



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BATARYA TİPİ EKSTRAKTÖRDE ÇEŞİTLİ TARIMSAL
ATIKLARIN EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Selin KUTLU TONGAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Aynur ŞENOL

Ekim, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 5.12.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail İNÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Lutfullah Muahmmmed
SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç Dr. Şahika Sena BAYAZIT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 50189 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim esnasında tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürlerin temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR ve Prof. Dr. Aynur ŞENOL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Zeynep İLBAY, Doç.Dr. Selin Şahin SEVGİLİ'ye ve tüm Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bugünlere gelmem de ve çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Emine KUTLU, babam Mustafa KUTLU ve ağabeyim Sinan KUTLU'ya, destekleri için eşim Deniz Kaan TONGAL'a ve tüm değerli dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ekim, 2016

Selin KUTLU TONGAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. ÇAYIN TARİHÇESİ VE YAPISI.....	3
2.2. ÇAYDA BULUNAN KİMYASAL MADDELER	6
2.3. ÇAY ÜRETİMİ	10
2.4. DÜNYADA ÇAY ÜRETİMİ	14
2.5. DÜNYADA ÇAY TÜKETİMİ	14
2.6. DÜNYADA ÇAYIN GELECEĞİ.....	16
2.7. KEÇİBOYNUZU	19
2.8. EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ.....	19
2.8.1. Soxhlet Ekstraksiyonu.....	20
2.8.2. Ultrasonik Ekstraksiyon	22
2.8.3. Mikrodalga Ekstraksiyonu	22
2.8.4. Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu	22
2.8.5. Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCFE)	23
2.9. ATIKLARIN GERİ KAZANIMI	24
2.9.1. Çevre Kirliliği	24
2.9.2. Atıkların Sınıflandırılması	25
2.9.3. Atıkların Giderimi.....	26
2.9.3.1. Düzenli depolama.....	27
2.9.3.2. Yakma.....	27

2.8.3.3. Kompostlaştırma	27
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. MATERYAL	28
3.1.1. Kullanılan Maddeler ve Kimyasallar	28
3.1.2. Kullanılan Ekipmanlar	29
3.2. YÖNTEM	32
3.2.1. Soxhlet Ekstraksiyonu.....	32
3.2.2. Batarya Ekstraksiyonu	33
3.2.3. Folin Ciocalteu (FC) Metodu: Toplam Fenol Metodu.....	34
3.2.4. DPPH Yöntemi İle Antioksidan Aktivitesi Analizi	35
3.2.4. Kafein Tayini	38
3.2.5. HPLC ile Kalitatif Antioksidan ve Kafein Analizi	39
4. BULGULAR	40
4.1. SOXHLET EKSTRAKSİYONU.....	40
4.1.1. Soxhlet Ekstraksiyonunda Farklı Çözücülerin İncelenmesi	40
4.1.2. Soxhlet Ekstraksiyonu Analizleri.....	40
4.1.2.1. TFM Analizi.....	41
4.1.2.2. Antioksidan Aktivitesi Analizi.....	41
4.1.2.3. Kafein Analizi.....	42
4.1.2.4. HPLC ile Kalitatif Analiz.....	42
4.2. BATARYA EKSTRAKSİYONU	43
4.2.1. Batarya Ekstraksiyonunun Farklı Parametrelerinin İncelenmesi.....	43
4.2.1.1. Debi Etkisi	43
4.2.1.2 Batarya Sayısı Etkisi	47
4.2.1.3. Sıcaklık Etkisi	48
4.2.1.4. Çözücü Etkisi.....	50
4.2.2. Batarya Ekstraksiyonu Analizleri	52
4.2.2.1. TFM Analizi.....	52
4.2.2.2. Antioksidan Aktivitesi Analizi.....	53
4.2.2.3. Kafein Analizi.....	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	61
EK1-STANDART KARIŞIM HPLC SONUÇLARI	61

EK2-NUMUNE HPLC SONUÇLARI.....	62
EK3-HPLC ÇALIŞMA ŞARTLARI.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Çay yaprağı.....	3
Şekil 2.2: Dünya çay üretimi.	4
Şekil 2.3: Çay çeşitlerinin demlenmiş ve yaprak görünümleri.....	4
Şekil 2.4: Çay çeşitlerinin üretim şeması.	5
Şekil 2.5: Antioksidanların sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.6: Çay toplama çeşitleri.....	10
Şekil 2.7: Çay üretimi akışı.	11
Şekil 2.8: Çay üretim prosesi.....	12
Şekil 2.9: Soldurma ünitesi.....	12
Şekil 2.10: Flavonellerin (kateşinlerin) yükseltgenmesiyle oksidasyon oluşumu.....	13
Şekil 2.11: Siyah çayın tahmini üretim miktarı (1000 ton).....	17
Şekil 2.12: Yeşil çayın tahmini üretim miktarı (1000 ton).....	18
Şekil 2.13: Siyah çayın tahmini tüketimi (1000 ton).....	18
Şekil 2.14: İdeal ekstraksiyonunu özellikleri.....	19
Şekil 2.15: Soxhlet düzeneği.....	21
Şekil 3.1: Çalışma esnasında kullanılan cihazlar.....	29
Şekil 3.2: Mettler Toledo pH-metre.....	29
Şekil 3.3: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer.....	30
Şekil 3.4: Soxhlet ekstraktörü.....	30
Şekil 3.5: Batarya ekstraktörü.....	31
Şekil 3.6: Numan su banyosu.	31

Şekil 3.7: Soxhlet ekstraksiyonu çözücünün buharlaşıp yoğunlaşmaya başlaması.....	32
Şekil 3.8: Batarya tipi ekstraktör düzeneği.....	33
Şekil 3.9: Gallik asit kalibrasyon eğrisi (pH=5).....	34
Şekil 3.10: TFM tayini numunelerinin UV analizinden önceki görüntüleri.....	35
Şekil 3.11: DPPH radikalinin antioksidan reaksiyonu.	35
Şekil 3.12: Antioksidan aktivitesi kalibrasyon eğrisi.	36
Şekil 3.13: DPPH yönteminde numune içersindeki antioksidanlara bağlı renk değişimi.....	37
Şekil 3.14: Ayırma hunisinde gerçekleştirilen ekstraksiyon.	38
Şekil 3.15: Kafein tayini kalibrasyon eğrisi.	39
Şekil 4.1: Zamana bağlı olarak 12 L/h'lik debi ile TFM miktarlarının değişimi grafiği. (80°C)	44
Şekil 4.2: Zamana bağlı olarak 4,05 L/h'lik debi ile TFM miktar grafiği. (80°C).....	45
Şekil 4.3: Debi– TFM miktarı değişimi grafiği (80°C).	46
Şekil 4.4: Batarya sayısının etkisinin incelenmesi.	47
Şekil 4.5: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (30dk).	49
Şekil 4.6: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (60dk).	49
Şekil 4.7: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (90dk).	50
Şekil 4.8: TFM miktarına çözücünün etkisi.	51
Şekil 4.9: %60 EA'ün sıcaklığa bağlı TFM miktarı değişimi grafiği.....	52

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Taze çay yaprağında bulunan maddeler.....	5
Tablo 2.2: Çayda bulunan kimyasal maddeler.....	6
Tablo 2.3: Çayda bulunan başlıca polifenoller.....	9
Tablo 2.4: İmalat kırığı ve kırık çaylar.....	14
Tablo 2.5: Dünyadaki çay üretimi (1000 ton).....	15
Tablo 2.6: Dünyadaki çay tüketimi (1000 ton).....	16
Tablo 2.7: Soxhlet ekstraksiyonu avantaj ve dezavantajları.....	21
Tablo 2.8: Ultrasonik ekstraksiyonun avantajları.....	22
Tablo 2.9: Mikrodalga ekstraksiyonunun avantaj ve dezavantajları.....	22
Tablo 2.10: Süper kritik akışkan ekstraksiyonunun dezavantajları.....	24
Tablo 2.11: Çevre kirliliğinin nedenleri.....	25
Tablo 2.12: Atıkların sınıflandırılması.....	26
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	28
Tablo 4.1: Son fabrika çay atığının soxhlet ekstraksiyonuna ait TFM miktarları.....	40
Tablo 4.2: Farklı çay numunelerinin su ile soxhlet ekstraksiyonu.....	41
Tablo 4.3: Keçiboynuzunun farklı çözücülerle soxhlet ekstraksiyonu.....	41
Tablo 4.4: Soxhlet ekstraksiyonunda farklı çözücülerin antioksidan aktiviteleri.....	41
Tablo 4.5: Soxhlet ekstraksiyonunda atık ve ticari çayın %AA karşılaştırması.....	42
Tablo 4.6: Keçiboynuzu kabuğunun farklı çözücüler ile yapılan soxhlet ekstraksiyonunun %AA incelenmesi.....	42
Tablo 4.7: Soxhlet ekstraksiyonunda kafein sonuçları.....	42
Tablo 4.8: Pompa debi değerleri.....	43

Tablo 4.9: Zamana bağlı olarak 12 L/h'lik debi ile TFM miktarları.(80°C).....	44
Tablo 4.10: Zamana bağlı olarak 4,05 L/h'lik debi ile TFM miktarları. (80°C).....	45
Tablo 4.11: 0,35 L/h'lik debi ile TFM miktarları (80°C)	46
Tablo 4.12: Farklı debilerde TFM miktarı değerleri.	47
Tablo 4.13: Farklı zaman ve sıcaklıklardaki TFM miktarı değerleri.(mg GAE/g ATIK).....	48
Tablo 4.14: TFM miktarına çözücü-çözücü karşımı etkisi.	51
Tablo 4.15: %60 EA'un sıcaklığa bağlı TFM miktarları.	51
Tablo 4.16: Batarya ekstraksiyonunda TFM analizi sonuçları.	52
Tablo 4.17: Batarya ekstraksiyonunda antioksidan aktivitesi analizi sonuçları.....	53
Tablo 4.18: Su ile yapılan batarya ekstraksiyonun sıcaklık farkına göre kafein miktarları (Debi Değeri:4,05 L/h).	53
Tablo 4.19: 80 °C 'de su ile yapılan batarya ekstraksiyonu pompa frekansına göre kafein miktarları.	54
Tablo 4.20: 60 °C'de etil alkol yüzdesine göre kafein miktarları.....	54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kisaltmalar	Açıklama
dk	: Dakika
DPPH	: 2,2-Difenil-1-pikrihidrazil
EC	: Epikateşin
ECG	: Epikateşin gallat
EGC	: Epigallokateşin
EGCG	: Epigallokateşin gallat
FC	: Folin-Ciocalteu
GA	: Gallokateşin
GAE	: Gallik Asit Eşdeğeri
GK	: Gallokateşin
h	: Saat
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
L	: Litre
nm	: Nanometre
SCFE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
TFM	: Toplam Fenolik Madde Miktarı
UV	: Ultraviyole

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BATARYA TİPİ EKSTRAKTÖRDE ÇEŞİTLİ TARIMSAL ATIKLARIN EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Selin KUTLU TONGAL

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR

II. Danışman : Prof. Dr. Aynur ŞENOL

Bir tarım ülkesi olan Türkiye tarımsal atık (zeytin, çay, şeker pancarı, fındık gibi) açısından zengindir. Sanayileşme, hızlı nüfus artışı, kentleşme, tüketim alışkanlıkları ve üretim yöntemleri nedeniyle ortaya çıkan atıkların oluşturduğu çevre kirliliği, tarımsal üretimi, tarım alanlarını ve biyolojik çeşitliliği etkileyerek nüfusun ihtiyacı olan besin miktarını ve gıdaya güvenli erişimi tehlikeye atmaktadır. Doğal kaynaklara olan talebin günümüzde artmasıyla, yenilenemeyen kaynakların tüketiminin azaltılması, atık miktarının azaltılması, yenilenebilir atıkların verimliliğinin artırılması ve kaynakların etkili kullanılması ile ilgili çalışmaların önemi artmıştır. Doğal kaynakların hızlı tüketilmemesi, kaynakların etkin değerlendirilmesi ve çevre kirliliğinin önlenmesi atıkların etkili bir şekilde değerlendirilmesi ve etkin ürünlere dönüştürülmesi ile sağlanabilmektedir. Bu atıkların büyük bir kısmı yakılmakta ya da ortamda bırakılmakta, geri kalan az bir kısmı ise; hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Tarımsal hasat sonucunda, kullanılmayan bu atıkların yakılması sonucu doğal çevre üzerinde büyük problemler olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ekstrakt içerisindeki toplam fenol, kafein ve antioksidan aktivitesi incelenmiştir. Soxhlet metodunda çözücü olarak su, etanol, isopropil alkol ve aseton ile yapılan denemeler sonucunda elde edilen toplam fenol tayinleri sonuçlarından en uygun çözücü saptanmıştır. Daha sonra, tarımsal atıklardaki antioksidan kökenli bileşiklerin geri kazanımı için pilot ölçekli batarya tipi ekstraktörde en uygun çözücü ile katı-sıvı ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır. Buradan elde edilen ekstraktlarda da toplam fenol, kafein ve antioksidan aktivitesi tayin edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Batarya tipi ekstraktörde, debi, sıcaklık ve ekstraksiyon kademe sayısının etkisi incelenerek en iyi şartlar belirlenmiştir.

Bu tezin amacı; tarımsal atıkların işlenmesi ile hem insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinen antioksidan gibi önemli bileşiklerin elde edilmesi hem de çevre kirliliğine neden olan maddelerin uzaklaştırılması ve geri kazanımının sağlanmasıdır.

Ekim, 2016, 78 sayfa.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon, Tarımsal, Batarya, Antioksidan, Atık

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE EXTRACTION OF VARIOUS AGRICULTURAL WASTES USING BATTERY TYPE EXTRACTOR

Selin KUTLU TONGAL

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. I. Metin HASDEMİR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Aynur SENOL

Turkey an agricultural country has abundant resources of agricultural wastes (olive, tea, sugar beets, nuts, etc.). Enviromental population formed because of industrialization, rapid population growth, urbanization, consumption, production methods affects the agricultural production, the agricultural areas and biological diversity and causes a risk for the amount of nutrients and food safe access which are the needs of population. Nowadays, increasing the demand of natural resources, increased the importance of the studies about decreasing of nonrenewable resource consumption, reducing the amount fo residues and waste, improving the efficiency and effective use of resources. DecelARATION of the consumption of natural resources, effective use of resources and prevention of enviromental pollution can be provided by the effective use of wastes and conversion of effective products. A large part of these wastes are incinerated or left in the environment, while remaining part is counted as animal feeds. As a result of agricultural harvest, unused, disposal and incineration of these wastes have proven that there are major problems on the natural environment.

In this thesis, first of all extracts were analyzed for the total phenol, caffeine and antioxidant activity using the Soxhlet method. As a result of experimental data obtained from Soxhlet method used water, ethanol, isopropyl alcohol and acetone solvents and the most appropriate solvent was chosen from the results of phenol analysis. Solid-liquid extraction experiments were performed using a pilot-type battery extractor. Later to recover antioxidants from agricultural wastes with the appropriate solvent. Extracts which are obtained from total phenol, caffeine and antioxidant activity were designated and compared. Furthermore, battery-type extractor is determined by creating optimum conditions depending on the flow charts and temperature changes and number of batteries.

The purpose of this thesis is proving is both to provide the recovery of some important compounds such as antioxidants, that are known to have positive effects on human health, and to provide the recovery and the remove of compounds causing environmental pollution by processing agricultural wastes.

October, 2016, 78 pages.

Keywords: Extraction, Agricultural, Battery, Antioxidant, Waste

1. GİRİŞ

Çay, dünyada en çok tüketilen içeceklerinden biridir ve sağlığa çeşitli yararları olduğu bilinmektedir. [1]

Ülkemizde çay üretiminden sonra çay tozları ve dallarından büyük miktarlarda atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar gübre olarak kullanılarak veya yakılarak imha edilmektedir. Fakat bu atıkların içerisinde %2-3 oranında kafein ihtiva ettiği belirlenmiştir [2].

Halk arasında keçiboynuzu olarak bilinen harnup ağacı (*Ceratonia L. siliqua*) yaygın olarak Akdeniz ülkelerinde yetiştirilmektedir [3]. Keçiboynuzu 10-25 cm uzunluğunda ve kahverengi olan bu ağacın meyvesidir. Keçiboynuzu meyvesinin iki temel bileşeni hamuru ve tohumu bulunmaktadır. Tohumların koyulaştırıcı etkileri bilinmektedir ve yaygın olarak gıda endüstrisinde, hayvan yemi üretiminde ve bazı ülkelerde de kakao yerine kullanılmaktadır [4] [5]. Keçiboynuzu polifenollerce zengindir, özellikle son derece yoğun tanenler içerir. Keçiboynuzunun gallik asidin türevlerini, kuersetin ve myricetin türevlerini büyük miktarlarda içerdiği yapılan analizlerle açıklığa kavuşmuştur [6].

Dünyada nüfus artışına bağlı olarak tüketimin artması mevcut kaynakların azalmasına sebep olmaktadır. Geri dönüşüme olan ilgi bu şekilde artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklara ilginin artması ile değerlendirilmesi de önemli bir hale gelmiştir [7].

Bu araştırmada öncelikle çay atıklarının su, etanol, isopropil alkol ve aseton ile ekstraksiyonlarından elde edilen çeşitli ekstraktlarda toplam fenolik madde miktarı spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Daha sonra, en yüksek toplam fenolik madde miktarı elde edilen çalışmadan sanayiye yönelik olarak batarya tipi ekstraktörde ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Batarya çalışmalarında batarya eleman sayısı, debi ve sıcaklık değerleri değiştirilerek en uygun değerler saptanmıştır.

Ekstrakt bileşimlerinde toplam fenol, kafein ve antioksidan aktivitesi tespit edilmiştir. Ayrıca son fabrika çay atığının su ile soxhlet ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstratta HPLC ile kalitatif analiz yapılmıştır.

Diğer bir atık malzeme olarak keçiboynuzu kabuğu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda soxhlet ekstraksiyonu uygulanmıştır. Keçiboynuzu ekstraktlarında toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi tespit edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

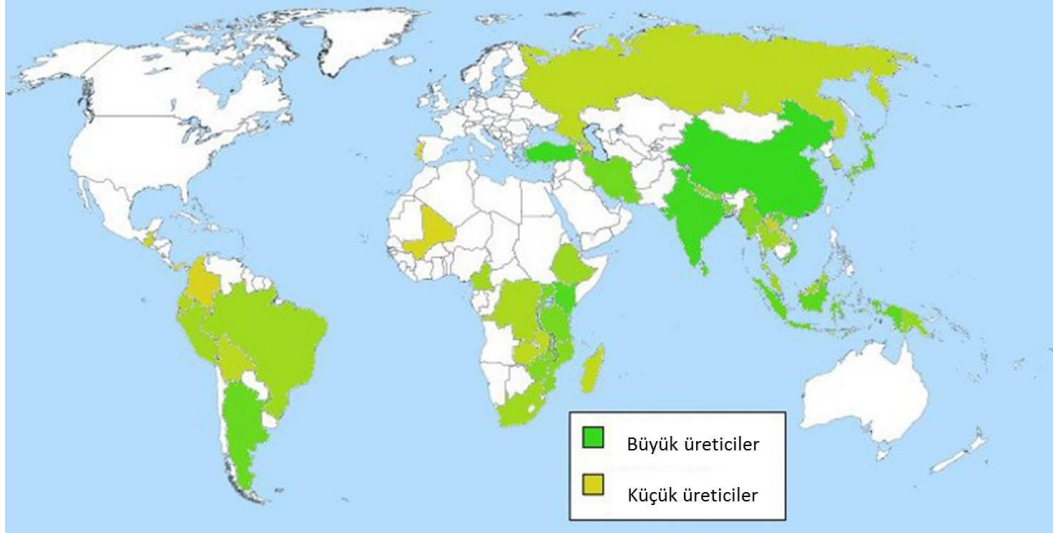
2.1. ÇAYIN TARİHÇESİ VE YAPISI

Çay (*Camellia sinensis*), M.Ö 2700’lerde keşfedilmiş çalı formundaki bir bitkidir. Dünyanın en eski ve en çok tüketilen içeceklerden biridir.



Şekil 2.1: Çay yaprağı.

