

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua L.*)  
MEYVESİNDEN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT  
(CO<sub>2</sub>) EKSTRAKSİYONU İLE D-PİNİTOL ELDESİ**

**Yüksel ALPER**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret PAZIR**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Sunuş Tarihi:18.08.2016**

**Bornova-İZMİR**

**2016**

Yüksel ALPER tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) Meyvesinden Süperkritik Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Ekstraksiyonu ile D-Pinitol Eldesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 18.08.2016 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:****İmza****Jüri Başkanı : Prof. Dr. Fikret PAZIR****Raportör Üye : Prof. Dr. Gülden OVA****Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail EREN**

## EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

### ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) Meyvesinden Süperkritik Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Ekstraksiyonu ile D-Pinitol Eldesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

18 / 08 / 2016

Yüksel ALPER



## ÖZET

### KEÇİBOYNUZU MEYVESİNDEN (*Ceratonia siliqua* L.) SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE D-PİNİTOL ELDESİ

ALPER, Yüksel

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret PAZIR

Ağustos 2016, 69 sayfa

Bu tez çalışmasında, keçiboynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile D-Pinitol elde edilmesi ve aynı zamanda ‘‘Yanıt Yüzey Yöntemi’’ kullanarak ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır.

Çalışmada kültüre alınmış keçiboynuzu meyvesi hammadde olarak seçilmiş ve öncelikle fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Keçiboynuzu meyvesinin eni  $21.78 \pm 2.62$  cm, boyu  $18.73 \pm 1.42$  cm, kalınlığı  $8.24 \pm 1.86$  mm, tohum sayısı  $10 \pm$  adet ve tohum ağırlığı  $2.11 \pm 0.19$  g, meyve eti ağırlığı ise  $20.58 \pm 3.17$ g olarak tespit edilmiştir. Kimyasal analizlerden; nem miktarı  $\% 9.83 \pm 0.20$ , suda çözünür kuru madde miktarı  $\% 53.75 \pm 1.77$ , pH değeri  $5.10 \pm 0.01$  ve titrasyon asitliği  $\% 0.74 \pm 0.18$  (SSA), sakkaroz miktarı  $\% 32.04 \pm 0.12$ , glikoz miktarı  $\% 7.25 \pm 0.08$ , fruktoz miktarı  $\% 11.21 \pm 0.15$ , protein miktarı  $\% 3.92 \pm 0.10$ , toplam kül miktarı  $\% 2.99 \pm 0.16$ , toplam fenolik madde miktarı  $3574.56 \pm 84.16$  mg/kg, D-pinitol miktarı ise  $\% 6.45 \pm 0.03$  olarak tespit edilmiştir.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu denemeleri için hammadde çekirdeklerinden ayrılmış, parçalanmış, nem miktarı azaltılmış ve toz haline getirilmiştir. Ekstraksiyon parametreleri olarak sıcaklık ( $40^\circ$ -  $50^\circ$ -  $60^\circ$ C), basınç ( $200$ -  $300$ -  $400$  bar), süre ( $60$ -  $90$ -  $130$  dk) seçilmiştir. Ekstraksiyon işleminin yanıtları olarak ekstrakt fazdaki D-Pinitol miktarı (ppm) ve ekstraksiyon

verimliliği (g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu) seçilmiştir. Elde edilen ekstraktlarda, HPLC yöntemi kullanılarak D-pinitol miktarı tespit edilmiştir. Belirlenen koşullarda ekstrakttaki D-pinitol miktarı 2600-3371 ppm değerleri arasında, ekstraksiyon verimliliği ise 4.55-5.90 g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu arasında olduğu bulunmuştur.

Oluşturulan deneme deseninin verileri Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak değerlendirilmiş ve sistem için seçilen üç bağımsız değişkenin de (sıcaklık, basınç, süre) istatistiksel olarak önem taşıdığı görülmüştür. Oluşturulan modellerde, bu üç bağımsız değişkene ek olarak sıcaklık ve süre interaksiyonunun da etkili olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak gerçekleştirilen optimizasyon basamağında, ekstrakttaki D-pinitol miktarı (ppm) ve ekstraksiyon verimliliğinin (g D-Pinitol / 100 g Keçiboynuzu) maksimum olduğu işlem koşullarının 58.19°C sıcaklık, 397.22 Bar basınç, 109.82 dakika ekstraksiyon süresi olduğu görülmüştür. Bu koşullarda istenilebilirlik (desirability) değerinin de 1 olarak bulunması optimizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Keçiboynuzu meyvesi, Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu, D-pinitol, Yanıt Yüzey Metodu

## ABSTRACT

### **OBTAINING D-PINITOL FROM CAROB BEAN (*Ceratonia siliqua* L.) BY USING SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE (CO<sub>2</sub>) EXTRACTION**

ALPER, Yüksel

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fikret PAZIR

August 2016, 69 pages

In this work, obtaining D-pinitol from carob bean by using supercritical carbondioxide extraction were evaluated and parameters of the extraction process were optimized by using 'Response Surface Methodology'.

First of all, physical and chemical properties of raw material were determined by several analysis, For physical determination; width, thickness, length were measured and weight of seeds, weight of seedless portion, number of seeds were calculated. For chemical determination; moisture content, water soluble dry content, D-pinitol and sugar analysis, protein amount, total ash amount, pH and titratable acidity, total phenolic matter amount were determined.

For supercritical carbondioxide extraction trials carob beans were deseeded, dried, crashed and powdered respectively. Extraction parameters were selected as temperature (40°-50°-60°C), pressure (200- 300- 400 bars), time (60-90-130 min). Responses of extraction process were the amount of extracted D-pinitol (ppm) and extraction yield (g D-Pinitol / 100 g Carob). D-pinitol amount of extracts were evaluated By using HPLC method.

Values of experimental design were evaluated by using 'Response Surface Methodology' and it shows that the parameters which were choosen for independent variables (temperature, pressure, time) are important from statistical point of view.

In conclusion, at the optimization step, the optimal conditions for supercritical carbondioxide extraction were determined as temperature 58.19°C, pressure 397.22 Bars, 109.82 minutes extraction time. At these optimal conditions desirability value was found as 1. That means optimization was fulfilled successfully.

**Key Words:** Carob bean, Supercritical carbondioxide extraction, D-pinitol, Response Surface Methodology





## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca gerekli bütün çalışma ortamını sağlayan, bana her türlü konuda destek olan, bilgisi ve deneyimleriyle her daim yol gösteren, saygıdeğer danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Fikret PAZIR**' a

Tez çalışmamın bir kısmını gerçekleştirdiğim TUBİTAK MAM Gıda Enstitüsü'nde deneyimleriyle beni destekleyen, bilgisiyle her türlü yol gösteren Sayın **Banu BAHAR**' a ve tüm çalışma arkadaşlarına

Tezimin yazım aşamasında karşılaştığım zorluklarda bana destek olan ve deneyimlerini esirgemeyen hocam **Ar. Gör. Onur ÖZDİKİCİLERLER**' e

Tezimin her aşamasında yanımda olan, uzun çalışma saatleri boyunca bana yardım eden çok değerli yüksek lisans arkadaşlarım **Funda TURAN**' a, **Tuğçe EROL**' a ve **Nihan GÜNEŐ**' e

Hayatım boyunca bana ve kardeşime her şeyin en iyisini sağlamak için çalışan, maddi manevi her türlü desteğiyle hep yanımda olan, ilgisi ve hayat tecrübeleriyle yarınımaya ışık tutan değerli annem **Fulden ALPER**' e ve babam **Özgür Altan ALPER**' e, bu süreç boyunca bana hep destek olan kardeşim **İlayda ALPER**' e

Sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.



**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	vii
ABSTRACT .....	ix
TEŞEKKÜR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
1.GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	3
2.1 Keçiboynuzu Meyvesi ( <i>Ceratonia siliqua</i> L.).....	3
2.3 Keçiboynuzu Meyvesi Bileşimi .....	7
2.4 Keçiboynuzu ve Sağlık.....	10
2.2.1 Keçiboynuzu Unu .....	13
2.2.2 Keçiboynuzu Pekmezi .....	14
2.2.3 Gam (Locust Bean Gum).....	17
2.2.4 D - Pinitol .....	20
2.5 Süperkritik Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) Ekstraksiyonu.....	23

**İÇİNDEKİLER(devam)**

	<b>Sayfa</b>
2.6 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology) .....	26
3. MATERYAL VE METOT .....	29
3.1 Materyal .....	29
3.2 Metot .....	31
3.2.1 Fiziksel Analizler .....	31
3.2.1.1 Meyve Ağırlığı (g) : .....	31
3.2.1.2 Meyve Boyu (cm) : .....	31
3.2.1.3 Meyve Kalınlığı (mm): .....	31
3.2.1.4 Meyve Eni (mm): .....	32
3.2.1.5 Tohum Sayısı (adet): .....	32
3.2.1.6 Tohum ağırlığı .....	32
3.2.1.7 Meyve Eti Ağırlığı .....	32
3.2.2 Kimyasal Analizler .....	32
3.2.2.1 Nem Tayini .....	32
3.2.2.2 Suda Çözünür Kuru Madde Tayini .....	33
3.2.2.3 pH ve Titrasyon Asitliği Tayini .....	34

**İÇİNDEKİLER(devam)**

	<b>Sayfa</b>
3.2.2.4 Protein Tayini .....	35
3.2.2.5 Kül Tayini.....	35
3.2.2.6 Toplam Fenolik Madde Tayini.....	36
3.2.3 Keçiboynuzu Meyvesinde D-Pinitol ve Şekerlerin Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi İle Tespiti .....	37
3.2.4 Keçiboynuzu Meyvesinden D-Pinitol 'ün Süperkritik Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) Ekstraksiyonu ile Ekstrakte Edilmesi.....	38
3.2.5 Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonundan Elde Edilen Ekstraktlarda D-Pinitol'ün HPLC Analizi ile Tespiti.....	43
3.2.6 Ekstraksiyon Verimliliği Hesabı.....	.43
3.2.7 Deneysel Dizayn ve Optimizasyon .....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	47
4.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Fiziksel Özellikleri .....	47
4.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Özellikleri .....	48
4.3 Modellerin Oluşturulması.....	51
4.4 Optimizasyon ve Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu İçin Optimum Noktanın Bulunması .....	60
5. SONUÇ .....	62

**İÇİNDEKİLER(devam)**

	<b>Sayfa</b>
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	70



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Keçiboynuzu meyvesinin yetiştiği yerlerin dünya genelinde dağılımı.....	3
2.2 Keçiboynuzu ağacı.....	4
2.3 Olgunlaşmamış keçiboynuzu meyvesi .....	6
2.4 Olgunlaşmış keçiboynuzu meyvesi .....	6
2.5 Keçiboynuzu unu .....	14
2.6 Keçiboynuzu pekmezi üretim akım şeması .....	15
2.7 Keçiboynuzu pekmezi .....	17
2.8 Keçiboynuzu meyvesi çekirdekleri.....	17
2.9 Keçiboynuzu meyvesi çekirdeklerinden gam üretimi basamakları .....	18
2.10 D-Pinitol' ün kimyasal konfigürasyonu .....	20
2.11 Keçiboynuzu meyvesinden kromatografik yolla D-Pinitol eldesi akım şeması ....	22
2.12 Karbondioksit faz diagramı .....	23
2.13 Süperkritik ekstraksiyon şeması .....	24
3.1 Analizlerde kullanılan keçiboynuzu meyvelerinden örnekler .....	29

**ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.2 Parçalanmış keçiboynuzu meyvesi .....	30
3.3 Öğütülmüş keçiboynuzu meyvesi .....	30
3.4 Keçiboynuzu meyvesi boy ölçümü .....	31
3.5 (a) Keçiboynuzu meyvesi kalınlık ölçümü .....	32
3.5 (b) Keçiboynuzu meyvesi en ölçümü.....	32
3.6 Analizlerde kullanılan vakumlu etüv .....	33
3.7 Analizlerde kullanılan refraktometre .....	33
3.8 Analizlerde kullanılan pH metre .....	34
3.9 Analizlerde kullanılan protein tayini cihazı .....	35
3.10 Gallik asit kalibrasyon eğrisi.....	36
3.11 Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon cihazı.....	38
3.12 Hava kompresörü .....	39
3.13 Karbondioksit tüpleri .....	39
3.14 Soğutucu ünite.....	40
3.15 Ekstraksiyon kolonunun sisteme monte edilmiş görünümü .....	40



**ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.16 (a) Ekstraksiyon kolonu parçaları.....	41
3.16 (b) Ekstraksiyon kolonu.....	41
3.17 Cihazın ekstrakt toplama kısmı .....	42
4.1 Standart çalışmalarıyla elde edilen kromatogram.....	50
4.2 D-pinitol miktarı için olasılık dağılışı fonksiyonu .....	53
4.3 Ekstraksiyon verimliliği için olasılık dağılışı fonksiyonu .....	54
4.4 D-pinitol miktarı için yanıt yüzey grafiği.....	58
4.5 Ekstraksiyon verimliliği için yanıt yüzey grafiği .....	59

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Keçiboynuzu meyvesinin farklı dillerdeki isimleri.....	4
2.2 Keçiboynuzu meyvesinde gerçekleştirilen fiziksel analizlerin literatür değerler.....	5
2.3 Keçiboynuzu meyvesinin bileşimi .....	7
2.4 Keçiboynuzu meyvesinin mineral madde içeriği.....	8
2.5 Keçiboynuzu meyvesinin fenolik madde içeriği.....	9
2.6 Plasebo ve D-pinitol grubu ölçüm değerleri .....	12
2.7 Keçiboynuzu meyvesinin kullanım alanları.....	13
2.8 Keçiboynuzu pekmezi bileşimi .....	16
2.9 Keçiboynuzu gamının kullanım alanları .....	19
2.10 Lazic (2004)'e göre 'Desirability' fonksiyonlarının standart tahminleme skalası.....	28
3.1 Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu için sabit parametreler, bağımlı ve bağımsız değişkenler.....	44
3.2 'Box – Behnken' deneme planı için değişkenler ve seviyeleri.....	45
3.3 Çalışma aralıklarına ilişkin deneme planı .....	46
4.1 Keçiboynuzu meyvesinde gerçekleştirilen fiziksel analizlerin sonuçları .....	47

**ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.2 Keçiboynuzu meyvesinde gerçekleştirilen kimyasal analizlerin sonuçları.....	49
4.3 ‘Box- Behnken’ deneme dizaynına göre süperkritik ekstraksiyon parametreleri .....	51
4.4 Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu denemeleri ve sonuçları.....	52
4.5 D-pinitol miktarı için ANOVA tablosu .....	55
4.6 Ekstraksiyon verimliliği için ANOVA tablosu .....	56
4.7 Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda D-pinitol ve ekstraksiyon verimliliği için matematiksel modeller .....	57
4.8 Optimizasyon değerleri.....	60

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler-Kısaltmalar      Açıklama**CO<sub>2</sub>              Karbondioksit

Mpa                Mega Pascal

°K                 Kelvin

°C                 Celcius

ANOVA          Varyans Analizi

Kg                 Kilogram

g                  Gram

Mg                Miligram

Kcal              Kilokalori

mmol             Milimol

L                  Litre

μU                Mikro İnsülin

SSA                Susuz Sitrik Asit

SS                 Standart Sapma

## 1.GİRİŞ

Keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua L.*) dünyanın çoğu yerinde hem besleyici değeri açısından hem de ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Türkiye’de ve dünyada keçiboynuzu genellikle Akdeniz ikliminin hakim olduğu, Akdeniz’e kıyısı olan bölgelerde yetişmektedir. Geniş bir üretim alanına sahip ülkemizde yıllık yaklaşık 12,000-14,000 ton keçiboynuzu üretildiği bilinmektedir (Türkiye İstatistik Kurumu, 2015). Bu meyveden çoğunlukla keçiboynuzu pekmezi, gam (locust bean gum), un ve biyoaktif bir bileşen olan aynı zamanda ekonomik açıdan önem taşıyan D-Pinitol üretilmektedir. Bu ürünlerin üretiminden arta kalan kısım ise çoğu zaman hayvan yemi veya diyet lifi olarak değerlendirilmektedir.

Günümüzde insanlığı tehdit eden ve gün geçtikçe yaygınlaşan hastalıklara örnek olarak gösterilen obezite, kalp ve damar hastalıkları, sinirim sistemi rahatsızlıkları, yeme bozuklukları ve çeşitli kanser türleri insanların genetik yatkınlıklarına ek olarak beslenme düzenleriyle de bağlantılıdır. Bu hastalıklardaki yaygınlaşma toplumları sağlıklı beslenmeye ve olabildiğince işlenmemiş gıdaları tüketmeye sevk etmektedir. Bilinçlenen toplumlarda insanlar yeme alışkanlıklarını değiştirmekte, gıdaların içeriklerine ve üretim şekillerine dikkat etmektedirler. Keçiboynuzu meyvesi de gerek doğal enerji ve lif kaynağı olması gerek bir biyoaktif bileşen kaynağı olmasıyla günümüz beslenme anlayışına uyan bir meyvedir. Aynı zamanda ülkemizde de ulaşımı kolay bir meyve olması, satış fiyatının da uygun olması tüketim zorluğu olasılığını ortadan kaldırmaktadır.

