T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI POSASINDAN FENOLİK BİLEŞEN VE SELÜLOZ NANOKRİSTALİ EKSTRAKSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Ekin DİNÇEL KASAPOĞLU

DOKTORA TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sibel KAHRAMAN

Mart, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI POSASINDAN FENOLİK BİLEŞEN VE SELÜLOZ NANOKRİSTALİ EKSTRAKSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Ekin DİNÇEL KASAPOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 27.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK	Dr. Öğr. Üyesi Sibel KAHRAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi	İstanbul Aydın Üniversitesi
Danışman	Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK, Danışman _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ömer Said TOKER, Üye _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Salih KARASU, Üye _____

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Osman GÜL, Üye _____

Kastamonu Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Safa KARAMAN,Üye _____

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kayısı Posasından Fenolik Bileşen Ve Selüloz Nanokristali Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ekin DİNÇEL KASAPOĞLU

İmza

Annem, Babam, Kardeşim, Eşim ve Canım Oğlum'a..

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışmanın danışmanlığını üstlenen çok kıymetli Hocam Sayın Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK'e, eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sibel KAHRAMAN'a tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Başkanı ve hocalarına, tez çalışmam boyunca yapıcı eleştirileri ile beni yönlendiren Tez İzleme Komitesi ve Tez Savunma Jüri üyeleri Sayın Doç. Dr. Ömer Said TOKER ve Sayın Doç. Dr. Osman GÜL'e, laboratuvar analizlerinde bana yardımcı olan Kübra Feyz EROL'a ve Seda KİRAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmamda hammaddenin temininde yardımcı olan Anadolu Etap Penkon Gıda ve Tarım Ürünleri A.Ş.'ye, belli analizlerimiz için özveriyle çalışan DİCLE DÜBTAM bünyesinde görev alan Prof. Dr. Ömer YAVUZ, Prof. Dr. Zülküf AKDAĞ, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÇOLAK, Doç. Dr. Pelin UĞURLU ve tekniker Şükran AŞKIN'a ve numunelerimin Diyarabakır'a ulaşmasında ve diğer hocalarla analiz için aracı olan babam Seyfettin DİNÇEL'e teşekkür ederim.

EKİN DİNÇEL KASAPOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Meyve Sebze Endüstrisi 1
1.1.2 Meyve ve Sebze Endüstrisi Yan Ürünlerinin Değerlendirilmesi 1
1.1.3 Kayısının Türkiye ve Dünyadaki Yeri 4
1.1.4 Kayısı Meyvesinin Kimyasal Bileşimi 7
1.1.5 Kayısı Yan Ürünleri ve Fizikokimyasal Bileşimleri 10
1.1.6 Kayısı Yan Ürünlerinin Gıda Endüstrisinde Kullanımı 14
1.1.7 Katma Değeri Yüksek Bileşenler ve Eldesi 18
1.1.7.1 Biyoaktif Bileşenler 18
1.1.7.2 Biyoaktif Bileşenlerin Eldesi 22
1.1.8 Selüloz ve Selüloz Türevleri 30
1.1.8.1 Nanoselüloz 33
1.1.8.2 Selüloz Nanokristali (SNK) 37
1.1.8.3 Gıda Yan Ürünlerinden SNK Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar . 40
1.1.9 Yanıt Yüzey Metodu (YYM) 42
1.1.10 Tezin Amacı 43
1.1.11 Hipotez 43
2 MATERYAL VE YÖNTEM 45
2.1 Materyal 45
2.2 Yöntemler 46
2.2.1 Hammaddede Yapılan Fizikokimyasal Analizler 46
2.2.1.1 Kuru Madde Tayini 46
2.2.1.2 Kül Tayini 47
2.2.1.3 HCl'de Çözünmeyen Kül Tayini 47
2.2.1.4 Protein Tayini 47
2.2.1.5 Diyet Lif Tayini 48
2.2.1.6 İndirgen Şeker Tayini 49
2.2.1.7 Ham Selüloz Tayini 50
2.2.2 Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyon Optimizasyonu 51
2.2.3 Toplam Fenolik Madde Tayini 54
2.2.4 Diğer Biyoaktif Özelliklerin Belirlenmesi 55
2.2.4.1 Toplam Flavonoid Tayini 55
2.2.4.2 DPPH Radikal İnhibisyon Tayini 56
2.2.4.3 Ekstraksiyon Veriminin Belirlenmesi 57
2.2.4.4 KP Ekstraktının En Yüksek Ekstraksiyon Verimi Noktasında Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi 57

2.2.5 Selüloz Nanokristali (SNK) Eldesi ve Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu 61
2.2.5.1 Alkali ile Muamele İşlemi 62
2.2.5.2 Ağartma İşlemi 62
2.2.5.3 SNK Eldesi 62
2.2.5.4 SNK Ekstraksiyon Verimi 63
2.2.6 En Yüksek Verimin Elde Edildiği Noktada Üretilen SNK'nın Karakterizasyonu 64
2.2.6.1 TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi 64
2.2.6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi 64
2.2.6.3 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi 64
2.2.6.4 TGA (Termogravimetrik Analiz) 65
2.2.6.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi) Analizi 65

3 BULGULAR VE TARTIŞMA 66

3.1. Kuru Kayısı Posasının (KP) Fizikokimyasal Özellikleri 66
3.2 Ekstraksiyon Koşullarının Toplam Fenolik Madde İçeriği Üzerine Etkisi .. 69
3.3 Ekstraksiyon Koşullarının Toplam Flavonoid Madde İçeriği Üzerine Etkisi 77
3.4 Ekstraksiyon Koşullarının Antiradikal Aktivite (DPPH) Üzerine Etkisi 81
3.5 Ekstraksiyon Koşullarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi 84
3.5.1 En Yüksek Ekstraksiyon Verimi Noktasında Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi 88
3.5.2 HPLC-DAD ile Fenolik Bileşiklerin Karakterizasyonu 91
3.6 KP'den SNK Ekstraksiyonu 93
3.7 TEM Analizi 97
3.8 SEM Analizi 99
3.9 FTIR Analizi 100
3.10 TGA 103
3.11 XRD Analizi 106

4 SONUÇ VE ÖNERİLER 108
KAYNAKÇA 112
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 138

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
dk	Dakika
μl	Mikrolitre
ml	Mililitre
g	Gram
mM	Milimolar
M	Molar
nm	Nanometre
ml	Mililitre
mg	Miligram
pr	Protein
rpm	Dakikadaki devir sayısı
v	Hacim
w	Ağırlık
α	Alfa
β	Beta
μmol	Mikromol

KISALTMA LİSTESİ

ABTS	2,2-azinobis (3-etilbenzothiazollin-6-sulfonik asit)
ALP	Alkali Muamele Sonrası Kayısı Posası
AOAC	Resmi Analitik Kimyagerler Derneği ·
ASP	Asit Hidroliz Sonrası Kayısı Posası
$C_2H_3NaO_2.3H_2O$	Sodyum Asetat Trihidrat
CI	Kristalin İndeks
$CuCl_2$	Bakır (II) Klorür
CUPRAC	Bakır (II) İndirgeyici Antioksidan Kapasitesi
CV	Varyasyon Katsayısı
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FRAP	Demir İyonu İndirgeyici Antioksidan Güç
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
H_2SO_4	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HPLC-DAD	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Diod Dizi Dedektör
IR	Kızılötesi Radyasyon
KBr	Potasyum Bromür
KE	Kateşin Eşdeğeri
KM	Kuru Madde
KP	Kayısı Posası
kV	Kilovolt
MES/TRIS	2(N-Morfolin)Etan Sülfonik Asit/ Tris (Hidroksimetil)Aminometan
Na_2CO_3	Sodyum Karbonat
NaCl	Sodyum Klorür
$NaClO_2$	Sodyum Klorit
NaOH	Sodyum Hidroksit
SD	Su Destilasyonu

SE	Soxhlet Ekstraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SNK	Selüloz Nanokristali
TE	Troloks Eşdeğeri
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UAE	Ultrason Destekli Ekstraksiyon
vb	Ve Benzeri
XRD	X-Işınları Difraktometresi
YYM	Yanıt Yüzey Metodu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Meyve-sebze atıklarının değerlendirilmesi 4
Şekil 1.2 Kayısı yan ürünleri.....12
Şekil 1.3 Önemli flavonoid yapıları.....20
Şekil 1.4 Önemli fenolik bileşikler ve yapıları 21
Şekil 1.5 Mikrodalga destekli ekstraksiyon sisteminin şematik gösterimi.....25
Şekil 1.6 Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi 27
Şekil 1.7 Ultrason destekli ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi.....29
Şekil 1.8 Selüloz yapısında bulunan molekül içi, moleküller arası ve hidrojen bağları.....30
Şekil 1.9 Lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşan lignoselülozik biyokütle bitki hücre duvarının yapısı.....32
Şekil 1.10 SNK-Mikrofibril selüloz farkı 35
Şekil 1.11 Gıda sistemindeki SNK'nın fonksiyonlarını gösteren şematik diyagram.....39
Şekil 2.1 Kayısı posa örneklerinin analize hazırlanması 45
Şekil 2.2 T60 UV-Vis spektrofotometre 55
Şekil 2.3 Gallik asit standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi.....55
Şekil 2.4 Kateşin standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi.....56
Şekil 2.5 Troloks standardının kalibrasyon eğrisi.....58
Şekil 2.6 CUPRAC tayini troloks kalibrasyon eğrisi 59
Şekil 2.7 FRAP tayini troloks kalibrasyon eğrisi 60
Şekil 2.8 KP'den SNK eldesi aşamaları 63
Şekil 3.1 Süre ve sıcaklığa bağlı toplam fenolik madde içeriğinin 3-D grafiği 73
Şekil 3.2 Süre ve sıcaklığa bağlı toplam flavonoid madde içeriğinin 3-D grafiği 79
Şekil 3.3 Süre ve sıcaklığa bağlı %inhibisyon 3-D grafiği 83
Şekil 3.4 Süre ve sıcaklığa bağlı % verimin 3-D grafiği 86
Şekil 3.5 KP'nin en yüksek ekstraksiyon verim noktasındaki FRAP, ABTS ve CUPRAC değerleri (mg TE /100 g) 88
Şekil 3.6 Süre ve sıcaklığa bağlı %SNK veriminin 3-D grafiği 95
Şekil 3.7 KP'den elde edilen SNK'nın 200 nm ve 0,5 μm boyutunda TEM görüntüleri.....98

Şekil 3.8 KP'den elde edilen SNK'nın SEM görüntüleri 100
Şekil 3.9 a (KP), b (ALP), c (ASP) ve d (SNK)'nın FTIR spektrum sonuçları 102
Şekil 3.10 SNK ve selülozun FTIR spektrumları 102
Şekil 3.11 KP, ALP, ASP ve SNK'nın TGA-DTA sonuçları.....105
Şekil 3.12 SNK'nın X-ışını difraktogramı.....107

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Dünya kayısı üretiminde ülkelerin toplam üretimdeki payı (%)……..6

Tablo 1.2 Kayısı meyvesinde bulunan kimyasal bileşenlerin ortalama oranları (100 g taze kayısı meyvesinde)…….……..10

Tablo 1.3 Kayısı yan ürünlerinin bileşimi ve fizikokimyasal özellikleri……13

Tablo 1.4 Gıda uygulamalarındaki (özellikle yan ürünlerin) klasik çözücü ekstraksiyon örnekleri ..... ……23

Tablo 1.5 Bazı bitki ve tarımsal atıklara dair selüloz, hemiselüloz ve lignin (%) miktarları……33

Tablo 1.6 Nanoselüloz çeşitleri ..... …34

Tablo 2.1 Merkezi kompozit deneme dizaynı ile hazırlanan deney tasarımı 53

Tablo 2.2 Ultrason destekli ekstraksiyon işleminin optimizasyonu için kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerler 54

Tablo 2.3 SNK eldesi için merkezi kompozit deneme dizaynı ile optimizasyon çalışması verileri 61

Tablo 3.1 Kurutulmuş KP'nin fizikokimyasal özellikleri 66

Tablo 3.2 KP'nin YYY deneme noktalarından elde edilen toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği, DPPH (%) antiradikal aktivitesi ve ekstraksiyon verimi (%) 70

Tablo 3.3 Toplam fenolik madde için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları ……72

Tablo 3.4 Toplam fenolik madde miktarı için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu.....73

Tablo 3.5 TFM için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları……78

Tablo 3.6 TFM için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu 78

Tablo 3.7 DPPH (%) için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları 82

Tablo 3.8 DPPH (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu 82

Tablo 3.9 Ekstraksiyon verimi (%) için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları 85

Tablo 3.10 Ekstraksiyon verimi (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu……..86

Tablo 3.11 KP'nin ekstraksiyonuyla toplam fenolik madde miktarı, TFM, % verim ve % DPPH inhibisyonu için maksimum, orta ve minimum merkezi kompozit tasarımın optimum deney koşulları…….…..…..87

Tablo 3.12 Optimum ekstraksiyon noktasında elde edilen KP ekstraktının fenolik bileşimi……...92

Tablo 3.13 KP'nin YYY deneme noktalarından elde edilen SNK verimi (%)…....94

Tablo 3.14 SNK Verimi (%) ikinci dereceden model için ANOVA sonuçları…....96

Tablo 3.15 SNK verimi (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu……..……..…..96

ÖZET

Kayısı Posasından Fenolik Bileşen ve Selüloz Nanokristali Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu

EKİN DİNÇEL KASAPOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sibel KAHRAMAN

"Gıda endüstrisi atıkları/yan ürünleri", hammaddelerin gıdalara işlenmesi sırasında oluşan sıvı veya katı organik maddelerdir. Bu atıklar genellikle içecek endüstrisi, süt endüstrisi, meyve/sebze üretimi ve işlenmesi, tahıl işleme ve imalatı, et ürünleri işleme ve muhafazası, bitkisel ve hayvansal yağ üretimi ve işlenmesinden sonra ortaya çıkmaktadır. *Prunus* cinsine ait kayısı (*Prunus armeniaca* L.), Türkiye'de üretimi en yaygın olan meyvelerden biridir. Kayısı nektarı işlemenin en yaygın yan ürünü olan kayısı posası (KP), meyve nektar pres kalıntısıdır. Bu çalışmada; KP'den fenolik maddelerin ve selüloz nanokristallerinin (SNK) eldesinde Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak hammaddenin fizikokimyasal (kuru madde, kül, protein, diyet lif, indirgen şeker ve ham selüloz) özellikleri belirlenmiştir. KP'nin protein, kuru madde, nem, kül, HCI'de çözünmeyen kül, ham selüloz, toplam diyet lif ve indirgen şeker oranları sırasıyla; %6,54, %94,40, %5,6, %1,27 %0,44 %11,63, %31,22 ve %26,17 olarak tespit edilmiştir. Daha sonra posadan ultrason destekli ekstraksiyonla etanol konsantrasyonu ve katı:sıvı oranı sırasıyla %50 (v/v) ve 1:10 (w/v) olacak şekilde ekstraksiyon yapılmış ve

fenolik madde, toplam flavonoid madde içeriği, verim, DPPH antiradikal aktivite değerleri belirlenmiştir. KP örneklerindeki en yüksek fenolik ve flavonoid madde içeriği, antiradikal aktivite ile ekstraksiyon verimi 50 °C ve 90 dakikalık ultrason destekli ekstraksiyon sonunda sırasıyla, 1,206 mg GAE/g KM, 1,015 mg KE/g KM, %79,85 ve %7,86 olarak belirlenmiştir. En yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği proses koşullarında üretilen örneklerde TEAC, CUPRAC ve FRAP analizleri ile HPLC-DAD ile fenolik bileşen kompozisyonu tayini yapılmıştır. Ekstraktta en yüksek oranda bulunan fenolik bileşikler sırasıyla p-kumarik asit (9,72 mg/kg), ferulik asit (8,33 mg/kg) ve rutin (6,45 mg/kg) olarak belirlenmiştir. Ekstraktın CUPRAC, ABTS ve FRAP değerleri ise sırasıyla 30,00, 32,30 ve 18,80 mg TE/100 g KM olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise yine YYM kullanılarak SNK eldesi ve optimizasyonu yapılmıştır. Asit hidroliz basamağında SNK eldesi için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Buna göre; maksimum SNK verimi (%34,56) 9,5 M sülfürik asit konsantrasyonunda ve 60 dakikalık bir sürede elde edilmiştir. FTIR analiziyle selüloz dışındaki bileşenlerin kademeli olarak uzaklaştırıldığı gösterilmiştir. Bu nanokristallerin morfolojik analizi yine SEM ve TEM kullanılarak yapılmıştır. TGA, SNK'ların iyi bir termal kararlılığa (yaklaşık 320°C) sahip olduğunu göstermiştir. XRD analizi sonucunda, KP ile elde edilen SNK'nın kristal indeksi (%CI) %67,2 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, KP'den yüksek verimde ve saflıkta fenolikler ve SNK'nın üretim koşulları başarıyla optimize edilmiş ve elde edilen bileşenlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Saflaştırılan bu bileşenlerin gıda endüstrisi başta olmak üzere ilaç, biyomedikal ve ambalajlama endüstrisi gibi alanlarda yüksek katma değere sahip ürünlerin üretiminde kullanım potansiyeli taşıyabilecek özelliklere sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: KP, bitkisel atık, biyoaktif bileşenler, SNK, UAE

ABSTRACT

Optimization of Phenolic Compounds and Cellulose Nanocrystals Extraction Conditions from Apricot Pomace

EKİN DİNÇEL KASAPOĞLU

Department of Food Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih TÖRNÜK

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Sibel KAHRAMAN

"Food wastes" are organic wastes formed in liquid or solid form during the conversion of raw materials into foodstuffs. Food wastes are generally obtained from beverage industry, dairy industry, fruit/vegetable production and processing, grain processing and manufacturing, meat products processing and preservation, vegetable and animal oil production and processing. Apricot (*Prunus armeniaca* L.), belonging to the genus Prunus, is one of the most common fruits produced in Turkey. Apricot pomace (AP), the most common by-product of apricot nectar processing, is fruit nectar press residue. In this study; optimization study was carried out with Response Surface Methodology (RSM) in obtaining phenolic substances and CNCs from apricot pomace. For this purpose; firstly, physicochemical analyzes (dry matter, ash, protein, dietary fiber, reducing sugar and crude cellulose) were made in apricot pomace. Protein, dry matter, moisture, ash, ash insoluble in HCl, crude fiber total dietary fiber ratios and reducing sugar are respectively; 6.54%, 94.40%, 5.6%, 1.27% 0.44%,11.63%, 31.22% and 26.17%. In the next part, total phenolic content, total flavonoid content, yield, DPPH antiradical activity value were evaluated

together with extraction optimization. In the results, the highest total phenolic and favonoid contents, antiradical activity and extraction efficiency were determined as 1.206 mg GAE/g DM, 1.015 mg CE/g DM, 79.85% and 7.86% in apricot pomace samples at 50 °C and 90 min trial points, respectively. HPLC–DAD showed that p-coumaric acid (9.72 mg/kg), ferulic acid (8.33 mg/kg) and rutin (6.45 mg/kg) were the most abundant phenolics found in the extract. CUPRAC, ABTS and FRAP values of the extract were 30.00, 32.30 and 18.80 mg TE/100 g, respectively. In the final stage of the study, CNC was obtained and optimized. In obtaining CNC, respectively; CNC was obtained by alkali treatment, bleaching and acid hydrolysis method. Optimization study was carried out for CNC production in the acid hydrolysis step and the extraction efficiency of CNC was calculated for each experimental point. The maximum CNC yield (34.56%) was obtained by the sulfuric acid concentration of 9.5 M and a time of 60 min. It has been shown that non-cellulosic components are gradually removed by FTIR analysis spectroscopy. Morphological analysis of the CNC was performed using SEM and TEM. The thermal stability of CNCs was also determined by TGA and it was found that they had a good thermal stability (around 320°C). The crystalline index (CI%) of CNC obtained from AP was determined as 67.2%. As a result, in this study, the production conditions of high yield and purity phenolics from KP and SNK were successfully optimized and the characterizations of the obtained components were carried out. It has been concluded that these purified components have the potential to be used in the production of products with high added value in fields such as pharmaceutical, biomedical and packaging industries, especially in the food industry.

Keywords: AP, agro waste, bioactive components, CNC, UAE

1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Meyve Sebze Endüstrisi

Türkiyede iklim ve ekolojik koşulların yeterli ve elverişli olması sebebiyle tarım sektörü önemli bir yere sahiptir. Türkiye toplam bitkisel üretiminin %45'lik kısmını meyve ve sebze sektöründen karşılamaktadır (Anonim, 2018). Türkiye, kayısı, domates, biber, yeşil fasulye, turunçgiller (örn. portakal, mandalina, limon), üzüm, kiraz ve incir gibi birçok meyve ve sebze üretiminde dünyanın önde gelen üreticilerindendir (Öztürk vd., 2015) ve bu tarım ürünlerinin önemli miktarda (%10-50) yan ürün oluşturduğu bilinmektedir (Yurdagel vd., 1997).

1.1.2 Meyve ve Sebze Endüstrisi Yan Ürünlerinin Değerlendirilmesi

Gıda endüstrisinde gıdanın üretimi, hazırlanması ve tüketimine bağlı olarak hem katı hem de sıvı atık meydana gelmektedir. Bu atıklar yani yan ürünler, imha edildiği sırada sorun oluşturmanın yanında biyokütle ve besin bileşeni olarak değerli ürünlerdir (Deniz vd., 2015; Kanmaz ve Saral 2017). Bunların içerisinde en önemli atık miktarını oluşturduğu bilinen meyve ve sebzeler, dünya çapında en çok tüketilen ürünlerdendir ve toplam gıda israfının %42'sinden fazlasını oluşturmaktadır (Selva Ganesh vd., 2022). Gıda işleme ve tarım endüstrilerinden yüksek miktarlarda üretilen meyve ve sebze yan ürünleri, yüksek biyoçözünürlükleri nedeniyle genellikle sıkıntıya neden olmaktadır. Türkiye'de bu anlamda fazlasıyla atık oluşturan meyve sebze yan ürün endüstrisi; meyvenin özellikle yenilebilir kısımlarının tüketimiyle birlikte ve endüstriyel işlenme sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Turunçgil kabuğu, ananas atıkları, elma posası ile kabuğu, nar ve muz kabukları, şeker kamışı posası ve diğer meyve atıkları (esas olarak kabuklar ve tohumlar) büyük endüstri tesislerinde yüksek miktarlara ulaşmaktadır.

Meyve ve sebzelerin taze olarak tüketilmesinin yanı sıra meyveler; meyve suyuna ve reçele, sebzeler de konserve ürünlerine işlenebilmektedir. Yapılan bu işlemsel muamele sonucunda polisakkarit, protein ve lipit oranı yüksek kabuk, çekirdek ve posa gibi genel atıklar ortaya çıkmaktadır (Yılmaz vd., 2017; Wikiera vd., 2016).

"Sıfır Atık Yaklaşımı", son yıllarda en dikkat çekici konulardan biri olarak gelişime açık olan bir konudur ve bilinen bu meyve sebze atıkları yıllar içerisinde farklı üretim prosesleri için değerlendirilmektedir. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak işleme sonrası ortamda kalan atıklar değerlendirilip; kimya, ilaç, kozmetik gibi farklı alanlarda uygulanabilir olması önem arz etmektedir. Yan ürün yönetiminin etkin olması ve sürdürülebilir enerji üretimine yönelik artan ihtiyaçla birlikte bu konuyla alakalı son yıllarda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Gıda atıklarını (muz ve portakal kabuğu karışımı) yakıt kaynağına dönüştürmek amacıyla girişimde bulunulmuştur (Karimibavani vd., 2020). Ayrıca, bitkisel atıkların (lahana ve havuç atıkları) bağlayıcı madde olarak kağıt üretiminde değerlendirildiği görülmüştür (Akande ve Olorunnisola, 2018).

Sebze veya meyve atıklarından biyoplastik üretimi, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve karbon nötr doğası nedeniyle sürdürülebilir bir süreç olarak kabul edilebilmektedir (Moura vd., 2017). Biyopaketleme için olası filmler olarak farklı meyve/sebze türevli malzemeleri birleştirmek, çeşitli araştırmacıları plastiklere alternatif olarak sürdürülebilir malzemeler üretmeye yönlendirmiştir. Çeşitli bitkisel atıklardan çıkarılan nano boyutlu kristallerin, düşük maliyetle iyi mekanik özellikler ve çevreye faydalar sağladığı kanıtlanmıştır. Mango atıklarından yan ürün olarak elde edilen SNK ile kitosandan hazırlanan biyoplastik polivinil alkol birleştirilmiş ve yenilebilir ambalaj elde edilmiştir (Dey vd., 2020).