Dünyada çayla ilgili ilk tarımsal faaliyetler Çin’de başlamıştır [44]. Türkiye’de çay tarımına ise 1924’de başlanmıştır. Günümüzde farklı oksitlenme ve fermantasyon tekniğine bağlı olarak altı ana çeşit çay mevcuttur. Çay bitkisinin sıcak ve nemli bir iklime ihtiyacı vardır. Özel gereksinimleri ise şunlardır: Sıcaklık 10 - 30°C, 1250 mm asgari yıllık yağış, tercihen asitli topraklarda, ideal olarak 0,5-10 derece yamaç ve 2000 metre yüksekliktir. Çay üretimi bu nedenle coğrafik olarak dünyada birkaç alanla sınırlıdır ve yetiştirme koşullarının değişimine son derece hassastır. En önemlisi ideal yetiştirme koşulları, yüksek risk altındadır ve önemli derecede iklim değişikliği altında değişmesi beklenmektedir [8].



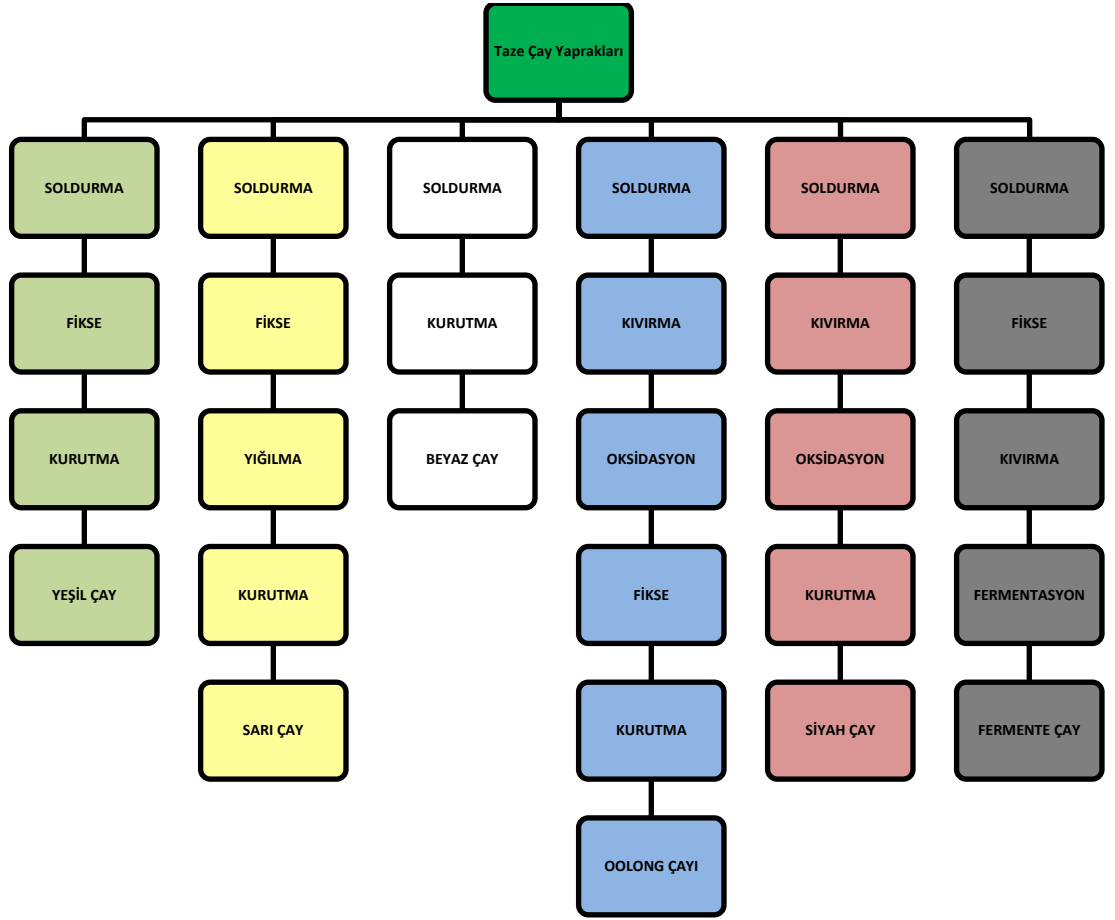
Şekil 2.2: Dünya çay üretimi.

Dünyada en fazla siyah çay üretimi bulunmaktadır[10]. Bunun yanı sıra dünyada yeşil, oolong, beyaz, sarı ve fermente tipi çay üretimi de vardır. [9].



Şekil 2.3: Çay çeşitlerinin demlenmiş ve yaprak görünüşleri.

Bu çayların üretimi, bileşimi ve özellikleri birbirinden farklılık gösterir. Yeşil çay üretiminde enzimatik oksidasyon önlenir. Siyah çay enzimatik olarak tam oksidasyona uğrar. Oolong çay ise orta seviyede enzimatik oksidasyona uğrar [11].



Şekil 2.4: Çay çeşitlerinin üretim şeması.

Çay yaprağında bulunan maddeler Tablo 2.1’de belirtilmiştir. Çayda, en çok kateşin grubu polifenoller bulunmaktadır. [12].

Tablo 2.1: Taze çay yaprağında bulunan maddeler.

Madde	%
Polifenol	36
Karbonhidrat	25
Protein	15
Lignin	6,5
Kül	5
Aminoasit	4
Lipid	2
Organik Asit	1,5
Klorofil	0,5
Karotenoidler ve uçucu maddeler	<0,1

2.2. ÇAYDA BULUNAN KİMYASAL MADDELER

Çayda bulunan kimyasal maddeler ve açıklamaları Tablo 2.2’de belirtilmiştir.

Tablo 2.2: Çayda bulunan kimyasal maddeler.

Kimyasal Madde	Açıklama
Polifenol	Flavanoller bulunur.
Alkaloid	Kafein, teobromin ve teofilin pürin türevleridir.
Azotlu Bileşikler	% 4,5 civarında bulunur
Karbonhidrat	Serbest glikoz, früktoz, sakkaroz ve iki oligosakkarid ile glikozit bileşenleri olarak glikoz, ramnoz, galaktoz ve arabinoz bulunmaktadır.
Klorofil ve Diğer Pigmentler	Karoten, ksantofil ve klorofil içerir
Vitaminler	C vitamini, B1 vitamini (tiamin), B2 vitamini (riboflavin), PP vitamini (nikotinik asit), Pantotenik asit
Enzimler	Polifenol oksidaz, Peroksidaz, 5-dehidroshikimat redüktaz, Fenilalanin amonyak liyaz, Peptidaz, Leusin - a - kettoglutarat transaminas, Klorofilas, Pektin metilesteras, Alkol Dehirogenas (ADH+) enzimi
Uçucu Madeler	Tat ve koku (aroma) çayın niteliğini belirleyen öğeler arasında esansiyel yağlar temel öge olarak kabul edilmektedir.
Mineral Maddeler	Fosfor, Potasyum, Magnezyum, Demir, Mangan, Çinko, Bor, Bakır, Klor, Alüminyum

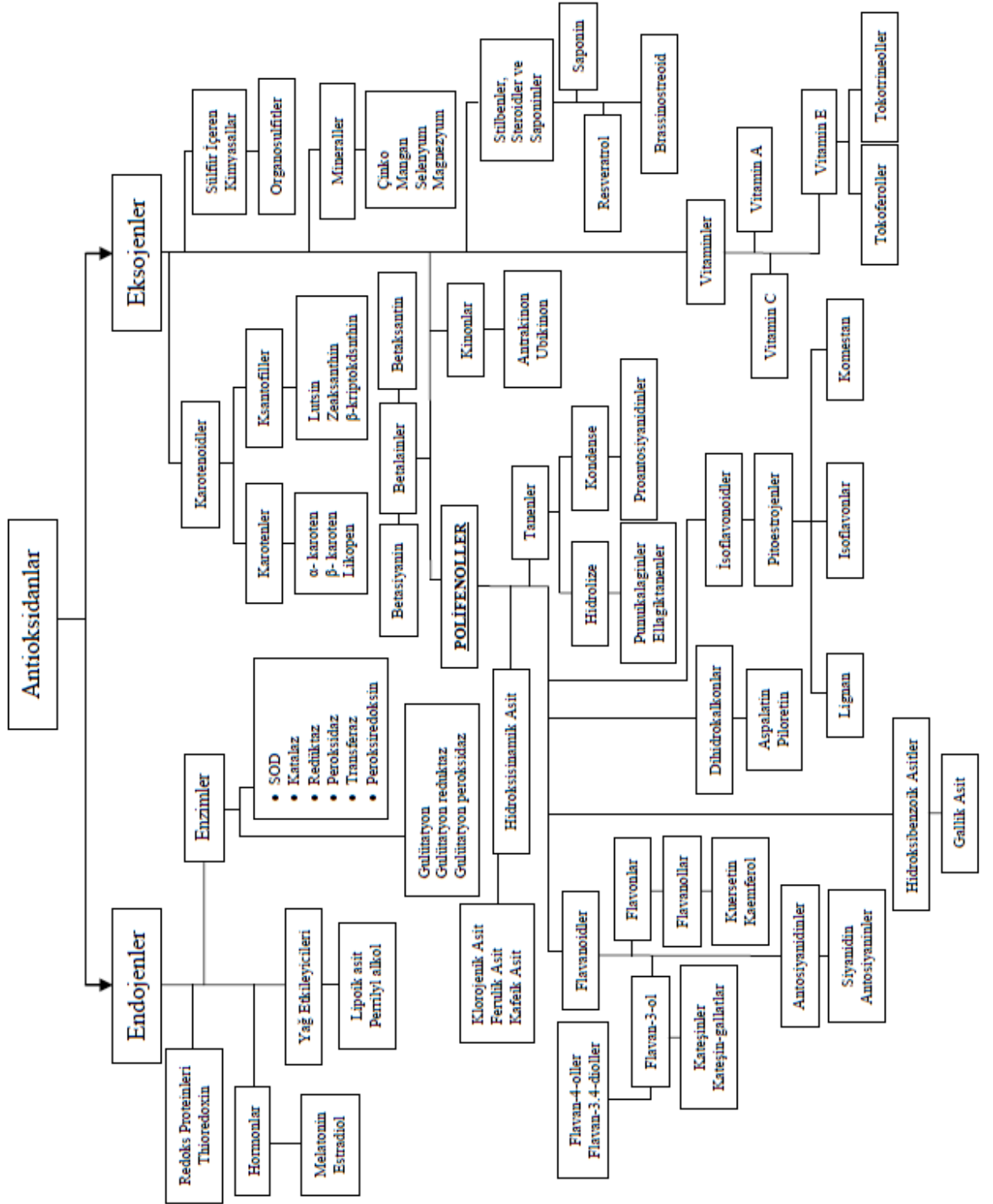
Bu tez çalışmasında daha fazla inceleyeceğimiz kimyasal maddeler alkaloid olan kafein ve polifenollerdir.

Antioksidanlar, serbest radikalleri veya onların etkilerini nötralize eden maddelerdir. Çay polifenollerini, zengin flavonoidler içermektedir. Polifenoller, meyvelerde ve çaylarda bulunmaktadır. Bira, meyve ve meyve sularının, çayların ve şarapların buruk tadı polifenol içeriklerinden kaynaklanmaktadır. [46] Fenolik asit ve flavonoid bakımından zengin olan çayda bulunan polifenoller Tablo 2.3 'de verilmiştir. [45]

Çay, antik çağlardan beri sağlıklı bir içecek olarak kabul edilmiştir. Çay polifenollerini güçlü antioksidanlar olduğu için son zamanlarda çaya olan ilgi artmıştır. Bazı epidemiyolojik çalışmalar mide, ağız boşluğu, yemek borusu ve akciğer kanserleri gibi çeşitli kanser türleri, daha düşük bir riskle çay tüketimi ile ilişkilendirilmiştir. Çayın, zehirli ve kanserojen kimyasalların zararlı etkilerini yok edici etkili bir ajan olduğu görülmüştür. Yapılan çeşitli çalışmalar, çay polifenollerinin sulu ekstraktlarının antitumör, antidiyabetik, antibakteriyel, anti-enflamatuar ve hipokolesterolemik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu polifenollerin insan sağlığına, diş çürüğü, periodontal hastalıklar ve diş kaybı dahil olmak üzere oral hastalıklara yararlı etkileri tanımlanmıştır.[25]

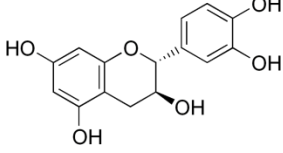
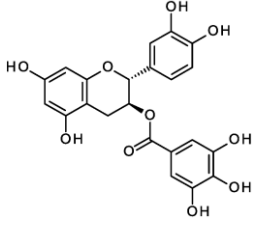
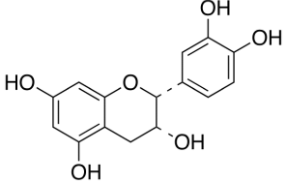
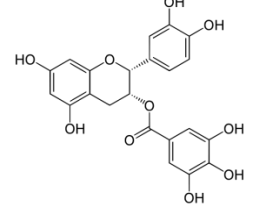
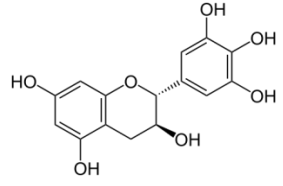
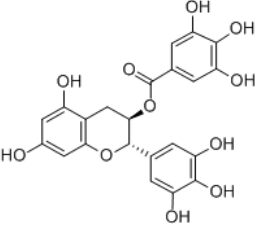
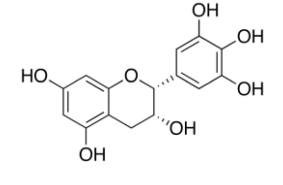
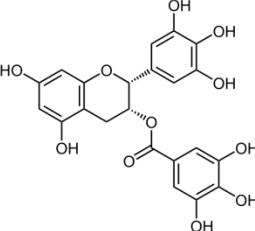
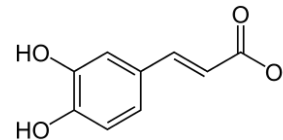
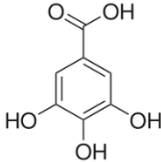
Çayda en yaygın olarak bulunan fenolik bileşikler, flavan-3-oller (flavanoller veya flavanlar) olup, diğer gıdalar ile kıyaslandığında çayda daha büyük miktarlarda bulunmaktadır. Flavan-3-ol alt sınıfları polimerizasyon derecesine göre belirlenmektedir. Kateşinler renksiz, suda çözünür bileşikler olup, yeşil çayda acılık ve burukluğa neden olmaktadır.[46] Kateşinler, yüksek konsantrasyonlarda çeşitli bitki bazlı yiyecek ve içeceklerde bulunurlar. Yapılarına göre, kateşinler flavanoller olarak sınıflandırılır. Bunlar; kateşin, epikateşin, epigallokateşin, epikateşin gallat ve epigallokateşin gallattır.. Kateşin yüksek konsantrasyonlarda kırmızı şarap, bakla, siyah üzüm, kayısı ve çilekte bulunur. Epikateşin ise elma, böğürtlen, bakla, kiraz, siyah üzüm, armut, ahududu ve çikolatada bulunur. Son olarak, epigallokateşin , epikateşin gallat ve epigallokatekin galat hem siyah hem de yeşil çayda yüksek konsantrasyonlarda bulunur.[51]

Antioksidanlar, enzimatik ve enzimatik olmayan olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Antioksidan bileşenlerin sınıflandırılması Şekil 2.5'de verilmiştir. [52]



Şekil 2.5: Antioksidanların sınıflandırılması.

Tablo 2.3: Çayda bulunan başlıca polifenoller.

Polifenol Adı	Yapısı	Polifenol Adı	Yapısı
Kateşin		Kateşin gallat	
Epikateşin		Epikateşin gallat	
Gallokateşin		Gallokateşin gallat	
Epigallokateşin		Epigallokateşin gallat	
Kafeik Asit		Gallik Asit	

Saf olarak ($C_8H_{10}N_4O_2$) çay yapraklarında bulunan, kristal formda, tadı acı bir madde olan kafein taze çay yaprağında daha fazla bulunmaktadır.

Kafein;

1. Beyindeki kılcal damarların genişlemesine sebep olarak insanların canlılık kazanmasına ve yorgunluklarını atmasına yol açar.
2. Mide salgısını çoğaltır[13].

2.3. ÇAY ÜRETİMİ

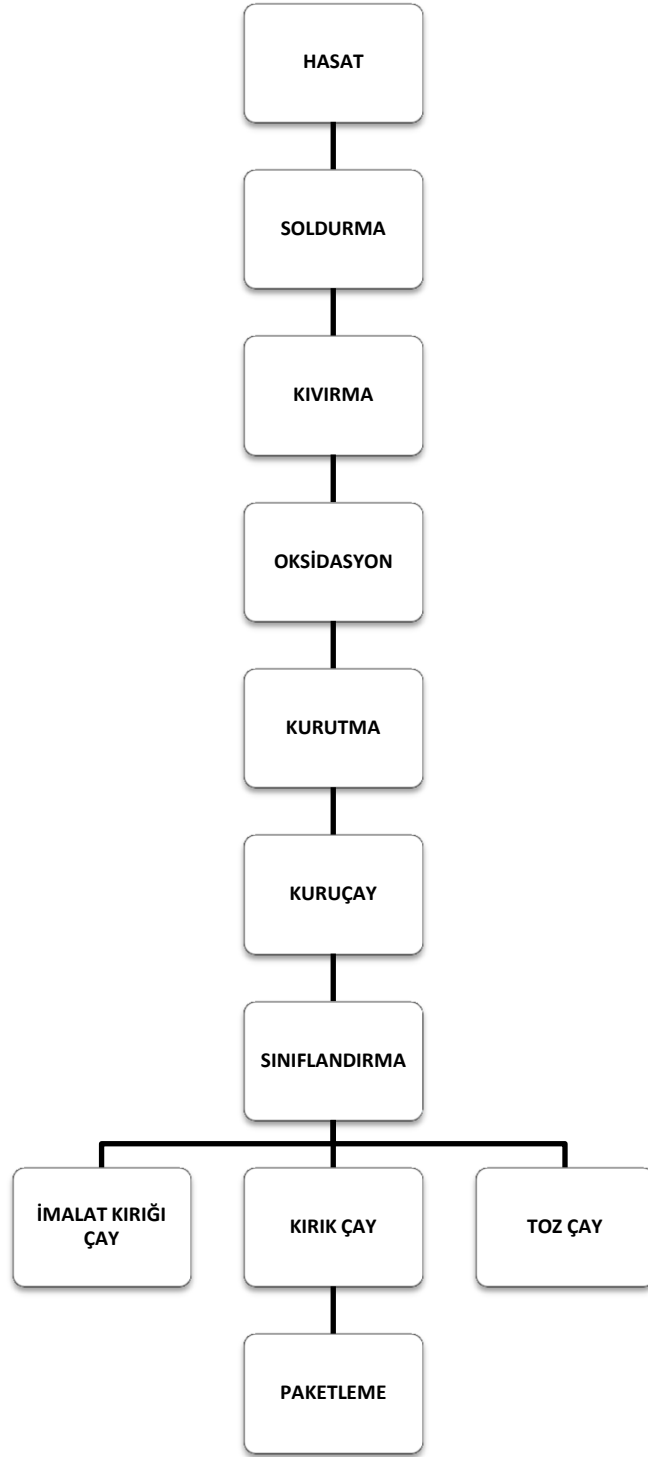
Siyah çay üretiminin ana aşamaları şu şekildedir:

1. Soldurma
2. Kıvrırma
3. Oksidasyon
4. Kurutma
5. Tasnif ve Ambalajlama



Şekil 2.6: Çay toplama çeşitleri.

Siyah çay üretimi akışı ve proses şeması Şekil 2.7-2.8'de gösterilmiştir. [47] [48]



Şekil 2.7: Çay üretimi akışı.



Şekil 2.8: Çay üretim prosesi.

Çay üretiminde ilk aşama olan soldurmada, çay yaprağındaki su buharlaştırılarak yaprak kıvrırma aşamasına uygun hale getirilir. Uygun hal olan esneklik olmaz ise yapraklar kırılacağından kalitenin düşmesine neden olur [13].



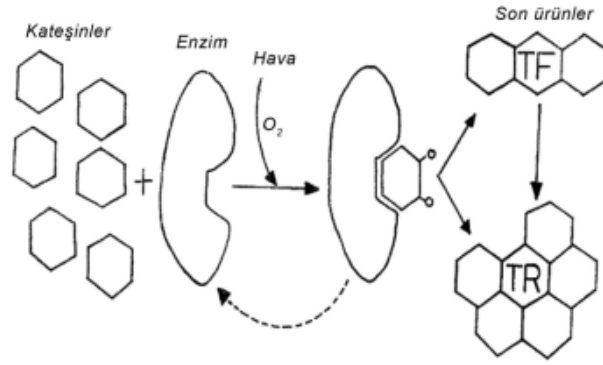
Şekil 2.9: Soldurma ünitesi.