Keçiboynuzu meyvesi içerdiği %52- 62 toplam şeker miktarı ile enerji içeriği yüksek gıdalardandır. Bunun yanı sıra yüksek mineral madde içeriğine sahiptir. Özellikle potasyum (843-1215 mg/100 g), kalsiyum (251-361mg/100 g), magnezyum (63-326 mg/ 100 g) , fosfor (85-681 mg/100 g) açısından zengindir ve 3944.7 mg/kg toplam fenolik madde içermektedir (Şimşek ve Artık, 2002; Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016).

Keçiboynuzu, hem meyve olarak hem de pekmez olarak tüketilebilen bir meyve çeşididir. Hem keçiboynuzu meyvesi hem de pekmezi biyoaktif bir bileşen olan D- Pinitol’ ün doğal kaynakları olmaları dolayısıyla değerli ürünlerdir.

D-Pinitol' ün Tip 2 diyabet üzerine etkili olduğu ve bu hastalıkla başa çıkma amaçlı kullanılabilir bir madde olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. D-Pinitol ve diyabet ilişkisinin netleştirilmesi amacıyla araştırmalar hala da yürütölmektedir. Diyabete ek olarak bazı kanser türleri üzerinde de etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda mevcuttur.

Bu çalışmada, keçiyoynuzu meyvesi hem içerdiği D-Pinitol miktarı hem de ölkemizde bol miktarda yetişen bir meyve olması nedeniyle hammadde olarak seçilmiştir. Diyabet tüm dünyada olduğu gibi ölkemizin de başlıca sağlık sorunları arasında olduğundan bu hastalıkla mücadele amacıyla fonksiyonel gıdalar, gıda takviyeleri veya tıbbi destekler üretilmesi ve bu üretimler hakkında yapılan çalışmaların artırılması gerekmektedir. Tez çalışmasında D-Pinitol keçiyoynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu yöntemiyle ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Aynı zamanda hammaddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri yapılan çeşitli analizlerle belirlenmiş ve çalışma bu yönden desteklenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Keçiboynuzu Meyvesi (*Ceratonia siliqua* L.)

Keçiboynuzu ağacı, dünyada Akdeniz ikliminin özelliklerinin görüldüğü bölgelerde antik çağlardan günümüze yetişmekte olan bir ağaç türüdür. Keçiboynuzu meyvesinden tarihte ilk defa eski Yunanların faydalandığı ve Yunanistan ve İtalya'ya bu meyvenin, anavatanı olan Orta Doğu'dan Araplar tarafından taşındığı bilinmektedir (Battle and Tous, 1997).

İspanya, İtalya, Portekiz, Fas, Türkiye, Yunanistan gibi Akdeniz ülkeleri keçiboynuzu meyvesinin yetiştiriciliğini ve ihracatını yapmaktadırlar. Özellikle İspanya ve Portekiz gibi ülkelerde keçiboynuzu meyvesi, kültürü yapılan önemli bir meyve türüdür. Ülkemiz de keçiboynuzu ağacının başlıca yetiştiği bölgelerin arasında yer almaktadır. İzmir'in Urla ilçesinden başlayıp, Hatay'ın Samandağ ilçesine kadar uzanan alanda 1750 kilometrelik bir yetişme ve yetiştirilme hattına sahip olmakla birlikte deniz seviyesinden 600-700 metre yüksekliğe kadar keçiboynuzu ağacı görülebilmektedir (Seçmen, 1974; Pekmezci vd., 2008).



Şekil 2.1: Keçiboynuzu Meyvesinin Yetiştiiği Yerlerin Dünya Geneline Dağılımı (Battle ve Tous, 1997)

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua L.*), *Leguminosae* (*Fabaceae*-Baklagiller) familyasından *Caesalpinaceae* alt familyasına ait bir bitkidir ve Türkiye'de 'Harnup' olarak da bilinmektedir. Çizelge 2.1' de keçiboynuzu meyvesinin farklı dillerdeki isimleri verilmiştir.

Çizelge 2.1: Keçiboynuzu Meyvesinin Farklı Dillerdeki İsimleri

İsim	Dil
<b>Harnup – Keçiboynuzu</b>	Türkçe
<b>Carob Bean</b>	İngilizce
<b>Karubenbaum</b>	Almanca
<b>Alfarrobeira</b>	Portekizce
<b>Caroubier</b>	Fransızca
<b>Carruba</b>	İtalyanca
<b>Algarroba</b>	İspanyolca

Keçiboynuzu ağacı ekonomik açıdan meyvesi ve tohumları ile önem taşımaktadır. Buna ek olarak çevresel anlamda da, güçlü kök sistemine sahip olması ve kuraklığa dayanıklı olmasıyla toprak erozyonunun önlenmesinde etkilidir. Aynı zamanda hep yeşil kalan bir bitki olması nedeniyle de peyzaj çalışmaları amacıyla kullanımı da mevcuttur (Battle and Tous, 1997; Pekmezci vd., 2008; Karhan vd., 2010).



Şekil 2.2: Keçiboynuzu Ağacı



Dünya genelinde keçiboynuzu meyvesi yetiştirilen toplam alan, 200,000 hektar civarında olmakla beraber üretim miktarı ise 315,000 ton/yıl' dır. Türkiye'de ise 13,000 hektar üretim alanı bulunmaktadır. Türkiye yılda yaklaşık 12,000-14,000 ton keçiboynuzu meyvesi üretmektedir (Türkiye İstatistik Kurumu, 2015).

Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özellikleri meyvenin yetiştiği bölgeye, yabani veya aşılı olmasına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Keçiboynuzu meyvesinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda meyvenin ağırlığı, boyu, eni, kalınlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı ve meyve eti ağırlığı gibi özellikler incelenmiştir. Araştırmaların sonuçları bir adet keçiboynuzu meyvesi için hesaplanmış olup Çizelge 2.2'de verilmiştir (Karkacier ve Artık, 1995; Karhan vd., 2010).

Çizelge 2.2: Keçiboynuzu Meyvesinde Gerçekleştirilen Fiziksel Analizlerin Verileri  
(Karkacier ve Artık, 1995; Karhan vd., 2010)

Analiz Çeşidi	Sonuç	
	Karkacier ve Artık (1995)	Karhan vd. (2010)
<b>Meyve Boyu (cm)</b>	13.870 ±2.27	16.10 ±3.05
<b>Meyve Eni (mm)</b>	23.47 ±0.22	18.13 ± 2.60
<b>Meyve Kalınlığı (mm)</b>	10,070 ±0,12	6.39 ± 1.62
<b>Tohum Sayısı (adet)</b>	9 ± 1	6 – 12 ±2
<b>Meyve Ağırlığı (g)</b>	19.45 ± 3.48	12.63 ±4.31
<b>Tohum Ağırlığı (g)</b>	1.48 ± 0.33	1.92 ±0.48
<b>Meyve Eti Ağırlığı (g)</b>	-	10.65 ±4.09

Keçiboynuzunun hasat zamanı meyvenin dış renginin yeşilden kahverengiye dönmesiyle kolayca anlaşılabilir. Şekil 2.3’ de olgunlaşmamış keçiboynuzu meyvesi görülmektedir. Şekil 2.4’ de ise rengi yeşilden kahverengiye dönmüş ve olgunlaşmış keçiboynuzu meyvesi görülmektedir.



Şekil 2.3: Olgunlaşmamış Keçiboynuzu Meyvesi



Şekil 2.4: Olgunlaşmış Keçiboynuzu Meyvesi

## 2.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Bileşimi

Keçiboynuzu meyvesinin bileşiminin ve fiziksel özelliklerinin uzun yıllardan beri birçok araştırmacı tarafından incelendiği bilinmektedir (Karkacier ve Artık, 1995; Avvallone et al., 1997; Bengoechea et al., 2008; Baumgartner et al., 1986; Yousif and Alghzawi, 2000; Battle and Tous, 1997; Biner vd., 2005; Owen et al. 2003; Karababa ve Coşkun, 2013). Bu araştırmalar doğrultusunda keçiboynuzunun kuru madde bazında %52-62 toplam şeker içerdiği ve bu toplam şekerin de %34-42 sakkaroz , %7-9 glukoz, %10-12 fruktoz olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak 100 g keçiboynuzu 25.83 g diyet lifi, 4.18 g protein, 0.69 g yağ içermektedir. Keçiboynuzu meyvesinin bileşimi Çizelge 2.3’ de verilmiştir. (Karkacier ve Artık, 1995; Avvallone et al., 1997; Bengoechea et al., 2008; Yousif ve Alghzawi, 2000; Battle ve Tous, 1997; Owen et al., 2003; Karababa ve Coşkun, 2013; Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016) .

Çizelge 2.3: Keçiboynuzu Meyvesi Bileşimi (Karkacier ve Artık, 1995; Avvallone et al., 1997; Bengoechea et al., 2008; Yousif ve Alghzawi, 2000; Battle ve Tous, 1997; Owen et al., 2003; Karababa ve Coşkun, 2013)

Bileşen	Miktar
<b>Toplam Kuru Madde</b>	% 91 – 92
<b>Suda Çözünür Kuru Madde</b>	% 62 – 67
<b>Toplam Şeker</b>	% 52 – 62
<b>Sakkaroz</b>	% 34- 42
<b>Fruktoz</b>	% 10 – 12
<b>Glikoz</b>	% 7 – 9
<b>D – Pinitol</b>	% 5 – 7
<b>Protein</b>	% 3.69 – 5.98
<b>Yağ</b>	% 0.57 – 0.78
<b>Toplam Kül</b>	% 2 – 2.88
<b>Titrasyon Asitliği (SSA)</b>	% 0.57 – 0.93
<b>Ham Selüloz</b>	% 4 – 8.56
<b>pH Değeri</b>	5.14 – 5.84
<b>Toplam Fenolik Madde Miktarı</b>	3944.7 mg/kg

Keçiboynuzu mineral madde açısından zengin bir meyvedir. Potasyum (843-1215 mg/100 g), kalsiyum (251-361mg/100 g), magnezyum (63-326 mg/ 100 g) , fosfor (85-681 mg/100 g) , sodyum (4-7 mg/100 g) ve demir (1.25-5.44 mg/ 100 g), çinko (0.61-4.27 mg/100 g) keçiboynuzunda bulunan minerallerdir ve bunlardan miktarca en fazla olanı potasyumdur (Çizelge 2.4) (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016).

Çizelge 2.4: Keçiboynuzu Meyvesi Mineral Madde İçeriği (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016)

<b>Mineral Çeşidi</b>	<b>Miktar (mg/ 100g)</b>
<b>Potasyum (K)</b>	843 – 1215
<b>Kalsiyum (Ca)</b>	251 – 361
<b>Magnezyum (Mg)</b>	63 – 326
<b>Fosfor (P)</b>	85 – 681
<b>Sodyum (Na)</b>	4 – 7
<b>Demir (Fe)</b>	1.25 – 5.44
<b>Çinko (Zn)</b>	0.61 – 4.27

Keçiboynuzunda 24 çeşit fenolik bileşen bulunmaktadır. Fenolik maddelerden bazıları mirisetin ramnosit (%9.8), kuersetin ramnosit (%10.23), metil gallat (% 1.03), sinamik asit (%1.5), mirisetin glikozit (%1.58) ve gallik asittir (%41.7). Toplam fenolik madde miktarının (3944.7 mg/kg kuru madde) büyük bir çoğunluğunu gallik asit oluşturmaktadır (Çizelge 2.5) (Owen et al., 2003).

Çizelge 2.5: Keçiboynuzu Meyvesi Fenolik Madde İçeriği (Owen et al., 2003)

<b>Fenolik Madde</b>	<b>Miktar (mg/kg)</b>
<b>Gallik Asit</b>	1647.5
<b>1, 2, 3, 6-Tetra-O-galloyl-<math>\beta</math>-d-glucose</b>	571.4
<b>1, 2, 6-Tri-O-galloyl-<math>\beta</math>-d-glucose</b>	418.9
<b>Kuersetin Ramnosit</b>	403.4
<b>Mirisetin Ramnosit</b>	366.1
<b>1,6-Di-O-galloyl-<math>\beta</math>-d-glucose</b>	157.4
<b>Mirisetin Glikozit</b>	62.2
<b>Sinamik Asit</b>	49.3
<b>Metil Gallat</b>	40.6
<b>Luteolin</b>	37.8
<b>Chrysoeriol</b>	29.9
<b>Kuersetin Arabinosit</b>	27.8
<b>İsorhamnetin</b>	20.1
<b>Kaempferol Ramnosit</b>	19.1
<b>Naringenin</b>	18.9
<b>Ferulik Asit</b>	16.3
<b>Mirisetin</b>	14.4
<b>Apigenin</b>	12.8
<b>Kuersetin</b>	12.1
<b>Kumarik Asit</b>	11.3
<b>Trisetin 3',5' dimetil eter</b>	3.1
<b>Şiringik Asit</b>	2.4
<b>Kaempferol</b>	1.4
<b>Genistein</b>	0.5

Ağırlık olarak %90 meyve eti, %10 çekirdekten oluşan keçiboynuzunun kimyasal kompozisyonu bitkinin çeşidine ve hasat zamanına bağlıdır (Battle and Tous,1997).

Keçiboynuzu meyvesinin hem yabani hem aşılı tipi mevcuttur. Karhan vd. (2010) Akdeniz ve Ege Bölgesinde yetişen aşılı ve yabani tip keçiboynuzlarını, endüstriye yönelik D-Pinitol içeriğince zengin tiplerin seleksiyonu amacıyla incelenmiş, aşılı ve yabani tip keçiboynuzlarının D- Pinitol miktarları arasında istatistiksel bir farkın bulunmadığını belirtmişlerdir.

### 2.3 Keçiboynuzu ve Sağlık

Keçiboynuzu meyvesinin çekirdeksiz 100 g' ı 293 kcal enerji vermektedir (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016). İnsanların sağlıklı beslenmeye olan ilgisinin artışı, doğal ve işlenmemiş enerji kaynaklarına olan yönelimi arttırmıştır. Dolayısıyla keçiboynuzu meyvesi doğrudan tüketildiğinde sağlıklı bir enerji kaynağıdır.

Günümüz dünyasında ölümlerin büyük bir kısmı kalp ve damar hastalıklarından kaynaklanmaktadır. Potasyum, kalp ve damar hastalıkları riskini düşürücü etkiye sahip bir mineraldir ve insan diyetinde yeterli miktarda alınması sağlık açısından büyük önem taşımaktadır (Weaver, 2013). Keçiboynuzu mineral madde açısından zengin bir meyvedir ve içerdiği toplam mineral madde miktarının büyük bir çoğunluğunu potasyum oluşturmaktadır (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016).

Keçiboynuzu meyvesi fenolik maddeler açısından zengin bir meyvedir. Yapısında 24 farklı çeşit fenolik madde bulundurur, bu fenolik maddelerden miktarda en fazla olanı ise gallik asittir (Owen et al., 2003). Gallik asit bitkisel orijinli bir antioksidandır ve diğer fenolik maddeler gibi oksidatif strese karşı koruyucu özelliğe sahiptir (Yen et al., 2002).

100 g çekirdeksiz keçiboynuzu 25.83 g diyet lifi içermektedir (Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı,2016). Günümüz şartlarında sağlıklı bir bireyin beslenmesinde bulunması gereken ana maddelerden biri olan diyet lifi insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Değişen beslenme alışkanlıkları

obezite, kalp ve damar hastalıkları, sindirim sistemi bozuklukları gibi hastalıkları yaygınlaştırmıştır (Burdurlu ve Karadeniz, 2003; Dülger ve Şahan' dan, 2011). Bu tip hastalıkların önüne geçmek için diyet lifince zengin bir beslenme alışkanlığı edinilmelidir.

Sağladığı tüm yararların yanı sıra, keçiyoynuzu meyvesinin yapısında bulunan D- pinitol' ün insan sağlığı üzerine etkilerinin araştırıldığı ve ortaya konulduğu çalışmalar da mevcuttur (Nestler et al., 1999; Bates et al., 2000; Kim et al., 2005, Regarajan et al., 2012) .D-pinitol, insan metabolizmasında insülin gibi davranarak kan plazmasındaki glikozu düşürme ve dengeleme özelliğine sahiptir (Camero and Merino, 2004; Bates et al., 2000).

İnsülin, kan plazmasındaki glikoz seviyesini düzenleyen ve vücutta gerçekleşen hücre büyümesi, elektrolit dengenin sağlanması, plazma- doku ve yağ metabolizmalarının düzenlenmesi gibi önemli faaliyetler üzerinde etkili bir hormondur (Ostlund and Sherman, 1996). Diyabet, karbonhidrat ve yağ metabolizması ile ilgili çevresel ve genetik faktörlerin etkili olduğu metabolik bir rahatsızlıktır ve iki tipi (Tip 1, Tip 2) mevcuttur. Tip 1 diyabette insülin hormonu hiç salgılanmamaktadır. Diyabetin en yaygın tipi olan Tip 2 diyabette, Tip 1 den farklı olarak pankreas insülini üretmekte ancak vücut bu üretilen insülini kullanamamaktadır (Ortmeyer et al., 1992). Çeşitli metotlarla elde edilen D-pinitol ve türevlerinin ağız ve damar yoluyla alınabileceği gibi enteral yolla da tatbik edilmesi mümkündür. Bu yollardan alınan D-pinitol' ün vücutta doğrudan metabolize edilebildiği görülmüştür (Ostlund and Sherman 1996).

