

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**ULTRASOUND YÖNTEMİ İLE MEŞE
PALAMUDUNDAN TANEN EKSTRAKSİYONU VE
EKSTRAKTIN TABAKLAYICI ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Çiğdem KILIÇARİSLAN

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasan ÖZGÜNAY

Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 501.11.00

Sunuş Tarihi : 13.09.2011

Bornova-İZMİR

2011

ÇİĞDEM KILIÇARİSLAN tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Ultrasound Yöntemi İle Meşe Palamudundan Tanen Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Tabaklayıcı Özelliklerine Etkisinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 13.09.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Hasan ÖZGÜNAY

Raportör Üye: Doç. Dr. Ahmet ASLAN

Üye: Doç. Dr. Ali Nail YAPICI

İmza



ÖZET**ULTRASOUND YÖNTEMİ İLE MEŞE PALAMUDUNDAN TANEN EKSTRAKSİYONU VE EKSTRAKTIN TABAKLAYICI ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

KILIÇARISLAN, Çiğdem

Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Hasan ÖZGÜNAY

Eylül 2011, 105 sayfa

Bu çalışmada; *Quercus macrolepis* türündeki meşe ağaçlarından elde edilen palamutlardan valesks adı verilen tanenin ultrasonik ekstraksiyonu geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Ultrasonik gücün, sürenin ve sıcaklığın ekstraksiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon denemeleri herhangi bir harici ısıtma ya da soğutma yapılmaksızın 40, 60, 80, 100 W'da gerçekleştirilirken geleneksel ekstraksiyon denemeleri 30, 50, 70 ve 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ve geleneksel ekstraksiyon yöntemlerin her bir parametresi için ekstraksiyon süresi 4, 6 ve 8 saat olarak uygulanmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon denemeleri sırasında, artan ultrasonik güç ile birlikte ekstraksiyon çözeltisinin sıcaklığının da arttığı fark edilmiştir. Sıcaklık, sıvının kaynama noktasına yaklaştığında kavitasyon önemli ölçüde azalmıştır. Geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile en yüksek ekstraksiyon verimi (%53.6), 90°C-8 saat ekstraksiyon koşullarında %70.5 tanen içeriği ile elde edilirken, ultrasonik ekstraksiyon ile en yüksek verim (%62.8), %64.0 tanen içeriği ile 100W-8 saat ekstraksiyon koşullarında elde edilmiştir. İki ekstraksiyon yönteminin en yüksek ekstraksiyon verimleri ve tanen içerikleri göz önüne alındığında, ultrasonik ekstraksiyon ile katı madde veriminde %17.16, tanen içeriğinde %6.61 artış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ultrasonik ekstraksiyon ile ekstraksiyon süresi de kısalmıştır. Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktlar verimliliklerinin yanı sıra, tabaklama etkinlikleri ve deriyi doldurma özellikleri açısından da karşılaştırılmıştır. Böylelikle her iki yöntemin birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları ortaya konmuştur. Ayrıca elde edilen sonuçlar SPSS 15 istatistiksel analiz programında

One-Way ANOVA, Duncan ve t-testleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, ultrasonik ekstraksiyon yonteminin meşe palamudundan tanen (valeks) eldesinde geleneksel ekstraksiyon yontemine alternatif bir yontem olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Ultrasound, ekstraksiyon, meşe palamudu, tanen, valeks

ABSTRACT**TANNIN EXTRACTION FROM ACORNS BY ULTRASOUND
METHOD AND INVESTIGATION OF ITS EFFECTS ON TANNING
PROPERTIES OF EXTRACT**

KILIÇARISLAN, Çiğdem

MSc in Leather Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan ÖZGÜNAY

September 2011, 105 pages

Ultrasound extraction of valonea tannin from the acorn cups of the *Quercus* species has been investigated comparatively with the conventional extraction method. Effects of ultrasonic power, time and temperature on extraction were examined. While ultrasonic extraction experiments were carried out at 40, 60, 80, 100W ultrasonic powers without any external heating or cooling, conventional extraction experiments were carried out at 30, 50, 70 and 90°C. Extraction times was applied to be 4, 6 and 8h for each parameter of ultrasonic and conventional processes. During the ultrasonic extraction trials, it was noticed that the temperature of the extraction liquor gradually increased correspondingly with the ultrasonic power. When the temperature approached to the boiling point of the liquid, cavitations considerably decreased. While the highest extraction yield (53.6%) by conventional method was obtained at 90°C–8h extraction conditions with 70.5% tannin content, the highest yield (62.8%) by ultrasonic extraction was obtained at 100W–8h extraction conditions with 64.0% tannin content. Considering the highest extraction yields and tannin contents of two extraction methods, it was found out that ultrasound extraction result in 17.16% increase in extraction yield and 6.61% in tannin amount. Additionally, the extraction time was also decreased by ultrasonic extraction. The extracts obtained by conventional and ultrasonic extraction methods were examined comperatively in terms of their tanning ability and filling properties as well as their yields. Therefore, the advantages and disadvantages of both methods against each other has been presented. Likewise, the results were evaluated statistically by using One-Way ANOVA, Duncan and t-tests at SPSS 15 statistic programme. The

results showed that ultrasonic extraction method can be used as an alternative to conventional method for extraction of tannin (valonea) from acorn cups.

Keywords: Ultrasound, extraction, acorn, tannin, valonea

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımnda her zaman yanımda olan, değerli fikirleriyle beni yönlendiren, yol gösteren, desteğini her zaman hissettiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan ÖZGÜNAY'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca istatistik analizlerinde yardımcı olan Ege Üniversitesi Fen Fakültesi İstatistik Bölümü'nde görev yapan Arş. Gör. Ağâh KOZAN arkadaşım, Deri Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ATA KARAVANA'ya ve Doç. Dr. Mehmet Mete MUTLU'ya, tez çalışmalarımnda kullandığım meşe palamutlarını temin eden TEZCAN DERİ ortaklarından Erhan Tezcan arkadaşım içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için gerekli ortamı sağlayan Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Altan AFŞAR'a, tez çalışmamı 109M742 No'lu Hızlı Destek Projesi olarak finansal açıdan destekleyerek gerçekleşmesini sağlayan, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu'na ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca anlayışları için Deri Mühendisliği Bölümü'ndeki mesai arkadaşlarıma ve maddi ve manevi her konuda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Bitki Polifenoller (Bitkisel Tanenler).....	5
2.2. Tanenlerin Genel Özellikleri.....	11
2.3. Deri Üretiminde Tanenlerin Önemi	11
2.4. Bitkisel Tanenlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	13
2.4.1. Hidrolize tanenler (progallool tanenler)	13
2.4.2. Kondanse tanenler (proantosiyanidinler).....	16
2.5. Meşe Palamudu Taneni (Valeks)	19
2.6. Ultrasound	20
2.7. Ultrasonik Cihazlar	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.8. Ultrasoundun Mekanizması.....	25
2.9. Kavitasyona Etki Eden Faktörler.....	27
2.10. Ultrasound İle Ekstraksiyon	31
2.11. Ultrasonik Teknolojinin Ticarileştirilmesi	35
3. MATERYAL ve METOT	37
3.1. MATERYAL.....	37
3.2. METOT	37
3.2.1. Meşe palamutlarında rutubet tayini.....	37
3.2.2. Maksimum ekstrakte edilebilir madde (MEM) tayini.....	38
3.2.3. Meşe palamutlarının geleneksel yöntem ile ekstraksiyonu.....	38
3.2.4. Meşe palamutlarının ultrasonik yöntem ile ekstraksiyonu.....	39
3.2.5. Meşe palamudu ekstraktında kantitatif analizler.....	40
3.2.6. Valeks örnekleri ile derilerin tabaklanması.....	43
3.2.7. Tabaklanan derilerde yapılan tayinler	47
3.2.8. İstatiksel analiz.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1. Meşe Palamutlarının Rutubet İçeriğine Ait Bulgular.....	50
4.2. Meşe Palamutlarından Maksimum Ekstrakte Edilebilir Madde (MEM) Miktarına Ait Bulgular	50
4.3. Meşe Palamutlarının Geleneksel Yöntem İle Ekstraksiyonuna Ait Bulgular.....	50
4.4. Meşe Palamutlarının Ultrasonik Yöntemle Ekstraksiyonuna Ait Bulgular.....	57
4.5. Geleneksel ve Ultrasonik Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması	65
4.6. Elde Edilen Ekstraktların Derilere Kazandırdıkları Kalınlık Artışları ve Büzülme Sıcaklıklarına Ait Bulgular	70
4.7. Ekstraksiyon Verimliliği Üzerine Yapılan İlave Denemelere Ait Bulgular.....	72
5. SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	90
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bazı fenolik türler ve yapıları.	7
Şekil 2.2. Pentagalolglukopiranoz (A, gallotanen) ve trigallol-HHDP-glukopiranoz (B, ellagitanen) yapıları.	14
Şekil 2.3. Hidrolize tanen bileşikleri arasındaki biyosentetik ilişki.	15
Şekil 2.4. Quebracho ve mimoza (kondanse) ekstraktlarının kimyasal yapısı.	17
Şekil 2.5. Palamut meşesi ağacı ve meyvelerinin kadeh ve tırnak kısımları (Quercus macrolepis).	20
Şekil 2.6. Ses dalgaları.	21
Şekil 2.7. Piezoelektrik özelliğe sahip kristaller üzerine mekaniksel bir basınç uygulandığında meydana gelen değişim (Piezoelektrik etki).	22
Şekil 2.8. Ultrasonik banyo ve ultrasonik prob cihazları.	24
Şekil 2.9. Ultrasonik prob cihazının şematik görünümü.	25
Şekil 2.10. Kaviteasyon Döngüsü.	26
Şekil 3.1. Geleneksel ekstraksiyonların uygulama şekli.	39
Şekil 3.2. Ultrasonik ekstraksiyonların uygulama şekli.	40
Şekil 3.3. Vakumlu süzme aparatı.	41
Şekil 3.4. Procter çan filtresi.	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.5. Büzülme sıcaklığı test aparatı.....	48
Şekil 4.1. Sağdan sola doğru, 1., 2., ve 3. günün sonunda elde edilen ekstraktlar.	50
Şekil 4.2. Geleneksel sıcak su ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi ve sıcaklığının verim ortalamaları üzerine etkisi.....	51
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktların tanen oranları ortalamaları (%).	54
Şekil 4.4. Ultrasonik ekstraksiyonda ekstraksiyon süresi ve sıcaklığın ortalama verim üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.5. Farklı ultrasonik güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktların tanen oranları ortalamaları.	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı bitkisel tanenlerin bitkilerde buldukları yerler (Özgünay, 2005).....	10
Çizelge 2.2. Bazı hidrolize ve kondanse tanenler.	19
Çizelge 2.3. Ultrasonik teknolojinin kullanım alanları, mekanizmaları ve faydaları (Patist and Bates, 2008).	30
Çizelge 3.1. Tabaklama işleminde uygulanan reçete.	46
Çizelge 4.1. Geleneksel sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon verimleri (%) ortalamaları.....	51
Çizelge 4.2. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın verim üzerine etkisi.	52
Çizelge 4.3. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin verim üzerine etkisi.	53
Çizelge 4.4. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın tanen oranları (%) üzerine etkisi.	55
Çizelge 4.5. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin tanen oranları (%) üzerine etkisi.	56
Çizelge 4.6. Sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyonlarda ultrasonik güç ve süreye bağlı olarak meydana gelen sıcaklık değişimleri.	57
Çizelge 4.7. Ultrasonik ekstraksiyon ile elde edilen ortalama ekstraksiyon verimleri (%).	58
Çizelge 4.8. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün verim üzerine etkisi.	60

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.9. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin verim üzerine etkisi.....	61
Çizelge 4.10. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün tanen oranları (%) üzerine etkisi.....	63
Çizelge 4.11. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin tanen oranları (%) üzerine etkisi.....	64
Çizelge 4.12. Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinin ortalama ekstraksiyon verimleri (%), tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) bakımından karşılaştırılması.....	65
Çizelge 4.13. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın tanen miktarı (g) üzerine etkisi.....	66
Çizelge 4.14. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin tanen miktarı (g) üzerine etkisi.....	67
Çizelge 4.15. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün tanen miktarı (g) üzerine etkisi.....	68
Çizelge 4.16. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin tanen miktarı (g) üzerine etkisi.....	69
Çizelge 4.17. Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle elde edilen ekstraktların, tabaklama işlemi ile derilere kazandırdıkları kalınlık artışı ve büzülme sıcaklıkları.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Çizelge****Sayfa**

Çizelge 4.18. Farklı partikül boyutlarında palamutlar kullanılarak 80 ve 100W'lık ultrasonik güçlerde gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen verimler (%).72

Çizelge 4.19. Mekanik etki kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen verimler (%).73

Çizelge 4.20. 90 °C'de mekanik etki kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon ile 100W'da gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması.74

1. GİRİŞ

Tanenler, bitkiler âleminde ikincil metabolitler şeklinde yaygın olarak bulunan polifenollerin heterojen bir grubudur (Mané et al., 2007). Bunlar, bitkiler âleminin belli üyelerinde, özellikle yüksek bitkilerde ve çift çenekli bitkilerin belli familyalarında meydana gelirler. En dikkate değer tanence zengin bitki familyaları Leguminosae (eg. *Acacia* sp.), Anacardiaceae (eg. sumach, quebracho), Combretaceae (eg. myrobalan), Rhizophoraceae (eg. mangrove), Myrtaceae (eg. eucalyptus) ve Polygonaceae (eg. canaigre) dir. Hemen hemen tüm bitkilerde az ya da çok tanen bulunmasına rağmen, sadece birkaç tür ticari açıdan önem taşıyacak kadar yeterli miktarda tanen içeriğine sahiptir. Tanence zengin bitkiler ılıman bölgelerde de yetişmelerine karşın, mimoza, mangrove, quebracho ve myrobalan gibi ticari açıdan en önemli tanen materyallerinin çoğu, tropikal ya da subtropikal iklimlerde yetişen bitkilerden elde edilmektedir. (Haslam, 1989). Fenolik bileşikler genellikle hem yenilebilir hem de yenilemez bitkilerde bulunurlar, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite gibi çok yönlü biyolojik etkilere sahip oldukları bildirilmiştir (Dapkevicius et al., 1998; Proestos and Komaitis, 2003; Proestos et al., 2005).

Tanenler bitkilerin kök, kabuk, odun, meyve, meyve kabukları, yaprak, bitki urları gibi kısımlarından ekstrakte edilmektedir (Mané et al., 2007). Ekstraksiyon; uygun bir çözücü içerisinde karışım halindeki bileşenlerden bir veya daha fazlasını seçici olarak çözme işlemidir. Bu çözünmüş bileşiklerin bulunduğu çözelti genellikle ekstrakt olarak adlandırılır (Manion, 1997). Geleneksel olarak tanenler, tanence zengin bitki materyallerinden büyük, kapalı ya da açık kaplarda bitki materyalinin sıcak suya maruz bırakılması ile ekstrakte edilmektedir.

Bitki materyallerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu; kimyasal yapılarından, uygulanan ekstraksiyon yönteminden, bitki materyalinin partikül boyutundan, depolama süresinden ve ekstraksiyon koşullarından etkilenmektedir (Nacz et al., 2004). Bitki materyallerinden tanen ekstraksiyonunda asıl amaç; suda çözülebilen maddelerin maksimum ekstraksiyonu ve nihai ekstrakttan bunların en az kayıpla geri kazanılmasıdır. Ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılan suyun kalitesi ve miktarı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı ekstraksiyon

verimi, elde edilecek tanenin kalitesi ve miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle ekstraksiyon şartlarının, tanenin kimyasal yapısı ve özellikleri dikkate alınarak verimlilik ve kalite bakımından optimize edilmesi gerekmektedir.

Bitki materyallerinde mevcut aktif maddelerin daha etkili ve verimli ekstraksiyonu için uygun ekstraksiyon tekniklerinin geliştirilmesi yönünde artan bir talep vardır (Sivakumar et al., 2009). Bununla birlikte, fenolik bileşikler ışık, ısı ve oksijene karşı çok duyarlı olduklarından, bu bileşiklerin stabilitesinin sağlanabildiği ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesine de ihtiyaç duyulmuştur (Ma et al., 2009). Bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonunda; ekstraksiyon süresini kısaltmak, çözücü tüketimini azaltmak, ekstraksiyon verimini artırmak ve ekstrakt kalitesini geliştirmek için ultrasound-destekli ekstraksiyon, mikrodalga-destekli ekstraksiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyonu ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir (Wang et al., 2006). Bu teknikler ekstraksiyon koşullarının daha iyi kontrol edilmesini ve ekstraksiyon işleminin daha kısa sürede gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, ultrasound destekli ekstraksiyon farklı matrislerden analitlerin diğer yöntemlere göre daha kısa sürede ekstraksiyonu için etkili bir yoldur (Herrera and Luque de Castro, 2005). Ultrasonik ekstraksiyon klasik ekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında; yüksek verimi, düşük enerji ve su tüketimi (geri akış ya da soğutma gerektirmez) nedeniyle iyi bir alternatif ekstraksiyon yöntemi olmuştur. Bunların yanı sıra, ultrasound-destekli ekstraksiyon bitki materyallerinden özellikle düşük molekül ağırlıklı maddelerin ekstraksiyonu için iyi bir yöntemdir (Hromádková et al., 2002).

Bu özellikleri nedeniyle son zamanlarda ultrasonik ekstraksiyon bitki materyallerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için alternatif bir yöntem olarak test edilmiştir (Sivakumar et al., 2007, 2009; Rodrigues et al., 2007; Markom et al., 2007; Herrera et al., 2004).

Ultrasound, insan kulağının duyabileceği 16 kHz'den daha yüksek frekanstaki ses dalgaları olarak adlandırılmaktadır (Morera et al., 2008; Mason,

1990; Lee and Kim, 2001). Ultrasound 3 frekans aralığına ayrılabilir. Bunlar;

- Yüksek güçlü ultrasound (16-100 kHz),
- Yüksek frekanslı ultrasound (100 kHz-1 MHz) ve
- Tanılayıcı ultrasound (1-10 MHz) (Patist and Batest, 2008) dır.

Bitkilerin hücre duvarlarında biyolojik olarak aktif birçok bileşik olduğu bilinmektedir. Bu bileşikleri ekstrakte etmek için ultrasound ekstraksiyonu ile hücre duvarları yarılabılır (Hu et al., 2008). Bitki hücreleri, membranlar ve hücre duvarları ile çevrili durumdadır. Canlı bir hücrede duvar, difüzyonun gerçekleşmesine imkân veren yapışık bir doku içinde, çapraz bağlı çeşitli polisakkaritler, fenolik bileşikler ve proteinler ile birbirine yapışık olan selüloz mikrofibrillerden oluşan bir ağ örgüsüdür (Bacic et al., 1988; Andrei et al., 1978).

Ultrasound ile ekstraksiyonda meydana gelen gelişme genellikle şu şekilde açıklanmaktadır; ultrasonik dalgalar bitkisel materyal üzerine etki ederek bitkilerin hücre duvarlarını kırarlar ve ekstraksiyon ortamına hücre içeriklerini serbest bırakırlar (Mason and Zhao, 1994; Schneider et al., 1985). Bir sıvı ultrasound ile muamele edildiğinde; mikro kabarcıklar oluşur, bunlar büyür ve son derece hızlı bir şekilde titreşirler, akustik basınç yeterince yüksek olduğunda ise patlarlar/çökerler. Katı yüzeyin yakınında meydana gelen bu patlama/çökmeler, mikro püskürmeleri ve şok dalgalarını meydana getirir. Ayrıca sıvı fazın içinde bulunan partiküllerin etrafında gerçekleşen yüksek mikro akış; ısı ve kütle transferinin hatta katı maddenin porları içindeki bileşiklerin difüzyonunun artmasına neden olur (Contamine et al., 1994; Suslick and Cassadonte, 1987). Bu olgu kavitasyon olarak bilinmektedir. Düşük frekanslı ultrasound (güç ultrasoundu) kavitasyon alanında yüksek sıcaklıklara ve basınçlara neden olan büyük kavitasyon kabarcıkları üretmektedir. Frekans arttıkça kavitasyon alanı daha az şiddetli olmaktadır. MHz alanında ise kavitasyon gözlenmez, temel mekanizma akustik akıştır. Tıbbi görüntüleme işlemleri MHz alanındaki frekanslarda gerçekleştirilirken, birçok endüstriyel uygulama 16-100 kHz

arasındaki frekanslarda gerçekleştirilmektedir, çünkü kavitasyon bu frekans aralıklarında üretilebilmektedir (Lorimer and Mason, 1987).

Çeşitli bitkilerde ekstraksiyon verimindeki farklılıklar; bitkilerin yapı, reolojik ya da kompozisyonundaki farklılıkları nedeniyle ultrasoundun şok dalgalarına ve kavitasyon kabarcıklarının bitki yüzeyi ile temas etmesi ile oluşan mikro püskürmelere karşı farklı derecede duyarlılık göstermelerinden kaynaklanabilmektedir (Haizhou et al, 2004).

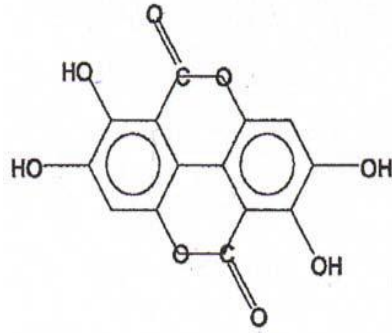
Deri sanayinde tabaklayıcı özellikleri iyi olan ve üretim hacmi için yeterli hammadde kaynağına sahip olan belli başlı bitki ekstraktları (tanenler) kullanılmaktadır. Bunlardan Quebracho, Mimoza, Tara, Kestane, Valeks ve Myrobalan en çok kullanılanlarıdır. Ancak bunlar içerisinde sadece valeks ülkemizde üretilmektedir. Batı Anadolu'da doğal olarak yetişen palamut meşesi (*Quercus macrolepis*) türlerinin meyvelerinin kadeh ve tırnaklarında yüksek oranda tabaklayıcı madde (tanen) bulunmaktadır. Meşe palamudundan elde edilen, ülkemiz ve dünya deri sanayi için hem teknik hem de ekonomik açıdan büyük önem taşıyan bu tanen uluslararası ticarete valonea, ülkemizde ise valeks olarak adlandırılmaktadır.

Yapmış olduğumuz çalışmada; son yıllarda özellikle gıda, kimya, eczacılık gibi alanlarda çeşitli bitkisel materyallerden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılan ultrasound teknolojisinin meşe palamudundan tanen üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Ülkemiz ve dünya deri sanayi için ticari öneme sahip olan bu tanenin, ultrasound yöntemiyle ekstraksiyon veriminde bir artış sağlanıp sağlanamayacağının belirlenmesini amaçladığımız çalışmamız kapsamında, ultrasound ve geleneksel yöntemle valeksin ekstraksiyon verimlilikleri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Ayrıca çalışma sırasında geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktların verimliliklerinin yanı sıra tanen özellikleri, tabaklama etkinlikleri ve deriyi doldurma özellikleri bakımından da karşılaştırmaları yapılarak her iki yöntemin birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları ortaya konmaya çalışılmıştır.

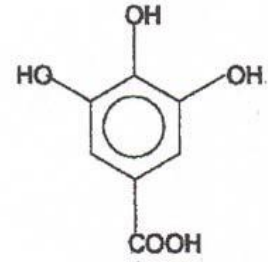
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bitki Polifenoller (Bitkisel Tanenler)

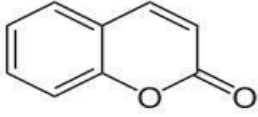
Fenolik bileşikler, bir veya birden fazla hidroksil grupları ile yine bir veya daha fazla aromatik zincirlere sahip bileşiklerdir. Bunlar; fenolik asitler gibi basit moleküllerden, tanenler gibi yüksek derecede polimerize olmuş maddelere kadar bilinen 8000'den fazla fenolik yapı ile bitkiler âleminde geniş bir şekilde dağılmış olmakla birlikte, bitkilerde ikincil metabolitler olarak en çok bulunan bileşiklerdir (Dai and Mumper, 2010). Bitkilerin her yerinde bulunabilen bu bileşikler (Harborne, 1982, 1984), fenilalanin ve tirozinden türemiş fitokimyasalların çok çeşitli bir grubudur (Shahidi, 2000; Shahidi and Nackz, 2004). Bitki fenoller; basit fenoller, fenolik asitler (hem benzoik hem de sinamik asit türevleri), kumarinler, flavonoidler, hidrolize ve kondanse tanenler ile lignan ve ligninleri içermektedir (Shahidi and Nackz, 2004). Şekil 1'de bazı fenolik türlerin yapıları gösterilmiştir.