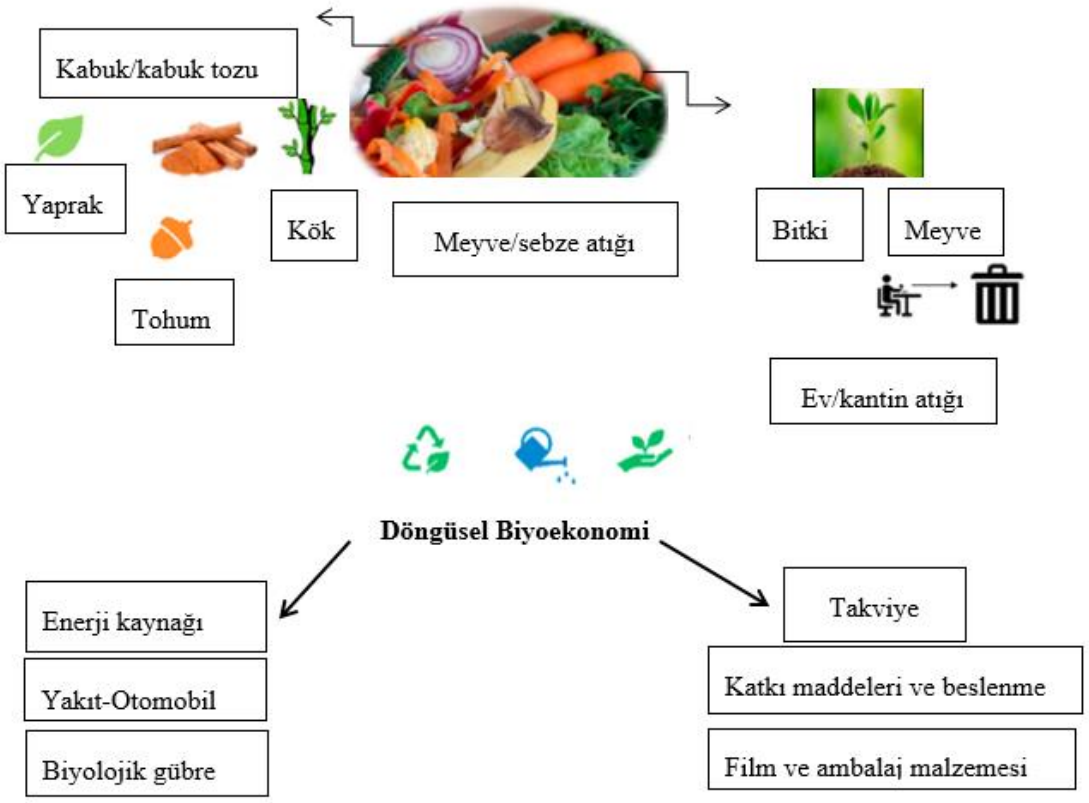
Meyve ve sebze yan ürünleri, gıda maddelerine lezzet verme konusunda da büyük potansiyele sahiptir. Örneğin, aynı zamanda ananas ferulik asitin ana kaynaklarından biridir ve ananas konserve fabrikasının yan ürünü olarak da vanilik asit ve vanilin gibi aroma bileşiklerinin üretildiği bildirilmiştir (Lun vd., 2014).

Benzer şekilde, portakal kabuğu atığından da izoamil asetat, etil oktanoat, fenil etil asetat, etil dekanoat, etil dodekanoat ve etil heksanoat gibi aroma bileşenleri üretilmektedir (Lalou ve Mantzouridou, 2013). Buna ek olarak yine gıda üretiminden elde edilen bu atıkların yan ürün ya da yardımcı ürün olarak da kullanıldığı bilinmektedir.

Fazla miktarda pektin ve farklı esansiyel yağların meyve ve sebze endüstrisi atıklarından elde edildiği ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Atıklar sadece ilaç ve kozmetik alanında değil aynı zamanda içerisindeki organik bileşenler ambalaj malzemelerinin mekanik, termal, fiziksel ve bariyer özelliklerini iyileştirmek için de değerlendirilmektedir. Son yıllarda ambalaj sektörünün gelişimiyle birlikte biyobozunur film üretimi için de atıklardan yararlanılmaktadır (Da Silva vd., 2017).

Ayrıca filmlere bazı meyve posalarından (nar, yaban mersini vb.) elde edilen antioksidan ve antibakteriyel maddelerin film içerisine ilave edildiği de belirtilmiştir (Canbolat vd., 2014). Ayrıca bu meyve posalarındaki nişasta ve selüloz benzeri polisakkaritler gibi basit şekerlerden veya şekerlere dönüşebilecek direkt fermantasyonla biyoetanol de üretilmektedir. Meyve yan ürünleri; aynı zamanda fermantatif mikroorganizmalar tarafından biyoenerji üretiminde kullanılmaktadır. Biyoetanol üretimi için de bu atıklardan elde edilen çözünebilir şekerler (örneğin; glikoz, fruktoz ve sukroz), selüloz, hemiselüloz ve lignin önemli hammadde kaynaklarını oluşturmaktadır (Boluda-Aguilar vd., 2010). Özellikle sukroz içeren materyallerden (şeker pancarı, şeker kamışı, sorgum vb.), buğday, mısır, arpa vb. gibi nişastalı ürünlerden veya odun, samandan elde edilen lignoselülozik yapılardan biyoetanol üretimi de yapılmaktadır.

Bunların yanında tekstil endüstrisinde de tekstil boyama işlemleri için doğal boyaların elde edildiği kaynaklar meyve sebze yan ürünleri de olabilmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinde atıklardan sarı ve kırmızı renk maddelerinin elde edildiği de bilinmektedir. Şekil 1.1'de meyve-sebze atıklarının değerlendirilmesi ile ilgili görsel yer almaktadır.



Şekil 1.1 Meyve-sebze atıklarının değerlendirilmesi (Da Silva vd., 2017)

1.1.3 Kayısının Türkiye ve Dünyadaki Yeri

Anavatanı Çin'e kadar uzandığı düşünülen kayısı meyvesinin (*Prunus armeniaca L.)* Anadolu topraklarında iki bin yıldan fazla bir geçmişi olduğu bilinmektedir (Gülcan, 2001; Asma, 2000; Özçağıran vd., 2004; Eriş ve Barut, 2000). Kayısının, sert çekirdekli meyveler grubunda yer almasının yanı sıra orta derecede solunum hızına sahip, klimakterik bir meyve türü olduğu bilinmektedir (Karaçalı, 2012; Asma, 2000).

Dünya Tarım Örgütü (FAO) verilerinden yola çıkılarak; kayısı üretimi dünyada 568 bin ha. alanda yapılmaktadır (FAO, 2018). Türkiye dünyada kayısı üretimiyle yaklaşık %24'lük oranla ilk sıradadır (Anonim, 2013).

Binbeşyüz tondan 120 bin tona kadar yükselen kayısı üretimi uzun yıllardan beri devam etmekte ve ülkemizde yaygın olarak yapılmaktadır.

Kayısı üretiminin Rusya, İran, İtalya, Pakistan, Cezayir gibi diğer ülkelerde de yapıldığı ve üretim sıralamasında Türkiye'den sonra geldikleri söylenmektedir (Karahocagil, 2003; Asma ve Kan, 2001). Dünya kayısı üretiminde ülkelerin kayısı üretimindeki toplam payı (%) Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Kayısı ihracatçısı olan ülkeler sırasıyla; Fransa, İspanya, İtalya, Macaristan ve Yunanistan'dır. Bunun yanında Türkiye, Avustralya, İran ve Orta Asya ülkeleri de en çok kuru kayısı ihracatı yapan ülkelerdendir. Güney Afrika, Çek Cumhuriyeti, Bulgaristan ve Romanya'nın da konserve kayısı üretiminde ihracatçı olan ülkelerden olduğu bilinmektedir. Konserve ve kuru kayısı ihracatçısı olarak özellikle Amerika'nın Avrupa kıtasına yaptığı yatırımlar bilinmektedir (Ünal, 2010).

Ülkemizde yetiştirilen kayısının yüzde %50'si kadarı Malatya bölgesinde iklime uygun olarak yetiştirilmektedir. Bunun yanında Malatya'dan sonra en çok kayısı üretilen yerlerin sırasıyla Kahramanmaraş, Kayseri, Elazığ, Mersin, Erzincan, Konya, Ankara, Sivas ve Nevşehir olduğu uzun yıllardan beri söylenmektedir. Bu bölgeler içerisinde bazı yerlerde yaş, bazı yerlerde ise kuru kayısı üretimi önem kazanmıştır. Farklı cins kayısıların (Hacıhaliloğlu, Kotaloğlu, Kabaaşı, Soğancı, Hasanbey, Çöloğlu, Hacıkız ve Zerdali gibi) Türkiye'de yaygın olarak üretim alanına sahip olduğu bahsedilmektedir (Asma 2000; Hacıseferogulları vd., 2007; Akın vd., 2008).

Tablo 1.1 Dünya kayısı üretiminde ülkelerin toplam üretimdeki payı (%) (FAO, 2010)

Ülkeler	1998	2000	2002	2004	2006	2007	2008
Türkiye	21,50%	19,80%	13,20%	12,20%	14,50%	17,60%	20,60%
Pakistan	7,60%	4,30%	4,90%	7,50%	5,60%	7,60%	9,40%
İran	9,70%	9,00%	10,70%	5,80%	8,80%	8,80%	8,10%
Özbekistan	1,20%	2,30%	3,60%	5,60%	7,40%	7,30%	7,60%
İtalya	5,40%	6,90%	7,50%	7,40%	7,00%	6,80%	5,90%
Cezayir	2,30%	1,90%	2,80%	3,10%	5,20%	3,70%	4,20%
Fas	4,60%	4,10%	3,20%	3,00%	4,10%	3,30%	3,30%
Suriye	2,70%	2,70%	3,80%	2,60%	3,10%	3,60%	3,20%
Mısır	1,80%	2,10%	3,90%	2,50%	3,20%	3,20%	3,10%
Fransa	3,20%	4,80%	6,40%	5,80%	5,60%	4,00%	2,70%
Ukrayna	2,40%	3,50%	2,60%	3,50%	0,90%	1,80%	2,60%
İspanya	6,00%	4,90%	4,80%	4,20%	4,90%	2,80%	2,50%
Çin	2,70%	3,00%	2,70%	3,40%	2,60%	2,40%	2,20%
Yunanistan	1,50%	2,90%	2,60%	3,10%	2,30%	2,50%	2,20%
ABD	4,30%	2,70%	3,10%	3,20%	1,30%	2,50%	2,10%
Afganistan	1,50%	1,30%	1,40%	1,30%	1,30%	1,30%	0,70%
Diğer	21,80%	23,80%	22,80%	25,80%	22,40%	20,90%	19,50%
Dünya	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Farklı ürünlerin üretiminde kayısıdan yararlanılmasının en temel nedeni; kayısının hasat sonrası dayanıksız olması, meyve kısmının kolay bozulması ve çürümeye elverişli olmasıdır. Yaş kayısı özellikle kurutmalık olarak ayrıca pestil, meyve suyu, meyve konsantresi ve reçel üretiminde değerlendirilmektedir (Asma vd., 2007; Crisosto ve Kader, 1999; Karaçalı, 2012). Genel olarak Malatya-Elazığ-Erzincan Bölgesi'nde üretilen kayısıların çoğu kurutulmaktadır (Batu vd., 2007). Malatya'dan ihraç edilen kuru kayısı, dünya kuru kayısı ticaretinin yaklaşık %80-85'i kadarını oluşturmaktadır. Ayrıca kayısının tatlı çekirdekleri kuruyemiş olarak değerlendirilirken, acı çekirdekler ise kozmetik de kullanılmaktadır. Ülkemizde temel olarak gün kurusu ve kükürtleme olarak bilinen iki yöntemle kayısılar kurutulmaktadır. Yapılan toplam kuru kayısı üretiminin yaklaşık %80'den fazlası kükürtlenerek elde edilmektedir.

Kükürtleyerek kurutma yönteminin en önemli avantajı kuruma zamanının kısalması, kayısının doğal rengini koruması ve böceklenme gibi durumların engellenerek muhafaza süresini uzaması olarak sayılabilir (Hepsağ vd., 2016).

1.1.4 Kayısı Meyvesinin Kimyasal Bileşimi

Beslenme ve gıdayla ilgili güncel bilgilerden yola çıkılarak tüketicilerin sağlıklı bir yaşam sürdürebilmeleri amacıyla meyve tüketimi ve bununla ilgili daha çok araştırma yapılmaya başlanmıştır. Meyveler, beslenmeyi ve sağlığı iyileştiren bileşenlerin önemli kaynaklarındandır. Temel besin öğelerinin yanında farmakolojik etkilerinden dolayı önemli miktarda antioksidan ve fenolik bileşen içermektedirler. Sağlık açısından büyük öneme sahip olan bu meyvelerden kayısı; karbonhidrat açısından zengin olup aynı zamanda lif, mineral ve vitamin kaynağıdır. Lif, tüketilen gıdaya gerekli kaba yem ve hacmi sağlamakta, normal mide faaliyetlerini uyarmakta ve kayısı lifinin hayvan model çalışmaları dışkı çıktısını önemli ölçüde iyileştirdiği için kabızlığı önlediği bilinmektedir (Tamura vd., 2011; Akin vd., 2008). Kayısı aynı zamanda taze ağırlık bazında 1,5-2,4g/100 g arasında değişkenlik gösteren uygun miktarda diyet lifi ihtiva etmektedir (Ali vd., 2011; Haciseferogullari vd., 2007). Vitaminler; organizmada yeterli derecede sentezlenmeyen ve insanın yaşamında gelişim için elzem olan, gıda ile alınması gereken organik bileşiklerdir. Meyve ve sebzelerde bulunan her bir vitamin özel fonksiyonlara sahip olduklarından, insan beslenmesine farklı ve önemli derecede katkıda bulunmaktadır (Vicente vd., 2009).

Kayısıda tespit edilen vitaminler provitamin A, vitamin C, K, E, tiamin (B1), riboflavin (B2), niasin (B3), piridoksin (B6), folik asit (B9) ve pantotenik asit olarak belirlenmiştir (Chauhan vd., 2001; Haciseferogullari et vd., 2007). Özellikle A ve C vitamini açısından zengin olduğu da bilinmektedir (Lee ve Kader, 2000). Beslenme açısından bakıldığında, organik asitler bağırsakta asit baz dengesini korumakla görevli olup demirin biyoyararlılık üzerinde etkili olduğu kanıtlanmıştır (Monsen, 1982).

Kayısı, organik asitlerden malik asit ve sitrik asiti önemli miktarda içermektedir (Gurrieri vd., 2001). Ayrıca kinik, malonik, asetik ve fumarik asiti de içerdiği rapor edilmiştir (Hasib vd., 2002). Kayısı temel mineral olarak potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, demir ve selenyum gibi önemli mineralleri majör element olarak içermektedir (Munzuroglu vd., 2003; Ali vd., 2011). Sodyum, manganez, çinko ve bakır da minör elementler olarak kayısıda mevcuttur (Lichouet vd., 2003).

Kayısının sodyum içeriğinin az, potasyum içeriğinin fazla olması sebebiyle kalp yetmezliği, böbrek hastalıkları, hepatit ve siroz hastalıklarının önüne geçilmesinde önemli rol oynadığı bildirilmektedir (Karataş ve Kamışlı 2007).

Kayısının kronik hastalıkları azalttığı; bunun yanında biyoaktif fitokimyasallardan polifenolleri içerdiği ve oksidatif stresleri önlemede (karotenoid içeriğiyle) etkili olduğu bilinmektedir (Lecceseet vd., 2011). Bunun da polifenollerin ve karotenoidlerin göstermiş olduğu antioksidan etkiden kaynaklandığı belirtilmektedir (Rice-Evans vd., 1997; Lila vd., 2004; Hacıseferoğulları vd., 2007). Fenolik bileşiklerin meyve ve sebzelerin bileşeninde farklı oranlarda bulunduğu ve tat oluşumunda etkili olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca meyve, sebze ya da bitkilerde buruk ve acı tada sebebiyet verdiğinden de bahsedilmektedir. Bunun yanında meyve suyu ve şarap üretiminde bulanıklığı ve tortulaşmayı arttıran fenolik bileşikler önemli rol üstlenmektedirler (Veberic vd., 2009; Milivojevic vd., 2012). Fenolik bileşenlerin antioksidan, anti-kanserojen, anti-mikrobiyal, anti-alerjik, anti-mutajenik ve anti-inflamatuar gibi etkileri olduğu ayrıca kardiyovasküler hastalıkları azalmasında rolü olduğu da düşünülmektedir (Kim vd., 2003). Klorojenik asit (5-kafeoil kinik asit) kayısılarda baskın olan bir fenolik bileşiktir. Kayısıda belirlenen diğer fenolik bileşikler ise neoklorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit ve bunların esterleridir. (+) Kateşin ve (-) epikateşin ayrıca kayısı meyvelerinde ve bunların ürünlerinde de tespit edilmiştir.

Kayısıdaki flavonollerin çoğu kuersetin ve kaempferolün glukozidleri ve rutinozidleri olarak bulunmaktadır fakat bunlardan kuersetin 3-rutinosid (rutin) daha baskındır (Arts vd., 2000; Dragovic-Uzelac vd., 2005; Dragovic vd., 2005; Garcia-Viguera vd., 1997; Herrmann, 1973; Radi, Mahrouz ve Jaouad, 1997; Rish ve Herrmann, 1988). Karotenoidler doğada en yaygın pigment grubudur ve tüm fotosentetik organizmalarda bulunurlar ve bunun yanında meyve ve çiçeklerin sarıdan kırmızıya değişen renklerin çoğundan sorumludurlar (Bramley, 2003). Kayısı meyvesi insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan β-karotence zengindir. β-karoten düzeyinin, Munzuroğlu kayısı çeşitlerinin arasında ve aynı çeşit içindeki farklı bölgeler arasında önemli ölçüde farklı olduğu belirlenmiştir (Munzuroğlu vd., 2003). β-karotenin kayısıda bulunan toplam karotenoidlerin %50'sinden daha fazlasını oluşturduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca bunun yanında; α-karoten, γ-karoten, zeaksantin ve luteinde de bulunmaktadır (Radi vd., 1997; Sass-Kiss vd., 2005; Drogovic- Uzelac vd., 2007; Akın vd., 2008; Fraser ve Bramley, 2004). Kayısı meyvesine ait bileşenlerin yaklaşık oranları Tablo 1.2' de verilmiştir.

Tablo 1.2 Kayısı meyvesinde bulunan kimyasal bileşenlerin ortalama oranları (100 g taze kayısı meyvesinde) (Durmaz, 2007)

Ana Bileşenler	**Oranlar (%)**
Su (%)	84,33±1,56
Protein (g)	0,78±0,16
Yağ (g)	0,38±0,14
Karbonhidrat (g)	14,9±2,23
Posa (g)	0,65±0,20
Kül (g)	0,70±0,075
Selüloz (g)	1,28±0,14
Toplam asitlik (g)	0,47±0,06
Mineraller	
Demir (mg)	0,68±0,036
Bakır (mg)	0,35±0,046
Çinko (mg)	0,31±0,08
Kalsiyum (mg)	12,5±0,30
Magnezyum (mg)	9,80±1,20
Vitaminler	
B-Karoten (IU)	2600±110
B1 Vitamini (mg)	0,03±0,002
B2 Vitamini (mg)	0,04±0,003

1.1.5 Kayısı Yan Ürünleri ve Fizikokimyasal Bileşimleri

Kayısı işleme tesislerinde yılda 300000 tondan fazla yan ürün ortaya çıkmaktadır. Kayısıdan elde edilen yan ürünler; kayısı kabuğu, kayısı posası (KP), çekirdek, çekirdek içi, çekirdek kabuğu şeklindedir.

Şekil 1.2'de de belirtildiği gibi özellikle kayısı suyu üretiminde önemli miktarda kayısıdan çekirdek ve posa gibi yan ürünler ortaya çıkmıştır (Sun vd., 2007). Literatürde genellikle KP ve çekirdeği üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur.

Yan ürün olarak çıkarılan kayısı çekirdeği yılda 7.000 metrik ton kadardır. Çekirdekler ağırlıklı olarak kozmetik, ilaç ve koku üretiminde kullanılırlar. Kayısı çekirdeklerinin belirtilen ortalama uzunluklarının 14,0–19,17 mm arasında değiştiği bilinmektedir. Bunun yanında genişliğinin 9,99–10,20 mm arasında ve kalınlığının 3,3–6,27 mm olduğu bildirilmiştir. Bu kayısı çekirdeklerinin geometrik ortalama çapının ise 9,89–10,31 mm ve kütlesel olarak miktarlarının 0,47–0,48 g aralığında değiştiği belirtilmektedir (Vursavuş ve Özgüven, 2004). Kayısı çekirdeği, en çok yeniden değerlenen kayısı yan ürünü olarak bilinmektedir. Sadece bütün çekirdek olarak değil bunun yanında, çekirdek yağından veya uçucu yağlardan da birçok değerli bileşik elde edilmektedir. %48 oranında yağ içeren kayısı çekirdeğinin yağının %68'inin oleik asitten ve %25'i ise linoleik asitten oluştuğu rapor edilmiştir (Özkal, 2004).

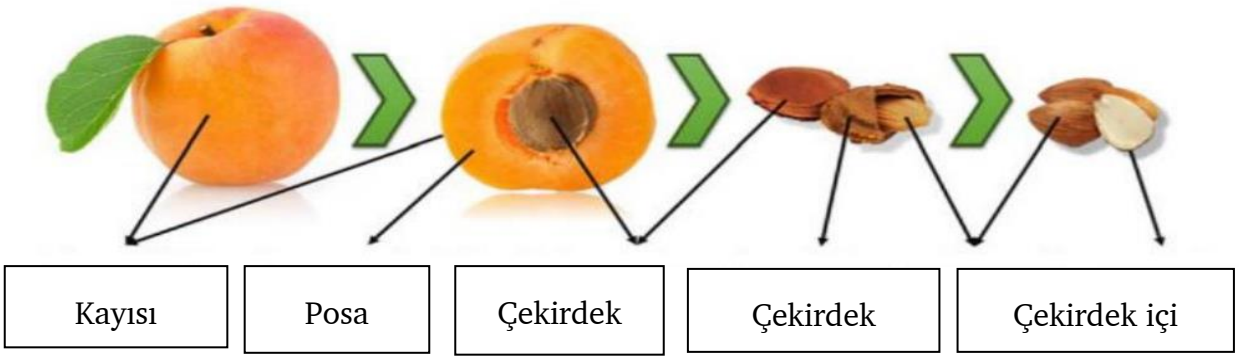
Tatlı, acı ve acı tatlı olmak üzere üç çeşit kayısı çekirdeği mevcuttur. Çoğunlukla kurutulmakta olan bu çekirdek, kurutulduktan sonra tatlıysa tüketilmektedir. Tatlı çekirdekler badem yerine kullanılırken, acı çekirdekler yağ çıkarmak için değerlendirilmektedir (Hussain vd., 2012). Acı çekirdekler ayrıca yakıt olarak da kullanılabilmektedirler (Alpaslan ve Hayta, 2006). Kayısı çekirdeğinin çeşitli fraksiyonlarının antikarsinojenik, antimikrobiyal ve antioksidan gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri olduğu rapor edilmiştir (Mandalari vd., 2010; Yiğit vd., 2009).

Polifenollerin bileşimi ile ilgili olarak, hidroksisinamik asitler, flavononlar ve flavonoller tüm kayısı çekirdeğinin ana bileşenleridir (Senica vd., 2017). Klorojenik asitler, prosiyanidinler ve propelargonidinler ise çekirdek kabuğunda en bol bulunanlardır (Han vd., 2013).

Kayısı çekirdeği kabuğu, apigenin 7-O-glukozit, (siyanidin 3- (4 *"-asetil rutinosid*), 3- (6 *"-asetil glukozit*) -5-glukozit ve salisilik asit gibi çeşitli glukozitleri içerir. KP, seyreltilmiş kayısı gibi kayısı endüstrisinin ürettiği başka yan ürünler ve kayısı çekirdeklerinin ağartılmasından veya acılaşmasından sonra elde edilen atıklar olarak da bilinmektedir.

Posa denilen bölüm meyve eti ile meyve kabuğundan oluşmaktadır ve biyoaktif bileşiklerin önemli bir bölümünü içermektedir (Galanakis, 2009).

Çekirdek hariç ortalama posa miktarı işlenen toplam kayısının %10'u kadar olup, bu rakamlara göre Türkiye'de yıllık 1390–3720 ton KP ortaya çıkmaktadır (Şanal ve Bayraktar, 2005). Kayısı; kayısı nektarı işlemenin yan ürünü olan KP, suda çözünmeyen tüm bileşikler, karbonhidratlar, proteinler, vitaminler ve minerallerin yanı sıra büyük miktarda su ve ayrıca suda çözünen bileşenleri içerir. Kayısı ve yan ürünlerinin bileşimi ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Kayısı yan ürünleri (Galanakis, 2009)

Tablo 1.3 Kayısı yan ürünlerinin bileşimi ve fizikokimyasal özellikleri

KP	Değer	Kaynak
Ham Yağ (%)	0,2-3,12	Kang vd. (1999); Kayran ve Doymaz(2017); Haciseferogullari vd. (2007); Ucuncu vd. (2013); Eksi ve Artik (1982)
Ham Protein (%)	1,06-4,87	Kang vd. (1999); Kayran ve Doymaz (2017); Haciseferogullari vd. (2007); Ucuncu vd. (2013); Eksi ve Artik (1982)
Kül (%)	0,60-5,34	Kang vd. (1999); Kayran ve Doymaz (2017);Haciseferogullari vd. (2007); Ucuncu vd. (2013); Eksi ve Artik (1982)
HCl'de Çözünmeyen Kül (%)	0,17-0,44	Eksi ve Artik (1982); Kayran ve Doymaz (2017)
Toplam Şeker (%)	6,30-9,36	Chauhan vd. (2001); Karadeniz ve Islam (1995)
Toplam Diyet Lifi (%)	6,76-7,82	Kang vd. (1999); Chauhan vd. (2001)
Sitrik asit (%)	0,10-1,94	Chauhan vd. (2001); Akin vd. (2008)
Askorbik Asit (mg/100g)	2,23-6,38	Chauhan vd. (2001); Kang vd. (1999)
Malik Asit (%)	0,17-0,79	Haciseferogullari vd. (2007)
pH	2,56-5,63	Kayran ve Doymaz (2017); Haciseferogullari vd. (2007); Chauhan vd. (2001); Akin vd. (2008)
Pektin (%)	0,32-0,64	Kang vd. (1999); Chauhan vd. (2001)
Kayısı Çekirdeği		
Yağ (%)	27,7-56,0	Kapoor vd. (1987); Gezer vd. (2003); Vursavuş ve Özgüven (2004)
Ham Protein (%)	14,1-45,30	Joshi vd. (1986); Özcan (2000); Kapoor vd. (1987); Gezer vd. (2003); Vursavuş ve Özgüven (2004)
Kül (%)	1,7-2,9	Joshi vd. (1986); Kapoor vd. al. (1987); Gezer vd. (2003); Vursavuş ve Özgüven (2004)
Nem (%)	4,0-4,3	Kumar ve Bhan (2010)
Toplam Şeker (%)	2,86-8,1	Hussain vd. (2012); Pala (1996)
Askorbik Asit (mg/100g)	1,05-2,14	Alpaslan ve Hayta (2006)
Yağ Geri Kazanımı (%)	45,6–57,97	Sharma vd. (2014); Gupta vd. (2009)
Kayısı Kabuğu		
Toplam Diyet Lifi (%)	4,01	Kang vd. (1999)
Çözünür Diyet Lifi (%)	1,07	Kang vd. (1999)
Toplam Pektin (%)	0,64	Kang vd. (1999)
Ham Protein (%)	0,92-1,0	Hussain vd. (2012); Kang vd. (1999)
Ham Yağ (%)	0,2-2,28	Hussain vd. (2012); Kang vd. (1999)
Kül (%)	0,58	Kang vd. (1999)

1.1.6 Kayısı Yan Ürünlerinin Gıda Endüstrisinde Kullanımı

Türkiye'nin dünyanın önde gelen kayısı üreticisini temsil ettiği ve büyük miktarda kayısı üretimini gerçekleştirdiği bilinmektedir (Han vd., 2013). Kayısı çekirdeğinin de KP gibi fonksiyonel gıda ve yem katkı maddeleri üretimi için en yaygın olarak kabul edilen kayısı işleme yan ürünü olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte temel beslenme ihtiyacını karşılamayan ancak çeşitli hastalıkların önlenmesinde ve diğer tedavi edici rollerde yardımcı olan gıdalara yönelik tüketicilerin talebi giderek artmaktadır (Sheikh vd., 2022).