Kim et al. (2005) yürüttükleri bir araştırmada, Kore' de gerçekleştirilmiş ve 30 tane Tip 2 diyabet hastası üzerinde D-pinitol' ün etkisi araştırılmıştır. Hasta grubu plasebo ve D-pinitol grubu olarak ikiye bölünmüş ve D-pinitol grubuna 600 mg D-pinitol içeren ilaçlar 13 hafta boyunca verilmiştir. Ve hastalardan beslenmelerine her zaman olduğu gibi devam etmeleri istenmiştir Araştırmaların sonucunda, D-pinitol tatbik edilen hasta grubunun LDL kolesterol seviyesinde kontrol grubuna göre bir düşüş belirlenmiştir (Çizelge 2.6). Hastalarda 13 hafta sonunda plazma glikoz miktarı değişimi ve kan lipid profili olumlu yönde değişmiştir. Buna bağlı olarak, D-pinitol'ün Tip 2 diyabet ve kardiyovasküler hastalıklarda tedavi edici ve önleyici etkisi olduğu ortaya konmuştur.

Çizelge 2.6: Plasebo ve D-Pinitol Grubu Ölçüm Değerleri (Kim et.al., 2005)

	<b>Plasebo Grubu (15 kişi)</b>		<b>Kontrol Grubu (15 kişi)</b>	
	Başlangıç	Bitiş	Başlangıç	Bitiş
<b>Vücut Ağırlığı (kg)</b>	61.1 ± 1.5	61.2 ± 1.6	64.1 ± 1.7	64.1 ± 2.0
<b>Plazmadaki Glikoz Miktarı (mmol/L)</b>	8.79 ± 0.30	8.71 ± 0.25	8.72 ± 0.33	7.04 ± 0.29
<b>İnsulin (µU/ ml)</b>	16.4 ± 1.4	16.1 ± 1.5	16.8 ± 0.9	14.1 ± 1.0
<b>Toplam Kolesterol (mmol/L)</b>	5.23 ± 0.24	5.25 ± 0.25	5.30 ± 0.22	5.11 ± 0.21
<b>HDL Kolesterol (mmol/L)</b>	1.21 ± 0.07	1.19 ± 0.07	1.12 ± 0.05	1.22 ± 0.04
<b>LDL Kolesterol (mmol/L)</b>	3.10 ± 0.23	3.12 ± 0.22	3.18 ± 0.018	2.94 ± 0.18

Bates et al. (2000), gerçekleştirdikleri çalışmada, D-pinitol' ün insülin etkisini fareler üzerinde araştırmışlardır. Kullanılan fareler normal, obez-diyabetik, STZ (streptozotosin ile indüklenmiş ) diyabetik olarak gruplandırılmışlardır. 10 gün boyunca 100 mg kg<sup>-1</sup> D-pinitol oral olarak tatbik edilmiştir. Test süresi boyunca 6 saat aralıklarla kan örnekleri alınmıştır. Belirtilen zaman aralıkları sonunda kan plazmasındaki glikoz miktarları ölçülen fare gruplarında en çok düşüşün STZ-diyabetik farelerde olduğu saptanmıştır. Araştırma sonucunda, STZ – diyabetik farelerde D-pinitol akut ve kronik olarak insülin gibi davrandığı ve plazmadaki glikoz miktarını düşürdüğü görülmüştür.



## 2.4 Keçiboynuzu Meyvesinden Üretilen Ürünler

Keçiboynuzunun hem çekirdeklerinden hem de meyve kısmından gıda endüstrisinde ve diğer endüstrilerde çeşitli ürünler üretilmektedir. Bu ürünlerin kullanıldığı endüstriler ve kullanım amaçları Çizelge 2.7’ de verilmiştir.

Bu Ürünlere Gıda Endüstrisinden Örnekler:

- Keçiboynuzu Unu
- Keçiboynuzu Pekmezi
- Gam (Locust Bean Gum)
- D-Pinitol
- Diyet Lifi
- Hayvan Yemi’ dir.

Çizelge 2.7: Keçiboynuzu Meyvesinin Kullanım Alanları (Turhan, 2005)

<b>Kullanıldığı Endüstri</b>	<b>Kullanım Amacı</b>
<b>Eczacılık</b>	Briyantın – Çeşitli İlaçlar – Diş Macunu
<b>Kozmetik</b>	Emülsiyonlar – Köpükler – Traş Köpüğü
<b>Kimya</b>	Tutkal – Boya – Parlaticı – Kumaş Boyası – Kibrit – Pestisit
<b>İnşaat</b>	Nem Çekici Madde – Duvar Sağlama
<b>Kağıt</b>	Koyulaştırıcı – Parlaticı
<b>Gıda – Yem</b>	Hayvan Yemi – Pekmez – Gam Üretimi – Şekerli ve Unlu Mamuller
<b>Tekstil</b>	Deri Ürünlerinin Parlatılması ve Tabaklanması

### 2.4.1 Keçiboynuzu Unu

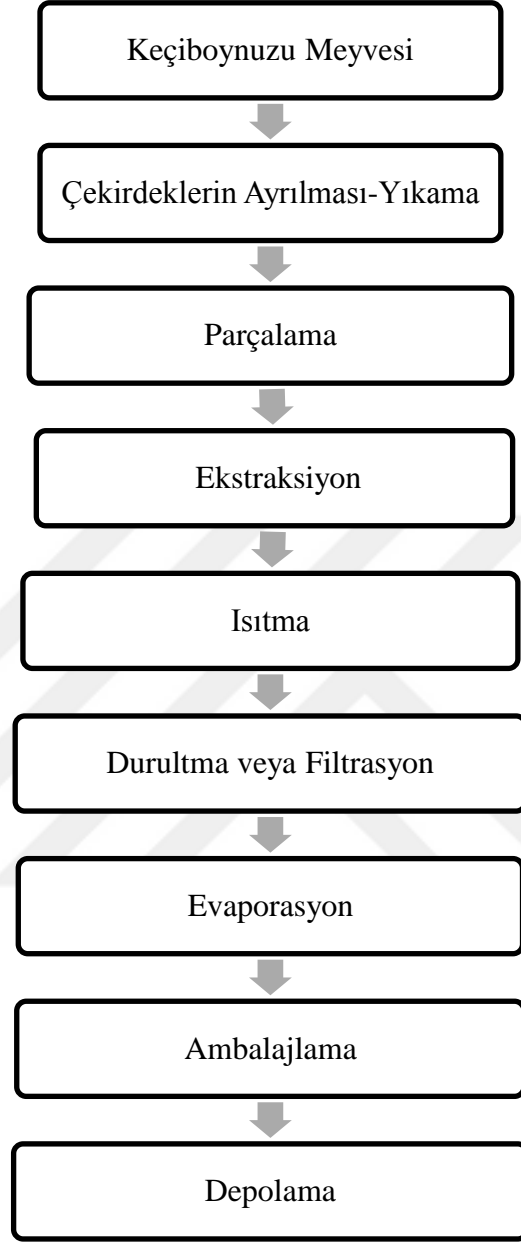
Keçiboynuzu unu, keçiboynuzu meyvesinin öncelikle çekirdeklerinden arındırılıp daha sonra yıkanıp kurutulmasını takiben belirli partikül boyutunda küçültülmesi ve tekrar kurutulmasıyla elde edilir. Keçiboynuzu unu kafein ve teobromin içermemesi, yağ oranının çok düşük olması gibi nedenlerden dolayı kakao ikamesi olarak tercih edilen bir üründür (Yousif ve Alghzawi, 2000).



Şekil 2.5: Keçiboynuzu Unu

#### 2.4.2 Keçiboynuzu Pekmezi

Keçiboynuzu pekmezi ülkemizin geleneksel ürünlerinden biridir ve keçiboynuzu meyvesinin en yaygın tüketilme şeklidir. Bu ürün Şekil 2.6' da da görüldüğü gibi meyvenin temizlenip çekirdeklerinden ayrılmasını takiben ekstraksiyon ve evaporasyon işlemleri sonucunda üretilir (Karababa ve Işıklı, 2005). Son ürün genellikle 70°Brix kadar evapore edilmekte, elde edilen pekmez cam, plastik veya metal ambalajlarda tüketim zamanına kadar depolanmaktadır (Şimşek ve Artık, 2002).



Şekil 2.6: Keçiboynuzu Pekmezi Üretim Akım Şeması ( Şimşek ve Artık, 2002)

Ekşi ve Artık (1986), Datça, Kaş, Alanya, Silifke ve Girne yörelerinden sağlanan keçiboynuzu meyvelerinin ve pekmezin kimyasal bileşimini ve mineral madde içeriklerini incelemişler; gerek meyvenin ve gerekse pekmezin iyi bir enerji ve mineral madde kaynağı olduğunu bildirmişlerdir.

Keçiboynuzu pekmezi Çizelge 2.8’ de görüldüğü gibi, % 74.48-75.75 toplam kuru madde , %71.2-72.3 suda çözünen kuru madde, bu çözünen kuru madde içerisinde de , %11.42-13.23 glikoz , %10.50-11.85 fruktoz, %40.36-44.38 sakkaroz içermektedir ayrıca pekmezin pH değeri 5.10-5.25, titrasyon asitliği ise 0.86-0.89 arasında değişmektedir (Şimşek ve Artık, 2002 ; Turhan vd., 2007).

Çizelge 2.8: Keçiboynuzu Pekmezi Bileşimi ( Şimşek ve Artık, 2002)

<b>Bileşim</b>	<b>Miktar</b>
<b>Kuru madde</b>	% 74.48 – 75.75
<b>Suda Çözünen Kuru Madde</b>	% 71.2 – 72.3
<b>Toplam Şeker</b>	% 62.16 – 68.79
<b>Glikoz</b>	% 11.42 – 13.23
<b>Fruktoz</b>	% 10.50 – 11.85
<b>Sakkaroz</b>	% 40.36 – 44.38
<b>Toplam Kül</b>	% 1.33 – 1.62
<b>Titrasyon Asitliği</b>	% 0.55 – 0.66
<b>Ph</b>	5.10 – 5.25



Şekil 2.7: Keçiboynuzu Pekmezi

#### 2.4.3 Gam (Locust Bean Gum)

Keçiboynuzu meyvesinin çekirdekleri içerikleri açısından büyük ticari önem taşımaktadırlar. Her bir keçiboynuzu yaklaşık 8-10 adet çekirdek içermektedir. Bir keçiboynuzu çekirdeği ağırlıkça %30-33 tohum zarı, %42-30-33 tohum zarı, %42-46 endosperm, %23-25 embriyodan oluşmaktadır (Batte and Tous, 1997).



Şekil 2.8: Keçiboynuzu Meyvesi Çekirdekleri



Şekil 2.9: Keçiboynuzu Meyvesi Çekirdeklerinden Gam Üretimi Basamakları

Gam üretiminde ilk basamak keçiboynuzu meyvesinin çekirdeklerinin meyveden ayrılmasıdır. Daha sonra çekirdeklerin etrafını saran tohum zarı, tohum içindeki endosperm ve embriyoya zarar vermeden soyulur. En son aşamada ise endosperm istenen partikül büyüklüğünü sağlayacak değirmenlerde öğütülerek üretim işlemi tamamlanır (Battle ve Tous, 1997).

Keçiboynuzu gamı, geniş pH aralığında yüksek viskoziteli jel oluşturabilme kapasitesi sayesinde başta gıda endüstrisi olmakla beraber eczacılık, kozmetik, kağıt gibi bir çok farklı sektörde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır Çizelge 2.9'da keçiboynuzu gamının fonksiyonel özellikleri, bu özelliklerden faydalanan endüstriler ve kullanım oranları yer almaktadır (Lazaridou et al., 2000).

Gıda endüstrisinde en yaygın kullanım alanları; ekmek, makarna, dondurma, peynir, bazı et ürünleri, çikolata gibi ürünlerdir (Barak and Mudgil, 2014).

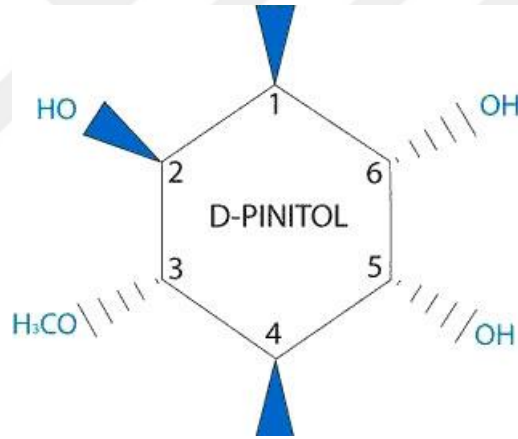
Çizelge 2.9: Keçiyoynuzu Gamının Kullanım Alanları (Turhan, 2005)

<b>Fonksiyonel Özellik</b>	<b>Endüstriyel Örnek</b>	<b>Kullanım Oranı (%)</b>
<b>Adezyon</b>	Şekerlemeler ve İçecekler	0,2 – 0,5
<b>Bağlayıcı Ajan</b>	Hayvansal Gıdalarda	0,2 – 0,5
<b>Vücut Ajanı</b>	Diyetetik İçeceklerde	0,2 – 1,0
<b>Kristalizasyon Önleyici</b>	Dondurma – Dondurulmuş Gıdalar – Ekmek	0,1 – 0,5
<b>Bulanıklık Önleyici</b>	Meyve İçecekleri ve İçeceklerde	< 0,1
<b>Diyet Lifi</b>	Tahıllarda ve Ekmekte	0,2 – 0,5
<b>Köpük Stabilizatörü</b>	Dondurmalarda	0,1 – 0,5
<b>Jelleştirici Ajan</b>	Puding – Tatlı ve Şekerlemelerde	0,2 – 1,0
<b>Şekillendirici</b>	Droplarda ve Şekerlemelerde	0,5 – 2,0
<b>Koruyucu Kolloid</b>	Tatlandırıcı Emülsiyonlarda	0,2 – 0,5
<b>Sterilize Edici Ajan</b>	Mayonez ve Dondurmalarda	0,1 – 0,5
<b>Süspanse Edici Ajan</b>	Çikolatalı süt	< 0,1
<b>Şişirici Ajan</b>	Et ve Et Ürünleri	0,2 – 0,5
<b>Sinerjist Ajan</b>	Light Peynir ve Dondurulmuş Gıdalarda	0,2 – 0,5
<b>Koyulaştırıcı Ajan</b>	Reçellerde – Soslarda ve Bebek Gıdalarında	0,2 – 0,5

#### 2.4.4 D - Pinitol

D- Pinitol, ilk olarak M. Berthelot tarafından çam ağacı (*Pinus lambertiana* Dougl.) reçinesinden izole edilmiştir (Anderson et al., 1952). Buna ek olarak, keçiboynuzu meyvesi (*Ceratonia siliqua* L.) soya, karanfil bitkisinin yaprakları (*Dianthus caryophyllus* L.), mızraklı Japon üçgülü (*Lespedeza cuneata*) gibi bitkiler de D- Pinitol kaynaklarına örnektir (Ichimura et al., 1997; Chul-Shin et al., 2003; Camero ve Merino, 2004; Do, 2007).

İnsan diyetinin normal bir bileşeni olan D-pinitol, biyoaktif bir bileşendir. D- chiro inositol' ün monometillendirilmiş hali olan bu biyoaktif bileşenin konfigürasyonu Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



Şekil 2.10: D-Pinitol'ün Kimyasal Konfigürasyonu

D-pinitol, kimyasal yollarla laboratuvar koşullarında da üretilmesi çok yüksek maliyetli bir işlem olması nedeniyle doğal kaynaklardan izolasyonu tercih edilmekte ve bu alanda çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Poongothai and Sripathi, 2013).



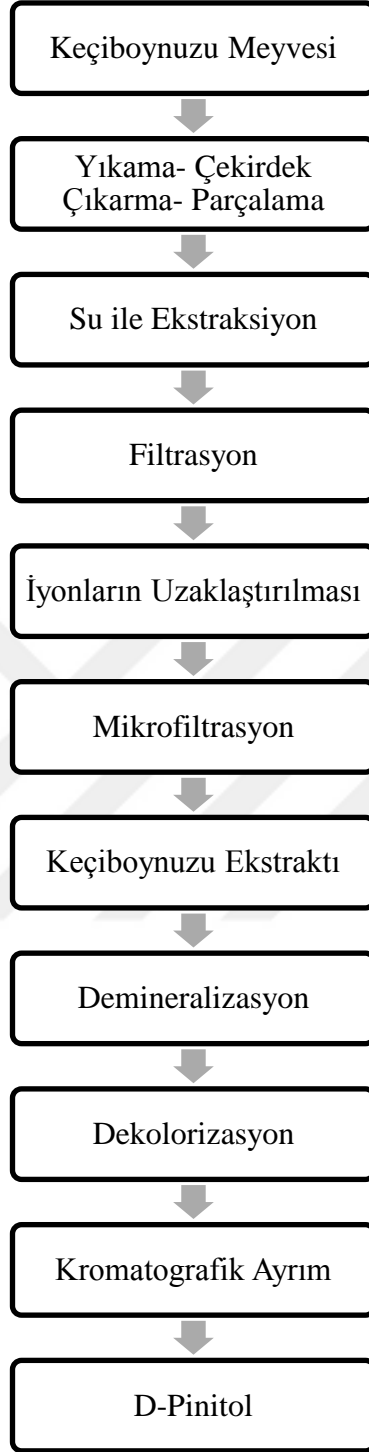
D-pinitol kullanılarak çeşitli gıda takviyeleri ve ilaçlar üretilmekte olup D-pinitol' ün çağımızı tehdit eden hastalıklar üzerinde (örneğin diyabet) etkisinin araştırıldığı çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

D-pinitol içeren gıda takviyeleri katı ve sıvı formlarda olabilirler. Tablet, kapsül, bar, toz formlar katı; dispersiyon, emülsiyon, su bazlı oral- damar veya enteral solüsyonlar ise sıvı formlara örnektir (Ostlund ve Sherman, 1996).