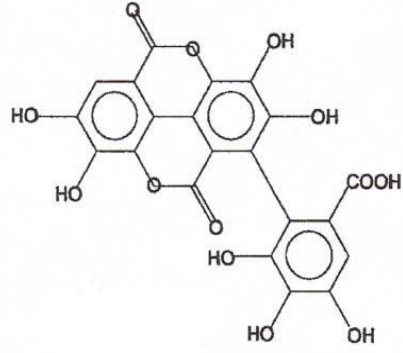
Ellagic asit



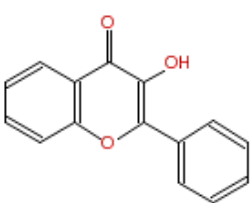
Gallik asit



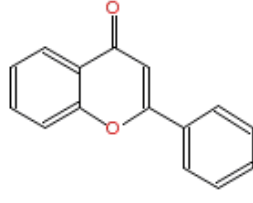
Kumarin



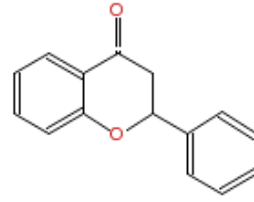
Flavogallonik asit



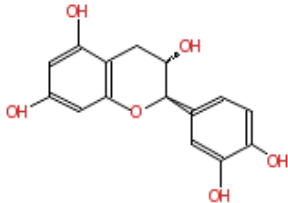
Flavonol



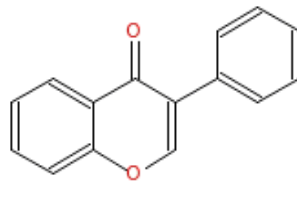
Flavone



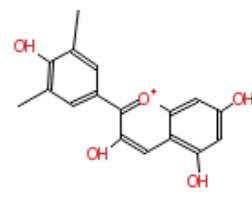
Flavanone



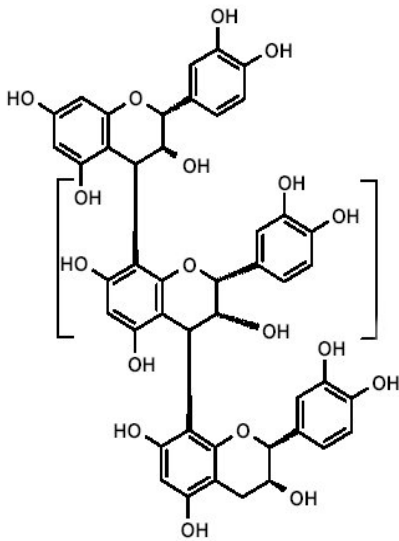
Flavanol (Catechins)



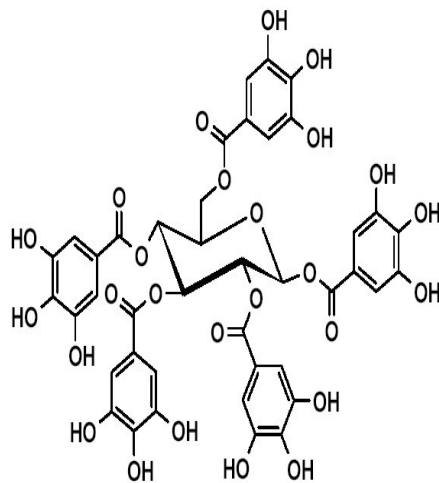
Isoflavone



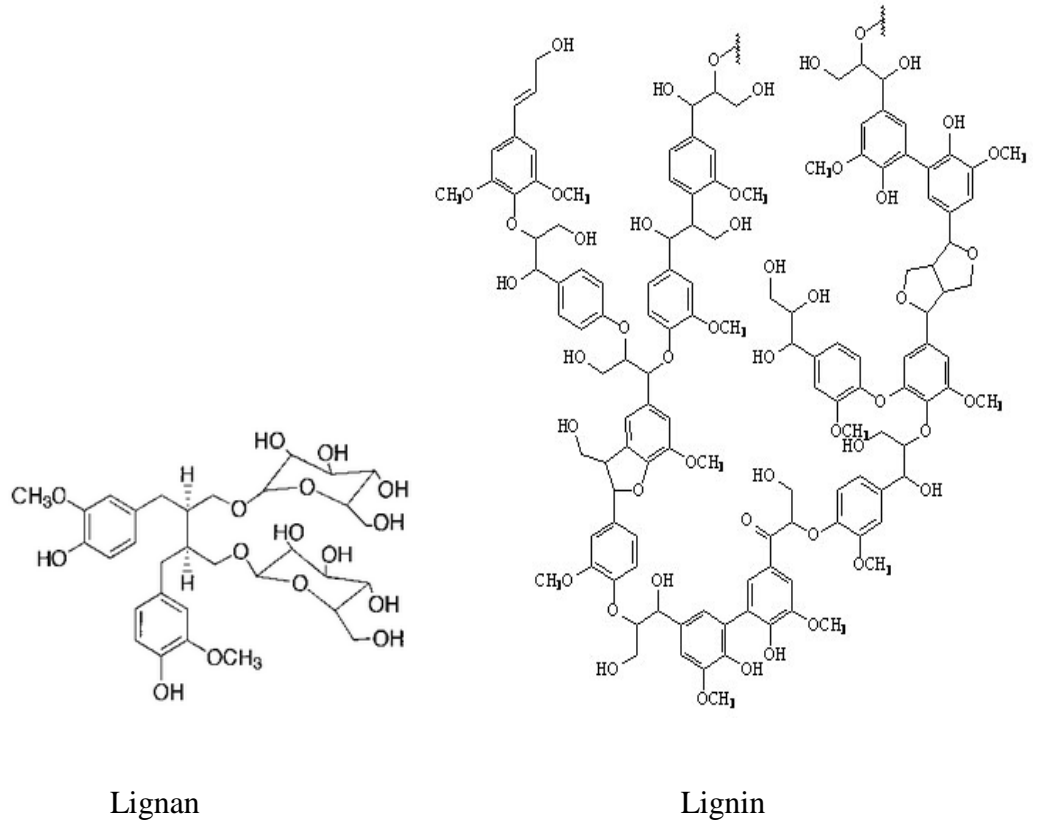
Anthocyanidine



Kondanse tanen yapısına örnek



Hidrolize tanen yapısına örnek



Şekil 2.1. Bazı fenolik türler ve yapıları.

Bitki polifenolleri; genellikle bitkilerin renklerine katkıda buldukları gibi, ultraviyole radyasyona veya patojenler, parazitler ve yırtıcı hayvanların saldırılarına karşı savunma görevini de üstlenirler (Dai and Mumper, 2010). Nitekim; Hervaş et al. (2003), tanenleri; bitkilerin otçul hayvanlara karşı savunma mekanizması olarak geliştirdikleri polifenolik bileşiklerin kompleks bir grubu olarak nitelendirmişlerdir. Gutteridge and Shelton (1998) ise, tanenlerin varlığının bitkilerin büyüme döneminde sıklıkla kahverengimsi, kırmızımsı renklerle kendini belli ettiğini belirtmişlerdir.

Fenolik bileşikler bitkilerin doku, hücre ve hücre içi kısımlarında düzenli bir şekilde dağılmazlar. Çözünebilen fenolik bileşikler bitkilerin hücre boşlukları içerisinde bölümlere ayrılırken, çözünmeyen fenolik bileşikler hücre duvarlarının bileşenleri durumundadır (Beckman, 2000; Bengoechea et al., 1997; Ibrahim and Barron 1989; Towers, 1964; Wink, 1997). Bitkiler, dış katmanlarında iç

kısımlarına göre daha fazla fenolik bileşikler içermektedir (Bengoechea et al., 1997; Pérez-Llzarbe et al., 1991; Fernández de Simón et al., 1992). Lignin (monolignol birimlerinin polimerleri) ve hidrokisisinnamik asitler gibi hücre duvarı fenolleri, çeşitli hücre bileşenlerine bağlıdır (Nackz and Shahidi, 2004; Baucher et al., 1998). Bu bileşikler hücre duvarının mekanik dayanımına katkıda bulunmakta, bitkilerin büyümelerinde ve morfogenezlerinde düzenleyici rol oynamakta ve hücre içinde ise basınca ve patojenlere karşı durmaktadırlar (Wallace and Fry, 1994; Baucher et al., 1998; Kamisaka et al., 1990; Lewis and Yamamoto, 1990; Scalbert, 1993). Başlıca fenolik asitler olan ferrulik ve p-kumarik asitler; pektinler ve arabinoksilanlara esterlenmiş olabilirler ya da dehidroferulatlar ve truksilik asit gibi dimerler formunda hücre duvarı polisakaritlerine çapraz bağlıdırlar (Brett et al., 1999; Bunzel et al., 2000; Fry, 1983; Eraso and Hartley, 1990; Ishii, 1997; Renger and Steinhart, 2000; Waldron et al., 1997; Wende et al., 1999). Bu çapraz bağlanmalar hücrelerin birbirine yapışmasında önemli rol oynarlar (Ng et al., 1998), lignin oluşumu için uygun bir zemin sunarlar (Bruce and West, 1989; Grabber et al., 2000; Ralph et al., 1995) ve bitki dokusunun termal stabilitesine katkıda bulunurlar (Waldron et al., 1997).

Ham deriyi tabaklama özelliği yüzyıllardır bilinen ve adını “tanning=tabaklama” kelimesinden alan tanenler, sergilediği çarpıcı özellikler nedeniyle gıda, ilaç ve tıp alanlarında pek çok araştırmaya konu olmuştur (Ergezer ve Çam, 2008).

Brenna et al. (1998), fenolik bileşiklerin şaraba karakteristik renk ve tat verdiklerinden şarap endüstrisinde önemli olduğunu, insan sağlığına faydaları nedeniyle de farmasötik endüstride kullanıldığını belirtmişlerdir. Negro et al. (2003) ise polifenollerin sahip oldukları anti-ülser, anti-mutajenik, anti-iltihap aktivitesi ve anti-kanserojen özellikleri ile düşük yoğunluktaki lipoproteinlerin okdidasyonu engelleyerek kardiyovasküler hastalık riskini azalttıklarına değinmişlerdir.

Tanenler için yapılan pek çok tanımlama mevcuttur. Örneğin;

Freudenberg (1920), genel olarak “tanen” teriminin suda çözünlüğü sınırlı, doygun çözeltiler oluşturma eğilimi gösteren polifenolik maddeler karışımı anlamına geldiğini belirtmiştir.

Horvath (1981) tarafından yapılan tanıma göre tanenler;

“Belirli çevresel şartlar altında, protein ve diğer makromoleküller ile etkin bir şekilde kuvvetli kompleksler oluşturmak için yeteri kadar hidroksil ve diğer uygun grupları (örneğin karboksiller) içeren, yeterince büyük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerdir”.

White (1958) tanenleri;

“Bozunabilir özellikte olan ham derileri bozunmaz duruma dönüştüren materyallerdir” şeklinde tanımlamıştır.

Bate-Smith and Swain (1962), tarafından yapılan tanen tanımı ise daha basit ve kabul edilebilir bulunmuştur. Bu tanıma göre;

“Tanenler, suda çözünen ve moleküler ağırlıkları 500 ile 3000 arasında olan alkolidleri, jelatini ve diğer proteinleri çöktürerek fenollere uygun tipik reaksiyonlar veren fenolik bileşiklerdir”.

Tanenler; kestane, meşe, meşe palamudu, sumak gibi yüksek yapılı bitkilerde yoğun şekilde bulunan, kimyasal yapıları oldukça değişkenlik gösteren ve molekül ağırlıkları 20000 Daltona kadar ulaşabilen, suda çözülebilen polifenolik karakterli bileşiklerdir. Bitkinin kabuk, kök, yaprak, meyve ve tohum kısımlarında bulunabilen tanenler; açık sarıdan beyaza, parlaktan mata kadar değişen görsel özellikler sergileyen, gevşek yapılı, buruk tatta bileşiklerdir (Chung et al., 1998a; 1998b; Khanbabaee and Ree, 2001).

Çizelge 2.1. Bazı bitkisel tanenlerin bitkilerde buldukları yerler (Özgünay, 2005).

Kabuk	Odun	Meyve ve Tohum	Yaprak	Kök	Bitki Mazıları
Mimoza (Acacia sp.)	Quebracho (Schinopsis sp.)	Myrobalan (Terminalia chebula)	Sumak (Rhus sp.)	Docks (Rhumex sp.)	Meşe (Quercus sp.)
Mangrove (Rhizophora sp.)	Kestane (Cestanea sp.)	Valeks (Quercus macrolepis)	Gambir (Uncaria gambir)	Canaigre (Rhumex hymenosepalus)	Çin (Rhus semialata)
Meşe (Quercus sp.)	Meşe (Quercus sp.)	Divi-divi (Ceasalpinia coriaria)	Badan (Bergenia crassifolia)	Siberian saxifrage (Saxifragia crassifolia)	Tamarisk (Tamarix articulata)
Spruce (Picea sp.)	Cutch (Acacia catechu)	Algarobilla (Ceasalpinia brevifolia)		Garouille (Quercus coccifera)	Pistacia (Pistacia sp.)
Hemlock (Tsuga sp.)	Wandoo (Eucaliptus wandoo)	Tara (Ceasalpinia spinosa)		Sea lavender	Aleppo (Quercus infectoria)
Okalıptus (Eucaliptus sp.)	Urunday	Teri tohumları			
Avaram (Cassia auriculata)	Tizera	Sant tohumları			
Babul (Acacia arabica)					
Birch (Betula sp.)					
Willow (Salix caprea)					
Çam (Pinus sp.)					
Larch (Larix sp.)					
Alder (Alnus sp.)					

2.2. Tanenlerin Genel Özellikleri

Çok az bir kısmı amfoter yapıda olan tanenler, yüksek moleküler yapılarına uygun olarak tamamen kolloidal karakterde olup az veya çok çözünür özelliklere sahiptirler. Oksidatif, redüktif ve enzimatik etkilerle kolayca değişirler. Higroskopiktirler, ısıtıldıklarında erimez kömürleşirler, buruşturucu, büzleştirici, adstrigenz ve kekre tadındadırlar (Sarı, 2000). Astrigen tadı; ağızda mevcut olan tükürük proteinleri ve glikoproteinler ile reaksiyonu nedeniyledir.

Tanenler su ve alkolde kolaylıkla çözünürken, saf susuz eterde hemen hemen çözünmezler. Aseton ve gliserinde çözünürler fakat karbon sülfür, kloroform ve benzende çözünmezler.

Tanenler; karbonhidratlar, proteinler, polisakkaritler, bakteriyel hücre membranları, protein ve karbonhidrat sindirimine katılan enzimler gibi çeşitli molekül tipleri ile kompleks oluşturma yeteneklerinden dolayı önemli bir besleyici etkiye sahiptirler. Hem nişasta hem de selüloz tanen ile kompleksleşir. Tanen-protein etkileşimleri çoğunlukla hidrofobik ve hidrojen bağlanmalara dayanır, iyonik ve kovalent bağlar daha az meydana gelir. Tanenler alkaloidler, jelatin ve albümin ile çökerler. Tanenin sulu çözeltileri demir tuzları ile mavi-siyah renk verir ve çöker. Isıtıldığında renk koyulaşır ve progallol, karbondioksit ve eser miktarda metagallik asit bileşenlerine ayrılır. Gallotanen mineral asit ya da alkali ile hidrolizlenir aynı zamanda tannaz ile de enzimatik olarak hidrolizlenir (Ramakrishnan et al., 2006).

2.3. Deri Üretiminde Tanenlerin Önemi

Günümüzde bazik krom sülfat tuzları deri sanayinde en yaygın kullanılan tabaklama maddesidir. Ancak kromun toprak, su ve canlılar üzerindeki zararlı etkilerinden dolayı deri sanayi son zamanlarda, özellikle bitkisel tanenler gibi doğal ürünlere dayalı tabaklama materyalleri ile metal-free tabaklama sistemlerine yönelmektedir.

Deri üretimi M.Ö. 1500'den beri var olan bir sanattır. Tabaklama işlemi, tabaklama çözeltileri kullanılarak büyük ve küçükbaş ham derilerden su, bakteri, ısı ve aşınmaya maruz kaldığında, daha iyi stabilite veren derilerin üretimi için yapılmaktadır (Ramakrishnan et al., 2006). Bu işlem 19. yy.'ın ortalarına kadar ham bitki materyalleri doğrudan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deri endüstrisinde tabaklama (tanen) ekstraktları ilk olarak 1860–1870'lerde kullanılmaya başlanmıştır. Nitekim, dünyada üretilen bitkisel tanen ekstraktlarının yaklaşık %90'ı deri endüstrisinde kullanılmaktadır (Sivakumar et al, 2006).

Tabaklama işlemi süresince; ham derideki kollegen zincirleri tanen ile çapraz bağlanmaktadır. Bu çeşitli tanen-protein polimer kombinasyonları ile meydana gelmektedir (Ramakrishnan et al., 2006). Tanence zengin çeşitli bitkilerin ekstraktları, özellikle ağaçların odun ve kabukları bu amaçla kullanılmaktadır ve 500-3000 g/mol molekül kütlelerine sahip olanların daha etkili oldukları görülmüştür. Genellikle ticari tabaklama maddeleri kompleks ve polimerik yapıdaki birkaç bileşiğin karışımıdır (Covington, 1997; Slabbert, 1999).

Bitkisel tabaklama işlemi çok esnek bir işlemdir ve çok farklı karakterlerde deriler üretilebilmektedir. Küçükbaş ham derilerden baskı yapılabilir sert deri giyim eşyaları veya yumuşak esnek deriler yapmak mümkündür. Ağır derilerden ise kösele gibi yüksek aşınma dayanımına sahip deriler üretilebilmektedir.

Deri sanayinde bitkisel tanenler;

- 75-85 °C termal stabilite sağlamaları
- Baskı tutma ve şekil alma yeteneklerinin iyi olması
- Hava ve su buharı geçirgenliklerinin iyi olması nedeniyle giyim hijyeni sağlamaları
- Doğal bir tutum ve his vermeleri
- Deriyi doldurma yeteneklerinin iyi olması

- Aşınma dayanımlarının iyi olması
- Biyolojik parçalanabilirliğinin Cr'a göre daha iyi olması nedeniyle tercih edilmektedirler (Jones, 2000).

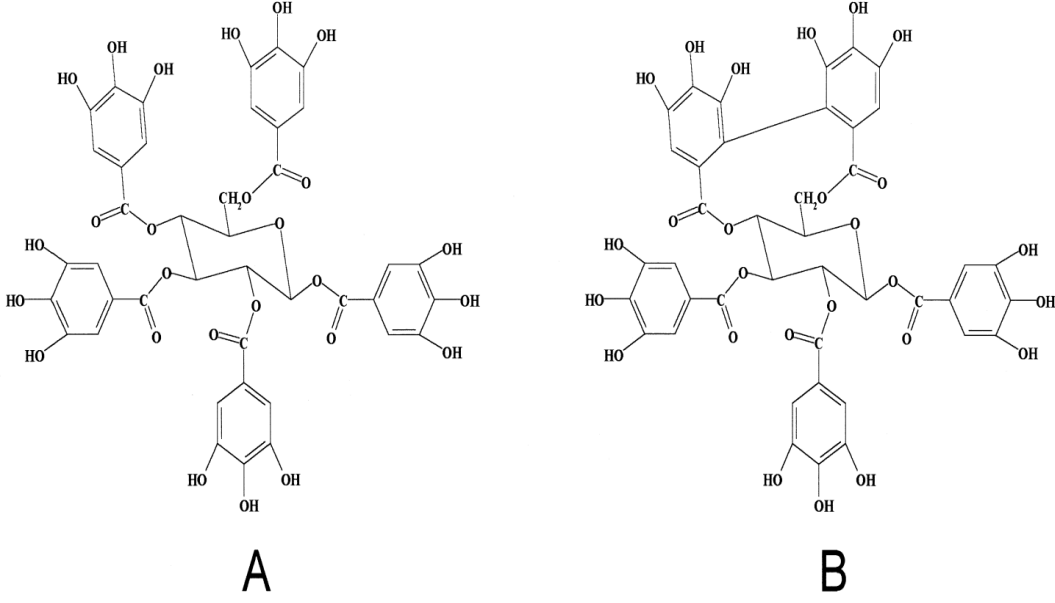
2.4. Bitkisel Tanenlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Bitkisel tanenler kimyasal yapılarına göre hidrolize (gallotanenler, ellagitanenler) ve kondanse tanenler olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadır.

Bazı bitkiler gallo-, ellagi- ve kondanse tanenleri içeren kompleks karışımları üretirken bazı türler ya gallotanenleri ya da ellagitanenleri üretmektedir. Örneğin; acacia, alder ve fagaceace'in hem hidrolize hem de kondanse tanenlere sahip olduğu bilinmektedir (Bate-Smith, 1977; Mueller-Harvey et al., 1987; Ishimaru et al., 1987).

2.4.1. Hidrolize tanenler (progallol tanenler)

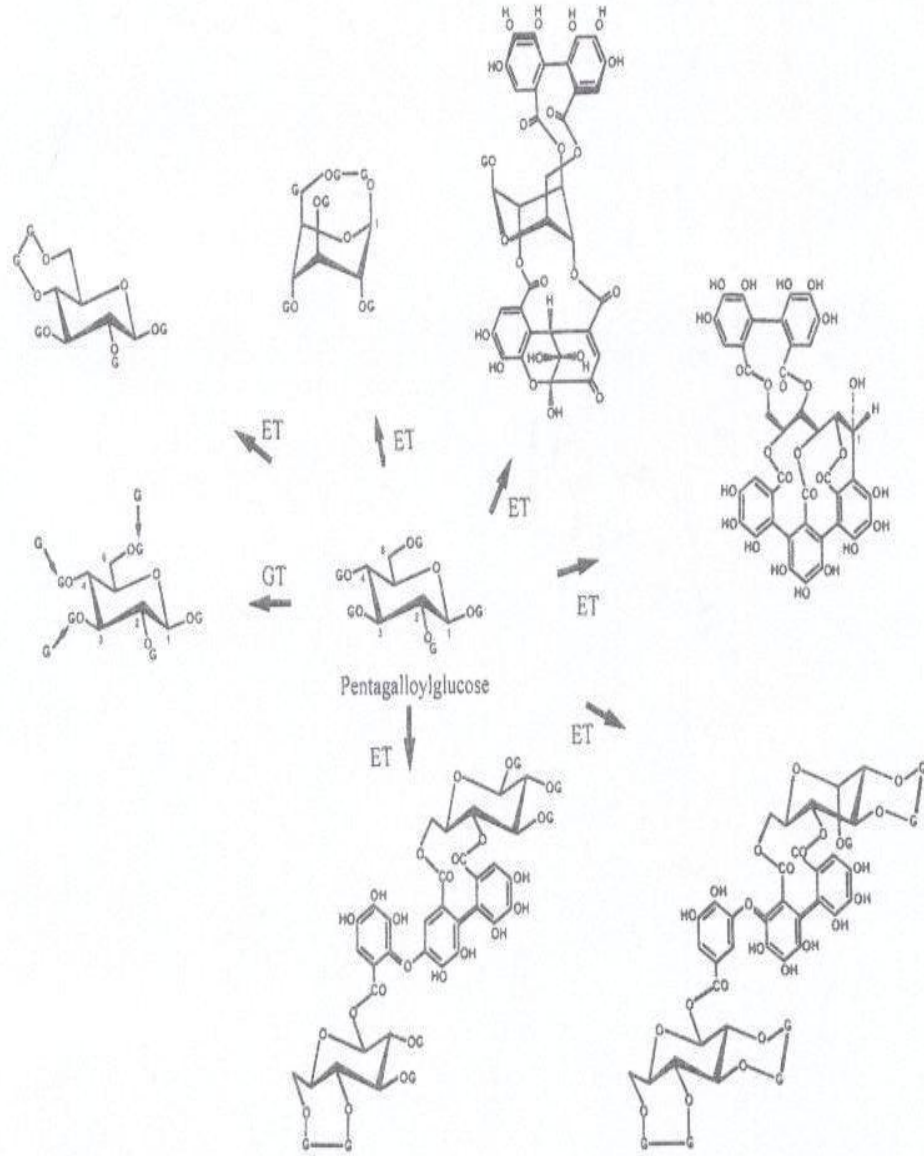
Hidrolize tanenler, bitkiler âleminde geniş bir dağılıma sahip olan polifenollerin büyük bir kısmını teşkil etmektedir. Bunlar ya gallik asit (gallotanenler) ya da heksahidroksidifenik asit (ellagitanenler) ile bir poliölün (çoğunlukla β -D-glukoz) esterleridir. Bu ester formları 2500'ün üzerinde molekül ağırlığı olan bileşikler için β -D-glukogallin gibi basit bileşiklerden çeşitlenmektedir (Haslam, 1992). Glikoz çekirdeği 5 ya da daha az gallol grubu ile esterleşir, meydana gelen bileşik gallotanen öncüsü olarak tanımlanır. İlk gerçek gallotanen; pentagallolglukopiranoz (Şekil 2.2, A) çekirdeğine, gallol biriminin meta-depsid olarak adlandırılan bağ ile bağlanmasıyla oluşan heksagallolglukopiranozdur. Ellagitanenler; trigallol-HHDP-glukopiranozda olduğu gibi; heksahidroksidifenol (HHDP) birimlerini oluşturmak için, pentagallolglukopiranozun 2 komşu gallol grupları arasında oksidatif C-C eşleşmesi ile oluşmaktadır (Gross, 1992).



Şekil 2.2. Pentagalloylglukopiranoz (A, gallotanen) ve trigallol-HHDP-glukopiranoz (B, ellagitanen) yapıları.

Şekil 2.3 farklı hidrolize tanen bileşikleri arasındaki biyosentetik ilişkiyi göstermektedir. Merkezi bileşik, birçok kompleks tanen yapıları için başlama noktası olan pentagalloylglukozdur.

Basit gallotanenler doğada nispeten nadir bulunur, fakat ticari olarak mevcut olan tannik asitlerin ana bileşenleri olma eğilimindedir. Ellagitanenler gibi daha kompleks tanenler de gallik asit birimleri arasında oksidatif reaksiyonlar ile pentagalloylglukozdan biyosentetik olarak türetilir (Mueller-Harvey, 2001).



Şekil 2.3. Hidrolize tanen bileşikleri arasındaki biyosentetik ilişki.

Bu grupta yer alan bitkisel tanenler asit ve enzim etkisiyle küçük moleküllere parçalanırlar. Valeks, sumak, kestane gibi tanenler bu gruba dahildirler. Hidrolize tanenler yüksek oranda organik asit, tuz ve şeker içermektedirler. Derilere kazandırdıkları renk sarıdan koyu kahverengiye kadar değişmektedir. Erimez yapıda fazla madde içermemelerine rağmen derilerin üzerinde “Bloom” denilen çiçek görümlü çökelti oluştururlar. Küf mantarlarının fermente etkisiyle yapılarında bozulma meydana gelmektedir. Meydana gelen bu bozulmuş yapıların ise tabaklayıcı etkisi yoktur. Hidrolize tanenlerin pH’ı 3.5’den düşüktür, bu nedenle asidik bitkisel tabaklama maddeleri

olarak adlandırılmaktadır. Kollegene ‘‘H’’ bağı ile bağlanırlar. ‘‘H’’ bağı üre, kalsiyum klorit veya organik solventlerle bozular. Derilerin büzülme sıcaklıklarını 75-80°C’e kadar çıkartırlar. Işık dayanımları yüksek olduğu için ışıktaki bekletildikleri zaman kararma yapmazlar (Soluk, 2010).

2.1.3.1. Gallotanenler

Fenolik gruplar bazen gallik asidin (her monomer gallol olarak adlandırılır) dimer ya da daha büyük oligomerleri tarafından oluşturulan çekirdek ile esterleşirler. Her bir hidrolize tanen molekülü genellikle bir D-glukoz çekirdeği ve 6-9 gallol gruplarından oluşmaktadır. Doğada, glukozun mono ve di-gallol esterleri (moleküler ağırlığı 900 kadar) boldur. Bunlar tanenler olarak dikkate alınmaz. Tanen olarak sınıflandırılması için, yeterli derecede sağlam bağlanma kapasitesi göstermesi için en az glukozun 3 OH grubu esterleşmelidir. (Ramakrishnan et al., 2006).

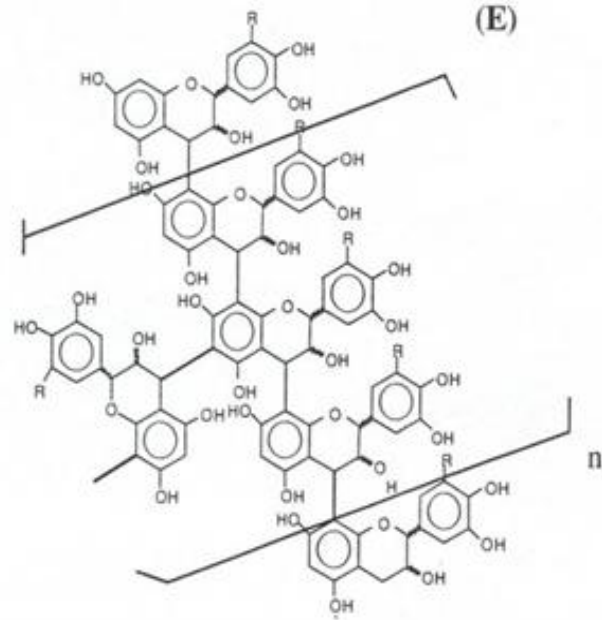
2.1.3.2. Ellagitanenler

Fenolik gruplar heksahidroksidifenik asitten meydana gelirler (Ramakrishnan et al., 2006). Bu sınıftaki bitkisel tabaklama maddelerinin sayısı gallotanenlere göre daha fazladır. Ellagenlerin yapısındaki gallik asit oligomerleri başlıca dimer ya da trimer formundadır (bağımsız 2 ya da 3 gallik asit birimi). Moleküller kuvvetli oksidatif eşleşmeler sonucunda bir araya gelirler ve glikoz molekülü üzerinde iki ya da üç hidroksil grubu ile ester bağları ile bağlanırlar (Özgünay, 2005).