Çay üretiminde ikinci aşama olan kıvrırma, soldurma aşamasından çıkan çay yaprağının parçalanıp bükülmesi sonucu hücre sıvısının yüzeye yayılması ve oksijenle tepkimeye girmesine olanak sağlar [15]. Kıvrırma aşamasında sıcaklık önemli bir parametredir. Uygun sıcaklık 27–32 °C arasındadır.

Kıvrırma işleminden çıkmış çay yapraklarının bir sonraki aşaması oksidasyondur [15].

Oksidasyon, siyah çay üretiminin en önemli basamağını oluşturur. Sıcaklık ve nemin uygun olduğu koşullarda çayda bulunan polifenoller enzimlerle tepkimeye girerek yükseltgenmektedir. Siyah çayın koku, renk ve tat gibi kriterleri bu aşamada sağlanır.

Oksidasyon aşamasında, kateşinlerin yükseltgenmesi ile çayın renk ve tat üzerinde etkisi olduğu bilinen theaflavinler (TF) ve thearubiginler (TR) oluşur. Çay yaprağında ve tomurcuğunda bulunan flavonellerin yaklaşık % 10'nun siyah çayın oksidasyonu anında theaflavinlere dönüşmektedir. Flavonellerin geriye kalan % 75'i ise thearubigin adı verilen karmaşık bileşiklere ayrılır. Kırmızı-kahverengi olan thearubiginler çay deminin rengi, kuvveti üzerine olduğu gibi çayın damak tadı üzerine de önemli ve olumlu bir etki yapmaktadır.



Şekil 2.10: Flavonellerin (kateşinlerin) yükseltgenmesiyle oksidasyon oluşumu.

Oksidasyon işlemi tamamlanmış çay yaprakları, siyah çay üretiminin bir sonraki aşaması olan kurutma işleminin yapılması için taşıyıcı bantlara dökülür [16].

Oksidasyona uğramış çayın, kurutma fırınlara gönderilerek yaklaşık olarak nem oranının %3'e düşürüldüğü aşama olan kurutmada enzim aktiviteleri son bulur ve oksidasyon tamamlanır. Kahverengi ya da bakırımsı kırmızı rengini kurutma sonucunda kaybeden okside olmuş çay yaprakları ise siyah çaya dönüşür. Çay bu aşamada depolanma, paketlenme ve taşınma durumuna uygun hale getirilmiş olur [17].

Kurutma fırınlarından çıkarılan çaylar, büyüklüklerine göre elenir. Bu ayırma işlemine tasnif adı verilmektedir. Çaylar bu şekilde çöp ve liflerinden ayrılmış olur.

Üretim sonucu iki sınıf çay bulunur. Bunlar; imalat kırığı ve kırık (kırmadan geçen) çaylardır. Kurutma aşamasından çıkan ve kırma işlemine uğramayan çaylara imalat kırığı çaylar denir. Belirli eleklerinin üzerinde kalan çayların mekanik olarak kırılıp, tekrar elenmesi sonucu elde edilen çaylara kırık çaylar (kırmadan geçen) denir.

Tablo 2.4: İmalat kırığı ve kırık çaylar.

Tür	Terminoloji	Derece
1	Orange Fannings	Çok ince imalat kırığı çay
2	Broken Orange Pekoe	İnce imalat kırığı çay
3	Orange Pekoe	Az altınbaşı imalat kırığı çay
4	Fanning	Çok ince kırık çay
5	Broken Orange Pekoe	İnce kıvrımlı, kırık çay
6	Broken Pekoe	Kalın kıvrımlı kırık çay
7	Dust	Toz çay

Üretimi tamamlanan çaylar, içi bez dışı nylon ambalajlarda torbalanır. Çayın üretim tarihi, saat ve türü etiketlenir, paketlemeye gönderilmek için ambara alınır [18].

2.4. DÜNYADA ÇAY ÜRETİMİ

Dünyada çay üretimi 2013 yılında % 6 artarak 5,07 milyon tona ulaşmıştır. Siyah çay üretimi % 5,4, yeşil çay üretimi ise %5,1 artış göstermiştir. Çin, dünya çay üretiminin %38'i olan 1,9 milyon ton üretimi ile en büyük çay üreticisi olan ülke olmuştur. İkinci olarak da 2013 yılında 1,2 milyon ton çay üretimi ile Hindistan gelmektedir. Çay ihracat ülkesi olan Kenya'da 436300 ton, Sri Lanka'da ise 343100 ton çay üretilmektedir. Bunların dışında %7,5 azalma ile Vietnam'da 185000 ton çay üretimi gerçekleştirilmektedir. Tablo 2.5 'de çeşitli ülke ve bölgelere ait çay üretim miktarları görülmektedir. [8]

2.5. DÜNYADA ÇAY TÜKETİMİ

2013 yılında dünyadaki çay tüketimi artmaya devam etmiştir. Toplam çay üretimi %5 artarak 4,84 milyon tona ulaşmıştır. Çin, Hindistan ve yeni gelişmekte olan ülkelerde hızlı bir artış görülmektedir. Talepteki artış özellikle Çin'de göze çarpmaktadır.

Çin'in çay tüketimi %9 artarak 2013 yılında 1,61 milyon tona yükselmiştir. Hindistan'daki çay üretimi ise %6,6 ile 1 milyon tona yükselmiştir. Tablo 2.6 'de çeşitli ülke ve bölgelere ait çay tüketim miktarları görülmektedir.[8]

Tablo 2.5: Dünyadaki çay üretimi (1000 ton).

	2006-2008	2009	2010	2011	2012	2013
DÜNYA	3891,2	4040,0	4364,7	4627,0	4784,5	5063,9
Uzak Doğu	2892,3	3089,7	3280,3	3579,1	3753,3	3965,6
Bangladeş	56,8	60,0	60,0	59,6	62,5	66,2
Çin (Anakara)	1150,5	1344,4	1475,1	1623,2	1789,8	1924,5
Hindistan	986,4	982,1	970,3	1119,7	1129,0	1200,4
Endonezya	150,3	156,9	156,6	150,8	150,9	152,7
Sri Lanka	311,3	291,2	331,4	327,5	328,4	343,1
Vietnam	158,0	177,3	192,0	202,1	200,0	185,0
Diğer	78,9	77,8	94,8	96,2	92,7	93,8
Afrika	535,9	520,5	616,1	591,7	580,2	649,5
Burundi	6,6	6,7	6,9	7,0	8,7	8,8
Kenya	345,2	318,3	403,3	383,1	373,1	436,3
Malawi	44,9	52,6	51,6	47,1	42,5	46,5
Rwanda	19,1	20,5	22,2	24,1	24,7	25,2
Güney Afrika	3,5	2,0	2,1	2,2	2,2	2,5
Tanzanya	32,6	32,1	31,6	33,0	32,3	32,4
Uganda	42,4	51,0	59,4	56,3	57,9	58,3
Zimbabve	12,4	7,3	8,6	8,4	8,5	8,5
Diğer	29,0	30,0	30,2	30,6	30,4	30,9
Latin Amerika ve Karayipler	97,7	89,8	107,4	107,8	98,3	95,0
Arjentina	79,6	73,4	90,7	91,2	81,3	78,9
Brezilya	8,5	7,6	7,7	7,7	7,8	7,0
Diğer	9,7	8,8	8,9	8,8	9,2	9,1
Yakın Doğu	255,2	238,2	262,0	251,1	251,5	253,5
İran	41,4	39,6	27,0	29,5	26,5	26,5
Türkiye	213,7	198,6	235,0	221,6	225,0	227,0
Okyanusya	7,1	7,2	7,2	6,6	6,4	6,5
Japonya	94,7	86,0	83,0	82,1	85,9	84,7
Bağımsız Devletler Topluluğu	8,3	8,4	8,4	8,5	8,6	8,9
Gelişmiş	113,7	130,8	101,0	99,5	103,3	102,9
Gelişmekte olan	3777,5	3936,2	4263,6	4527,5	4681,2	4961,0

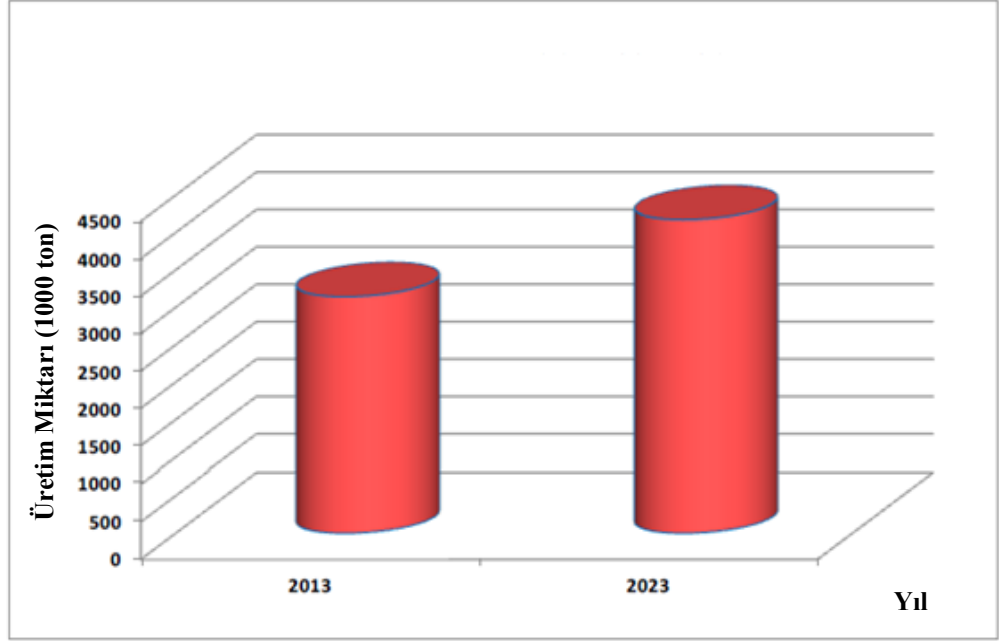
Tablo 2.6: Dünyadaki çay tüketimi (1000 ton).

	2006-2008	2009	2010	2011	2012	2013
DÜNYA	3714,9	3916,0	4180,3	4449,6	4626,8	4842,1
Gelişmiş Ülkeler	826,0	792,1	818,8	834,4	827,8	814,8
Güney Afrika	18,8	24,0	25,1	23,5	23,5	22,8
Avrupa	259,7	228,5	230,3	246,6	238,0	242,0
Fransa	14,6	13,9	15,3	14,9	15,1	15,2
Almanya	23,2	19,0	24,9	25,9	29,9	28,9
İrlanda	9,2	10,7	10,2	8,6	6,7	7,0
Hollanda	13,8	11,8	10,9	14,2	7,0	12,2
Polonya	23,7	15,8	17,2	19,8	19,9	15,0
İngiltere	134,0	121,0	119,8	129,3	125,2	116,2
Diğer Avrupa Ülkeleri	41,2	36,2	31,9	33,9	34,2	47,5
Japonya	139,4	124,1	124,0	121,9	121,9	119,1
ABD	109,6	108,2	123,8	124,6	122,7	127,4
Rusya	172,4	176,2	177,8	182,2	173,3	159,1
Diğer	114,7	107,1	112,7	112,1	125,0	121,6
Gelişmekte Olan Ülkeler	2889,0	3123,9	3361,5	3615,1	3798,9	4027,3
Çin	867,0	1045,3	1188,5	1314,5	1481,7	1614,2
Hindistan	786,9	822,1	818,3	922,2	939,2	1001,4
Türkiye	214,6	202,4	241,9	227,4	227,2	228,0
Mısır	81,1	82,3	68,5	95,7	95,4	99,0
Pakistan	107,3	85,7	120,3	126,2	131,3	126,6
İran	76,8	86,1	89,6	80,2	80,3	83,4
Endonezya	56,1	56,8	59,9	61,1	63,3	94,9
Bangladeş	46,4	53,7	57,3	59,3	59,5	61,9
Vietnam	25,5	27,5	27,9	29,3	30,3	31,7
Fas	51,4	54,8	53,9	65,0	54,1	56,7
Kenya	17,3	18,1	18,7	20,0	23,0	26,6
Diğer	558,6	589,0	616,6	614,2	613,7	632,9

2.6. DÜNYADA ÇAYIN GELECEĞİ

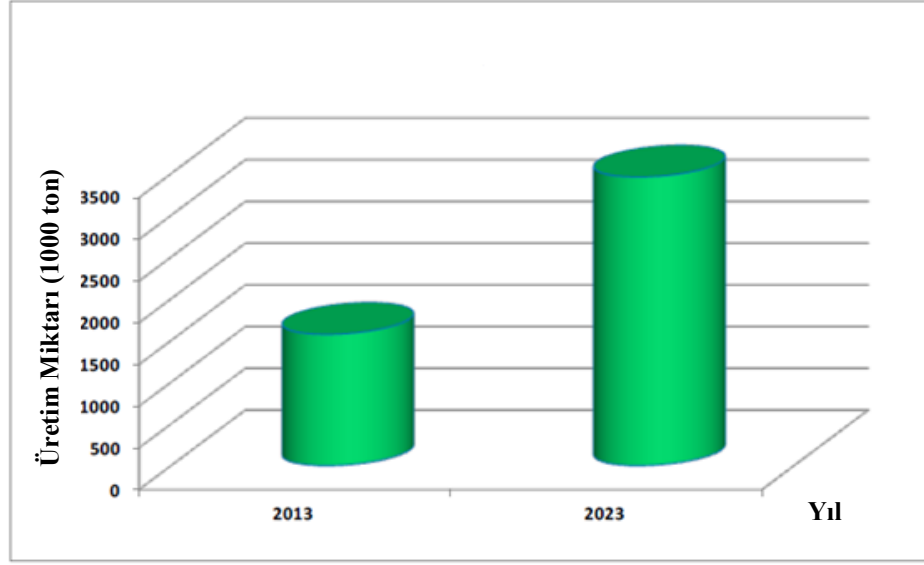
Yapılan araştırmalar sonucu FAO IGG (Food and Agriculture Organization Intergovernmental Group) topluluğuna göre Dünya'daki çay üretiminin 2023 yılında öngörülen verilerine göre çay üretiminin giderek büyüyeceği tahmin edilmektedir. 2023

yılına kadar siyah çay üretiminin yüzde 2,9 oranında büyüyeceği öngörülmekte ve yılda 4.170.000 tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (şekil 2.11).[8]



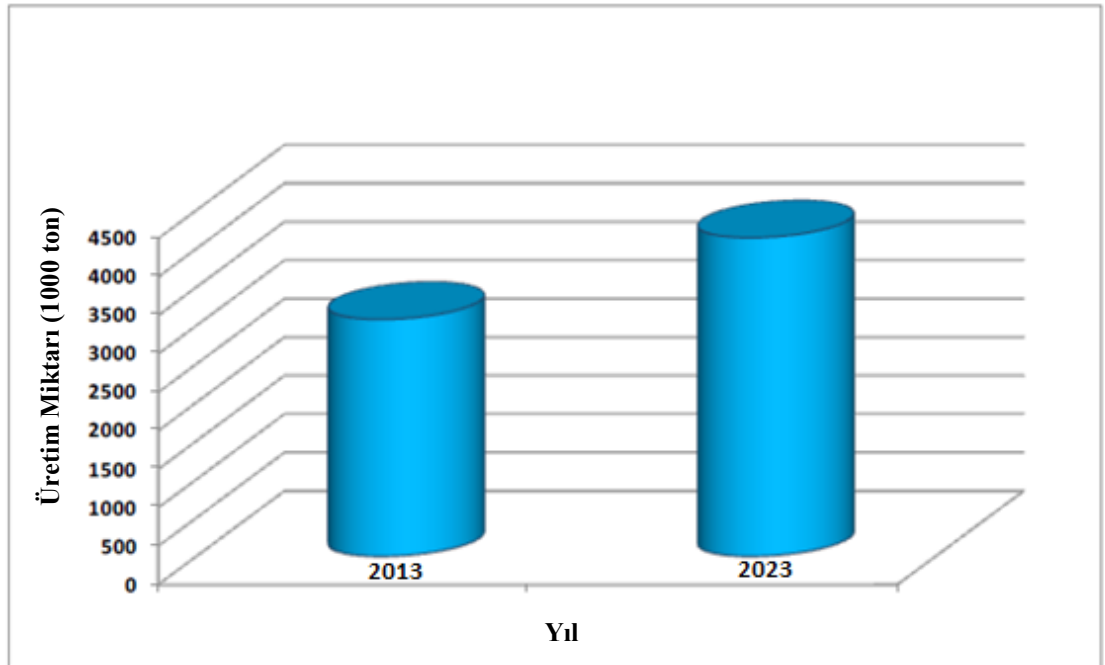
şekil 2.11: Siyah ayın tahmini üretim miktarı (1000 ton)

Dünya yeşil çay üretiminin, siyah çaya göre daha hızlı bir oranda büyümesi bekleniyor, Yeşil ay üretiminin 2023 yılına kadar Çin'deki büyümenin yansıması olarak yüzde 8,2 ile 2,97 milyon tona ulaşması beklenmektedir.



Şekil 2.12: Yeşil çayın tahmini üretim miktarı (1000 ton).

Siyah çay tüketiminin 2023 yılına kadar % 3,0 büyümesiyle 4,14 milyon tona ulaşması öngörülmektedir. (Şekil 2.13) [8]



Şekil 2.13: Siyah çayın tahmini tüketimi (1000 ton).

2.7. KEÇİBOYNUZU

Keçiboynuzu ise Leguminoseae familyasının Ceasalpinaceae alt familyasından gelen bir bitki olup Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde yetişmektedir [5]. Türkiye ise yaklaşık 14.000 ton üretim ile dünyada altıncı sırada yer almaktadır [19].

Keçiboynuzunun meyve olarak tüketimi yaygın değildir. Bu nedenle yetişen keçiboynuzunun büyük bir bölümü ağaçlarda kalmakta ve havyan yemi olarak kullanılmaktadır. Keçiboynuzunun ağacı, meyvesi ve tohumları ekonomik, sosyal ve çevresel nedenlerden dolayı besin olarak önemli bir yeri vardır.

Keçiboynuzu, şeker kamışı ve şeker pancarından daha fazla şeker içermektedir. Ayrıca kafein içeriği ve düşük fiyatlı olmasından dolayı bazı yerlerde kakao eşdeğeri olarak kullanılmaktadır [20]. Keçiboynuzu meyvesi, şeker ve protein açısından oldukça zengin olan keçiboynuzu meyve eti ve çekirdekten oluşmaktadır [21].

Kumazawa ve Owen yaptığı çalışmalarda keçiboynuzu meyvesinde insan vücuduna yararlı antioksidan özellik gösteren fenolik bileşiklerin olduğunu saptamışlardır. Fenolik bileşiklerin antialerjik, antidiyabetik, antienflamatuar, antiviral, antimikrobiyal, antitrombik etkilerinin olduğu yapılan birçok çalışma ile saptanmıştır.[5][22]

2.8. EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

Herhangi bir karışımdan istenilen maddenin uygun bir çözücü yardımıyla çekilerek ayrılması işlemine ekstraksiyon denir [27].

-
1. Hızlı olmalı
 2. Ekstrakte edilecek maddede kayıp olmamalı ve bozunmamalı
 3. Basit olmalı
 4. Başka bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamalı
 5. Atık çözücü içermemeli
 6. Ucuz olmalı
-

Şekil 2.14: İdeal ekstraksiyonunu özellikleri.

Ekstraksiyonla ilgili olarak çeşitli sınıflandırmalar mevcuttur. Bunlardan biri sıvı-sıvı ve katı-sıvı olarak ayrılır.

Sıvı–Sıvı ekstraksiyon, birbiriyle karışmayan, homojen karışımdaki maddelerden birinin çözücü yardımıyla ayrılması işlemi olarak da tanımlanır. [27]

Katı–Sıvı ekstraksiyon, katı fazda bulunan bileşenlerin çözünürlük farklarından sıvı faza alınmasına dayanan ekstraksiyon yöntemidir [28]. Bu yüksek lisans çalışmasında da fenolik maddelerin, kafeinin ve antioksidanların ekstraksiyonu bu tip ekstraksiyonla gerçekleştirilmiştir.

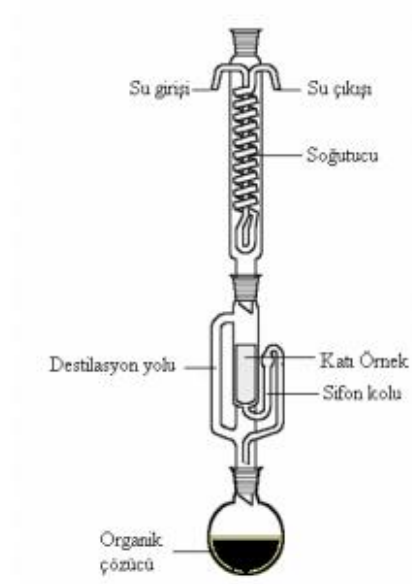
Diğer ekstraksiyon yöntemleri ise;

- Soxhlet Ekstraksiyonu
- Ultrasonik Ekstraksiyon
- Mikrodalga Ekstraksiyon
- Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu
- Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu olarak belirtilebilir.