Ağız yoluyla alınabilen bir gıda takviyesinin kompozisyonu, D-pinitol, su, maltodekstrin, şeker, mısır yağı, sodyum kazeinat, soya protein izolatu, kalsiyum kazeinat, potasyum sitrat, trikalsiyum fosfat, magnezyum klorür, sodyum sitrat, lesitin, potasyum klorür, kolin klorür, askorbik asit, potasyum hidroksit, E vitamini, A vitamini, K vitamini, biotin, karragenan, çinko sülfat, demir sülfat, niasinamid, potasyum iyodür, bakır glukonat, mangan sülfat, yapay ve doğal tatlandırıcılardan oluşturulabilir (Ostlund ve Sherman, 1996).

Bar formunda bir gıda takviyesi üretilecekse bu ürünün kompozisyonu; D-Pinitol, ufalanmış fındık, kuru üzüm, ananas, yüksek maltozlu mısır şurubu, protein karışımı, fruktoz, karamel, bal, lesitin, soya yağı, tuz, magnezyum oksit, vitaminler, mineraller, doğal ve yapay tatlandırıcılar içerebilir (Ostlund ve Sherman, 1996).

D-pinitol 'ün doğal kaynaklardan izolasyonunda çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Örneğin kromatografik yöntemlerle keçiyoynuzundan, soya bitkisinden D-Pinitol' ün izole edildiği çalışmalar mevcuttur (Chul-Shin et al., 2003; Camero ve Merino 2004). Bu yöntemde her hammadde için farklı ön işlem basamakları uygulanmakta ve analize hazır hale gelen hammadde ekstraksiyona tabi tutulduktan sonra ekstrakt faza gecen D-pinitol iyon değiştirici reçinelerde veya C18 kolonu kullanılarak ayrıştırılmakta ve daha sonra saflaştırılmaktadır. Bu yöntemde ek olarak D-pinitol' ün süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu yöntemiyle elde edildiği çalışmalar da mevcuttur.



Şekil 2.11: Keçiboynuzu Meyvesinden Kromatografik Yöntemle D-Pinitol Elde Edilmesi Akım Şeması (Camero and Merino, 2004).

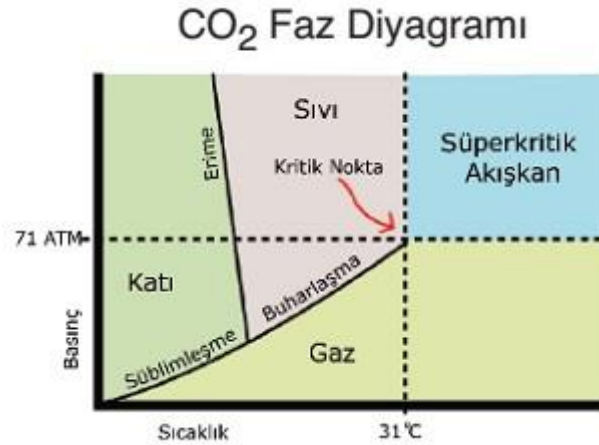
## 2.5 Süperkritik Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Ekstraksiyonu

Gıdalardan çeşitli bileşenlerin ayrıştırılmasında farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan bir tanesi de son yıllarda üzerine birçok araştırma yapılan ve çoğu değerli ürünün elde edilmesinde kullanılan bir yöntem olan süperkritik karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ekstraksiyonu yöntemidir (Öztaş vd., 2011; Zizovic et al., 2005; Sihvonen et al.1999; Caldera et al. 2012).

Doğal materyallerin süperkritik ekstraksiyonu ve fraksiyonlandırılmaları süperkritik sıvıların kullanım alanlarına dair en çok uygulama ve araştırma yapılan konulardır (Revechon, 1996 ).

Süperkritik ekstraksiyon diğer ekstraksiyon tiplerinden daha hızlı olması, çevreye daha duyarlı bir yöntem olması ve ekstrakte edilen maddeye karşı daha seçici olması gibi özellikleriyle ayrılır.

Süperkritik sıvılar, kendilerine ait kritik basınç ve sıcaklık değerlerinin üstündeki değerlerde sıcaklık ve basınçta bulunan maddelerdir (Brunner, 2005). Şekil 2.12' de süperkritik akışkan olarak kullanılabilen karbondioksitin kritik noktası, sıcaklık ve basınçla değişim gösteren faz diyagramı görülmektedir.

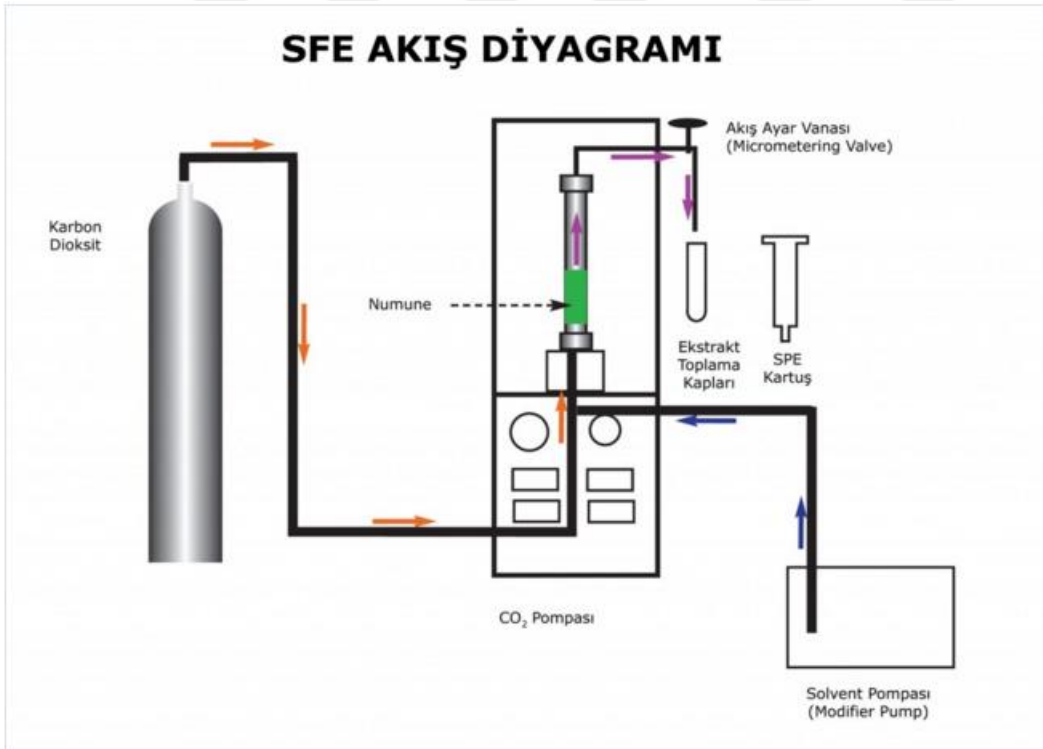


Şekil 2.12: Karbondioksit Faz Diyagramı ([http://www.boyutltd.com.tr/?page\\_id=639](http://www.boyutltd.com.tr/?page_id=639))

Bu sıvıların ekstrakte etme gücü yoğunluklarına bağlıdır, çözügen olarak kullanılan diğer sıvılardan farklı olarak çözme güçleri buldukları sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilerek ayarlanabilir niteliktedir (Sihvonen et al. , 1999).

Süperkritik ekstraksiyon prosesi iki basamakta tamamlanır, birincisi ekstraksiyon ikincisi seperasyondur. İlk basamakta çözügen ile ekstrakte edilen madde seperasyon basamağında çözügenden ayrılır (Brunner, 2005).

Gıda sanayinde süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu çoğunlukla değerli bitkisel yağların, yağ asitlerinin, antioksidanların, kafeinin, karoten, likopen gibi maddelerin ekstraksiyonlarında tercih edilen bir yöntemdir (Sahena et al., 2009; Liu et al., 2009; Huang et al., 2008).



Şekil 2.13: Süperkritik Ekstraksiyon Şeması ([http://www.boyutltd.com.tr/?page\\_id=639](http://www.boyutltd.com.tr/?page_id=639))

Şekil 2.13' de görüldüğü gibi, süperkritik karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ekstraktöründe süperkritik sıvı, tüpünden pompa vasıtasıyla çekilerek numunenin bulunduğu bölmenin alt kısmından sisteme verilir. Ekstrakte edilmek istenen maddenin ekstraksiyon koşullarına göre modifiye solvent pompasının da kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Akış ayar vanası yardımıyla solvent akış hızı ayarlanır. Ekstrakt alım kısmına ekstrakt toplanır.

Ülkemizde bu metodla çeşitli maddelerin ekstraksiyonu üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur. Özkal vd. (2005) süperkritik CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ile fındık yağı elde etmişlerdir. Bu çalışmada sabit solvent akış hızı ve partikül çapı kullanılırken sıcaklık ve basınç değiştirilmiş sonuç olarak çözünürlüğün uygulanan basınçla arttığını tespit etmişlerdir.

Hoşgün ve Bozan (2013), keten tohumu yağının süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunun difüzyon kontrol metodu ile modellenmesi ve basınç (20, 35, 55 MPa), sıcaklık (323K ve 343K) ve CO<sub>2</sub> akış hızı (1 ve 3 g CO<sub>2</sub> /dakika) gibi proses parametrelerinin etkin difüzyon katsayısına (De) etkilerinin incelemişlerdir.

Bernardo-Gil et al. (2011), çekirdekleri alınmış ve öğütülmüş keçiboynuzunun süperkritik karbondioksit ile ekstraksiyonu üzerine çalışmış ve çalışmalarında antioksidan kapasitesini ve toplam fenolik madde miktarını araştırmışlardır. Ekstraksiyonda en uygun çalışma koşullarının 15-22 MPa basınç ve 40-70° C sıcaklık, 0.27-1.07 mm ürün çapı, 0.28-0.85 kg/h solvent akış hızı olduğunu belirtmişlerdir.

Chafer et al. (2006), süperkritik karbondioksit içinde saf D-pinitolün çözünürlüğü üzerine yaptığı araştırmada 313 - 333 K sıcaklık, 10-40 MPa basınç koşulları altında çözünürlüğün en iyi olduğunu belirtmişlerdir. D-Pinitol'ün kimyasal yapısında bulunan beş adet hidroksil grubundan dolayı polar bir solvent olan etanol içindeki çözünürlüğü düşük olduğundan süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu esnasında etanolün yardımcı solvent olarak kullanımı önerilmemektedir.

Chafer and Berna (2014) kuru maddedeki D-pinitol miktarının çeşide ve iklimsel koşullara bağlı olarak kuru maddede %5-7 aralığında bulunduğu belirtilmektedir. Araştırmacılar keçiboynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit yöntemi ile gerçekleştirdikleri D-pinitol ekstraksiyonunda, ekstraksiyon kinetiğini işlem sıcaklığı, basınç ve süreye bağlı olarak incelemiştir. Elde edilen sonuçlar ekstraksiyon parametreleri (basınç, sıcaklık ve süre) değiştirilerek keçiboynuzu meyvesinden D-pinitol ekstraksiyon veriminin yükseltilebildiğini göstermektedir.

Çalışmalarda da görüldüğu gibi süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda ürün verimini ve kalitesini belirleyen etmenler arasında ekstraksiyon sıcaklığı, basıncı, solvent akış hızı, ekstraksiyon süresi ve partikül büyüklüğu gelmektedir.

## 2.6 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)

Yanıt yüzey yöntemi, 1951 yılında P. Box ve B. Wilson tarafından geliştirilmiş istatistiksel bir veri değerlendirme ve optimizasyon metodudur. Bu çalışmada Box ve Wilson RSM metodunun temelini oluşturan eleme (screening), bölge araştırma (Steepest ascent), işlemin – ürünün karakterize edilmesi ve optimizasyonunu kapsayan felsefeyi ortaya koymuşlardır. Öncelikle kimya endüstrisinde kullanıldığı bilinen bu metot günümüzde biyoteknoloji, çeşitli mühendislik dalları, fiziksel bilimler gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle gıda endüstrisinde pastörizasyon, ekstraksiyon, biyoteknolojik çalışmalar, kurutma, pişirme, enzim üretimi, fermantasyon gibi işlemlerin olduğu araştırmalarda sıkça kullanılan bir metottur (Quanhong and Caili, 2005 ; Bezerra et al., 2008 ; Ghafoora et al., 2010; Koç,2008 ; Pazır vd., 2011).

Yanıt yüzey metodu (response surface methodology) istatistiksel ve matematiksel terimleri proseslerin optimizasyonu ve geliştirilmesi için bir arada kullanan bir yöntemdir. Bu yöntemin temelini her bir aşamada elde edilen verilerin onu takip eden bir diğer aşamada kullanılması oluşturmaktadır. Bu metodun uygulanması sırasında öncelikle sistemi karakterize etme potansiyeline sahip yanıtların (performans ölçüleri) ve bu yanıtların üzerinde etkiye sahip faktörlerin (değişkenlerin) tanımlanması gerekmektedir. (Eren,2004).

Yanıt yüzey yöntemi, geleneksel optimizasyon yöntemlerinin aksine araştırılan sistemin vereceği yanıtları etkileyen birden çok sayıda değişkeni eş zamanlı olarak inceleyebilme olanağı sunması dolayısıyla prosesin işlem parametrelerindeki değişimlere olan yanıtlarını en az deneme sayısı ile ortaya koyabilme avantajı sağlamaktadır. Bu durum araştırmacılara hem maliyet hem de zaman açısından büyük kazanımlar sağlamaktadır (Bezerra et al., 2008).

Yanıt yüzey yönteminin başlıca basamakları; denemelerin dizaynı, model geliştirilmesi, varyans (ANOVA) analizi ve optimizasyon olarak başlıklandırılabilir (Özdikicierler, 2010).

Prosesler için belirlenen bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişki çoğu zaman önceden tahmin edilememektedir. Bu sebeple Yanıt Yüzey Metodu bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki doğru fonksiyonel ilişki için bir yaklaşım geliştirmektedir. Sistemin verdiği cevaplar lineer bir fonksiyon ile modellenebilirse o zaman yaklaşım fonksiyonu eşitlik 2.1'de görüldüğü gibi birinci dereceden bir modeldir, sistemde eğrilik tespit edilir ise ikinci dereceden polinomial model yani eşitlik 2.2'de görüldüğü gibi daha yüksek dereceye sahip bir modelin kullanımı söz konusudur (Myers et al., 2009).

Eşitlik 2.1 Lineer Yaklaşım Modeli (Montgomery,2001)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon$$

Eşitlik 2.2 Polinomial Yaklaşım Modeli (Montgomery,2001)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i X_i + \sum_{i=0}^k \beta_{ij} X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$

Genellikle çoğu RSM probleminde bu iki model kullanılabilir ancak küçük alanlarda daha iyi çalışan polinomial model doğru bir fonksiyonel ilişki için daha iyi bir yaklaşımdır (Dean and Voss, 1999; Montgomery, 2001).

Yanıt Yüzey Metodunda, regresyon modeli, dizayn edilmiş denemelerden elde edilen verilere uygunluk göstermelidir. Elde edilen model, yalnızca yaklaşım olduğundan, tahminlenen değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki fark (kalıntı), sadece deneysel hatayı değil model formunun uygunsuzluğundan (lack of fit) kaynaklanan hatayı da içinde barındırmaktadır. İdeal durumda,  $F$ -değerinin model uygunsuzluğu için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması, modelin uygunluğunun test edilmesi için yeterli olarak değerlendirilmektedir (Eren, 2004). Ancak daha iyi bir tahminleme yapılabilmesi için modelin uygunluğu, “yeterli kesinlik (Adequate Precision)” istatistiği ile belirlenebilmektedir. Buna göre Adequate Precision değerinin en az “4” olması gerektiği bildirilmektedir (Montgomery, 2001)

Prosesin optimizasyonu için seçilen parametrelere bağlı olarak “desirability” fonksiyonu oluşturulmaktadır. Bu fonksiyonlar 0-1 değerleri arasında değişim gösteren değerler vermektedir. Her bir yanıt için ayrı ayrı hesaplanan “desirability” değerleri yanıtlar istenen değere doğru yaklaştıkça 1’e uzaklaştıkça 0’a doğru yaklaşır. Son olarak her yanıt için elde edilen “desirability” fonksiyonu tanımlanıp hesaplanır ardından geometrik ortalaması hesaplanarak tüm yanıtları içine alan ortak bir “desirability” değeri elde edilir (Koç, 2008; Koç, 2009; Özdikicierler, 2010). Lazic (2004)’e göre “desirability” fonksiyonlarının standart tahminleme skalası çizelge 2.10’daki gibidir.