2.4.2. Kondanse tanenler (proantosiyanidinler)

Kondanse tanenler olarak da bilinen proantosiyanidinler ise; hidrolize tanenlerden daha yaygın olarak dağılmışlardır ve hidroliz ile kırılmayan karbon-karbon bağları ile bağlanmış flavonoid birimlerinin (örneğin flavan-3-ol) oligomerleri ya da polimerleridir. Proantosiyanidin terimi, asidik alkol çözeltileri içerisinde proantosiyanidinlerden ısıtılmak suretiyle kırmızı antosiyanidinlerin elde edildiği asit katalizlenmiş oksidasyon reaksiyonundan ileri gelmektedir. En

yaygın antosiyanidinler siyanidin (flavan-3-ol, proantosiyandinden) ve delphinidindir (prodelphinidinden). Proantosiyandindenler 2-50 veya daha fazla flavonoid birimleri içerirler. Proantosiyandinden polimerleri kompleks yapıya sahiptir çünkü flavonoid birimleri bazı substituentler için farklılık gösterebilmekte ve flavonlararası bağlar farklı yerlerde bulunabilmektedir. Antosiyanidin pigmentleri; çiçekler, yapraklar, meyveler, meyve suları ve şaraplardaki pembe, skarlet, kırmızı, leylak rengi, mor ve mavi renklerin geniş diziliminden aynı zamanda meyve ve şarapların adstringen tatlarından da sorumludur. Kimyasal yapıları ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak proantosiyandindenler sulu organik çözücülerde çözünür veya çözünmez (Ramakrishnan et al, 2006).



Şekil 2.4. Quebracho ve mimoza (kondanse) ekstraktlarının kimyasal yapısı.

Mineral asitler veya oksitleyici maddelerin etkisiyle büyük moleküllü suda zor çözünen maddeler meydana getirirler. Mimoza, kebrako bu gruba dâhildir. Düşük miktarda asit, tuz ve şeker, yüksek oranda “reds” adı verilen çözünmez formda madde içerirler. Çözeltileri pH değişikliğine karşı çok hassastır. Ortamın pH’ı değiştiğinde kolaylıkla çökerler. Bekletildiklerinde zamanla tabaklama havuzlarında çamur şeklinde çökmeler görülür. Kondanse tanen çözeltilerinde, küf gelişimi ve küfün etkisiyle fermantasyon daha az görülür. Kondanse tanenler tatlı tanenler olarak bilinir. Çözelti pH’ları 4.5-5.0 arasındadır. Kondanse tanenler

de hidrolize tanenler gibi derilerin polipeptitlerine ‘‘H’’ bağları ile bağlanırlar. Ayrıca kollegenin amino grubuna kovalent olarak da bağlanırlar. Deriye kazandırdıkları büzülme sıcaklıkları 80-85°C’dir. Kondanse tanenlerin ışık dayanımları iyi olmadığından ışıktaki bekletildiklerinde koyulaşırlar (Soluk, 2010).

Kondanse tanenlerin büyüklükleri (polimerizasyon dereceleri) zellikle adstrigenslik gibi birçok özelliklerini etkilemektedir. Son alışmalar tanen fraksiyonlarının polimerizasyon derecelerinin artması ile adstrigesliğin arttığını kanıtlamıştır (Man et al, 2007).

Hidrolize tanenlerin ekstraksiyon çözücüsü ile reaksiyona girme olasılığı kondanse tanenlerden daha yüksektir. Örneğin metanol, oda sıcaklığında ve nötral pH’da gallotanenlerde depsid bağlarını ayırır (Tedder et al., 1972; Porter, 1989), fakat asitlendirilmiş metanol (pH<3) bu bağları ayıramaz (Haslam et al., 1961). Büyük ve kompleks tanenler özellikle yüksek sıcaklıklarda yalnızca 30 dakikada su ya da seyreltik asitler ile daha kk tanenlere kolaylıkla parçalanırlar (Beasley et al., 1977; Okuda et al., 1989, 1990). Glikozun anomerik C-1 pozisyonundan gallik asidi 60°C’de suda serbest bırakması muhtemeldir (Tedder et al., 1972). 100°C suda, ellagitanenlerden ellagic asit de serbest kalabilir (Nishimura et al., 1986) ve valoneoyl grubunda eter bağı ayrılır (Okuda et al., 1990). Bazı reaksiyonlar oldukça ılımlı şartlar altında gerçekleşmesine rağmen hidrolize tanenlerin tüm bağları kolaylıkla degrade olmaz. Seyreltik asitler ile bazı hidrolize tanenlerden gallik ya da ellagic asitleri hidrolize etmek 26 saate kadar sürebilir (Porter, 1989; Wilson and Hagerman, 1990). Bazı araştırmacılar hidrolize tanenlerden gallik ya da ellagic asidi uzaklaştırmak iin tannaz enzimini kullanmışlardır (Okuda et al., 1989).

Çizelge 2.2. Bazı hidrolize ve kondanse tanenler.

HİDROLİZE TANENLER		KONDANSE TANENLER
Gallotanenler	Ellagitanenler	
Sumak (<i>Rhus coriaria</i>)	Myrobalan (<i>Terminalia chebula</i>)	Mimoza (<i>Acacia mearnsi</i>)
Tara (<i>Ceasalpinia spinosa</i>)	Divi-divi (<i>Ceasalpinia coriaria</i>)	Qubracho (<i>Schinopsis lorentzii</i>)
Teri (<i>Ceasalpinia digyna</i>)	Algarobilla (<i>Ceasalpinia brevifolia</i>)	Gambir (<i>Uncaria gambir</i>)
	Valeks (<i>Quercus macrolepis</i>)	Mangrove (<i>Rhizophora sp.</i>)
	Kestane (<i>Castanea sativa</i>)	Babul (<i>A. Arabica</i>)
	Meşe (<i>Quercus sessiliflora</i>)	Avaram (<i>Casia auriculata</i>)

2.5. Meşe Palamudu Taneni (Valeks)

Türkiye'de yayılış gösteren Fagaceae familyasının bir cinsi olan meşelerin, yaklaşık 23 taksonun meyveleri bir ayırım yapılmaksızın palamut olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte ekonomik önemi olan palamutların elde edildiği türler; *Q. cerris l.* (Türk meşesi), *Q. ithaburensis decne subsp. macrolepis* (Kotschy) *Hedge-yalt* (Palamut meşesi) ve *Q. robur* saplı meşedir. Bunların içerisinde en çok palamut meşesinin meyveleri kullanılmaktadır. Bu türün dünya üzerindeki tabii yayılış alanı; Yunanistan, Arnavutluk, İtalya, Suriye, Ürdün, Türkiye, kısmen Balkanlar ve hemen bütün Doğu Akdeniz Bölgesi ülkeleridir. Yaklaşık olarak ülkemizde 260 bin hektar alanda yayıldığı literatürde yer alan bu bitki Ege, Güney, Güneydoğu Anadolu Bölgeleri ile İç Anadolu Bölgesi, Marmara Bölgesi ve Trakya'da lokal olarak yayılış göstermektedir (Anşin ve Özkan, 1993; Yaltırık, 1994).

Bu türler içerisinde *Quercus ithaburensis* (Anadolu Palamut Meşesi) türlerinin meyvelerinde bulunan tanen, ülkemiz ve dünya deri sanayi için hem teknik, hem de ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu meşe palamutlarının kadeh ve tırnaklarında yüksek oranda ve tabaklama özelliği üstün tanenler bulunmaktadır (Öncü, 1949; Sarı, 2000).



Şekil 2.5. Palamut meşesi ağacı ve meyvelerinin kadeh ve tırnak kısımları (*Quercus macrolepis*).

Palamut meşesinin meyvelerinin olgunlaşma dönemi yetiştirme yöresine bağlı olmakla birlikte Eylül- Kasım arasındır. Fakat meyveyi taşıyan kadehin ticari yönden ekonomik değeri çok fazla olduğundan en uygun toplama zamanı Akdeniz bölgesinde Ağustos ayı ortası, Ege ve Marmara bölgelerinde de Ağustos ayı sonlarıdır (Bozkurt ve Göker, 1981; Genç, 1990; Armağan, 1988).

Esmer renkli bir toz olan palamut ekstraktı %70 tanen, %4 glikoz, %1.5 sakkaroz ve %7.5 su içermektedir (Sarı, 2000)

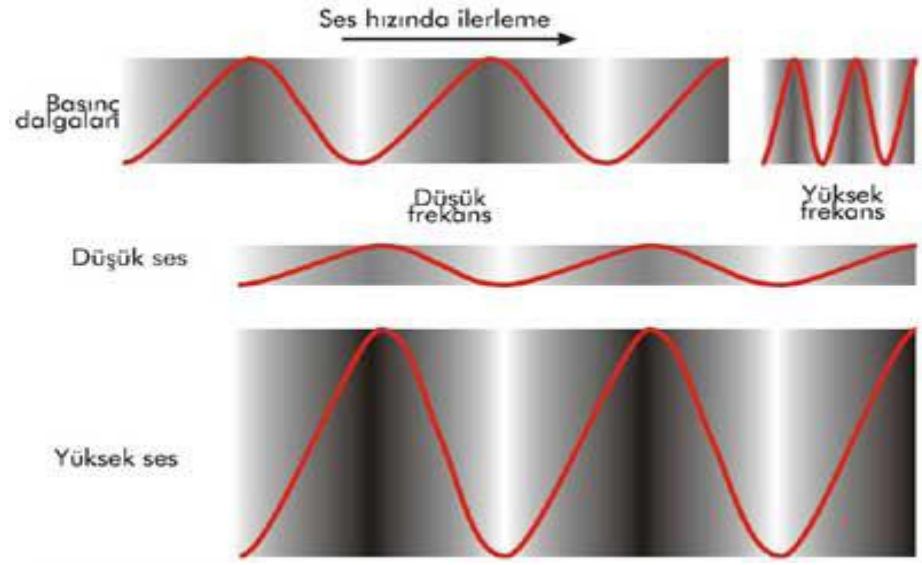
Meşe palamudu, valeks (*valonea extract*) ticari adı ile ülkemizde birkaç fabrikada üretilmektedir. Bunlardan en yüksek kapasiteli olanlar Salihli'deki Artu Kimya Sanayi A.Ş.'nin valeks işletmesi ve Balaban Palamut işletmesidir. Meşe palamudu ekstraktları yurt içinde geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte yurt dışına da ihraç edilmektedir.

2.6. Ultrasound

Ses, denge durumunda bulunan bir ortamda taneciklerin mekanik titreşimleridir. Ses verebilen herhangi bir sisteme ses kaynağı, ses kaynaklarının ses vermekteyken yaptıkları hareketlere ses titreşimleri, bu hareketlerde bir tam titreşim süresine ses titreşiminin periyodu ve saniyedeki devir sayısına da sesin frekansı denir. Ses bir titreşim hareketinden meydana gelir. Bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani her titreşim hareketi muhakkak bir ses meydana getirmez

(Büyüktanır, 2010). Akustik enerji bir mekanik enerjidir ve moleküller tarafından absorbe edilmez (Vajnhandl and Le Marechal, 2005).

Elektromanyetik dalgaların aksine ses boşlukta iletilemez. Ses dalgaları ancak moleküler ortamda iletilebilmektedir. Ses, boyuna dalga özelliğindedir. Sesin yayılabilirliği ortamların sıkışabilirliği ile ters orantılıdır. Bu yüzden ses hızı gazlarda en yavaş, katılarda da en hızlıdır. Ayrıca sesin hızı sıvılarda ve gazlarda sıcaklıkla artmaktadır. Havada ses hızı ortalama 331 m/s' dir (Büyüktanır, 2010).



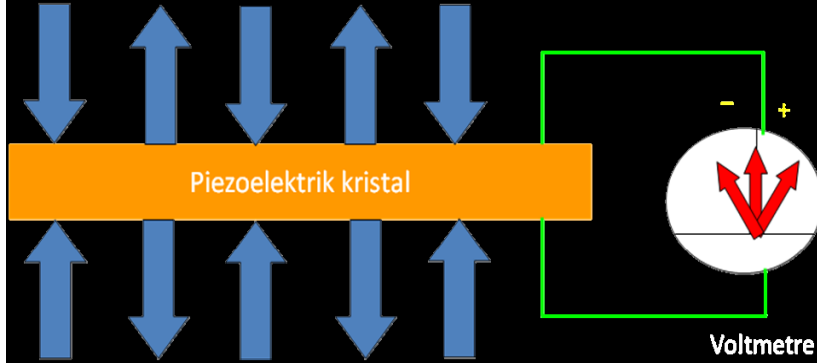
Şekil 2.6. Ses dalgaları.

Ultrasound, insan kulağının duyabileceği 16 Hz-16 kHz frekans aralığından daha yüksek ses dalgaları olarak tanımlanmaktadır (Öner, 2002). Ultrasound; güç ultrasondu (16-100 kHz), yüksek frekanslı ultrason (100 kHz-1MHz) ve tanıyıcı ultrason (1-10 MHz) olmak üzere 3 frekans aralığına ayrılmaktadır (Patist and Bates, 2008).

Paul Langevin, ultrasonik enerjinin mucidi olarak bilinmektedir. Langevin, ilk defa 1917 yılında ses dalgasının deniz suyunda iletişimini sağlamıştır. Ultrasonik enerji ilk olarak denizaltıların tespit edilmesinde askeri amaçlı olarak kullanılmıştır. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduklarından, elektromanyetik dalgaların deniz suyunda etkili olmamalarından dolayı, akustik dalgaların

kullanımı keşfedilmiştir. Langevin su altında çalışan ilk ses transdüsörünü imal ederken kuvars kristallerdeki piezoelektrik etkiyi kullanmıştır (Öner, 2002).

Piezoelektrik olayı, üzerine mekanik bir basınç uygulanan bazı kristal ve seramik malzemelerde bir elektriksel gerilimin oluşması anlamına gelmektedir. Piezoelektrik özellikte bir kristal malzeme; disk veya prizma şeklinde kesilip, yüzeyleri ince iletken bir metal (altın, gümüş, alüminyum) ile kaplanır. Kristalin alt ve üst yüzeylerine mekaniksel basınç uygulanırsa, bu yüzeylerde kutuplanmalar, tersi bir uygulama sonucunda ise devamlı değişen voltajın frekansına bağlı olarak seri bir şekilde uzama ve kısalmalar elde edilir. Bu mekaniksel uzayıp kısalmalar (titreşimler) da ultrasesi oluşturmaktadır. Piezoelektrik olay çift yönlüdür. Ters piezoelektrik olayla ultrases elde edilir, sistem verici olarak kullanılır. Normal piezoelektrik olayla ultrases algılanır, sistem alıcı olarak kullanılır. Ultrases üretiminde; kuartz, lityum sülfat, kadminyum sülfat, çinko oksit, tourmaline, baryum, titanat, kurşun titanat gibi piezoelektrik özelliğine sahip kristaller kullanılmaktadır (Büyüktanır, 2010).



Şekil 2.7. Piezoelektrik özelliğe sahip kristaller üzerine mekaniksel bir basınç uygulandığında meydana gelen değişim (Piezoelektrik etki).

Elektrik akımının veya manyetik alanın, kristaller tarafından basınç dalgalarına çevrilmesi ile ultrasound dalgaları oluşmaktadır. Bu işlemi yapan aygıtlara da transdüsör denir. Yani transdüsörler, bir formdaki enerjiyi bir başka forma çevirebilen aygıtlardır (Büyüktanır, 2010).

Endüstriyel işlemlerde ultrasoundun kullanımı için 2 temel gereksinime ihtiyaç vardır. Bunlar; sıvı bir ortam ve yüksek-enerji titreşim kaynağı

(ultrasound) dır. Titreşimsel enerji kaynağı titreşimi, işlem ortamı ile direkt temasta olan sonotrode ya da prob olarak adlandırılan birime transfer eden transdüsördür. Transdüsörlerin başlıca iki tipi vardır. Bunlar; piezoelektrik ve magnetostriktif transdüsörlerdir. Piezoelektrik transdüsörler ölçeklenebilirliklerinden dolayı ticari uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır (Patist and Bates, 2008).

a) Magnetostriktif Transdüsörler

Magnetostriksiyon, bir magnetik alandaki uygulama ile uygun ferromagnetik materyalin (örneğin; nikel veya nikel alaşımları) boyutundaki değişime ait bir olaydır. Bu transdüsörler, çok sağlam yapıdadırlar ve 180°C'ye kadar olan sıcaklıklara dayanabilirler. Bunlar, maden cevheri ekstraksiyonu ve metal kristalizasyonu gibi kontinü, yüksek güç gerekliliği olan işlemlerde hala kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu transdüsörlerin genel dezavantajı 100 kHz'in üzerindeki frekanslarda kullanılamamasıdır.

b) Piezoelektrik Transdüsörler

Elektrik enerjisini, ses enerjisine dönüştürmektedirler. Bunlar, genellikle 1889 yılında Piere ve Jacques CURIE kardeşler tarafından keşfedilmiş olan piezoelektrik olayına dayanarak çalışırlar. Piezoelektrik materyaller komplemanter iki özelliğe sahiptirler:

- **Direkt Etki:** Bir kesitin geniş yüzeyleri boyunca basınç uygulandığında, her bir yüzde eşit boylarda fakat ters işaretlerde bir yük oluşturulmaktadır. Eğer gerilim, yüzeyler boyunca uygulanırsa bu polarite ters çevrilmiştir.

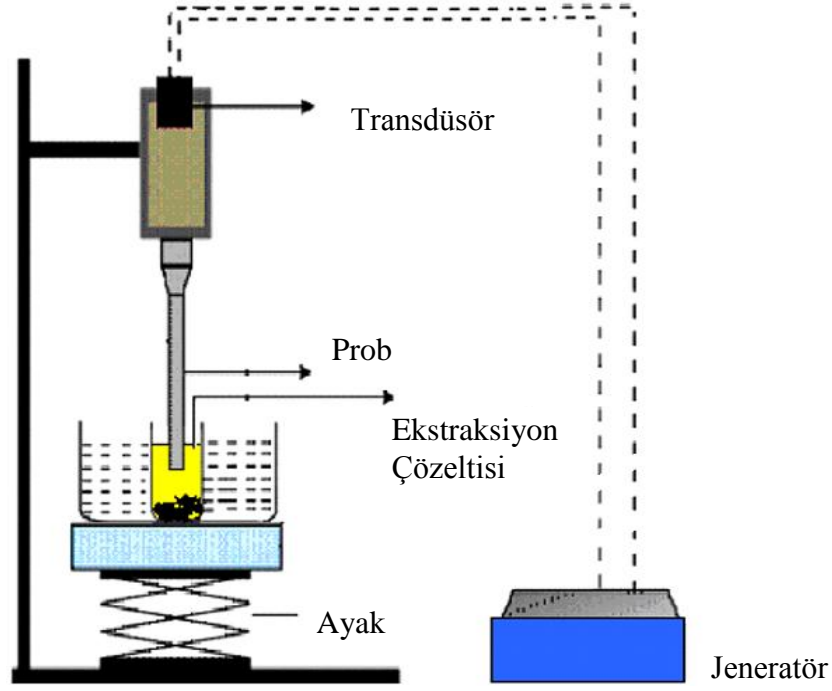
- **Ters Etki:** Eğer bir yük, kesitin bir yüzüne eşit uygulandığında ve diğer yüzüne karşı yükte fakat eşit bir yük uygulandığında kristal'in tüm kesiti uygulanan yükün polaritesine bağlı olarak, ya genişleyecektir ya da daralacaktır (Öner, 2002).

2.7. Ultrasonik Cihazlar

Ultrasonik uygulamalar için ultrasonik banyo ve ultrasonik prob yaygın olarak kullanılan 2 cihazdır. Probu sistemler ultrasonik banyolara göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar enerjilerini lokalize olmuş örnek alanında toplamaktadırlar, böylelikle sıvı içerisinde daha verimli kavitasyon üretirler (Capelo et al, 1999). Yüksek şiddetteki ultrasonik prob sistemi, örnek kabı içinde ultrasonik banyoya göre çok daha büyük bir ultrasonik şiddet ortaya koyabilmektedir (100 kat daha fazla). Böylelikle ultrasonik prob, katı örneklerden analitlerin ekstraksiyonunu büyük ölçüde hızlandırmaktadır (Luque-Garcia and Castro, 2003).



Şekil 2.8. Ultrasonik banyo ve ultrasonik prob cihazları .



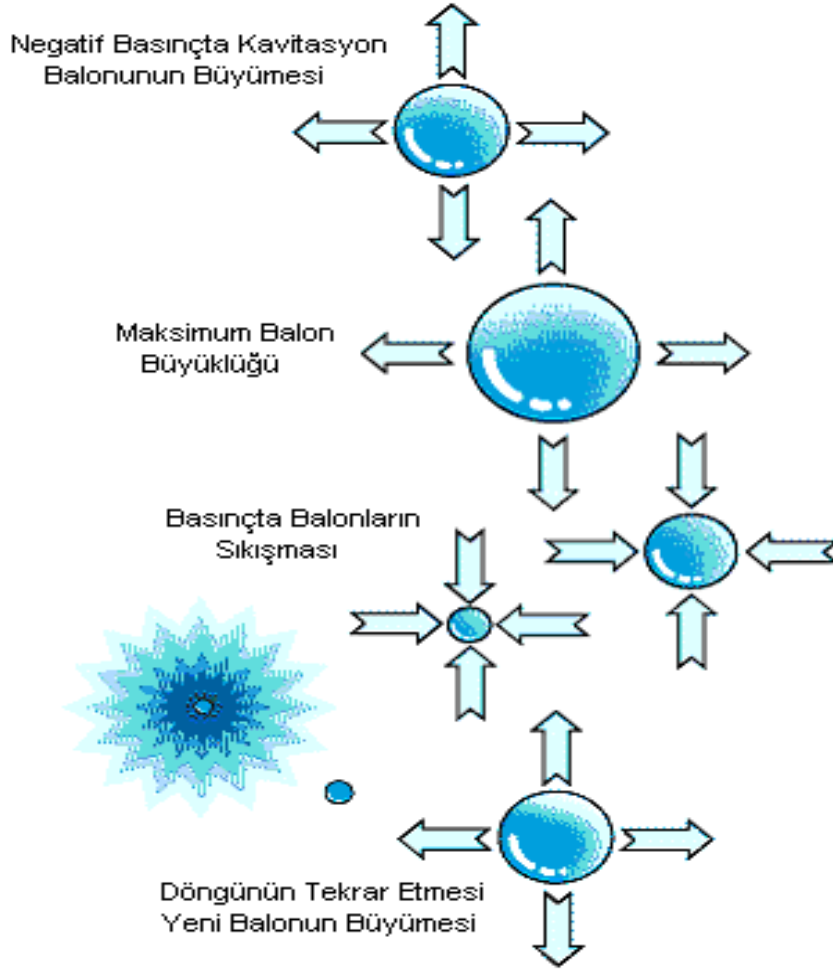
Şekil 2.9. Ultrasonik prob cihazının şematik görünümü.

2.8. Ultrasoundun Mekanizması

Ultrasoundun biyolojik ve kimyasal etkileri ilk olarak 1927’de Loomis tarafından bildirilmiştir. Ultrasound birkaç fiziksel mekanizma sayesinde kimyasal etkiler de meydana getirmektedir ve sonokimya için çok önemli olan işlem akustik kavitasyondur (Vajnhandl and Le Marechal, 2005). Kavitasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikrobaloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmaktadırlar ve böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Bütün ses dalgaları gibi ultrasonik ses dalgaları da sıvı içinde dalgalar halinde iletilmektedir ve bu dalgalar içinden geçtiği ortamın moleküler yapısında sıkışma ve gevşemelere neden olmaktadır. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişecektir. Eğer yeterli miktarda negatif basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara “Kavitasyon Baloncukları” denmektedir (Öner, 2002).

Kavitasyonun meydana gelmesi için sıvının tipine ve saflığına bağlı olarak ses dalgalarının şiddetine gerek vardır. Saf sıvıların gerilme direnci iyidir, bu

nedence ultrasonik jeneratörler kavitasyon meydana getirmek için önemli bir negatif basınç üretmezler. Ancak sıvılar saf değildir ve çok sayıda küçük katı partiküller, önceden var olan çözülmüş gazlar ya da hapsedilmiş gaz-buhar çekirdeklerini içerirler ve sonuç olarak sıvının gerilme dayanımı düşer. Bu katı partiküller ve gaz kabarcıkları sıvı içerisinde zayıf noktaları temsil etmektedir (Suslick, 1986, 1990; Adewyi, 2001; Goskonda et al., 2002).



Şekil 2.10. Kavitasyon Döngüsü.

Ultrasoundun temel etkisi ortamda rol oynayan hidrostatik basınca ilave olarak, akustik basınç uygulamaktır. Akustik basınç; süre, frekans ve dalganın maksimum basınç genişliğine bağlı sinüsoidal bir dalgadır (Muthukumaran et al., 2006). Dalganın maksimum basınç genişliği, direk olarak transdüsörün güç girişi ile orantılıdır. Düşük güçte, basınç dalgasının akustik akış olarak bilinen sıvı içerisindeki karışımı ve hareketi azalır (Patist and Bates, 2008). Daha yüksek

güçlerde, döngünün genişleme fazında yerel basınç sıvının buhar basıncının altına düşer ve küçük kabarcıkların büyümesine neden olur (sıvı içerisinde mevcut olan gaz çekirdeklerinden oluşmaktadır). Gücün daha da artması, sıvı içerisinde negatif geçici basınçları meydana getirir, kabarcık büyüklüğü artar ve sıvı yüzeyinde gerilim etkisi ile yeni kaviteler oluşur (Mason, 1998). Sıkıştırma döngüsü süresince, kabarcık küçülür ve içerikleri sıvı içerisinde absorblanır. Fakat kabarcıkların yüzey alanı bu anda daha büyük olduğundan buharın tamamı absorblanmaz böylelikle kabarcıklar birkaç döngü daha büyür. Kritik boyutlardaki kabarcık duvarların salınımları ses dalgasının frekansı ile eşleştiğinde tek bir sıkıştırma döngüsünde içeriye doğru patlarlar (Moholkar et al., 2000).

Teorik hesaplamalar, su içinde kavitasyonu oluşturmak için oldukça yüksek bir enerjiye ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Eğer, saf su için kritik mesafenin 10^{-8} cm olduğu düşünülürse, gerekli negatif basınç 10.000 atmosferlik bir mertebede olacaktır. Baloncukların, suyun buharlaşmasıyla meydana gelen buhar ile olduğu düşünülerek bu hesaplama yapılırsa, kavitasyonu oluşturmak için yaklaşık 1.000 atmosferlik bir negatif basınç gerekli olacaktır. Birbirini takip eden sıkıştırma evrelerinde bu baloncuklar birbirlerine çarparak büyük miktarda enerji açığa çıkarırlar. “Sıcak Nokta Teorisi”, bu çarpışma boyunca 5.000 °K sıcaklık ve birkaç bin atmosferlik basıncın oluşturulduğunu öne sürmektedir (Öner, 2002).

Kavitasyon olayında, kararlı ve kararsız olmak üzere iki tür baloncuk vardır. “Kararlı Baloncuklar”, birden fazla akustik çevrimde kalıcıdırlar. “Kararsız Baloncuklar” ise, ortamda genellikle bir akustik çevrimden daha fazla süre kalamazlar, şiddetle çarpışmadan önce başlangıç boyutlarının en az iki misli genişlerler (Öner, 2002). Kabarcığın kritik boyutları sıvıya ve sesin frekansına bağlıdır. 20 kHz’de kabarcığın boyutu yaklaşık 170 μ m, 1 MHz’de ise 3,3 μ m’dir (Suslick, 1986).

