5,8 artırdığı görülmektedir.

4.3.5. Keçiboynuzu ekstraksiyonunda fenolik maddelerin ekstrakta geçişi

Keçiboynuzunun önemli düzeyde antioksidan kapasitesine sahip fenolik bileşikleri içerdiği “kuramsal temeller ve kaynak taramaları” bölümünde ifade edilmişti. Son yıllarda antioksidan kapasitesi yüksek olan ürünlerin sağlıklı beslenme açısından son derece önemli olduğu bilinci yaygınlaşmaya başlamıştır. Ancak, meyve suyu gibi sıvı gıdaların işlenmesinde ve berraklık stabilitelerinin korunmasında da en önemli sorunların fenolik bileşiklerin varlığından kaynaklandığı da vurgulanmaktadır. Bu nedenle özellikle meyve sularında yüksek miktarlarda fenolik madde bulunması istenmemektedir. Bu açıdan keçiboynuzu ekstraksiyonunda fenolik madde difüzyonu farklı sıcaklıklarda belirlenmiş ve zamana bağlı olarak Çizelge 4.10.’da verilmiştir

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda fenolik maddelerin ekstrakta geçen miktarları (mg/L)

Süre (dakika)	20°C	50°C	85°C
20	158,405	218,05	551,2
40	218,62	462	847,195
60	293,065	570,79	1066,95
80	329,54	631,4	1191,55
100	355,455	719,25	1338,1
120	410,275	754,985	1443
140	409,45	817,6	1449,85
160	434,39	825,39	1526,75
180	456,71	846,62	1582,75

Çizelge 4.11. Keçiboynuzunun sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen TFM değerlerinin varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Sıcaklık (S)	2	3598981,992	1683,05**
Zaman (Z)	8	283184,023	132,43**
S x Z	16	30544,149	14,28**
Hata	27		

** p<0,01 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.12. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen TFM değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

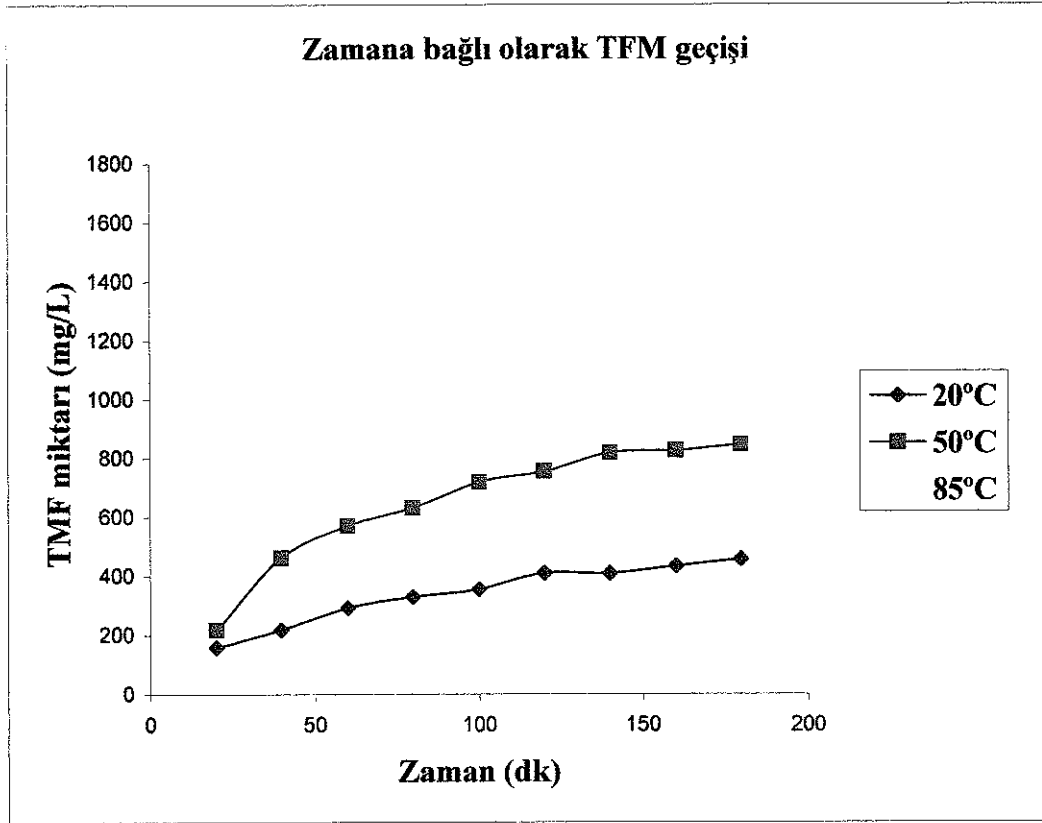
	<u>20°C</u>	<u>50°C</u>	<u>85°C</u>
Sıcaklık (°C)	340,66 ^c ±23,274	649,57 ^b ±47,948	1221,93 ^a ±79,678
	<u>60</u>	<u>120</u>	<u>180</u>
Zaman (dk)	643,60 ^b ±143,812	869,42 ^a ±192,199	962,03 ^a ±208,885