Bu yöntemlerle hem yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılabilir hem de ekstraksiyon zamanı azaltılabilir. [23]

2.8.1. Soxhlet Ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraktörü; 1879 yılında Franz von Soxhlet tarafından 1879 yılında katı numuneden yağ ekstrakte edilerek icat edilmiştir. Çoğunlukla, kuru deney numunesi, Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilen filtre kağıdından yapılmış kapsüle yerleştirilir. Ekstraktörün alt kısmına çözücü içeren şilifli bir cam balon, üst kısmına destilasyon kolunu takılır. Çözücü ısıtılır ve böylece buharlaştırılır. Sıcak çözücü buharı destilasyon kolonuna ilerler, yoğunlaşarak katı numunenin üzerine düşer. Numuneyi içeren kapsül yoğunlaşan çözücüyle tam dolduğunda, sifon kolunun seviyesine ulaşır ve sifon oluşturarak çözücü tekrar cam balona boşalır. [29]



Şekil 2.15: Soxhlet düzeneği.

Tablo 2.7: Soxhlet ekstraksiyonu avantaj ve dezavantajları.

Avantajlar	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sadece saf çözücü, katıyı ekstrakte etmek için buharlaşması ve yoğunlaşması ve döngüye katılması 2. Organik çözücü tüketiminin azalması 3. Örnek hazırlama maliyetindeki azalma 4. Ekstraksiyondan sonra filtreleme işlemine gerek duyulmaması 5. Yöntemin basit ve ekonomik olması
Dezavantajlar	<ol style="list-style-type: none"> 1. Termal olarak bozulmaya duyarlı bileşiklerin yüksek sıcaklıkta ekstrakte edilememesi 2. Çok miktarda çözücü kullanılması 3. Prosesi hızlandırmak için balonun çalkalanamaması. 4. Ekstraksiyon zamanının çok uzun olması

Ultrasonik, mikrodalga, hızlandırılmış çözücü ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu gibi teknikler klasik ekstraksiyon tekniklerinin yerini almıştır. Ekstraksiyon hızını önemli ölçüde artıran, yüksek sıcaklık ve basınçta çalışma olasılığı bu teknikler arasındaki benzerliklerdir. [23]

2.8.2. Ultrasonik Ekstraksiyon

İnsan kulağının işitme sınırı olan 15–20 kHz'in üzerindeki ses dalgaları ultrasonik ses dalgaları olarak tanımlanır. Ultrasonik ses dalgaları materyalin yüzeyine çarptığında bir güç yaratarak hücre membranında incelleme, mikroorganizmalar üzerinde öldürücü etkiye neden olan lokal ısınma ve serbest radikal oluşumunu sağlar. [30]

Ultrasonik ekstraksiyonun avantajları Tablo 2.8'de verilmiştir. [31]

Tablo 2.8: Ultrasonik ekstraksiyonun avantajları.

Avantajlar
Hızlı kinetik ve verim artışı
Düşük sıcaklıklarda da etkin olması
Ucuz ve basit olması

2.8.3. Mikrodalga Ekstraksiyonu

Mikrodalga, frekansın 0,3-300 GHz aralığında olduğu elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir. Bu elektromanyetik dalgalar vasıtasıyla yapılan ekstraksiyondur. Frekans 2,5-7,5 GHz aralığında olduğu zaman doğal ürünlerin ekstraksiyonu gerçekleşir [32]. Bu yönetime ait avantaj ve dezavantajları Tablo 2.9 'da belirtilmiştir.

Tablo 2.9: Mikrodalga ekstraksiyonunun avantaj ve dezavantajları.

Avantajlar	Örneğin tamamının aynı anda ısıtılması Ekstraksiyon süresinin az olması Ekstraksiyon çözücü miktarının az olması
Dezavantajlar	Katı numuneler için filtreleme ve santrifüj gerektirmesi Apolar ve uçucu bileşiklerin ekstraksiyonunda etkili olmaması

2.8.4. Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyon oldukça yeni bir tekniktir. Bu teknikte, basıncın yüksek olduğu sızdırma olmayan bir ortamda tutularak, yüksek sıcaklıkların kullanılmasına imkan sağlayan bir ekipman kullanır. Yükseltilmiş basınç, çözücünün

daha yüksek sıcaklıklarda sıvı halde bulunmasını sağlar. Ekstraksiyon verimini arttırmak için sıcaklık yükseltilebilir [23].

Yöntem klasik ekstraksiyon yöntemleriyle kıyaslandığında, kısa ekstraksiyon süresi, az çözücü gereksinimi (10-40 ml), otomasyona uygun olması, okside olmayan bileşenlerin ekstraksiyonunda, çözücünün tekrar uzaklaştırılmasına gereksinim duyulmaması ve çok farklı çözücülerin kullanımına imkan sağlaması yönleriyle avantajlıdır. Yüksek sıcaklıklarda sıcaklığa duyarlı maddelerin bozunması, cihaz maliyetinin yüksek olması ve genellikle ekstraksiyon sonrası elde edilen ekstraktta temizleme ve konsantrasyon işlemlerine ihtiyaç duyulması gibi dezavantajları da mevcuttur.[28]

2.8.5. Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu (SCFE)

Maddeler katı, sıvı ve gaz hal üzere üç halde bulunmaktadır. Fakat gazlar kritik sıcaklıklarının üzerinde ısıtılır ve basınç uygulanırsa süper kritik faz adı verilen dördüncü bir faza geçerler [53]. Bu fazdaki akışkana süper kritik akışkan adı verilir. Süper kritik akışkanlar taşıdıkları özellikler bakımından sıvılar ve gazlar arasında yer alarak yoğunluk bakımından sıvılara, viskozite bakımından ise gazlara yakın özellik göstermektedir. SCFE 'nunda fiziksel özelliklerin kontrol altında tutulabilmesi ve değiştirilebilmesi kolay olması nedeniyle süper kritik akışkanlar ekstraksiyon, sentez, mikrokapsülleme ve mikronizasyon gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır [54].

Süper kritik akışkan ekstraksiyonu ise; çözücünün kritik basınç ve sıcaklık değerleri üzerindeki değerler kullanılarak uygulanan ekstraksiyon işlemidir. Akışkan, istenilen sıcaklık ve basınç değerleri sistem içinde ayarlanır ve ısıtılır. Sıcaklığın sabit olduğu ekstraktöre gönderilen akışkan ekstraktördeki madde ile etkileşime girerek karışım ayırıcıya alınır ve basınç değeri düşürülür. Bir soğutucu içinden sıcaklık düşürülerek süperkritik akışkanın geri kazanımı sağlanır ve tekrar sisteme beslenmek için CO₂ tüpünden alınan akımla karıştırılır. Çıkan ürünler ayırıcı altından toplanır [34].

Avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Üründe, aroma, tat, renk ve beslenme değerleri bakımından yüksek sıcaklığın neden olabileceği zararlara yol açmaz.

2. Yaygın olarak CO₂ kullanıldığı için son üründe zararlı kalıntı bırakmaz. Ayrıca CO₂ sudan sonra en ucuz çözücüdür.
3. Kullanılan tek enerji elektrik enerjisi olup, geleneksel çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi ısıtma ve buhar işlemi gerektirmez.
4. Geleneksel ekstraksiyondan daha hızlıdır.
5. Geleneksel ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin çoğu yanıcı ve parlayıcı kimyasallardır. CO₂ 'in böyle bir özelliği yoktur. [35]

Yöntemin dezavantajları Tablo 2.10'da belirtilmiştir. [36]

Tablo 2.10: Süper kritik akışkan ekstraksiyonunun dezavantajları.

Dezavantajlar
Yüksek kurulum maliyeti
Bazı koşullarda basınç kontrolünün zor olması
Güvenlik nedenleri

2.9. ATIKLARIN GERİ KAZANIMI

Çevre (ekosistem); insanlar ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve etkileşimde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel işleyişin devam ettiği ortamdır [37]. Geri kazanım, atıkların farklı ürünlere veya enerjiye dönüştürülmesidir. Geri kazanımın yararları şu şekilde sıralanabilir; doğal kaynaklarımızın korunması, enerji tasarrufu sağlaması, atık miktarının azalması, çöp alanlarının ömrünün uzaması, ekonomiye katkı sağlaması.[38]

2.9.1. Çevre Kirliliği

İnsan yaşamı, çeşitli dengeler üzerine kurulmuştur. İnsan ve çevre arasındaki doğal dengeyi meydana getiren zincirin halkalarında meydana gelen kopmalar, zincirin tamamını etkileyip doğal dengenin bozulmasına sebep olmakta ve çevre sorunlarını oluşturmaktadır.

Katı, sıvı ve gaz durumundaki kirlenici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi, çevre kirliliği oluşmasına sebep olmaktadır. Hızlı artış gösteren dünya nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesine bağlı olarak endüstrileşmenin de artması gerekmektedir. Bu artış doğal kaynakların hızla

tükenmesine neden olmaktadır. [39] Çevre kirliliğinin nedenleri Tablo 2.11’de verilmiştir.

Tablo 2.11: Çevre kirliliğinin nedenleri.

Nedenler
Hızlı nüfus artışı
Plansız sanayileşme
Hızlı ve plansız kentleşme
Enerji üretimi
Tarımsal faaliyetler
Doğal kaynakların bilinçsizce kullanılması
Erozyon
Madencilik
Ulaşım faaliyetleri
Turizm faaliyetleri
İmar çalışmaları
Atık yok etme uygulamaları
Hidrolojik müdahaleler

2.9.2. Atıkların Sınıflandırılması

Katı atıklar genel olarak insan ve hayvan aktiviteleri sonucu oluşan, üretici tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenini korunması bakımından düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken her türlü katı madde olarak ifade edilebilir[39]. Atıklar kaynaklarına göre Tablo 2.12’de sınıflandırılmıştır. [41]

Tablo 2.12: Atıkların sınıflandırılması.

Atık Türü		Açıklaması
KATI ATIK	Evsel Atıklar	Evlerden kaynaklanan atıklar, ticari atıklar, ambalaj maddeleri, yiyecek atıkları, bahçe atıkları, cam, gazete ve dergi, seramik, konserve ve meşrubat kutuları, plastikler, elbise ve kumaş parçaları gibi ürünler bu grup atıklara girer.
	Şehir Atıkları	Konut, bina, köprü, yol vb. alt ve üst yapıların yapımı esnasında ortaya çıkan atıklardır. Bu atıklar içine sokak temizleme atıkları, hurda araçlar ve arıtma çamurları, kül ve çürük gibi atıklar da girer.
	Endüstriyel Atıklar	Sanayinin gelişmesiyle baş gösteren ve sanayi faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıklardır. Tekstil fabrika atıkları, metal işleme atıkları, kauçuk ve lastik sanayi atıkları vs. atıklar bu gruba girer.
	Tarım Atıkları	Tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıklardır. Bu atıkların miktarı ve özellikleri bölgenin veya şehrin sosyoekonomik seviyesi, beslenme alışkanlıkları gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Tarımsal atıklar bitkisel ve hayvansal olmak üzere ikiye ayrılır. (Sakarya Üniversitesi). Ayrıca tarımsal atıklar tarımsal faaliyetlerde organik madde kaynağı olarak kullanılabilir.
SIVI ATIK	Sıvı atıklar, hastane kaynaklı olan kan, dişçilik yıkama suları, diyaliz makineleri suları, evsel kaynaklı olan temizlik suları, kanalizasyon suları gibi atıkları ifade etmektedir.	
GAZ ATIK	Gaz atıklar ise; Nükleer enerji santralleri, sanayi tesis bacaları, yakma tesisleri, enerji amaçlı fosil yakıtların kullanımı, çöp depolama ve kompostlaştırma alanları vs. gaz atıkların kaynaklarını oluşturur.	

Gaz atıkların bazı olumsuz çevresel etkileri vardır. Bunlar:

- Çöplük alanlarından kaynaklı patlama ve yangınlar
- Sera etkisi ve küresel ısınma
- Hava kirliliği ve istenmeyen kokuların oluşması
- Flora ve faunanın zarar görmesi
- Yeraltı ve yüzey suyu kirlenmesi [40]

2.9.3. Atıkların Giderimi

Ülkemizde ve dünyada atıkların giderimi için uygulanan ve beraberinde kirlilik yaratabilen, halen uygulanan üç yöntem vardır.

Bunlar;

- Düzenli depolama
- Yakma
- Kompostlaştırma [40]

2.9.3.1. Düzenli depolama

Atıkların yetkili kurumlarla atık depolama alanına sistemli bir şekilde yayılması ve üzerinin toprak ile örtülmesi işlemidir. Uygulanan bu sistemin çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabilmektedir.

2.9.3.2. Yakma

Nüfusun artmasıyla üretim ve tüketim miktarındaki artış atık miktarını da arttırmıştır. Bu sebeple atıkların depolanacağı çöplük alanları yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle özellikle kalabalık şehirlerde uygulanan bir yöntemdir. Yakma işlemi yüksek sıcaklıktaki büyük fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Ancak yakma işleminin tehlikeli gazlar, kül, koku gibi olumsuz etkileri oluşur. Bu durum hava, toprak, gürültü, görüntü, flora ve fauna üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmektedir. Atık yakma tesislerinin sebep olduğu bu olumsuz sonuçlar sonucunda dünya devletlerinin birçoğu yakma işlemini yasaklamıştır. Ancak Türkiye’de yakma tesisleri halen bulunmaktadır.

2.8.3.3. Kompostlaştırma

Mikroorganizmaların, ortamın oksijenini kullanarak atık içinde bulunan organik maddeleri biyokimyasal yollarla ayrıştırması işlemine kompostlama denir. Atık maddenin su içeriğinin % 45-60 dolaylarında olması ile bu olay gerçekleşebilmektedir. Bu olay neticesinde oluşan kompost gübre olarak tarım faaliyetlerinde kullanılır ve böylelikle atıklar doğada var olan madde döngüsüne katılır [40].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışma sırasında kullanılan materyal ve uygulanan yöntemler bu bölümde sunulmuştur.

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Maddeler ve Kimyasallar

Çalışma materyali olarak kullanılan çay atığı, Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nde bulunan Rize ilinin Azaklıhoca Köyü Çay Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Evsel çay atığı ise İstanbul'da marketten satın alınan belirli bir çay firmasına ait çayın demlenmesinin ardından kalan atıktır. Antalya bölgesine ait keçiboynuzu ise aktardan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasallar.

Kimyasal ve Madde	Özellik
Aseton (%99,5)	Teknik
Etil alkol (hacimce %97)	Teknik
Trikloretilen(%98,5)	Teknik
Folin Reaktifi	Merck 109001
İsopropyl Alkol	Teknik
Triklor Etilen	Teknik
Kloroform	Teknik
Petrol eteri	Teknik
Methanol	Merck 106009
Gallic acid	Merck 842649
Askorbik Asit	Merck 100468
Folin-Cioacaltea	Merck 1090010
2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl	Sigma D9132
Na ₂ CO ₃	Merck 1063920
Su	Destile Su
Kafein	Merck 102584

3.1.2. Kullanılan Ekipmanlar

Analizler sırasında kullanılan tüm cihazlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

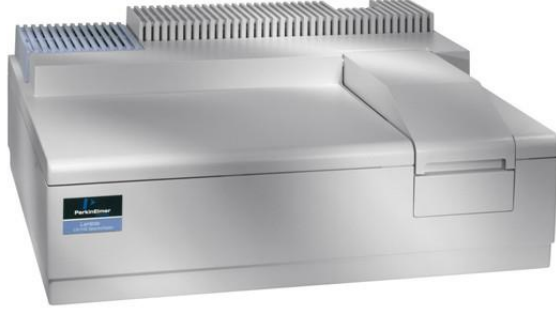
Şekil 3.1: Çalışma esnasında kullanılan cihazlar.

Cihazlar
Soxhlet Ekstraktörü
Batarya Ekstraktörü
Lambda 35 UV/Vis Spectrometer
Mettler Toledo Seven Compact pH-metre
Numan Su Banyosu
Prominent Dozaj Pompası

Çalışmalar sırasında kullanılan diğer cihazlara ait görüntüler ise Şekil 3.2-3-4-5-6 'de paylaşılmıştır.



Şekil 3.2: Mettler Toledo pH-metre.



Şekil 3.3: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer.



Şekil 3.4: Soxhlet ekstraktörü.



Şekil 3.5: Batarya ekstraktörü.



Şekil 3.6: Numan su banyosu.

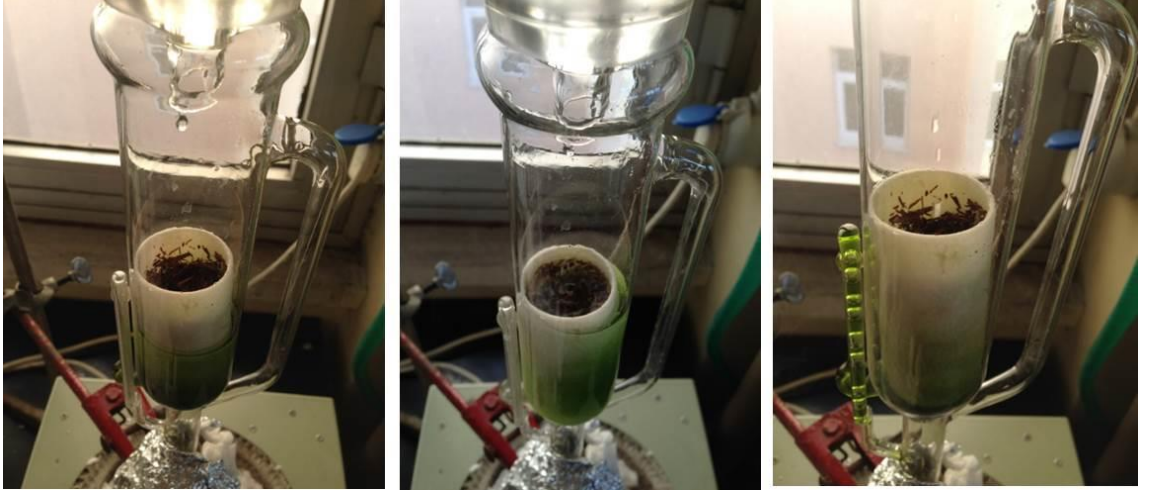
3.2.YÖNTEM

3.2.1. Soxhlet Ekstraksiyonu

Çay atığından ekstrakt elde etmek amacıyla farklı çözücüler ile Soxhlet ekstraksiyonu çalışmaları yapılmıştır. 500 ml'lik balon içerisine 250 ml çözücü ilave edilmiştir. Soxhlet kolonuna 10 g atık tartılarak, düzenek Şekil 3.3'deki gibi kurulmuştur. Sıcaklık kaynama sıcaklığına getirilerek 5 saat ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Soxhlet çalışma süresi ön çalışmalar sonucu 5 saat olarak belirlenmiştir.

Şekil 3.7 'de Soxhlet ekstraksiyonunda yoğunlaşmanın başladığı andan şifon oluşturduğu ana kadar olan görüntüler paylaşılmıştır. Yoğunlaşmanın artmasıyla çözücü seviyesi artmaya başlamış ve maksimuma ulaştığı anda sifon yapmıştır.

Aynı işlemler keçiboynuzu kabuğu ile yapılmıştır.