Bu yan ürünlerden olan kayısı çekirdeğinin de gıda endüstrisinde kullanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Yapılan bir araştırmada, kurutulmuş tuzlu erişlelere kayısı çekirdeği unu ilavesinin fizikokimyasal (renk, nem, yağ, protein ve kül), pişme (optimum pişirme süresi, ağırlık kaybı, ağırlık ve hacim artışı) ve duyusal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları, kayısı çekirdeği unu içeren erişte örneklerinin daha yüksek protein, lipid ve kül seviyelerine sahip olduğunu göstermiştir (Eyidemir ve Hayta, 2009). Bir yan ürün olarak kayısı çekirdeğinin, özellikle tahıl ürünlerinde bir gıda bileşeni olarak tercih edildiği bilinmektedir. Kayısı çekirdeği ununun iyi bir mineral, protein, biyoaktif bileşik ve lif kaynağı olduğu rapor edilmiştir ve esas olarak ürünlerin korunması için fırıncılık endüstrisinde kullanılmıştır (Şeker vd., 2009).

Durmaz (2007) kurabiyelerde yağ ikame maddesi olarak dirençli nişasta ve kayısı çekirdeği unu kullanımını incelemiş ve meyve tozlarının az yağlı bisküvilerin kalitesine etkilerini araştırmıştır. Kayısı çekirdeği ununun, bisküvi, kurabiye, kek vb. ürün üretiminde kullanılabilirliği kanıtlanmıştır (Huang, 2022). Kayısı çekirdek tozunun yağı alınmış yoğurt ve dondurma üretiminde sırasıyla %10-40 ve %10-50 oranında protein kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada, kayısı çekirdeği ilaveli ürünlerde protein stabilitesinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Yao, 2021). Başka bir çalışmada da yoğurda kayısı çekirdeği tozu ilavesinin laktik asit bakteri sayısı, pH ve asetaldehit değerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Yine kayısı çekirdeği tozu eklenerek yoğurdun kalitesinin arttırılmaya çalışıldığı bir çalışmada; inek sütü, %1 kayısı çekirdeği tozu ile ikame edilmiş ve kayısı çekirdeği tozu ilavesiyle titre edilebilir asitlik, kül içeriği, toplam katı madde ve protein içeriğinin arttığı fark edilmiştir (Saini, 2021).

KP'de ham yağ içeriği üzerine yapılan çalışmalar sonucunda ham yağ içeriğinin %0,2-3,12 olduğu; ham protein içeriğinin %1,06-4,87 arasında değiştiği görülmüştür (Kang vd., 1999; Kayran ve Doymaz, 2017; Hacıseferoğulları vd., 2007; Ucuncu vd., 2013; Eksi ve Artik, 1982). KP üzerinde yapılan pH tayin sonucundaki değerlerin 2,56 ile 5,63 arasında değiştiği rapor edilmiştir (Kayran ve Doymaz, 2017; Haciseferoğulları vd., 2007; Chauhan vd., 2001; Akin vd., 2008). KP'nin içeriğinde en fazla bulunan asitler sitrik, askorbik ve malik asittir (Chauhan vd., 2001; Akın vd., 2008). KP'deki sitrik asit içeriği yapılan çalışmalara göre %0,10-1,94 aralığında tespit edilmiştir (Chauhan vd., 2001; Akin vd., 2008). Askorbik asit miktarlarının 2,23-6,38 mg/100g aralığında değiştiği belirtilmiştir (Chauhan vd. 2001; Kang vd. 1999). Yine KP'deki malik asit yüzdesinin %0,17-0,79 aralığında değiştiği tespit edilmiştir (Akın vd., 2008).

KP'deki toplam şeker içeriğinin de %6,30-9,36 arasında değiştiği bilinmektedir (Chauhan vd., 2001; Karadeniz ve İslam 1995). Ayrıca başka bir araştırmaya göre KP'deki toplam diyet lifi içeriğinin %6,76-7,82 arasında değiştiği bildirilmiştir (Kang vd., 1999; Chauhan vd., 2001). KP'de bildirilen pektin miktarının ise % 0,32-0,64 arasında olduğu rapor edilmiştir (Kang vd., 1999; Chauhan vd., 2001).

KP'den fenolik bileşiklerin farklı çözücüler ve teknikler kullanılarak saflaştırılması üzerine çeşitli çalışmalar da yapılmıştır. Özellikle KP'de rutin, kateşin ve epikateşin polifenolleri belirlenmiştir (Cheaib vd., 2018). KP'nin, ksantofillerden (zeaksantin, lutein, β-kriptoksantin vb.) ve karotenlerden (α-, β- ve γ- karoten vb.) içerdiği bildirilmiştir (Campbell ve vd., 2013).

Bir çalışmada, KP'deki toplam fenolik içeriği, antiradikal aktivitesi (DPPH) ve ekstraksiyon verimine bakılmak istenmiştir. Polifenollerin ultrasonik destekli ekstraksiyon koşulları, yanıt yüzey metodolojisinin merkezi kompozit tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda yapılan analizlere göre toplam fenolik içeriği bakımından en yüksek değerin (19,2 mg/100g) %70'lik etanol konsantrasyonunda; 35°C ve 60 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edildiği belirlenmiştir. Bunun yanında DPPH ve verim değeri de yine bu deneme noktasında sırayla %88,0 ve %9,3 olarak tespit edilmiştir (Tabaraki vd., 2016).

Ultrasonik destekli ekstraksiyon, mikrodalga ve kızılötesi radyasyon (IR) ekstraksiyon tekniklerinin KP'nin biyoaktif özellikleri ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada da, uygulanan IR yöntemiyle KP'nin en yüksek toplam fenolik içeriği (10 mg GAE /g KM), en yüksek toplam flavonoid (6 mg KE /g KM) içeriği ve tanen (3,6 mg /L) verimi belirlenmiş olup, ekstraksiyon için en etkili yöntemin IR yöntemi olduğu kanıtlanmıştır (Cheaib, 2018a). Bir çalışmada da KP'nin toplam fenolik içerik düzeylerinin katı hal fermantasyonuyla, *Rhizopus oligosporus* ile %70'in üzerinde ve *Aspergillus niger* ile toplam fenolik madde içeriğini %30'un üzerinde arttığı bildirilmiştir (Cheaib, 2018).

KP, içerdiği lifler ve fenolik maddeler gibi besleyici bileşikler nedeniyle fonksiyonel bir kaynak olarak gıda endüstrisi için faydalı olarak değerlendirilmektedir. KP, dondurma, işlenmiş peynir ve sosis gibi farklı gıda sistemlerine besin açısından zenginleştirici ajan olarak ilave edilmiştir (Dulf vd., 2017). Purma (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, sosise KP ilave edilmiştir. KP ilaveli sosislerin fonksiyonel özellikleri, kimyasal bileşimi, teknolojik kalitesi, doku parametreleri ve sosislerin duyusal özellikleri incelenmiştir. Sosis formülasyonuna %15'lik KP ilavesi ile emülsiyondan ayrılan jel ve yağ miktarının önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. %10 ve %15'lik KP içeren sosis numunelerine ait proses aşamalarındaki işleme verimliliğinin de önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Sosis örneklerine eklenen posa miktarı artırılarak elastikiyet ve sertlik değerlerinde ise azalma gözlenmiştir.

Duyusal olarak değerlendirmelerde ise sosis içerisine % 5'e kadar KP'nin eklenmesinin kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Başka bir çalışmada ise yine Frankfurt sosislerine KP ilavesiyle teknolojik, besleyici ve duyusal kalitelerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Sonuçlardan yola çıkarak KP'nin emülsiyon tipi et ürünlerinde etkili bir fonksiyonel bileşen olabileceği ortaya konmuştur. KP konsantrasyonu arttıkça protein ve yağ oranının %5'in üzerine çıktığı görülmüştür. KP'nin eklenmesi pH ve enerji değerlerinin düşmesine neden olurken, %5'lik KP'nin sosis örneklerine ilavesi ile duyusal özelliklerde kabul edilebilir sonuçların elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, KP ile zenginleştirilen sosisin daha iyi pişirme ve işleme verimliliğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Adıbelli and Serdaroğlu, 2017).

Farklı oranlarda şekerle tatlandırılan KP'nin eklenmesiyle işlenmiş analog peynirler üretilmiş ve farklı sıcaklıklarda depolama sırasında kimyasal, tekstürel ve duyusal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, KP ve şeker ilavesinin, kontrol numunelerine kıyasla daha yüksek toplam KM, karbonhidrat, lif, A vitamini ve potasyum oranına sahip işlenmiş analog peynirlerin elde edildiğini göstermiştir. Fakat kontrol numunesinin, posa içeren örneklere kıyasla daha yüksek oranda protein, kül, çözünür nitrojen, yağ ve pH değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan, duyusal değerlendirme puanlarının tüm peynirler için kabul edilebilir düzeylerde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, posa ilave edilen peynirlerin kontrol peynirine göre tekstürel özelliklerine bakıldığında daha az yapışkanlık, daha az sertlik ve daha az esneklik değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Mohamed ve Shalaby, 2016).

Başka bir çalışmada da üzüm, kayısı posası, elma posası ve tahıllar (pirinç, mısır, ayçiçeği, arpa) gibi diyet lifi açısından zengin çeşitli yan ürünlerin probiyotik dondurmalara ilave edilmesinin probiyotiklerin canlılığını sürdürmesi üzerindeki etkileri araştırılmış ve dondurma formülasyonuna meyve posalarının ilave edilmesiyle, dondurmaların mikrobiyolojik, fizikokimyasal ve duyusal özellikleri üzerinde herhangi bir olumsuz etki olmaksızın probiyotik suşların ileri düzeyde hayatta kalmasını sağladığı görülmüştür (Ayar vd., 2018).

1.1.7 Katma Değeri Yüksek Bileşenler ve Eldesi

1.1.7.1 Biyoaktif Bileşenler

Nem, ısı, ışık, metaller ve enzimlerle meydana gelen oksidatif reaksiyonlarla birlikte gıdaların muhafazaları esnasında besin değerinde belirli kayıplar meydana gelmekte ve yağlarda ransidite, renklerde değişim vb. istenmeyen reaksiyonlara sebep olan serbest radikaller oluşmaktadır. Serbest radikallerin oksidasyon reaksiyonlarını canlı hücrelerde veya gıdalarda engelleyen ya da geciktiren bileşenlere de "antioksidan maddeler" denilmektedir (Kris-Etherton vd., 2002).

Antioksidanlar, oksitleyici zincir reaksiyonlarının başlamasını veya yayılmasını engelleyerek diğer moleküllerin oksidasyonunu önleyen veya geciktiren bileşiklerdir. Sentetik ve doğal olmak üzere iki temel antioksidan kategorisi vardır. Gıdalarda ve diğer biyolojik materyallerde bulunan doğal antioksidanlar, potansiyel beslenme ve terapötik etkileri nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Frankel, 1995).

Sentetik antioksidanlar yerine doğal antioksidan arayışlarına artan ilgi, birçok bitki kaynağının antioksidan kaynağı olarak değerlendirmesine yol açmıştır. Tahıl, kuru baklagil, baharat ve çay gibi bitkisel gıdalar meyve ve sebzelerden sonra en etkili antioksidan etki gösteren biyoaktif bileşenlere sahiptirler (Kris-Etherton vd., 2002).

Antioksidanların etkisi üzerine yapılan en son araştırmalar, çoğunlukla flavonoidler gibi fenolik bileşiklerle ilişkilidir. Antioksidanların (reaktif oksijen türlerine karşı savunma ve onarım mekanizmaları) dengesizliğinden kaynaklanan oksidatif stresin, kardiyovasküler hastalıklar, kanser, inflamasyon ve beyin disfonksiyonu gibi oksidatif hastalıkların patolojisine katkıda bulunduğu bilinmektedir. Endojen savunmaların yanısıra, diyet antioksidanlarının tüketimi bu patolojik olaylara karşı korunmada önemli bir rol oynamaktadır. Polifenollerin, kimyasal açıdan bir veya daha fazla benzen tipi halkanın varlığı ile karakterize edilen geniş bir doğal bileşik ailesi olduğu bilinmektedir.

Polifenoller, gıdaların tat, lezzetlilik ve besin değeri gibi bazı özellikleri ile doğrudan ilişkilidir (Wilett vd., 1995).

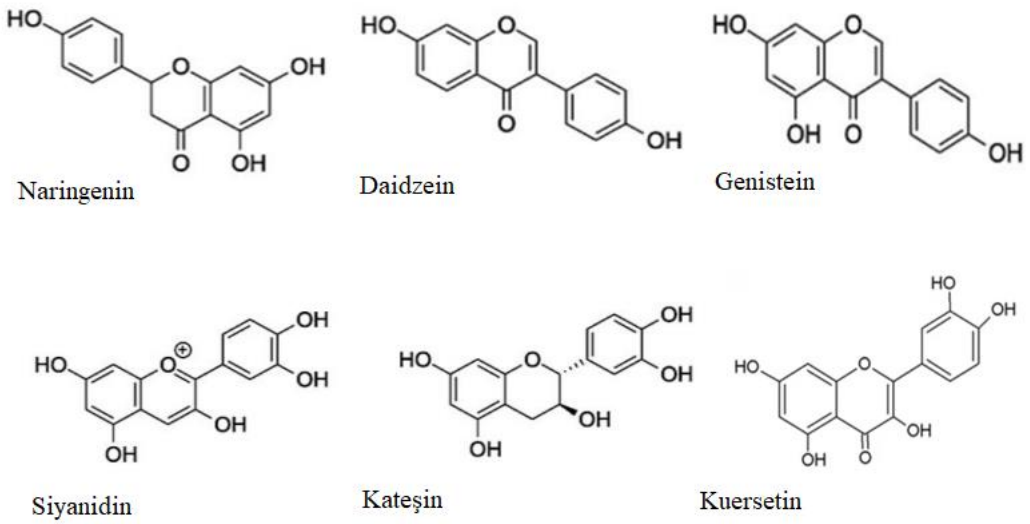
Büyük bir ikincil metabolit grubu olan fenolik bileşikler, tüm bitkiler tarafından çevresel koşullara uyum sağlama, savunma, hayatta kalma, korunma, nesillerini sürdürme gibi önemli olaylarda çeşitli avantajlar sağlayan yapılardır. Bitkilerdeki fenolik içeriği, belirli temel faktörlere bağlı olup bu faktörler; hedef tür, ayrıca çeşitli biyotik (bakteriler, otoburlar, vb.) ve abiyotik (yer, yılın mevsimi, vb.)'dir (Kris-Etherton vd., 2002).

Üzüm çekirdeği ve zeytin atığı gibi, Avrupa'da gıda işleme endüstrisi faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklardan bazılarından antioksidan madde eldesi üzerine başarılı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Alonso vd., 2002; Amro vd., 2002). Polifenollerin özellikle kabuklarda yer alması ve işleme koşullarının fenolik içeriğini etkilediğinin bilinmesi, yan ürünlerin geri dönüştürülmesini desteklemiştir. Fenolik antioksidanlar, bir hidrojen atomunun lipid radikallerine hızlı bir şekilde verilmesi yoluyla zincir ilerleme reaksiyonlarına müdahale etme yeteneklerine göre ve aktivitelerine bağlı olarak, öncelikle serbest radikal reaksiyonlarının sonlandırıcıları olarak işlev görürler.

Fenolikler, esas olarak şikimik, malonik ve mevalonik asit yollarının yanı sıra metileritritol fosfat yoluyla üretilen bir aromatik halkaya bir ya da daha fazla sayıda hidroksil grubunun direk olarak bağlandığı bileşiklerdir (Rosa vd., 2019).

Fenolik maddeler, UV radyasyon, virüslere, bakterilere, böceklere ve diğer bitkilere karşı koruma sağlamak için bitkiler tarafından ikincil metabolitler olarak sentezlenirler ve bitkilerin kokusu, rengi ve lezzetinden sorumludurlar (Tsimogiannis ve Oreopoulou, 2019). Fenoliklerin antiinflamatuar, antikanser, antimikrobiyal, antialerjik, antiviral, antitrombotik ve hepatoprotektif aktiviteler gibi farklı fonksiyonel özelliklere sahip yüksek etkili doğal antioksidanlar oldukları bilinmektedir (Kumar ve Goel, 2019; Rosa vd., 2019; Tsimogiannis ve Oreopoulou, 2019). Bu özellikleri bilinen fenolik bileşikler; fenolik asitler (gallik, protokateşuik, kafeik ve rosmarinik asitler), flavonoidler (kuersetin ve kateşin), tanenler ve az bilinen stilbenler ve lignanlar gibi 5 genel gruba ayrılırlar.

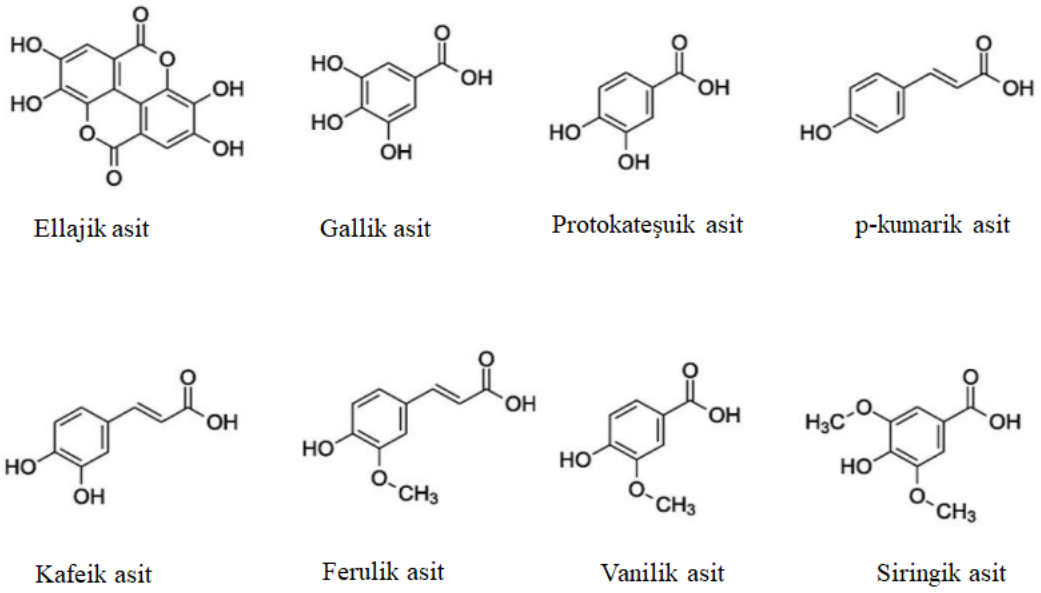
Flavonoid ailesi, merkezi C halkasının oksidasyon durumuna göre flavonlar, flavonoller, flavanoller, flavanonlar, izoflavonlar ve antosiyaninler olarak altı gruba ayrılmaktadır (Tsimogiannis ve Oreopoulou, 2019). En yaygın flavonoidlerden bazıları kuersetin, kateşin, naringenin, siyanidin-glikozit, daidzein ve genistein olarak bilinmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Önemli flavonoid yapıları (Tsimogiannis ve Oreopoulou, 2019)

Fenolik asitler genellikle bir karboksilik asit grubuna sahip fenolik bileşikleri tanımlamaktadır. Hidroksibenzoik ve hidroksisinamik asitler, fenolik asitlerin alt grubundadırlar. Sinamik asitten türetilen hidroksisinamik asitler, gıdalarda genellikle kinik asit veya glikoz ile basit esterler olarak bulunur. Öte yandan, hidroksibenzoik asitler ortak bir C6-C1 yapısına sahiptir ve benzoik asitten türetilmiştir (Dai ve Mumper, 2010; Kumar ve Goel, 2019).

Çözünebilir formda (şekerler veya organik asitlerle konjuge) veya lignin gibi hücre duvarı fraksiyonu ile bağlı olarak bulunurlar. En yaygın olarak bulunan hidroksibenzoik asitler arasında (Şekil 1.4) gallik, protokateşik, vanillik ve siringik asitler bulunurken, hidroksisinamik asitler kafeik, ferulik, p-kumarik ve sinapik asitlerdir (Dai ve Mumper, 2010; Kumar ve Goel, 2019).



Şekil 1.4 Önemli fenolik bileşikler ve yapıları (Dai ve Mumper, 2010; Kumar ve Goel, 2019)

Hidrolize edilebilir tanenler ve yoğun tanenler polifenollerin bir diğer önemli grubunu oluşturmaktadırlar. Hidrolize edilebilir tanenler, merkezi bir çekirdek içeren bileşik olarak da bilinmektedir. Gallotaninler olarak da adlandırılan gallik asit ile ya da ellajitanninler olarak da adlandırılan heksahidroksidifenik asit ile esterlenmiş glikozdan oluşur (Dai ve Mumper, 2010). Tannik asit de dahil olmak üzere hidrolize edilebilir tanenler, glikoz ve gallik asit verecek şekilde asit veya enzimatik olarak hidrolize edilebilirler. Yoğunlaştırılmış tanenler, bir interflavan karbon bağıyla bağlanmış flavan-3-ol'ün oligomerleri veya polimerleridir ve fizyolojik sindirim koşulları altında hidrolize edilmezler, ancak şiddetli asit veya alkali muamelesi ile hidrolize edilirler (Kumar ve Goel, 2019). Asit katalizli oksidasyon reaksiyonu yoluyla antosiyanidinlere ayrıştıkları için proantosiyanidinler olarak da adlandırılırlar (Dai ve Mumper, 2010; Swanson, 2003).

1.1.7.2 Biyoaktif Bileşenlerin Eldesi

Meyve ve sebze işlemenin yan ürünleri; karotenoidler, fenolikler ve flavonoidler gibi fitokimyasal maddeler ile antioksidan, antimikrobiyal, vitamin ve diyet yağlar gibi diğer değerli maddeleri içermektedir (Schieber, 2001). Bu bitkisel kaynaklardan fenolik madde ekstraksiyonunda örnek:çözücü oranı, örnek partikül büyüklüğü, sıcaklık, süre, çözücü seçimi, çözücü konsantrasyonu ile ekstraksiyonda kullanılan teknik ve ekstraksiyon parametrelerinin etkili olduğu bilinmektedir (Perez-Jimenez ve Saura-Calixto, 2006).

Ekstraksiyonlarda genellikle metanol, etanol, aseton, petrol eteri, hekzan gibi farklı çözücüler ve bunların farklı konsantrasyonları kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda; yeni gelişen teknolojilerle birlikte süperkritik akışkan ekstraksiyonu, UAE ve mikrodalga destekli ekstraksiyon tercih edilebilmektedir (Perez-Jimenez ve Saura-Calixto, 2006).

- Klasik Çözücü Ekstraksiyonu

Katı ya da sıvı fazda bulunan bileşenlerin, farklı çözünürlük özelliklerinden yararlanılarak sıvı faza alınması işlemine “ekstraksiyon” denilmektedir. Bilinen iki tip klasik çözücü ekstraksiyonundan biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonda; birbirine karışmayan iki farklı sıvının özgül ağırlık farkından ayırma hunisinde daha fazla özgül ağırlığa sahip olanın altta kalması, daha az özgül ağırlığa sahip olanın üste çıkması prensibine dayanarak yapılmaktadır ve genellikle de petrol, kimya ve eczacılık ürünleri üzerine çalışıldığında bu ekstraksiyondan yararlanılmaktadır. Katı-sıvı ekstraksiyonda ise katı örneğin (genellikle toz) sıvı çözücü ile karıştırılması ile katı maddenin sıvı çözücüye alınması hedeflenmektedir (Llyod ve Wyk, 2011). Gıda uygulamalarındaki (özellikle atıkların) klasik çözücü ekstraksiyon örnekleri Tablo 1.4’de verilmiştir.