Değişik harfler p<0,05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Varyans analiz sonuçlarına (Çizelge 4.11.) göre keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonu ile ekstrakta geçen fenolik bileşiklerin miktarına ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve bu iki faktörün interaksiyonlarının p<0.01 seviyesinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; sürekli sistemde farklı sıcaklık derecelerinde yapılan ekstraksiyonlarda fenolik bileşiklerin miktarının ortalamaları arasında önemli (p<0.05) düzeyde farklılıklar olduğu görülmektedir (Çizelge 4.12). Ayrıca farklı sıcaklık derecelerinde yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen değerlere göre sıcaklığın artmasıyla fenolik bileşiklerin miktarının önemli (p<0.05) derecede arttığı görülmektedir. En yüksek değerlere 85°C'de yapılan ekstraksiyonda ulaşılırken bunu 50°C ve 20°C'deki sıcaklıklar takip etmiştir.

Ekstraksiyon işleminde fenolik bileşiklerin miktarının ilk 2 saat içinde her 20 dakikada bir alınan örnekler arasında önemli ($p < 0.05$) derecede olduğu fakat 2 saat ile 3 saat arasındaki artışın istatistiksel olarak $p < 0.05$ seviyesinde herhangi bir önem taşımadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla ekstraksiyon işleminde 2 saat sonunda ekstrakta geçen fenolik bileşiklerin miktarının istatistiksel olarak önemsiz ($p < 0.01$) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklık derecelerinde zamana bağlı fenolik madde geçişi

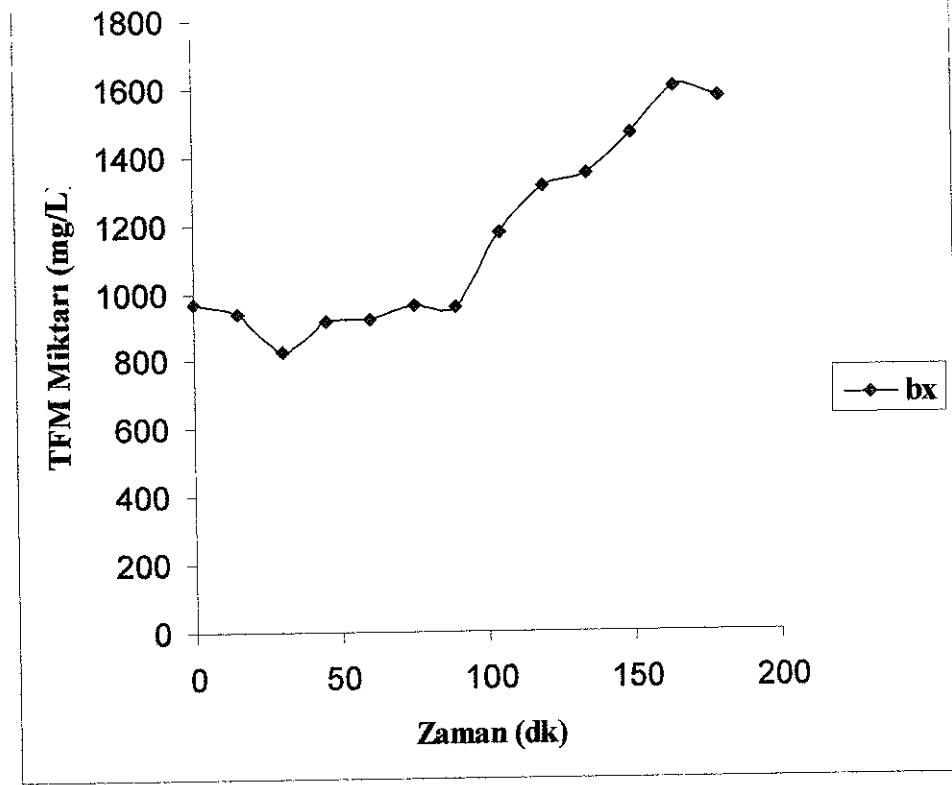
Şekil 4.4.'den de görüleceği gibi fenolik bileşiklerin difüzyonu sıcaklığın artması ile birlikte doğrusal bir artış göstermiştir. Fenolik maddelerin çözücüye geçişi özellikle 20°C'den sonra fark edilecek şekilde yükselmiştir ($p < 0.05$). 50°C'de yapılan denemede fenolik maddelerin çözücüye geçişinin daha fazla olduğu ve 85°C'de en yüksek miktarlara ulaştığı görülmüştür. Ayrıca 20°C'de ulaşılan en yüksek toplam fenolik madde miktarına 50°C'de yapılan ekstraksiyonun 40. dakikasında, 50°C'de ulaşılan en yüksek toplam fenolik madde miktarına ise 85°C'de yapılan ekstraksiyon işleminin yaklaşık 40. dakikasında ulaşıldığı görülmüştür.