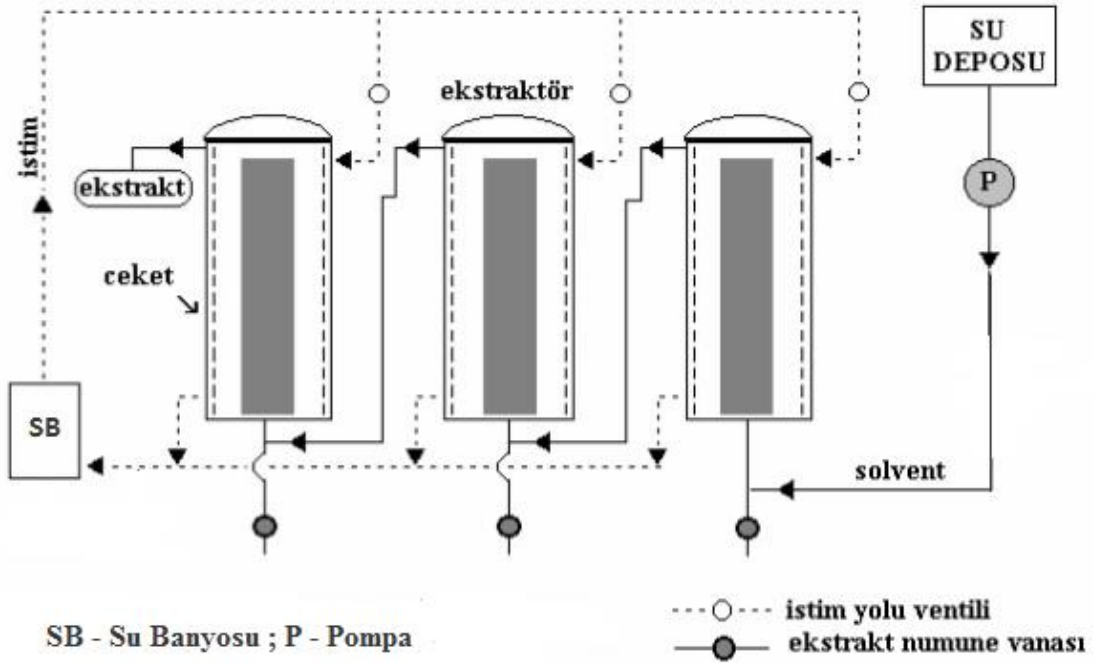


Şekil 3.7: Soxhlet ekstraksiyonu çözücünün buharlaşıp yoğunlaşmaya başlaması.

3.2.2. Batarya Ekstraksiyonu

Birbirine seri olarak bağı bulunan birkaç adet ekstraktörden meydana gelen ekstraktöre batarya tipi ekstraktör denir. Ünite boyunca eşit miktarda katı faz içeren bataryanın ilk ekstraktörüne çözücü beslemesi yapılarak son ekstraksiyon çıkışında zengin antioksidan ve kafein bileşimine sahip ekstrakt elde edilir.

Her bir filtre içerisine 25 g atık tartılarak kullanılacak batarya sayısı kadar filtrelere doldurulur. Sıcaklık yapılacak deneme sıcaklığına set edilerek bataryaların ısınması sağlanır. Uygun sıcaklığa geldiğinde kullanılacak çözücü, pompa yardımıyla belirli bir debi ile sisteme verilir. Toplanan 500 ml'lik ekstrakt ile analiz için numuneler hazırlanmıştır.

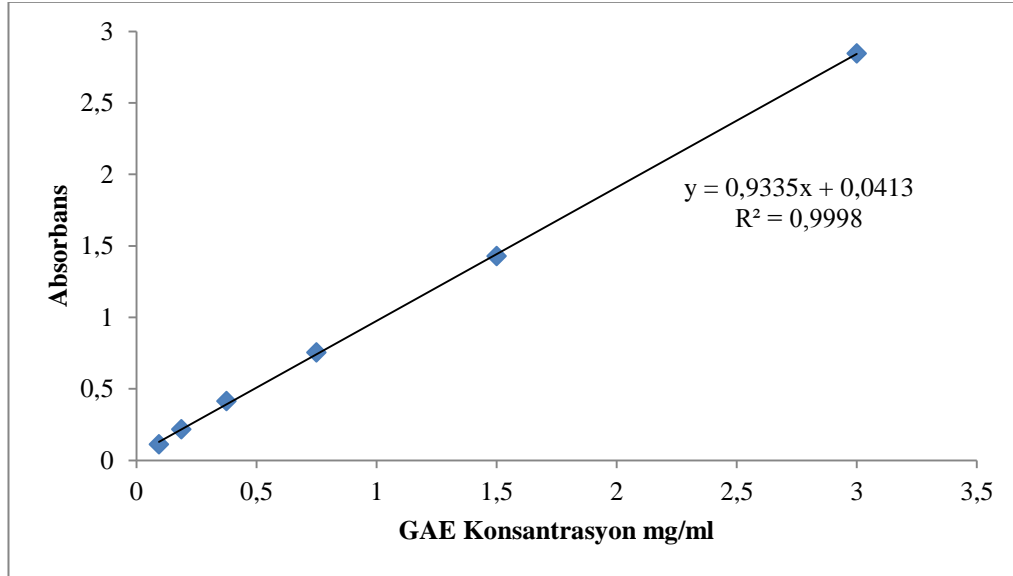


Şekil 3.8: Batarya tipi ekstraktör düzeneği.

3.2.3. Folin Ciocalteu (FC) Metodu: Toplam Fenol Metodu

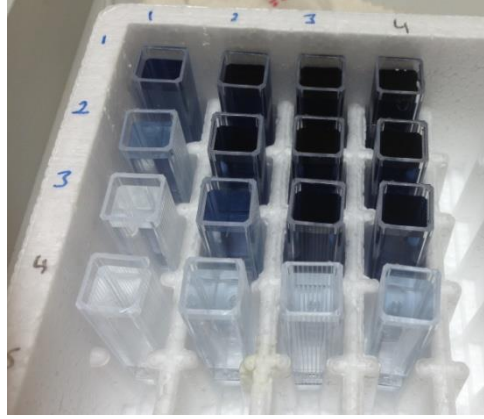
Fenolik maddelerin miktarını belirlemek için bir çok yöntem geliştirilmiş, fakat gıdalarda bulunan toplam fenolik madde miktarı genellikle Folin Ciocalteu yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerin seçiciliği düşüktür fenolik olmayan bileşiklerde ekstrakta bulunduğu için spektrofotometrik yöntemler kromatografik yöntemlere göre fenolik bileşikleri daha fazla ölçebilmektedir. Folin Ciocalteu metodunun yanı sıra prusya mavisi testi, vanilin testi, folindenis testi gibi metotlar da tercih edilebilmektedir. Spektroskopik yöntemler basit fenollerin özellikle flavonoidlerin analizinde ve antioksidan aktivitesi ölçüm metotlarında sıklıkla kullanılmaktadır [42].

İlk olarak tüm çay atık ve numunelerinin ortalama pH değerine bakılmış ve ortalama pH değeri yaklaşık 5'tir. Bu pH değeri ile standartlar hazırlanarak Gallik Asit Kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. (Şekil 3.9)



Şekil 3.9: Gallik asit kalibrasyon eğrisi (pH=5).

Toplam fenolik madde tayini analizlerinin hepsinde bu kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.



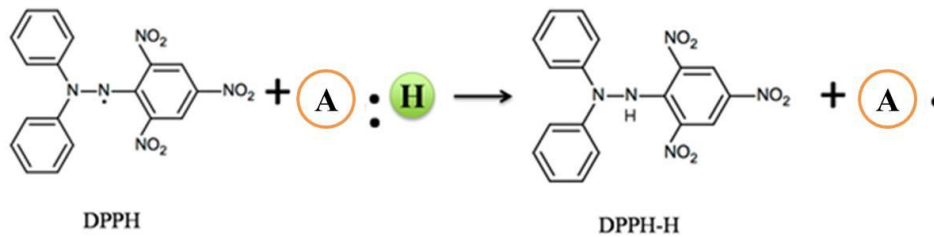
Şekil 3.10: TFM tayini numunelerinin UV analizinden önceki görüntüleri.

TFM analizinde yaygın bir yöntem olan Folin-Ciocalteu yöntemi uygulanmıştır. Bu metoda göre uygun oranlarda seyreltilmiş, 40 µl ekstrakt çözeltisi, 360 µl su ve 2 ml Folin-Ciocalteu reaktifi (10 kat seyreltilmiş olarak) karıştırılmıştır. %7.5 (w/v) lik sodyum karbonat çözeltisinden 1,6 ml eklendikten sonra tüpler karıştırılmıştır ve 25 °C de karanlıkta 30 dk bekletildikten sonra UV-Vis spektrofotometrede 765 nm de absorbans ölçülmüştür. Toplam fenol içeriği gallik asit kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak gallik asit eşdeğeri olarak verilmiştir. Deneyler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınmıştır. [43]

3.2.4. DPPH Yöntemi İle Antioksidan Aktivitesi Analizi

DPPH yöntemiyle antioksidan aktivitesi analizinde, numunedeki antioksidanın kararlı radikal olan DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil)'ı yakalama yeteneği ölçülür. Bu şekilde antioksidan aktivitesi tayin edilir.

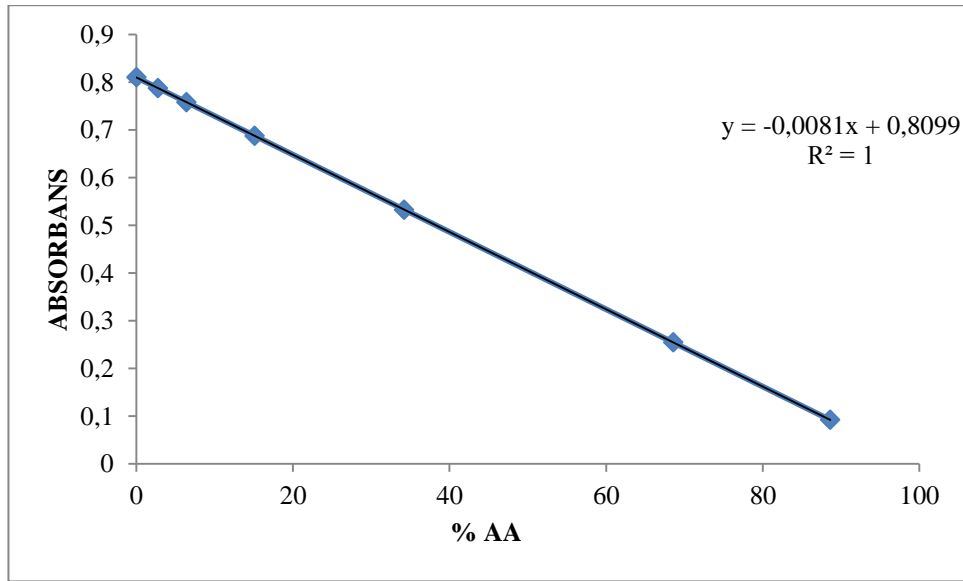
DPPH radikali-Antioksidan reaksiyon mekanizması Şekil 3.12'de görülmektedir.



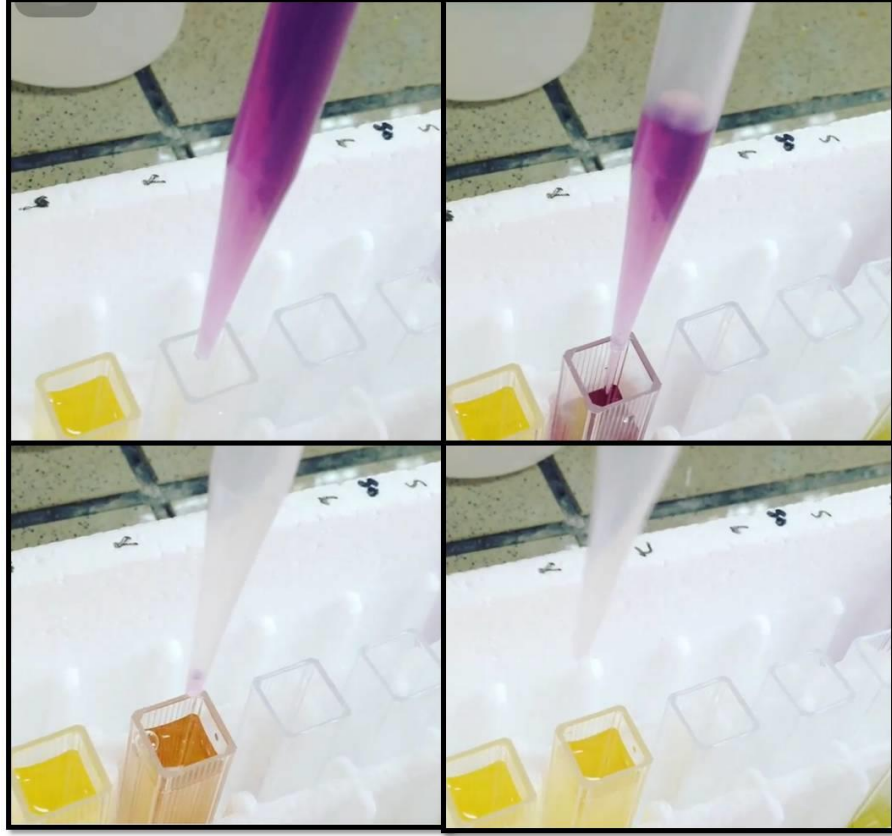
Şekil 3.11: DPPH radikalinin antioksidan reaksiyonu.

Koyu mor renkteki DPPH radikali antioksidandan proton alarak renksiz bir görünümde olan α,α - difenil- β -pikrilhidrazil molekülüne dönüşür. Antioksidan madde tarafından indirgenmesi sonucu rengi açılmaya başlar. En yaygın olarak kullanılan dekolarizasyon test metodu DPPH'in antioksidan ile tepkimesinin absorbansının 515 - 517 nm de ölçülmesidir. DPPH analizinde genellikle belirli miktarda DPPH çözeltisi ve örnek çözeltisi karıştırıldıktan 30 dk sonra absorbans değeri ölçülür. İndirgenme reaksiyonu boyunca çözeltinin rengi solmaya devam eder. DPPH antioksidan aktivitesinin ölçümü Brand-Williams tarafından tarif edilen metodolojiye göre gerçekleştirilmiştir.[49]

Ekstraktların antioksidan aktivitesi hidrojen bağlama kabiliyeti ya da başka bir deyişle DPPH radikalini yakalama kabiliyetine dayanılarak ölçülmüştür. Bu yöntemle göre, belli bir konsantrasyon aralığındaki uygun oranda seyreltilmiş örnek ekstratlarından ve standart madde Askorbik Asit'ten 0,2 ml alınmış ve üzerine 3 ml DPPH etanol solusyonu (100 μ M) ilave edildikten sonra karıştırılıp, reaksiyon kararlı duruma gelinceye kadar oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan rengin absorbansı, spektrofotometrede 517 nm de ölçülmüştür. DPPH ve Askorbik Asit kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve örneklerin antioksidan aktiviteleri, Askorbik Asit'e eşdeğer olarak hesaplanmıştır. Yapılan tüm deneyler 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınmıştır.[42]



Şekil 3.12: Antioksidan aktivitesi kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.13: DPPH yönteminde numune içerisindeki antioksidanlara bağlı renk değişimi.

Aşağıdaki denkleme göre % Antioksidan aktivitesi (% inhibisyon,% radikal giderme aktivitesi) değerleri hesaplandı. %Antioksidan aktivite denklemi Mensor'a göre belirlenmiştir.[50] Referans absorbansı, numunedeki çözücüye göre değişmektedir. Numune miktarı kadar yalnızca kullanılan çözücü üzerine 3 ml DPPH eklenerek referans hazırlanmaktadır.

$$\%AA = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100$$

%AA: Yüzde antioksidan aktivitesi

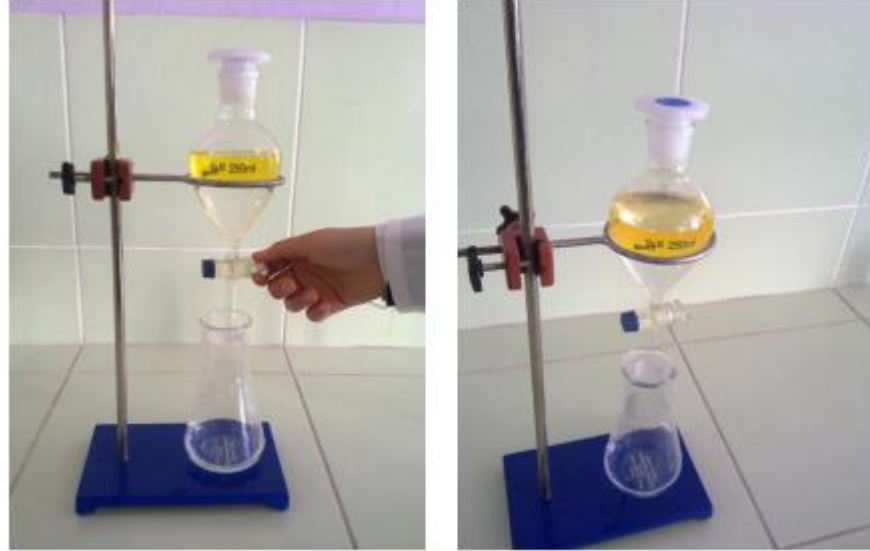
A₀: Referans absorbansı

A₁: Numune absorbansı

3.2.4. Kafein Tayini

Kafein tayini için spektrofotometrik yöntem uygulanmıştır.

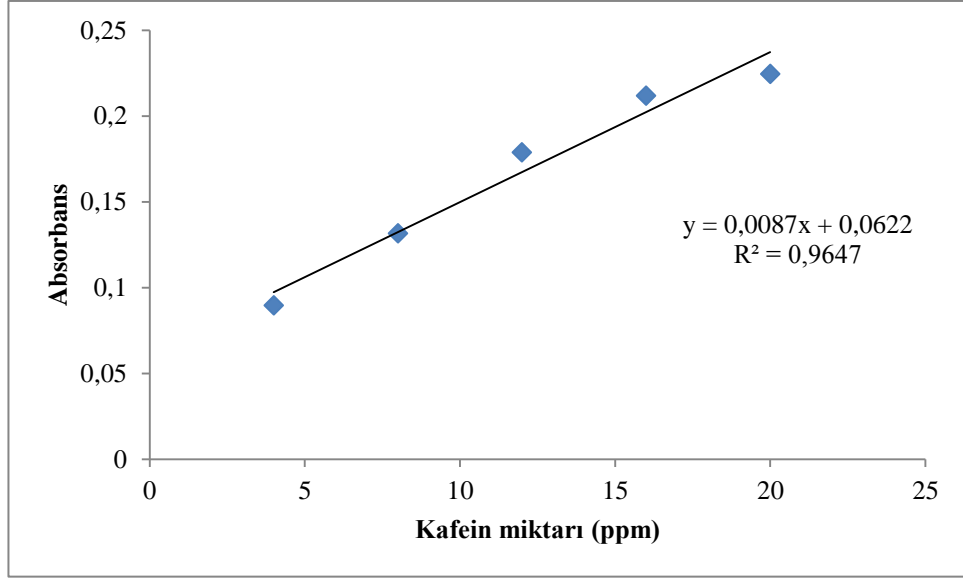
Tayin yapılacak numunedan 10 ml pipet ile alınarak ayırma hunisine konulur. Daha sonra 0,5 ml NH_3 ilave edilir ve çalkalanır. Bu karışıma 10 ml kloroform ilave edilir ve 1 dakika daha çalkalanır. Çalkalama işlemi sonucunda kloroformun ayırma hunisinin alt kısmına çöktüğü görülecektir. Ayırma hunisinin alt kısmında kalan kloroform, balonjoje içerisine dikkatli bir şekilde akıtılır. Ayırma hunisine yine 10 ml kloroform eklenerek çalkalanır. Ayırma hunisinin alt kısmında kalan kloroform tekrardan balonjojeye aktarılır. Balonjoje kloroform ile 50 ml' ye tamamlanır. Bu balonjojeden alınan numune ile 276 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçüm yapılır.[33]



Şekil 3.14: Ayırma hunisinde gerçekleştirilen ekstraksiyon.

Kafein çözeltisi hazırlamak için; 0,1 g nemi alınmış kafein tartılır. Tartılan kafein 100 ml'ye kloroform ile tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltinin konsantrasyonu 1000 ppm olmaktadır. Bu kafein çözeltisinden yararlanılarak farklı konsantrasyonlarda standart hazırlamak için bir kafein çözeltisi daha hazırlanır. Ara stok adı verilen bu kafein çözeltisini hazırlamak için, hazırlanmış kafein çözeltisinden 10 ml alınarak 100 ml'ye kloroform ile tamamlanır. Böylelikle 100 ppm kafein içeren çözelti hazırlanmış olur. 100 ppm kafein çözeltisinden 2 ml - 4 ml - 6 ml - 8ml - 10 ml alınarak 50 ml'lik balonlara aktarılır ve balonlar işaret çizgilerine kadar kloroform ile tamamlanarak 4

ppm, 8 ppm, 12 ppm, 16 ppm, 20 ppm kafein içeren standart çözeltiler hazırlanır. Spektrofotometrede tüm standartların 276 nm dalga boyunda kloroforma karşı absorbansı ölçülür.



Şekil 3.15: Kafein tayini kalibrasyon eğrisi.

Şekil 3.15 'deki kalibrasyon eğrisi, kafein tayininde kullanılmıştır.