2.9. Kavitasyona Etki Eden Faktörler

Enerji: İşleme alınan materyalin her hacmi için enerji girişidir (kWh/L).

Şiddet: Sonotrodun her yüzey alanı için mevcut enerji çıkışıdır (W/cm^2). (sonotrod=prob: ultrasonik titreşimi açığa çıkaran ve daha sonra bu titreşim enerjisini uygulamak için elemente veren (gaz, sıvı, katı ya da doku) metal ya da aygıtın bir parçasıdır.) Açığa çıkma süresi doğrudan ultrasonik cihazın akış oranına bağlıdır (L/h) (Patist and Bates, 2008).

Çözücünün Özellikleri: Kavite (boşluklar); yüksek buhar basıncı, düşük viskozite ve düşük yüzey gerilimine sahip bir çözücü kullanıldığında daha kolay oluşur. Fakat yüksek buhar basıncında kavitasyonun oluşumu süresince daha fazla buhar kavitasyon kabarcığının içine girer ve kabarcığın sönmesi tamponlanır, şiddeti azalır (Peters, 1996).

Gazların Özellikleri: Çözünür gazlar daha fazla sayıda kavitasyon çekirdeği oluşturmaktadır fakat daha iyi çözünebilen gazlar kavite içerisine daha fazla gaz molekülleri penetre etmektedir. Böylece balonun sönmesi için daha az şiddette ve yoğunlukta şok dalgası oluşturulmuş olur. Gazın değişken ısı oranı ve ısı iletkenliği kavitenin sönmesi süresince son sıcaklığın meydana gelmesinde önemli etkiye sahiptir. Daha yüksek ısı iletkenlikteki gaz, sönme süresince erişilen sıcaklığı azaltmaktadır (Adewuyi, 2001; İnce et al., 2001; Peters, 1996).

Harici Basınç: Harici basıncın artması ile sıvının buhar basıncı azalır ve kavitasyonun meydana gelmesi için daha fazla şiddete ihtiyaç duyulur (Vajnhandl and Le Marechal, 2005).

Harici Sıcaklık: Daha yüksek harici sıcaklık kavitasyonun meydana gelmesi için gerekli şiddeti azaltır, böylece sıvının buhar basıncı azalır. Daha yüksek harici ısıtmalar ile kavite içerisine daha fazla buhar nüfuz eder, kavite sönmesi tamponlanır ve şiddeti azalır. Böylelikle sonokimyasal reaksiyonlar ortam sıcaklığının artmasıyla daha yavaş gerçekleşir. Sıvının kaynama noktasına yakın sıcaklık, ses bariyeri olarak rol oynayabilen kabarcıkların sayısını artırır.

Ses Dalgası Parametresi: Düşük frekans daha şiddetli kavitasyon meydana getirir, sonuç olarak daha yüksek lokalize olmuş sıcaklıklar ve basınçlara sebep

olur. Megahertz alanında kavitasyon zayıftır ya da hiç yoktur (İnce et al., 2001; Peters, 1996).

Belirtilen parametreler arasında basit bir ilişki yoktur fakat bu bilgiler dizayn edilen deneysel şartlarda çok önemlidir, böylece sonokimyasal etkiler maksimum düzeyde olmaktadır (Vajnhandl and Le Marechal, 2005).

Gallego-Juarnez (2010), 20. yy.'ın ortalarından bu yana ultrasonik enerjinin çeşitli proseslerin geliştirilmesi ya da üretilmesi için kullanılmasına rağmen endüstriyel düzeyde yalnızca az sayıda kurulduğunu, fakat son 10 yılda mevcut klasik yöntemleri geliştirmek için temiz ve etkili bir araç olan ya da yeni yöntemlerin gelişimi için yenilikçi bir alternatif sunabilen ultrasonik teknolojinin; özellikle gıda endüstrisi, çevre, ilaç ve kimyasal üretimi, makine, madencilik gibi endüstriyel sektörlerde yöntem gelişimi için ortaya çıkan yeni bir teknoloji olduğunu belirtmiştir.

Ultrasound teknolojisi uzun yıllardır tıpta tanılayıcı amaçlı kullanılmakla birlikte, bu teknolojinin kullanılabilmesi için bazı işlemler Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ultrasonik teknolojinin kullanım alanları, mekanizmaları ve faydaları (Patist and Bates, 2008).

UYGULAMA	MEKANİZMA	FAYDA
EKSTRAKSİYON	Çözücünün artan kütle transferi, bitki hücre materyalinin serbest kalması	Artan ekstraksiyon verimi, çözücüde, sulu ya da süperkritik sistemlerde verimlilik
EMÜLSİYON OLUŞTURMA/ HOMOJENLEŞTİRME	Yüksek sıvı deformasyonu, mikro akış	Emülsiyon oluşumu için efektif maliyet
KRİSTALLEŞTİRME	Kristal oluşumunun çekirdeklenmesi ve modifikasyonu	Daha küçük kristallerin oluşumu
FİLTASYON/ELEME	Sınır tabakanın düzenini bozmak	Artan akış oranı, azalan kirlenme
AYIRMA	Basınç boğum noktalarında bileşenlerin yığılması	Kimyasal olmayan ayırma işlemlerinde kullanıma yardımcı
VİSKOSİTE DEĞİŞTİRME	Titreşimsel ve yüksek sıvı deformasyonu ve mikro akış yoluyla tersinir ya da tersinir olmayan yapısal modifikasyon. Çapraz bağlanma ve yeniden yapılanmayı kapsayan sono-kimyasal modifikasyon	Gelişen işlem özellikleri için kimyasal olmayan modifikasyon, azalan katkı maddeleri, farklılaşan işlevsellik
KÖPÜK GİDERME	Havayla gelen basınç dalgalarının kabarcık çökmelerine sebep olması	Artan üretim verimliliği, köpük önleyici kimyasalların giderilmesi ya da azaltılması, şişeleme üretim hattında azalan sarfiyat
EKSTRÜZYON	Mekaniksel titreşim, azalan sürtünme	Artan verimlilik
ENZİM VE MİKROBİYAL İNAKTİVASYON	Artan ısı transferi ve yüksek sıvı deformasyonu. Mikrobiyal hücre membranlarına doğrudan kavitezyonel hasar.	Kalite özelliklerini geliştirmek için daha düşük sıcaklıklarda enzim inaktivasyon yardımcısı
FERMENTASYON	Artan substrat transferi ve canlı dokuların uyarılması, enzim işlemleri	Gittikçe artan metabolit üretimi, fermantasyon işlemlerinin hızlandırılması
ISI TRANSFERİ	Akustik akış ve kavitezyon aracılığıyla artan ısı transferi	Düşük sıcaklıkta ürünlerin ısınma, soğuma ve kurumalarının hızlanması

2.10. Ultrasound İle Ekstraksiyon

Mavlyanov et al. (2001), bitkisel tabaklama maddeleri adlı çalışmalarında, bitkisel tanen bileşimlerinin mevsimler değişimleri geçirdiğinin bilindiğini, tabaklama materyallerinin depolanması ve ekstraksiyonu süresince kimyasal bileşimin kuşkusuz değiştiğini belirtmişlerdir ve tanen bileşimindeki bu değişimler nedeniyle daha yüksek çözünmenin ve tekrarlanabilirliğin sağlandığı yeni bir yöntem ihtiyacı olduğuna değinmişlerdir.

Patist and Bates (2008) ve Knorr (2003) adlı araştırmacılar, bitki ya da tohumlardan organik bileşiklerin ekstraksiyonunun klasik olarak çözücü, ısı ve/veya çalkalamanın makul kombinasyonlarına dayandığını ve ekstraksiyonun, yüksek güçlü ultrasonunun kullanımı ile önemli derecede geliştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Son on yılda, ultrasonik ekstraksiyon birçok bitkinin farklı kısımlarından ekstraktif maddelerin ekstraksiyonu için yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Velickovic et al., 2008). Örneğin, ultrasonunun bioaktif maddelerin (Vinatoru et al., 1997; Valachovic et al., 2001) ve *S. officinalis*'den polisakkaritlerin (Hromadkova et al., 1999) ekstraksiyonunu artırdığı görülmüştür. Yeni bir teknik olarak ultrasonik ekstraksiyonun, adaçayından bioaktif maddelerin ekstraksiyonu için çok etkili ve umut verici olduğu ve klasik ekstraksiyondan daha kısa zamanda ekstraktif maddelerin yüksek verimini sağladığı belirtilmiştir (Velickovic et al., 2006).

Akustik kavitasyon, mekanik ve termal işlev, ultrasonik ekstraksiyonun verimi üzerine direk etkiye sahiptir (Pan et al., 2008). Bunlar içerisinde kavitasyon en önemli faktördür. Ultrasonik işlem süresince, negatif basınç yeterince yüksek olduğunda mikro kabarcıklar meydana gelecektir. İlk meydana gelen kabarcıklar negatif basınç periyodu boyunca büyüyecek ve pozitif basınç periyodu boyunca sıkışacaktır. Genleşme ve sıkışma sabit titreşime ya da mikro kabarcıkların şiddetli sönmesine neden olabilmektedir. Katı yüzey yakınında sönme meydana geldiğinde bu durum hücre duvarlarına zarar verebilmekte böylelikle hücre içeriklerinin serbest kalmasını kolaylaştırmaktadır. Aynı

zamanda mekanik işlevi ile hücre duvarlarından içeriye çözücü penetrasyonunun artmasını, termal işlevi ile de çözücü viskozitesinin azalmasıyla kütle transferini geliştirmektedir (Mason et al., 1996; Hemwimol et al., 2006). Bu faktörler, birlikte ele alındığında ultrasonik ekstraksiyonun verimini oldukça geliştirmektedirler (Pan et al., 2008).

Büyük şiddetteki ultrasound dalgaları kütle ortamından geçerken bitki membranlarının yüzeyinde ya da yakınında mikro kırılmalara sebep olan kavitasyonel kabarcık sönmeleri meydana gelebilmektedir (Vinatoru, 2001). Kavitasyon kabarcıklarının sönmesi; mikro-türbülansa, yüksek hızla, parçacıklar arası çarpışmaya yol açmaktadır. Ayrıca, sıvı-katı ara yüzeyi yakınındaki kavitasyon, yüzeyde kaviteye doğru sıvının hızla hareket eden akıntısını sağlamaktadır. Ürün yüzeyinde kavitasyon; mikro-püskürmeler sonucunda yüzey soyulması, aşınma ve partikül parçalanmasına neden olmaktadır. Bu etki, yeni yüzeylerin açığa çıkmasını sağlamakta ayrıca kütle transferini de artırmaktadır (Vilkhu et al., 2008).

Vinatoru et al. (1999), başarılı bir ultrasonik ekstraksiyon için en önemli etkenin ekstrakte edilecek bitki materyalinin biyolojik özelliklerine uygun ekstraksiyon parametrelerinin belirlenmesi olduğunu belirtmişlerdir.

Wang and Weller (2006), geleneksel ekstraksiyon tekniklerine alternatif olarak ultrasound-destekli ekstraksiyonun ucuz, basit ve verimli olduğunu, katı-sıvı ekstraksiyonunda ultrasoundun temel faydalarının hızlı kinetiği ile ekstraksiyon verimini artırması, ısı kararsızlığı olan bileşiklerin ekstraksiyonu için işlem sıcaklığının azaltılmasını mümkün kılması, mikrodalga-destekli ekstraksiyon gibi yeni ekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırıldığında ultrasound cihazının daha ucuz ve ekstraksiyon işleminin daha kolay olması, çok çeşitli doğal bileşikler ekstrakte etmek için birçok çözücünün kullanılabilmesi olduğunu belirtmişlerdir. Fakat ultrasound ekstraksiyonunun verim ve kinetik üzerine etkilerinin bitki matriksinin yapısına bağlı olduğunu, disperse olmuş bir fazın varlığının ultrasonik dalgaın sönmelenmesine neden olacağını ve ekstraktör içerisinde ultrasoundun aktif rolünün, ultrasonik yayıcı etrafında lokalize olmuş

bir bölgeye sınırlanacağını, bu nedenle bu iki faktöre ultrasound destekli ekstraksiyonun dizaynında dikkat edilmesi gerektiğine değinmişlerdir.

Wang and Weller (2006), ultrasound frekansının ekstraksiyon verimi ve kinetiği üzerine önemli etkilere sahip olduğunu, fakat bu etkilerin ekstrakte edilen bitki materyalinin doğasına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Frekanstaki küçük bir değişimin pyrethum çiçeklerinden pyrethrinlerin ultrasound destekli katı-hekzan ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimini yaklaşık %32 artırabilmesini, fakat ultrasoundun çiviotu tohumlarından yağ ekstraksiyonunda hem verim hem de kinetik üzerine zayıf etkilere sahip olmasını bu duruma örnek olarak göstermişlerdir.

Toma et al. (2001), özellikle kuru bitkisel materyaller kullanıldığında, banyo ya da prob gibi ultrasonik ekstraksiyon cihazları ile bitkisel hücrelerin kırılmasının sadece mekanik ile ilgili olmayabileceğini, çünkü kuru materyal kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonun 2 aşama içerdiğini belirtmişlerdir. Bunları da;

- Şişme ve hidrasyon (su alma) işlemlerini kolaylaştırmak için bitkisel materyalin çözücü içinde ıslatılması
- Difüzyon ve osmotik işlemlerle materyalden çözücüye çözülebilir bileşenlerin kütle transferi olarak açıklamışlardır. İkinci aşama süresince karıştırma, sıcaklık artışı ya da titreşim gibi işlemlerin ekstraksiyonu hızlandırmak için kullanıldığını belirtmişlerdir.

Vinatoru (2001), ekstraksiyonun gerçekleşmesi için ön hidrasyonun (su alma) gerekli olduğunu, ekstrakte edilecek bileşen kuru ise ultrasoundun şişmeyi ve hidrasyonu kolaylaştırabileceğini ve hücre duvarlarının gözeneklerinin genişlemesini sağlayabileceğini belirtmiştir. Ayrıca, bitki hücre duvarlarına doğru difüzyonun, parçalanmanın ve hücre içeriklerinin serbest kalmasının geliştirilmiş ekstraksiyon performansına bağlı olduğunu ve ultrasoundun neden olduğu parçalama ile bitkisel materyalin partikül boyutlarının küçülmesiyle birlikte

ekstraksiyona doğrudan maruz kalan hücrelerin sayısının artacağını da bildirmiştir.

Sivakumar et al. (2006), ekstraksiyon verimini geliştirmek, ılımlı işlem şartları altında ekstraksiyonu gerçekleştirmek ve ekstraksiyon süresini kısaltmak amacıyla katı-sıvı myrobalan ekstraksiyon işleminde ultrasoundun kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Ultrasonik ekstraksiyon denemelerini harici bir ısıtma veya soğutma yapmadan 20, 40, 60, 80 ve 100W ultrasonik güçlerde gerçekleştiren araştırmacılar, ultrasonik gücün 20W'dan 100W'a çıkarılması ile 30°C'de mekanik etki kullanılmadan gerçekleştirilen kontrol denemelerine göre, ekstraksiyon veriminin 3-5 kat arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca 40-70°C'de hem ultrasound ile hem de ultrasound kullanılmadan (kontrol) gerçekleştirdikleri ekstraksiyonlarda, 80W-40°C'de gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyonun 70°C'de gerçekleştirilen kontrol denemesine göre verim açısından çok daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Sivakumar et al. (2009); deri üretimi için kullanılan mimoza adlı bitkisel tanenin ultrasonik ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalarında; 40-120W'da gerçekleştirdikleri ultrasonik ekstraksiyonlar ile 30°C'de gerçekleştirilen kontrol denemesine göre elde edilen toplam ekstraktta 2-3 kat, tanen içeriğinde ise 1.2-1.3 kat artış elde ettiklerini ve ultrasonik yöntemin bitkisel materyallerden bioaktif maddelerin ekstraksiyonu için uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir.

Herrera and Luque de Castro (2005), çilekteki fenolik bileşiklerin belirlenmesi için yaptıkları çalışmada, ekstraksiyon yöntemi olarak ultrasound-destekli ekstraksiyonu kullanmışlardır. Bu yöntemin uygulanabilirliğini kanıtlamak amacıyla 2 çilek tipini kullanmışlar ve sonuç olarak ultrasound yönteminin katı-sıvı, süperkritik akışkan ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemlerinden daha hızlı olduğunu ve analitte daha az bozulmaya neden olduğunu belirtmişlerdir.

Ma et al. (2009), turunçgil kabuklarından bazı fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için ultrasound yönteminin etkisini araştırdıkları çalışmalarında, ultrasonik ekstraksiyonun maserasyon ekstraksiyon yönteminden daha verimli

olduğunu, ultrasonik ekstraksiyonun fenolik asitlerin maksimum verimine, ekstraksiyon süresinde kısalmaya ve özellikle bitkisel materyallerden sıcaklığa dayanıksız bileşiklerin ekstraksiyonu için ekstraksiyonda daha düşük sıcaklıkların kullanılmasını sağladığını, ayrıca ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin artması ile fenolik bileşiklerin veriminde düşme olduğunu, bunun da fenollerin kendi aralarındaki polimerizasyon reaksiyonu veya termal bozunma nedeniyle olabileceğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte; çalışmalarında her bir fenolik bileşen için optimal ultrasound koşullarının önemli derecede farklı olduğunu, bu nedenle ultrasonik ekstraksiyonda kimyasal yapı farklılıklarının ve ultrasonik parametrelerin kombine etkisinin göz önünde tutulması gerektiğini bildirmişlerdir.

2.11. Ultrasonik Teknolojinin Ticarileştirilmesi

Ultrasonik uygulama, büyük ticari ölçekli kapasitesi ve sermaye yatırımında iyi geri dönüşü ile önemli bir gıda işlem teknolojisi olarak kendini kabul ettirmiştir. Ticari ölçekte ultrasonik teknolojinin kullanımı ile ürün kalitesi, işlem gelişimi ve maliyet azaltılmasında önemli gelişmeler elde edilebilmektedir. Nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- **Büyük Ticari Uygulamalar İçin Yüksek Güç Elemanlarının Kullanılabilirliği**

Yüksek güç ultrasound ekipmanlarının üreticileri, işlenen her hacimdeki materyal için maliyetinin azaltılmasını sağlayan büyük sistemlerin dizaynına odaklanmışlardır.

- **Ekipman Enerji Verimliliğinin Geliştirilmesi**

Ultrasonik jeneratörler ve transdüsörlerin verimliliği yıllardır geliştirilmiştir, dolayısıyla sıklıkla sistem kaybına neden olan, dahili ısıtma (ve sonraki pahalı soğutma sistemleri) azalmıştır. Bugünkü sistemler %85 civarında bir enerji verimliliğine sahiptir, enerjinin çoğu transdüsöre gönderilmekte ve transdüsör de ortama taşımaktadır.

• Kurulumu ve Güçlendirilmesi Kolay Sistemler

Jeneratör, soğutma sistemi ve diğer parçalar mevcut bir tesis içinde kolaylıkla kurulmaktadır. Eğer gerekiyorsa, kavitasyon ile (ultrasoundun kendisinden değil) meydana gelen sesi azaltmak için susturucu kabinler temin edilebilmektedir.

• Rekabetçi Enerji Maliyetleri

Uygulamaya bağlı olarak, işlem gören her 1L materyal için gerekli enerji miktarı (kWh/L) endüstride diğer birim işlemleri ile kıyaslanabilir durumdadır.

• Düşük Bakım Maliyeti

Ultrasonik teknolojinin ana faydalarından biri taşıma parçalarının olmayışıdır. Rotorlar, contalar, makine yağı gibi parçalarının olmayışı bu sistemleri sağlam yapmaktadır. Yenisiyle değiştirilmesi gereken tek parçası ortam ile direkt temasta olan probdur. Ortamın aşındırma özelliği ve uygulanan şiddete bağlı olarak probun ömrü 1-18 ay arasındadır.

• Fikri Mülkiyet İçin Güçlü Potansiyel

Yüksek güçlü ultrasonik sistemler giderek daha çok standardize olurken, enerjinin ortama uygulanma şekli her uygulama için özgün olduğundan patent elde etme potansiyeli nispeten büyüktür (Patist and Bates, 2008).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyonda kullanılan meşe palamutları Karacasu/AYDIN'da faaliyet gösteren TEZCAN DERİ'den temin edilmiştir. Suyla temas yüzeyinin artırılması için palamutlar, 2-5mm boyutlarında parçalanmıştır. Palamutların kadeh ve tırnak kısımlarının farklı oranlarda tanen içermesinden dolayı deneme sonuçlarının daha tutarlı ve güvenilir olabilmesi ve örneklerin homojenliğinin artırılabilmesi için tartımlarda 4g tırnak, 6g kadeh kısmı olacak şekilde her bir ekstraksiyon için 10g palamut tartılmıştır.

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon sonucunda elde edilen tanenin tabaklayıcı etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan tabaklama işleminde pikle koyun derileri kullanılmıştır.

Palamutların ultrasonik ekstraksiyon denemeleri problu ultrasonik ekstraktör (BANDELIN SONOPULS, Germany, 20kHz, 30-200W) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2. METOT

3.2.1. Meşe palamutlarında rutubet tayini

0,0001g duyarlıklı bir terazide yaklaşık 25g numune hassas olarak tartılmıştır. Daha sonra numune 98.5-100°C'de etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş ve desikatörde yaklaşık 30 dakika soğutulduktan sonra tartılmıştır. Numunenin içerdiği uçucu madde (rutubet) miktarı % cinsinden bulunmuştur (SLC 113-Official Methods of Analysis, 1996). Denemeler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş ve meşe palamutlarının içerdiği nem miktarı ortalama olarak tespit edilmiştir.

3.2.2. Maksimum ekstrakte edilebilir madde (MEM) tayini

Palamutlardan maksimum ekstrakte edilebilir madde miktarının belirlenmesi amacıyla; 10g palamut 300mL saf su içerisinde (Palamut:Su, 1:30) 70°C’de günde 8 saat olmak üzere 3 gün ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi geleneksel yönteme göre manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Her gün 8 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda, katı madde tayini yapılmış ve elde edilen sonuçlardan meşe palamudundan ekstrakte edilebilir maksimum madde miktarı (MEM) hesaplanmıştır.

3.2.3. Meşe palamutlarının geleneksel yöntem ile ekstraksiyonu

Etüvde kurutulmuş, kırılmış palamutlardan 10’ar gram tartılarak 30, 50, 70 ve 90°C’lik sıcaklıklarda 300mL saf su ile 4, 6 ve 8’er saat geleneksel ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Geleneksel ekstraksiyon sırasında (pratikte uygulandığı şekilde) herhangi bir mekanik işlem (karıştırma) uygulanmamıştır. 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda, ekstrakt çözeltilerinden 4, 6 ve 8 saat ekstraksiyon süresi sonunda 2mL örnek alınarak toplam katı madde miktarlarına bakılmıştır (SLC 114-Official Methods of Analysis, 1996). Böylece bu saatlerde çözeltiye geçen katı madde miktarları belirlenmiş ve bu değerler ekstraksiyon verimi olarak verilmiştir.

Ekstraksiyon verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \left[\frac{\text{Elde edilen ekstrakt miktarı (g)}}{\text{Kullanılan palamut miktarı (g)}} \right] \times 100$$



Şekil 3.1. Geleneksel ekstraksiyonların uygulama şekli.

3.2.4. Meşe palamutlarının ultrasonik yöntem ile ekstraksiyonu

Üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine etüvde kurutulmuş, kırılmış palamutlardan 10'ar gram tartılarak, üzerine 300mL saf su ilave edilmiştir. 40-60-80 ve 100W ultrasonik güçlerin her biri için 4, 6 ve 8'er saatlik sürelerde ultrasonik ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon denemelerinde de geleneksel yöntemde olduğu gibi 4, 6 ve 8 saat ekstraksiyon süresi sonunda 2mL örnek alınarak bu sürelerde çözeltiliye geçen toplam katı madde miktarları belirlenerek ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.2. Ultrasonik ekstraksiyonların uygulama şekli.

3.2.5. Meşe palamudu ekstraktında kantitatif analizler

Ekstraksiyonlardan elde edilen çözeltilerin içerdiği tanen miktarının belirlenmesi amacıyla filtre metodu kullanılmıştır. Analizin esası; hafif kromla tabaklanmış (%1 Cr₂O₃) standart deri tozu ile doldurulmuş bir çan içerisinde tanen çözeltisinin geçmeye zorlanması ve bu geçiş sırasında analitik çözeltideki tanenin deri tozuna bağlanarak çözülden uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Taneni uzaklaştırılan çözelti ve toplam çözünebilir maddeler gravimetrik olarak tayin edilebilmekte, böylelikle mevcut tanen miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır.

Ekstraksiyon sonunda elde edilen çözeltiler, cam elyafından süzülerek palamut parçacıklarından arındırılmıştır. Bu çözelti 1L'lik bir erlene aktarılarak üzerine toplam hacim 1L olacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Homojen bir çözelti elde etmek için çözelti manyetik bar ile karıştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltide sırasıyla aşağıdaki üç analiz uygulanmıştır.

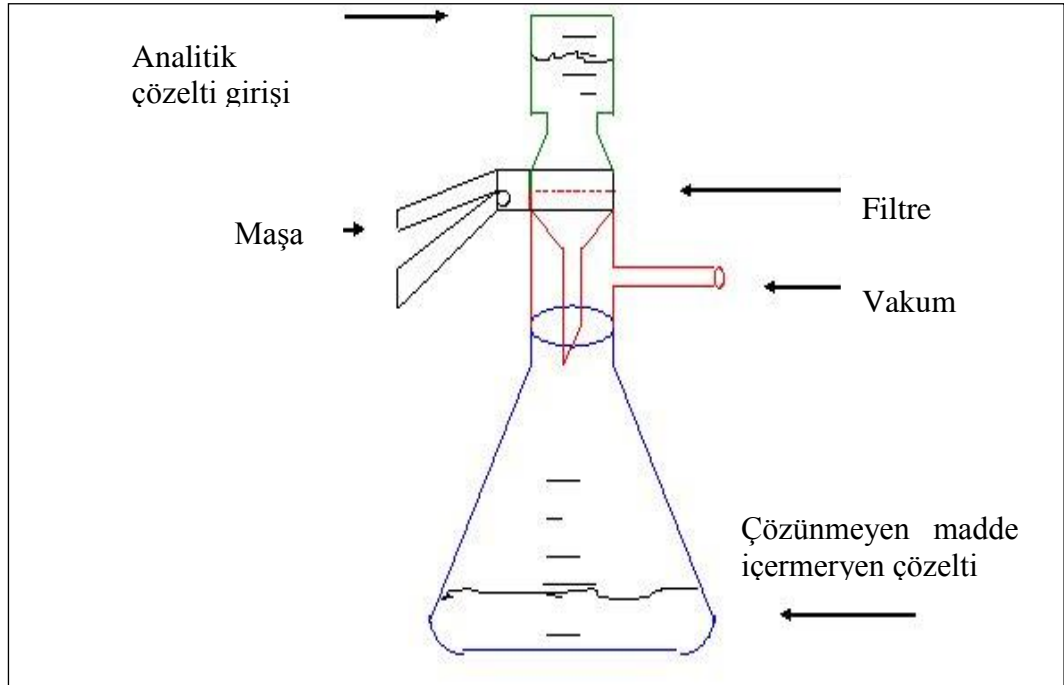
2.3.5.1. Toplam katı madde tayini

Bu metot herhangi bir sıvı ya da katı tabaklama maddesi ekstraktının içerdiği olduğu toplam katı maddelerin belirlenmesine yönelik olarak kullanılmaktadır.