Keçiboynuzu meyvesinde toplam fenolik madde miktarı 1749.4 mg/L olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde su ile ekstraksiyonu sonucu, sıcaklığın artmasıyla birlikte artış gösteren fenolik bileşiklerin difüzyonu zamana bağlı olarak değişim göstermiştir. Ekstrakta geçen fenolik madde miktarı, 20°C'de 456,71 mg/L, 50°C'de 846,62 mg/L ve 85°C'de 1582,75 mg/L olmuştur. Daha önce belirtildiği gibi sirkülasyon sonucu çözücü ve meyve arasındaki interaksiyon artışı, sıcaklık derecelerinin de yükselmesi ile fenolik maddelerin ekstrakta geçişini artırmıştır. En yüksek sıcaklık derecesi olan 85°C'de meyvedeki fenolik bileşiklerin yaklaşık %90'nının ekstrakta geçmiş olduğu belirlenmiştir.

Keçiboynuzu meyvesinin endüstriyel koşullarda 85°C'de gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminde IFM miktarına ait değişim Çizelge 4.13.'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Endüstriyel koşullarda 85°C'de Ekstraksiyondaki IFM Miktarı değişimi

Süre (dk)	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/L)
0	965.7
15	935.97
30	825.6
45	912.81
60	921.67
75	962.69
90	958.27
105	1173.7
120	1308.5
135	1346.4
150	1465.6
165	1597.1
180	1571.9



Şekil 4.5. Endüstriyel Şartlarda 85°C'deki Ekstraksiyondaki TFM miktarı değişimi

Endüstriyel koşullarda 85°C'de gerçekleştirilen ekstraksiyonda Şekil 4.5.'ten de görüleceği gibi toplam fenolik madde miktarının zamanla birlikte artış gösterdiği belirlenmiştir. Ekstraksiyon süresinin son zamanlarına doğru artışın istatistiksel olarak önemsiz seviyelere ($p < 0.01$) geldiği belirlenmiştir. Ekstrakta geçen toplam fenolik madde miktarının 1597.1 mg/L olduğu belirlenmiştir. 2 saat sonunda ekstrakta geçen fenolik madde miktarı artışının istatistiksel olarak önemsiz bir seviyeye ($p < 0.01$) geldiği belirlenmiştir.

Ekstraksiyondaki TFM değerleri ile model sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyondaki TFM değerleri arasında $p < 0.01$ düzeyinde farklılık olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen değerler arasında istatistiksel olarak fark olmadığı ve iki işlemin birbirini temsil ettiği belirlenmiştir. Meyve:su oranı ve ekstraksiyon sürelerinin eşit olması bu iki işlem arasındaki farklılığı ortadan kaldırmıştır.

4.3.6. Keçiboynuzu meyvesinin sürekli sistemde ekstraksiyonunda 5-HMF oluşumu

Bilindiği gibi gıdalarda bulunan monosakkaritler asitli ortamlarda ısıtıldıklarında dehidrasyona uğrayarak furan türevleri oluşturmaktadırlar. Aldopentozlar furfurala dönüşürken, aldoheksozlar benzer şekilde reaksiyona girerek 5-hidroksimetilfurfural (HMF) meydana getirmektedirler. Gıda maddesinin yüksek sıcaklıklara maruz kalıp kalmadığının bir göstergesi olan 5-HMF miktarına bakılarak, farklı sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyon denemelerindeki 5-HMF'nin oluşum kinetiği izlenmeye çalışılmıştır. Fakat keçiboynuzunda asitliğin düşük olması sebebiyle 5-HMF oluşumu yüksek miktarlarda olmamıştır. En yüksek ekstraksiyon sıcaklığı olan 85°C'de oluşan 5-HMF miktarı dahi eser miktarda olmuştur. Buradan da keçiboynuzunun yüksek sıcaklıklarda ekstrakte edilebilmesinin 5-HMF oluşumu açısından risk oluşturmadığı sonucuna ulaşılmıştır. 85°C'de gerçekleştirilen ekstraksiyonda 180. dakika örneklerindeki 5-HMF kromatogramı ve standarta ait pikler Ek-1'de görülmektedir.

4.4. Sürekli Sistemde Ekstraksiyonda Ekstraktın Elde Edilmesi İçin Kullanılan Enerji

4.4.1. Elektrik sarfiyatı

Besleyici konveyöre ait elektrik motoru 0.75 kw/saat, helezona ait elektrik motoru 0.75 kw/saat harcama yapmaktadır. Toplam elektrik sarfiyatı 1.5 kw/saat olmaktadır.