3.2.5. HPLC ile Kalitatif Antioksidan ve Kafein Analizi

Su ile yapılan soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt analiz için İstanbul Üniversitesi Gıda Antioksidanları Araştırma Merkezine gönderilmiştir. Yapılan analiz yönteminin detayları bu bölümde paylaşılmıştır. Olması muhtemel antioksidanlar önceden bildirilmiş ve standart bir karışım hazırlanması sağlanmıştır. Bu antioksidanlar; Gallik asit, Gallo kateşin, Epigallokateşin, Kateşin, Epigallokateşin gallat, Kafein, Epikateşin, Epikateşingallat şeklindedir.

Numune 0,45µM mikrofiltreden geçirildikten sonra seyreltilmeden direk, 1/2 seyreltilerek ve 1/4 seyreltilerek HPLC-PDA (Photo Diode Array Detector)'ye verilmiştir. Değerlendirme açısından en uygun kromatogramın yar yarıya seyreltilip, sisteme verilen numuneye ait olduğu gözlemlendiği için, kromatogram ve PDA değerlendirmeleri 1/2 seyreltik numune üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Çalışma şartları EK-3'de paylaşılmıştır. Analiz sonuçları Bölüm 4'de paylaşılmıştır.

4. BULGULAR

Bölüm 3.2'te bahsedilen soxhlet ekstraksiyonu, batarya ekstraksiyonu, TFM analizi, antioksidan aktivite tayini, kafein tayini ve HPLC ile kalitatif analizlerine ait bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1. SOXHLET EKSTRAKSİYONU

4.1.1. Soxhlet Ekstraksiyonunda Farklı Çözücülerin İncelenmesi

Soxhlet yöntemi ile son fabrika atığı çay farklı çözücülerle ekstraksiyon işlemine tabi tutularak, ekstraktlardaki TFM miktarları karşılaştırılmıştır. Batarya ekstraksiyonuna geçmeden uygun çözücülerin belirlenmesi amacıyla bu çalışmalar yapılmıştır.

Ön çalışmalar sonucu soxhlet ekstraktörün çalışma süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Kullanılan balon ısıtıcı sıcaklığı kullanılan çözücüye göre farklılık göstermektedir. Sıcaklık, kullanılan çözücünün kaynama noktasına yakın bir değerde tutulmuştur.

Tablo 4.1: Son fabrika çay atığının soxhlet ekstraksiyonuna ait TFM miktarları.

ÇÖZÜCÜ	mg GAE/g Çay Atığı
%60 Etil Alkol - %40 Su	80,21
Su	66,38
Teknik Etil Alkol	30,32
Isopropil Alkol	11,98
Petrol Eteri	11,1
Aseton	9,67
Trikloretilen	1,95
Kloroform	1,53

Çalışma sonuçları (Tablo 4.1) 'de değerlendirilmiş Batarya Ekstraksiyonu için çalışılacak çözücüler su, etil alkol ve su – etil alkol karışımları olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Soxhlet Ekstraksiyonu Analizleri

Farklı çözücüler kullanılarak yapılan soxhlet ekstraksiyonunda TFM, %AA, Kafein tayinleri yapılmıştır. Ayrıca iyi sonuçlar veren son fabrika çay atığının soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen numuneye HPLC ile kalitatif analiz yapılmıştır.

4.1.2.1. TFM Analizi

Çeşitli çay numuneleri ile, en iyi çözücü olarak belirlenen suyla yapılan soxhlet ekstraksiyonu sonucunda çıkan sonuçlar Tablo 4.2’de belirtilmiştir.

Tablo 4.2: Farklı çay numunelerinin su ile soxhlet ekstraksiyonu.

Numune	TFM mg GAE/g Numune
Çay Atığı	66,38
Ticari Çay	86,96
Evsel Çay Atığı	20,50

Keçiboynuzu kabuğunun, çözücü olarak su ve etil alkol ile soxhlet ekstraksiyonu yapılmış olup çalışma sonuçları Tablo 4.3 ‘de paylaşılmıştır.

Tablo 4.3: Keçiboynuzunun farklı çözücülerle soxhlet ekstraksiyonu.

Çözücü	TFM mg GAE/g numune
Su	26,23
EA	5,88

4.1.2.2. Antioksidan Aktivitesi Analizi

Farklı çözücülerin Antioksidan Aktiviteleri DPPH yöntemine göre ölçülmüş, sonuçlar % Antioksidan Aktivitesi cinsinden Tablo 4.4’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.4: Soxhlet ekstraksiyonunda farklı çözücülerin antioksidan aktiviteleri.

Çözücü	%AA
Teknik EA	82,86
Su	60,84
Triklor etilen	10,78

Ticari çay ve çay atığı kullanılarak yapılan çözücüsü su seçilen soxhlet ekstraksiyonunda %AA aktiviteleri Tablo 4.5’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.5: Soxhlet ekstraksiyonunda atık ve ticari çayın %AA karşılaştırması.

Numune	%AA
Ticari Çay	69,82
Çay Atığı	60,85

Keçiboynuzu kabuğu ile yapılan soxhlet ekstraksiyonunda saf su ve Teknik etil alkol kullanılmıştır. %AA değerlendirmeleri Tablo 4.6’da görülmektedir.

Tablo 4.6: Keçiboynuzu kabuğunun farklı çözücüler ile yapılan soxhlet ekstraksiyonunun %AA incelenmesi.

Çözücü	%AA
Su	77,07
Teknik EA	69,17

4.1.2.3. Kafein Analizi

Soxhlet ekstraksiyonu ile farklı çözücüler kullanılarak yapılmış Kafein analiz sonuçları Tablo 4.7’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.7: Soxhlet ekstraksiyonunda kafein sonuçları.

Çözücü	Kafein ppm
Etil Alkol	142,05
Su	98,82
Petrol Eteri	90,46

4.1.2.4. HPLC ile Kalitatif Analiz

Ek-1 ve Ek-2’de yer alan Kromotogram ve PDA sonuçlarından görüleceği üzere; alıkonma zamanı ve PDA spekturumu açısından standart karışım ile karşılaştırıldığında numunenin kalitatif analiz sonucunun %71,49 (alan yüzdesi) Kafein, %27,14 Gallik Asit, %0,16 Gallokateşin ve %1,21 Epigallokateşingallat olması muhtemeldir sonucuna ulaşılmıştır.

4.2. BATARYA EKSTRAKSİYONU

4.2.1. Batarya Ekstraksiyonunun Farklı Parametrelerinin İncelenmesi

İlk olarak batarya tipi ekstraktörün farklı parametreleri incelenmiştir. Bu parametreler; batarya sayısı, debi, sıcaklık ve çözücü parametreleridir. İncelemeler yalnızca TFM tayini yapılarak karşılaştırılmıştır. Çözücü etkisinin incelendiği denemeler dışındaki parametre incelemelerinde çözücü olarak yalnızca saf su kullanılmıştır.

4.2.1.1. Debi Etkisi

Pompa üzerindeki strok değeri sabit tutularak yalnızca pompa frekans ayarı değiştirilerek her bir frekans değerinin suyu pompalama süresi tespit edilmiştir. Bu tespitten ardından debi değerleri bulunmuştur. Bu çalışma sonucu Tablo 4.8 verileri elde edilmiştir. Bu çalışmalar esnasından çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

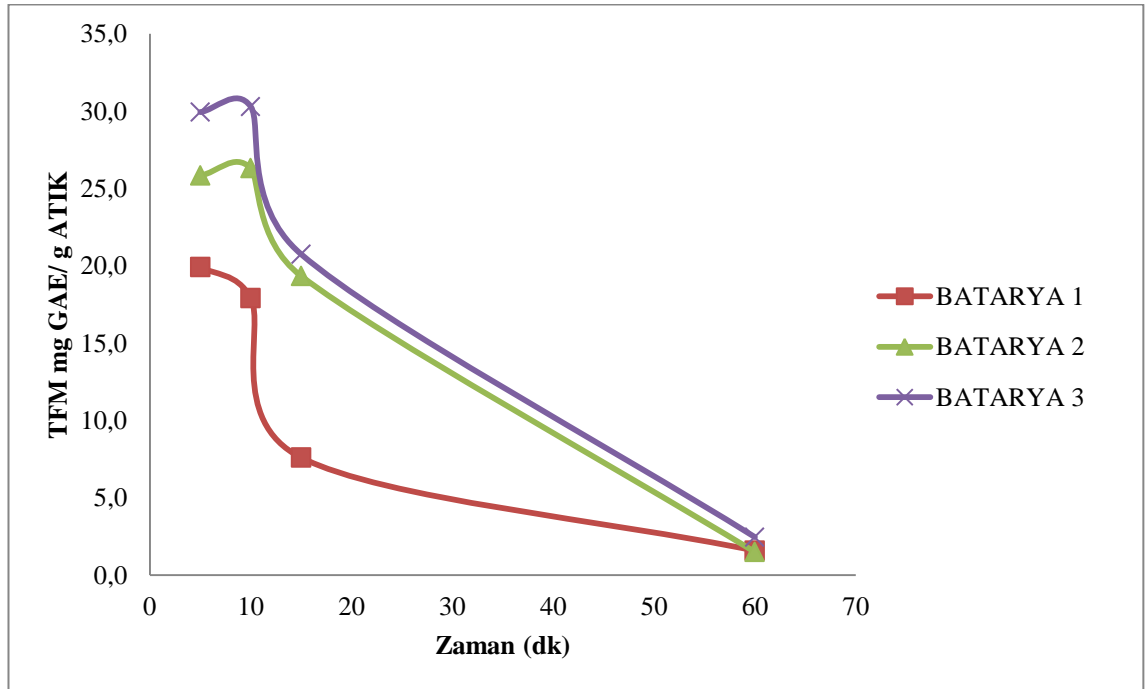
Tablo 4.8: Pompa debi değerleri.

Pompa Frekans Ayar Değeri	Debi L/h	Zaman dk	Su ml
P60	12	0,5	100
P40	4,045	1,48	100
P20	0,352	17	100
P10	0,35	17,17	100

Sabit debi değerlerinde fabrika atığı çayın zaman içindeki batarya kademelerindeki TFM miktarı değişimleri tespit edilmiş ve grafikler oluşturulmuştur.

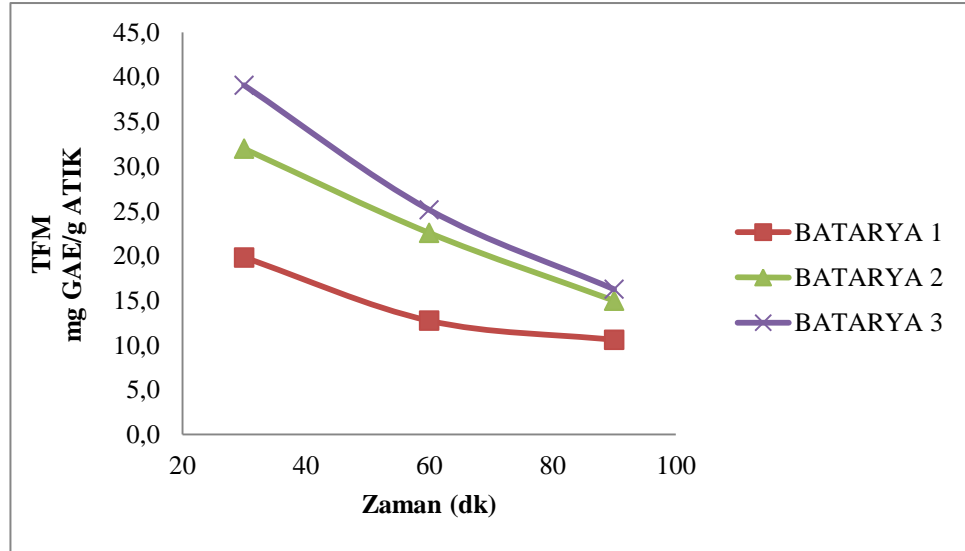
Tablo 4.9: Zamana bağılı olarak 12 L/h'lik debi ile TFM miktarları.(80°C)

Batarya	Zaman (dk)	Absorbans	TFM (mg GAE/g Atık)
1	5	0,8136	19,9
	10	0,7313	17,9
	15	0,3110	7,6
	60	0,0658	1,6
2	5	1,0542	25,8
	10	1,0736	26,3
	15	0,7895	19,3
	60	0,0622	1,5
3	5	1,2215	29,9
	10	1,2360	30,3
	15	0,8469	20,7
	60	0,1015	2,5

**Şekil 4.1:** Zamana bağılı olarak 12 L/h'lik debi ile TFM miktarlarının değişimi grafiği. (80°C)

Tablo 4.10: Zamana bağılı olarak 4,05 L/h'lik debi ile TFM miktarları. (80°C)

Batarya	Zaman (dk)	Absorbans	TFM (mg GAE /g Atık)
1	30	0,8090	19,8
	60	0,5205	12,7
	90	0,4330	10,6
2	30	1,3047	32,0
	60	0,9209	22,6
	90	0,6118	15,0
3	30	1,5941	39,1
	60	1,0264	25,1
	90	0,6638	16,2

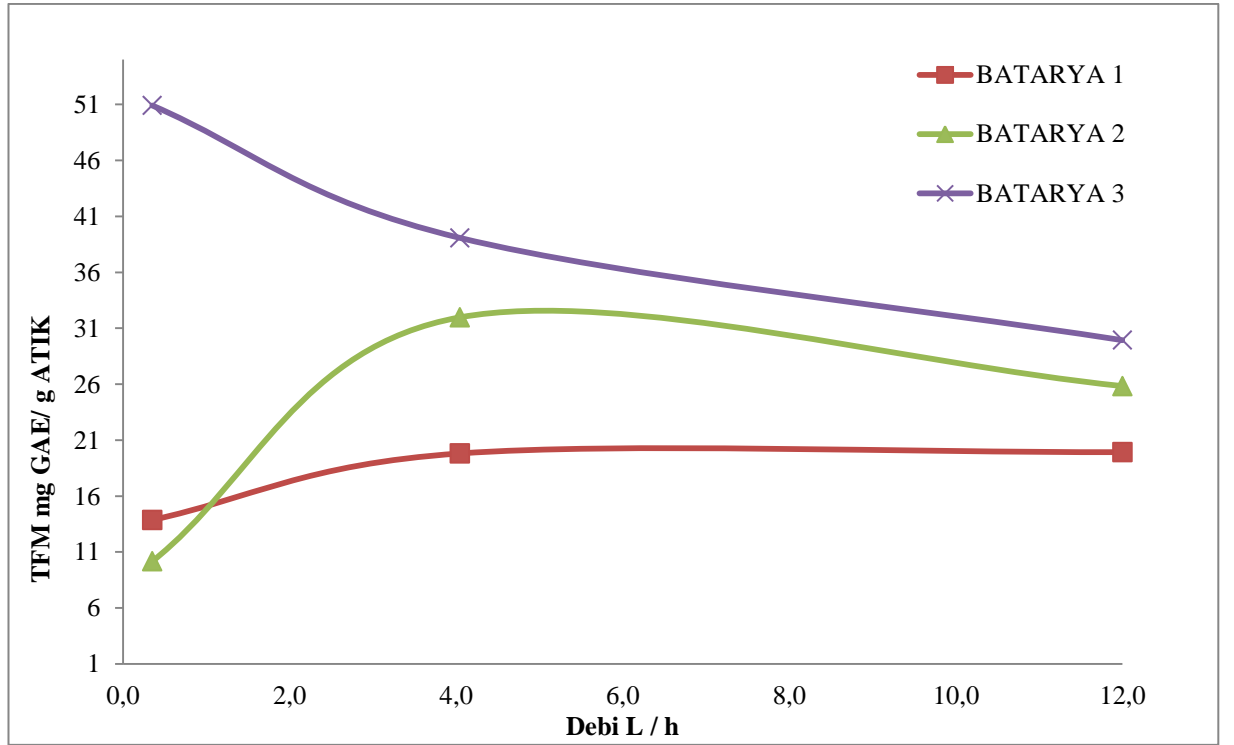
**Şekil 4.2:** Zamana bağılı olarak 4,05 L/h'lik debi ile TFM miktar grafiği. (80°C)

4,05 L/h'lik ve 12L/h'lik debi değerlerinin zamana karşı değişimi incelenebilmiş fakat 0,35 L/h'lik debi değeri ile 3 bataryanın çözücü ile dolması vakit aldığından ilk 500 ml'lik numune alımı tamamlanmış bu numunelerin analizleri yapılmıştır. Bu süre 300 dk olarak ölçülmüştür. (Tablo 4.11)

Tablo 4.11: 0,35 L/h'lik debi ile TFM miktarları (80°C)

Batarya	Zaman dk	Absorbans	TFM (mg GAE/g Atık)
1		0,5667	13,9
2	300	0,4159	10,2
3		2,0764	50,9

Farklı pompa debilerinde, aynı sıcaklık ve aynı batarya sayısı ile çalışmalar yapılmıştır.

**Şekil 4.3:** Debi- TFM miktarı değişimi grafiği (80°C).

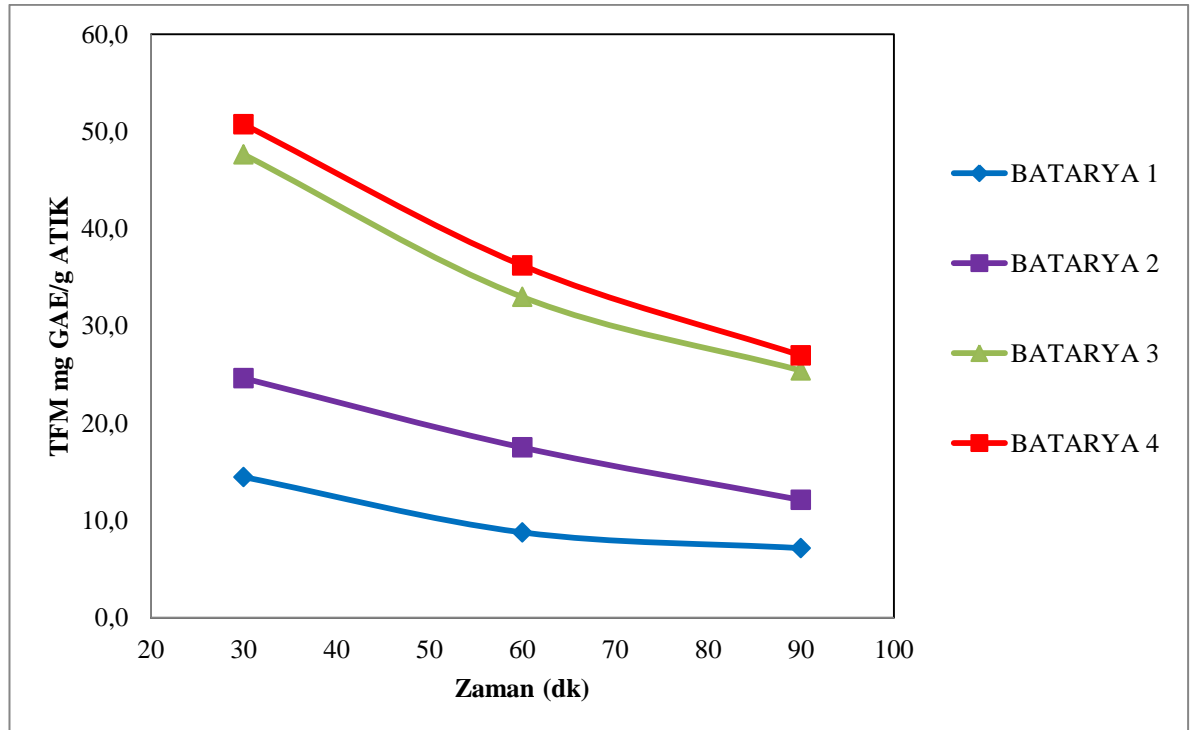
Tablo 4.12: Farklı debilerde TFM miktarı değerleri.

Batarya	TFM Miktarı mg GAE/g ATIK		
	Debi 12 L/h	Debi 4,05 L/h	Debi 0,35 L/h
1	19,9	19,8	13,9
2	25,8	32,0	10,2
3	29,9	39,1	50,9

Şekil 4.3 'de debi değişimi ile TFM miktarının değişimi görülmektedir. Sıcaklık 80°C ve batarya sayısı üç olarak ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. 4,05 L/h debi değerinden büyük debilerde büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Hem ekstraktörün çalışma süresi hem de elde edilecek TFM miktarı değerlendirildiğinde 4,05 L/h debi ile çalışılması uygun bulunmuştur.

4.2.1.2 Batarya Sayısı Etkisi

Batarya sayısının etkisinin tespit edilmesi için sıcaklık 80 °C ve debi 4,05 L/h olarak ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. Çalışma bir,iki, üç ve dört batarya ile denenmiştir.