Analitik çözülden 50'şer mL alınıp, daha önce 98.5-100°C'de değişmez ağırlığa getirilmiş iki porselen buharlaştırma kabına (kroze) konulmuştur (İki paralelli olarak denemeler yapılmış, ortalamaları alınarak sonuçlar belirlenmiştir). Önce su banyosunda tam kuruma sağlanıncaya kadar buharlaştırma işlemi yapılmış, sonra krozeler etüve alınarak 98.5-100°C'de tekrar sabit tartım sağlanana kadar bekletilmiştir. Sabit tartım sağlandıktan sonra krozeler desikatörde 45 dakika soğutulmuş ve tartımları yapılmıştır (SLC 114-Official Methods of Analysis, 1996).

2.3.5.2. Çözünen madde tayini

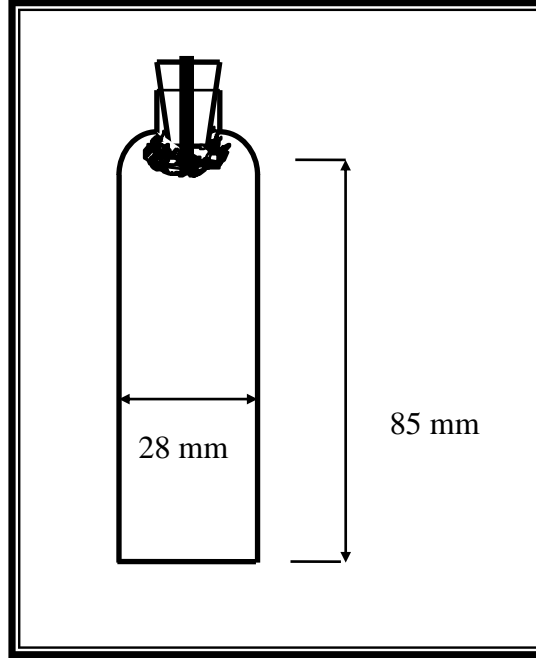
Analitik çözülden 100 mL'lik çözelti 0.45µ gözenek çaplı filtre kağıdı kullanılarak vakumlu süzme cihazında süzülmüştür. Bir pipetle 50'şer mL alınarak daha önce 98.5-100°C'de değişmez ağırlığa getirilerek darası alınmış 2 adet krozeye konulmuştur. Krozeler önce su banyosunda kuruluğa kadar, daha sonra 98.5-100°C'de etüve 1.5 saat tutulmuş ve desikatörde soğutulularak tartımları alınmıştır (SLC 115- Official Methods of Analysis, 1996).



Şekil 3.3. Vakumlu süzme aparatı.

2.3.5.3. Tanen olmayan madde tayini

Bu tayin yöntemi procter çan filtresi düzeneği yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Procter çan filtresi eni 28mm, boyu 85mm çan şeklinde cam silindirden oluşmaktadır. Çanın ince tarafına ortası delik bir lastik tıpa geçirilmiş durumdadır. Bu tıpanın bir ucu çapı 1.5mm olan kapillar boru ile bağlantılıdır. Tıpa ile deri tozu arasına kapillar borunun deri tozu ile tıkanmasını engellemek için konulan cam elyafı tampon görevi yapmaktadır. Çana konulan hafif kromlanmış standart deri tozunun ağırlığı 7g kadardır. Çan ağzı keten bir bez ile bağlanmış halde ve çan içinde ekstrakt bulunan bir behere daldırılmış durumdadır. Ekstrakt azaldıkça yukarıdan ilave edilmelidir.



Şekil 3.4. Procter çan filtresi.

Deneyin yapılışı esnasında, çan içine 7g deri tozu iyice sıkıştırılmış ve hava boşluğu kalmayacak şekilde içinde ekstrakt bulunan behere daldırılmıştır. Kapillar akış sistemine göre çanın içindeki deri tozu çözeltiyi tıpa kadar emdiği anda kapillar borunun diğer ucundan hafif bir emiş yapılarak damlamanın başlaması sağlanmıştır. Damlama hızı 6-10 damla/dk olacak şekilde ayarlanmış olmalıdır. Başka bir ifadeyle; 50mL'lik örnek 30dk'dan daha az ya da 90dk'dan daha uzun sürede olmayacak şekilde toplanmalıdır. Deri tozu taneni bağlayacak, tanen

olmayan madde kapillar borudan geçerken, suda çözünmeyen madde de filtre edilerek tutulacaktır. Böylelikle damlatılarak toplanan madde; suda çözünen, tanen olmayan maddeler olacaktır. Bu işlem de 2 paralelli olarak gerçekleştirilerek ortalama değer alınmıştır. Mezürlerde toplanan ilk 20 mL atılmış (emiş hareketi yapılırken çözelti içindeki tanenin de deri tozuna bağlanmadan geçebilme ihtimali nedeniyle), daha sonra toplanan 50 mL suda çözünen tanen olmayan madde çözeltisi önceden darası alınmış krozelere konularak su banyosunda buharlaştırıldıktan sonra etüvde 98.5-100°C'de bekletilip sabit tartıma getirilmiştir. Krozeler desikatörde soğutulduktan sonra tartımları yapılmıştır (SLC 116-Official Methods of Analysis, 1996).

Hesaplamalarda;

- 100-Toplam Katı Madde farkı = % Su değerini;
- % Toplam Katı Madde - % Çözünebilen Madde farkı = % Çözünmeyen Madde değerini;
- % Çözünebilen Madde- % Tanen Olmayan Madde farkı = % Tanen değerini vermektedir.

3.2.6. Valeks örnekleri ile derilerin tabaklanması

Geleneksel ve ultrasonik yöntem ile ekstrakte edilen tanenlerin ve her bir yöntemin kendi içerisinde değişen ekstraksiyon koşullarının tabaklayıcı özellikler üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla; geleneksel yöntemde her bir sıcaklık değeri için (30°C-8saat, 50°C-8saat, 70°C-8saat, 90°C-8saat) ultrasonik yöntemde ise her bir ultrasonik güç için (40W-8saat, 60W-8saat, 80W-8saat, 100W-8saat, 100W-6saat) en yüksek verimin elde edildiği süreler sonunda elde edilen ekstraktlar pikle koyun derilerinin tabaklanmasında kullanılmışlardır.

Bilindiği gibi derilerin çeşitli bölgeleri farklı yapısal özellikler göstermektedir. Bu sebeple; kullanılacak olan pikle derilerin mümkün olduğu kadar bir örnek olmasını sağlamak amacıyla; derilerin boyun, etek ve kuyruk gibi

kısımları uzaklaştırılarak geriye kalan kropon kısmından alınan deriler tabaklama işleminde kullanılmıştır.

Her bir ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen çözeltilerin toplam katı madde miktarları ve bunun içerisindeki tanen oranları değişim gösterdiğinden, tabaklama işlemi sırasında farklı şekillerde ekstrakte edilmiş tanenlerin tabaklayıcı etkilerinin karşılaştırılması için, tabaklama işleminin aynı miktardaki aktif tabaklayıcı (tanen) ile yapılması gerektiğinden, deri ağırlığı üzerinden kullanılacak ekstrakt miktarı hesaplanırken sadece ekstrakt hacmi değil, her bir ekstraktın tanen içerikleri de göz önüne alınmıştır. Ekstraksiyon işlemleri sonunda elde edilen çözeltilerin hacimleri, içermiş oldukları toplam katı madde ve tanen içerikleri hesaplandıktan sonra, tabaklama işleminde deri ağırlığı üzerinden %13 aktif tanen içerecek şekilde o çözelti ile tabaklanması gereken deri ağırlığı aşağıda verilen örnek hesaplamalara göre tespit edilmiş ve tespit edilen ağırlıktaki deri örnekleri böylelikle aynı oranda tanen içeren ekstraktlar ile tabaklanmıştır.

Diğer yandan tabaklama işlemi ile derilere kazandırılacak olan kalınlık artışı ve büzülme sıcaklıklarının da sağlıklı bir şekilde karşılaştırılabilmesi adına, her bir deneme için tabaklanan derilerde %13 aktif madde (tanen) bulunacak şekilde hesaplamalar yapılarak tabaklamada kullanılacak deri ağırlıkları belirlenmiştir. Örnek bir hesaplama aşağıda verilmiştir.

Örneğin; toplam katı madde içeriği 6.28g, çözelti hacmi 245mL, tanen içeriği %64 olan 100W-8h ultrasonik ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstrakt ile deri ağırlığı üzerinden %13 tanen kullanılmış olacak şekilde tabaklama işleminin gerçekleştirilebilmesi için alınması gereken deri miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$64 \times \frac{?}{100} = 13 \text{ ise } ? = 20.31 \text{ olarak bulunur.}$$

Normalde deri ağırlığı üzerinden 100g deri için 20.31g toplam katı madde içerikli ekstrakt kullanılması gerekmektedir, ancak bizim ekstraktımız 6.28g katı madde içeriğine sahip olduğundan;

$$\text{Kullanılacak deri ağırlığı} \times \frac{20.31}{100} = 6.28$$

Eşitliğine göre kullanılacak deri ağırlığı 30.9 gram olarak hesaplanmıştır.

Benzer şekilde her bir ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstrakt çözeltilerinin özellikleri göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmış ve %13 tanen ile tabaklama gerçekleştirilecek şekilde kullanılması gereken deri ağırlıkları belirlenmiş ve buna göre her bir denemede eşit oranda tabaklayıcının kullanımı sağlanmıştır.

Tartımları yapılan deriler geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle elde edilen ekstraktlar ile Çizelge 3.1.'de verilen reçeteye göre tabaklanmıştır.

Çizelge 3.1. Tabaklama işleminde uygulanan reçete.

TABAKLAMA REÇETESİ			
İŞLEM	MİKTAR (%)	ÜRÜN	SÜRE
Depikle	300	Su 6 °Be ^r	5 dk.
	1.5	HCOONa	30 dk
	0.8	NaHCO ₃	120 dk
			pH 4.5-5
Boşaltma&Yıkama			
Tabaklama	2	Naftalin Fenol Sülfon Esaslı Sintan	20 dk.
	X	Ekstrakt Çözeltilisi	30 dk.
	1	Sentetik Yağlama Maddesi	
	0.5	Sülfoklorlanmış Sentetik Parafin ve Emülgatörler Kombinasyonu	15 dk.
	X	Ekstrakt Çözeltilisi	30 dk.
	1	Sentetik Yağlama Maddesi	
	0.5	Sülfoklorlanmış Sentetik Parafin ve Emülgatörler Kombinasyonu	15 dk.
	X	Ekstrakt Çözeltilisi	30 dk
	1	Sentetik Yağlama Maddesi	
	0.5	Sülfoklorlanmış Sentetik Parafin ve Emülgatörler Kombinasyonu	5 saat
	1	HCOOH	1 saat
			pH 3.5
Boşaltma&Yıkama			

3.2.7. Tabaklanan derilerde yapılan tayinler

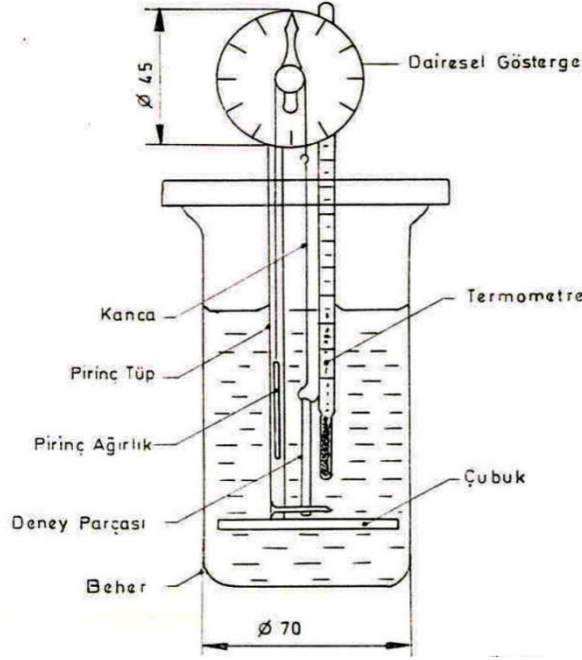
Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlarla tabaklanmış derilerde aşağıdaki iki analiz uygulanmıştır.

3.2.7.1. Kalınlık tayini

Derilerin kalınlık tayini TS 4117 EN ISO 2589'a göre yapılmıştır. Derilerin kalınlıkları 0.001mm hassasiyete sahip Peacock marka özel deri kumpası kullanılarak belirlenmiştir. Deri, cilt yüzü yukarı gelecek şekilde aletin çeneleri arasına yerleştirilmiş ve yük yavaşça uygulandıktan sonra 5 saniye içerisinde değer okunmuştur. Ölçümler; baskı ayağı, numune ve örs yatay konumda iken yapılmıştır. Tabaklama işleminin derilere kazandırdığı kalınlık artışlarının belirlenebilmesi amacıyla tabaklamaya başlamadan önce (depikle aşamasından sonra, deriler yaş halde iken) ve tabaklama işlemi tamamlandıktan sonra (deriler yaş halde iken) derilerin kalınlıkları kumpas ile ölçülerek, hesaplamalar yapılmış ve meydana gelen kalınlık artışları % olarak verilmiştir.

3.2.7.2. Büzülme sıcaklığı tayini

Tabaklama derecesinin bir göstergesi olarak kabul edilen büzülme sıcaklığı tayininin temel ilkesi deri test örneğinin su içinde ısıtılması ve büzülmenin başladığı anki sıcaklığın ölçülmesine dayanır.



Şekil 3.5. Büzülme sıcaklığı test aparatı.

Büzülme sıcaklığının tayini için deri örneklerinden 3mm x 50mm boyutlarında şeritler kesilmiş, kesilen deri parçalarının asılması için iki ucundan 5mm içeride ve kenarlarından eşit uzaklıkta iki delik açılmıştır. Deri parçası, içerisinde 300mL (1:3) gliserol-su karışımı bulunan, sıcaklığı 40°C'ye getirilmiş bir beher glas içine üst ucu kancaya alt ucu ise iğneye takılarak asılmıştır. Isı kaynağı beher glastaki karışımın sıcaklığını dakikada 2°C arttıracak şekilde ayarlanmıştır. Dairesel gösterge hareket ettiği andan itibaren 30 saniye aralıklarla sıcaklık ve ibrenin gösterdiği değer kaydedilmiştir. Bu işleme, deri parçası tamamen büzülene kadar devam edilmiştir. Kaydedilen değerlerden derinin büzülme sıcaklığı şu şekilde belirlenmiştir. İbrenin gösterdiği en yüksek değer yarısı alınarak bu değere tekabül eden sıcaklık değeri okunmuştur ve bu değer analiz edilen derinin büzülme sıcaklığı olarak kaydedilmiştir (TS 4120 EN ISO 3380).

3.2.8. İstatistiksel analiz

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen sonuçlar aynı zamanda istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 15 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen ekstraksiyon verimi (%), tanen oranı (%) ve tanen miktarı (g) değerleri; ekstraksiyon süresine ve ekstraksiyon sıcaklığına/gücüne göre sınıflandırılarak bu ölçümlerin ortalama, standart sapma, standart hata ve varyasyon katsayısı¹ değerleri hesaplanmıştır. Yapılan sınıflandırmalarda fark olup olmadığının incelenmesi amacıyla One-Way ANOVA Varyans Analizi yapılmıştır.

Her bir sınıflandırmaya yapılan varyans analizi sonuçlarına göre, farkın hangi seviyeler arasında olduğunu belirlemek için Duncan ikili karşılaştırma testi yapılmıştır. Ayrıca geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraksiyon verimleri (%), tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) değerlerinin ortalamaları arasında fark olup olmadığının saptanması için t-testi kullanılmıştır. Yapılan tüm istatistikî analizlerde güven katsayısı %95 alınmış ve elde edilen tüm sonuçlar $\alpha=0.05$ önem seviyesine göre değerlendirilmiştir.

¹ Varyasyon katsayısı; standart sapmanın ortalamaya göre yüzde kaçlık bir değişim gösterdiğini belirtir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Meşe Palamutlarının Rutubet İçeriğine Ait Bulgular

SLC 113 metoduna göre yapılan rutubet tayininde palamutların ortalama %11,06 nem içerdiği belirlenmiştir.

4.2. Meşe Palamutlarından Maksimum Ekstrakte Edilebilir Madde (MEM) Miktarına Ait Bulgular

70°C’de günde 8 saat olmak üzere 3 günlük ekstraksiyon işlemi sonunda meşe palamutlarından maksimum ekstrakte edilebilir madde miktarı ortalama %49,8 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Sağdan sola doğru, 1., 2., ve 3. günün sonunda elde edilen ekstraktlar.

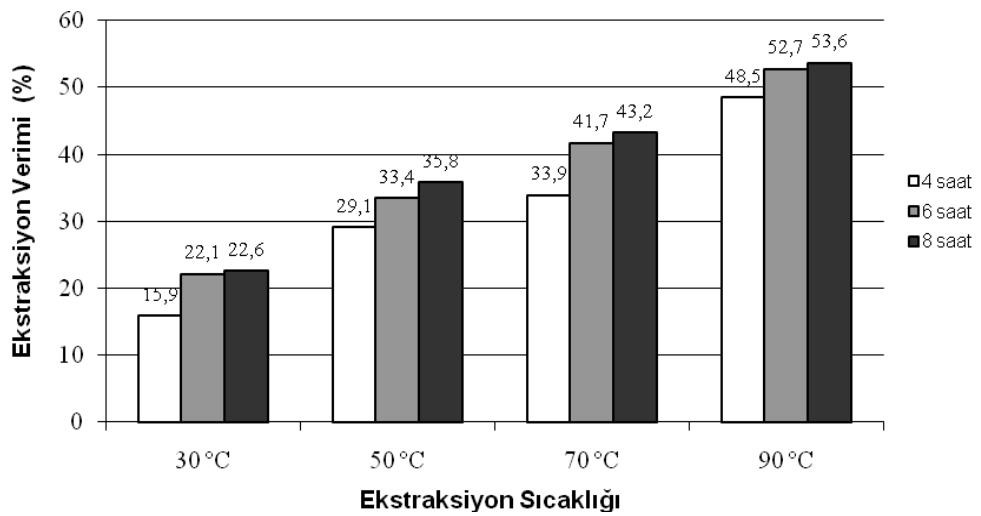
4.3. Meşe Palamutlarının Geleneksel Yöntem İle Ekstraksiyonuna Ait Bulgular

Farklı sıcaklık ve sürelerde geleneksel yöntem ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen meşe palamudu ekstraktlarının % katı madde verimlerine ilişkin değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen veriler incelendiğinde; beklenildiği gibi, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığının artması ile birlikte ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmüştür.

Çizelge 4.1. Geleneksel sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon verimleri (%) ortalamaları.

EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%)				
Süre	Ekstraksiyon Sıcaklığı			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
4 saat	15.9	29.1	33.9	48.5
6 saat	22.1	33.4	41.7	52.7
8 saat	22.6	35.8	43.2	53.6

Çizelge 4.1 dikkatle incelendiğinde; ekstraksiyon sıcaklığının artırılması ile ekstrakte edilen katı madde veriminde meydana gelen artışın, ekstraksiyon süresinin artırılmasıyla meydana gelen artıştan daha fazla olduğu görülebilmektedir. Nitekim; ekstraksiyon işleminde uygulanan sıcaklığın 30°C'den 90°C'ye yükselmesi, süreye bağlı olarak ekstraksiyon veriminde 2.37-3.05 kat artışa sebep olurken, ekstraksiyon süresinin 4 saatten 8 saate çıkarılması ekstraksiyon veriminde sıcaklığa bağlı olarak 1.11-1.42 kat artış ile sonuçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, meşe palamudu kadehlerinin ekstraksiyon verimi üzerine, ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon süresinden daha önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum Şekil 4.2'de açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.2. Geleneksel sıcak su ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi ve sıcaklığının verim ortalamaları üzerine etkisi.

Çizelge 4.2. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın verim üzerine etkisi.

GELENEKSEL EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%) ÜZERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ										
Sıcaklık	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	15,80	15,95	15,95	15,95	15,80	15,90±0.05 ^d	0,09	0,56	
50 °C	3	29,29	29,44	28,57	29,44	28,57	29,10±0.27 ^c	0,47	1,60	
70 °C	3	33,64	33,64	34,51	34,51	33,64	33,93±0.29 ^b	0,50	1,48	
90 °C	3	48,43	48,58	48,58	48,58	48,43	48,53±0.05 ^a	0,08	0,17	
F=4494.441										
P=0.000										
Sıcaklık	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	22,14	21,90	22,33	22,33	21,90	22,12±0.13 ^d	0,22	0,99	
50 °C	3	33,06	33,79	33,35	33,79	33,06	33,40±0.21 ^c	0,36	1,09	
70 °C	3	40,75	41,91	42,34	42,34	40,75	41,66±0.48 ^b	0,82	1,98	
90 °C	3	52,64	52,78	52,78	52,78	52,64	52,73±0.05 ^a	0,08	0,16	
F=2317.615										
P=0.000										
Sıcaklık	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	23,76	22,01	22,04	23,76	22,01	22,60±0.58 ^d	1,00	4,44	
50 °C	3	34,70	35,82	36,98	36,98	34,70	35,83±0.66 ^c	1,14	3,18	
70 °C	3	43,94	42,34	43,36	43,94	42,34	43,21±0.47 ^b	0,81	1,87	
90 °C	3	53,80	52,35	54,52	54,52	52,35	53,55±0.64 ^a	1,11	2,07	
F=485.904										
P=0.000										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

Elde edilen verilerin istatistiksel analizinden (Çizelge 4.2); geleneksel yöntemle 4, 6 ve 8 saatte gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda, uygulanan ekstraksiyon sıcaklıkları arasında ekstraksiyon verimlerinin ortalamaları bakımından $\alpha=0.05$ önem düzeyine göre istatistiksel olarak fark olduğu (P<0.05) görülmüş, geleneksel ekstraksiyonda artan sıcaklık ile ekstraksiyon veriminde meydana gelen artışın istatistiksel açıdan da önem taşıdığı belirlenmiştir.

Geleneksel ekstraksiyonda sürenin verimlilik üzerine etkisi istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde ise (Çizelge 4.3); her bir ekstraksiyon süresi (4, 6, 8 saat) için ekstraksiyon verimi ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel olarak

önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0.05$). Ancak 50 ile 70°C’de her bir ekstraksiyon süresi arasında verimlilik açısından fark varken, 30 ve 90°C’lik sıcaklıklarda 6 ile 8 saatte gerçekleştirilen ekstraksiyonların ortalama verimleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.3. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin verim üzerine etkisi.

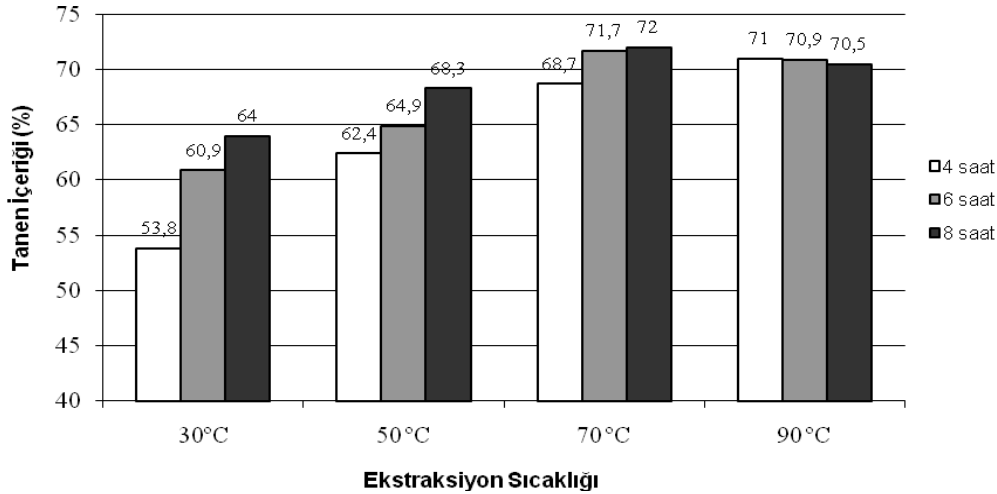
GELENEKSEL EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	30 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	15,80	15,95	15,95	15,95	15,80	15,90±0.05 ^b	0,09	0,56	
6 saat	3	22,14	21,90	22,33	22,33	21,90	22,12±0.13 ^a	0,22	0,99	
8 saat	3	23,76	22,01	22,04	23,76	22,01	22,60±0.58 ^a	1,00	4,44	
F=118.476 P=0.000										
Süre	n	50 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	29,29	29,44	28,57	29,44	28,57	29,10±0.27 ^c	0,47	1,60	
6 saat	3	33,06	33,79	33,35	33,79	33,06	33,40±0.21 ^b	0,36	1,09	
8 saat	3	34,70	35,82	36,98	36,98	34,70	35,83±0.66 ^a	1,14	3,18	
F=63,380 P=0.000										
Süre	n	70 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	33,64	33,64	34,51	34,51	33,64	33,93±0.29 ^c	0,50	1,48	
6 saat	3	40,75	41,91	42,34	42,34	40,75	41,66±0.48 ^b	0,82	1,98	
8 saat	3	43,94	42,34	43,36	43,94	42,34	43,21±0.47 ^a	0,81	1,87	
F=140.460 P=0.000										
Süre	n	90 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	48,43	48,58	48,58	48,58	48,43	48,53±0.05 ^b	0,08	0,17	
6 saat	3	52,64	52,78	52,78	52,78	52,64	52,73±0.05 ^a	0,08	0,16	
8 saat	3	53,80	52,35	54,52	54,52	52,35	53,55±0.64 ^a	1,11	2,07	
F=52.751 P=0.000										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P<0.05$).

Elde edilen bu sonuçlardan; geleneksel sıcak su ekstraksiyonunda, genel olarak ekstraksiyon süresi ve özellikle ekstraksiyon sıcaklığındaki artışın ekstraksiyon verimi üzerine oldukça etkili olduğu ve ekstraksiyon verimini artırdığı belirlenmiştir.

Bütün ticari bitkisel tanenler, tanen içeriklerinin yanı sıra tanen olmayan maddeleri de (anorganik tuzlar, organik asitler, gumiler, nişasta, şeker, tuz, gum, lignin vb.) bünyelerinde bulundurmaktadır. Diğer bir ifadeyle; tanen olarak adlandırılan ticari hiçbir materyal %100 tanenden (polifenolik maddelerden) oluşmamaktadır. Muhakkak bünyesinde bir miktar ekstraksiyon sırasında çözültüye geçen tanen olmayan maddeleri de içermektedir. Nitekim; meşe palamutlarından ekstrakte edilen katı maddenin de tamamı tanen olmadığından, ekstrakte edilen katı materyalin içerdiği % tanen miktarı da incelenmiştir.

Süre ve sıcaklık artışı ekstraksiyon verimliliği (toplam katı madde) üzerine olumlu etki gösterirken, ekstrakte edilen ürünlerin tanen oranları analiz edildiğinde ise; 70°C'lik ekstraksiyon sıcaklığına kadar katı madde verimliliği ile birlikte ekstrakte edilen ürünün tanen oranının da artış gösterdiği, ancak 90°C sıcaklıktaki ekstraksiyon koşullarında suda çözünen tanen olmayan maddelerin daha fazla miktarlarda suya geçmesi nedeniyle tanen oranında hafif bir azalma olduğu görülmüştür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktların tanen oranları ortalamaları (%).