Tablo 1.4 Gıda uygulamalarındaki (özellikle yan ürünlerin) klasik çözücü ekstraksiyon örnekleri (Llyod ve Wyk, 2011)

Çözücü	Besleme	Ürün	Bileşen
Su	Turunçgil kabuğu	Esansiyel yağ	Esansiyel yağ
	Elma posası	Elma suyu	-
Asidik su	Turunçgil kabuğu	Pektin	Pektin
Etanol	Vanilya çekirdeği	Vanilya esansı	-
Metilen klorür	Yeşil kahve çekirdekleri	Kafeinsiz kahve	Kafein

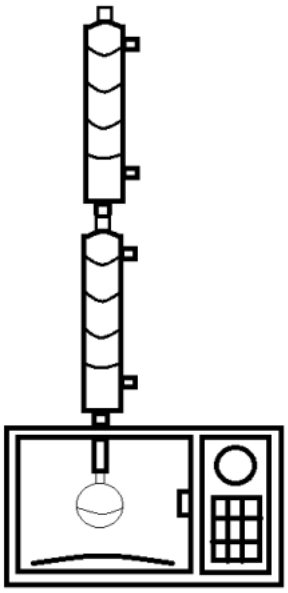
Bir çalışmada katı-sıvı ekstraksiyonunda kestane tohumu kabuğundan YYM ile antioksidan ekstraksiyonu için optimizasyon çalışması yapılmış ve gerçekleştirilen çalışmada bağımsız değişkenler sırasıyla sıcaklık (25-75 ˚C), zaman (30-120 dakika) ve çözücü konsantrasyonu (%50-90) olarak seçilmiştir. Bu çalışmada kestane tohumu kabuğunun ekstraksiyon verimi ile birlikte, antioksidan aktivite (FRAP, DPPH, ABTS), toplam fenolik madde miktarı ile ortalama molekül ağırlıkları tespit edilmiştir. Zaman parametresinin yapılan analizlerin hepsinde etkisinin önemsiz olduğu, sıcaklık ve çözücü konsantrasyonunun ise bu durumun aksine önemli derecede etkili olduğu belirlenmiştir (Vazquez vd., 2012). Atıklar dışında bitki kaynaklarının ele alındığı bir araştırmada da; limon otu (*Cympopogon citratus*), patlıcan (*Alipnia galanga*), hint fesleğeni (*Ocimum sanctum*) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis*)'den ekstrakte edilen fenolik maddelerin antioksidan özellikleri, ekstraksiyon verimi, indirgeme gücü analizi için etanol:su oranı (3:1-1:3 v/v), sıcaklık (25-75 ˚C) ve süre (30-90 dakika) gibi bağımsız değişkenler seçilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda etanol-su oranının ekstraksiyon verimi, indirgeme gücü ve toplam fenolik madde miktarı üzerine en çok etkili parametre olduğu fakat antioksidan aktivite üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon sıcaklığının ise bütün örneklerde önemli derecede etkili olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon zamanının ise sadece hint fesleğeninde indirgeme gücü üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir (Juntachote vd., 2006).

- Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

300-300000 MHz arasındaki yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar ile bir materyalin ısıtılması ve bununla birlikte uygulanan elektrik alan şiddetiyle iyonik bileşenlerin hareketini ifade etmektedir. İyonların hareketiyle matris içine çözücü geçişinin hızlandığı ve böylece bileşenlerin çözünmesini kolaylaştırdığı bildirilmektedir. Yüksek frekansa sahip bu elektromanyetik dalgalar yayan mikrodalganın çalışma prensibi, iyonik iletim ve dipol rotasyona dayanmaktadır (Xia vd., 2013; Nitthiyah vd., 2017; Meda vd., 2017). İyonların elektrik alanı sayesinde göç etmesi ve ısı üretebilme yeteneğine "iyonik iletim" denilmektedir. Dipol rotasyonda su moleküllerinin hareketine bağlı olarak (yüksek frekansta elektrik alanı içinde) materyal içindeki ısı oluşturma yeteneğiyle ilişkilidir (Fanari vd., 2020).

Mikrodalga destekli ekstraksiyonda, elektromanyetik dalgalar sayesinde ekstraksiyon işlemiyle çözücü ve örneğin ısınması sağlanmaktadır. Çözücünün mikrodalga enerjisini absorplama kabiliyeti; seçilmiş olan çözücü ve örnek ile çözelti arasındaki ilişki ile anlamlı olmaktadır (Lopez-Avila, 1999). Mikrodalga destekli ekstraksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5 Mikrodalga destekli ekstraksiyon sisteminin şematik gösterimi (Lopez-Avila, 1999)

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin en önemli avantajları düşük çözücü tüketimi, zaman tasarrufu ve yüksek ekstraksiyon verimidir (Lovrić vd., 2017).

Mikrodalga destekli ekstraksiyonla birlikte *Prunus laurocerasus* yapraklarından YYM ile optimum ekstraksiyon koşullarının incelendiği bir çalışmada; bağımsız değişkenler; katı:çözücü oranı (0,055-0,2 g/mL), mikrodalga gücü (300- 600 W) ve ekstraksiyon süresi (10-30 dakika) olarak seçilmiştir. Aynı zamanda en verimli çözücünün metanol olduğu belirlenmiştir. Sonuçlara göre; optimum koşulların 598 W gücünde 0,11 g/cm^3 katı materyal çözücü oranı ile 28,62 dakika olduğu görülmüştür (Karabegovic vd., 2013).

Ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak nar posası ve enginar yapraklarından fenolik bileşiklerin miktarının araştırıldığı bir çalışmada geleneksel ekstraksiyon yönteminin, toplam fenolik madde miktarının ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyona göre daha az olduğu tespit edilmiştir (Bozkır vd., 2016).

Marasca vişnesinden mikrodalga destekli fenolik bileşen ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada; optimizasyon için 50-70 ˚C sıcaklık, 5-12 dakika süre ile 350-500 W arasında güç ayarlanarak analiz yapılmıştır.

Optimum koşullar toplam antosiyanin ve toplam fenolik madde miktarı üzerindeki farklılıkları ortaya çıkmıştır. Fenolik madde ekstraksiyonu için optimum koşulların sıcaklık (70˚C) ve süre (10 dk) olduğu belirtilmiştir (Garofulic vd., 2013).

Şeftali posasından fenolik madde ekstraksiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada da bu posadan polifenollerin subkritik (CO_2 + etanol) ekstraksiyonu üzerine farklı parametrelerin (basınç (20–60 MPa), sıcaklık (40-60 ˚C), etanol konsantrasyonu (%14-20) ve ekstraksiyon süresinin (10-40 dk)) etkilerine bakılmıştır. Sonuçlara göre, optimum koşullarla elde edilen ekstraktın toplam fenolik madde içeriğinin 0,26 mg GAE/g olduğu; antioksidan aktivite değerinin ise 1,5 mg DPPH/mg olduğu kanıtlanmıştır (Adil vd., 2007).

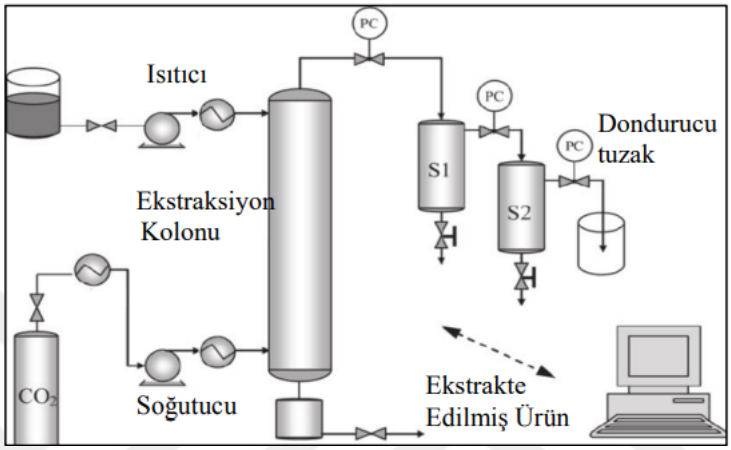
Bunun yanında son yıllarda yapılan çalışmalarda; adaçayı ve kurutulmuş paçuli yapraklarından uçucu yağ elde edilmesinde (Kusuma vd., 2018; Wei vd., 2018), muz kabuklarından pektin ekstraksiyonunda (Swamy ve Muthukumarappan, 2017), kahve telvesinden ve nar kabuklarından polifenol bileşenlerin eldesinde (Kaderides vd., 2019; Pettinato vd., 2019) mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

- Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SAE)

Günümüzde çok eskiden beri bilinen ekstraksiyon yöntemi olsa da birçok sanayi dalında bu teknik kullanılmaktadır. Kafeinsiz kahve üretim teknolojisinde tercih edilmektedir. Gazın ve sıvının kendilerine ait olan özellikleri kaybolmaktadır. SAE'yi etkileyen faktörler; verim, sıcaklık, basınç, partikül boyutu, nem içeriği, karbondioksit akış hızı ve solvent besleme oranıdır (Azmir vd., 2013).

Bu ekstraksiyon yöntemi, çeşitli avantajlara sahip olmasına rağmen pahalı bir yöntemdir. Karbondioksit, süperkritik akışkan ekstraksiyonunda kullanılan en yaygın solvent olmasına rağmen karbondioksidin polar fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için uygun olmadığı bildirilmektedir. Bundan dolayı ekstraksiyon için etanol, metanol, etil asetat, aseton gibi polar çözgenlerin eklendiği bilinmektedir (Khoddami vd., 2013). SAE yönteminin temel prensibi süperkritik çözücülerin akışkan ve bu şekilde deneylerde kullanılabilir olmasıdır.

Bir madde, sahip olduğu kritik sıcaklık ve basınç değerinin üzerine çıkıldığında bu madde süper kritik akışkan olarak isimlendirilmektedir. Buna göre de bu maddenin ne sıvı ne gaz olduğu kabul edilmektedir. Yani maddenin gaz gibi davrandığı durum yüksek sıcaklık ve düşük basınçta olduğunda yoğunluk azalmış olacaktır. Tam tersi düşük sıcaklık ve yüksek basınçta ise akışkanın özgül ağırlığı artacak ve sıvı gibi davranmış olacaktır (Başer, 2010). Şekil 1.6'da süperkritik ekstraksiyon sistemi gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi (Torres vd., 2009)

Yapılan bir çalışmada, Kaya ve Ergönül (2015) naneden uçucu yağ eldesinde su destilasyonu (SD), Soxhlet ekstraksiyonu (SE) ve SAE gibi farklı eksraksiyon tekniklerini kullanıp verim bakımından değerlendirme yapmışlardır. Verim bakımından değerlendirildiğinde ise SD yönteminde, SE yönteminde ve SAE yönteminde verim değerlerinin sırasıyla %3,19 (w/w), %8,17 ve %3,57 olduğu tespit edilmiştir.

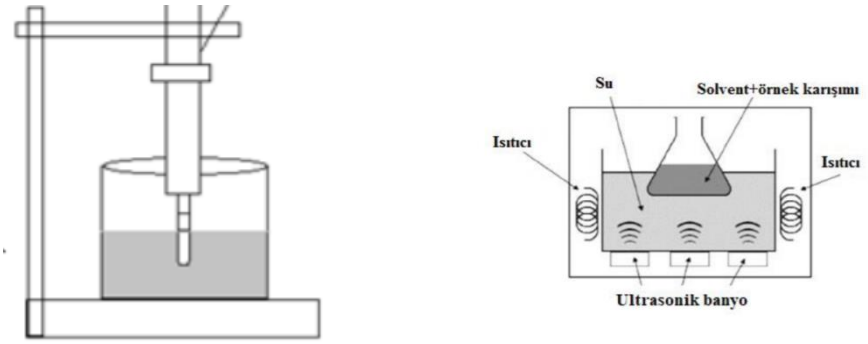
- Ultrason Destekli Ekstraksiyon

Fenolik bileşiklerin izolasyon ve tanımlanmasında ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılan en klasik yöntem ise çözücü ekstraksiyonudur.

Ancak gelişen teknoloji ve imkanlarla birlikte pahalı, uzun süren ve zararlı çözgenlerin kullanıldığı bu klasik metot yerine farklı metotlar geliştirilmiştir.

Bu teknolojiler arasında mikrodalga destekli ekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, basınçlı akışkan ekstraksiyonu ve ultrasonik ekstraksiyon örnek olarak verilebilmektedir (Ignat vd., 2011; Garcia vd., 2010). Baron Von Soxhlet tarafından geliştirilen Soxhlet ekstraksiyonu 1980'li yıllara kadar katı örneklerden organik bileşik ekstraksiyonu için en çok kullanılan teknik olarak bilinmektedir (Winefordner, 2003). Ultrason ise saniyede 20000 veya daha fazla titreşim gerçekleştiren ses dalgaları ile enerji meydana getirilmesi olayıdır. Gıda sanayinde ultrason uygulamaları ise genellikle 20 kHz ile 1 MHz arasında gerçekleşmektedir (Tiwari, 2015).

Ultrasonun, termal ve mekanik olmak üzere iki etkisi olup; termal etkisi daha çok ultrasonik dalgaların verdiği etki ile oluşan ısının, materyal tarafından absorbe edilmesiyle ortaya çıkmaktadır (Altemimi vd., 2015). Ayrıca ultrason kullanılarak elde edilen ekstraksiyondaki artış, esas olarak, bir ultrasonik dalganın geçişi ile çözücü içinde üretilen akustik kavitasyonların etkilerinden kaynaklandığı bilinmektedir ve çözücünün numune matrisine daha fazla nüfuz etmesine müsade ederek katı ve sıvı faz arasındaki temas yüzey alanını artıran mekanik bir etki uygulandığı ifade edilmektedir. Sonuç olarak, çözünen katı fazdan çözücüye hızla ekstraktın yayıldığı bilinmektedir (Rostagno vd., 2003). Ultrason destekli ekstraksiyonda (UAE) ; ekstraksiyonu istenen bileşiklerin olası kimyasal bozunmasını önleyebilecek herhangi bir kimyasal işlem değişikliği yoktur. Ultrasonikasyon işleminde ultrasonik banyo ya da probların Şekil 1.7 kullanıldığı bilinmektedir. Ultrasonik destekli ekstraksiyon, genellikle akışkanı sıvı veya gaz olan (katı/sıvı) ortamda gerçekleşmektedir. Katı /gaz sistemlerindeki uygulamalar, empedans uyumsuzluğu ve hava absorpsiyonu ultrasonun iletimini zorlaştırdığı için yaygın olmadığı söylenebilmektedir (Garcia vd., 2006).



Şekil 1.7 Ultrason destekli ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi (Garcia vd., 2006)

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, UAE'nin uygulandığı ve verimli sonuçlar alındığı belirtilmiştir. Örneğin Chen (2007), ahudududan ultrases destekli ekstraksiyonun farklı güç ve ekstraksiyon süreleriyle antosiyanin ekstraksiyonun yüksek verimle gerçekleştiğini; Ma vd., (2009) Satsuma mandarininde fenolik asit kompozisyonunu; Vilkhu vd., (2008) elma ve üzüm posasındaki fenolik madde ekstraksiyon oranının arttırıldığını; Khan vd., (2010) portakal (*Citrus sinensis L.)* kabuğunun toplam fenolik bileşik verimini yükselttiğini; bu yöntemle Hromádková vd., (2008) buğday kepeğinden (*Triticum aestivum*) fenolikler bakımından zengin heteroksilanların ekstrakte edildiğini; pektinin yine farklı materyallerden elde edildiğini (Banerjee vd., 2016; Moorthy vd., 2017; Velyamov vd., 2019), doğal pigmentlerin ekstraksiyonunda (Maran ve Priya, 2015) ve farklı tohumlu materyallerden yağ eldesinde (Li vd., 2015; Gayas vd., 2017) UAE yönteminin kullanıldığını rapor etmişlerdir.

Hindistan cevizi kabuğu tozunda UAE kullanılıp çözücü tipi ve oranı sabit tutulup farklı sıcaklık süre uygulanarak fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu (optimizasyon yapılarak) gerçekleştirilmiştir (Rodrigues, 2008).

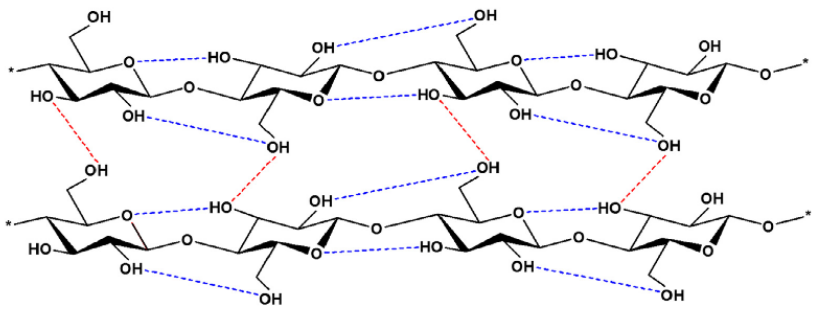
Elma posasından fenolik maddelerin ekstrakte edildiği bir çalışmada da yine UAE uygulaması ile klasik ekstraksiyona oranla % 20'den fazla verim sağlandığını kanıtlamışlardır (Virot vd., 2010).

Başka bir çalışmada da keten tohumunda lignan ve diğer fenolik madde tespiti için UAE yöntemi kullanılmış ve UAE'nin fenolik madde ekstraksiyonunda en etkili yöntem olduğu görülmüştür (Corbin vd., 2015).

1.1.8 Selüloz ve Selüloz Türevleri

Selüloz bilimi, 1883'te Fransız bilim adamı Anselma Payne'in ağaç odununu nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi ile işlemden geçirdiği ve selüloz adlı tek tip bir bileşiği ayırdığı zaman başlamıştır (Klemm vd., 2005). Bununla birlikte, 1932 yılına kadar Hermann Staudinger, selülozun, lineer zincirler oluşturan β-1,4 bağlarıyla bağlanan D-glikozdan oluşan bir polisakkarit olduğunu kanıtlayamamıştır (Foster vd., 2018; Habibi vd., 2010). Bir homopolimer olan selüloz glikoz ünitelerinin β-1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmuştur.

Bu selüloz zincirleri, kristal bölgeler (% 60-80 kristallik ile) ve amorf bölgeler ile dönüşümlü olarak birleştirilir ve bunun yanında karmaşık moleküller ve moleküller arası hidrojen bağı ile bağlanmaktadır (Koshani ve Madadlou 2018; Thomas vd., 2018). Yani detaylı olarak açıklanacak olursa selüloz; tekrarlayan selobiyoz birimi ile β-1,4 bağlantılı D-glikoz birimlerinin lineer homopolisakaritinden oluşur. Hidroglikoz birimi olarak adlandırılan selobiyoz monomeri, aynı zincirdeki komşu glikoz birimi ve farklı zincirlerle güçlü hidrojen bağı oluşturan, sırasıyla molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağ ağları olarak adlandırılan üç hidroksil grubundan (Şekil 1.8) oluşmaktadır (Moon vd., 2011).



Şekil 1.8 Selüloz yapısında bulunan molekül içi, moleküller arası ve hidrojen bağları (Moon vd., 2011)

Çevre dostu olan selüloz; kendi kendini yenileyebilen, zararlı etkisi olmayan, ucuz, ısıl dayanımı yüksek, mikroorganizmalar tarafından etkin bir şekilde parçalanabilen doğal bir polimerdir.

Selülozun fiziksel ve kimyasal özellikleri; yapısında bulunan hidroksil grupları ve hidrojen bağı oluşturma kapasiteleri ile ilişkilidir (Johar vd., 2010). Çok yıllık bitkilerin yaklaşık % 33'ü, odunun % 50'si ve pamuğun % 90'ının selüloz olduğu bilinmektedir. Bitki, ot ve ağaçlarda temel yapı olarak bulunan selülozun en önemli görevi bu bitki ve diğer kısımlara sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Kağıt üretiminde hammadde olarak yararlanılan temel etken selülozdur. Bu da yıllık yaklaşık 10^{12} ton kağıt hamuru üretimine karşılık gelmektedir. Fakat bunun yaklaşık 4 milyon tonu kimyasal aşamalarda kullanılmaktadır (Granström, 2009). Bunun yanında, bitkilerde birincil hücre duvarında yaklaşık %15-30 ve ikincil hücre duvarlarında %40'dan daha fazla bulunur (Sticklen, 2010).

Bitkisel yapılarda selülozdan sonra en fazla bulunan bileşenler hemiselüloz ve lignindir (Anwar vd., 2014). Lignoselülozik materyal (Şekil 1.9) ise; bu selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan yapılara verilen isimdir (Adıgüzel, 2013).

Lignin; kuru lignoselülozik biyokütlenin ağırlıkça yaklaşık %10-25'ini temsil etmektedir. Bitki hücre duvarlarında bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloz kompleksi arasında ve çevresinde bağlayıcı görevdedir (Burhenne vd., 2013; Li vd., 2015). Aynı zamanda lignin, bağlayıcı işlevi ile bitki hücre duvarına sertlik, basınç dayanımı, çürümeye karşı dayanıklılık ve su geçirmezlik sağlamaktadır.

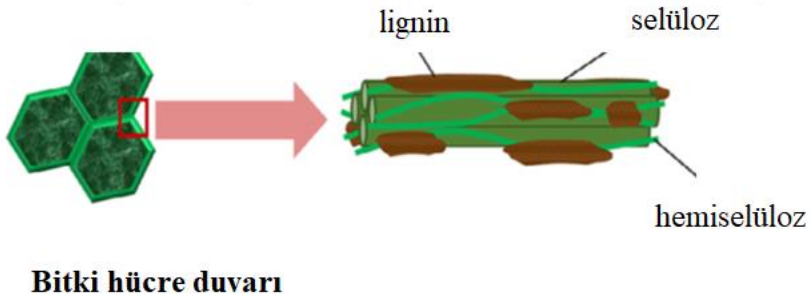
Lignin, sırasıyla sıfır, bir ve iki metoksil grubu içeren p-kumaril, koniferil ve sinapil alkoller gibi üç farklı fenilpropan monomerinden rastgele sentezlenen çapraz bağlı amorf kopolimerden oluşmaktadır (Liu vd., 2015; Isikgor vd., 2015).

Hemiselüloz; lignoselülozik biyokütlede yaklaşık %20-35 aralığında bulunmasının yanında bu yapı pentozlar ve heksozlar gibi farklı monomer türlerinin kısa, doğrusal ve dallı zincirlerinden oluşan heteropolimerleridir. Hemiselüloz yapısı, hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri yoluyla selüloz fibrillerine yapışmaktadır.

Ayrıca lignin ile çapraz bağlar oluşturduğu bilinmektedir. Hemiselülozun selüloz ve lignin ile gömülü olması bitki hücre duvarının yapısındaki kuvvetle ilişkilidir (Kapu ve Trajano 2014).

Hemiselülozun, gıda, kozmetik, madencilik endüstrileri vb. için kullanılabilmesi; yakıt etanol ve oligomerlerinden veya monomerlerinden değerli kimyasalların üretimi için belirli koşullarda asit, alkali veya enzimler tarafından hidrolize edilmesi gerekmektedir (Girio vd., 2010). Lignoselülozik biyokütle, biyokimyasal, biyoetanol ve biyoyakıtın sürdürülebilir üretimi için bitkilere veya bitki bazlı malzemelere atıfta bulunan çeşitli doğal organik maddeleri içeren yapıdır. Özellikle lignoselülozik biyokütle, çevre dostu özelliklerinden dolayı petrol bazlı polimerlerin yerini alabilen bir doğal lif kaynağıdır.

Ayrıca, tarımsal atıklar ve orman kalıntıları gibi biyokütle kaynaklı atıklar, insan ve hayvan gıda zincirleri ile rekabet etmeden yüksek katma değerli malzemelerin üretimi için yakıt veya hammadde olarak yeniden kullanım potansiyeline sahiptirler (Lee vd., 2014).



Şekil 1.9 Lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşan lignoselülozik biyokütle bitki hücre duvarının yapısı (Lee vd., 2014)

Lignoselülozik materyaller dünya üzerindeki toplam biyokütlenin %50'sini oluşturmakta ve gıda olarak tüketilmemektedir (Yeğin, 2017). Lignoselülozik materyallerin bitki ve bitki atıklarındaki oranları birbirinden farklı olabilmektedir. Tablo 1.5'de bazı bitki ve tarımsal atıklara dair selüloz, hemiselüloz ve lignin (%) miktarları gösterilmiştir.

Tablo 1.5 Bazı bitki ve tarımsal atıklara dair selüloz, hemiselüloz ve lignin (%) miktarları (Anwar vd. 2014; Adıgüzel 2013)

Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert odun	40-55	24-40	18-25
Yumuşak odun	45-50	25-35	25-35
Jüt	61-71,5	13,6-20,4	12-13
Mısır koçanı	33,7-41,2	31,9-36	6,1-15,9
Muz atığı	13	15	14
Fındık kabuğu	25-30	22-28	30-40
Yulaf samanı	31-35	20-26	10-15
Soya sapı	34,5	24,8	19,8
Buğday kepeği	16-21	26-32	29-35

Selüloz fibrilleri; selüloz moleküllerinin demetler halinde toplanarak oluşturduğu daha büyük yapılar olarak bilinmektedir. En küçük selüloz demeti, elementer fibril olarak bilinmektedir ve çapı 3,5 nm olup, 40 selüloz molekülünün yan yana olacak şekilde stabilize edilmesiyle meydana gelmektedir. Bu elementel fibriller ise bir araya gelerek mikrofibrilleri meydana getirmektedir (Tozluoğlu vd., 2015).

Elementel fibriller de birleşerek mikrofibrilleri ve en sonda da mikrofibrillerin birleşimden lameller oluşmaktadır. Mikrofibriller arasında dar alanlar aralıklı halde bulunmakta ve genişliği 10 nm olan bu aralıklarda lignin ve diğer ara maddeler bulunmaktadır (Stenstad vd., 2008).

1.1.8.1 Nanoselüloz

Genellikle çapı 100 nm'den az ve uzunluğu birkaç mikrometre olan nanoselüloz; selülozdan ekstrakte edilmektedir. Selüloz hammaddelerinin kaynağı ve üretim koşullarındaki farklılıklar nanoselülozun boyutlarını, morfolojisini ve özelliklerini etkileyen iki temel faktördür. Nanoselüloz; nanokristalin selüloz, nanofibrillenmiş selüloz ve bakteriyel nanoselüloz olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Kimyasal bileşim tüm türler arasında benzerlik gösterse de, kaynakların ve ekstraksiyon yönteminin farklılığından dolayı morfoloji, parçacık boyutu, kristallik gibi özelliklerde değişiklik göstermektedir (Moon vd., 2011; Lavoine vd., 2012).