**Şekil 4.4:** Batarya sayısının etkisinin incelenmesi.

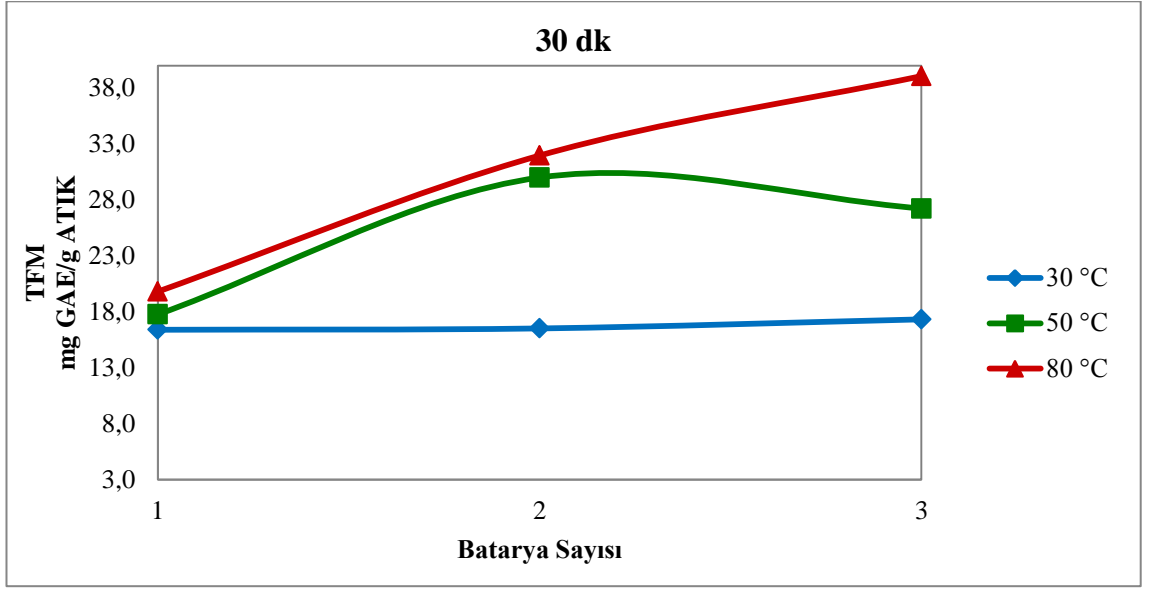
Şekil 4.4 incelendiğinde üç ve dört bataryalı sistemlerde, atık madde zamanla daha çok yıkamaya maruz kaldığından daha çok fenolik bileşik elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Zaman ve atık madde miktarı değerlendirildiğinde 3 bataryalı sistem ile çalışmanın bu tez için daha uygun olduğu görülmüştür.

4.2.1.3. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık etkisinin incelemek üzere yapılan çalışmalarda batarya sayısı üç ve debi 4,05 L/h olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık etkisi 30 - 50 - 80°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık üzerinden tespit edilmiştir. Ekstraktördeki bir devir 3 bataryalı sistemde 30 dakika sürmektedir ve toplanan ekstrakt miktarı 500 ml'dir. Tüm sıcaklıklarda çalışma süresi uzatılarak ilk bataryadaki ekstraktın TFM miktarının değişimi gözlenmiştir.

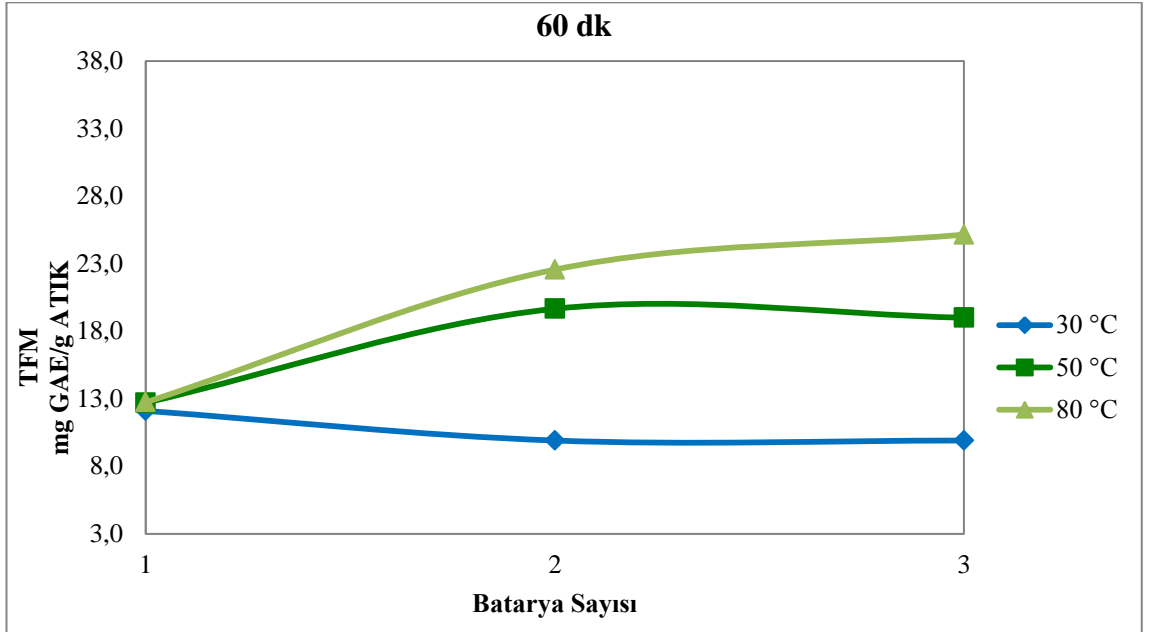
Tablo 4.13: Farklı zaman ve sıcaklıklardaki TFM miktarı değerleri.(mg GAE/g ATIK)

Batarya	Zaman (dk)	30°C	50°C	80°C
1	30	16,4	17,8	19,8
	60	12,1	12,7	12,7
	90	9,2	8,0	10,6
2	30	16,5	30,0	32,0
	60	13,4	19,7	22,6
	90	9,9	14,1	15,0
3	30	21,7	27,2	39,1
	60	17,3	19,0	25,1
	90	13,7	14,7	16,2

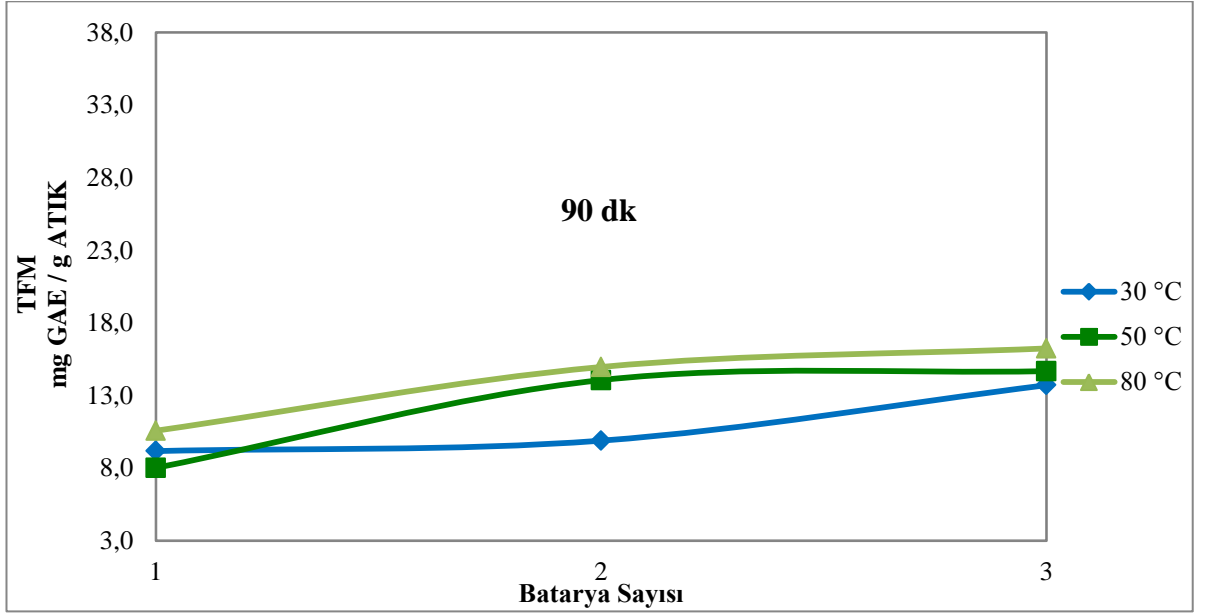


Şekil 4.5: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (30dk).

Şekil 4.5' de görüldüğü gibi aynı numune üzerinde TFM miktarındaki homojen artış 80°C ile yapılan çalışma ile sağlanmıştır.



Şekil 4.6: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (60dk).



Şekil 4.7: Sıcaklık – TFM miktarı değişimi grafiği (90dk).

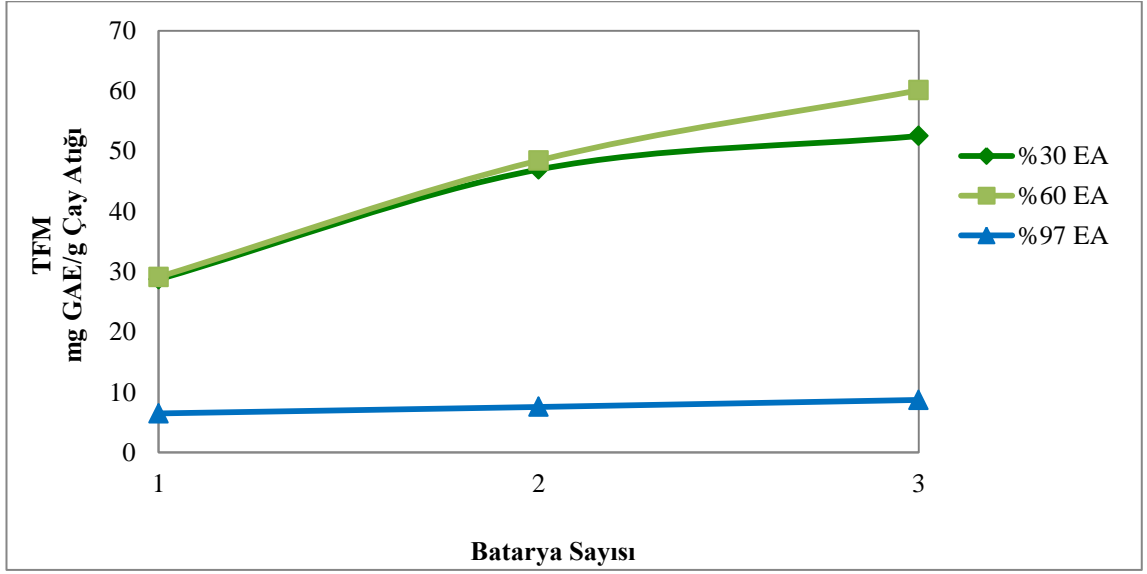
Sıcaklık grafikleri incelendiğinde zamanla 80°C ile çalışmanın homojenliğinin değişmediği, lineer olarak son bataryaya doğru toplam fenolik maddenin arttığı belirlenmiştir. Grafiklerde de görüldüğü üzere ilk bataryanın girişinden alınan numunelerde en çok fenolik madde miktarının 80 °C ile yapılan deneme ile azaldığı gözlemlenmiştir. Tüm çalışma değerleri Tablo 4.13 'de belirtilmiştir.

4.2.1.4. Çözücü Etkisi

Çözücü etkisinin incelenmesi için öncelikle soxhlet ile ekstraksiyon yapılarak çözücü sarfiyatı önlenmiştir. Soxhlet ile yapılan çalışma sonuçları ise Bölüm 4.1'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucu TFM için en iyi sonuçların su ve etil Alkol ile yapılan çalışmaların verdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak batarya ekstraksiyonunda etil alkol, su ve etil alkol – su karışımları ile çalışmalar yapılmıştır.

Etil Alkol-Su karışımı olarak %30 - %60 ve Teknik Etil Alkol kullanılmıştır. Sıcaklık kaynama noktasına yakın olan 60°C belirlenmiştir. Debi 4,05 L/h olarak belirlenmiştir. 500 ml'lik numune toplanıncaya kadar ekstraktör çalıştırılmaya devam etmiştir. Karışımların sonuçları TFM cinsinden karşılaştırılarak grafik oluşturulmuştur.



Şekil 4.8: TFM miktarına çözücünün etkisi.

Tablo 4.14: TFM miktarına çözücü-çözücü karşımı etkisi.

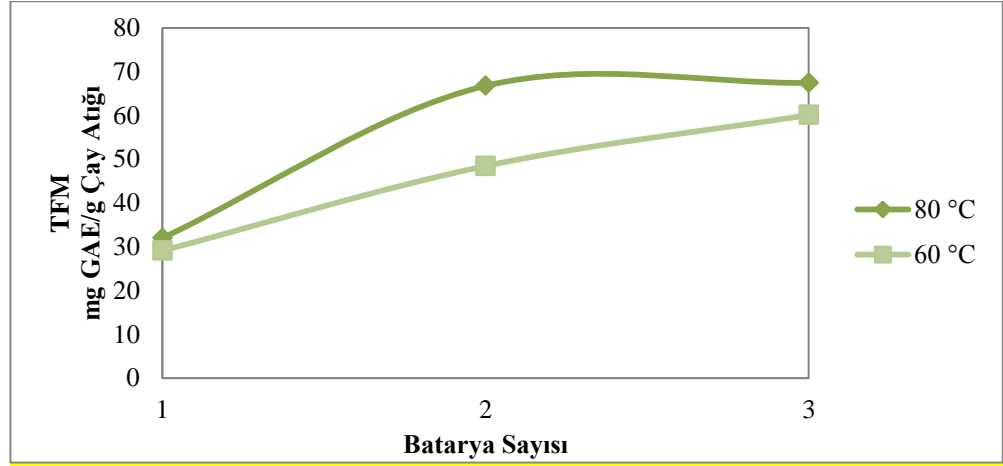
Batarya	%30 EA	%60 EA	Teknik EA
1	28,74	29,12	6,50
2	46,97	48,46	7,57
3	52,52	60,11	8,73

Şekil 4.8'deki %60 Etil Alkol çalışmasında ilk bataryada az TFM kaldığı ve son bataryaya en çok TFM sürüklediği tespit edilmiştir.

%60'lık EA'un iyi bir çözücü olduğunun tespitinin ardından sıcaklıkla ilgili olarak bir deneme yapılmıştır. Bir sonraki çalışmada sıcaklığın 80 °C 'ye çıkarılması olmuştur.

Tablo 4.15: %60 EA'ün sıcaklığa bağlı TFM miktarları.

Batarya	Sıcaklık	TFM mg GAE/g ATIK
0		31,63
1	80°C	32,01
2		66,76
3		67,43
0		12,14
1	60°C	29,12
2		48,46
3		60,11



Şekil 4.9: %60 EA'ün sıcaklığa bağlı TFM miktarı değişimi grafiği.

Şekil 4.9 'da görüldüğü gibi 80 °C ile çalışma sonuçlarının homojen olmadığını ve düzensiz bir seri takip ettiği tespit edilmesini sağlamıştır. %60 EA çözücü için 80°C'nin uygun olmadığı, bu çözücü ile çalışılması durumunda 60 °C'nin sıcaklık olarak belirlenmesinin uygun olacağı sonucu çıkarılmıştır.

4.2.2. Batarya Ekstraksiyonu Analizleri

Batarya çalışmalarından elde edilen ekstraktlara ait analiz sonuçları bu bölümde sunulmuştur.

4.2.2.1. TFM Analizi

Batarya ekstraksiyonu sonrasında FC Metodu ile TFM Analizi analizi yapılmıştır. Yapılan çalışma grafikleri Bölüm 4.2.'de sunulmuştur. Son bataryadan elde edilen ekstraktların çalışma sonuçları ise Tablo 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.16: Batarya ekstraksiyonunda TFM analizi sonuçları.

Debi L/h	Sıcaklık °C	Çözücü	TFM mg GAE/g ATIK
12	80	Su	28,16
0,35	80	Su	47,96
4,05	80	Su	36,60
4,05	30	Su	19,89
4,05	50	Su	25,23
4,05	60	%30 EA	52,52
4,05	60	%60 EA	60,11
4,05	60	Teknik EA	8,73

4.2.2.2. Antioksidan Aktivitesi Analizi

Batarya tipi ekstraktörde farklı frekans, sıcaklık ve çözücü ile yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen ekstraktlarda DPPH metodu ile Antioksidan Aktivitesi Analizi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.17’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.17: Batarya ekstraksiyonunda antioksidan aktivitesi analizi sonuçları.

Debi L/h	Sıcaklık °C	Çözücü	%AA
4,05	30	Su	84,50
4,05	50	Su	82,52
4,05	80	Su	77,59
4,05	60	Teknik EA	82,60
4,05	60	%30 EA	75,92
4,05	60	%60 EA	72,47
4,05	80	%60 EA	64,89
0,35	80	Su	76,65

4.2.2.3. Kafein Analizi

Su ile yapılan batarya ekstraksiyonunda ise farklı sıcaklıklar kullanılarak denemeler yapılmış. Deneme sıcaklığının artırılmasıyla ekstrakte edilen kafein miktarında artış olduğu saptanmıştır. (Tablo 4.18)

Tablo 4.18: Su ile yapılan batarya ekstraksiyonun sıcaklık farkına göre kafein miktarları (Debi Değeri:4,05 L/h).

Sıcaklık	Kafein ppm
30°C	72,05
50°C	84,02
80°C	96,89

Diğer bir çalışmada ise farklı debilerin etkisi incelenmiştir. Tablo 4.19’da görüldüğü gibi debi etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.19: 80 °C 'de su ile yapılan batarya ekstraksiyonu pompa frekansına göre kafein miktarları.

Debi L/h	Kafein ppm
4,05	96,89
0,35	97,40

Çözücü olarak etil alkol yüzdelerinin farklılığına göre yapılan batarya ekstraksiyonunda ise etil alkol yüzdesi arttıkça ekstrakte edilen kafein miktarının da arttığı tespit edilmiştir. (Tablo 4.20)

Tablo 4.20: 60 °C'de etil alkol yüzdesine göre kafein miktarları

Çözücü	Kafein ppm
Teknik EA	136,24
%30 EA	88,72

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada çay fabrikalarından atık olarak çıkan lif ve sapların bulunduğu çay atığı numunelerinin toplam fenolik madde, antioksidan aktivitesi ve kafein miktarları incelenmiştir. Ayrıca keçiboynuzu kabuğu ile soxhlet ekstraksiyonu denemeleri yapılmıştır.

Çay atığı numuneleri ile soxhlet ve batarya tipi ekstraktörlerde çalışılarak sanayi tipi bir ekstraksiyonun etkinliği pilot ölçekteki bir sistemde incelenmiştir.

Tablo 4.1 'deki veriler incelendiğinde çay atıklarındaki TFM miktarı bakımından çözücü olarak %60 etil alkol - %40 su çözücü karışımının en uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2'deki verilere göre çay atığının su ile soxhlet ekstraksiyonu denemesine bağlı olarak fabrika atığında dikkate değer bir TFM miktarı söz konusudur. Buna karşın evsel atık çalışmasında demlenerek yıkamaya maruz kalmış çay atığı olduğundan TFM miktarı düşük çıkmıştır.

Ticari çay ve fabrika atığı olan çay atığının TFM ve %AA miktarlarının birbirlerine yakın oldukları gözlemlenmiştir. Kafein tayini için değerler yakın olsa da Teknik Etil Alkol ile yapılan ekstraksiyonunu daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

Keçiboynuzu ile yapılan çalışmalarda ise TFM Analizi ve %AA Tayini için su ile yapılan ekstraksiyon çalışmasının daha uygun olduğu görülmüştür.

HPLC analiz sonuçları incelendiğinde ise fabrikadan çıkan bir çay atığının kafein, gallik asit, gallokateşin ve epigallokateşin galler içerdiği görülmüştür.

Sanayi tipi batarya ekstraksiyon çalışmalarında pek çok parametre incelenmiş. Zaman, verim, enerji kriterleri düşünülerek yaklaşık 4,05 L/h'lik debi tercih edilmiştir. Batarya sayısının artırılması TFM miktarında artışı sağlamış, fakat fazla batarya olması da enerji ve madde sarfiyatına sebep olacaktır.

Batarya ekstraksiyonunda deneme yapılacak sıcaklığın belirlenmesi çözücüye göre farklılık gösterecektir. Kaynama noktasına yakın bir değerin çalışmaları olumlu etkilediği ve daha doğrusal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu tezdeki çalışmalara bağlı olarak su ile yapılacak olan çalışmalarda 80°C, etil alkol ile yapılacak olan çalışmalarda ise 60°C tercih edilmelidir.