Elde edilen ekstraktların tanen oranlarının ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimine ilişkin istatistiksel değerlendirme sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, 4 ve 6 saatlik geleneksel ekstraksiyonlarda değişen sıcaklığın elde edilen ekstraktların tanen oranları üzerine etkili olduğu

($P < 0.05$) artan sıcaklığın tanen oranında artış sağladığı, 8 saatlik ekstraksiyon süresinde ise sıcaklığın ekstraktın tanen oranı üzerine etkisinin istatistiksel açıdan önem taşımadığı ($P > 0.05$) görülmektedir.

Çizelge 4.4. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın tanen oranları (%) üzerine etkisi.

GELENEKSEL EKSTRAKSİYON TANEN ORANLARI (%) ÜZERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ										
Sıcaklık	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	57,47	51,80	52,26	57,47	51,80	53,85±1.82 ^c	3,15	5,85	
50 °C	3	63,32	62,77	61,10	63,32	61,10	62,40±0.67 ^b	1,16	1,85	
70 °C	3	67,33	70,08	68,64	70,08	67,33	68,68±0.80 ^a	1,38	2,01	
90 °C	3	71,79	71,31	69,81	71,79	69,81	70,97±0.60 ^a	1,03	1,46	
F=49,534 P=0.000										
Sıcaklık	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	65,60	57,24	59,92	65,60	57,24	60,92±2.46 ^b	4,27	7,01	
50 °C	3	63,71	68,02	62,88	68,02	62,88	64,87±1.59 ^b	2,76	4,25	
70 °C	3	70,90	72,13	71,96	72,13	70,90	71,66±0.38 ^a	0,67	0,93	
90 °C	3	69,29	70,94	72,34	72,34	69,29	70,86±0.88 ^a	1,53	2,15	
F=10,917 P=0.003										
Sıcaklık	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	66,77	59,11	65,99	66,77	59,11	63,96±2.43 ^b	4,22	6,59	
50 °C	3	64,05	72,89	67,91	72,89	64,05	68,28±2.56 ^{a,b}	4,43	6,49	
70 °C	3	72,10	74,41	69,60	74,41	69,60	72,04±1.39 ^a	2,40	3,34	
90 °C	3	69,64	71,78	69,93	71,78	69,64	70,45±0.67 ^{a,b}	1,16	1,65	
F=3.311 P=0.078										

^{a, b, c, d}; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P < 0.05$).

Yine yapılan Duncan testi sonucunda 4 saatlik geleneksel ekstraksiyonda 70 ve 90°C’de gerçekleştirilen ekstraksiyonlar ile elde edilen ekstraktların tanen oranlarındaki değişimin önemli olmadığı, 6 saatlik geleneksel ekstraksiyonda 30 ile 50°C’lerde yapılan ekstraksiyonların tanen oranlarındaki değişimin önemli olmadığı, yine 6 saatte 70 ile 90°C’lerde yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktların tanen oranlarında da istatistikî anlamda önemli bir farkın olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.4).

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyonlarda, sürenin (4, 6, 8 saat) elde edilen ekstraktların tanen oranları üzerine etkisi istatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise; 50, 70 ve 90°C’de gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda ekstraksiyon süresinin elde edilen ekstraktın tanen oranı üzerine etkili olmadığı ($P>0.05$), 30°C’de yapılan ekstraksiyonda ise sürenin elde edilen ekstraktın tanen oranı üzerine etkili olduğu ($P<0.05$) görülmüştür (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin tanen oranları (%) üzerine etkisi.

GELENEKSEL EKSTRAKSİYON TANEN ORANLARI (%) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	30 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	57,47	51,80	52,26	57,47	51,80	53,85±1.82 ^b	3,15	5,85	
6 saat	3	65,60	57,24	59,92	65,60	57,24	60,92±2.46 ^{a,b}	4,27	7,01	
8 saat	3	66,77	59,11	65,99	66,77	59,11	63,96±2.43 ^a	4,22	6,59	
F=5.275 P=0.048										
Süre	n	50 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	63,32	62,77	61,10	63,32	61,10	62,40±0.67 ^a	1,16	1,85	
6 saat	3	63,71	68,02	62,88	68,02	62,88	64,87±1.59 ^a	2,76	4,25	
8 saat	3	64,05	72,89	67,91	72,89	64,05	68,28±2.56 ^a	4,43	6,49	
F=2.751 P=0.142										
Süre	n	70 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	67,33	70,08	68,64	70,08	67,33	68,68±0.80 ^a	1,38	2,01	
6 saat	3	70,90	72,13	71,96	72,13	70,90	71,66±0.38 ^a	0,67	0,93	
8 saat	3	72,10	74,41	69,60	74,41	69,60	72,04±1.39 ^a	2,40	3,34	
F=3.741 P=0.088										
Süre	n	90 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	71,79	71,31	69,81	71,79	69,81	70,97±0.60 ^a	1,03	1,46	
6 saat	3	69,29	70,94	72,34	72,34	69,29	70,86±0.88 ^a	1,53	2,15	
8 saat	3	69,64	71,78	69,93	71,78	69,64	70,45±0.67 ^a	1,16	1,65	
F=0.143 P=0.870										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P<0.05$).

Çizelge 4.1’de verilen geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyonun süre ve sıcaklığa bağlı verimleri göz önüne alındığında; 90°C’de ekstraksiyon sonucu MEM miktarına 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda ulaşıldığı, tanen oranının daha yüksek olduğu 70°C’de 8 saatlik ekstraksiyon sonucunda ise MEM’nin yaklaşık %87’ sinin ekstrakte edilebildiği tespit edilmiştir.

4.4. Meşe Palamutlarının Ultrasonik Yöntemle Ekstraksiyonuna Ait Bulgular

Ultrasonik ekstraksiyon denemelerine planlandığı şekilde 40-60-80-100-120-140W ultrasonik güç ile 4, 6 ve 8’er saatlik sürelerde en düşük ultrasonik güç ile başlanmıştır. Ancak, ultrasonik ekstraksiyon denemeleri sırasında çözeltinin ısındığı görülmüş ve ultrasonik güç arttıkça çözelti sıcaklığının da arttığı belirlenmiştir. Bu sebeple ultrasonik güç ve süreye bağlı olarak ekstrakt çözeltisi sıcaklığında meydana gelen değişimler takip edilmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyonlarda ultrasonik güç ve süreye bağlı olarak meydana gelen sıcaklık değişimleri.

Süre	Ultrasonik Güç			
	40 W	60 W	80 W	100 W
1 saat	50 °C	68 °C	86 °C	88 °C
2 saat	63 °C	78 °C	90 °C	92 °C
3 saat	70 °C	83 °C	92 °C	98 °C
4 saat	72 °C	83 °C	94 °C	98 °C
5 saat	72 °C	86 °C	94 °C	98 °C
6 saat	72 °C	86 °C	94 °C	98 °C
7 saat	76 °C	88 °C	94 °C	98 °C
8 saat	76 °C	88 °C	94 °C	98 °C

Yapılan sıcaklık ölçümleri sonucunda, ilk saatten itibaren ultrasonik güce bağlı olarak ortam sıcaklığında önemli bir artış olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.2’den de görüldüğü gibi 100W’da gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon sırasında ekstrakt çözeltisinin sıcaklığı suyun kaynama noktasına yaklaşmıştır. Bu şartlarda prob ve ultrasound cihazında aşırı derecede bir ısınmanın meydana geldiği ve kavitasyon etkisinin önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Bu

sebeplerden dolayı 120 ve 140 W'lık ultrasonik güç ile ekstraksiyon denemeleri iptal edilmiştir.

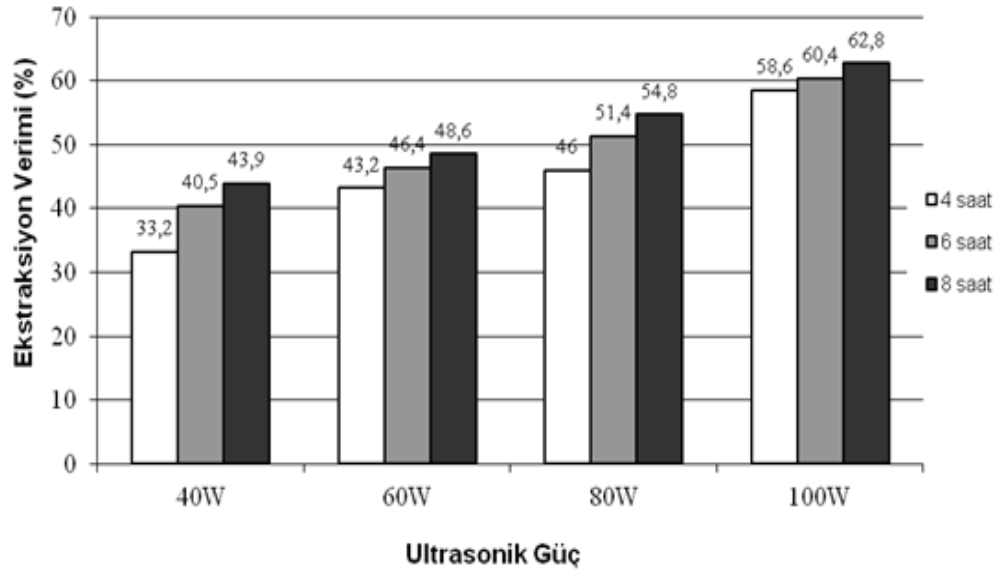
Lorimer ve Mason (1987), Sonokimya ile ilgili fiziksel yaklaşımlar Bölüm 1 adlı çalışmalarında; genellikle ekstraksiyonda 50°C'nin üzerine çıktığında daha fazla kavitasyonun meydana geleceğini, Mason et al. (1996) ise bunun sonucunda ekstraksiyon veriminin artacağını, bununla birlikte sıcaklığın sıvının kaynama noktasına yaklaştığında yüzey geriliminin azalması nedeniyle sonikasyonun etkisiz olacağını da belirtmişlerdir.

Vajnhandl ve Le Marechal (2005), tekstil boyamada ultrasound kullanımı üzerine yaptıkları çalışmada; yüksek harici sıcaklıkların, kavitasyonun meydana gelmesi için gerekli olan şiddeti azalttığını, sıcaklığın daha da artması durumunda kabarcıklar içerisine daha fazla buharın nüfuz etmesine ve sönme sırasında şiddetin azalmasına neden olduğunu, böylece sonokimyasal reaksiyonların ortam sıcaklığının artması ile yavaş gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca sıvının kaynama noktasına yakın sıcaklıkların ses bariyeri olarak rol oynayabilen kabarcıkların sayısını artırdığına da değinmişlerdir.

Herhangi bir sıcaklık kontrolü yapılmaksızın 100W ultrasonik güce kadar uygulanan ultrasonik ekstraksiyon ile elde edilen toplam katı madde değerleri, % ekstraksiyon verimleri olarak aşağıda Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde; ultrasonik güç ve ekstraksiyon süresinin artması ile birlikte ekstraksiyon veriminin de arttığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.7. Ultrasonik ekstraksiyon ile elde edilen ortalama ekstraksiyon verimleri (%).

EKSTRAKSİYON VERİMİ (%)				
	Ultrasonik Güç			
Süre	40 W	60 W	80 W	100 W
4 saat	33.2	43.2	46.0	58.6
6 saat	40.5	46.4	51.4	60.4
8 saat	43.9	48.6	54.8	62.8



Şekil 4.4. Ultrasonik ekstraksiyonda ekstraksiyon süresi ve sıcaklığın ortalama verim üzerine etkisi.

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.4 dikkatle incelendiğinde, ultrasonik güç ve ekstraksiyon süresinin artması ile ekstraksiyon veriminin de arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre; ultrasonik gücün 40 W'dan 100 W'a kadar artırılmasının ekstraksiyon veriminde süreye bağlı olarak 1.43-1.76 oranında bir artışa neden olduğu ve yüksek ultrasonik güçlerde (özellikle 100W'da) ekstraksiyon süresinin uzatılmasının ekstraksiyon veriminde önemli bir artışa neden olmadığı (1.07 kat) belirlenmiştir.

Ultrasonik ekstraksiyonlarda değişen ultrasonik güç ile elde edilen ekstraksiyon verimi ortalamalarının istatistiksel olarak birbirlerinden farklı olduğu ($P < 0.05$) saptanmıştır (Çizelge 4.8). Duncan ikili karşılaştırma yöntemine göre de uygulanan tüm güç seviyeleri arasında fark olduğu belirlenmiştir. Buradan açıkça ultrasonik güç artışının ekstraksiyon verimini de artırdığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.8. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün verim üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%) ÜZERİNE ULTRASONİK GÜCÜN ETKİSİ										
Ultrasonik Güç	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	33,06	33,93	32,63	33,93	32,63	33,21±0.38 ^d	0,66	2,00	
60 W	3	42,34	44,81	42,34	44,81	42,34	43,16±0.82 ^c	1,42	3,30	
80 W	3	45,53	45,10	47,42	47,42	45,10	46,01±0.71 ^b	1,23	2,68	
100 W	3	58,29	58,58	58,87	58,87	58,29	58,58±0.17 ^a	0,29	0,50	
F=321.932 P=0.000										
Ultrasonik Güç	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	41,62	40,02	39,88	41,62	39,88	40,50±0.56 ^d	0,97	2,38	
60 W	3	48,00	45,10	46,26	48,00	45,10	46,45±0.84 ^c	1,46	3,14	
80 W	3	53,51	49,01	51,62	53,51	49,01	51,38±1.30 ^b	2,26	4,39	
100 W	3	59,74	61,34	60,03	61,34	59,74	60,37±0.49 ^a	0,85	1,41	
F=95.401 P=0.000										
Ultrasonik Güç	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	45,39	42,63	43,65	45,39	42,63	43,89±0.80 ^d	1,39	3,17	
60 W	3	49,74	47,27	48,72	49,74	47,27	48,58±0.72 ^c	1,24	2,55	
80 W	3	55,68	54,52	54,09	55,68	54,09	54,76±0.48 ^b	0,82	1,51	
100 W	3	62,21	60,03	66,27	66,27	60,03	62,83±1.83 ^a	3,16	5,04	
F=56.874 P=0.000										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

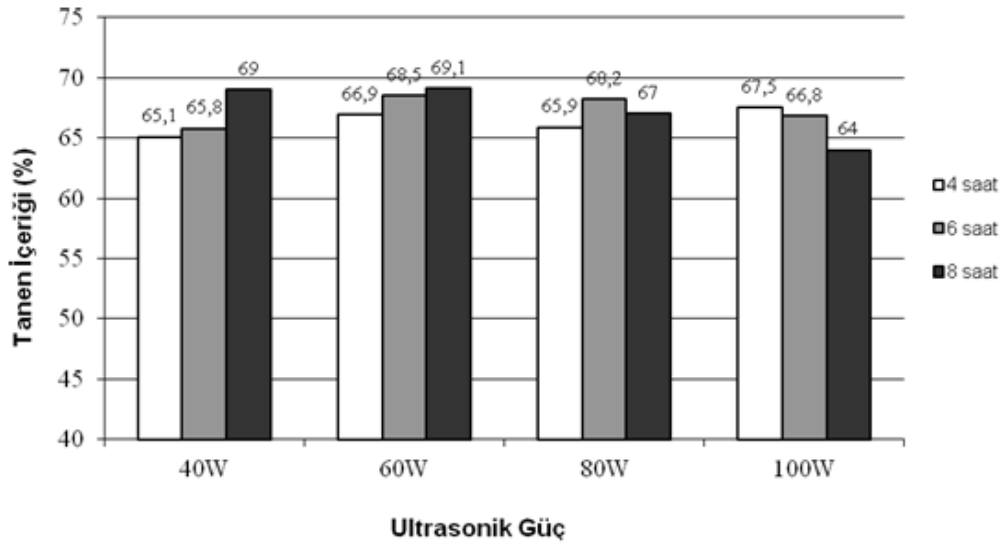
Ultrasound ekstraksiyon verimliliğinin süreye bağlı değişimi istatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise; 40, 60 ve 80W ultrasonik güçlerin süreye bağlı ekstraksiyon verimi ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu (P<0.05), 100W ultrasonik gücün ekstraksiyon verimi ortalamaları arasındaki farkın önemli olmadığı (P>0.05) görülmüştür. Bununla birlikte; 40 ve 80W ultrasonik güçlerde gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda uygulanan tüm ekstraksiyon süreleri arasında fark var iken, 60 W'da 6 ile 8 saat arasında fark olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin verim üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	40 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	33,06	33,93	32,63	33,93	32,63	33,21±0.38 ^c	0,66	2,00	
6 saat	3	41,62	40,02	39,88	41,62	39,88	40,50±0.56 ^b	0,97	2,38	
8 saat	3	45,39	42,63	43,65	45,39	42,63	43,89±0.80 ^a	1,39	3,17	
F=80.911 P=0.000										
Süre	n	60 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	42,34	44,81	42,34	44,81	42,34	43,16±0.82 ^b	1,42	3,30	
6 saat	3	48,00	45,10	46,26	48,00	45,10	46,45±0.84 ^a	1,46	3,14	
8 saat	3	49,74	47,27	48,72	49,74	47,27	48,58±0.72 ^a	1,24	2,55	
F=11.764 P=0.008										
Süre	n	80 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	45,53	45,10	47,42	47,42	45,10	46,01±0.71 ^c	1,23	2,68	
6 saat	3	53,51	49,01	51,62	53,51	49,01	51,38±1.30 ^b	2,26	4,39	
8 saat	3	55,68	54,52	54,09	55,68	54,09	54,76±0.48 ^a	0,82	1,51	
F=24.007 P=0.001										
Süre	n	100 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	58,29	58,58	58,87	58,87	58,29	58,58±0.17 ^b	0,29	0,50	
6 saat	3	59,74	61,34	60,03	61,34	59,74	60,37±0.49 ^{a,b}	0,85	1,41	
8 saat	3	62,21	60,03	66,27	66,27	60,03	62,83±1.83 ^a	3,16	5,04	
F=3.793 P=0.086										

a, b, c, d: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

Geleneksel ekstraksiyon yönteminde olduğu gibi ultrasonik ekstraksiyon sonucunda elde edilen ekstraktların tanen oranları da tespit edilmiştir. Ultrasonik yöntem ile meşe palamudu kadehlerinden ekstrakte edilen katı madde içerisindeki tanen yüzdeleri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı ultrasonik güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktların tanen oranları ortalamaları.

Şekil 4.5’de de görüldüğü gibi; 40 ve 60 W ultrasonik güçlerde artan ekstraksiyon süresi, ekstraktın tanen oranlarında az da olsa bir artışa sebep olmuştur. Fakat, 80 W ve özellikle 100 W ultrasonik güçlerde tanen oranlarında azalmalar meydana gelmiştir. Bu durum, bitki materyalinden ekstrakte edilen tanen olmayan madde miktarlarının artması nedeniyle ekstrakte edilen toplam katı madde içerisindeki tanen oranlarının azalması ile açıklanabilir. Ayrıca ultrasonik gücün 100W’a çıkarılması durumunda, 8 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda ekstrakte edilen toplam katı madde oranı 80W’a göre %14,6 artarken, toplam katı madde içerisindeki tanen oranında %4,48 oranında azalma meydana geldiği görülmüştür.

Ancak; ultrasonik ekstraksiyonda uygulanan ultrasonik güç değişiminin ve ekstraksiyon süresinin elde edilen ekstraktın tanen oranı üzerine etkisi $\alpha=0.05$ önem düzeyine göre istatistikî olarak değerlendirildiğinde; bir fark olmadığı ($P>0.05$), uygulanan ultrasonik gücün ve ekstraksiyon süresinin elde edilen ekstraktın tanen oranında istatistiksel açıdan önemli bir değişime sebep olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.10, 4.11).

Çizelge 4.10. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün tanen oranları (%) üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON TANEN ORANLARI (%) ÜZERİNE ULTRASONİK GÜCÜN ETKİSİ										
Ultrasonik Güç	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	66,07	64,19	65,04	66,07	64,19	65,10±0.54 ^a	0,94	1,45	
60 W	3	67,43	65,50	67,82	67,82	65,50	66,91±0.72 ^a	1,24	1,86	
80 W	3	65,08	64,81	67,95	67,95	64,81	65,95±1.00 ^a	1,74	2,64	
100 W	3	68,14	66,23	68,02	68,14	66,23	67,47±0.62 ^a	1,07	1,58	
F=1.993 P=0.194										
Ultrasonik Güç	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	67,35	67,24	62,78	67,35	62,78	65,79±1.51 ^a	2,61	3,96	
60 W	3	68,22	66,13	71,10	71,10	66,13	68,48±1.44 ^a	2,49	3,64	
80 W	3	67,40	68,33	68,78	68,78	67,40	68,17±0.41 ^a	0,70	1,03	
100 W	3	67,29	64,00	69,07	69,07	64,00	66,79±1.49 ^a	2,58	3,86	
F=0.933 P=0.468										
Ultrasonik Güç	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	69,74	71,92	65,35	71,92	65,35	69,00±1.93 ^a	3,35	4,85	
60 W	3	68,64	67,74	70,89	70,89	67,74	69,09±0.94 ^a	1,62	2,35	
80 W	3	69,39	66,57	65,12	69,39	65,12	67,03±1.26 ^{a,b}	2,17	3,24	
100 W	3	64,13	64,36	63,66	64,36	63,66	64,05±0.20 ^b	0,36	0,55	
F=3.588 P=0.066										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

Çizelge 4.11. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin tanen oranları (%) üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON TANEN ORANLARI (%) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	40 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	66,07	64,19	65,04	66,07	64,19	65,10±0.54 ^a	0,94	1,45	
6 saat	3	67,35	67,24	62,78	67,35	62,78	65,79±1.51 ^a	2,61	3,96	
8 saat	3	69,74	71,92	65,35	71,92	65,35	69,00±1.93 ^a	3,35	4,85	
F=2.070 P=0.207										
Süre	n	60 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	67,43	65,50	67,82	67,82	65,50	66,91±0.72 ^a	1,24	1,86	
6 saat	3	68,22	66,13	71,10	71,10	66,13	68,48±1.44 ^a	2,49	3,64	
8 saat	3	68,64	67,74	70,89	70,89	67,74	69,09±0.94 ^a	1,62	2,35	
F=1.090 P=0.395										
Süre	n	80 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	65,08	64,81	67,95	67,95	64,81	65,95±1.00 ^a	1,74	2,64	
6 saat	3	67,40	68,33	68,78	68,78	67,40	68,17±0.41 ^a	0,70	1,03	
8 saat	3	69,39	66,57	65,12	69,39	65,12	67,03±1.26 ^a	2,17	3,24	
F=1.350 P=0.328										
Süre	n	100 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	68,14	66,23	68,02	68,14	66,23	67,47±0.62 ^a	1,07	1,58	
6 saat	3	67,29	64,00	69,07	69,07	64,00	66,79±1.49 ^{a,b}	2,58	3,86	
8 saat	3	64,13	64,36	63,66	64,36	63,66	64,05±0.20 ^b	0,36	0,55	
F=3.732 P=0.088										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

Çizelge 4.7’de verilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ultrasonik güç ve süreye bağlı ekstraksiyon verimleri incelendiğinde; 80W’da gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucu MEM miktarına 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda ulaşılırken, 100W’da gerçekleştirilen ekstraksiyonda MEM miktarına 4 saatten daha kısa bir sürede ulaşılabilirdiği görülmektedir. Bununla birlikte 100W–8saat ultrasonik ekstraksiyon sonucunda elde edilen katı madde miktarının, MEM miktarından %26.1 daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4.5. Geleneksel ve Ultrasonik Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinin ekstraksiyon verimlilikleri, tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) bakımından karşılaştırılması Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde; geleneksel (90°C-8saat) ve ultrasonik (100W-8saat) ekstraksiyon yöntemlerinin en yüksek ekstraksiyon verimleri sırasıyla %53.6 ve %62.8 olarak bulunmuştur. Her iki yöntem en yüksek ekstraksiyon verimleri bakımından karşılaştırıldığında ultrasonik ekstraksiyon ile verimin geleneksel yönteme göre %17.16 oranında arttığı belirlenmiştir. Ayrıca geleneksel ekstraksiyonun %53.6 olan en yüksek ekstraksiyon verimine ultrasonik ekstraksiyon ile 100W da 4 saatten daha kısa sürede ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.12. Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinin ortalama ekstraksiyon verimleri (%), tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) bakımından karşılaştırılması.

	4 saat			6 saat			8 saat		
	Ekst. Verimi (%)	Tanen Oranı (%)	Tanen Miktarı (g)	Ekst. Verimi (%)	Tanen Oranı (%)	Tanen Miktarı (g)	Ekst. Verimi (%)	Tanen Oranı (%)	Tanen Miktarı (g)
30°C	15.9	53.8	8.6	22.1	60.9	13.5	22.6	64.0	13.9
50°C	29.1	62.4	18.2	33.4	64.9	21.7	35.8	68.3	24.5
70°C	33.9	68.7	23.3	41.7	71.7	29.9	43.2	72.0	31.1
90°C	48.5	71.0	34.4	52.7	70.9	37.4	53.6	70.5	37.8
40W	33.2	65.1	21.6	40.5	65.8	26.6	43.9	69.0	30.3
60W	43.2	66.9	28.9	46.4	68.5	31.8	48.6	69.1	33.6
80W	46.0	65.9	30.3	51.4	68.2	35.1	54.8	67.0	36.7
100W	58.6	67.5	39.6	60.4	66.8	40.3	62.8	64.0	40.2

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen en yüksek tanen miktarları sırasıyla 37.8g (90°C - 8saat) ve 40.3g (100W - 6saat) olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre; ultrasonik ekstraksiyon ile meşe palamudundan ekstrakte edilen tanen miktarının geleneksel yönteme göre %6.61 oranında artış gösterdiği belirlenmiştir. Diğer yandan Çizelge 4.12’den, geleneksel ekstraksiyon yönteminde MEM miktarına 90°C’de 4-6 saatte ulaşılırken, ultrasonik

ekstraksiyon yöntemi ile 100 W'da 4 saatten daha kısa bir sürede ulaşılabildiği de görülmektedir.

Geleneksel yöntemle yapılan ekstraksiyonlarda sıcaklığın ve ekstraksiyon süresinin elde edilen tanen miktarı üzerine etkisi istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; tüm sıcaklık ve süre değişimlerinin tanen miktarı üzerine istatistikî anlamda önemli değişimler sağladığı ($P<0.05$), yani artan sıcaklık ve ekstraksiyon süresi ile toplam ekstrakte edilen tanen miktarının arttığı belirlenmiştir. (Çizelge 4.13, 4.14).

Çizelge 4.13. Geleneksel ekstraksiyonda sıcaklığın tanen miktarı (g) üzerine etkisi.