4.4.2. Teorik enerji miktarı

Ekstraksiyonda kullanılan su miktarı 4340 kg olup, suyun sıcaklığı 18°C ve ekstraktöre giriş sıcaklığı ise 85°C'dir. Buna göre;
Sudan sağlanan enerji= $4340 \times (85-18) \times 1\text{kcal}$ (suyun özgül ısısı)= 290780 kcal yapmaktadır.

Saatte kullanılan katı yakıt miktarı 50 kg olup 1 kg kömürün kalorik değeri 7800 kcal'dir. Buna göre;

Kömürden sağlanan enerji= $50 \text{ kg} \times 7800 \text{ kcal} = 390000 \text{ kcal/kg}$

Kömürden sağlanan enerji açısından verimlilik ise;

$(290780 \text{ kcal} / 390000 \text{ kcal}) \times 100 = \%74.56$ olmuştur.

4.4.3. ÇKM ekstraksiyonu için harcanan elektrik ve katı yakıt miktarı

Keçiboynuzunun sürekli sistemde ekstraksiyonunda 1 kg çözünür kuru madde ekstrakte etmek için gerekli olan elektrik ve katı yakıt miktarları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Toplam Ekstrakt 3473.8 kg (9.31 °Bx)

Ekstrakte edilen ÇKM 323.41 kg

1 saatte elde edilen ÇKM 107.8 kg

1 kg ÇKM için harcanan Elektrik Enerjisi $1.5 \text{ kw} / 107.8 \text{ kg} = 0.015 \text{ kw}$.

1kg ÇKM için gerekli enerji miktarı $290780 \text{ kcal} / 107.8 \text{ kg} = 2697.4 \text{ kcal/kg}$

1 kg ÇKM için gerekli katı yakıt miktarı $50 \text{ kg} / 107.8 \text{ kg} = 0.5 \text{ kg}$

1 kg ÇKM için katı yakıttan sağlanan enerji miktarı $0.5 \times 7800 \text{ kcal} = 3900 \text{ kcal/kg}$

2004 yılı sonlarında sanayi elektiriğın işletmeye maliyeti 172500 TL/kw ve 7800 kcal/kg enerjiye sahip kömürün fiyatı 170000 TL/kg olduğundan dolayı;

1 kg ÇKM ekstraksiyonu için toplam enerji maliyeti;

$$= (0.015 \times 172500) + (0.5 \times 170000)$$

$$= 87588 \text{ TL olarak hesaplanmıştır.}$$

5. SONUÇ

Bu çalışmada keçiboynuzu meyvesinin 20°C, 50°C ve 85°C gibi sıcaklıklarda model sistem ve işletme şartlarında gerçekleştirilen ekstraksiyonunda çözünür kuru madde miktarının artışının, fenolik maddelerin ekstrakta geçişinin ve 5-HMF oluşumu incelenmiştir. Ayrıca meyvede de bazı tanımlayıcı analizler yapılarak, ekstraksiyon sonunda gerçekleşen değişimler incelenmeye çalışılmış, hesaplanan kütle dengliklerinin de kullanılmasıyla ekstraksiyon işlemi için harcanan enerji ve ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, gerek model sistem gerekse işletme koşullarında en yüksek çözünür kuru madde ve verim değerlerine 85°C'de yapılan ekstraksiyon işleminde ulaşılmıştır. Ayrıca bu sıcaklıkta gerçekleştirilen ekstraksiyonda yaklaşık 2 saat sonunda çözünür kuru madde artışının istatistiksel olarak önemsiz seviye ($p < 0.01$) geldiği ve işlemin daha fazla uzatılmaması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta çözücü kullanılarak uygun debide ekstraksiyon gerçekleştirilmelidir. Çözücü debisi elde olunacak ekstrakta hedeflenen ÇKM değerine göre ayarlanmalıdır. Meyve:su oranının bu açıdan 1/6 olmasının uygun olduğu gözlemlenmiştir.

En yüksek kütle transfer katsayıları, reaksiyon hız sabitleri ve ekstraksiyon verimlerine 85°C'de ulaşılmıştır. Doğal olarak ekstraksiyonda, çözücü sıcaklığının artırılmasıyla reaksiyon hız sabiti artmakta, dolayısıyla meyveden çözücüye geçen maddelerin difüzyonu hızlanmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile çözünür kuru maddenin ekstrakta geçişinin artması yanında fenolik bileşiklerin geçişi de hızlanmaktadır. Ayrıca 5-HMF oluşumu en yüksek sıcaklık derecesi olan 85°C'de bile eser miktarda olmuştur. Buna neden olarak keçiboynuzunun asitliğinin düşük olması gösterilebilir.

Farklı sıcaklık derecelerinde ekstraksiyonla elde edilen çözünür kuru madde değerlerinden reaksiyon derecesinin "sıfırıncı dereceden reaksiyon" olduğu hesaplanmış fakat ekstraksiyonun sonlarına doğru "birinci dereceden reaksiyon" özelliği için bu prosesin "pseudo-birinci dereceden reaksiyon" olduğu görülmüştür. Tüm bu değerlerden reaksiyon hız sabitleri bulunmuş ve Arrhenius Eşitliğinden faydalanılarak

aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Ayrıca reaksiyon hızının her 10°C'de artışta ne kadar değiştiğini belirlemek amacıyla Q_{10} değeri hesaplanmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığının 10°C artması durumunda reaksiyon hızı %5.8 artmıştır.