Selüloz mikrofibril, mikrofibrile selüloz, selüloz nanolif, selüloz nanofibril veya nanofibriler selüloz olarak da bilinen nanofibrillenmiş selüloz, selüloz fibrillerden mekanik veya enzimatik yöntemlerle ekstrakte edilebilen uzun, esnek ve karmaşık nanoselülozdur. 1-100 nm çapında ve 500-2000 nm uzunluğunda uzun fibril şekillerine (Tablo 1.6) sahiptir (Abitbol vd., 2016; Nechyporchuk vd., 2016).

Bakteriyel nanoselüloz, nanokristalin selüloz ve nanofibrillenmiş selülozdan farklı bir başka tür nanoselülozdur. Bakteriyel nanoselüloz, lignin, hemiselüloz, pektin ve benzeri gibi lignoselülozik biyokütleden diğer bileşenler olmadan daima saf formdadır.

Ortalama 20-100 nm çapında ve birim başına geniş yüzey alanına sahip mikrometre uzunluklarında kıvrımlı şeritler şeklindedir (Abitbol vd., 2016; Nechyporchuk vd., 2016).

Tablo 1.6 Nanoselüloz çeşitleri (Abitbol vd., 2016; Nechyporchuk vd., 2016)

Nanoselüloz çeşitleri	Eş anlamlıları	Selüloz kaynakları	Boyutlar
Mikrofibril selüloz (MFS)	Nanofibril,mikrofibril, nanofibril selüloz	Odun,şeker pancarı, patates yumrusu, kenevir,	Çap:5-60 nm Uzunluk: >1000 nm
Nanokristalin selüloz (NKS)	Selüloz nanokristal, nanoselüloz iğnecikleri, selüloz mikro kristal	odun, pamuk, buğday samanı, rami, hayvansal	Çap:5-60 nm Uzunluk: 100-1000 nm
Bakteriyel nanoselüloz (BNS)	Bakteriyel selüloz, mikrobiyel selüloz, biyoselüloz	şeker, selüloz	Çap:20-100 nm Uzunluk: Nanofiber ağı

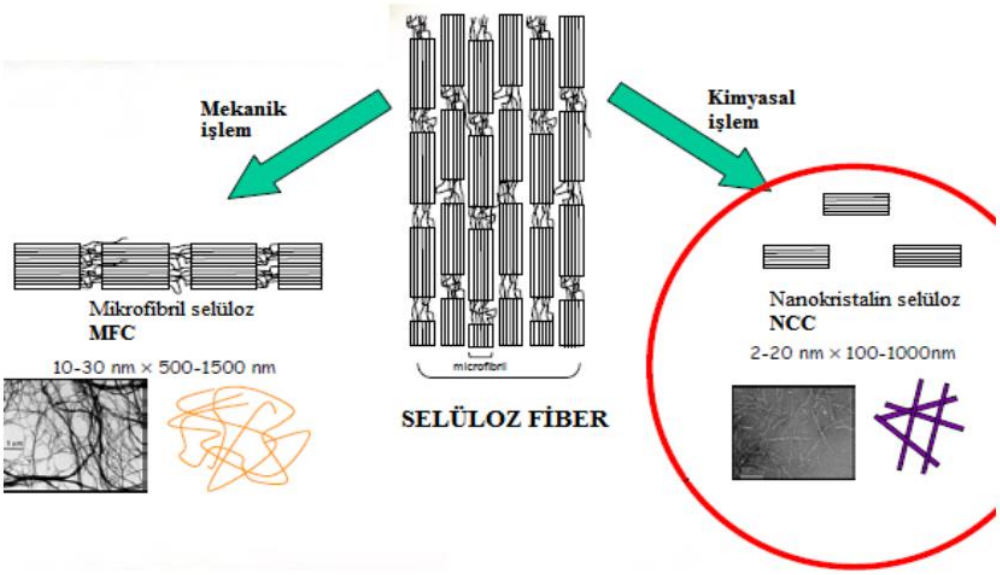
Lignoselülozik hammaddeden nanoselüloz ekstraksiyonu için asit hidrolizi, enzimatik hidroliz ve mekanik hidroliz olmak üzere üç teknik bulunmaktadır (Şekil 1.10).

Asit hidrolizi, selülozik malzemelerden nanoselüloz ekstraksiyonu için en fazla uygulanan işlemdir (Moon vd., 2011; Lavoine vd., 2012). Asit hidrolizi için genellikle sülfürik asit kullanılmaktadır (Bondeson, 2006).

Kullanılan sülfürik asit, nanokristalin selülozu güçlü bir şekilde izole etmekle kalmaz, aynı zamanda hidroksil grubunun sülfat iyonları tarafından esterifikasyonunu sağlaması nedeniyle nanoselülozun kararlı bir kolloid sistem olarak dağılmasını sağlar (Das vd., 2009). Enzimatik hidroliz, enzimlerin selüloz liflerini parçalamak veya değiştirmek için kullanıldığı biyolojik bir işlemdir. Genel olarak enzimle hidroliz hafif koşullarda gerçekleştirilebilir; ancak, uzun süreli işleme ihtiyaç vardır.

Bu dezavantajından dolayı genel olarak diğer metotlarla kombine edilerek uygulanır (Moniruzzaman vd., 2013).

Mekanik işlem, selüloz liflerinin uzunlamasına eksende ayrılması için yüksek kesme kuvveti uygulayarak selüloz fibrillerin izolasyonunu kapsar ve sonuçta nanofibrillenmiş selüloz elde edilir. En çok kullanılan mekanik yaklaşımlar, yüksek basınçlı homojenizasyon, ultrasonikasyon ve bilyalı öğütme yöntemleridir (Abdul Khalil vd., 2014).



Şekil 1.10 SNK-Mikrofibril selüloz farkı (Abitbol vd., 2016)

Gelişmiş özellikleri, biyolojik olarak parçalanabilirliğiyle nanoselüloz; nanokompozit malzeme, yüzeyi değiştirilmiş malzemeler ve özel işlevlere sahip şeffaf kağıt gibi birçok alandaki uygulamalar için ilgi çekici özelliklere sahiptir (Abitbol vd., 2016). Nanoselüloz kullanılarak yapılan nanokompozit malzemeler her zaman yüksek mekanik mukavemet, hafiflik ve şeffaflık ile yüksek termal özellikler gibi bazı özel spesifikasyonlara sahiptir. Günümüze kadar nanoselüloz, mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı polimer matriste dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu tür nanokompozit malzemeler günlük hayatımızda birçok alanda uygulanabilmektedir.

Örneğin; yüksek mukavemetli yapıya sahip yel değirmeni bıçağı, esnek piller gibi yapılar nanoselülozdan üretilmiştir (Siqueira vd., 2010; Wei vd., 2014). Soya fasulyesinden ekstrakte edilen nanoselülozun üç farklı polimere eklenmesiyle yapılan sentetik polimerlerin mekanik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada; nanoselüloz ile güçlendirilmiş polimerin çekme mukavemetinin ve sertliğinin saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli ölçüde arttığı gösterilmiştir (Wang vd., 2007).

Yeni kompozit malzemeleri oluşturmak için poli (laktik asit) içinde takviye olarak nanoselülozun kullanımının incelendiği başka bir çalışmada, nanoselülozun matris dolgu maddeleri arasındaki etkileşimi arttırdığı belirlenmiştir (Robles vd., 2015). Ayrıca, termal özellikler ve kristalizasyonu da geliştirdiği görülmüştür. Mükemmel mekanik özelliğinin yanı sıra nanoselülozdan üretilen kağıt, şeffaf, optik olarak net ve katlanabilir özelliğe sahip olup; bu tür şeffaf kağıtlar, geleneksel kağıtlar yerine elektronik cihazlara, güneş pillerine, esnek ekranlara ya da esnek devrelere uygulanabilmektedir (Iwamoto vd., 2005; Salas vd., 2014).

Düşük toksisitesi, yenilenebilir oluşu, iyi biyouyumluluğu ve mükemmel fiziksel özellikler sayesinde, nanoselüloz tıp alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Abitbol vd., 2016).

Ağartılmış huş ağacı hamurlarından elde edilen nanofibrillenmiş selülozun yara pansumanı için kullanıldığı bir araştırmada, nanofibrillenmiş selülozun nakledilen dokunun donör bölgeleriyle yüksek düzeyde biyouyumlu olabileceği belirlenmiştir (Hakkarainen vd., 2016).

Nanoselülozun hedef hücrelerin içerisine ilaç olarak verilmesi, yumuşak doku implantasyonu, kan damarı replasmanları vb. tıp alanındaki uygulamalarının son yıllarda araştırıldığı bilinmektedir (Jorfi vd., 2015; Lin ve Dufresne, 2014). Bunların yanı sıra, kozmetikte koyulaştırıcı, gıdada tekstür maddesi, özel tekstillerin dolgu maddesi, biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj, CO_2 adsorbanı ve yağ geri kazanımı ajanı gibi amaçlarda da kullanım potansiyeli bulunmaktadır (Guise vd., 2016; Liv vd., 2016).

1.1.8.2 Selüloz Nanokristali (SNK)

SNK veya selüloz nanokristalit olarak da bilinen nanokristalin selüloz, genellikle asit hidrolizi ile selüloz fibrillerden ekstrakte edilen yüksek dayanıklılığa sahip nanoselülozdur. SNK; ahşap, pamuk, bakteri, alg, tunisin ve diğer bitki kaynaklarından ekstrakte edilebilen çubuk şeklinde, yüksek kristaliniteye sahip nanopartiküllerdir. 2–20 nm çapına ve genellikle 100–500 nm uzunluğuna sahip yapılardır. SNK'ların lignoselülozik hammaddeden eldesinde sırayla ön işlemler-yıkama, öğütme ve saflaştırmayla birlikte selüloz elde edilmektedir.

Bu işlemin devamında da asit hidroliziyle birlikte SNK açığa çıkmaktadır (Dufrense vd., 2012). SNK üzerine yıllarca çalışılmakta ve son zamanlarda çeşitli alanlarda ve uygulamalarda geniş bir kullanım yelpazesi geliştirdiği görülmektedir. SNK'lar, gıda, ilaç, ev temizlik maddeleri ve kişisel bakım ürünleri gibi formüle edilmiş kimyasal ürünlerde emülgatör, stabilizatör ve jelleştirici madde olarak kullanılabilir olduğu bilinmektedir (Klemm vd., 2011).

SNK'ların son yıllarda yeni formülasyonlarda ve kompozitlerde kullanılmasının ana avantajı, yüksek elastikiyet, yüksek en-boy oranı, yüksek yüzey-alan-hacim oranı, düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi üst düzey malzeme özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Klemm vd., 2011).

SNK'nın gıda sistemlerindeki fonksiyonlarının şematik gösterimi Şekil 1.11'de verilmiştir. SNK'nın gıda endüstrisinde kullanmasının en büyük avantajlardan bir tanesi de her zamankinden daha titiz müşteri ihtiyaçlarına hitap eden sağlıklı, sürdürülebilir ve güvenli yiyecek ve içeceklerin geliştirilmesindeki potansiyelidir (Julkapli ve Bagheri, 2016).

SNK, fonksiyonel gıdalarda gıda katkı maddesi olarak iyi bir diyet lifi özelliğine sahiptir. Özellikle çok çeşitli gıda ürünlerinde koyulaştırıcı, aroma taşıyıcı ve süspansiyon stabilizatörü olarak katkı maddeleri için düşük kalorili karbonhidrat ikamesi olarak kullanılabilmekte ve ezme, cipsler, gofretler, çorbalar, soslar, pudingler vb. üretmek için yararlı olabileceği öngörülmektedir (Hemmati vd., 2018; Dhar vd., 2014).

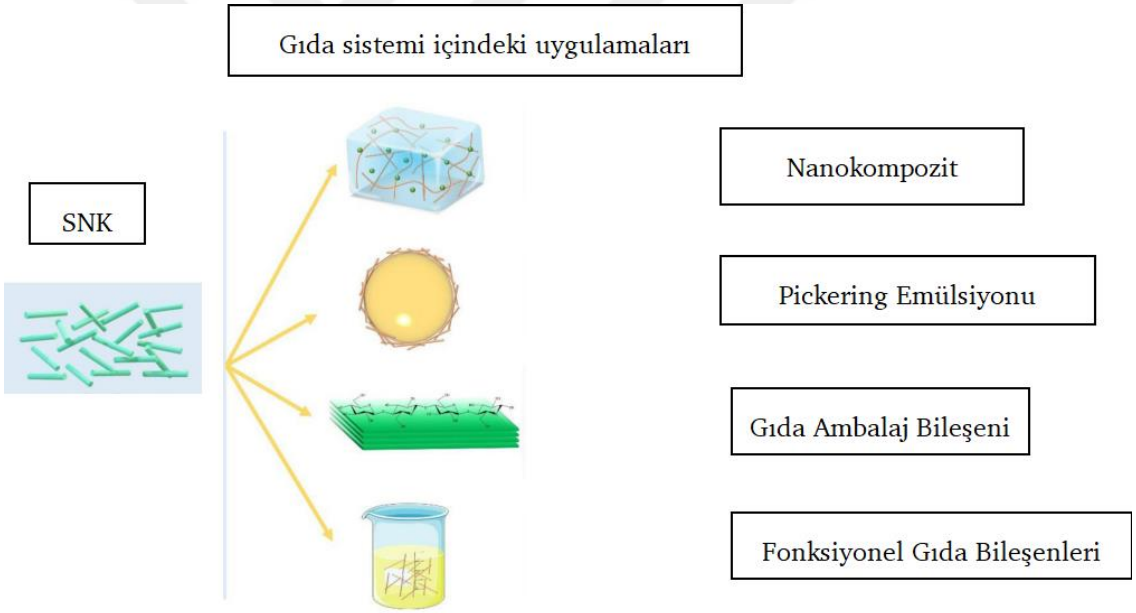
Bunlardan özellikle SNK'nın akışkan gıdalara eklendiğinde mükemmel işleme ve depolama özellikleri verebilen, tiksotropik bir selülozik malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Bu özellik, sıvıyı mekanik işleme için çok daha uygun hale getirmektedir (Khoshkava ve Kamal, 2014; Wang vd., 2015). SNK, yağ gibi yüksek ısı enerjili malzemelerin yerine dondurma, salata sosu, süt ürünleri ve ekmek gibi gıdalarda yeni bir nano ölçekli ürün olarak da uygulanmıştır (Dunn ve Finocchiaro, 1997).

Bunun yanında SNK'nın normal mısır nişastası, mumlu mısır nişastası ve tatlı patates nişastasının jelatinleşme, kısa ve uzun vadeli retrogradasyon özellikleri üzerindeki etkisinin değerlendirildiği bir çalışmada SNK ilavesinin nişasta retrogradasyonunu engelleyebildiği ve etkisinin ise SNK ilave edilen miktara bağlı olduğu kanıtlanmıştır (Cui vd., 2017).

SNK, kimyasal olarak reaktif olmasının yanında, sülfürik asit ve polivinil alkol gibi çok çeşitli çözücü ve polimer matrislerle uyumludur (Saelices vd., 2019). Birçok mikrokapsülleme işlemi, çeşitli hidrofobik yapılarla SNK bağlanmasına izin veren reaktivitesinden yararlanmıştır (Huq vd., 2014). SNK'nın termoset reçineler gibi polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği rapor edilmiştir (Khan vd., 2013). Gıda ambalajlarındaki kompozit uygulamalarda, kaplama ve film olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Harahap vd., 2018; Giese vd., 2013).

Bir emülsiyon oluşumu genellikle kimyasal yüzey aktif madde veya katı parçacıklar gibi bir yüzey aktif madde veya stabilizatör varlığında gerçekleştirilir. Bu emülsiyona 'pickering emülsiyonu' denilmektedir. Kurkuminin depolama stabilitesi için SNK ile stabilize edilmiş halinin pickering emülsiyonu ile uygulandığı bir çalışmada; SNK'nın bir polietilen (PE) sisteminde kurkuminin yarı ömrünü uzatmadaki rolünü ortaya koymuştur.

Burada SNK, yağ/su arayüzeyinde fiziksel ve kimyasal bir bariyer görevi görmüş ve böylece kurkumin bozulmasını sınırlandırmıştır (Yuan Zhe vd., 2022). Başka bir çalışmada da SNK kullanımının, pickering emülsiyonlarında beklenen su ve keten tohumu yağı arasındaki ara yüzey geriliminin azalmasına katkıda bulunmadığı kanıtlanmıştır (Meirelles vd., 2020).



Şekil 1.11 Gıda sistemindeki SNK'nın fonksiyonlarını gösteren şematik diyagram (Harahap ve Ridha 2018; Giese vd., 2013; Yuan vd., 2022; Meirelles vd. 2020)

1.1.8.3 Gıda Yan Ürünlerinden SNK Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Henrique vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada, nanokompozitlerin üretiminde güçlendirici ajan olarak uygun bir malzeme elde etmek için mango tohumundan asit hidrolizi ile SNK ekstrakte etmeyi ve bu nanokristali karakterize etmeyi amaçlamıştır. Elde edilen sonuçlara göre % 22,8 nanokristal verimi, % 90,6 yüksek kristallik ve iyi bir termal stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada pirinç kabuğundan SNK elde edilmiş; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak morfolojik araştırma yapılmıştır.

Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, selülozik olmayan bileşenlerin aşamalı olarak uzaklaştırılmasını göstermiştir. X ışını kırınımı (XRD) analizi, kristalinitenin ardışık işlemlerle arttığını ortaya koymuştur. Pirinç kabuğu liflerinin ve SNK'ların termal stabilitesi de termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak araştırılmıştır (Johar vd., 2012).

Mengkuang yapraklarından yüksek derişimli sülfirik asitle selülozdan SNK'nın elde edildiği bir çalışmada yapısal analiz, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınımı ile gerçekleştirilmiştir. İzole edilmiş selüloz ve SNK'nın morfolojisini araştırmak için sırasıyla SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda Mengkuang yapraklarından ekstrakte edilen SNK'nın eldesinin her aşamasında termal stabilite, termogravimetrik analiz ile araştırılmıştır (Sheltami vd., 2012).

Ananas yapraklarından SNK'nın eldesiyle ilgili yapılan diğer bir çalışmada; 20 mL H_2SO_4 (9,17 M) kullanılarak 45° C'de 5, 30 ve 60 dakika süreyle asit hidrolizi ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SNK'nın kristalinite indeksi, FTIR, morfoloji (şekil ve boyut) ve termal stabilitesi karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen hidroliz koşulları arasında en iyi ekstraksiyon süresi 30 dakika olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek termal kararlılık (225 ^oC) ve yüksek kristallik (% 73) özelliği de belirlenmiştir (Santos vd., 2013).

Patates kabuğu atığından elde edilen SNK'ların takviye ve nem bariyeri olarak katkı maddesi etkinliği araştırılmıştır. Nanokristaller, alkali muamelesi ve ardından asit hidrolizi ile patates kabuğundaki selülozik malzemeden elde edilmiştir. Elde edilen SNK içeren (%1-2 oranında) polivinil alkol (PVA) ve termoplastik nişasta (TPS) karışımlı film çözeltileri döküm yöntemi ile hazırlanmıştır.

Sonuca göre SNK'ların etkisiyle su buharı transmisyon ölçümleri, PVA kompoziti için su geçirgenliğinde gözle görülür bir azalma gösterirken, termoplastik nişasta kompoziti için hiçbir etki gözlemlenmemiştir (Chen vd., 2012).

Elma posası ile yapılan bir çalışmada; üç değişken, NaOH konsantrasyonu (% 6-12), ekstraksiyon süresi (30–240 dakika) ve sıcaklık (30–90° C), en yüksek verim, en yüksek saflık (β-selüloz) ve beyazlık indeksi (WI) için yanıt yüzey metodolojisi (YYM) ile optimizasyon yapılmıştır. Optimum koşullar %10,23 NaOH, 69,82°C ve 161,54 dk olarak belirlenmiş, selüloz verimi % 27,96±0,78, β-selüloz içeriği % 85,31±0,91 ve WI% 47,79±0,65 olarak tespit edilmiştir (Melikoğlu vd., 2019).

Salatalık (*Cucumis sativus*) kabuklarından nanokristal eldesi ile yapılan başka bir çalışmada da alkali ile muamele, ağartma ve asit hidrolizi (%60 H_2SO_4, 45°C, 45 dakika) sonrasında SNK45 süspansiyonu elde edilmiştir ve yine SNK45-S10 süspansiyonu için 10 dakika sonikasyon uygulanmıştır. Sonikasyonun SNK45 ve SNK45-S10 partikül boyutu üzerindeki etkisi dinamik ışık saçılımı ve atomik kuvvet mikroskobu ile araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen nanokristalin mikroyapısal değişiklikleri, termal ve kristal özellikleri, TEM, TGA ve XRD ile her işlemden sonra analiz edilmiştir (Prasanna ve Mitra, 2020).

Kenaf bitkisinden elde edilen SNK ile ilgili başka bir çalışmada reaksiyon süresinin SNK'nın morfolojisi, kristalliği ve termal kararlılığı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. %65 H_2SO_4 ve 45°C sıcaklık ile asit hidroliz basamağı gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında optimal ekstraksiyon süresinin yaklaşık 40 dakika olduğu tespit edilmiştir (Kargarzadeh vd., 2012).

1.1.9 Yanıt Yüzey Metodu (YYM)

Optimizasyon, bir sistemden, bir işlemden veya bir üründen maksimum fayda sağlamak için performansı iyileştirmeyi ifade etmektedir. Optimizasyon işlemi; proseste verilen yanıtlar üzerinden; bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan ilişkisini ve bu bağımsız değişkenlerin yanıta olan etkilerini de değerlendirmektedir (Banga vd., 2003).

Bunun yanında maliyetleri arttırmadan sistem performansının iyileştirilmesi ve süreçlerin veriminin artırılması amacıyla da optimizasyon çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır (Anjum vd., 1997). YYM, bir polinom denkleminin deneysel verilere uyumuna dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşmaktadır (Hanrahan ve Lu, 2006).

Orijinal olarak Box ve Wilson (1951) tarafından tanımlanan YYM, çeşitli süreç değişkenlerinin (bağımsız değişken) ve bunların etkileşimlerinin (yanıt değişkenleri) üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesini sağlar (Myers ve Montgomery, 2002).

İlk kez kimya endüstrisinde uygulanmıştır. Yanıt yüzey metodolojisi, gıda sistemleriyle ilişkili olan biyokimyasal ve biyoteknolojik süreçleri modellemek ve optimize etmek için başarıyla kullanılmaktadır (Cacace ve Mazza, 2003).

Optimum noktaya ulaşmak için elde edilen veriler doğrultusunda merkezi kompozit tasarım ve Box Behnken tasarımları en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Bu tasarımlardan elde edilen ikinci derecede model denklemlerden yanıt yüzey grafikleri ve kontur grafikleri elde edildiği bilinmektedir. Merkezi kompozit deney dizaynı, her bir faktörün beş seviyesinden yararlanırken; Box-Behnken deney dizaynı her bir faktörün üç seviyesinden yararlanmaktadır (Baş ve Boyacı, 2007). YYM'de yapılan deney tasarımı sonrasında analizler gerçekleştirilmekte ve regresyon analiz yöntemi ile yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiye bakılmaktadır. Regresyon modeli tahmin edildikten sonra bu model denklemin yanıt ile bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi ne kadar belirlediğine ve o tahminlerin ne kadar hassas olacağına bakılması gerekmektedir (Myers ve Montgomery, 2002).

Ayrıca matematiksel model uygunluğu ve ortalama yanıtın temsil edilebilirliği de önemlidir (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010). Önerilen modelin yeterli olup olmadığı, daha sonra varyans analizi (ANOVA) ile belirlenen tanısal kontrol testleri kullanılarak ortaya çıkarılmaktadır (Montgomery vd., 2001).

1.1.10 Tezin Amacı

Bu çalışmada ülkemizde kayısı nektarı işleme sırasında önemli miktarda yan ürün olarak bilinen KP'den katma değeri yüksek bileşenlerin eldesi amaçlanmıştır ve elde edilen bileşenlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; KP'de fizikokimyasal analizler yapılmış ve YYM kullanılarak ekstraksiyon optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon optimizasyonuyla birlikte toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği, verim, DPPH antiradikal aktivite değeri değerlendirmeye alınmıştır. Sonuçlarda, KP örneklerindeki fenolik ve flavonoid madde içerikleri, antiradikal aktivite ve ekstraksiyon verimine bakılmıştır.

Daha sonrasında Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite Yöntemi (TEAC), Bakır (II) İndirgen Antioksidan Kapasitesi Tayini (CUPRAC), Demir (III) İyonu İndirgeme Antioksidan Kapasite Yöntemi (FRAP) ve HPLC-DAD ile en yüksek ekstraksiyon verimi noktasındaki fenolik bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca KP'den SNK eldesi çalışması da yapılmış olup, SNK eldesi YYM'a göre optimizasyon işlemi ile gerçekleştirilmiş olup elde edilen SNK'lar kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. SNK eldesinde sırasıyla; alkali ile muamele işlemi, ağartma işlemi ve asit hidroliz yöntemiyle SNK eldesi gerçekleştirilmiştir. Asit hidroliz basamağında SNK eldesi için optimizasyon çalışması yapılmış ve SNK'nın ekstraksiyon verimi her bir deney noktası için tek tek hesaplanmıştır. En yüksek verimle elde edilen SNK'nın karakterizasyonu SEM, TEM, XRD ve TGA ile değerlendirilmiştir.

1.1.11 Hipotez

Değerlendirilemeyen her atık hem ekonomik kayıplara hem de çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Ülkemizde özellikle meyve sebze endüstrisinde çok fazla miktarda atık ya da yan ürün açığa çıkmaktadır.

Meyve ve sebzeler, dünya çapında en çok tüketilen ürünlerden biridir ve toplam gıda israfının % 42'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Ülkemizde de kayısı suyu üretiminde önemli miktarda kayısıdan çekirdek ve posa atığı ortaya çıkmaktadır.