GELENEKSEL EKSTRAKSİYON TANEN MİKTARLARI (g) ÜZERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ										
Sıcaklık	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	9,08	8,26	8,34	9,08	8,26	8,56±0.26 ^d	0,45	5,27	
50 °C	3	18,55	18,47	17,45	18,55	17,45	18,16±0.35 ^c	0,61	3,37	
70 °C	3	22,65	23,58	23,69	23,69	22,65	23,30±0.33 ^b	0,57	2,45	
90 °C	3	34,77	34,64	33,91	34,77	33,91	34,44±0.27 ^a	0,46	1,34	
F=1248,191 P=0.000										
Sıcaklık	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	14,52	12,53	13,38	14,52	12,53	13,48±0.58 ^d	1,00	7,41	
50 °C	3	21,06	22,98	20,97	22,98	20,97	21,67±0.65 ^c	1,13	5,23	
70 °C	3	35,98	30,22	30,47	35,98	30,22	32,22±1.88 ^b	3,25	10,10	
90 °C	3	36,47	37,44	38,18	38,18	36,47	37,36±0.49 ^a	0,86	2,29	
F=100.927 P=0.000										
Sıcaklık	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
30 °C	3	15,86	13,01	14,54	15,86	13,01	14,47±0.83 ^d	1,43	9,88	
50 °C	3	22,22	26,11	25,11	26,11	22,22	24,48±1.16 ^c	2,02	8,24	
70 °C	3	31,68	31,50	30,18	31,68	30,18	31,12±0.47 ^b	0,82	2,64	
90 °C	3	37,46	37,57	38,13	38,13	37,46	37,72±0.21 ^a	0,36	0,94	
F=170,700 P=0.000										

a, b, c, d: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P<0.05$).

Ayrıca 30, 70 ve 90 °C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda, elde edilen tanen miktarı ortalamaları bakımından 6 ile 8 saat arasında fark yokken, 50 °C'de gerçekleştirilen ekstraksiyonda, uygulanan tüm süreler arasında fark olduğu görülmüştür (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Geleneksel ekstraksiyonda sürenin tanen miktarı (g) üzerine etkisi.

GELENEKSEL EKSTRAKSİYON TANEN MİKTARLARI (g) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	30 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	9,08	8,26	8,34	9,08	8,26	8,56±0.26 ^b	0,45	5,27	
6 saat	3	14,52	12,53	13,38	14,52	12,53	13,48±0.58 ^a	1,00	7,41	
8 saat	3	15,86	13,01	14,54	15,86	13,01	14,47±0.83 ^a	1,43	9,88	
F=27.787 P=0.001										
Süre	n	50 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	18,55	18,47	17,45	18,55	17,45	18,16±0.35 ^c	0,61	3,37	
6 saat	3	21,06	22,98	20,97	22,98	20,97	21,67±0.65 ^b	1,13	5,23	
8 saat	3	22,22	26,11	25,11	26,11	22,22	24,48±1.16 ^a	2,02	8,24	
F=15.750 P=0.004										
Süre	n	70 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	22,65	23,58	23,69	23,69	22,65	23,30±0.33 ^b	0,57	2,45	
6 saat	3	35,98	30,22	30,47	35,98	30,22	32,22±1.88 ^a	3,25	10,10	
8 saat	3	31,68	31,50	30,18	31,68	30,18	31,12±0.47 ^a	0,82	2,64	
F=18.367 P=0.003										
Süre	n	90 °C			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	34,77	34,64	33,91	34,77	33,91	34,44±0.27 ^b	0,46	1,34	
6 saat	3	36,47	37,44	38,18	38,18	36,47	37,36±0.49 ^a	0,86	2,29	
8 saat	3	37,46	37,57	38,13	38,13	37,46	37,72±0.21 ^a	0,36	0,94	
F=27.098 P=0.001										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.05).

Ultrasonik ekstraksiyonda ekstraksiyon gücünün elde edilen tanen miktarı üzerine etkisi istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; tüm ekstraksiyon sürelerinde ultrasonik güç artışının elde edilen tanen miktarı ortalamalarında yarattığı farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu ($P<0.05$) görülmüştür. 6 saatte gerçekleştirilen ekstraksiyonda kullanılan tüm ultrasonik güç seviyeleri arasında fark tespit edilirken, 4 saatte gerçekleştirilen ekstraksiyonda 60–80W arasında, 8 saatte gerçekleştirilen ekstraksiyonda ise 80–100W arasında tanen miktarı ortalamaları bakımından istatistiksel açıdan önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. Ultrasonik ekstraksiyonda ultrasonik gücün tanen miktarı (g) üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON TANEN ORANLARI (%) ÜZERİNE ULTRASONİK GÜCÜN ETKİSİ										
Ultrasonik Güç	n	4 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	66,07	64,19	65,04	66,07	64,19	65,10±0.54 ^a	0,94	1,45	
60 W	3	67,43	65,50	67,82	67,82	65,50	66,91±0.72 ^a	1,24	1,86	
80 W	3	65,08	64,81	67,95	67,95	64,81	65,95±1.00 ^a	1,74	2,64	
100 W	3	68,14	66,23	68,02	68,14	66,23	67,47±0.62 ^a	1,07	1,58	
F=1.993 P=0.194										
Ultrasonik Güç	n	6 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	67,35	67,24	62,78	67,35	62,78	65,79±1.51 ^a	2,61	3,96	
60 W	3	68,22	66,13	71,10	71,10	66,13	68,48±1.44 ^a	2,49	3,64	
80 W	3	67,40	68,33	68,78	68,78	67,40	68,17±0.41 ^a	0,70	1,03	
100 W	3	67,29	64,00	69,07	69,07	64,00	66,79±1.49 ^a	2,58	3,86	
F=0.933 P=0.468										
Ultrasonik Güç	n	8 saat			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
40 W	3	69,74	71,92	65,35	71,92	65,35	69,00±1.93 ^a	3,35	4,85	
60 W	3	68,64	67,74	70,89	70,89	67,74	69,09±0.94 ^a	1,62	2,35	
80 W	3	69,39	66,57	65,12	69,39	65,12	67,03±1.26 ^{a,b}	2,17	3,24	
100 W	3	64,13	64,36	63,66	64,36	63,66	64,05±0.20 ^b	0,36	0,55	
F=3.588 P=0.066										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P<0.05$).

Ultrasonik ekstraksiyonda 40, 60 ve 80W'lık ultrasonik güçler ile farklı sürelerde uygulanan ekstraksiyonlarda elde edilen tanen miktarı ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu ($P<0.05$) ve 40W'lık uygulamada tüm ekstraksiyon süreleri arasında fark olduğu, 60 ve 80W'lık uygulamalarda 6 ile 8 saat arasında fark olmadığı belirlenmiştir. 100W'da gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda süreye bağlı olarak elde edilen tanen miktarı ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel açıdan önemli olmadığı ($P>0.05$) görülmüştür (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Ultrasonik ekstraksiyonda sürenin tanen miktarı (g) üzerine etkisi.

ULTRASONİK EKSTRAKSİYON TANEN MİKTARLARI (g) ÜZERİNE SÜRENİN ETKİSİ										
Süre	n	40 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	21,84	21,78	21,22	21,84	21,22	21,61±0.20 ^c	0,34	1,59	
6 saat	3	28,03	26,91	25,03	28,03	25,03	26,66±0.87 ^b	1,51	5,67	
8 saat	3	31,65	30,66	28,52	31,65	28,52	30,28±0.92 ^a	1,60	5,28	
F=34.354 P=0.001										
Süre	n	60 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	28,55	29,35	28,71	29,35	28,55	28,87±0.24 ^b	0,42	1,46	
6 saat	3	32,74	29,82	32,89	32,89	29,82	31,82±1.00 ^a	1,73	5,44	
8 saat	3	34,14	32,02	34,54	34,54	32,02	33,57±0.78 ^a	1,35	4,03	
F=10.143 P=0.012										
Süre	n	80 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	29,63	29,23	32,22	32,22	29,23	30,36±0.94 ^b	1,62	5,35	
6 saat	3	36,06	33,49	35,51	36,06	33,49	35,02±0.78 ^a	1,36	3,87	
8 saat	3	40,72	36,30	35,22	40,72	35,22	37,41±1.68 ^a	2,92	7,79	
F=8.925 P=0.016										
Süre	n	100 W			Mak.	Min.	X±S.E.M.	S.D.	C.V.(%)	
4 saat	3	39,72	38,80	40,05	40,05	38,80	39,52±0.37 ^a	0,65	1,63	
6 saat	3	40,20	39,25	41,46	41,46	39,25	40,31±0.64 ^a	1,11	2,75	
8 saat	3	39,89	38,63	42,18	42,18	38,63	40,24±1.04 ^a	1,80	4,48	
F=0.347 P=0.720										

a, b, c, d; Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($P<0.05$).

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraksiyon verimleri (%), tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) değerlerinin ortalamaları arasında fark olup olmadığının saptanması için yapılan eşli t-testi sonuçlarına göre; geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri arasında, elde edilen ekstraksiyon verimlerinin (%) ve ekstrakte edilen tanen miktarlarının (g) ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$), tanen oranlarının (%) ortalamaları arasındaki farkın ise önemli olmadığı belirlenmiştir ($P > 0.05$). Kısaca; geleneksel yöntemle göre ultrasonik yöntemle ekstrakte edilen toplam katı madde miktarındaki (verimlilik) ve toplam tanen miktarındaki (g) artışların istatistikî açıdan da önem taşıdığı, yani ultrasound ekstraksiyonda verimliliğin ve ekstrakte edilen tanen miktarının daha fazla olduğu, elde edilen toplam katı madde içerisindeki tanen oranındaki değişimlerin ise istatistikî açıdan önemsiz olduğu anlaşılmıştır.

4.6. Elde Edilen Ekstraktların Derilere Kazandırdıkları Kalınlık Artışları ve Büzülme Sıcaklıklarına Ait Bulgular

Farklı ekstraksiyon koşullarında gerçekleştirilen geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon denemeleri sonucunda elde edilen ekstraktların tabaklama işlemi ile deriye kazandırdıkları kalınlık artışları ve büzülme sıcaklıkları Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17'de verilen bulgular incelendiğinde; geleneksel yöntemde ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça ($30\text{ }^{\circ}\text{C} - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) elde edilen tanenin deriye kazandırdığı dolgunluk özelliğinin de arttığı (% 42.22 - % 51.71) görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda daha yüksek moleküler boyuta sahip yapıların çözücü ortama geçtiğini düşündürmüştür.

Ultrasonik yöntemle ilişkin sonuçlar incelendiğinde ise; ekstraksiyonda kullanılan ultrasonik güç 40W–80W elde edilen tanenlerin derilere kazandırdıkları kalınlık artışlarında (deriye kazandırdıkları dolgunlukta) belirli bir azalma görülmekle birlikte, özellikle 100 W'da 6 ve 8 saatlik ekstraksiyonlarla elde edilen çözeltilerle tabaklanmış derilerin kalınlık artışlarında dikkate değer bir azalma tespit edilmiştir. Bu durum; özellikle 100 W'da gerçekleştirilen

ekstraksiyonda elde edilen tanenin kimyasal yapısında bir parçalanmanın meydana gelmiş olabileceğini düşündürmüştür.

Çizelge 4.17. Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle elde edilen ekstraktların, tabaklama işlemi ile derilere kazandırdıkları kalınlık artışı ve büzülme sıcaklıkları.

Ekstraksiyon Yöntemi	Ekstraksiyon Koşulu	% Kalınlık Artışı	Büzülme Sıcaklığı (Ts)
GELENEKSEL EKSTRAKSİYON	30 °C, 8 saat	% 42.22	61.5 °C
	50 °C, 8 saat	% 45.09	65.5 °C
	70 °C, 8 saat	% 45.67	66.5 °C
	90 °C, 8 saat	% 51.71	65.0 °C
ULTRASONİK EKSTRAKSİYON	40 W, 8 saat	% 60.07	66.0 °C
	60 W, 8 saat	% 53.73	67.5 °C
	80 W, 8 saat	% 52.00	65.5 °C
	100 W, 8 saat	% 41.17	65.0 °C
	100 W, 6 saat	% 31.57	66.5 °C

Derilere kazandırılan kalınlık artışı her ne kadar geleneksel yöntemde sıcaklık arttıkça artmış, ultrasonik ekstraksiyon yönteminde ise ultrasonik güç arttıkça azalmış olsa da, ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile 40, 60 ve 80 W'da elde edilen ekstraktlar ile tabaklanmış derilerdeki kalınlık artışı geleneksel yöntemde göre elde edilmiş ekstraktlarla tabaklanmış derilerin kalınlık artışından fazla olmuştur. Geleneksel yöntem ile elde edilen en yüksek kalınlık artışı %51.71 (90°C, 8 saat) iken ultrasonik yöntem ile 40 – 60 – 80 W ile 8 saatlik ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlar ile derilerde % 60.07 – 53.73 – 52.00 kalınlık artışları elde edilmiştir.

Tabaklama işlemi ile derilere kazandırılan büzülme sıcaklıkları (Ts) incelendiğinde ise; geleneksel yöntemle 30 °C'de elde edilen ekstrakt ile yapılan tabaklama ile sağlanan büzülme sıcaklığı haricinde (61.5°C) diğer tüm ekstraktların derilere kazandırdıkları büzülme sıcaklıkları birbirine yakın elde edilmiştir (65.0 – 67.5°C).

4.7. Ekstraksiyon Verimliliği Üzerine Yapılan İlave Denemelere Ait Bulgular

Ekstraksiyonlarda daha küçük partiküllerin ve geleneksel ekstraksiyon yönteminde mekanik etkinin kullanılması gibi çalışma kapsamında olmayan parametrelerin ekstraksiyon işlemine etkileri de birkaç deneme ile incelenmiştir.

Palamut kadeh ve tırnaklarının daha ufak boyutlara getirilmesi böylelikle kütle transfer direncini azaltmaya yönelik olarak yapılan denemelerde Çizelge 4.18’de verilen bulgular elde edilmiştir.

Çizelge 4.18. Farklı partikül boyutlarında palamutlar kullanılarak 80 ve 100W’lık ultrasonik güçlerde gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen verimler (%).

Süre	80W Ultrasonik Ekstraksiyon		100W Ultrasonik Ekstraksiyon	
	Partikül boyutu küçültülmüş palamut (<2-5mm)	Çalışmada kullanılan palamut boyutu (2-5mm)	Partikül boyutu küçültülmüş palamut (<2-5mm)	Çalışmada kullanılan palamut boyutu (2-5mm)
2 saat	57.6	40.0	57.6	44.5
4 saat	59.2	46.0	59.2	58.6
6 saat	59.6	51.4	60.3	60.4
8 saat	60.3	54.8	61.3	62.8

Sonuçlar incelendiğinde; özellikle 80W’ta yapılan ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin beklendiği şekilde arttığı ve ekstraksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür. 100W’lık uygulamada ise 2 saat ekstraksiyon sonunda elde edilen verimler dışında partikül boyutunun küçültülmesinin verimlilik açısından ciddi bir fark yaratmadığı belirlenmiştir. Elde edilen ekstraktların katı maddeleri içerisindeki tanen oranları belirlenmek istendiğinde analizlerde ciddi sorunlarla karşılaşmıştır. Çünkü; palamutlar daha küçük boyutlara parçalanmaya çalışılırken aynı zamanda toz hale gelen materyal miktarı artmıştır. Bu durum ekstraktın dibinde bir çamur tabakasının oluşumuna neden olmuş, analizler sırasında bu durumu aşmak için santrifüj uygulaması yapılmış ancak yine de tanen analizleri sonucunda oldukça düşük ve tutarlı olmayan analiz sonuçları elde edilmiştir. Bu nedenle daha küçük boyutlarda parçalanmış materyalin ekstraksiyonunda tanen oranları ve çözelti içerisindeki tanen miktarı değerleri

belirlenememiştir. Verimlilikle ilgili elde edilen veriler üzerinden partikül boyutunun küçültülmesinin özellikle düşük ultrasonik güç uygulamalarında ekstraksiyon süresini kısaltacağı sonucuna varılmıştır.

Geleneksel ekstraksiyon yönteminde mekanik etkinin (karıştırmanın), ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla; mekanik etki kullanılarak ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar mekanik etkinin kullanılmadığı geleneksel ekstraksiyon yönteminden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. Mekanik etki kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen verimler (%).

A: Mekanik etki kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemi

B: Mekanik etki (karıştırma) kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemi

	30 °C		50 °C		70 °C		90 °C	
	A	B	A	B	A	B	A	B
4 saat	15.9	17.2	29.1	27.8	33.9	38.8	48.5	52.8
6 saat	22.1	22.8	33.4	34.5	41.7	43.7	52.7	53.7
8 saat	22.6	26.3	35.8	37.6	43.2	46.2	53.6	56.1

Ekstraksiyon verimleri incelendiğinde; mekanik etki kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen en yüksek verime (90°C-8saat), mekanik etki kullanılarak aynı sıcaklıkta 6 saat ekstraksiyon süresinde ulaşılabildiği görülmüştür. Ayrıca her iki yöntem ile elde edilen en yüksek verimlilik değerleri karşılaştırıldığında (90°C-8saat), ekstraksiyon işleminde mekanik etkinin kullanılması ile verimin %4.66 arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak geleneksel yöntemle ekstraksiyonda mekanik etki uygulamasının ekstraksiyon süresini kısaltacağı ve verimlilikte de artış sağlayabileceği görülmüştür.

Mekanik etki kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen en yüksek verimler Çizelge 4.20’de özet halinde verilmiştir.

Çizelge 4.20. 90 °C’de mekanik etki kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon ile 100W’da gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması.

* 90 °C’de mekanik etki kullanılmadan gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre ekstraksiyon verimlerinde meydana gelen % artışlar

EKSTRAKSİYON VERİMLERİ (%)					
SÜRE	90 °C’de Geleneksel Ekstraksiyon (Mekanik Etki Yok)	90 °C’de Geleneksel Ekstraksiyon (Mekanik Etki Var)		100 W’da Ultrasonik Ekstraksiyon	
2 saat	41.9	43.9	%4.77*	44.5	%6.21*
4 saat	48.5	52.8	%8.87*	58.6	%20.82*
6 saat	52.7	53.7	%1.90*	60.4	%14.61*
8 saat	53.6	56.1	%4.66*	62.8	%17.16*

Çizelge 4.8 incelendiğinde; en yüksek verimlerin 100W’da gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edildiği görülmektedir. Mekanik etki kullanılmadan 90°C’de gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre; mekanik etki kullanılarak 90°C’de gerçekleştirilen ekstraksiyonda verim, süreye bağlı olarak %1.90-8.77 oranında artarken, 100W’da gerçekleştirilen ultrasonik yöntemde ise %6.21-20.82 oranında artışların sağlanabileceği belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, son yıllarda özellikle gıda, kimya, eczacılık gibi alanlarda çeşitli bitkisel materyallerden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılan ultrasound teknolojisinin meşe palamudundan tanen (valeks) üretiminde kullanılabilirliği geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırılmalı olarak araştırılmıştır. Bu suretle, her iki yöntem ile elde edilen ekstraktların verimlilikleri, tanen özellikleri, tabaklama etkinlikleri ve deriyi doldurma özellikleri açısından karşılaştırmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan;

Geleneksel ekstraksiyon işleminde sürenin (1.11-1.42 kat) ve özellikle sıcaklığın artması (2.37-3.05 kat) ile ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmüştür. Ancak, 90°C’de gerçekleştirilen ekstraksiyonda ekstrakte edilen toplam katı madde verimliliğinde artış devam etmekle birlikte toplam katı madde içerisindeki tanen oranında az da olsa bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni, artan ekstraksiyon sıcaklığı ile birlikte bitki materyalinden ekstrakte edilen tanen olmayan maddelerin miktarındaki artıştır. Buna rağmen geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile en yüksek verim ve tanen miktarı, 90°C’de 6 ve 8 saatlik ekstraksiyonlarda elde edilmiştir (6 saatte: %52.7 verim, 37.4g tanen, 8 saatte: %53.6 verim, 37.8g tanen).

Ultrasonik ekstraksiyonda ise sürenin (1.07 kat) ve özellikle ultrasonik gücün (1.43-1.76 kat) artması ile ekstrakte edilen katı madde verimliliğinde artış sağlanmıştır. Ancak ultrasonik ekstraksiyonda da artan ultrasonik güçlerde (80W ve özellikle 100W’da) ekstrakte edilen tanen olmayan madde miktarındaki artış nedeniyle toplam katı madde içerisindeki tanen oranlarında azalma meydana gelmiş olsa da toplam ekstrakte edilen tanen miktarları artmıştır. Ultrasonik ekstraksiyona ilişkin verilerin incelenmesi ve istatistiki değerlendirmelerden 100W’lık ultrasonik güç ile 4-6-8 saatlik ekstraksiyonlardan elde edilen tanen miktarları arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Özellikle 100W-6saat ve 100W-8saatlik ekstraksiyonlardan elde edilen tanen miktarları hemen hemen aynı olarak bulunmuştur (40.3g – 40.2g). Bu nedenle ultrasonik ekstraksiyon için 100W, 4-6 saat ekstraksiyon sürelerinin uygun olduğu görülmüştür.

Geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile en yüksek ekstraksiyon verimi (%53.6), 90°C–8 saat ekstraksiyon koşullarında 37.8g tanen miktarı ile elde edilirken, ultrasonik ekstraksiyon ile en yüksek verim (%62.8), 100W-8saatlik ekstraksiyonda, en yüksek tanen miktarı (40.3g) ise 100W-6saatlik ekstraksiyonda elde edilmiştir. İki ekstraksiyon yönteminin en yüksek ekstraksiyon verimleri ve tanen içerikleri göz önüne alındığında, ultrasonik ekstraksiyon ile katı madde veriminde %17.16 (1.17 kat), tanen içeriğinde %6.61 (1.07 kat) artış sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile 90°C - 8 saatte elde edilen en yüksek ekstraksiyon verimine (%53.6) ve tanen miktarına (37.8g), 100W ultrasonik ekstraksiyonla 4 saatten daha kısa sürede ulaşılabilmektedir (100W-4saatte: verim %58.6, tanen miktarı 39.6g).

Sivakumar et al. (2006), katı-sıvı myrobalan ekstraksiyon işleminde ultrasoundun kullanılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında ultrasonik gücün 20W'dan 100W'a çıkarılması ile 30°C'de mekanik etki kullanılmadan gerçekleştirilen kontrol denemelerine göre, ekstraksiyon veriminin 3-5 kat arttığını belirtmişlerdir. Yine Sivakumar et al. (2009); deri üretimi için kullanılan mimoza adlı bitkisel tanenin ultrasonik ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalarında 40-120W'da gerçekleştirdikleri ultrasonik ekstraksiyonlar ile 30°C'de gerçekleştirilen kontrol denemesine göre elde edilen toplam ekstraktta 2-3 kat artış elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ancak; ultrasound ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen sonuçlar, her iki çalışmada da 30°C'de gerçekleştirilen geleneksel yöntem ekstraksiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Meşe palamudundan ultrasound ile tanen (valeks) ekstraksiyonuna ilişkin yapmış olduğumuz çalışma kapsamında elde edilen bulgular benzer şekilde değerlendirildiğinde; 40W-100W ultrasonik güçler kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda 30°C'deki geleneksel yöntem göre; ekstraksiyon veriminde 1.94-2.78 kat, ekstraksiyon sonunda elde edilen tanen miktarlarında ise 2.18-2.90 kat artışlar elde edilmiştir.

Farklı ekstraksiyon koşullarında gerçekleştirilen geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon denemeleri sonucunda elde edilen ekstraktların tabaklama işlemi ile derilere kazandırdıkları kalınlık artışları incelendiğinde; geleneksel yöntemde, ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça (30°C - 90°C) elde edilen tanenlerin derilere

kazandırdığı dolgunluk özelliklerinin de arttığı (%42.22 - %51.71) görülmüştür. Ultrasonik yöntemde ise; ekstraksiyonda kullanılan 40W–80W ultrasonik güç ile elde edilen tanenlerin derilere kazandırdıkları kalınlık artışlarında (deriye kazandırdıkları dolgunlukta) belirli bir azalma görülmekle birlikte, özellikle 100 W’da 6 ve 8 saatlik ekstraksiyonlarla elde edilen çözeltilerle tabaklanmış derilerin kalınlık artışlarında dikkate değer bir azalma tespit edilmiştir. Bu durum; özellikle 100 W’da gerçekleştirilen ekstraksiyonda elde edilen tanenin kimyasal yapısında bir parçalanmanın meydana gelmiş olabileceğini düşündürmüştür. Buradan, 100W’lık ultrasonik ekstraksiyonun gerek yüksek ultrasonik güç, gerekse çözelti sıcaklığının kaynama noktasına yaklaşarak yüksek sıcaklıklara ulaşması sebebiyle ekstrakte edilen tanen yapısında parçalanmalara sebep olduğu düşünülmüştür.

Derilere kazandırılan kalınlık artışı her ne kadar geleneksel yöntemde sıcaklık arttıkça artmış, ultrasonik ekstraksiyon yönteminde ise ultrasonik güç arttıkça azalmış olsa da, ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile 40, 60 ve 80 W’da elde edilen ekstraktlar ile tabaklanmış derilerdeki kalınlık artışı geleneksel yöntemle göre elde edilmiş ekstraktlarla tabaklanmış derilerin kalınlık artışından fazla olmuştur. Geleneksel yöntem ile elde edilen en yüksek kalınlık artışı %51.71 (90°C, 8 saat) iken ultrasonik yöntem ile 40–60–80W ile 8 saatlik ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraktlar ile derilerde % 60.07–53.73–52.00 kalınlık artışları elde edilmiştir.

Her iki yöntemden elde edilen ekstraktların tabaklama işlemi ile derilere kazandırdıkları büzülme sıcaklıkları (Ts) incelendiğinde ise; geleneksel yöntemle 30°C’de elde edilen ekstrakt ile yapılan tabaklamadan elde edilen büzülme sıcaklığı haricinde (61.5°C) diğer tüm ekstraktların derilere kazandırdıkları büzülme sıcaklıkları birbirine yakın elde edilmiştir (65.0 – 67.5°C).