Ekstraksiyon sıcaklığının artırılması ile çözünür kuru maddenin ekstrakta geçişi hızlanmış ve ekstraktın dengeye ulaşması hızlanmıştır. Dengelenme süresine ulaştıktan sonra ekstraksiyon işleminin uzatılmasının işletmeye herhangi bir kazanç sağlamayacağı gibi maliyet ve zaman açısından zarar vereceği düşünülmüştür. Ayrıca posada kalan çözünür kuru madde miktarını azaltmak için, geri alınması ekonomik olması koşuluyla çözücü miktarının artırılması düşünülebilir.

Özetle doğal olarak preslenmesi mümkün olmayan ve çözünür kuru madde içeriği yüksek olan keçiyoynuzunun su ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktın geleneksel bir ürünümüz olan pekmeze işlenmesi en uygun yol olarak görülmektedir. Zengin şeker ve mineral içeriği yanında yüksek sıcaklıklarda 5-HMF oluşum riskini taşımaması bu ürün açısından bir avantaj olarak görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1996. Determination of Hydroxymethylfurfural (HPLC). IFU Analysis No.69
- ARTIK, N. ve ERBAŞ, S. 1988. Das Aminosäureprofil von Johannisbrot. Die Industrielle Obst-und Gemüsewertung. Maerz 1988. 83-86.
- AVALLONE, R., COSENZA, F., FARINA, F., BARALDI, C. and BARALDI, M. 2002. Extraction and Purification from *Ceratonia siliqua* of Compounds Acting on Central and Peripheral Benzodiazepine Receptors. *Fitoterapia*, 73: 390-396.
- BATISTA, M.I., AMARAL, M.T. and PROENCA, D.C.A. 1996. Carob Fruits as a Source of Natural Antioxidants. In Proceedings of the III International Carob Symposium. Cabanas-Tavira, Portugal (in Pres).
- BATTLE, I. and IOUS, J. 1997. Carob Tree (*Ceratonia siliqua* L.). International Plant Genetic Resources Institute. Via delle Sette Chiese 142 00145 Rome, Italy. 97ss.
- BATTLE, I. 1997. Current situation and possibilities of development of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) in the Mediterranean region. Unpublished FAO Report. Rome, Italy.
- BAYKUL, Ö. 1993. Vişne pres artığından meyve suyu kazanılması üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış) 68s. Ankara.
- BONILLA, F., MAYEN, J. and MEDINA, M. 1999. Extraction of Phenolic Compounds from Red Grape Marc for Use as Food Lipid Antioxidants. *Food Chemistry*, 66: 209-215.