KP'den ultrasonik destekli ekstraksiyonla katma değeri yüksek bileşenlerin (özellikle polifenoller ve SNK) eldesi mümkün olmakla birlikte; bu şekilde atık değerlendirmeyle gıda sanayisine ve diğer sektörlere elde edilen bu katma değeri yüksek bileşenlerle yeni ürünler geliştirilmiş olacaktır. Elde edilen bileşenlerin biyoaktif özelliklerinden dolayı sağlık sektöründeki gelişmelere de katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Ayrıca elde edilen SNK'nın nankompozit hidrojeli, gıda ambalaj bileşeni ve fonksiyonel gıda bileşeni olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

2

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Kayısı posası (KP), bir meyve konsantresi üreticisinden (Anadolu Etap Penkon Gıda ve Tarım Ürünleri A.Ş., Mersin, Türkiye) temin edilmiştir. Gelen KP örnekleri, nem içerikleri yaklaşık %5 seviyesine düşene kadar 105 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örnekler mutfak tipi öğütücü (Bosch MMR08A1, Almanya) ile toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen örnekler kullanılıncaya kadar -20°C'de plastik torbalarda vakumlanarak muhafaza edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Kayısı posa örneklerinin analize hazırlanması

Çalışmada kullanılan ekipmanlar; Vibra AJ 420 CE marka hassas terazi (İstanbul, Türkiye), Nüve NF1200R marka santrifüj (Ankara, Türkiye), PG Instruments T60 UV/VIS spektrofotometre (Lutterworth, İngiltere), Bosch MMR08A1 marka öğütücü (Almanya), Yellow line TTS 2 vorteks (Lille, Fransa), Bandelin RK 510 marka ultrasonik banyo (Berlin, Almanya), WiseBath WB-22 marka su banyosu (İstanbul, Türkiye), Altus AL 370 EY marka buzdolabı (İstanbul, Türkiye), Memmert UNB 400 marka etüv (Schwabach, Almanya), Protherm marka PLF 120/5 model kül fırınıdır (İstanbul, Türkiye).

Analizlerde kullanılan kimyasallar ise Metanol (Merck), Etanol (Merck), Folin reaktifi (Merck), Sodyum karbonat (Merck), Gallik asit standardı (Sigma-Aldrich), Sodyum nitrit (Merck), Sodyum asetat (Merck), Sodyum klorit ($NaOCl_2$), Alüminyum klorür (Merck), NaOH (Merck), Kateşin standardı (Sigma - Aldrich), DPPH standardı (Sigma-Aldrich), ABTS (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) (Sigma-Aldrich) ve Troloks standardı (Sigma-Aldrich), Gallik asit (Fluka); Rutin (kuersetin-3-rutinosid) (Sigma-Aldrich); Kuersetin (Sigma-Aldrich) Kafeik asit (Sigma-Aldrich); Klorojenik asit (Sigma-Aldrich); Kumarik asit (Sigma); Ellajik asit (Sigma-Aldrich) Ferulik asit (Fluka) (-)–epikateşin (Sigma-Aldrich), Protokateşik asit (Sigma-Aldrich), 4 hidroksibenzoik asit (Sigma-Aldrich), Siringik asit (Sigma-Aldrich), o-kumarik asit (Sigma-Aldrich), Kaempferol (Sigma-Aldrich), Borik asit (Merck), Potasyum persülfat (Sigma-Aldrich), Amonyum asetat (Merck), Neokuprin (Sigma-Aldrich), 2,4,6-tripiridil-s-triazin solüsyonu (TPTZ) (Sigma-Aldrich), Bakır II klorür (Sigma-Aldrich), $FeCl_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich), Aseton (Merck), MES/TRIS çözeltisi (Sigma-Aldrich), α-amilaz (Sigma-Aldrich), proteaz (Sigma-Aldrich), Carrez I (Sigma-Aldrich), Carrez II (Sigma-Aldrich), Fehling A (Sigma-Aldrich), Fehling B (Sigma-Aldrich) ve Metilen mavisi (Merck)'dir.

2.2 Yöntemler

2.2.1 Hammaddede Yapılan Fizikokimyasal Analizler

Hammaddede (KP) yapılan tüm fizikokimyasal analizler üç paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.1 Kuru Madde Tayini

AACC 44-01.01 nolu metoda göre KP örneğinde KM tayini yapılmıştır. KM tayini için tartım kapları 1 saat 105 °C'ye ayarlanmış etüvde bırakılmıştır. Etüvden çıkarıldıktan hemen sonra desikatöre alınıp sabit tartıma getirilip daraları kaydedilmiştir. Bu kaplara, her bir tekerrür için 3 g olacak şekilde tartılan öğütülmüş posa örnekleri alınarak, 105 °C'ye ayarlanmış havalandırmalı bir fırında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Etüvden çıkarılan örnekler desikatöre alınarak 45 dakika bekletilmiş ve sonrasında bu örneklerin tartımları yapılarak, örneklerin % KM ve nem miktarları belirlenmiştir.

2.2.1.2 Kül Tayini

AACC 08-01.01 nolu metoda göre kuru KP örneğinde kül tayini yapılmıştır. Kül tayini için neminin uzaklaştırılması amacıyla etüvde bekletilen krozeler desikatörde soğutulmuş ve darası alınarak 2'şer g örnek tartılıp kül fırınına bırakılmıştır.

700 ± 5°C'ye kadar sıcaklık kademeli olarak artırılmış ve gri-beyaz kül elde edilene kadar yakma işlemi yapılmıştır. Hemen ardından krozeler desikatörde soğutulduktan sonra tartımları alınarak sonuçlar kaydedilmiştir. % Kül miktarı ağırlık farkından yararlanılarak hesaplanmıştır.

2.2.1.3 HCl'de Çözünmeyen Kül Tayini

KP için % 10'luk HCl'de çözünmeyen kül tayini TS ISO 763'e göre yapılmıştır. Kül analizinden elde edilen küller % 10'luk HCl ile muamele edilmiş ve külsüz filtre kağıdından süzülmüştür. Yeniden yakılan filtre kağıdı ve kalıntısından sonra kalan miktar % 10'luk HCl' de çözünmeyen kül olarak değerlendirilmiştir.

2.2.1.4 Protein Tayini

Protein içeriği ISO 1871:2009 metoduna göre Kjeldahl yöntemiyle belirlenmiş olup, 1 g örnek Kjeldahl tüplerine tartılmış ve derişik sülfürik asitten (%95) üzerine 25 mL ilave edilmiştir. Sonrasında 1 adet katalizör tableti (potasyum sülfat, sodyum sülfat, titanyum oksit ve bakır sülfat karışımlarını içeren tablet) eklenerek yakma işlemi başlatılmıştır. Rengi açılana kadar yaklaşık 7-8 saat süren yakma işlemi yapılmıştır. Tüpler soğuduktan sonra destilasyon cihazına bağlanmış venumune üzerine sırasıyla sodyum hidroksit (%40), borik asit (%3) ilave edilerek destilasyon işlemine başlanmıştır. 0,1 N HCl ile destilasyon işleminden sonra titrasyon yapılmıştır. Örnek için ham protein oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$Ham\ protein(\%) = \frac{(Vh - Vk\ x\ 0{,}0014x100xF)X6{,}25}{m} \qquad (2.1)$$

Vh: Titrasyonda harcanan 0,1N HCl hacmi (mL)

Vk: Kör numune için titrasyonda harcanan 0,1N HCl hacmi (mL)

F: 0,1N HCl' nin faktörü

m: Tartılan örnek miktarı (g)

6,25: Azotu proteine çevirme faktörü

2.2.1.5 Diyet Lif Tayini

Kuru KP örneğinde AOAC 991.43 metodu kullanılarak diyet lif analizi yapılmıştır. Yaklaşık 40 g KP örneği, 3 kez 25 mL petrol eteri ile karıştırılarak yağsız hale getirilmiş ve ardından süzülmüştür.

Elde edilen yağsız örnek, 70 ºC'de 2-3 saat süreyle kurutulmuştur. Yağsız örnek, boyutu yaklaşık 0,3-0,5 mm mesh olacak şekilde öğütülmüştür. 50 mL'lik falkon tüplerine yaklaşık 1 g örnek tartılmıştır. Üzerine 40 mL MES/TRIS çözeltisi eklenerek çözeltiler vortekslenmiştir. Nişastayı birleştirmek ve kısmen parçalamak amacı ile 50 μl α-amilaz çözeltisi eklenmiş ve karışım vorteks ile tekrar homojenize edilmiştir.

Ardından, 95-100 ºC'deki sıcak suda 30 dakika bekletilmiş ve sürenin sonunda çözelti 60 ºC'ye soğutulmuştur. Soğuyan örneğe 50 μl proteaz çözeltisi ilave edilmiş ve vortekslenmiştir. 60 ºC'deki su banyosunda 30 dakika tutulmuştur. 5 mL 0,561 N HCI eklenerek çözeltilerin pH'sı 4,1-4,8 aralığına getirilmiştir. 150 μl amiloglukosidaz çözeltisi ilave edilerek tekrar vortekslenmiştir. 60 ºC'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Çözeltiler 500 mllik iki ayrı erlene 60 ºC sıcaklıktaki 220 mL etanol ile yıkanarak aktarılmıştır. Daha sonra ağzı kapatılarak 1 saat bekletilmiştir. Vakum yardımı ile daha önce sabit tartıma getirilmiş (m_1) Gooch krozesinden süzülmüştür. Çökelek %78'lik etanol (3x15 mL), %95'lik etanol (2x10 mL) ve aseton (3x10 mL) ile yıkanmıştır. 105 ºC'de 1 gece etüvde bekletilmiştir ve sonra tartım alınmıştır (m_2).

- Paralellerden birinde kül (k) analizi yapılırken diğerinde protein (pr) analizi gerçekleştirilmiştir.

Diyet Lif, kütlece yüzde olarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

% Toplam diyet lif = $[(m_2 - m_1) - (k + pr) \times 100] / m$ (2.2)

m_2 : Deney numunesi ve Gooch krozesinin toplam kütlesi, g

m_1 : Gooch krozesinin kütlesi, g

pr : Protein miktarı, g

k : Kül miktarı, g

m : Numune miktarı, g

2.2.1.6 İndirgen Şeker Tayini

Kuru KP için indirgen şeker tayini Türk Gıda Kodeksi TGK 2002/26 nolu tebliğe göre yapılmıştır. 5 g KP homojenize edilip, balon jojeye aktarılmıştır. KP üzerine yaklaşık 80-100 mL su ilave edilmiş ve sırasıyla 1 mL Carrez I ve 1 mL Carrez II çözeltileri eklenerek karıştırılmış ve 250 ml'ye saf suyla tamamlanmıştır. Kaba filtre kağıdından süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Biri invert şeker tayininde, diğeri ise sakkaroz tayininde kullanılmak üzere; bu süzüntüden 50 mL'lik iki ayrı kısım alınarak, 100 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. İnvert şeker tayininde kullanılacak çözeltinin hacmi, su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Homojenize edilen bu çözeltinin bir kısmı bürete aktarılmıştır. 5 mL Fehling A çözeltisi, 5 mL Fehling B çözeltisi, 10 mL su ve büretteki deney çözeltisinden 5 mL alınarak 150 mL'lik bir erlende karıştırılmıştır ve kaynayana kadar devam etmiştir. Kaynama işleminin başlamasıyla 2 dakika daha bu işlem devam etmiş ve 2. dakikanın sonunda ısıtma bitirilmiştir. 10-12 damla metilen mavisi çözeltisi bu karışıma ilave edilmiş ve kaynamanın başladığı zamandan 3. dakikalık süreye kadar titrasyona (renk maviden kiremit kırmızıya dönünceye kadar) devam edilmiştir. Titrasyon sonunda istenilen karışımın üst kısmındaki berrak renge bakılmış ve bu kısmın renginin maviden kırmızıya döndüğü nokta eşdeğerlik noktası olarak tanımlanmış ve kaydedilmiştir. Ön titrasyonda harcanan toplam numune çözeltisi hacmi, baştan konulan 5 mL ile büretten sonradan akıtılan hacmin toplamıdır (Vs).

Daha sonra 150 mL'lik bir erlene, 5 mL Fehling A çözeltisi, 5 mL Fehling B çözeltisi, 10 mL su ve kör titrasyonunda sarf edilen numune çözeltisi hacmi (Vs)'nin yerine, onun 2-3 mL eksiği alınarak aynı titrasyon bir defa daha tekrarlanmıştır ve bu son titrasyondaki toplam numune çözeltisi sarfiyatı (Vn) bulunmuştur. Sonuçlar üç paralelli ve iki tekerrürlü olarak kontrol edilmiştir. Numunenin içerdiği indirgen şeker toplamı, kütlece yüzde olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{İnvert Şeker (\%)} = \frac{250}{\text{mxVn}} \text{x} \frac{100}{50} \text{x} \frac{\text{F}}{1000} \text{x100} = \frac{50\text{xF}}{\text{mxVn}} \qquad (2.3)$$

Burada;

İndirgen Şeker= Numunedeki indirgen şeker, % m/m

F = Fehling A çözeltisinin faktörü (mg şeker/5 mL çözelti)

m = Numune miktarı,(g)

Vn =Son titrasyonda harcanan numune çözeltisi hacmi, (mL)

2.2.1.7 Ham Selüloz Tayini

Kuru KP örneğinde TS 4966'ya göre ham selüloz tayini yapılmıştır. 1 g tartılan kuru KP geniş ağızlı erlene alınmıştır. Scharrer reaktifinden 40 mL'den az olmamak üzere kuru KP kütlesinin 20 katı hacminde alınmıştır. Scharrer reaktifinin ilave edilecek toplam hacminin 1/3 ü süspansiyon oluşturmak üzere erlen içindeki deney numunesi üzerine aktarılmıştır. Cam baget kullanılarak erlen içindeki topaklanmış parçalar ezilmiştir. Scharrer reaktifinin 2/3 lük kısmı ile de ölçü kabında kalan ve erlenin iç yüzeyine yapışan numune erlen içine dikkatlice yıkanmıştır.

Geri soğutucu erlene takılmış, erlen içindeki karışım 3 dakikada kaynayacak şekilde ısıtılmış ve 30 dk kaynatılmıştır. Kaynama süresinin sonunda çözelti, vakum erlenine yerleştirilmiş, süzme krozesine aktarılmış ve su trompu kullanılarak süzülmüştür. Erlen ve cam çubuk 95-100°C'deki damıtık suyun 50-70 mL'si ile lastik başlıklı bir cam baget kullanılarak yıkanmış ve süzme hunisine aktarılmıştır.

Yıkama işlemine süzüntü turnusol kağıdı ile kontrol edildiğinde nötr oluncaya dek devam edilmiştir. Yıkama işlemi için yaklaşık 300-400 mL su sarfedilmiştir. Su ile yıkama işleminden sonra, su trompu kapatılmış ve vakum erleni hemen dökülerek boşaltılmıştır. Süzme krozesine aseton doldurularak vakum tatbik edilmeden aseton süzülmüştür. Asetonla yıkama işlemi iki defa daha tekrarlanmıştır. Bakiye dietileter ile iki defa yıkanmıştır. Bakiyede kalan dietileter, süzme krozesi vakum erlenine yerleştirilip su trompu çalıştırılarak ve düşük basınç uygulanarak uzaklaştırılmıştır. Süzme krozesi, içindeki bakiye ile birlikte 130°C'deki etüvde 1 saat kurutulmuştur. Desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Kurutma işleminden sonra kurutulmuş bakiye 550°C'deki kül fırınında 30 dakika yakılmıştır. Süzme krozesi, desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Hızlı şekilde 0,5 mg duyarlıkla tartılmıştır. Numunedeki ham selüloz miktarı kütlece yüzde olarak aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$Ham\ sel\ddot{u}loz\ \% = \frac{M1-M2}{M0}\ x\ 100 \qquad (2.4)$$

M_0: Deney numunesinin kütlesi, g

M_1: Kurutulmuş bakiyenin ve bulunduğu kabın kurutmadan sonra toplam kütlesi, g

M_2: Kurutulmuş bakiyenin ve bulunduğu kabın yakmadan sonra toplam kütlesi, g

2.2.2 Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyon Optimizasyonu

Bu tezde fenolik bileşiklerin KP'den ekstraksiyonunda solvent olarak sulu etanol (%50 v:v) kullanılmıştır. Posa:solvent oranı 1:10 (w:v) olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon işlemleri, İstanbul Aydın Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümündeki Bandelin Sonorex marka RK 510 model (Berlin, Almanya) ultrasonik destekli su banyosunda gerçekleştirilmiş olup optimizasyon çalışmasında 2 faktörlü (ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi) ve 3 seviyeli (düşük, orta ve yüksek) Yanıt Yüzey Metodunun (YYM) Merkezi Kompozit deneme dizaynı ile elde edilen deney tasarımından faydalanılmıştır.

Ekstraksiyon sıcaklığı (X_1) ve ekstraksiyon süresi (X_2) bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bu deney dizaynı bağımsız değişkenlerin merkez noktaları ve aralıkları olmak üzere (4 faktör noktası, 4 eksen noktası ve 5 merkez nokta tekrarı) toplam 13 deney noktası içermektedir (Tablo 2.1).

Ayrıca bağımsız değişkenlerin merkez noktaları ve aralıkları Tablo 2.2'de verilmiştir. Yanıt olarak toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği, verim, DPPH antiradikal aktivite değeri değerlendirmeye alınmıştır. En yüksek ekstraksiyon veriminin olduğu noktada elde edilen ekstraktlar, bir sonraki iş paketinde kullanılmıştır. Ultrason destekli fenolik ekstraksiyonu esnasında ürünün sıcaklığı, ultrason enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesinin bir sonucu olarak bir miktar artmıştır. Bu nedenle sulu çözelti işlem öncesi istenen sıcaklığa getirilmiş ve işlem sırasında da zaman zaman soğutularak istenilen sıcaklıkta tutulmuştur. Termokapl (dijital termometre) kullanılarak ultrasonikasyon sırasındaki sıcaklık değerleri gerçek zamanlı olarak izlenmiştir. Elde edilen ekstraktlar, sudaki çözünmeyen maddelerin ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin uzaklaştırılması için Whatman No. 1 kağıdı ile filtre edilmiş, 4000 rpm değerinde 10 dk süreyle santrifüj işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 2.1 Merkezi kompozit deneme dizaynı ile hazırlanan deney tasarımı

Deneme Noktası	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Toplam fenolik madde içeriği (mg GAE/g KM)	Toplam flavonoid madde içeriği (mg KE/g KM)	DPPH antiradikal aktivite (%)	Verim (%)
10	30	60	Y1	Y2	Y3	Y4
7	30	30	Y1	Y2	Y3	Y4
3	30	90	Y1	Y2	Y3	Y4
4	40	30	Y1	Y2	Y3	Y4
8	40	60	Y1	Y2	Y3	Y4
11	40	90	Y1	Y2	Y3	Y4
12	40	60	Y1	Y2	Y3	Y4
13	40	60	Y1	Y2	Y3	Y4
9	40	60	Y1	Y2	Y3	Y4
2	40	60	Y1	Y2	Y3	Y4
6	50	30	Y1	Y2	Y3	Y4
5	50	90	Y1	Y2	Y3	Y4
1	50	60	Y1	Y2	Y3	Y4

Tablo 2.2 Ultrason destekli ekstraksiyon işleminin optimizasyonu için kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerler

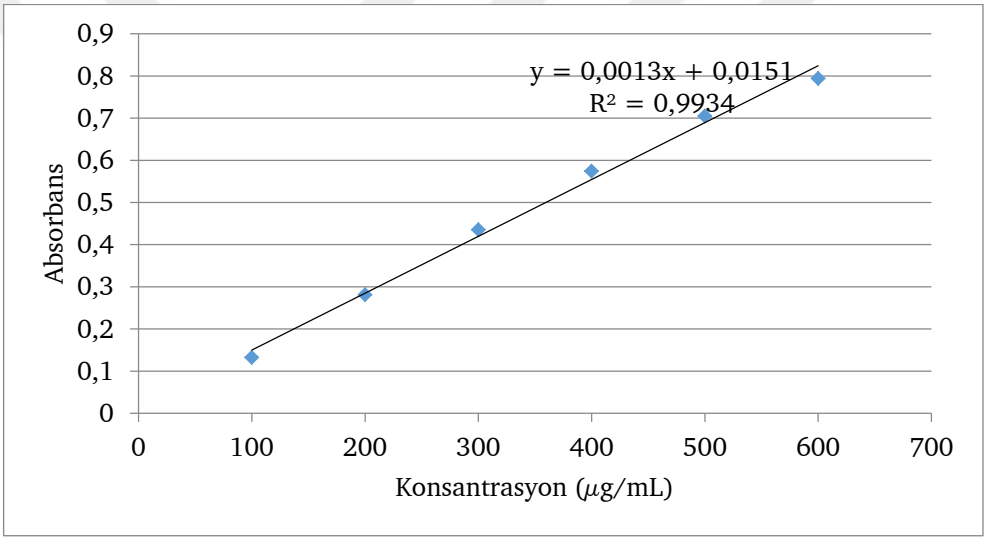
Bağımsız Değişkenler	Birimler	Kodlar	Kod seviyeleri		
			-1	0	1
Sıcaklık	°C	X_1	30	40	50
Süre	dk	X_2	30	60	90

2.2.3 Toplam Fenolik Madde Tayini

Elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri belirlenmiş ve her bir KP örneği için en yüksek fenolik madde içeriğine sahip olan örnekler, sonraki iş paketlerinde karakterize edilmiştir. Toplam fenolik madde tayini, Folin-Ciocalteu metodu ile spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Metoda göre 0,1 mL örnek üzerine 4,5 mL distile su ilave edilip sonrasında 0,1 mL Folin reaktifi ve 0,3 mL %2'lik sodyum karbonat (Na_2CO_3) eklenmiştir. 2 saat karanlıkta bekletildikten sonra oluşan mavi rengin absorbansı 760 nm'de T60 UV-Vis spektrofotometrede (Şekil 2.2'de) okunmuştur. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Gallik asit standardı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ($Y = 0{,}0013x + 0{,}0151$, $R^2 = 0{,}9934$) ile kalibrasyon eğrisi çizilmiş (Şekil 2.3) ve sonuçlar mg GAE/g KM cinsinden ifade edilmiştir (Murakami vd., 2011).



Şekil 2.2 T60 UV-Vis spektrofotometre



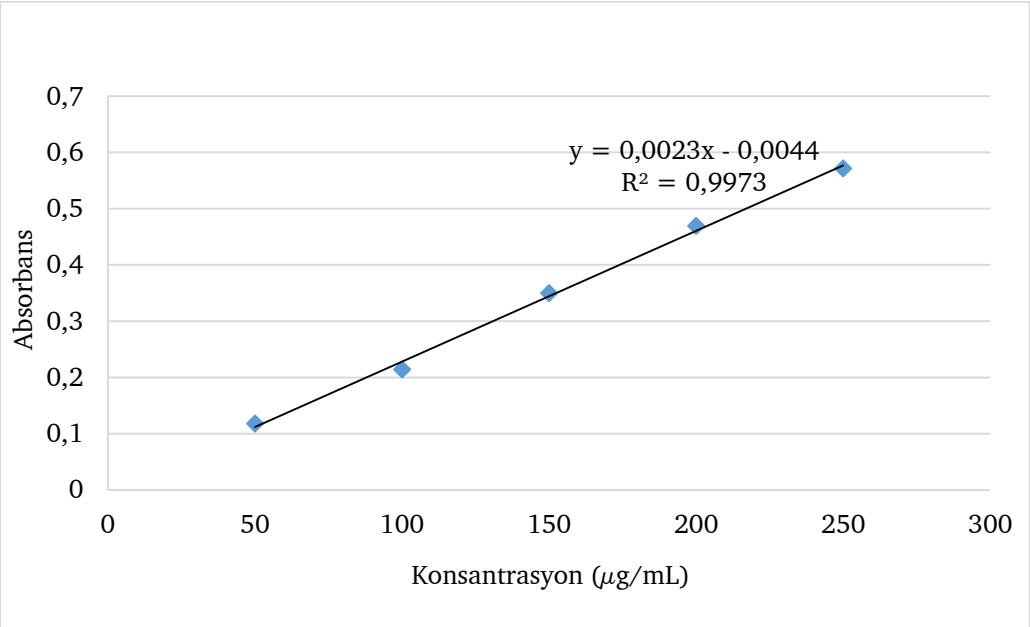
Şekil 2.3 Gallik asit standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi

2.2.4 Diğer Biyoaktif Özelliklerin Belirlenmesi

2.2.4.1 Toplam Flavonoid Tayini

Toplam flavonoid tayini spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Elde edilen ekstraktlardan 0,25 ml alınıp üzerine 1,25 ml distile su ve 75 μl %5'lik sodyum nitrit ilave edilmiş ve 6 dakika bekletilmiştir.

Bu sürenin sonunda karışımın üzerine 150 μl %10'luk alüminyum klorür ilave edilip 5 dakika bekletildikten sonra 1M'lık sodyum hidroksit çözeltisinden 0,5 ml ve 275 μl distile su ilave edilerek; meydana gelen rengin absorbansı 510 nm'de T60 UV-Vis spektrofotometrede ölçülmüştür. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Kateşin standardı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi çizilmiş (Şekil 2.4) ve sonuçlar mg kateşin/g kuru posa cinsinden ifade edilmiştir (Zhishen vd., 1999).



Şekil 2.4 Kateşin standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi

2.2.4.2 DPPH Radikal İnhibisyon Tayini

DPPH radikali inhibisyon aktivitesi testi, antioksidan aktivite tayinlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu analiz, Sağdiç vd. (2008) tarafından açıklanan yönteme göre yapılmış olup, belli bir konsantrasyon aralığındaki KP ekstraktlarından 100 μL alınarak üzerine 3,9 mL DPPH metanol solüsyonu (0,0023 g DPPH-100 mL metanol) ilave edildikten sonra karışım vortekslenerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir.