Sonuç olarak, elde edilen bulgulardan; meşe palamudundan tanen ekstraksiyonu için ultrasonik ekstraksiyon yönteminin geleneksel ekstraksiyon yöntemine alternatif bir yöntem olarak kullanılabilmesi ve ultrasonik yöntemin geleneksel yöntemle göre süre ve verimlilik açısından avantaj sağlayabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adewuyi, Y.G.**, 2001, Sonochemistry: Environmental science and engineering applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40:4681-4715.
- Andrei, M.**, 1978, Plant Anatomy, Didactic and Pedagogy Publishing House, Bucharest.
- Anşın, R. ve Özkan, Z.C.**, 1993, Tohumlu Bitkiler, (Odunsu Taksonlar), KTÜ Orman Fakültesi, Yayın No:167, Fak. Yay. No:19, , Trabzon, 512s.
- Armağan, M.**, 1988, Palamutun Değerlendirilmesi, Valeks Üretimi ve Kullanım Yerleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s (yayınlanmamış)
- Bacic, A., Harris, P.J. and Stone, B.A.**, 1988, Structure and Function of Plant Cell Walls, *The Biochemistry of Plants: Carbohydrates*, ed: Preiss J., Vol:14, Academic Press, San Diago, 297p.
- Bate-Smith, E.C. and Swain, T.**, 1962, In *Comparative Biochemistry*, Vol: 3, Academic Press, New York, 764p.
- Bate-Smith, E.C.**, 1977, Astrigent tannins of acer species, *Phytochemistry*, 16:1421-1426.
- Bauche, M., Monties, B., Van Montagu, M. and Boerjan, W.**, 1998, Biosynthesis and genetic engineering of lignin, *Critical Reviews Plant Sciences*, 17:125-197.
- Beasley, T.H., Ziegler, H.W. and Bell, A.D.**, 1977, Determination and characterization of gallotannin by high performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 49:238-243.
- Beckman, C.H.**, 2000, Phenolic-storing cells: keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants? *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 57:101-110.
- Bengoechea, M.L., Sancho, A.I., Bartolomé, B., Estrella, C.I., Gómez-Cordovés, C. and Hernández, T.**, 1997, Phenolic composition of industrially manufactured Purées and concentrates from peach and apple fruits, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45:4071-4075.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bozkurt, Y. ve Göker, Y.**, 1981, Orman Ürünlerinden Faydalanma, İ.Ü., Yayın No:3402, O.F. Yayın No:379, İstanbul, 448s.
- Brenna, O., Buratti, S., Cosio, S. and Mannino, S.**, 1998, A new HPLC method for the determination of polyphenols in wines based on the use of less aggressive eluents and a coupled revelation system, *Electroanalysis*, 10:1204–1207.
- Brett, C.T., Wende, G., Smith, A.C. and Waldron, K.W.**, 1999, Biosynthesis of cell-wall ferulate and diferulates, *Journal of the Science of Food Agriculture*, 79:421-424.
- Bruce, R.J. and West, C.A.**, 1989, Elicitation of lignin biosynthesis and isoperoxidase activity by pectic fragments in suspension cultures of castor bean, *Plant Physiology*, 91:889-897.
- Bunzel, M., Ralph, J., Marita, J., and Steinhart, H.**, 2000, Identification of 4-O-5'-coupled diferulic acid from insoluble cereal fiber, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48:3166-3169.
- Büyüktanır, A.**, 2010, Ultrases (Ultrasound), Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitim Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, 1-21s (yayınlanmamış)
- Capelo, J.L., Filgueiras, A.V., Lavilla, I. and Bendicho, C.**, 1999, Solid-liquid extraction of copper from slurried samples using high intensity probe sonication for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 50:905-911.
- ^a**Chung, K.T., Wei, C.I. and Johnson, M.G.**, 1998, Are tanens a double-edged sword in biology and health? *Trends in Food Science & Technology*, 9:168-175.
- ^b**Chung, K.T., Wong, T.Y., Wei, C.I., Huang, Y.W. and Lin, Y.**, 1998, Tannins and human health: a review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(6):421-468.
- Contamine, F., Faid, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J. and Delmas, H.**, 1994, Chemical reactions under ultrasound, *Chemical Engineering Science*, 49:5865-5873.
- Covington, A.D.**, 1997, Modern tannin chemistry, *Chemical Society Reviews*, 26:111-126.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dai, J. and Mumper, R.J.**, 2010, Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties, *Molecules*, 17:7313-7352.
- Dapkevicius, A., Venskutonis, R., Van Beek, T.A. and Linssen J.P.H.**, 1998, Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania, *J. Sci. Food Agric.*, 77:140-146.
- Eraso, F. and Hartley, R.D.**, 1990, Monomeric and dimeric phenolic constituents of plant cell walls: possible factors influencing wall biodegradability, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 51:163-170.
- Ergezer, H. ve Çam, M.**, 2008, Tanenler: Sınıflandırma, Yapıları ve Sağlık Üzerine Etkileri, Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, 229-232s.
- Fernández de Simón, B., Pérez-Illarbe, J., Hernández, T., Gómez-Cordovés, C. and Estrella, I.**, 1992, Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit juices, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40:1531-1535.
- Freudenberg, K.**, 1920, Die Chemie der Naturalischen Gerbstoffe, Vol: 2, Springers Verlag, Berlin, 22p.
- Fry, S.C.**, 1983, Feruloylated pectins from the primary cell wall their structure and possible functions, *Planta*, 157:111-123.
- Gallego-Juarnez, J.A.**, 2010, High-power ultrasonic processing: recent developments and prospective advances, *Physics Procedia*, 3:35-47.
- Genç, A.**, 1990, Batı Anadolu Bölgesinde Palamut Meşesi Ağaçlandırma Tekniği, Teknik Bülten, No:212, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara, 32s.
- Goskonda, S., Catallo, W.J. and Junk, T.**, 2002, Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants, *Waste Management*, 22:351-356.
- Grabber, J.H., Ralph, J. and Hatfield, R.D.**, 2000, Cross-linking of maize walls by ferulate dimerization and incorporation into lignin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48:6106-6113.
- Gross, G.**, 1992, Plant Polyphenols, Plenum Press, New York, 43-44p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gutteridge, R.C. and Shelton, H.M.,** 1998, Forage Tree Legumes in Tropical Agriculture, Department of Agriculture The University of Queensland, Tropical Grassland Society of Australia Inc..
- Haizhou, L., Pordesimo, L. and Weiss, J.,** 2004, High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Research International*, 37:731-738.
- Harborne, J.B.,** 1982, Introduction to Ecological Biochemistry, Academic Press, New York.
- Harborne, J.B. and Turner, B.L.,** 1984, Plant Chemosystematics, Academic Press, London, UK.
- Haslam, E., Howarth, R.D., Mills, S.D., Rogers, H.J., Armitage, R. and Searle, T.,** 1961, Gallotannins Part II. Some esters and depsides of gallic acid, *J. Chem. Soc.*, 1836-1842.
- Haslam, E.,** 1989, Chemistry & Pharmacology of Natural Products: Plant Polyphenols Vegetable Tannins Revisited, Cambridge University Press, Cambridge, 2p.
- Haslam, E.,** 1992, Plant Polyphenols, Plenum Press, New York, 172p.
- Herrera, M.C. and Luque de Castro, M.D.,** 2004, Ultrasound-assisted extraction for the analysis of phenolic compounds in strawberries, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379:1106-1112.
- Herrera, M.C. and Luque de Castro, M.D.,** 2005, Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection, *Journal of Chromatography A*, 1100:1-7.
- Hemwimol, H., Pavasant, P. and Shotipruk, A.,** 2006, Ultrasound-assisted extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13:543-8.
- Hervás, G., Pérez, V., Giráldez, F.J., Mantecón, A.R., Almar, M.M. and Frutos, P.,** 2003, Intoxication of Sheep with Quebracho Tannin Extract, *Journal of Comparative Pathology*, 129:44-54.
- Horvath, P.J.,** 1981, The Nutritional and Ecological Significance of Tannins and Related Polyphenols, M.Sc. Thesis, Cornell University. (unpublished)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hromádková, Z., Ebringerová, A. and Valachovič, P.,** 1999, Comparison of classical and ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from salvia officinalis L., *Ultrasonics Sonochemistry*, 5:163–168.
- Hromádková, Z., Ebringerová, A., Valachovič, P.,** 2002, Ultrasound-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from the roots of valerian (*Valeriana officinalis* L.), *Ultrasonics Sonochemistry*, 9:37-42.
- Hu, Y., Wang, T., Wang, M., Han, S., Wan, P. and Fan, M.,** 2008, Extraction of isoflavonoids from pueraria by combining ultrasound with microwave vacuum, *Chemical Engineering and Processin*, 47:2256-2261.
- Ibrahim, R. and Barron, D.,** 1989, Methods in Plant Biochemistry, Vol:1, Academic Press, London, UK, 75–111p.
- İnce, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K. ve Apikyan, I.G.,** 2001, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29:167-176.
- Ishii, T.,** 1997, Structure and functions of feruloylated polysaccharides, *Plant Science*, 127:111-127.
- Ishimaru, K., Nonaka, G.I. and Nishioka, I.,** 1987, Tannins and related compounds. LV. isolation and characterization of acutissimins A and B, novel tannins from quercus and castanea species, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 35:602-610.
- Jones, C.,** 2000, The manufacture of vegetable tanned light leathers part 1, *World Leather*, April, 80-83p.
- Kamisaka, S., Takeda, S., Takahashi, K. and Shibata, K.,** 1990, Diferulic and ferulic acid in the cell wall of *Avena* coleoptiles-Their relationships to mechanical properties of the cell wall, *Physiologia Plantarum*, 78:1-7.
- Khanbabaee, K. and Ree, T.,** 2001, Tanens: classification and definition, *Natural Product Reports*, 18:641–649.
- Knorr, D.,** 2003, Impact of non-thermal processing on plant metabolites, *Journal of Food Engineering*, 56:131-134.
- Lee, K.W. and Kim, J.P.,** 2001, Effect of ultrasound on disperse dye particle size, *Textile Research Journal*, 71:395-398.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lewis, N. and Yamamoto, E.**, 1990, Lignin: occurrence, biogenesis and degradation, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 41:455-496.
- Lorimer, J.P. and Mason, T.J.**, 1987, Sonochemistry Part 1. The physical aspects, *Chemical Society Reviews*, 16:239-274.
- Luque-Garcia, J.L. and Castro, M.D.**, 2003, Ultrasound: A powerful tool for leaching, *Trends in Analytical Chemistry*, 22:41-47.
- Ma, Y.Q., Chen, J.C., Liu, D.-H. and Ye X.-Q.**, 2009, Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: effect of ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16:57-62.
- Mané, C., Sommerer, N., Yalcin, T., Cheynier, V., Cole, R.B. and Fulcrand, H.**, 2007, Assessment of the molecular weight distribution of tannin fractions through MALDI-TOF MS analysis of protein-tannin complexes, *Analytical Chemistry*, 79:2239-2248.
- Manion, J.**, 1997, Separating Acids and Neutral Compounds by Solvent Extraction, Modular Laboratory Program in Chemistry TECH 705, University of Central Arkansas, 1p.
- Markom, M., Hasan, M., Daud, W.R.W., Singh, H. and Md Jahim J.**, 2007, Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods, *Separation and Purification Technology*, 52:487-496.
- Mason, T.J.**, 1990, The Uses of ultrasound in chemistry, Royal Society of Chemistry Publication, Chapter 1, 1-3p.
- Mason, T.J. and Zhao, Y.**, 1994, Enhanced extraction of tea solids using ultrasound, *Ultrasonics*, 32:375-377.
- Mason, T.J., Paniwnky, L. and Lorimer, J.P.**, 1996, The uses of ultrasound in food technology, *Ultrasonic Sonochemistry*, 3:253-260.
- Mason, T.J.**, 1998, Ultrasound in Food Processing, Power ultrasound in food processing-the way forward, Blackie Academic & Professional, London, 103-126p.
- Mavlyanov, S.M., Islambekov, S.Y., Ismailov, A.I., Dalimov, D.N. and Abdulladzhanova, N.G.**, 2001, Vegetable tanning agents, *Chemistry of Natural Compounds*, 37(1):11-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moholkar, V.S., Rekveld, S. and Warmoeskerken, M.M.C.G.,** 2000, Modeling of the acoustic pressure fields and the distribution of the cavitation phenomena in a dual frequency sonic processor, *Ultrasonics*, 38:666-670.
- Morera, J.M., Bartoli, E., Bacardit, A., Olle, L., Diaz, V. and Shendryk, A.,** 2008, Effect of ultrasound on watery dissolution of vegetable extracts used in leather tanning, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103:151-157.
- Mueller-Harvey, I., Reed, J.D. and Hartly, R.D.,** 1987, Characterisation of phenolic compounds, including flavonoids and tannins, of 10 ethiopian browse species by high performance liquid chromatography, *J. Sci. Food Agri.*, 39:1-4.
- Mueller-Harvey, I.,** 2001, Analysis of hydrolysable tannins, *Animal Feed Science and Technology*, 91:3-20.
- Muthukumar, S., Kentish, S.E., Stevens, G.W. and Ashokkumar, M.,** 2006, Application of ultrasound in membrane separation processes: A review, *Reviews in Chemical Engineering*, 22:155-194.
- Nacz, M. And Shahidi, F.,** 2004, Extraction and analysis of phenolics in food, *Journal of Chromatography A.*, 1054:95-111.
- Negro, C., Tommasi, L., and Miceli, A.,** 2003, Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology*, 87:41-44.
- Ng, A., Harvey, A.J., Parker, M.L., Smith, A.C. and Waldron, K.W.,** 1998, *J. Sci. Food Agric.* 76:3365.
- Nishimura, H., Nonaka, G.-I. and Hartley, I.,** 1986, Tannins and related compounds. XLVI. Isolation and structures of stenophynins A and B. Novel tannins from quercus stenophylla makino, *Chem. Pharm. Bull.*, 34:3223-3227.
- Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.,** 1989, New methods of analyzing of tannins, *Pure Appl. Chem.*, 61:357-360.
- Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.,** 1990, Oligomeric hydrolysable tannins. A new class of plant polyphenols. *Heterocycles*, 30:1195-1218.
- Öncü, C.,** 1949, Türkiyenin Sepi Maddeleri Zenginliği I, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Sayı:3.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Öner, E.**, 2002, Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı, Marmara Üniversitesi Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Ders Notları, 2-10s.
- Özgünay, H.**, 2005, Farklı Modifikasyon İşlemlerinin Valeks Yapısında Meydana Getirdiği Değişimlerin Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 4-56s. (yayınlanmamış)
- Pan, J., Xia, X.-X. and Liang, J.**, 2008, Analysis of pesticide multi-residues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15:25-32.
- Patist, A. And Bates, D.**, 2008, Ultrasonic innovations in the food industry: from the laboratory to commercial production, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9:147-154.
- Pérez-Llzarbe, F.J., Martinez, V., Hernández, T. and Estrella, I.**, 1991, Liquid chromatographic determination of apple pulp procyanidins, *J. Liq. Chromatogr.*, 15:637-648.
- Peters, D.**, 1996, Ultrasound in materials chemistry, *Journal of Materials Chemistry*, 6(10):1605-1618.
- Porter, L.J.**, 1989, Methods in Plant Biochemistry: Plant Phenolics, Vol:1, Chapter 11, Academic Press, London, 389-419p.
- Proestos, C. and Komaitis, M.**, 2003, RP-HPLC of phenolic compounds of plant extracts. Investigation of their antioxidant capacity, Proceedings of the Third International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Ziti Publishing, Thessalonicaa, Greece, 481-484p.
- Proestos, C., Chorianopoulos, N., Nychas, J-G.E. and Komaitis, M.**, 2005, RP-HPLC analysis of the phenolic compounds of plant extracts. Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity, *J. Agric. Food Chem.*, 53:1190-1195.
- Ralph, J., Grabber, J.H. and Hatfield, R.D.**, 1995, Lignin-ferulate crosslinks in grasses: active incorporation of ferulate polysaccharide esters into ryegrass lignins, *Carbohydr. Res.*, 275:167-178.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ramakrishnan, K., Selvi, S.R. and Shubha, R.,** 2006, Tannin and Its Analytical Techniques, *Indian Chemical Engr.*, Section A, April-June, 48:88-93.
- Renger, A.,** 2000, Steinhart H., Ferulic acid dehydrodimers as structural elements in cereal dietary fibre, *European Food Research and Technology*, 211:422-428.
- Rodrigues, S. and Pinto, G.A.S.,** 2007, Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder, *Journal of Food Engineering*, 80:869-872.
- Sarı, Ö.,** Tabaklama Maddeleri, 2000, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölüm Ders Notları, , 48-93s., (yayınlanmamış).
- Scalbert, J.A.,** 1993, Polyphenolic Phenomena, INRA, Paris, France.
- Schneider, F.H., Rutte, U. and Khoo, D.,** 1985, Investigation of lipid release from rapeseed, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 87:66-74.
- Shahidi, F.,** 2000, Antioxidants in food and food antioxidants, *Food/Nahrung*, 44:158-163.
- Shahidi, F. And Naczki M.,** 2004, Phenolics in Food and Nutraceuticals: Sources, Applications and Health Effects, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sivakumar, V., Ravi Verma, V., Rao, P.G. and Swaminathan, G.,** 2006, Studies on the use of power ultrasound in solid-liquid microbial extraction process, *Journal of Cleaner Production*, 15:1813-1818.
- Sivakumar, V., Anna, J.L., Vijayeeswarri, J. and Swaminathan G.,** 2009, Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather, *Ultrasonic Sonochemistry*, 16:782-789.
- Sivakumar, V., Jayapriya, J., Srinandini, P. and Swaminathan G.,** 2009, Ultrasound assisted enhancement in wattle bark (*acacia mollissima*) vegetable tanning extraction for leather processing, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 104:375-383.
- Slabbert, N.P.,** 1999, The basics of practical tanning systems reconciled with vegetable tanning theories, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 94:1-7.
- SLC-113,** 1996, Official Methods of Analysis, Determination of Moisture, Society of Leather Technologists and Chemists.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- SLC-114**, 1996, Official Methods of Analysis, Determination of Total Solids, Society of Leather Technologists and Chemists.
- SLC-115**, 1996, Official Methods of Analysis, Determination of Total Solubles, Society of Leather Technologists and Chemists.
- SLC-116**, 1996, Official Methods of Analysis, Determination of Non-tannin Constituents, Society of Leather Technologists and Chemists.
- SLC-117**, 1996, Official Methods of Analysis, Determination of Tannin Matter Absorbable by Hide Powder, Society of Leather Technologists and Chemists.
- Suluk, R.**, 2010, ‘‘Bitkisel Tabaklama’’, <http://www.scribd.com/doc/27007581/bitkisel-tabaklama> (Erişim Tarihi: 07.08.2011)
- Suslick, K.S.**, 1986, Organometallic sonochemistry, *Advances in Organometallic Chemistry*, 25:73-119.
- Suslick, K.S. and Cassadonte, D.J.**, 1987, Heterogeneous sonocatalysis with nickel powder, *Journal of the American Chemical Society*, 109:3459-3461.
- Suslick, K.S.**, 1990, Sonochemistry, *Science*, 247:1439-1445.
- Tedder, J.M., Nechvatal, A., Murray, A.W. and Carnduff, J.**, 1972, Basic Organic Chemistry, Natural Products, Wiley, London, 116-127p.
- Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L. and Masson T.J.**, 2001, Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8:137-42.
- Towers, G.H.N.**, 1964, Biochemistry of Phenolic Compounds, Academic Press, London, UK, 249–294p.
- TS 4120 EN ISO 3380**, 2005, 100 °C’e kadar olan sıcaklıklarda büzülme tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 4117 EN ISO 2589**, 2006, Kalınlık Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Vajnhandl, S. and Le Marechal, A.M.**, 2005, Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments*, 65:89-101.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Valachovic, P., Pechova, A. and Mason, J.T.**, 2001, Towards the industrial production of medicinal tincture by ultrasound assisted extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8:111–117.
- Veličković, D.T., Milenović, D.M., Ristić, M.S. and Veljković, V.B.**, 2006, Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13:150–156.
- Veličković, D.T., Milenović, D.M., Ristić, M.S. and Veljković, V.B.**, 2008, Ultrasonic extraction of waste solid residues from the salvia sp. essential oil hydrodistillation, *Biochemical Engineering Journal*, 42:97-104.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L. and Bates, D.**, 2008, Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry-A review, *Innovative Food Science & Emerging Technology*, 9:161-169.
- Vinatoru, M., Toma, M., Radu, O., Filip, I.P., Lazurca, D. and Mason, J.T.**, 1997, The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials, *Ultrasonic Sonochemistry*, 4, 135–139.
- Vinatoru, M., Toma, M. and Mason, T.J.**, 1999, Ultrasonically assisted extraction of bioaktif principles from plants and their constituents, Vol.5, *Advances in Sonochemistry*, JAI Press, London, 216p.
- Vinatoru, M.**, 2001, An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8:303–313.
- Waldron, K.W., Ng, A., Parker, M.L. and Parr, A.J.**, 1997, Ferulic acid dehydrodimers in the cell walls of beta vulgaris and their possible role in texture, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74:221-228.
- Wang, L. and Weller, C.L.**, 2006, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17:300-312.
- Wende, G., Waldron, K.W., Smith, A.C. and Brett, C.T.**, 1999, Developmental changes in cell-wall ferulate and dehydrodiferulates in sugar beet, *Phytochemistry*, 52:819-827.
- White, T.**, 1958, *The Chemistry and Technology of Leather*, Krieger Publishing, Florida.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wilson, T.C. and Hagerman, A.E.**, 1990, Quantitative determination of ellagic acid, *J. Agric. Food Chem.*, 38:1678-1683.
- Wink, M.**, 1997, Compartmentation of secondary metabolites and xenobiotics in plant vacuoles, *Advance in Botanical Research*, 25:141-169.
- Yaltırık, F.**, 1994, Dendroloji, İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3836, Orman Fakültesi Yayın No:431, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Arş. Gör. Çiğdem KILIÇARISLAN'ın Özgeçmişi

1985 yılında Çumra/KONYA'da doğdu. İlköğretimini Ereğli/KONYA'da Şehit Kamil Atalay İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra, orta öğretimini Ereğli Lisesi'nde, liseyi de Ereğli Süper Lisesi'nde tamamlayarak 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümünü kazanarak 1 yıl hazırlık eğitiminin ardından 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. Eylül 2010'dan bu yana Deri Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Çiğdem Kılıçarışlan'ın Bilimsel Aktiviteleri

Özgünay, H., Mutlu, M.M., Kılıçarışlan, Ç., Yumurtaş, A., 2009, Dyeing Properties of Simple Acid and Metal-Complex Dyestuffs on the Leathers Tanned with Various Tanning Materials, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4: 292-295.

Kılıçarışlan, Ç., Özgünay, H., 2011, Ultrasound Extraction of Valonea Tannin and Its Effects on Extraction Yield, 2nd International Leather Engineering Congress, 47-55p.

EKLER

- Ek 1 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 2 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 3 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 4 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 5 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 6 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 7 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 8 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 9 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 10 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 11 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 12 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu

- Ek 13 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 14 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 15 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 16 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 17 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 18 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 19 30 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 20 50 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 21 70 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 22 90 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 23 40 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 24 60 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu

- Ek 25 80 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 26 100 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu
- Ek 27 30 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 28 50 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 29 70 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 30 90 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 31 40 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 32 60 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 33 80 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 34 100 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu
- Ek 35 30 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 36 50 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 37 70 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu

- Ek 38 90 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 39 40 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 40 60 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 41 80 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu
- Ek 42 100 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu

EKLER

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraksiyon verimleri (%), tanen oranları (%) ve tanen miktarları (g) değerlerinin süre ve sıcaklığa/ultrasonik güce göre sınıflandırılarak yapılan One-Way ANOVA Varyans Analizi sonuçları Ek Çizelge 1-42’de verilmiştir.

Ek 1. 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	1633.420	544.473	4494.441	0.000
Hata	8	0.969	0.121		
Toplam	11	1634.390			

Ek 2. 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	1507.956	502.652	2317.615	0.000
Hata	8	1.735	0.217		
Toplam	11	1509.691			

Ek 3. 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	1524.977	508.326	485.904	0.000
Hata	8	8.369	1.046		
Toplam	11	1533.346			

Ek 4. 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	983.143	327.714	321.932	0.000
Hata	8	8.144	1.018		
Toplam	11	991.287			

Ek 5. 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	635.339	211.780	95.401	0.000
Hata	8	17.759	2.220		
Toplam	11	653.098			

Ek 6. 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	604.462	201.487	56.874	0.000
Hata	8	28.342	3.543		
Toplam	11	632.803			

Ek 7. 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	528.746	176.249	49.534	0.000
Hata	8	28.465	3.558		
Toplam	11	557.211			

Ek 8. 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	234.062	78.021	10.917	0.003
Hata	8	57.173	7.147		
Toplam	11	291.235			

Ek 9. 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	110.651	36.884	3.311	0.078
Hata	8	89.116	11.139		
Toplam	11	199.767			

Ek 10. 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	9.864	3.288	1.993	0.194
Hata	8	13.198	1.650		
Toplam	11	23.062			

Ek 11. 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	14.095	4.698	0.933	0.468
Hata	8	40.297	5.037		
Toplam	11	54.391			

Ek 12. 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	50.289	16.763	3.588	0.066
Hata	8	37.373	4.672		
Toplam	11	87.662			

Ek 13. 4 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	1046.320	348.773	1248.191	0.000
Hata	8	2.235	0.279		
Toplam	11	1048.555			

Ek 14. 6 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	1029.670	343.223	100.927	0.000
Hata	8	27.206	3.401		
Toplam	11	1056.875			

Ek 15. 8 saatte farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Sıcaklık	3	885.639	295.213	170.700	0.000
Hata	8	13.835	1.729		
Toplam	11	899.474			

Ek 16. 4 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	487.074	162.358	194.048	0.000
Hata	8	6.694	0.837		
Toplam	11	493.768			

Ek 17. 6 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	294.866	98.289	47.098	0.000
Hata	8	16.695	2.087		
Toplam	11	311.561			

Ek 18. 8 saatte farklı güçlerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Ultrasonik Güç	3	171.070	57.023	14.144	0.001
Hata	8	32.253	4.032		
Toplam	11	203.323			

Ek 19. 30 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	83.895	41.947	118.476	0.000
Hata	6	2.124	0.354		
Toplam	8	86.019			

Ek 20. 50 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	69.725	34.862	63.380	0.000
Hata	6	3.300	0.550		
Toplam	8	73.025			

Ek 21. 70 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	148.315	74.158	140.460	0.000
Hata	6	3.168	0.528		
Toplam	8	151.483			

Ek 22. 90 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	43.625	21.812	52.751	0.000
Hata	6	2.481	0.413		
Toplam	8	46.105			

Ek 23. 40 W’da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	178.811	89.405	80,911	0.000
Hata	6	6.630	1.105		
Toplam	8	185.440			

Ek 24. 60 W’da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	44.629	22.315	11.764	0.008
Hata	6	11.382	1.897		
Toplam	8	56.011			

Ek 25. 80 W’da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	116.764	58.382	24.007	0.001
Hata	6	14.591	2.432		
Toplam	8	131.355			

Ek 26. 100 W’da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan ekstraksiyon verimine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	27.365	13.683	3.793	0.086
Hata	6	21.642	3.607		
Toplam	8	49.007			

Ek 27. 30 °C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	161.493	80.746	5.275	0.048
Hata	6	91.840	15.307		
Toplam	8	253.333			

Ek 28. 50 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	52.434	26.217	2.751	0.142
Hata	6	57.187	9.531		
Toplam	8	109.621			

Ek 29. 70 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	20.251	10.125	3.741	0.088
Hata	6	16.238	2.706		
Toplam	8	36.489			

Ek 30. 90 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	0.451	0.226	0.143	0.870
Hata	6	9.489	1.581		
Toplam	8	9.940			

Ek 31. 40 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	26.060	13.030	2.070	0.207
Hata	6	37.771	6.295		
Toplam	8	63.831			

Ek 32. 60 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	7.561	3.780	1.090	0.395
Hata	6	20.803	3.467		
Toplam	8	28.363			

Ek 33. 80 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	7.425	3.712	1.350	0.328
Hata	6	16.495	2.749		
Toplam	8	23.920			

Ek 34. 100 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen içeriğine ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	19.654	9.827	3.732	0.088
Hata	6	15.798	2.633		
Toplam	8	35.452			

Ek 35. 30 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	60.163	30.082	27.787	0.001
Hata	6	6.495	1.083		
Toplam	8	66.659			

Ek 36. 50 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	60.176	30.088	15.750	0.004
Hata	6	11.462	1.910		
Toplam	8	71.638			

Ek 37. 70 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	141.835	70.917	18.367	0.003
Hata	6	23.167	3.861		
Toplam	8	165.002			

Ek 38. 90 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	19.432	9.716	27.098	0.001
Hata	6	2.151	0.359		
Toplam	8	21.583			

Ek 39. 40 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	113.611	56.805	34.354	0.001
Hata	6	9.921	1.654		
Toplam	8	123.532			

Ek 40. 60 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	33.793	16.897	10.143	0.012
Hata	6	9.995	1.666		
Toplam	8	43.789			

Ek 41. 80 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	77.186	38.593	8.925	0.016
Hata	6	25.946	4.324		
Toplam	8	103.132			

Ek 42. 100 W'da farklı sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre yapılan tanen miktarına ait varyans analiz tablosu.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	P
Süre	2	1.130	0.565	0.347	0.720
Hata	6	9.779	1.630		
Toplam	8	10.909			