Çizelge 2.10: Lazic (2004)’ e Göre “Desirability” Fonksiyonlarının Standart Tahminleme Skalası

<b>Standart Tahminleme</b>	<b>İstenen</b>
<b>1</b>	Mükemmel
<b>1- 0,8</b>	Çok İyi
<b>0,8 – 0,63</b>	İyi
<b>0,37 – 0,20</b>	Yeterli
<b>0,37 – 0,20</b>	Kötü
<b>0,2 - 0</b>	Çok Kötü



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu çalışmalarında kullanılan keçiboynuzu meyvesi Antalya' nın Kumluca ilçesinin Adrasan köyündeki aşılı keçiboynuzu ağaçlarından temin edilmiştir.

Meyvelerin hasat zamanı, meyvenin olgunlaşmadan önceki rengi olan yeşilden kahverengiye dönüp dönmediği ve kırıldığı zaman da içinin açık kahve renkli olup olmadığının kontrolüyle belirlenmiştir. Hasat için uygun halde olan keçiboynuzu meyveleri 2015 yılının Ağustos ayının son günlerinde toplanmıştır.

Hasat edilen meyveler plastik poşetlere doldurularak çekirdek çıkarma işlemine kadar serin ve kuru bir yerde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1: Analizlerde Kullanılan Keçiboynuzu Meyvelerinden Örnekler



Şekil 3.2: Parçalanmış Keçiboynuzu Meyvesi



Şekil 3.3: Öğütülmüş Keçiboynuzu Meyvesi

### 3.2 Metot

Tez çalışmamızda uygulanan tüm işlemlerin aynı koşullarda yapılmasına, kullanılan tüm cihazların kalibre olmasına, kullanılan tüm kimyasalların analitik saflıkta olmasına özen gösterilmiştir. Çalışmada uygulanan analizler aşağı kısımda ayrı başlıklar halinde sunulmuştur. Analizler iki paralel ve iki tekerrür olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlar bölüm 4' de verilmiştir.

#### 3.2.1 Fiziksel Analizler

Tüm fiziksel analizler 2 tekerrür halinde gerçekleştirilmiş ve her bir analiz için 15 adet meyve rastgele seçilmiştir.

3.2.1.1 Meyve Ağırlığı (g) : Keçiboynuzları hassas terazide tartılmış ve ağırlıkları belirlenmiştir.

3.2.1.2 Meyve Boyu (cm) : Keçiboynuzunun sapından ucuna kadar olan uzunluk kumpas ile ölçülerek belirlenmiştir.



Şekil 3.4: Keçiboynuzu Meyvesi Boy Ölçümü

3.2.1.3 Meyve Kalınlığı (mm): Keçiboynuzları sap, orta ve uç kısımlarından kalınlıkları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.5: (a) Keçiboynuzu Meyvesi Kalınlık Ölçümü  
(b) Keçiboynuzu Meyvesi En Ölçümü

3.2.1.4 Meyve Eni (mm): Keçiboynuzları sap, orta ve uç kısımlarından enleri kumpas yardımıyla ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.1.5 Tohum Sayısı (adet): Keçiboynuzları parçalanarak çekirdekleri alınmış ve tek tek çekirdeklerin sayılmasıyla tohum sayıları belirlenmiştir.

3.2.1.6 Tohum ağırlığı (g/adet) : Her bir keçiboynuzunun içinden çıkan tohumlar tartılarak belirlenmiştir.

3.2.1.7 Meyve Eti Ağırlığı (g) : Her bir keçiboynuzunun çekirdekleri alındıktan sonra kalan kısmı tartılarak belirlenmiştir.

### 3.2.2 Kimyasal Analizler

#### 3.2.2.1 Nem Tayini

Çekiçli değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş olan örneğin nem tayini WiseVen marka WOW-30 model (Almanya) vakumlu etüv yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Örnekler şilifli kapaklı cam nem tayin kapları kullanılarak sabit tartıma ulaşınca kadar vakum altında etüv içerisinde 65°C' de kurutulmuştur. Kuruma işlemi sonrası gerçekleştirilen tartımlar 0.0001g hassasiyetteki analitik terazi (Ohaus, Pioneer, ABD) kullanılmıştır. Aynı işlemler örneğin etüvde kurutulmadan öğütülmüş hali için de gerçekleştirilmiş ve başlangıç nem miktarı da böylece hesaplanmıştır.



Şekil 3.6: Analizlerde Kullanılan Vakumlu Etüv (WiseVen WOW-30 (Almanya))

Örneğin neme duyarlı olması ve analizinin hassasiyeti sebebiyle keçiboynuzu tozunda gerçekleştirilen nem tayinlerinde cam, şilifli kapaklı nem tayin kapları kullanılmıştır (Cemeroğlu, 2013)

#### 3.2.2.2 Suda Çözünür Kuru Madde Tayini

Öğütülmüş keçiboynuzunda gerçekleştirilen suda çözünür kuru madde tayini için önce örnek okumaya hazır hale getirilmek amacıyla ekstraksiyona tabi tutulmuş ardından Krüss (Almanya) marka dijital göstergeli refraktometre (Şekil 3.7) kullanılmıştır ve 20° de sıcaklık düzeltilmesine dikkat edilerek okumalar gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu, 2013).



Şekil 3.7: Analizlerde Kullanılan Refraktometre (Krüss (Almanya))

### 3.2.2.3 pH ve Titrasyon Asitliği Tayini

Katı materyallerden doğrudan pH ölçümü yapılamaması sebebiyle keçıboynuzu tozu pH ölçümü için bir hazırlık aşamasına tabi tutulmuştur. Su ile süspanse edilen 10 g örnek daha sonra 30 dakika bekletildikten sonra sıvı kısım alınarak pH ölçümü gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu, 2013). Bu tayin için, önceden standardize edilmiş Inolab marka ve pH level 1 model (Almanya) masa tipi pH-metre kullanılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Analizlerde Kullanılan pH metre (Inolab pH level 1 (Germany))

Keçıboynuzu meyvesinde titrasyon asitliği tayini Cemeroğlu (2013)' na göre yapılmıştır. Bu analiz için örnekten 10 g tartılıp 100 ml' ye tamamlanmıştır. Titrasyon işlemi sırasında berraklık önemli olduğundan örnek ve su karışımı kaba filtreden geçirilmiştir. Daha sonra 0.1 N NaOH çözeltisiyle fenolfitaleyn indikatörü eşliğinde titrasyon gerçekleştirilmiştir. Hafif pembe renk gözlemlendiği noktada titrasyon sonlandırılmış sonuçlar susuz sitrik asit cinsinden verilmiştir.

### 3.2.2.4 Protein Tayini

Öğütülmüş keçiyoynuzu örneğinde protein tayini Leco FP-528 Nitrogen Analyser (Michigan, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekten sistemin örnek haznesine 0.25 g verilerek ham azot (%N) miktarı saptanmıştır. Elde edilen ham azot oranı 6.25 faktörüyle çarpılarak örneğin protein miktarı hesaplanmıştır (Ayaz et al., 2007).



Şekil 3.9: Analizlerde Kullanılan Protein Tayini Cihazı (Leco FP-528 Nitrogen Analyser (Michigan, USA))

### 3.2.2.5 Kül Tayini

Keçiyoynuzu örneği toz halinde olduğu ve büyük parçacıklar içermediği için kül tayini öncesi hammaddeye herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır.

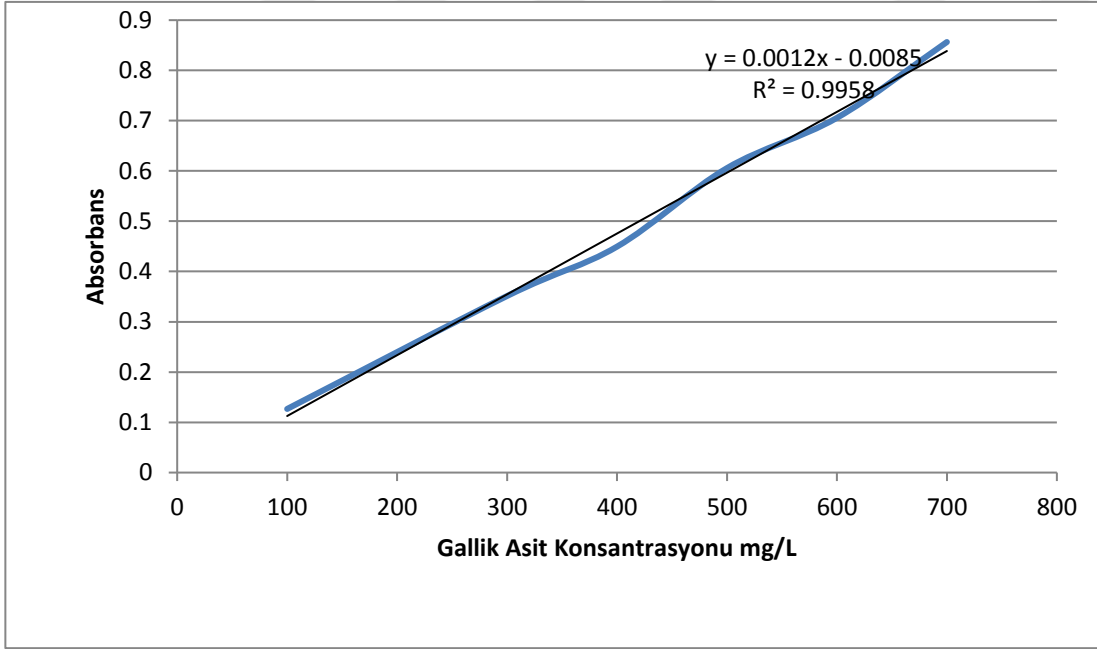
Kül tayinine özel porselen krezeler iyice temizlenip kurutulduktan sonra 550°C 'lik kül fırınına koyulup sabit tartıma gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra desikatöre alınıp soğutulularak daraları miligram duyarlılıkta saptanmıştır.

3 g örnek krezelere koyulduktan sonra, duman çıkışı sonlanana kadar sürdürülen ön yakma işleminin ardından krezeler kül fırınına yerleştirilmiş ve kül tamamen beyaz olarak elde edilene kadar yakma işlemi sürdürülmüştür (Cemeroğlu, 2013).

### 3.2.2.6 Toplam Fenolik Madde Tayini

Keçiboynuzu örneğinde toplam fenolik madde tayininde Folin – Ciocalteu ayırıcı ile toplam fenolik madde tayini metodu uygulanmıştır (Cemeroğlu, 2013).

Keçiboynuzu tozunda fenolik maddelerin tayini doğrudan gerçekleştirilemediği için, örnek analize hazırlama aşamalarına tabi tutulmuştur. Bu amaç doğrultusunda 50 gram örnek 100 ml %80'lik etil alkol ile homojenize edilmiş ve daha sonra kaynatılıp filtre edilmiştir. Bu işlem beherdeki kalıntıya tekrar uygulanarak ekstraktlar birleştirilmiştir. Daha sonra örnek ölçme işlemine hazırlanmış, Varian Cary 50 UV-VIS Spectrophotometer (ABD) kullanılarak 720 nm dalga boyunda absorbanslar okunmuştur. Okunan absorbans değerleri, farklı konsantrasyonlarda gallik asit çözeltilerinin absorbans değerlerini okunarak oluşturulmuş olan gallik asit kalibrasyon eğrisine (Şekil 3.10) göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10: Gallik Asit Kalibrasyon Eğrisi



### 3.2.3 Keçiboynuzu Meyvesinde D-Pinitol ve Şekerlerin Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi İle Tespiti

Tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm HPLC analizlerinde Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde bulunan Agilent 1200 (ABD) marka HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Keçiboynuzu meyvesinde şekerlerin ve D- Pinitol 'ün HPLC yöntemi ile eş zamanlı olarak tespit edilmesinde Karhan vd. (2010) 'ne göre gerçekleştirilmiştir.

Analiz için 10 gram öğütülmüş keçiboynuzu meyvesi tartılarak üzerine 90 ml Milli – Q saf su (Millipore, Bedford, MA) eklenerek homojenize edilmiştir.

İdeal bir ayırım gerçekleştirebilmek için kromatografi koşulları aşağıdaki gibi ayarlanmıştır:

Hareketli faz: Su (Milli – Q)

Hareketli faz akış hızı : 0.6 ml/dk

Analitik kolon: Nucleogel 87 P (20 x 4.00 mm ID)

Enjeksiyon hacmi : 20 µl

Kolon fırını sıcaklığı : 85° C

Dedektör: Refraktif İndeks Dedektörü

Dedektör hücresi sıcaklığı : 60° C

### 3.2.4 Keçiboynuzu Meyvesinden D-Pinitol 'ün Süperkritik Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Ekstraksiyonu ile Ekstrakte Edilmesi

Hammadde ekstraksiyon çalışmalarından önce çekirdeklerinden ayrılıp ufak parçalara bölündükten sonra 3 gün boyunca 30 °C' de etüvde bekletilmiş ve nem miktarı azaltılmıştır. Ardından çekiçli değirmende öğütülmüş, 0.4 mm gözenek çaplı elekler yardımıyla elenmiştir. Örnekler işlem sırası gelene kadar buzdolabında hava ile temas etmemesini sağlayan sızdırmaz cam kaplarda muhafaza edilmiştir.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu çalışmaları için Tubitak Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Gıda Enstitüsü Pilot Tesisinde bulunan Spe-ed SFE 2 model Applied Separations (ABD) marka süperkritik karbondioksit ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyon Cihazı (Spe-ed SFE 2 model Applied Separations (ABD))

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyon cihazı aynı anda iki ekstraksiyon yapabilme kapasitesine sahip olmakla birlikte her ekstraksiyon kabında bağımsız akışkan hızı kontrolüne de olanak sağlamaktadır. Ekstraktörün çalışabileceği maksimum basınç, sıcaklık ve akış hızı sırasıyla 680 bar, 240 °C ve 400 ml/dk 'dır.

Süperkritik ekstraksiyon sistemi içerisinde cihazın kendisine ek olarak bir adet hava kompresörü (Şekil 3.12), bir adet soğutucu ünite (Şekil 3.14) , karbondioksit tüpü (Şekil 3.13) ve modifiye solvent pompası içermektedir. Gerekli durumlarda sistem modifiye solvent pompasını kullanarak karbondioksite ek solvent veya solvent karışımı kullanabilir.



Şekil 3.12: Hava Kompresörü



Şekil 3.13: Karbondioksit Tüpleri



Şekil 3.14: Soğutucu Ünite

Ekstraksiyon sistemi ile çalışmaya başlamadan önce sistemin sırasıyla hava kompresörü, CO<sub>2</sub> tüpünün vanası, soğutucu ünite son olarak ise cihazın kendisi açılır. Ekstraksiyon cihazında ilk olarak sıcaklık ayarı yapılır. Cihaz çalışma sıcaklığına ulaştığında ekstraksiyon kolonu cihaza bağlanır (Şekil 3.15) ve cihazın kapağı kapatılır. Ekstrakt çıkışına ekstrakt toplama kabı takıldıktan sonra çalışılmak istenen basınç değeri de ayarlanarak ekstraksiyon başlatılır.



Şekil 3.15: Ekstraksiyon kolonunun sisteme monte edilmiş görünümü

Örnek çok küçük boyutta partiküller içerdiğinden süperkritik akışkanın basınçla örneği sürükleyerek akışkan hattına taşınması ve böylece hattı tıkama riski bulunduğundan ekstraksiyon kolonunun (Şekil 3.16) alt ve üst contaları kapatılmadan cam yünü yerleştirilmiştir. Bu sayede örneğin akışkan hattını tıkayıp ekstraksiyonu durdurması engellenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.16 (a) Ekstraksiyon kolonu parçaları (b) Ekstraksiyon kolonu

İçinde ekstraksiyona tabi tutulacak örneğin yerleştirildiği ekstraksiyon kolonu sisteme içeride bulunan kısıkaçlar yardımıyla tutturulur ve ekstraksiyon kolonunun altında ve üstünde bulunan akışkan giriş ve çıkış kısımlarına, akışkanı taşıyan ince borular bağlanır. Bu ince boruların takılması sırasında contaların iyi yerleştirilmesi sızıntı olmaması açısından büyük önem taşımaktadır.

Sistemin ekstrakt çıkış bölümü Şekil 3.17' de görüldüğü gibidir. İğne uçlu çıkışa sızdırmaz silikon kapaklı ekstrakt toplama haznesi yerleştirilir ayrıca karbondioksit çıkışta gaz hale geçeceğinden kapta oluşabilecek ekstra basıncı engellemek için karbondioksit tahliye ucu da aynı girişten yerleştirilir. İşlem sonlandığında karbondioksitin sisteme giriş yaptığı vana kapatılır ve sistemin içeride kalan karbondioksitin akışının durması beklenir. Akış durduktan sonra ekstrakt kabı dikkatlice çıkarılır. Bu aşamada karbondioksit akışının tamamen kesilmiş olması önemlidir aksi takdirde örnek kayıpları yaşanabilir.