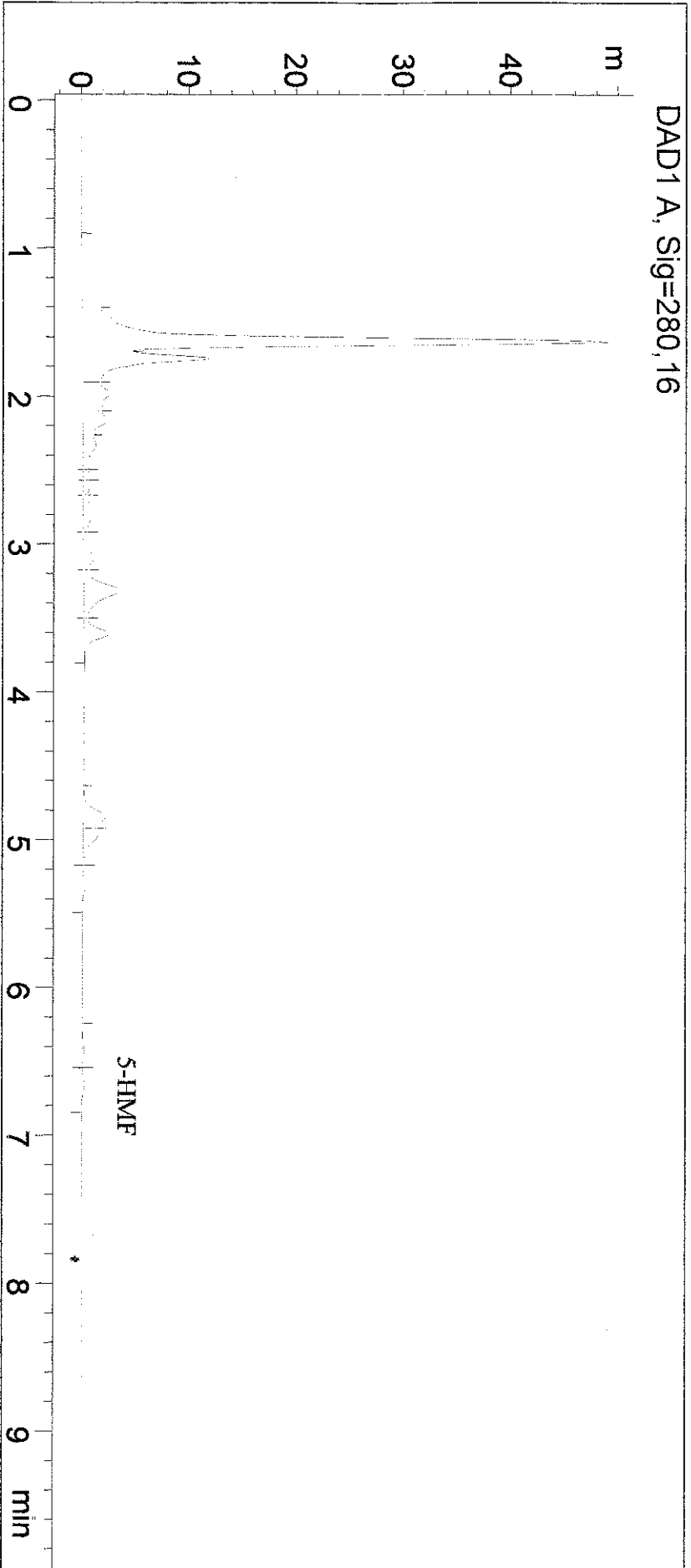
- CEMEROĞLU, B. 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Biltav Yayını 381 ss.
- CRAIG, W.J. and NGUYEN, I. I. 1984. Caffeine and Theobromine Levels in Cocoa and Carob Products. *J. of Food Sci.*, 49:302-305.
- DROSTE, R. 1993. Möglichkeiten und Grenzen des Anbaus von Johannisbrot (*Ceratonia siliqua* L.) als Bestandteil eines Traditionellen Anbausystems im Algarve, Portugal. PhD Thesis, University of Göttingen. Booklet 87 (with 4 pages English summary).
- DÜZGÜNEŞ, O., KESİCİ, T., KAVUNCU, O. ve GÜRBÜZ, F. 1987. Araştırma ve Deneme Metotları (İstatistiksel Metotlar II). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1021, Ankara, 381ss.
- EGAN, H., KIRK, R.S. and SAWYER, R. 1981. Person's Chemical Analysis of Foods Longman Inc., New York 591 ss.
- EKŞİ, A. ve ARIK, N. 1986. Harnup (Keçiboynuzu) Meyvesi ve Pekmezinin Kimyasal Bileşimi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı. Cilt 36. Fasikül 1. 77-82.
- EVRAUZ, Ö. ve ÇATALTAŞ, İ. 1989. Gıda İşleme İşleme Mühendisliği (Heldman, D.R., Singh, R.P. den çeviri). İnkılap Kitapevi 1. Baskı. İstanbul. 436ss.
- GENTSCHEV, L. and KLIJANOV, K.S. 1988. Teoretische Modellierung des extraktionsvorgangs von Wasser aufnehmenden pflanzlichen Rohstoffen. *Flüss Obst*, 55:686-694
- GONZALES, M.T., ELUSTONDO, M.P. and URBICIAN, M.J. 2000. Optimizing Apple Juice Extraction in Multiple Presses. *Journal of Food Science*, 65 (3): 461-465.

- GÜRSES, Ö.L. 1986. Gıda İşleme Mühendisliği 2. Ankara Üniversitesi Basımevi Yayın No:963, Ankara 132s.
- HAMMER, K., KNUPFFER, H., LAGHETTI, G. and PERRINO, P. 1992. Seeds from the past. A Catalogue of Crop Germplasm in South Italy and Sicily. Bari.
- HILLCOAT, D., LEWIS, G. and VERDCOURT, B. 1980. A New Species of *Ceratonia* (Leguminosae-Caesalpinoideae) from Arabia and the Somali Republic. *Kew Bull.*, 35(2): 261-271.
- IMRIE, F. 1973. The Production of Fungal Protein from Carob in Cyprus. *J. Sci. Food Agric.*, 24:639.
- JONES, D.K. 1953. Carob Culture in Cyprus. FAO 53/2/1225.FAO, Rome.
- KARKACIER, M. 1994. Keçiboynuzu Meyvesinin Ekstraksiyon Koşulları ve Durultulması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ankara 53ss.
- KARKACIER, M., ARTIK, N. 1995. Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua* L.) Fiziksel Özellikleri, Kimyasal Bileşimi ve Ekstraksiyon Koşulları. *Gıda* 20(3): 131-136.
- KARKACIER, M., ARTIK, N. and CERTEL, M. 1995. The Conditions for Carob (*Ceratonia siliqua* L.) Extraction and the Clarification of the Extract. *Fruit Processing*, 12:394-397.
- KARKACIER, M., POYRAZOĞLU, E.S., ARTIK, N. ve VELİOĞLU, S. 2000. Ekstraksiyon Kinetics of Mulberry (*Morus alba*). *Gıda*, 25(5):343-348.
- KUMAZAWA, S., TANIGUCHI, M., SUZUKI, Y., SHIMURA, M., KWON, M. and NAKAYAMA, I. 2002. Antioxidant Activity of Polyphenols in Carob Pods. *J. Of Agri and Food Chemistry*, 50:373-377.