Batarya tipi ekstraktörde yapılan çalışmalarda çözücü olarak %60 EA - %40 su karışımının kullanılması TFM miktarı en yüksek sonuçlarına ulaşmasını sağlamıştır. Suyun çözücü olduğu ekstraksiyonda TFM miktarı, sıcaklığın artmasıyla artış göstermiştir.

%AA miktarı su ile yapılan çalışmalarda en yüksek değerlerini göstermiştir. Sıcaklık değişiklikleriyle yapılan ekstraksiyon çalışmalarında sıcaklığın arttırılması ile çok fazla fark olmasa da düşüşler gözlemlenmiştir.

Kafein analizinde ise en yüksek sonuçlar teknik etil alkol ile sağlanmıştır. Su ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ise sıcaklığın arttırılması ile ekstrakte edilen kafein miktarında artış gözlemlenmiştir. Kafein miktarında Tablo 4.19'da görüldüğü gibi debi etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Mehmet Fisunođlu M., Besler H. T., 2008, *Çay Ve Sağlık İlişkişi*, Hacettepe Üniversitesi - Sağlık Bilimleri Fakóltesi Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara
- [2]. Şenol A., 2003, *Batarya Tipi Katı-Sıvı Ekstraksiyon Sisteminde Sıcak Su ile Çay Atıklarından Kafein Ekstraksiyonu: Proses Optimizasyonu ve Modellemesi*, DEU Mühendislik Fakóltesi Fen ve Mühendislik Dergisi
- [3]. Battle I., Tous J., 1997, *Carob tree. Ceratonia siliqua L. Institute of Plant Genetics and Crops Plant Research, Gatersleben/ International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy.*
- [4]. Marakis S., 1996, *Carob Bean In Food And Feed: Current Status And Future Potentials: A Critical Appraisal*, Journal of Food Science and Technology India
- [5]. Kumazawa S., Taniuchi M., Suzuki Y., 2002, *Antioxidant Activity Of Polyphenols In Carob Pods*, Journal of Agricultural and Food Chemistry
- [6]. Akkaya H, Yılmaz O., *Antioxidant Capacity And Radical Scavenging Activity Of Silybum Marianum And Ceratonia Siliqua*, Ekoloji 21, 82, 9-16 (2012)
- [7]. Yücel F., 2003, *Sürdürülebilir Kalkınmanın Sağlanması ve Çevre Korumanın ve Ekonomik Kalkınmanın Karşılığı ve Birlikteliği*, Çukurova Üniversitesi
- [8]. Chang L., 2015, *World Tea Production And Trade Current And Future Development*, Food and Agriculture Organization of The United Nations, Rome
- [9]. Mukhtar H, Ahmad N., 2000. *Tea Polyphenols: Prevention of Cancer and Optimizing Health*
- [10]. Alcazar A, Ballesteros O, Jurado Jm, Pablos F, Martıan Mj, Vilches JI, Navaloan A., 2007. *Differentiation Of Green, White, Black, Oolong, And Pu-Erh Teas According To Their Free Amino Acids Content* Agric. Food Chem, 55: 5960-5965.
- [11]. Koca İ., Bostancı Ş., 2014, *Oolong Çayın Üretimi, Bileşimi ve Sağlık Üzerine Etkisi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakóltesi, Gıda Mühendisliği, Samsun, Türkiye
- [12]. Luczaj W, Skrzydlewskae., 2005, *Antioxidative Properties Of Black Tea*, Prev Med, 40: 910-918.
- [13]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2011, *Çay Soldurma*, Gıda Teknolojisi, Ankara

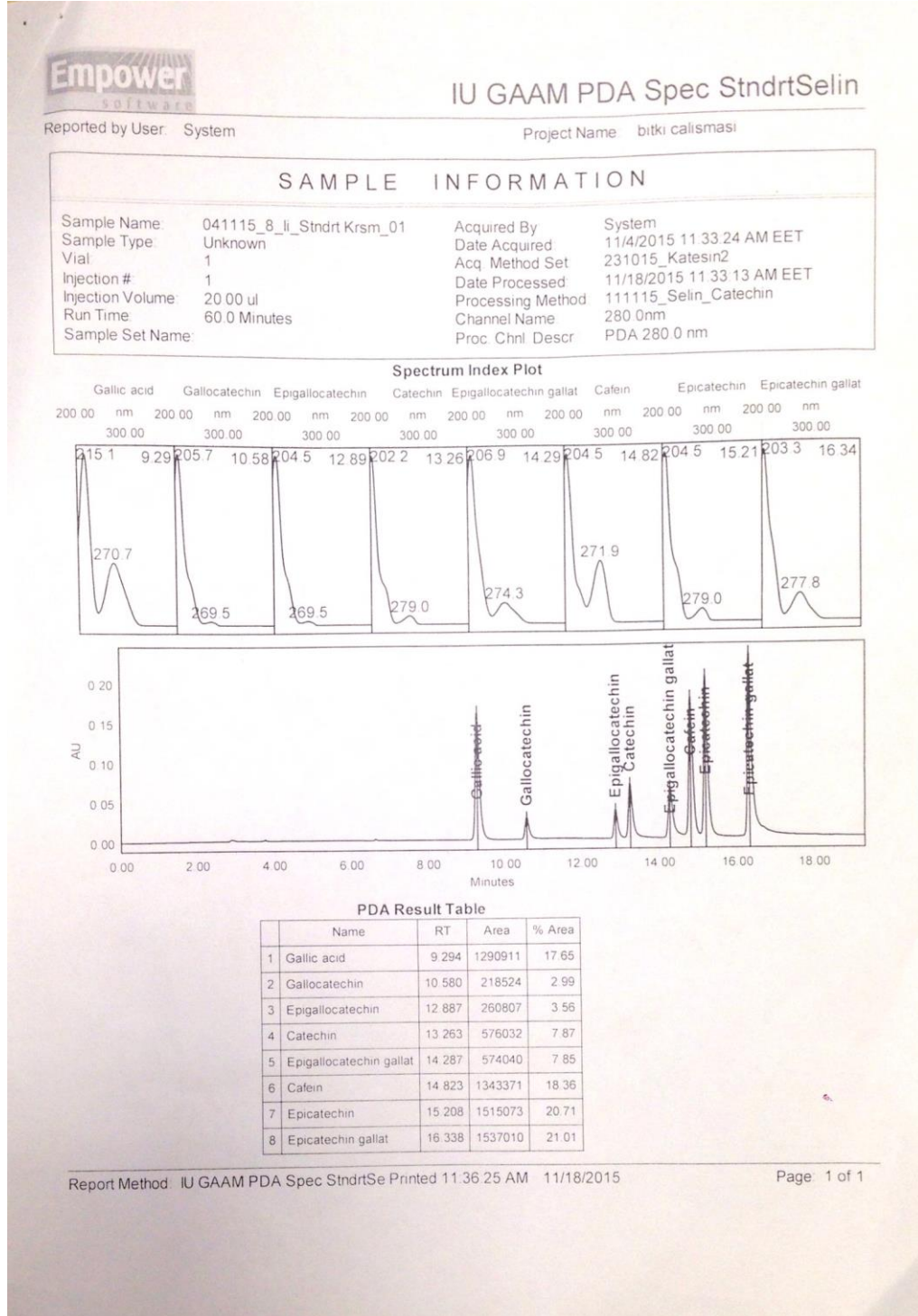
- [14]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2010, *Çay Hasadı*, Gıda Teknolojisi, Ankara
- [15]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2011, *Siyah Çayda Kıvrırma*, Gıda Teknolojisi, Ankara
- [16]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2010, *Çayda Oksidasyon*, Gıda Teknolojisi, Ankara
- [17]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2010, *Siyah Çayda Kurutma*, Gıda Teknolojisi, Ankara
- [18]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2008, *Çayı Nevilerine Ayırma*, Gıda Teknolojisi, Ankara
- [19]. Turhan İ., Karhan M., *Doğal Bir Ürün; Keçiboynuzu* <http://www.dunyagida.com.tr/haber.php?nid=39>, (Erişim Tarihi: Ocak 2016).
- [20]. Özyurt V.H., 2013, *Fındık Zarı ve Keçiboynuzu Fenolik Bileşiklerinin ve Diyet Lifinin Ultrasonik ve Klasik Ekstraksiyon Eldelerinin Karşılaştırılması*, Bornova-İzmir
- [21]. Demirtaş Ö., 2007, *Keçiboynuzu (Ceratonia Siliqua) Çekirdeklerinden Gam, Üretim Yollarının Araştırılması*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana
- [22]. Owen Rw, Haubner R, Hull We, 2003, *Isolation And Structure Elucidation of Tbbe Major Individual Polyphenols In Carob Fibre*, Food Chemical Toxicology
- [23]. Büyüktuncel E., Temmuz 2012, *Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I*, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi Cilt 32/ Sayı 2
- [24]. Wootton C.P., ve Ryan L., 2011. *Improving public health : The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages*. Food Research,. 44:3135-3148.
- [25]. Carmen C., Rafael G. N., Carmen L.P., 2003, *Determination of Tea Components with Antioxidant Activity*, Department of Nutrition and Bromatology, School of Pharmacy, University of Granada, Campus de Cartuja, Granada, Spain
- [26]. Kılıç A., 2008, *Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri*, Bartın Orman Fakültesi Dergisi,
- [27]. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2011, *Karışımları Ayırma*, Kimya Teknolojisi, Ankara
- [28]. Nakilcioğlu E., Ötleş S., 2014, *Basınçlı Çözgen Ekstraksiyonu ve Gıda Sanayiindeki Uygulamaları*, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova - İzmir
- [29]. Tübitak, 2008, *Şeftali Grubu Şeftali Çekirdeğinin Değerlendirilmesi*, Fen ve Teknoloji Fizik-Kimya-Biyoloji Bilim Danışmanlığı Çalıştayı Kimya Bölümü

- [30]. Ulusoy K., Karakaya M., 2011, *Gıda Endüstrisinde Ultrasonik Ses Dalgalarının Kullanımı*, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya
- [31]. Tavman Ş. , Kumcuoğlu S., Akkaya Z., 2008, *Bitkisel Ürünlerin Atıklarından Antioksidan Maddelerin Ultrason Destekli Ekstraksiyonu*, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir
- [32]. Cellat K., 2011, *Bazı Endemik Bitkilerin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Ekstrakte Edilmesi Ve İçeriklerinin Araştırılması*, Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Adana
- [33]. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2010, *Çay Analizleri*, Kimya Teknolojisi, Ankara
- [34]. *Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu*, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB01A2ABCEEAFF365E0> (Erişim Tarihi: Mart 2016)
- [35]. Çolak N., Tülek Y., 2003, *Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Denizli
- [36]. *Karbondioksitin Gıda Endüstrisinde Kullanımı*, <http://www.food.hacettepe.edu.tr/turkish/ouyeleri/gmu809/Karbondioksit.pdf> (Erişim Tarihi: Nisan 2016)
- [37]. Türkiye Belediyeler Birliği, 2011 *Çevre Kanunu Ve Katı Atık Yönetimi İle İlgili Yönetmelikler*, ANKARA
- [38]. T.C. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, *Atıklar*, Ankara
- [39]. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2011, *Çevre Sağlığı Eysel Ve Kentsel Atıklar*, Ankara
- [40]. Karasu A., 2013, *Çevresel Atıklar, Nedenleri, Çevresel Atıkların GeriDönüştürülmesi ve Yenilenebilir Enerji Olanaklarının Araştırılması*, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Bilecik
- [41]. Gündüzalp A., Güven S., *Atık, Çeşitleri, Atık Yönetimi, Geri Dönüşüm ve Tüketici: Çankaya Belediyesi ve Semt Tüketicileri Örneği*, Hacettepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Aile ve Tüketici Bilimleri Bölümü, Ankara
- [42]. Özçelik B., Öztan T., 2006 , *Mor Havuç, Konsantresi, Şalgam Suyu, Nar Suyu Ve Nar Eksisi Ürünlerinde Antioksidan Aktivitesi Tayini Ve Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [43]. Shahıdı F., Nazck M., 2003, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, CRC Press
- [44]. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı,2006, *Yiyecek İçecek Hizmetleri Çay Hazırlama Ve Servisi*, Ankara

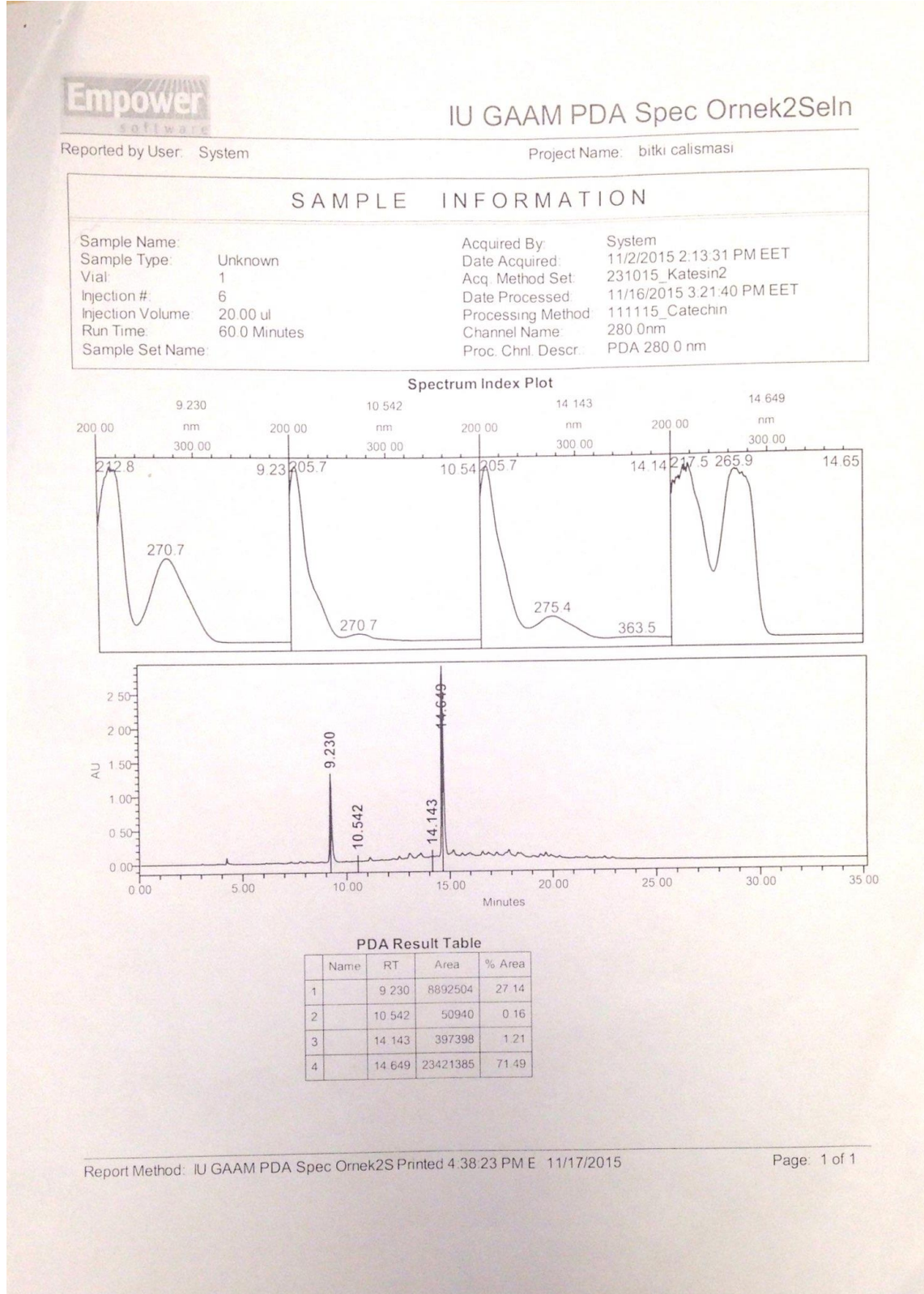
- [45]. Gürbüz M., 2009, *Çay Polifenollerinin β -laktamaz Enzim İnhibitör Etkilerinin Çeşitli Bakteriler Üzerinde Araştırılması*, Düzce Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Düzce
- [46]. Avcı E., 2010, *Yeşil Çay Polifenollerini İle Süt Proteinleri Arasındaki Etkileşimlerin Ve Süt Ürünlerinde Neden Olabileceği İşlevsel Değişimlerin Tanımlanması*, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği, Ankara
- [47]. *Siyah Çay Üretim Akış Şeması*, <http://cayuretimprosesi.blogspot.com.tr/2012/05/siyah-cay-uretim-aks-semas.html> (Erişim Tarihi: Mayıs 2016)
- [48]. *Çay ve Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi*, <http://slideplayer.biz.tr/slide/3653772/> (Erişim Tarihi: Mayıs 2016)
- [49]. Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C., 1994, *Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity*, Fransa
- [50]. Mensor LL, Menezes FS, Leitao GG, Reis AS, Dos Santos T, Coube C, 2001, *Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of dPPH free radical method.*
- [51]. Heneman K., Zidenberg-Cherr S., 2008, *Some Facts About Catechins*, Nutrition and Health Info-Sheet For Health Professionals, University of California
- [52]. Onur Tolga OKAN, Hülya VARLIBAŞ, Mehmet ÖZ, İlhan DENİZ, 2012, *Antioksidan Analiz Yöntemleri ve Doğu Karadeniz Bölgesinde Antioksidan Kaynağı Olarak Kullanılabilecek Odun Dışı Bazı Bitkisel Ürünler*, Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi
- [53]. Karbondioksitin Gıda Endüstrisinde Kullanımı , <http://www.food.hacettepe.edu.tr/turkish/ouyeleri/gmu809/Karbondioksit.pdf> (Erişim Tarihi: Ekim 2016)
- [54]. Akkaş S., 2011, *Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu*, Konya, Selçuk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

EKLER

EK1-STANDART KARIŞIM HPLC SONUÇLARI



EK2-NUMUNE HPLC SONUÇLARI



EK3-HPLC ÇALIŞMA ŞARTLARI



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
GIDA ANTIOKSİDANLARI ÖLÇÜMÜ UYGULAMA
VE ARAŞTIRMA MERKEZİ MÜDÜRLÜĞÜ



Talep eden: Selin KUTLU

Talep edenin adresi: İ.Ü. Temel İşlemler ve Termodinamik Ana Bilim Dalı

Kabul Tarihi: 21.10.2015

Analiz Tarihi: 04.11.2015-12.11.2015

İLGİLİ NUMUNENİN CATECHİN İÇERİĞİNİN HPLC İLE KALİTATİF ANALİZİ:

Sayın Bedia GÜVENİLİR tarafından elden ağzı vida kapaklı santrifüj tüpünde teslim edilen, üzerinde "SOX/SON 5:30" yazılı ve "Çay Atığı" numunesi olduğu beyan edilen 13 ml. 1 adet sulu numune HPLC-PDA'de analiz edildi. Numune 0,45 µM mikrolitreden geçirildikten sonra seyreltilmeden direk, ½ seyreltilerek ve ¼ seyreltilerek HPLC-PDA' ye verildi. Değerlendirme açısından en uygun kromatogramın yarı yarıya seyreltilip, sisteme verilen numuneye ait olduğu gözlemlendiği için, kromatogram ve PDA değerlendirmeleri ½ seyreltik numune üzerinden gerçekleştirildi.

Uygulanan HPLC Yöntemi [1]:

Kolon: C18 column (4,6 mm × 250 mm, 5 µm particle size)

Mobil Faz: MeOH (A) , % 0,2 o-H₃PO₄ (B)

Yöntem: Gradient

Akış Hızı: 0,8 mL/dk

t (Zaman)	A (MeOH)	B (% 0,2 o-H ₃ PO ₄)
0	0	100
20	70	30
30	70	30
35	0	100

λ = 280 nm

Ekte verilen kromatogram ve PDA sonuçlarında da görüleceği üzere; alıkonma zamanı (RT) ve PDA spektrumu açısından standart karışım ile karşılaştırıldığında numunenin kalitatif analiz sonucunun % 71,49 (Alan yüzdesi) Kafein, % 27,14 Gallik asit, % 0,16 Gallokateşin ve % 1,21 Epigallokateşin gallat olması muhtemeldir.

[1]: Saliha Esin Çelik, Mustafa Özyürek, Kubilay Güçlü ve Reşat Apak, *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674, 79-88 Determination of antioxidants by a novel on-line HPLC-cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) assay with post-column detection.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Selin Kutlu Tongal
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	10.01.1989
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0554 401 40 08
E-Posta Adresi	selin826@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2010

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı
Mezuniyet Tarihi	2016