Reaksiyon sonucunda oluşan rengin absorbansı, spektrofotometrede 517 nm'de ölçülmüş ve ekstraktların DPPH radikal inhibisyon yüzdeleri aşağıdaki formül esas alınarak belirlenmiştir:

$$\text{İnhibisyon oranı (\%)} = \frac{\text{Başlangıç absorbans değeri} - \text{Son absorbans değeri}}{\text{Başlangıç absorbans değeri}} \text{x}100 \quad (2.5)$$

2.2.4.3 Ekstraksiyon Veriminin Belirlenmesi

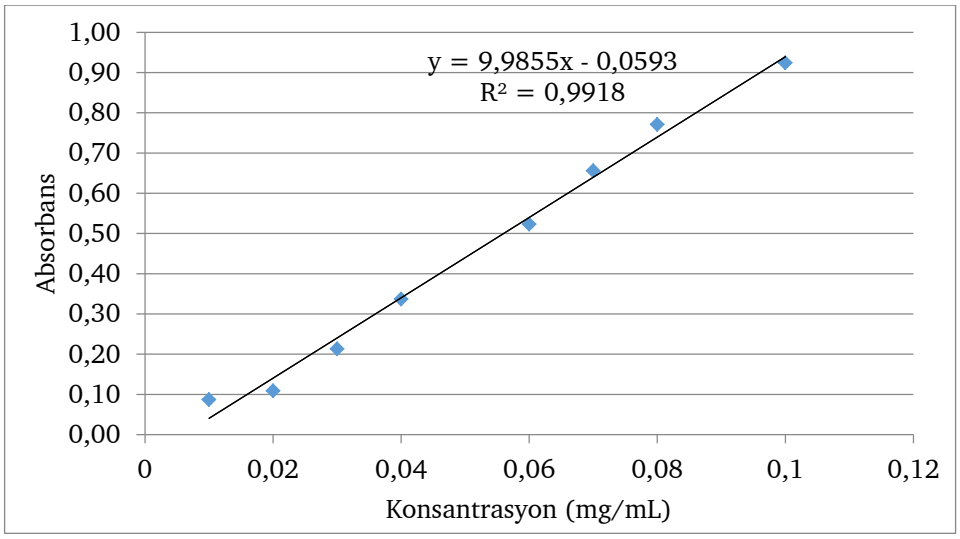
Denemeler esnasında hazırlanan KP ekstraktları petri kaplarına aktarılarak, 50 °C'de kurumaya bırakılmış ve ekstraksiyon verimi aşağıdaki formül esas alınarak hesaplanmıştır:

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Ekstrakt miktarı (g)}}{\text{İşleme alınan örnek miktarı (g)}} \text{ x}100 \quad (2.6)$$

2.2.4.4 KP Ekstraktının En Yüksek Ekstraksiyon Verimi Noktasında Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi

- **Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite Tayini (TEAC)**

Bu analizde Arts vd. (2003) tarafından rapor edilen yöntem esas alınmış olup 7 mM amonyum ABTS tuzu suda çözünmüş ve 2,45 mM potasyum persülfatla muamele edilmiştir. Bu karışım kullanılmadan önce oda sıcaklığında 12-16 saat bekletilerek, koyu mavi renkli bir çözelti oluşturulmuştur. Bu çözelti daha sonra, tampon (pH 7,4) çözeltisi ile absorbansı 734 nm'de 0,7 olacak şekilde seyreltilmiştir. Daha sonra 100 mL örnek 2 mL ABTS•+ çözeltisi ile karıştırılmış ve 6 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 734 nm'de absorbans ölçülmüştür. Troloks standardı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi Şekil 2.5'de belirtilmiştir. Sonuçlar 100 gram örnek başına mg Troloks eşdeğer antioksidan kapasite cinsinden ifade edilmiştir (mg TE/100 g).

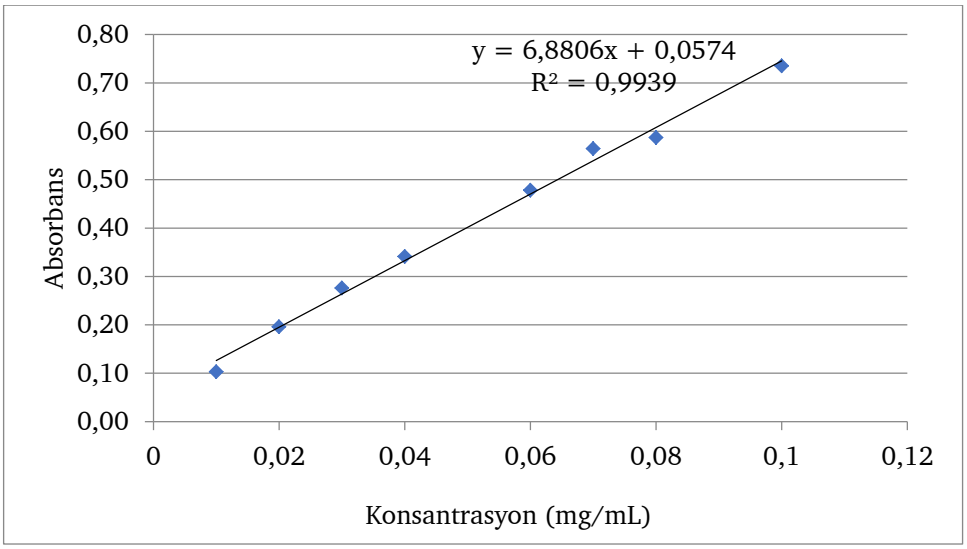


Şekil 2.5 Troloks standardının kalibrasyon eğrisi

- **Bakır (II) İndirgen Antioksidan Kapasitesi Tayini (CUPRAC)**

CUPRAC testi, Apak vd. (2004) tarafından açıklanan yönteme göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 0,1 mL örnek çözeltisinden alınarak hacim 1 mL'ye metanol ile tamamlanmıştır. Üzerine 1'er mL $CuCl_2$ (0,01 M), neokuprin ($7{,}5x10^{-3}$ M) ve 1 M amonyum asetat tamponu (pH 7) çözeltileri ilave edilerek vorteks ile karıştırılmıştır.

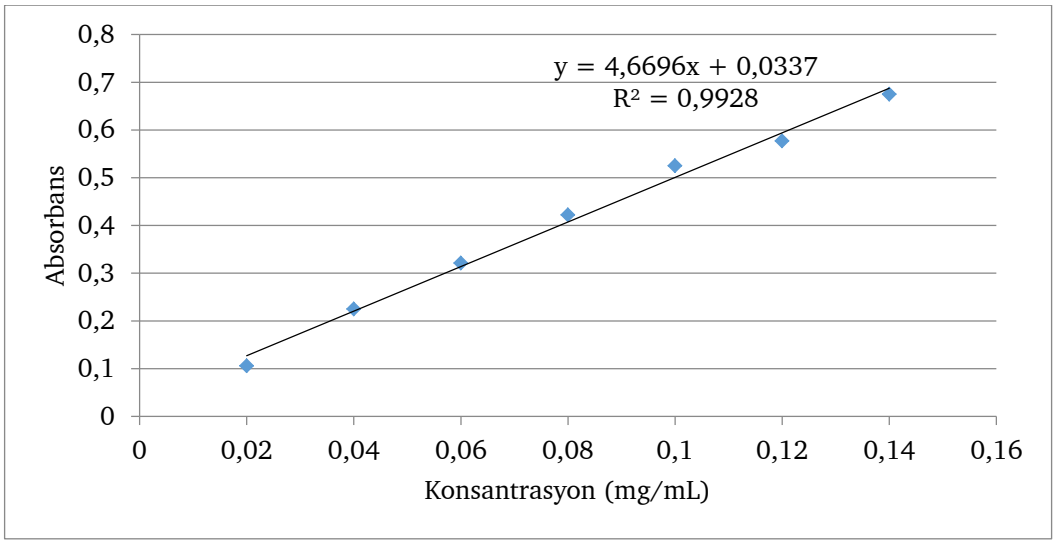
Oda sıcaklığında 1 saat bekletildikten sonra spektrofotometre 450 nm'de absorbans değeri okunmuştur. Elde edilen sonuçlar mg TE/100 g olarak hesaplanarak değerlendirilmiştir. CUPRAC deneyi troloks kalibrasyon eğrisi Şekil 2.6'da belirtilmiştir.



Şekil 2.6 CUPRAC tayini troloks kalibrasyon eğrisi

- **Demir (III) İyonu İndirgeme Antioksidan Kapasitesi Tayini (FRAP)**

FRAP analizinde Benzie ve Szeto (2009) tarafından açıklanan yöntem esas alınmıştır. FRAP reaktifi, 0,3 M asetat tamponu (pH 3,6), 10 mmol/L 2,4,6-tripiridil-s-triazin solüsyonu (TPTZ) ve 0,02 mol/L $FeCl_3.6H_2O$'nun 10:1:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. 0,3 M asetat tamponu hazırlamak için; 0,31 g $C_2H_3NaO_2.3H_2O$ tartılmış ve 1,6 mL buzlu asetik asit ve distile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. 0,04 M HCl içinde 0,01 M TPTZ çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1 ml posa ekstraktı örneğine 0,9 ml H_2O ve 2 mL FRAP reaktifi ilave edilmiş ve örnek oda sıcaklığında 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Absorbans, 593 nm'de köre karşı ölçülmüştür. Sonuç, mg TE/100 g ekstrakt olarak rapor edilmiştir. FRAP deneyi troloks kalibrasyon eğrisi Şekil 2.7'de belirtilmiştir.



Şekil 2.7 FRAP tayini troloks kalibrasyon eğrisi

- **HPLC-DAD ile Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi**

Fenolik bileşiklerin karakterizasyonunun HPLC-DAD ile belirlenmesinde bazı değişiklikler yapılarak Velioğlu (2007) metodu kullanılmıştır. 0,45 μm'lik filtrelerden süzülen ekstraktlar viallere alınmış ve Shimadzu HPLC sistemi ile (LC-20AD pompa, SPKM20A DAD dedektör, SIL-20A HT autosampler, CTO-10ASVP kolon fırını, DGU-20A5R degazör ve CMB-20A veri iletişim modülü; Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) ile analiz gerçekleştirilmiştir. Seperasyon, Intersil® ODS C-18 ters fazlı kolonda (250 mm x 4,6 mm uzunluk, 5 μm partikül boyutu) 40°C'de gerçekleştirilmiştir. Solvent A (% 0,1 (v/v) asetik asit içeren damıtılmış su) ve solvent B (% 0,1 (v/v) asetik asit içeren asetonitril ile mobil faz oluşturulmuştur. Akış oranı 1 mL/dk ile dereceli elüsyonu % 10 B (0'dan 2. dakikaya), % 10 ile % 30 B (2'den 27. dakikaya), % 30 ile % 90 B (27'den 50. dakikaya) ve % 90 ile % 100 B (51'den 60. dakikaya) olarak belirlenmiştir. Kromatogramlar ise sırasıyla 280, 320 ve 360 nm dalga boylarında kaydedilmiştir. Alıkonma zamanı ve harici standart eğrileri bazında tanımlama ve kantitatif analizler belirlenmiştir. Kateşin, krisin, kafeik asit, p-kumarik, ferulik asit, mirisetin, kuersetin, kaemferol, klorojenik asit, rutin, sinapik asit, 4-hidroksibenzoik asit, siringik asit, ellajik asit, d-kumarik asit, gallik asit, protokateşik asit gibi fenolik bileşenler tespit edilmeye çalışılmıştır. Analiz sonuçları mg/kg örnek olarak ifade edilmiştir.

2.2.5 Selüloz Nanokristali (SNK) Eldesi ve Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu

Çalışmanın 2. aşamasında KP'den SNK eldesi için optimizasyon gerçekleştirilmiş olup bu amaçla 2 faktörlü (Asit hidrolizi basamağındaki asit molaritesi ve süre) ve 3 seviyeli (düşük, orta ve yüksek) Yanıt Yüzey Metodunun (YYM) Merkezi kompozit deneme dizaynı ile elde edilen deney tasarımından faydalanılmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığı (X_1) ve ekstraksiyon süresi (X_2) bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bu deney dizaynı bağımsız değişkenlerin merkez noktaları ve aralıkları olmak üzere (4 faktör noktası, 4 eksen noktası ve 4 merkez nokta tekrarı) toplam 12 deney noktası içermektedir (Tablo 2.3). Yanıt olarak en yüksek verimli SNK değerlendirmeye alınmıştır. En yüksek SNK veriminin olduğu noktada elde edilen ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3 SNK eldesi için merkezi kompozit deneme dizaynı ile optimizasyon çalışması verileri

	Faktör 1	**Faktör 2**	**Yanıt 1**
Deneme noktası	A:Molarite (M)	B:Süre (dk)	%Verim
7	9,5	30	
11	9,5	45	
10	9,5	45	
9	9,5	45	
2	10	30	
5	9	45	
3	9	60	
12	9,5	45	
8	9,5	60	
6	10	45	
1	9	30	
4	10	60	

2.2.5.1 Alkali ile Muamele İşlemi

Kurutulmuş ve toz haline getirilmiş KP örnekleri 1:20 oranında %4 NaOH ile 120°C sıcaklıkta 2 saat süreyle geri soğutucu düzeneğinde manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak kaynatılmıştır (Seltami ve Ahmad, 2021).

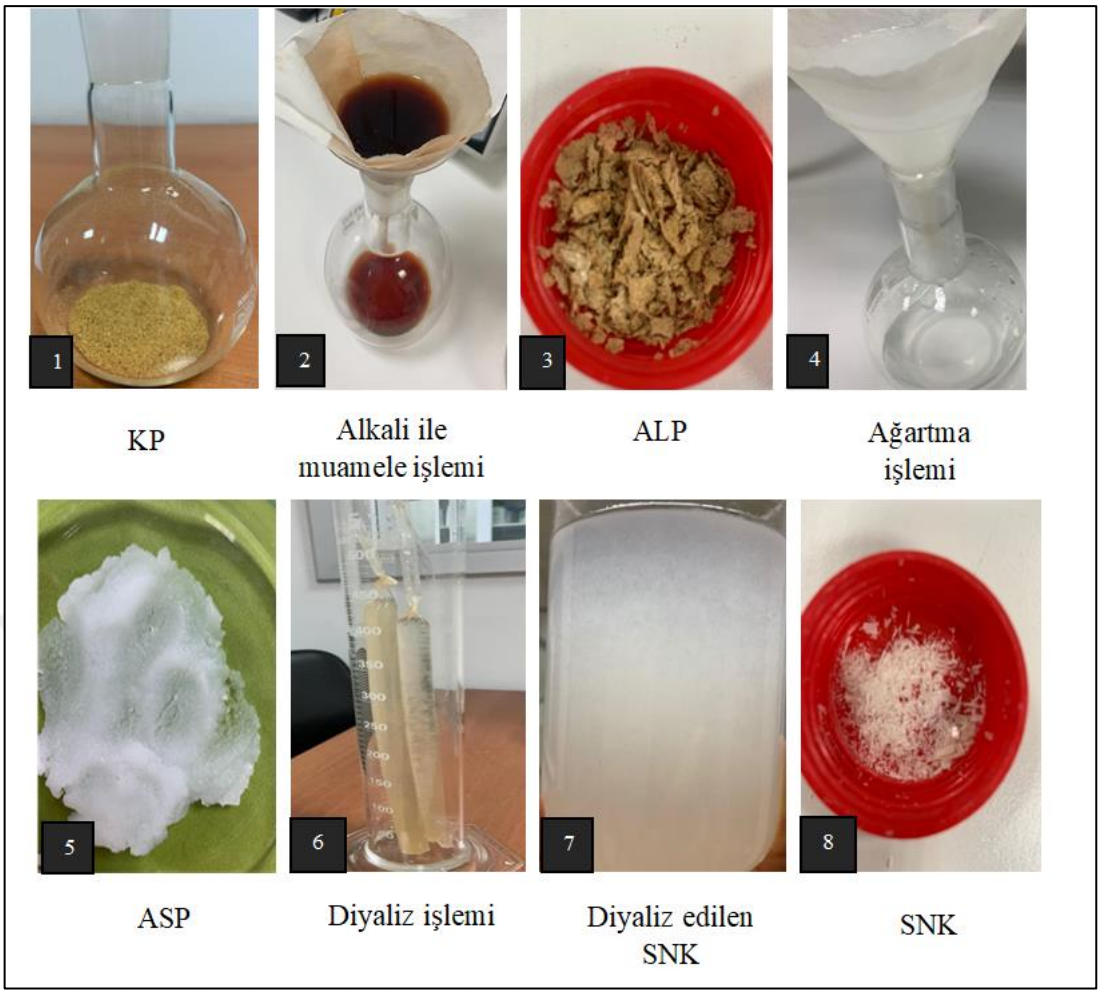
2 saat sonunda bu karışım kaba filtre kağıdı yardımı ile süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Bu işlemlerden sonra örnek 50°C'de 12 saat fanlı etüvde kurutulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir (Chen vd., 2012).

2.2.5.2 Ağartma İşlemi

Alkali muamelesi işleminden elde edilen katı kalıntıya 1:10 oranında %2 (100 Mm pH 4,9 Asetat tamponunda hazırlanmış) $NaClO_2$ (sodyum klorit) çözeltisi eklenmiş ve karışım 120 ° C'de 3 saat süreyle karıştırılarak geri soğutucuda kaynatılmıştır (Zhu vd., 2023b). Bu işlemin ardından saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve örnekler 50°C'de 12 saat fanlı etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Ağartma işlemi de 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır (Johar vd., 2012).

2.2.5.3 SNK Eldesi

SNK'nın asit hidroliziyle selülozdan eldesi işlemi Moran vd. (2008) tarafından rapor edilen yöntem esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Hidroliz süresi 45°C'de YYM'ye göre en az 30 dakika, en fazla 60 dakika olarak seçilmiş olup, (30, 45, 60 dk); asit konsantrasyonu (H_2SO_4) ise en az 9 M en fazla 10 M olarak belirlenmiştir (Dos Santos vd., 2013) (Tablo 2.3). Asit hidrolizi için her bir örneğe 1:20 (örnek/ H_2SO_4) oranında asit hidrolizi uygulanmıştır. Hidrolize edilen selüloz örneklerinin üzerine bir miktar saf su ilave edilmiş ve santrifüj edilmiştir (5000 rpm, 10 dk). Daha sonra süspanse halde bulunan örnekler diyalize alınmıştır ve nötr pH'ya gelene kadar diyaliz içinde bekletilmiştir. Nötr pH'ya gelen örnekler liyofilizatörde kurutulmuştur (Bondeson vd., 2006). KP'den SNK eldesi aşamaları Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8 KP'den SNK eldesi aşamaları

2.2.5.4 SNK Ekstraksiyon Verimi

Belirlenen kurutulmuş SNK miktarının başlangıçta işleme alınan kuru KP'nin miktarına bölünmesiyle selüloz verimi hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Ekstrakt miktarı (g)}}{\text{İşleme alınan örnek miktarı (g)}} \text{x100} \qquad (2.7)$$

2.2.6 En Yüksek Verimin Elde Edildiği Noktada Üretilen SNK'nın Karakterizasyonu

2.2.6.1 TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi

SNK'nın TEM görüntüsü almadan önce, SNK süspansiyonu (% 0,001) ince bir karbon film ile kaplanmış, bir bakır ızgara üzerine yerleştirilmiştir ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Nanopartiküller daha sonra ağırlıkça %2'lik bir uranil asetat çözeltisi ile 1 dakika boyunca boyanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. SNK'nın TEM görüntüsü, Jeol marka JEM-1010 model elektron mikroskonu ile 80 kV hızlandırma voltajında alınmıştır. Örnek boyutları, dijital görüntü analizi (IGATAN marka 782 ES500W model) ile belirlenmiştir.

2.2.6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

KP'den elde edilen SNK'nın yüzey morfolojisini belirlemek amacı ile SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Numune analizden önce altınla kaplanmıştır. Görüntüleme işlemi, JEOL JSM 7001F marka SEM ile 15 kV hızlanma voltajında gerçekleştirilmiştir.

2.2.6.3 FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

KP'den elde edilen SNK'nın yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizi, ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. 100 mesh elek altı partikül boyutuna sahip KP ile KBr karışımlarından peletler hazırlanmış ve bunun için 105 °C'de kurutulan spektroskopik saflıktaki KBr'den yaklaşık 0,99 g tartılmıştır. KP numunesinden yaklaşık 10 mg tartılarak bunun üzerine ilave edilmiştir. Karışım bir havanda homojen oluncaya kadar yaklaşık 5 dakika iyice öğütülerek homojen hale getirilmiş ve etüvde 2 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan ve homojenize edilen karışımdan 0,3 g örnek alınarak, vakum pompasına bağlı pelet hazırlama aparatı ile peletler hazırlanmış ve peletler hazırlanırken de 1 dk. süreyle $5x10^3$ kgf/cm^2'lik basınç uygulanmıştır. ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi cihazına bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı ile birlikte elde edilen peletlerin IR diyagramları tanımlanmıştır.

Bu amaçla ilk olarak havadan bulaşabilecek herşeyi önlemek amacıyla ön tarama yapılmıştır. Sonrasında ise aynı şartlarda KP örneğini içeren KBr'lü peletlerin taraması gerçekleştirilmiştir. 400-4000 cm^{-1} aralığında tüm ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.2.6.4 TGA (Termogravimetrik Analiz)

KP, ALP (alkali muamele sonrası kayısı posası), ASP (asit hidroliz sonrası kayısı posası) ve SNK'nın ısı karşısındaki ağırlık kayıpları, N2 atmosferi altında bir Mettler Toledo model TGA/SDTA851e cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Akış hızı, sıcaklık aralığı ve ısıtma hızı sırasıyla 30 mL/dk, 30 ila 600 °C ve 10 °C dk^{-1} olarak ayarlanmıştır.

2.2.6.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi) Analizi

Elde edilen SNK'nın kristal yapısı XRD analizi ile değerlendirilmiştir. KP'den elde edilen SNK'nın kristalinitesi, 40 kV voltaj, 30 mA akım ve Cu_K a radyasyonunda (1.5406 Å) çalışan bir X-ışını difraktometresi (Bruker D8 Discover) ile belirlenmiştir. SNK'nın X-ışını difraktogramları, $2\theta = 10°$ ila 60° aralığında toplanmıştır. Kristalinite indeksi (CI) Segal vd. (1959) tarafından açıklanan aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(\%)\ CI\ = \frac{I200 - Iam}{I200} \times 100 \qquad (2.8)$$

3

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kuru Kayısı Posasının (KP) Fizikokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan KP'nin fizikokimyasal özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kurutulmuş KP'nin fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal özellikler	Miktar (%)
Protein	6,54±0,05
Kuru madde	94,40±0,03
Nem	5,6±0,011
Kül	1,27±0,09
HCI'de çözünmeyen kül	0,44 ±0,07
Ham selüloz	11,63±0,04
Toplam diyet lif	31,22±0,06
İndirgen şeker	26,17±0,01

Kayısı nektarı işlemenin yan ürünü olan KP; suda çözünmeyen tüm bileşikleri, karbonhidratları, proteinleri, vitamin ve minerallerin yanı sıra çok miktarda su ve ayrıca suda çözünür bileşenleri içermektedir. Literatürde KP'nin bileşiminin ortaya konulmasına yönelik yapılan sınırlı sayıda çalışmada, bu araştırmada elde edilen bulgulara benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir.

Yapılan bir çalışmada KP'nin ham protein ve kül içeriklerinin sırasıyla %1,06-%4,87 ve %0,60-5,34 (Kang vd., 1999; Kayran ve Doymaz, 2017; Haciseferoğulları vd., 2007; Üçüncü vd., 2013; Ekşi ve Artik, 1982) olduğu belirlenmiştir.

KP'nin rapor edilen toplam şeker ve diyet lif içeriğinin sırasıyla %6,30-9,36 ve %6,76-7,82 arasında değiştiği belirlenmiştir (Chauhan vd., 2001; Karadeniz ve İslam, 1995). (Kang vd., 1999; Chauhan vd., 2001).

Kayısı çekirdeğinde yapılan fizikokimyasal analizlerle rapor edilen protein içeriğinin %14,1-. 45,3 arasında değiştiği görülmüştür (Joshi vd., 1986; Özcan, 2000; Kapoor vd., 1987; Gezer vd., 2003; Vursavuş ve Özgüven, 2004). Kayısı çekirdeğinin kül içeriğinin ise %1,7-2,9 arasında değişkenlik gösterip nem oranının yaklaşık %4,0-4,3 olduğu bilinmektedir (Kumar ve Bhan 2010). Toplam şeker içeriğinin ise %2,86 ile %8,1 arasında değiştiği bildirilmiştir (Hussain vd., 2012; Pala 1996).

Kayısı kabuğundaki toplam diyet lifi, çözünür diyet lifi, toplam pektin ve ham kül oranları sırasıyla %4,01, 1,07, 0,64, 0,58 olarak tespit edilmiştir (Kang vd., 1999) ve ham protein miktarı kayısı kabuğunda %0,92-1,0 olarak belirlenmiştir (Hussain vd., 2012; Kang vd., 1999). Ayrıca kayısı yan ürünleri olmasa dahi meyve suyu endüstrisi işleme yan ürünleriyle alakalı yapılan fizikokimyasal analiz sonuçlarının da bizim çalışmayla uyumlu olduğu başka çalışmalarla da kanıtlanmıştır.

Elma posasının sırasıyla %15 ve %36 oranında çözünür diyet ve çözünmez diyet lifi içerdiği bildirilmiştir (Sudha vd., 2007). Toplam diyet lif içeriği siyah frenk üzümü, kırmızı frenk üzümü, bektaşi üzümü, üvez ve aronya meyve posasında sırasıyla %9,5 %12,9, %13,6, %12,2 olarak belirlenmiştir (Reißner vd., 2019). Ayrıca kızılcık posasında bakılan toplam diyet lif oranının %72 olduğu rapor edilmiştir (Gouw vd., 2017).