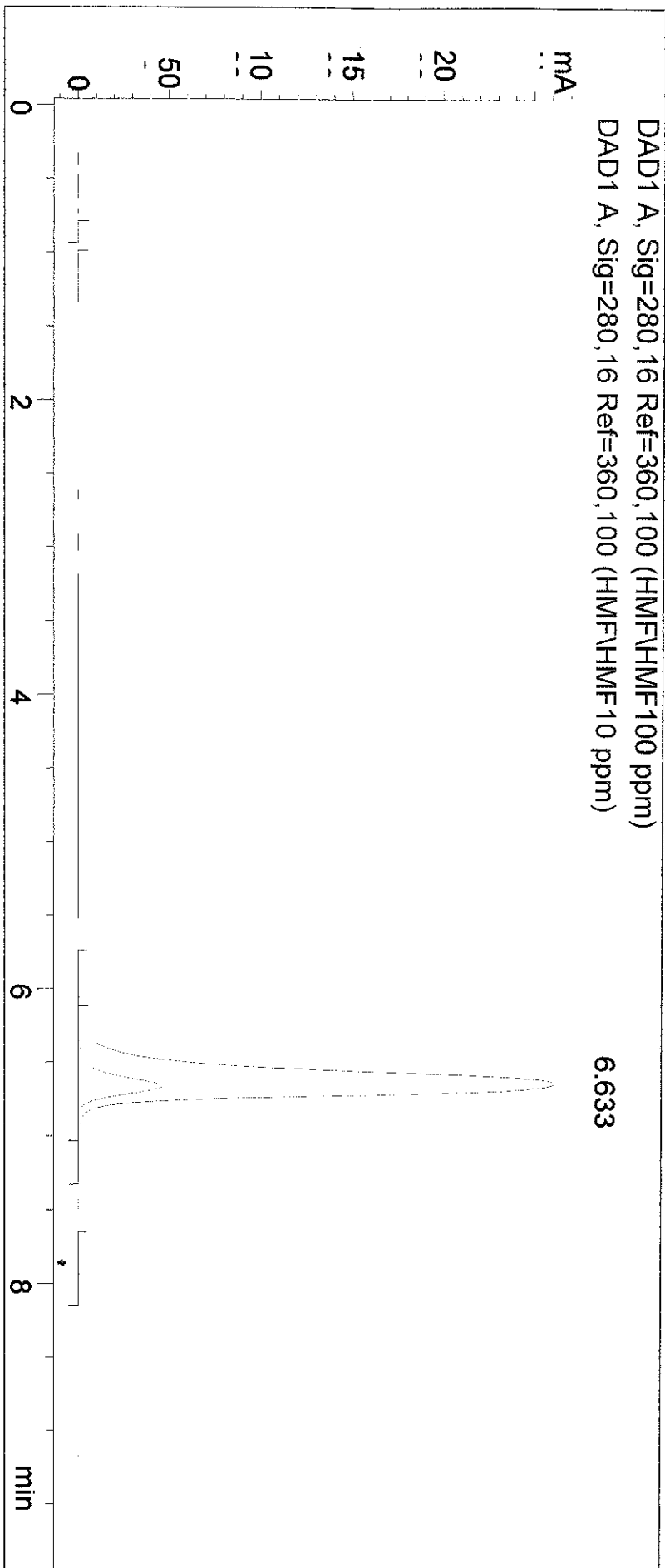
- LABUZA, T.P. and RIBOH, D. 1982. Theory and application of Arrhenius Kinetics to prediction of nutrient losses in foods. *Food Technol.*, 36(10): 66-74.
- LOUCA, A. and PAPAS, A. 1973. The Effect of Different Proportions of Carob Pod Meal in the Diet on the Performance of Calves and Goats. *Anim. Prod.*, 17: 139-146.
- MANTELL, C., RODRIGUEZ, M. and MARTINEZ De La OSSA, E. 2002. Semi-batch Extraction of Anthocyanins from Grape Pomace in Packed Beds: Experimental Results and Process Modelling. *Chemical Engineering Science*, 57: 3831-3838.
- MAZA, M.P., ZAMORA, R., ALAIZ, M., HIDALGO, F.J., MILLAN, F. and VIOQUE, E. 1989. Carob Bean Germ Seed (*Ceratonia siliqua* L.): Study of Oil and Proteins. *J.Sci. Food Agric.*, 4: 495-502.
- MERWIN, M.L. 1981. The Culture of Carob (*Ceratonia siliqua*) for Food, Fodder and Fuel in Semiarid Environments. International Tree Crops Institute USA Inc., California.
- NAS. 1979. Tropical Legumes: Resources for the Future, pp. 109-116. National Academy of Sciences, Washington DC, USA.
- OWEN, R.W., HAUBNER, R., HULL, W.E., ERBEN, G., SPIEGELHALDER, B., BARTSCH, H. and HABER, B. 2003. Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. *Food and Chemical Toxicology*, 41: 1727-1738.
- ÖZKAYA, H. 1988. Analitik Gıda Kalite Kontrolü. Ankara Üni. Ziraat Fak. Yayın No:1086 Ders Kitabı: 313, Ankara 137ss.