Şekil 3.17: Cihazın Ekstrakt Toplama Kısımını

### 3.2.5 Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu İle Elde Edilen Ekstraktlarda D-Pinitol'ün HPLC Analizi ile Tespiti

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktlarda şekerlerin ve D-Pinitol'ün HPLC ile analizi Agilent 1200 (ABD) marka HPLC cihazı kullanılarak bölüm 3.2.3'de verilen kromatografi koşullarına göre gerçekleştirilmiştir.

Ekstraktlarda herhangi bir partikül bulunması olasılığını ortadan kaldırmak, HPLC sisteminde herhangi bir tıkanıklığa yol açmamak amacıyla ekstraktlar mavi bant filtre kağıdından süzüldükten sonra viallere aktarılmış ve sisteme verilmiştir.

### 3.2.6 Ekstraksiyon Verimliliği Hesabı

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktta bulunan D-pinitol miktarının gram cinsinden değeri kullanılarak, 100 g keçiboynuzundan elde edilecek miktarlar hesaplanarak ekstraksiyon verimliliği değerleri hesaplanmıştır (% g D-pinitol / g keçiboynuzu) (Chafer and Berna, 2014).

### 3.2.7 Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

Keçiboynuzundan süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile D-Pinitol elde edilmesinde optimum işlem koşulları Yanıt Yüzey Metodu (Response Surface Methodology) kullanılarak belirlenmiştir.

Literatür verileri dikkate alındığında, ekstraksiyon süresi, basınç ve sıcaklık gibi işlem parametrelerinin ekstrakte edilen D-pinitol miktarı ve ekstraksiyon verimliliği açısından etkili olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu üç parametre bağımsız değişken, ekstrakt fazdaki D-pinitol miktarı ve ekstraksiyon verimliliği ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. Çizelge 3.1' de bağımlı ve bağımsız değişkenler ve ekstraksiyon işlemi sırasında sabit tutulan parametreler verilmiştir.

Çizelge 3.1: Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu İçin Sabit Parametreler, Bağımlı ve Bağımsız Değişkenler

Sabit Parametreler	Bağımsız Değişkenler	Bağımlı Değişkenler
Partikül Büyüklüğü (0.2-1 mm)	Sıcaklık (40-50-60°C)	Ekstrakttaki D-Pinitol Miktarı (ppm)
Örnek Miktarı (2 g)	Basınç (200-300-400 Bar)	Ekstraksiyon Verimi (g D-Pinitol / 100 g Keçiboynuzu)
CO <sub>2</sub> Akış Hızı (1ml/dk)	Süre (60-90-130 dk)	

İşlem parametrelerinin deneysel uzayda hangi seviyelerde çalışılacağı, Chafer and Berna (2014) tarafından keçiboynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyon yöntemi ile D-pinitol eldesine yönelik çalışmada belirtilen işlem parametreleri (sıcaklık, basınç ve süre ) dikkate alınarak seçilmiştir. Bu seviyeler, regresyon analizini ve optimum noktanın bulunmasını kolaylaştırmak için aşağıda belirtildiği gibi kodlanır,

Eşitlik 3.1

$$x_i = \frac{(\xi_i - \bar{\xi}_i)}{\Delta x_i} \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

Burada,  $x_i$ , bağımsız değişkenin kodlanmış değerini,  $\Delta x_i$ , bağımsız değişkendeki basamak artışı,  $\xi_i$ , bağımsız değişkenin gerçek değeri,  $\bar{\xi}_i$ , bağımsız değişkenin merkez noktasındaki gerçek değerini göstermektedir. Her bir değişken için kodlanmış seviyeler Çizelge 3.1 verilmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan sabit parametreler ise partikül çapı (1-2 mm) ve karbondioksit akış hızıdır (1 ml/dk).



Çizelge 3.2: “Box- Behnken” Deneme Planı İçin Değişkenler ve Seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Seviyeler		
	-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	40	50	60
Basınç (bar)	200	300	400
Süre (dk)	60	90	130

İşlem parametreleri ile sistemin yanıtları (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkinin istatistiksel ve matematiksel olarak belirlenebilmesi için gerekli olan deneysel veriler, Çizelge 3.2’de gösterilen Box-Behnken deneme planı izlenerek elde edilmiştir (Myers and Montgomery, 1995).

Çizelge 3.3: Çalışma Aralıklarına İlişkin Deneme Planı

Deneysel No	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (dk)
1	50	200	130
2	40	300	130
3	60	200	90
4	50	300	90
5	50	300	90
6	50	300	90
7	60	400	90
8	40	200	90
9	50	300	90
10	40	400	90
11	50	400	130
12	50	300	90
13	50	400	60
14	50	200	60
15	60	300	130
16	60	300	60
17	40	300	60

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak ifade edilmesinde ikinci dereceden polinomial modeller kullanılmıştır. Oluşturulan bu modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün kuadratik etkilerinin yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri % 95 güvenlik seviyesinde Fischer (F-testi) testi uygulanarak bulunmuştur. Bir modelin sistemin gerçek yanıtına uygun bir yaklaşım olup olmadığına, model uygunsuzluğu testinden (lack of fit) kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun % 95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşuluyla karar verilmiştir.

Diğer yandan, varyans analizi gerçekleştirilmeden önce, verilerin dağılımının kontrolü için IBM SPSS Statistics Data Editor 20.0 programından yararlanılmış ve olasılık dağılışı fonksiyonları histogramları oluşturulmuştur. Elde edilen histogramda verilerin dağılımının sağa çarpık olduğu gözlenmiş ve karekök dönüşümü uygulanarak yeni veriler türetilmiştir. (Osborne, 2010)

Tüm bu analizler sonunda elde edilen modeller kullanılarak, çalışılan deneysel bölge içerisinde D-pinitol miktarının ve ekstraksiyon verimliliğinin maksimum seviyede elde edileceği optimum işlem koşulları “desirability fonksiyonu” (istenebilirlik fonksiyonu) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, regresyon analizi sonucu elde edilen modeller kullanılarak, optimum noktanın belirlenmesinde büyük kolaylık sağlayan yanıt yüzey eğrileri çizilmiştir. Regresyon analizi, istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 7.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Fiziksel Özellikleri

Analizlerde kullanılan keçiboynuzu meyveleri metot (3. Bölüm) kısmında belirtilen fiziksel analizlere tabi tutulmuş ve yürütülen analizler sonucunda hammadde olarak kullanılan keçiboynuzlarının ortalama meyve boyu  $18.73 \pm 1.41$  cm, meyve eni  $21.78 \pm 2.62$  mm, meyve kalınlığı  $8.24 \pm 1.86$  mm, meyve ağırlığının  $20.98 \pm 3.64$  g, tohum sayısı  $10 \pm 1$  adet, tohum ağırlığı  $2.11 \pm 0.19$  g, meyve eti ağırlığı ise  $20.58 \pm 3.17$  g olarak bulunmuştur, elde edilen sonuçlar ve standart sapmaları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Keçiboynuzu Meyvesinde Gerçekleştirilen Fiziksel Analizlerin Sonuçları

<b>Analiz Çeşidi</b>	<b>Sonuç</b>
<b>Meyve Boyu (cm)</b>	<b><math>18.73 \pm 1.42</math></b>
<b>Meyve Eni (mm)</b>	<b><math>21.78 \pm 2.62</math></b>
<b>Meyve Kalınlığı (mm)</b>	<b><math>8.24 \pm 1.86</math></b>
<b>Meyve Ağırlığı (g)</b>	<b><math>20.98 \pm 3.64</math></b>
<b>Tohum Sayısı (adet)</b>	<b><math>10 \pm 1</math></b>
<b>Tohum Ağırlığı (g)</b>	<b><math>2.11 \pm 0.19</math></b>
<b>Meyve Eti Ağırlığı (g)</b>	<b><math>20.58 \pm 3.17</math></b>

Karkacier ve Artık (1995), keçiboynuzu meyvesinin meyve boyu, meyve eni, meyve kalınlığı, meyve ağırlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı, gibi özelliklerini incelemişler ve sonuçları sırasıyla  $13.87 \pm 2.27$  cm,  $23.47 \pm 0.22$  mm,  $10.070 \pm 0.12$  mm,  $19,45 \pm 3.48$  g,  $9 \pm 1$  adet,  $1,48 \pm 0.33$ g bulmuşlardır.

Karhan vd. (2010) tarafından keçiboynuzu meyvesi üzerine gerçekleştirilmiş araştırmada keçiboynuzu meyvesinin meyve boyu, meyve eni, meyve kalınlığı, meyve ağırlığı, tohum sayısı, tohum ağırlığı, meyve eti ağırlığı gibi özelliklerini incelenmiş ve sonuçları sırasıyla  $16.10 \pm 3.05$  cm,  $18.13 \pm 2.60$  mm,  $6.39 \pm 1.62$  mm,  $12.63 \pm 4.31$  g,  $6 \pm 1$  adet,  $9.92 \pm 0.48$  g,  $10.65 \pm 4.09$  g olarak tespit etmişlerdir.

Tez çalışması için seçilen keçiboynuzu meyvelerinin ve literatürde geçen keçiboynuzu meyvelerinin fiziksel özelliklerinin benzer olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak literatür çalışmalarında kullanılan ve tez çalışmasında

kullanılan keçiboynuzu meyvelerinin birbirine çok yakın bölgelerden seçilmesi gösterilebilir.

#### 4.2 Keçiboynuzu Meyvesinin Kimyasal Özellikleri

Keçiboynuzu meyveleri materyal ve metot (Bölüm 3) kısmında belirtilen kimyasal analizlere tabi tutulmuş, sonuçların ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Keçiboynuzu Meyvesinde Gerçekleştirilen Kimyasal Analizlerin Sonuçları

<b>Analiz Çeşidi</b>	<b>Sonuç</b>
<b>Nem Tayini (%)</b>	<b>9.83 ± 0.20</b>
<b>Suda Çözünür Kuru Madde Tayini (%)</b>	<b>53.75 ± 1.77</b>
<b>D-pinitol Tayini (%)</b>	<b>6.45 ± 0.03</b>
<b>Sakkaroz Tayini (%)</b>	<b>32.04 ± 0.12</b>
<b>Glikoz Tayini (%)</b>	<b>7.25 ± 0.08</b>
<b>Fruktoz Tayini (%)</b>	<b>11.21 ± 0.15</b>
<b>Protein Tayini (%)</b>	<b>3.92 ± 0.10</b>
<b>pH Tayini (%)</b>	<b>5.10 ± 0.01</b>
<b>Titasyon Asitliği Tayini (%SSA)</b>	<b>0.74 ± 0.18</b>
<b>Toplam Kül Tayini (%)</b>	<b>2.99 ± 0.16</b>
<b>Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini (mg/kg)</b>	<b>3574.56 ± 84.16</b>

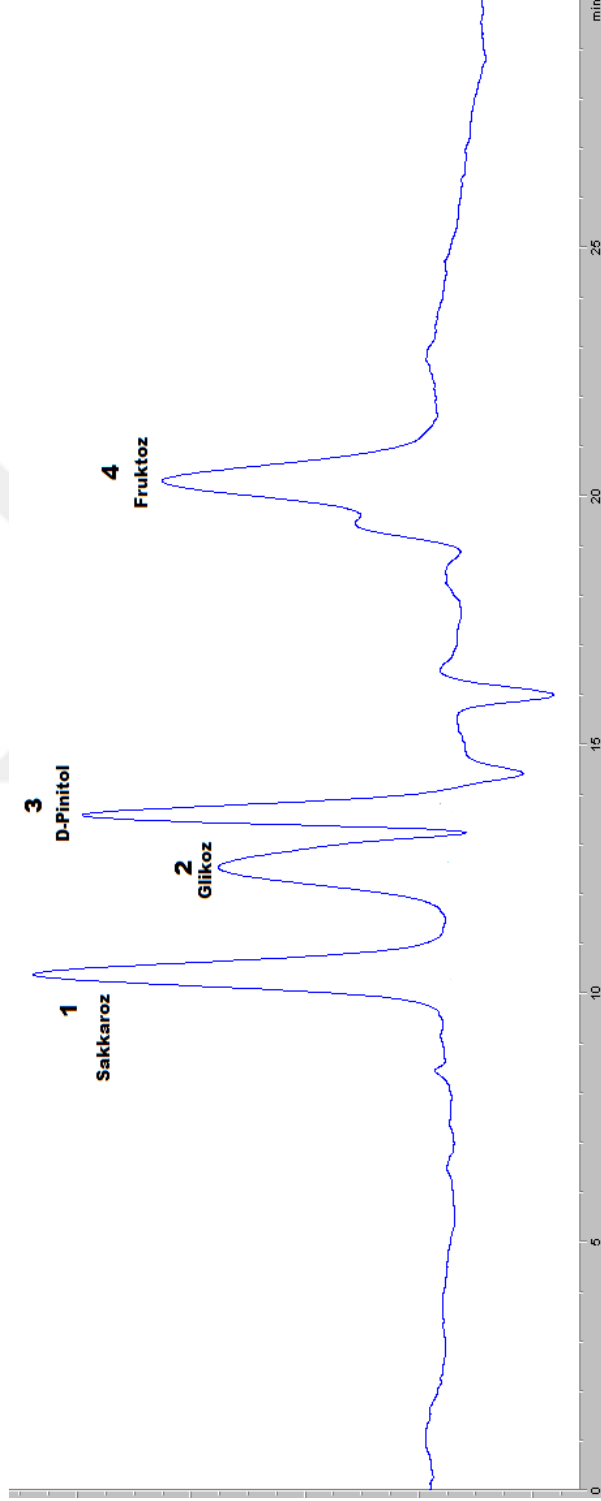
Çizelge 4.2 incelendiğinde, hammadde olarak kullanılan keçiboynuzu meyvesinin nem miktarı %9.83 ± 0.20, suda çözünür kuru madde miktarı % 53.75 ± 1.77, protein miktarı %3.92 ± 0.10, sakkaroz miktarı %32.04 ± 0.12, glikoz miktarı %7.25 ± 0.08, fruktoz miktarı %11.21 ± 0.15, D- pinitol miktarı % 6.45 ± 0.03, pH değeri 5.10 ± 0.01, titasyon asitliği (SSA) % 0.74 ± 0.18, toplam kül miktarı % 2.99 ± 0.16, toplam fenolik madde miktarı ise 3574.56 ± 84.16 mg/kg olarak bulunmuştur.

Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal bileşimi hakkında yapılan literatür çalışmalarında toplam kuru madde % 91-92, suda çözünür kuru madde % 62-67, sakkaroz %34- 42, fruktoz %10-12, glikoz %7-9, D-pinitol %5-7, protein miktarı % 3.69- 5.98, toplam kül miktarı % 2- 2.88, titasyon asitliği (SSA) % 0.57 – 0.93, toplam fenolik madde miktarı ise 3944.7 mg/kg olarak belirtilmiştir (Karkacier ve

Artık, 1995; Avvallone et al., 1997; Bengoecha et al., 2008; Yousif ve Alghzawi, 2000; Battle ve Tous, 1997; Owen et al., 2003; Karababa ve Coşkun, 2013; Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, 2016) .

Keçiboynuzu meyvesinde D-pinitol ve şekerlerin (sakkaroz, glikoz, fruktoz) HPLC ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bu analiz öncesinde standart çalışması yapılarak sakkaroz, glikoz, D-pinitol ve fruktoz piklerinin geliş zamanları belirlenmiştir. Şekil 4.1' de sırasıyla sakkaroz (9.-10.dk), glikoz (11.-12. dk), D-pinitol (12.-13. dk) ve fruktoz (15.-16. dk) pikleri görülmektedir.