- PALMA, M., PINEIRO, Z. and BARROSO, G. 2001. Stability of Phenolic Compounds during Extraction with Superheated Solvents. *Journal of Chromatography A*, 921: 169-174.
- PALMA, M., and BARROSO, C.G. 2002. Ultrasound-assisted Extraction and Determination of Tartaric and Malic acids from Grapes and Winemaking by-products. *Analytica Chimica Acta*, 458: 119-130.
- PEKIC, B., KOVAC, V., ALONSO, E. and REVILLA, E. 1997. Study of The Extraction of Proanthocyanidins from Grape Seeds. *Food Chemistry*, 61: 201-206.
- POLHILL, R.M., RAVEN, P.H. and STIRTON, C.H. 1981. Evolution and systematics of the Leguminosae. Pp. 1-26 in *Advances in Legume Systematics*. Vol:1 Royal Botanic Gardens, Kew, England.
- ROSEIRO, J.C., GIRIO, F.M. and COLLACO, A. 1991. Yield Improvements in Carob Sugar Extraction. *Process Biochemistry*, 26: 179-182.
- SAHLE, M., COLEON, J. and HAAS, C. 1992. Carob Pod (*Ceratonia siliqua*) Meal in Geese Diets. *Brit. Poultry Sci.*, 33: 531-541.
- SEÇMEN, Ö. 1974. *Ceratonia siliqua* L.' nin Ekolojisi. *Bitki* 1 (4): 533-543. İzmir
- SEÇMEN, Ö. 1975. Studies In The Biosystematics of *Ceratonia siliqua* L. Proceedings of The Third MPP Meeting. İzmir. In Turkey.
- SEKERI-PATARYAS, K.H., MITRAKOS, K.A. and GEORGI, M.K. 1973. Yields of Fungal Protein from Carob Sugars. *Econ. Bot.*, 27: 311-319.

- SPANOS, G.A. and WROLSTAD, R.E. 1990. Influence of processing and storage on the phenolic composition of Thompson seedless grape juice. *Journal of Agric. Food Chemistry*, 38:1565-1571.
- ŞİMŞEK, A. 2000. Farklı Hammaddelerden Üretilen Pekmezlerin Bileşimi Üzerine Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ankara 83ss.
- TUCKER, S.C. 1992a. The developmental basis for sexual expression in *Ceratonia siliqua* L. *Am. J. Bot.*, 79(3):318-327.
- TUCKER, S.C. 1992b. The rol of floral development in studies of legume evolution. *Can. J. Bot.* 70:692-700.
- VARDAR, Y., SEÇMEN, Ö. ve ÖZTÜRK, M. 1980. Some Distributional Problems and Biological Characteristic of *Ceratonia* In Turkey. *Portuc. Acta Biol.*, (A) XVI (1-4): 75-86
- WHITESIDE, L. 1981. The Carob Cook Book. Ed. Thorsons Publishers Limited, Wellingborough, Northamptonshire.
- YAZICIOĞLU, I., ÖMEROĞLU, S. ve CERİTOĞLU, A. 1983. Keçiboynuzundan Pekmez ve İçki İspirtosu Yapılması Üzerinde Bir Araştırma. TÜBİTAK, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü Yayını: 67. Gebze.
- YOUSIF, A.K. and ALGHZAWI, H.M. 2000. Processing and Characterization of Carob Powder. *Food Chemistry*, 69: 283-287.
- YURDAGEL, Ü. ve TEKE, İ. 1985. Keçiboynuzu Meyvesinin Kavrulması ile Oluşan Renk Değişimlerinin Araştırılması. *Gıda*, 1: 39-42.
- ZOHARY, M. 1973. Geobotanical Foundations of Middle East, 2 ols. Stuttgart.



EK-1. 85°C de 180 dakika sonunda elde edilen keçiboynuzu ekstraktının 5-HMF kromatogramı (Çıkış zamanı 6.6 dakika)



EK-1 (Devam), 5-HMF standardına ait kromatogramlar (10 ppm, 100 ppm)

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1997 yılında Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2001 yılında Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Eylül 2002'de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.