Tez çalışması dahilinde elde edilen kimyasal analiz sonuçlarının bu analizlerin literatür değerleri ile genellikle uygunluk gösterdiği görülmektedir. Bu değerler arasında görülen varyasyonların ise hasat zamanı ve ağacın aşılı veya yabani tip olup olmadığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.1: Standart Çalışmalarında Elde Edilen Kromatogram

### 4.3 Modellerin Oluşturulması

Tez çalışmasında gerçekleştirilen keçiboynuzu meyvesinin süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu denemeleri için seçilen parametrelerin optimizasyonu için Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology – RSM) kullanılmıştır.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu amacıyla oluşturulan deneme deseni ‘Box- Behnken’ deneme dizaynı ile c farklı bağımsız değişken (sıcaklık, basınç, süre) kullanılarak oluşturulmuş olup 17 adet deneme içermektedir. Bu c bağımsız değişken için kullanılmış süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu limitleri izelge 4.3’ de, uygulanan deneme deseninin yanıtları ise izelge 4.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.3: 'Box- Behnken' Deneme Dizaynına Göre Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyon Parametreleri

Faktör	Bağımsız Değişken	Değişkenlerin Seviyeleri		
		-1	0	+1
X <sub>1</sub> (A)	Sıcaklık (°C)	40	50	60
X <sub>2</sub> (B)	Basınç (bar)	200	300	400
X <sub>3</sub> (C)	Süre (dk)	60	90	130

Çizelge 4.4: Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu Denemeleri ve Sonuçları

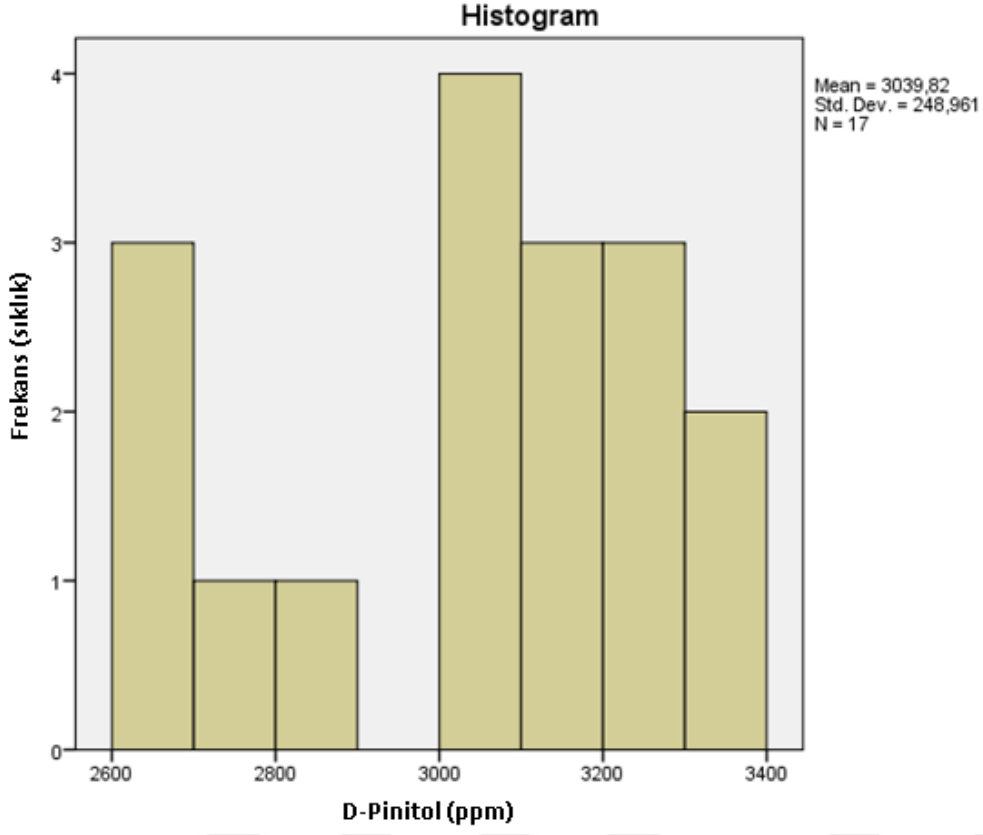
Deneme No	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (dakika)	Ekstrakttaki D-Pinitol (ppm)	Ekstraksiyon Verimliliği (g D-pinitol/ 100g keçiboynuzu)
1	40.00	200.00	90.00	2600	4.55
2	60.00	200.00	90.00	2714	4.75
3	60.00	300.00	130.00	3228	5.65
4	40.00	300.00	60.00	2862	5.01
5	50.00	300.00	90.00	3062	5.36
6	40.00	300.00	130.00	3188	5.58
7	60.00	300.00	60.00	3165	5.54
8	50.00	300.00	90.00	3102	5.43
9	50.00	400.00	60.00	3257	5.70
10	50.00	300.00	90.00	3074	5.38
11	50.00	300.00	90.00	3085	5.40
12	50.00	200.00	60.00	2628	4.60
13	40.00	400.00	90.00	3251	5.69
14	60.00	400.00	90.00	3371	5.9
15	50.00	400.00	130.00	3325	5.82
16	50.00	200.00	130.00	2685	4.70
17	50.00	300.00	90.00	3080	5.39



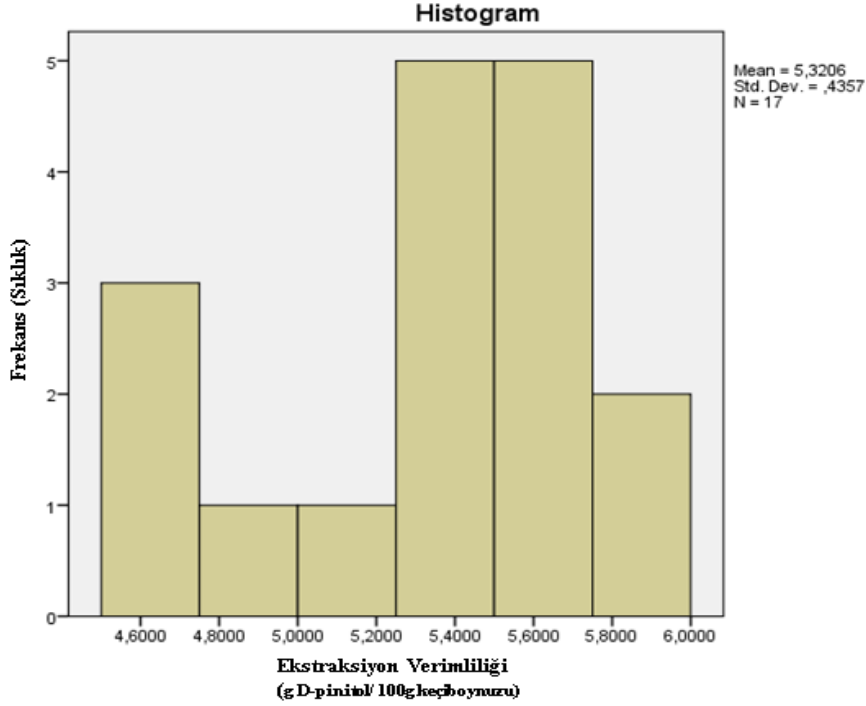
Keçiboynuzu meyvesinin, belirlenen parametrelerde, süperkritik ekstraksiyonu sonucu, ekstrakttaki D-pinitol miktarı 2600 – 3371 ppm değerleri arasında, ekstraksiyon verimi ise 4.55 – 5.9 g D-pinitol / 100 g keçiboynuzu olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Gerçekleştirilen süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu için bir model türetebilmek ve varyans analizi gerçekleştirebilmek için öncelikle verilerin normal bir dağılışa sahip olup olmadıkları IBM SPSS Statistics Data Editor 20.0 programında histogramlar oluşturularak kontrol edilmiş ve eğri sağa çarpık bir eğri olarak bulunmuştur.

D-Pinitol miktarının ve ekstraksiyon verimliliğinin olasılık dağılışı fonksiyonunun belirlendiği histogramları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de verilmiştir. Verilerin dağılışını normal dağılışa dönüştürebilmek için karekökleri alınarak yeni bir değişken türetilmiş ve incelemeler bu yeni değişken üzerinden gerçekleştirilmiştir (Osborne, 2010).



Şekil 4.2: D-Pinitol Miktarı İçin Olasılık Dağılışı Fonksiyonu



Şekil 4.3: Ekstraksiyon Verimliliği İçin Olasılık Dağılışı Fonksiyonu

Elde edilen yeni verilerle ,yanıtlar için Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da bulunan ANOVA tabloları oluşturulmuştur. D-pinitol miktarı ve ekstraksiyon verimliliği için modelin anlamlı, model uygunsuzluk testinin anlamsız olduğu gösterilmiştir.



Çizelge 4.5: D-Pinitol Miktarı İçin ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Fischer Testi Sonucu (F değeri)	p Değeri	Uygunluk Durumu
<b>Model</b>	80.33	6	13.39	37.71	<0.0001	Uygun (Anlamlı)
<b>A-Sıcaklık</b>	0.25	1	0.25	0.71	0.4199	
<b>B-Basınç</b>	5.62	1	5.62	15.84	0.0026	
<b>C- Süre</b>	1.94	1	1.94	5.47	0.0414	
<b>AC</b>	1.70	1	1.70	4.80	0.0533	
<b>A<sup>2</sup></b>	1.15	1	1.15	3.33	0.1025	
<b>B<sup>2</sup></b>	2.12	1	2.12	5.96	0.0347	
<b>Kalıntı</b>	3.55	10	0.36			
<b>Model Uygunsuzluk Testi (Lack of Fit)</b>	2.95	6	0.49	3.28	0.1353	Uygun Değil (Anlamsız)
<b>Saf Hata</b>	0.60	4	0.15			
<b>Genel Toplam</b>	83.89	16				

Çizelge 4.6: Ekstraksiyon Verimliliği İçin ANOVA Tablosu

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Fischer Testi Sonucu (F değeri)	p Değeri	Uygunluk Durumu
<b>Model</b>	0.14	6	0.023	37.75	<0.0001	Uygun (Anlamlı)
<b>A-Sıcaklık</b>	$4.38 * 10^{-4}$	1	$4.38 * 10^{-4}$	0.71	0.4202	
<b>B-Basınç</b>	$9.88 * 10^{-3}$	1	$9.88 * 10^{-3}$	15.91	0.0026	
<b>C- Süre</b>	$3.39 * 10^{-3}$	1	$3.39 * 10^{-3}$	5.46	0.0415	
<b>AC</b>	$2.97 * 10^{-3}$	1	$2.97 * 10^{-3}$	4.79	0.0535	
<b>A<sup>2</sup></b>	$2.00 * 10^{-3}$	1	$2.00 * 10^{-3}$	3.23	0.1026	
<b>B<sup>2</sup></b>	$3.728 * 10^{-3}$	1	$3.728 * 10^{-3}$	6.01	0.0342	
<b>Kalıntı</b>	$6.208 * 10^{-3}$	10	$6.208 * 10^{-4}$			
<b>Model Uygunsuzluk Testi (Lack of Fit)</b>	$5.155 * 10^{-3}$	6	$8.592 * 10^{-4}$	3.26	0.1361	Uygun Değil (Anlamsız)
<b>Saf Hata</b>	$1.053 * 10^{-3}$	4	$2.633 * 10^{-4}$			
<b>Genel Toplam</b>	0.15	16				

Model geriye doğru eliminasyon (backward) metoduna kuadratik değişkenler ilave edilerek türetilmiştir. Matematiksel modeller Çizelge 4.7’de yer almaktadır.

Çizelge 4.7: Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonunda D-Pinitol ve Ekstraksiyon Verimliliği İçin Matematiksel Modeller

Modeller	Eşitlikler	p değerleri		R <sup>2</sup>	Yeterli Kesinlik (Adequate Precision)
		Model	Lack of fit		
<b>Model 1: D-Pinitol (ppm)</b>	Sqrt (pinitol) = +35.65-0.28* A + 0.078* B +0.19*C -3.228*10 <sup>-3</sup> *A*C +5.912*10 <sup>-3</sup> * A <sup>2</sup> -7.924*10 <sup>-5</sup> *B <sup>2</sup>	<0.0001**	0.1353***	0.9577	19.633
<b>Model 2: Ekstraksiyon verimliliği (g D-Pinitol/100g Keçiyoynuzu)</b>	Sqrt (ekstraksiyon verimliliği) = +1.49-0.012* A +3.249*10 <sup>-3</sup> * B +7.914*10 <sup>-3</sup> *C -1.349*10 <sup>-4</sup> *A*C +2.471*10 <sup>-4</sup> *A <sup>2</sup> -3.325*10 <sup>-6</sup> *B <sup>2</sup>	<0.0001**	0.1361***	0.9577	19.643

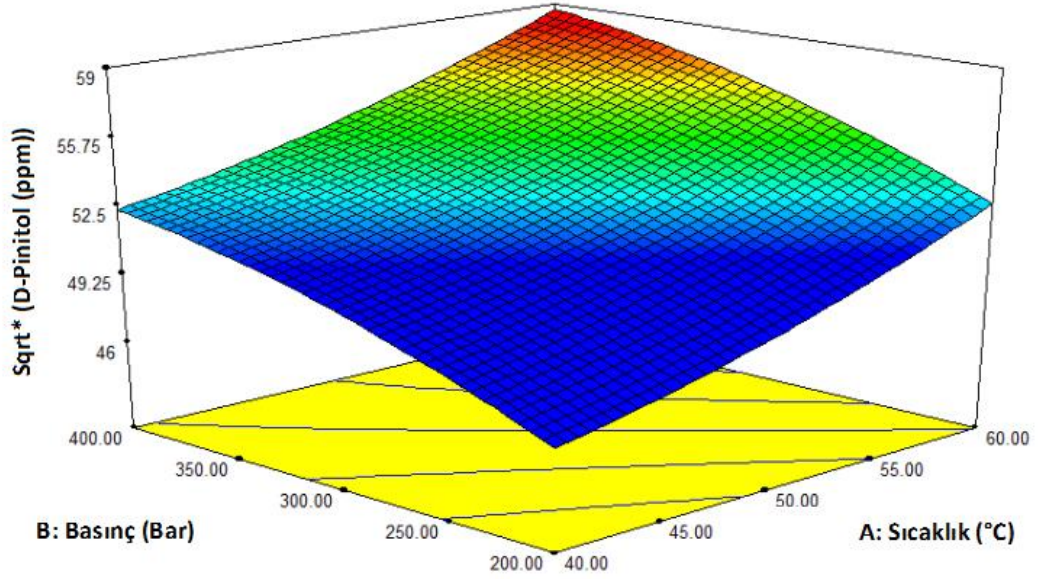
\*\* İstatistiksel olarak  $\alpha = 0.05$  düzeyinde anlamlı;

\*\*\* İstatistiksel olarak  $\alpha = 0.05$  düzeyinde anlamsız

Çizelge 4.5’ de yer alan p değerleri istatistiksel olarak  $\alpha = 0.05$  düzeyinde anlamlı, model uygunsuzluğunun test edilmesi amacı ile kullanılan model uygunsuzluğu testi (lack of fit)  $\alpha = 0.05$  istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur. Yeterli kesinlik (adequate precision) değerleri Model 1 ve Model 2 için 4’ten büyüktür. Aynı zamanda R<sup>2</sup> değerleri hem ekstrakt fazdaki D-pinitol miktarı için hem de ekstraksiyon verimliliği için 0.9577 olduğundan modelimiz bu deneysel dizayn için uygundur (Lazić, 2004).

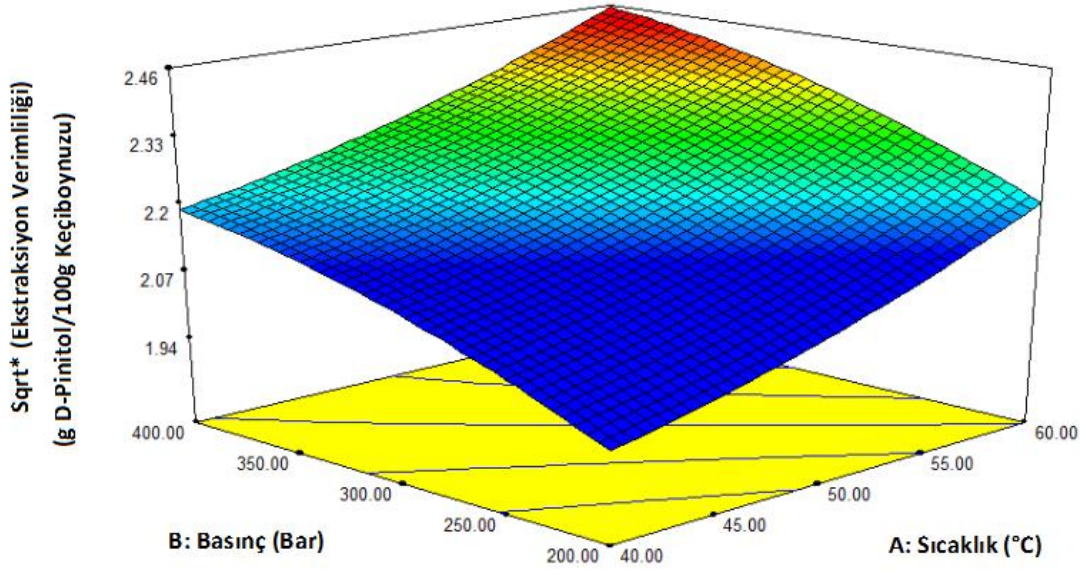
Bağımsız değişkenler olan basınç, süre istatistiksel olarak model üzerinde etkili bulunmuştur. Buna ek olarak basıncın karesi de model üzerinde etkilidir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de ekstrakttaki D-pinitol miktarı ve ekstraksiyon verimliliği için yanıt – yüzey grafikleri görülmektedir.

D-pinitol’ ün keçiboynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit yöntemiyle ekstraksiyonunun kinetik özellikleri üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada 300 ve 200 Bar basınçta, 40° ve 60°C sıcaklık koşullarında çalışılmış ve sıcaklık ve basıncın ekstraksiyon verimini arttırdığı gözlemlenmiştir (Chafer and Berna,2014).



Şekil 4.3: D-Pinitol Miktarı için Yanıt Yüzey Grafiği

**Sqrt\* : Karekök dönüşümü yapılmış değerler**



Şekil 4.4: D-Pinitol Miktarı için Yanıt Yüzey Grafiği

Sqrt\* : Karekök dönüşümü yapılmış değerler

#### 4.4 Optimizasyon ve Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu İçin Optimum Noktanın Bulunması

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu parametreleri için nümerik optimizasyon uygulanmış ve ekstrakttaki D-pinitol miktarı (ppm) ve ekstraksiyon verimliliği (g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu) için maksimum nokta tahmini yapılmıştır. Optimizasyon sonuçları Çizelge 4.8' de verilmiştir.



Çizelge 4.8: Optimizasyon Değerleri

	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Basınç (bar)</b>	<b>Süre (dakika)</b>	<b>Tahminlenen Değer</b>	
				<b>D- Pinitol (ppm)</b>	<b>Ekstraksiyon Verimliliği (g D-Pinitol/100g Keçiboynuzu)</b>
Keçiboynuzu Tozu (D:1)*	58.19	397.22	109.82	3374	5.9

\*D: Desirability(istenen hedefe ulaşma) değeri.

Optimizasyon verilerinin bulunduğu Çizelge 4.8 ' de görüldüğü gibi süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda ekstrakt fazdaki D-pinitol miktarı (ppm) ve ekstraksiyon verimliliği (g D-Pinitol/100g Keçiboynuzu) için maksimizasyon işlemi sonucunda sıcaklık 58.19°C, süre 109.82 dakika ve basınç 397.22 bar olarak bulunmuştur.

## 5. SONUÇ

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kültüre alınmış keçiboynuzu meyvesi hammadde olarak seçilmiş ve öncelikle fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Keçiboynuzu meyvesinin eni  $21.78 \pm 2.62$  cm, boyu  $18.73 \pm 1.42$  cm, kalınlığı  $8.24 \pm 1.86$  mm, tohum sayısı  $10 \pm$  adet ve tohum ağırlığı  $2.11 \pm 0.19$  g, meyve eti ağırlığı ise  $20.58 \pm 3.17$ g olarak tespit edilmiştir. Kimyasal analizlerden; nem miktarı  $\% 9.83 \pm 0.20$ , suda çözünür kuru madde miktarı  $\% 53.75 \pm 1.77$ , pH değeri  $5.10 \pm 0.01$  ve titrasyon asitliği  $\% 0.74 \pm 0.18$  (SSA), sakkaroz miktarı  $\% 32.04 \pm 0.12$ , glikoz miktarı  $\% 7.25 \pm 0.08$ , fruktoz miktarı  $\% 11.21 \pm 0.15$ , protein miktarı  $\% 3.92 \pm 0.10$ , toplam kül miktarı  $\% 2.99 \pm 0.16$ , toplam fenolik madde miktarı  $3574.56 \pm 84.16$  mg/kg, D-pinitol miktarı ise  $\% 6.45 \pm 0.03$  olarak tespit edilmiştir.

Keçiboynuzu meyvesinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak D-pinitol adlı biyoaktif bileşenin ekstraksiyonu, ‘Yanıt Yüzey Yöntemi’ (Response Surface Methodology) kullanılarak model oluşturulması ve ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Süperkritik ekstraksiyon işlemi için bağımsız değişkenler olarak sıcaklık ( $40-50-60^\circ\text{C}$ ), basınç ( $200-300-400$  Bar), süre ( $60-90-130$  dakika) belirlenmiştir. Bağımlı değişkenler (sistemin yanıtları) olarak ise ekstrakte edilen D-Pinitol miktarı (ppm) ve ekstraksiyon verimliliği (g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu) seçilmiştir.

Sistemin yanıtları ile değişkenler arasındaki matematiksel modellerin oluşturulabilmesi için gerekli olan deneysel veriler ‘Box- Behnken’ deneme planı izlenerek elde edilmiştir. Design Expert 7.0 yazılımı kullanılarak deneme planlı modellemesi yapılmıştır. Bu yazılım ile sistemin yanıtlarının model uygunluğu test edilmiş ve sistemin yanıtları olarak seçilmiş olan ekstrakte edilen D-pinitol miktarının (ppm) ve ekstraksiyon verimliliği (g D-Pinitol / 100g Keçiboynuzu)’nin modele uygun oldukları belirlenmiştir. Oluşturulan model üzerinde bağımsız değişkenler olarak seçilen basınç ve sürenin etkili olduğu ve buna ek olarak basıncın karesinin de önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ardından optimizasyon işlemi uygulanmış ve sonuçlar  $58.19^\circ\text{C}$ ,  $397.22$  Bar ve  $109.82$  dakika olarak bulunmuştur.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

**Anderson, A. B.**, 1952, Pinitol from sugar pine stump wood, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 593-596p.

**Avvallone, R. Plessi, M. Baraldi, M. and Monzari, A.**, 1997, Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): Proteins, Fat, Carbohydrates and Tannin', *Journal of Food Composition and Analysis*, 10, 166-172p.

**Ayaz, A., F., Torun, H., Ayaz, S., Correia, J., P., Alaiz, M., Sanz, C., Gruz, J. and Strnad, M.**, 2007, Determination of chemical composition of anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.); sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds, *Journal of Food Quality*, 30, 1040- 1055p.

**Barak, S. and Mudgil, D.**, 2014, Locust bean gum: Processing, properties and food applications- A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 66, 74-80p.

**Bates, S., Jones, R. and Bailey, C.**, 2000, Insulin like effect of pinitol, *British Journal of Pharmacology*, 130, 1944-1948p.

**Battle, T. and Tous, J.**, 1997, Carob Tree (*Ceratonia siliqua* L.), *International Plant Genetic Resources Institute, Italy*, 97s.

**Baumgartner, S., Genner- Ritzmann, R., Haas, J., Amadb, R. and Neukom, H.**, 1986, Isolation and identification of cyclitols in carob pods (*Ceratonia siliqua* L.), *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34, 827-829p.

**Bengoechea, C., Romero, A., Villanueva, A., Moreno, G., Alaiz, F., Guerrero, A. and Puppo, M. C.**, 2008, Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L.) germ proteins, *Food Chemistry*, 107, 675-683p.

**Bernardo-Gil, M., Roque, R., Roserio, L., Duarte, L., Girio, F. and Esteves, P.**, 2011, Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.), *Journal of Supercritical Fluids*, 59, 36-42p.

**Bezerra, A., M., Santelli E., R., Oliveira, P., E., Villar, S., L. and Escaleira, A., L.**, 2008, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76, 965-977p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Biner, B., Gubbuk, B., Karhan, M., Aksu, M. ve Pekmezci, M.,** 2005, Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey , *Food Chemistry*, 100, 1453-1455p.

**Brunner, G.,** 2005, Supercritical fluids: technology and application to food processing, *Journal of Food Engineering*, 67, 21-33p.

**Caldera G., Figueroa, Y., Vargas, M., Santos, D., T. and Marquina-Chidsey G.,** 2012 Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Antioxidant Compounds from Venezuelan Rosemary Leaves. *International Journal of Food Engineering*, 8,1556-375p.

**Camero, B.and M. Merino, C. S.,** 2004. Method of obtaining pinitol from carob extracts", U.S Patent No 6,699,511 B2

**Cemeroğlu, B. S.,** 2013, *Gıda Analizleri (3. Basım)*, Bizim Grup Basımevi, Ankara, 480 s.

**Chafer, A. and Berna, A.,** 2014, Study of kinetics of the d-pinitol extraction from carob pods using supercritical CO<sub>2</sub>., *Journal of Supercritical Fluids* ,94, 212–215p.

**Chafer, A., Fornari, T., Stateva, R. and Berna, A.,** 2006, D-pinitol solubility in supercritical CO<sub>2</sub> : Experimental data and correlation, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51, 612-615p.

**Chul-Shin, Y., Jeon, Y. J. and Kim, J.J.,** 2003, Method of recovering pinitol or chiro inositol in high yield from soy fractions, U. S. Patent No 0186401 A1

**Dean, A. and Voss, D.,** 1999, *Design and Analyses of Experiments*, Springer Verlag New Yok Inc., 764p.

**Do, Q., M., K.,** 2007, Isolation and physiological activities of pinitol in *Lespedeza Cuneata*, 78p.

**Dülger, D. ve Şahan, Y.,** 2011, Diyet lifinin özellikleri ve sağlık üzerindeki etkileri, *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25 (2), 147-157s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Ekşi, A. ve Artık, N.,** 1986, Harnup (keçiboynuzu) meyvesi ve pekmezinin kimyasal bileşimi, A. Ü. Ziraat Fakültesi Yıllığı, 36 (1), 77- 82s.

**Eren, İ.,** 2004, Patateslerin Osmotik Dehidrasyonunun ‘Response Surface ‘ Metodu Kullanılarak Optimize Edilmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 120s.

**Ghafoora, K., Parka, J. and Choib, Y., H.,** 2010 ,Optimization of supercritical fluid extraction of bioactive compounds from grape (*Vitis labrusca* B.) peel by using response surface methodology. *Inn. Food Science & Emerging Technologies*.11, (3), 485–490P.

**Hoşgün, E. ve Z., Bozan, B.,** 2013, Keten tohumu yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon kinetiğinin difüzyon kontrol metodu ile modellenmesi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 14, 39-45s.

[http://www.boyutltd.com.tr/?page\\_id=639](http://www.boyutltd.com.tr/?page_id=639) (Erişim Tarihi: 19 Kasım 2015)

<http://www.turkomp.gov.tr/food/376> (Erişim Tarihi: 19 Kasım 2015)

**Huang, W., Li, Z., Niu, H., Li, D. and Zhang, J.,** 2008, Optimization of operating parameters for supercritical carbon dioxide extraction of lycopene by response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, 89, 298-302p.

**Ichimura, K., Kohata, K., Koketsu, K., Shimamura, M. and Ito, A.,** 1998, ‘Identification of pinitol as a main sugar constituent and changes in it’s content during flower bud development in carnation (*Dianthus caryophyllus* L.), *Journal of Plant Physiology*, 152,363-367p.

**Karababa, E. ve Coşkun, Y.,** 2013, Physical properties of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.): An industrial gum yielding crop, *Industrial Crops and Products*, 42, 440-446p.

**Karababa, E. ve Işıklı, D., N.,** 2005, A traditional concentrated fruit product, *Food Reviews International*, 21 (4), 357-366p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Karhan, M., Gubbuk, H., Turhan, İ., Öziyci, Tavukcuoğlu, R., Akgül, H. Ve Uçgun, K.,** 2010, Türkiye’de yetişen keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.) tiplerinin biyoaktif bir molekül Olan D-pinitol içeriği üzerine çevre koşulları ve bileşim unsurlarının etkisi., Tubitak Projesi , Proje No: 107O650.

**Karkacier, M. ve Artık, N.,** 1995, Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua*) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları', *Gıda*, 20, 131-136s.

**Kim, I., J., Kim, C., J., Kong, J., M., Lee, S., M., Kim, J., J. and Cha, I., J.,** 2005, Effects pinitol isolated from soybeans on glycaemic control and cardiovascular risk factors in Korean patients with type 2 diabetes mellitus ; a randomized controlled study, *European Journal of Clinical Nutrition*, 59, 456-458p.

**Koç, B.,** 2008, Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Yoğurt Tozu Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 205s.

**Koç, M.,** 2009, Pastörize Sıvı Yumurthanın Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Optimum Kurutma Koşullarının Belirlenmesi ve Mikroenkapsülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 229s.

**Lazaridou, A., Biliaderis, C., G. and Lzydorzcyk, M., S.,** 2000, Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: a comparison of samples from different carob tree populations, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 68-75p.

**Lazić, Z., R.,** 2004, Design of Experiments in Chemical Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 620p.

**Liu, G., Xu, X., Hao, Q. and Gao, Y,** 2009, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction optimization of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil using response surface methodology, *Food Science and Technology*, 42 (9), 1491-1495p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

**Montgomery, D., C.**, 2001, Design and Analysis Of Experiments, John Wiley and Sons Inc., 5th ed., 697p.

**Myers, H., R., Montgomery, C., D. and Anderson – Cook, M., C.**, 2009, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Desinged Experiments , John Wiley and Sons Inc. Publication, New Jersey, 677p.

**Myers, R., H. and Montgomery, D., C.**, 1995, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization using Designed Experiments, 2nd ed., John Wiley and Sons, NY, 704P.

**Nestler, J. E., Jakubowicz, J.D., Reamer, P., Gunn, R. D. and Allan, G.**, 1999, Ovulatory and metabolic effects of D-Chiro-Inositol the polycystic ovary syndrome., The New England Journal of Magazine, 340, 1314-1320p.

**Ortmeyer, H., Huang, L., Zhang, L. and Hansen, B.**, 1992, Chiroinositol deficiency and insulin resistance. Acute effects of D-Chiroinositol administration in streptozotocin- diabetic rats, normal rats given a glucose lead, and spontaneously insulin resistant rhesus monkeys., Endocrinology, 132, 646-651p.

**Osborne, W., J.**, 2010, Improving your data transformations; applying the Box-Cox transformation, Practical Assessment Research and Evaluation, 15(12), 1-8p.

**Ostlund, R. E. and Sherman, W. R.**, 1996, Pinitol and derivatives thereof for the treatment of metabolic disorders., U.S Patent No. 5,550,166.

**Owen, R., W., Haubner, R., Hull, W., E., Erben, G., Spiegelhalder, B., and Bartsch, H.**, 2003, Isolation and elucidation of the major individual polyphenols in crob fibre, Food and Chemical Toxicology, 41, 1727-1738p.

**Özdikicierler, O.**, 2010, Çöven Ekstraktı Tozu Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 77s.

**Özkal, S. G. O., Salgın, U. and Yener, M. E.**, 2005, Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil., Journal of Food Engineering, 69, 217-223p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Öztaş, E., Galip, F. ve Murathan, A.,** 2011, Süperkritik akışkan özütlemesiyle böğürtlende (RUBUS FRUCTICOSUS) doğal antioksidan tespiti., Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 26, 801-805s.

**Pazır, F., Dirim, N. ve Özdikicierler, O.,** 2011, Tahin helvası ve lokum üretimlerinde kullanılmak üzere çöven ekstraktı tozu eldesi, Tubitak Projesi, Proje no:1090092

**Pekmezci, M., Gübbük, H., Eti, S., Onus, N., Karaşahin, I., Biner, B. ve Adak, N.,** 2008, Batı Akdeniz ve Ege bölgesinde yabani ve kültür formunda yetişen keçiboynuzu tiplerinin seleksiyonu, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 21 (2), 145-153s.

**Poongothai, G. and Sripathi, S., K.,** 2013, A review on insulinpmitic pinitol from plants, International Journal of Pharma and Bio Sciences, 4 (2), 992-1009p.

**Quanhong, L. and Caili, F.,** 2005, Application of response surface methodology for extraction optimization of germinant pumpkin seeds protein, Food Chemistry, 92, 701-706p.

**Rengarajan, T., Nandakumar, N. and Balasubramanian, M.** 2012. "Protective efficacy of dietary D-Pinitol on hepatic and renal tissues during experimental breast cancer in rats challenged with 7,12-Dimethylbenz (a) anthracene: A biochemical approach", Biomedicine & Aging Pathology, 2, 85-93.

**Reverchon, E.,** 1996, Mathematical modelling of supercritical extraction of sage oil., AIChE, 42, 1765–1771p.

**Reverchon, E., and De Marco, I.,** 2006, 'Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter', Journal of Supercritical Fluids, 2006, 146-166p.

**Sahena, F., Zaidul, I. S. M., Jinap, S., Karim, A. A., Abbas, K. A., Norulaini, N. A. N. and Omar, A. K. M.,** 2009, Application of supercritical CO2 in lipid extraction – A review ,Journal of Food Engineering, 95, 240-253p.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Sihvonen, M., Järvenpää, E. and Huopalahti, R.,** 1999, Advances in supercritical carbon dioxide Technologies, Trends in Food Science and Technology, 10, 217-222p.

**Şimşek, A. ve Artık, N.,** 2002, Değişik meyvelerden üretilen pekmezlerin bileşim unsurları üzerine araştırma, Gıda, 27, 459,467s.

**Turhan, İ.,** 2005, Sürekli Sistemde Keçiboynuzu Ekstraksiyonu Üzerine Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 63s.

**Turhan, İ., Tetik, N. ve Karhan, M.** 2007, Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2, 39-44s.

**Türkiye İstatistik Kurumu,** ‘Bitkisel Üretim İstatistikleri’, <file:///C:/Users/sony/Downloads/-831807949529985283..pdf> (Erişim Tarihi: 1 Haziran 2016)

**Ulusal Gıda Kompozisyonu Veri Tabanı,** ‘Keçiboynuzu’, <http://www.turkomp.gov.tr/food/376> (Erişim Tarihi: 1 Haziran 2016)

**Weaver, M., C.,** 2013, Potassium and health, Advances in Nutrition, 4, 368-377p.

**Yen, C., G., Duh, P., D. and Tsai, L., H.,** 2002, Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid, Food Chemistry, 79, 307-313p.

**Yousif, A. K. and Alghzawi, H. M.,** 2000, Processing and characterization of carob powder, Food Chemistry, 69, 283-287p.

**Zizovic, M. Stamenic, A. Orlovic and D. Skala.,** 2005, Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species – mathematical modelling on the micro-scale and process optimization., Chemical Engineering Science, 60, 6747–6756p.

## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Antalya’da doğmuştur. İlköğretim ve liseyi Antalya’da Antalya Koleji’nde tamamlamıştır. 2009 – 2014 yılları arasında lisans eğitimini Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği dalında tamamlamış ve 2014 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başlamıştır. Meyve Sebze teknolojileri alanında yürüttüğü yüksek lisans çalışmasını 2015 yılında tamamlamıştır.