Ahududu posasında %38,4, üzüm posasında %78, mango kabuğunda %51, mango çekirdeğinde %2, portakal kabuğunda %57, armut posasında %44, kivi posasında da % 26 oranında diyet lifi bulunduğu belirlenmiştir (Šarić vd., 2019; Bender vd., 2020; Ajila vd., 2007, Elegbede vd., 1995; Chau ve Huang, 2003; Nawirska ve Kwarniewska, 2005; Martin-Cabrejas vd., 1995).

Benzer bir çalışmada da avakado çekirdeğindeki protein miktarının %13,11 toplam şeker miktarının %64, nem miktarının %6,71, kül miktarının ise %2,26 olduğu belirlenmiştir (Sánchez-Quezada vd., 2021). Fındık posasının tarhanaya ilavesi ile ilgili yapılan bir çalışmada fındık posasının fizikokimyasal özelliklerine bakılmış ve KM miktarı %95,70, protein oranı %20,5, kül miktarı %3,23 olduğu belirtilmiştir (Oğurlu, 2019).

Aynı zamanda badem posasının tarhanaya katılması ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada da KM miktarı %95,58, protein oranı %23,92, kül miktarı %3,36 olarak tespit edilmiştir (Şensoy, 2019). Üzüm çekirdeğinde %40 toplam diyet lif ve %11 protein olduğu görülmüştür (Rockenbach vd., 2011; Toaldo vd., 2013).

Ananas kabuğunda kül miktarının %4,95, protein miktarının %6,05, diyet lif oranının %2,41 olduğu; ananas posasında ise kül miktarının %1,98, proteinin %5,61, diyet lif oranının %2,33 olduğu belirlenmiştir (Sengar vd. 2022).

Muz, greyfurt, mandalina ve pomelo kabuklarında yapılan kül miktar tayin sonucu sırayla %2,1,%1,4,%1,3,%1,0 olarak tespit edilmiştir (Nowicki vd., 2016). *Baccaurea angulata* kabuğunda yapılan fizikokimyasal analiz sonucu nem, kül, protein ve şeker miktarının sırasıyla %29,89, %0,15, %0,11, %69,85 olduğu tespit edilmiştir (Gindi vd., 2019).

Ananas, portakal, sarı çarkıfelek meyvesi ve avokado olmak üzere dört meyve çeşidinin kabuklarında yapılan fizikokimyasal analiz sonucunda; kül miktarlarının %2,94-%6,32 arasında, protein miktarının %0,17-%0,28 ve diyet lif miktarının %11,66-%53,14 arasında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek şeker oranına sahip meyve kabuğunun sarı çarkıfelek meyvesi, en yüksek diyet lif oranına sahip kabuğun ananas, en yüksek protein oranına sahip kabuğun ise avokado olduğu görülmüştür (Dias vd., 2020).

3.2 Ekstraksiyon Koşullarının Toplam Fenolik Madde İçeriği Üzerine Etkisi

Ekstraksiyon işlemi 30 ila 90 dakika ekstraksiyon süresi ve 30 ila 50 °C ekstraksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmiştir. Etanol konsantrasyonu ve katı:sıvı oranı sırasıyla %50 (v/v) ve 1:10 (a/h) olarak seçilmiştir. Farklı deneme noktalarında elde edilen toplam fenolik madde sonuçları YYY modelinde (Tablo 3.2) verilmiştir. Toplam fenolik madde için öngörülen y yanıtı, kodlanmış değerler cinsinden aşağıda verilen ikinci dereceden polinom denklemi ile ifade edilmiştir.

Toplam fenolik madde içeriği

$$(Y) = +0{,}7024 + 0{,}2175X_1 + 0{,}1052X_2 + 0{,}0465X_1X_2 + 0{,}0647X_1^2 + 0{,}0747X_2^2 \quad (3.1)$$

Tablo 3.2 KP'nin YYY deneme noktalarından elde edilen toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği, DPPH (%) antiradikal aktivitesi ve ekstraksiyon verimi (%)

Deneme noktası	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/g KM)	TFM (mg KE/g KM)	DPPH (%)	Ekstraksiyon verimi (%)
7	30	30	0,532±0,003	0,514±0,002	42,95±0,01	5,75±0,01
10	30	60	0,604±0,005	0,535±0,008	42,01±0,03	5,97±0,03
3	30	90	0,662±0,003	0,627±0,007	44,58±0,03	6,19±0,09
8	40	60	0,664±0,002	0,605±0,007	62,63±0,02	5,55±0,04
13	40	60	0,671±0,009	0,659±0,005	67,38±0,04	5,62±0,04
2	40	60	0,674±0,003	0,660±0,006	63,68±0,01	5,65±0,03
9	40	60	0,680±0,004	0,673±0,008	64,07±0,02	5,81±0,05
4	40	30	0,723±0,004	0,652±0,007	55,98±0,04	5,65±0,06
12	40	60	0,746±0,007	0,676±0,001	65,48±0,03	5,87±0,03
6	50	30	0,89±0,005	0,878±0,003	79,06±0,02	6,40±0,02
11	40	90	0,908±0,004	0,776±0,004	63,62±0,02	6,24±0,07
1	50	60	1,007±0,005	0,965±0,008	79,50±0,02	7,28±0,03
5	50	90	1,206±0,007	1,015±0,006	79,85±0,01	7,86±0,01

TFM: Toplam flavonoid madde içeriği, GAE: Gallik asit eş değeri; KE: Kateşin eş değeri KM: Kuru madde

Ekstraktların toplam fenolik madde içeriği 0,532 ile 1,206 mg GAE/g KM arasında değişirken, en yüksek değer 50 °C'de ve 90 dakikada %50 etanol konsantrasyonunda belirlenmiştir. Ekstraktların toplam fenolik madde içeriği değerlerinin sıcaklık ve süreyle birlikte arttığı açıkça görülmüştür. Bazı çalışmalar, polifenolik bileşiklerin ekstraksiyonunun süreye bağlı olarak arttığını belirlemişlerdir. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda sıcaklığın etkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca uygulanan yüksek sıcaklık, difüzyon hızını arttırdığından fenolik bileşiklerin çözünürlüğünün artmasını sağlayarak daha yüksek ekstraksiyon verimiyle sonuçlandığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Meziant vd., 2014). Tablo 3.3'den de görülebileceği gibi, toplam fenolik madde ve ekstraksiyon faktörlerinin (sıcaklık ve süre), iyi bir determinasyon katsayısı (R^2=0,9657) ile ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Düzeltilmiş belirleme katsayısının değeri R^2=0,9411 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel olarak bir modelin kabul edilebilmesi için R^2 değerinin 1,00 ile 0,80 arasında değer alması önerilmektedir. Ayrıca bir modelin R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerinin 1,00'e yakın olması, bağımlı değişkenlerin bağımsız değişkenler ile açıklanabileceğinin bir göstergesidir. Bunun yanında R^2 ile düzeltilmiş R^2 arasındaki fark 0,2'den küçüktür. Bu durum modelin deneysel veriler için makul bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, varyasyon katsayısının (CV) 5,90'lık çok düşük bir değeri, deneysel değerlerin çok yüksek bir kesinlik derecesini ve büyük ölçüde güvenilirliğini açıkça göstermektedir (Gindi vd., 2019). Toplam fenolik madde için seçilen ikinci dereceden model için varyans analizi de Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Toplam fenolik madde için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları

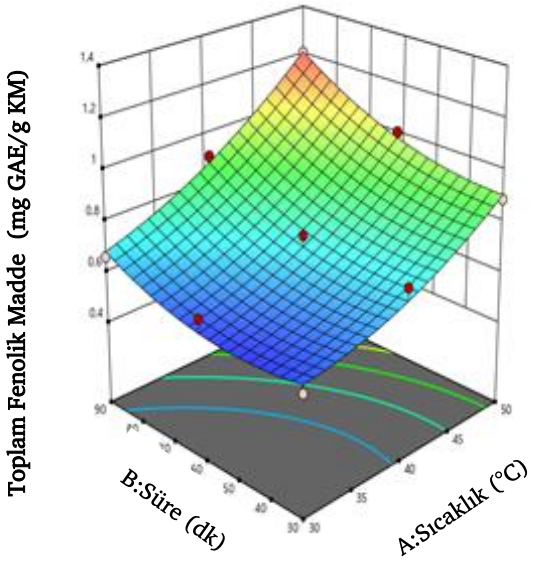
Kaynak	Toplam Fenolik Madde					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	0,4023	5	0,0805	39,36	< 0,0001	önemli
Kalıntı Hatası	0,0143	7	0,0020			
Uyum Eksikliği	0,0098	3	0,0033	2,92	0,1636	önemsiz
Net Hata	0,0045	4	0,0011			
Toplam	0,4166	12				
R^2=0,9657; R^2 adj=0,9411; R^2 pred=0,8135; C.V.%=5,90; adequate precision=21,5323						

İkinci derece (kuadratik) model için determinasyon katsayıları tahmini ve önem testleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Elde edilen p değeri modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bağımsız değişkenler olan sıcaklık ve süre için p değerlerinin ikisinin de 0,05'in altında olması her iki parametrenin de istatistiksel olarak ekstraksiyon verimini etkilediğini göstermektedir. Uyum eksikliği; regresyonda içerilmeyen noktalarda deneysel kümedeki verileri göstermek için modelin başarısını ölçer (Erşan ve Açıkel 2014). Modelin başarılı olması için uyum eksikliğinin anlamlı olmaması yani 0,05'in üzerinde olması gerekir. Uyum eksikliği için F değerinin önemsiz ($p>0,05$) olduğu görülmekte ve bu da modelin geçerliliğini doğrulamaktadır. Bu değer uygulanan modelin doğruluğunu tam olarak desteklemektedir. Her bir katsayının önemini gösteren p değerleri ise sıcaklık ve süre olarak sırayla <0,0001 ve 0,0007 ANOVA programına göre belirlenmiştir. Buna göre, toplam fenolik madde miktarı üzerine sıcaklık ve süre değişkenlerinin kuadratik terimlerde istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

Tablo 3.4 Toplam fenolik madde miktarı için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu

Kaynak	Toplam Fenolik Madde				
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
X_1-Sıcaklık	0,2838	1	0,2838	138,87	< 0,0001
X_2-Süre	0,0664	1	0,0664	32,47	0,0007
X_1X_2	0,0086	1	0,0086	4,23	0,0787
X_1^2	0,0116	1	0,0116	5,65	0,0491
X_2^2	0,0154	1	0,0154	7,53	0,0287

Ayrıca merkezi kompozit deneysel tasarımı ile toplam fenolik madde miktarı için optimum sıcaklığın 50°C, sürenin ise 90 dk. olduğu belirlenmiş ve bu noktadaki en yüksek toplam fenolik madde değeri 1,206 mg GAE/g KM olarak tespit edilmiştir. Süre ve sıcaklığa bağlı toplam fenolik madde içeriğinin 3-D grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Süre ve sıcaklığa bağlı toplam fenolik madde içeriğinin 3-D grafiği

KP'den ekstrakte edilen toplam fenolik madde miktarı için maksimum, orta ve minimum miktarlarını belirleyen Merkezi Kompozit Tasarımın optimum deney koşulları Tablo 3.11'de verilmiştir. Bizim sonuçlarımıza ve diğer araştırmacılar tarafından bildirilen önceki bulgulara göre, fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için sıcaklığın önemli bir husus olduğu bildirilmiştir.

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunun, belirli bir dereceye kadar sıcaklık artışı ile sürekli olarak arttığı gözlemlenmiştir (Meziant vd., 2014). 75°C'nin üzerindeki sıcaklıklar, belirli fenolik bileşiklerin kimyasal ve/veya termal bozunmasına neden olabilir, bu da geri kazanım oranında azalmaya neden olmaktadır (Ilaiyaraja vd., 2015). Diğer matriks bileşenleri ile fenolikler arasındaki reaksiyonun fenoliklerin ekstraksiyonunu da engellediği bildirilmektedir. Isıtma ayrıca buharlaşma yoluyla solvent kaybına da neden olabilmektedir. Daha önce Lübnan KP'nin polifenol içeriğinin araştırıldığı bir çalışma sonucunda; 75°C'de (en yüksek sıcaklık) %50 etanol/su (çözücü oranı) ile yapılan ekstraksiyon sonucunda 9,8 mg GAE/g KM değeri elde edilmiştir (Cheaib vd., 2018a). Başka bir çalışmada; üzüm posasındaki toplam fenolik madde (974±48 mg GAE/g kuru ekstrakt) miktarının kivi posasındaki (421±12 mg GAE/g kuru ekstrakt) miktardan oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir (Nowicka vd., 2019).

Ultrason destekli ekstraksiyon, mikrodalga ve kızılötesi dalgalarıyla ekstraksiyon tekniklerinin KP'nin biyoaktif özellikleri ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada, kızılötesi ışınlarla uygulanan ekstraksiyon yöntemiyle en yüksek toplam fenolik içeriği (10 mg GAE /g KM), en yüksek toplam flavonoid (6 mg KE /g KM) içeriği ve tanen (3,6 mg /L) verimi ile de en etkili yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Cheaib, 2018a). Yapılan başka bir çalışmada da KP'nin toplam fenolik içeriğinin *Rhizopus oligosporus* ile yapılan katı faz fermentasyonu sonucunda %70'in üzerinde, *Aspergillus niger* ile yapılan fermentasyon ile ise %30'un üzerinde arttığı bildirilmiştir (Cheaib, 2018).

Tarımsal atıklar olarak bilinen nar ve portakal kabuklarından fenolik bileşiklerin ultrasonik ekstraksiyon koşullarını optimize etmeyi ve fonksiyonel bir içeceği zenginleştirmek için ekstraktları kullanmayı amaçlayan bir çalışmada üç faktörün etkisine (ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve katı/çözücü oranı) bakılmıştır.

En yüksek toplam fenolik madde içeriği nar ve portakal kabuklarında (40 dakika, 70 °C ve 1:40 g/mL katı/çözücü oranı) sırasıyla (2,70 ve 1,86 mg GAE/g) olarak elde edilmiştir (Selahvarzi vd., 2020).

Karnabahar atığının yüksek miktarda fenolik bileşik içerdiğinin bilindiği ve geleneksel solvent ekstraksiyonundan farklı bir ekstraksiyon uygulamayı amaçlayan bir çalışmada; ultrason destekli alkali hidroliz yöntemiyle çalışılmıştır. Farklı sıcaklık (40, 60, 80 °C), NaOH konsantrasyonu (1, 2, 4 M) ve süre (15, 30, 45 dakika) değerleri seçilerek optimizasyon yapılmış ve en yüksek değere (7,3±0,17 mg GAE/g KM) 2 M NaOH 60 °C ve 30 dakika süreyle ulaşılmıştır (Gonzales vd., 2014).

Keçiboynuzu kabuğundan fenolik bileşikler elde etmek için mikrodalga destekli ekstraksiyon prosedürü kullanılarak optimizasyon yapılan bir diğer çalışmada; optimum ekstraksiyon koşulları, 80 °C, %35 (v/v) etanol, 35 mL/g oranında ve 29,5 dakika kullanılarak bulunmuş ve bu koşullara karşılık gelen toplam fenolik madde içeriği 33,6 mg GAE/g olarak belirlenmiştir (Quiles-Carrillo vd., 2019). İran narının endüstriyel atıklarından fenolik bileşik ekstraksiyonu için, etanol konsantrasyonu, süre, sıcaklık ve katı/çözücü oranı parametreleriyle optimizasyonunun yapıldığı bir çalışmada %60 etanol konsantrasyonunda, 46°C sıcaklıkta, 30 g/ml katı çözücü oranında ve 6 saat sürede en iyi optimizasyonun sağlandığı ve toplam fenolik madde içeriğinin 204,95 mg GAE/ g olduğu belirlenmiştir (Saffarzadeh-Matin vd., 2017).

Kivi meyvesi çekirdeğinden YYM ile yapılan optimizasyon çalışmasında, 38,35 °C sıcaklık, %59,45 aseton içeren bir eluent çözeltisi ve 1:11.52 (w/v) katı/sıvı oranı, 79,65 dakikalık bir ekstraksiyon süresi ile toplam fenolik madde içeriği maksiumum 53,73 mg GAE/g KM olarak tespit edilmiştir (Deng vd., 2016).

Barbados kirazı atıklarından yapılan ekstraksiyon optimizasyonu çalışmasında, ekstraksiyon için parametreler (etanol konsantrasyonu, sıcaklık, sıvı/katı oranı ve ekstraksiyon süresi) belirlenmiş ve toplam fenolik madde içeriğine bakılmıştır. En yüksek toplam fenolik madde içeriği, (867,6 mg GAE/100 g) etanol konsantrasyonunun %67,5'i, sıcaklığın 80,9°C, sıvı/katı oranının 59,8 mL/g ve ekstraksiyon süresinin 13,6 dakika olduğu koşullarda elde edilmiştir (Silva vd., 2020).

Bael meyve posasındaki biyoaktif bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyon, karakterizasyon, modelleme ve optimizasyon yaklaşımlarının YYM ile yapıldığı bir çalışmada %60 etanol konsantrasyonu, %40 ultrason genliği ve 10 dakikalık ekstraksiyon işlemi şeklindeki değişkenlerin en yüksek toplam fenolik madde içeriği olan 69,97 mg GAE/100 g değerini verdiği bulunmuştur (Sonawane vd., 2020).

Başka bir çalışmada, greyfurt katı atıklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu geleneksel ve ultrason destekli ekstraksiyon koşullarının optimizasyonuyla yapılmıştır. Çalışmada, toplam fenolik madde içeriğinin en yüksek olduğu değer olan 80,0 mg GAE/g, etanol konsantrasyonunun %40, sıcaklığın 25°C ve sürenin 55 dk. olduğu koşullarda belirlenmiştir (Garcia-Castello vd., 2015). Elma posasından katı-sıvı ekstraksiyon uygulamasında sıcaklıkla çözücünün etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, 11,1±0,49 mg GAE/g KM ile en yüksek toplam fenolik madde içeriği, 60°C sıcaklık ve %65 aseton–%35 su oranında kaydedilmiştir (Hobbi vd., 2021).

Ananasın işlenmesiyle oluşan atıklarla ilgili yapılan bir çalışmada ise ananas kabuğundaki toplam fenolik madde miktarı 25,91 mg GAE/g KM, ananas posasındaki toplam fenolik madde miktarı 26,2991 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur (Sengar vd., 2022).

3.3 Ekstraksiyon Koşullarının Toplam Flavonoid Madde İçeriği Üzerine Etkisi

KP'deki polifenollerin ana kısmı flavonoidler olup bu flavonoidlerin antioksidan ve antiviral gibi birçok biyolojik aktivite ile ilişkili olduğu kanıtlanmıştır (Awaad vd., 2012). Bu çalışmada, Tablo 3.2 'de görüldüğü gibi KP'den flavonoid ekstraksiyon koşullarının tespitinde en uygun sıcaklık ve süreyi belirlemek için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, sıcaklık ve süredeki artış ile toplam flavonoid miktarında (TFM) (Tablo 3.2) artış olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, meyvelerden flavonoidlerin etanol ile etkili bir şekilde ekstrakte edildiği bilinmektedir (Awaad vd., 2012). Ekstraksiyon süresinin 30 dakikadan 90 dakikaya çıkarılmasıyla TFM değerlerinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Flavonoidlerin ekstraksiyonu, süre ve sıcaklık faktörleri ile iyi bir korelasyon göstermiştir. Tablo 3.5'te verilen ANOVA verileri, TFM'nin ve ekstraksiyon parametrelerinin (sıcaklık ve süre) ikinci dereceden ve iyi bir determinasyon katsayısına (R^2=0,9790) sahip olduğunu göstermiştir.

Kodlanmış faktörler açısından son denklem:

$$\text{Toplam flavonoid (Y)} = +0{,}6616+0{,}1970X_1+0{,}0623X_2+0{,}0060X_1X_2+0{,}0708X_1^2 +0{,}0348X_2^2 \quad (3.2)$$

Uyum eksikliği için F değeri önemsiz olup (p>0,05), bu da modelin geçerliliğini doğrulamaktadır. Ayrıca düzeltilmiş belirleme katsayısı değeri (R^2=0,9640) olup, ayrıca modelin oldukça anlamlı olduğunu doğrulamıştır. Aynı zamanda, varyasyon katsayısı (CV)'nın düşük sayılabilecek 4,14 değeri, deneysel değerlerin çok yüksek bir kesinlik derecesini ve oldukça yüksek güvenilirliğini açıkça göstermektedir. Modelin p değeri (<0,0001) çok düşük olduğundan bu değer modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Flavonoidlerin ekstraksiyonu için seçilen ikinci dereceden model için varyans analizi Tablo 3.5'de verilirken, ikinci dereceden model için determinasyon katsayıları tahmini ve önem testleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

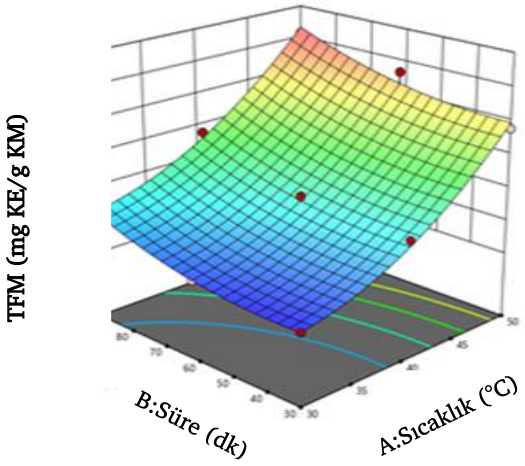
Tablo 3.5 TFM için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	TFM					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	0,2825	5	0,0565	65,22	< 0,0001	önemli
Kalıntı Hatası	0,0061	7	0,0009			
Uyum Eksikliği	0,0028	3	0,0009	1,11	0,4422	önemsiz
Net Hata	0,0033	4	0,0008			
Toplam	0,2886	12				
R^2=0,9790; R^2 adj= 0,9640; R^2 pred=0,9068; C.V.%=4,14; adequate precision=25,9384						

Tablo 3.6 TFM için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu

Kaynak	TFM				
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
X_1-Sıcaklık	0,2329	1	0,2329	268,78	< 0,0001
X_2-Süre	0,0233	1	0,0233	26,91	0,0013
X_1X_2	0,0001	1	0,0001	0,1662	0,6957
$X1^2$	0,0139	1	0,0139	15,99	0,0052
$X2^2$	0,0034	1	0,0034	3,87	0,0900

KP'nin maksimum, orta ve minimum TFM'si için Merkezi Kompozit Tasarımın optimum deney koşulları Tablo 3.11'de verilmiştir. Şekil 3.2, ekstraksiyon koşullarının TFM üzerindeki etkisi için yanıt yüzeyini ve şekil grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.2 Süre ve sıcaklığa bağlı toplam flavonoid madde içeriğinin 3-D grafiği

Yapılan bir çalışmada, KP'nin flavonoid içeriği 75 °C sıcaklık, ve %50 etanol/su solvent oranı koşullarında 8,9 mg KE/g KM olarak belirlenmiştir (Cheaib vd., 2018a). Sonuçlarımızla benzer olarak; Rajha vd., (2014) tarafından yapılan çalışmada, üzüm posasından flavonoid ekstraksiyonunda sıcaklığın etkili bir parametre olduğu ortaya konulmuştur. Elma posası ekstraktlarındaki toplam flavonoid miktarları, farklı ekstraksiyon koşullarında 0,45 ile 1,19 mg KE/g arasında bulunmuştur (Thavarajah vd., 2011).

Başka bir araştırmada, tatlı ve acı kayısı çekirdeklerinin etanol ekstraktının TFM'lerinin sırasıyla 0,468 mg KE/g ve 8,099 mg KE/g olduğu belirlenmiştir (Gomaa, 2013). Mikrodalga fırında kavrulmuş kayısı çekirdeğinin TFM değeri ise 17,33 mg KE/g KM ile 32,45 mg KE/g KM arasında değişmiştir (Juhaimi, 2018). Başka bir çalışmada; kayısı meyvesinin ekstraksiyon verimi ve biyolojik aktivitesi için en iyi sonuçlar Kızılötesi Radyasyon (IR) teknolojisi ile katı/sıvı ekstraksiyon yöntemine göre elde edilmiş ve IR teknolojisi sayesinde KP ekstraktında maksimum TFM (6,3 mg KE/g KM) elde edilmiştir (Cheaib vd., 2018b).

Greyfurt katı atıklarından elde edilen naringin, katı sıvı ekstraksiyonda 18 ila 28 mg KE/g KM ve ultrason destekli ekstraksiyonda ise 24-36 mg KE/g KM arasında değişen değerlerde açık ara en bol bulunan flavonoid olmuştur (Garcia-Castello vd., 2015).

Dondurulmuş ve kurutulmuş şeftali suyu atıkları, mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon yoluyla değerlendirilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonla elde edilen flavonoid miktarı 94-120 mg KE/g, ultrason destekli ekstraksiyonla 75–90 mg KE/g olarak belirlenmiştir (Plazzotta vd., 2020).

Patlıcan kabuğundan biyoaktif bileşiklerin mikrodalga destekli ekstraksiyonu için mikrodalga gücü, ekstraksiyon süresi, etanol konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve çözücü pH'sı parametreleri ayarlanarak optimizasyon yapılmıştır. Güç (269,82 W), ekstraksiyon süresi (7,89 dk) katı-sıvı oranı 5,01 g/ml, etanol konsantrasyonu (%73,49) ve pH (3,06) olduğunda TFM içeriği 130,40 mg KE/ml olarak belirlenmiştir (Doulabi vd., 2020).

Değişkenlerin süre, ultrasonik güç ve etanol konsantrasyonu olarak seçildiği kivi kabuğundan fenolik bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyonun (UAE) yapıldığı bir çalışmada, sürenin 14,8 dk, ultrasonik gücün 94,4 W, etanol konsantrasyonunun %68,4 olduğu koşullarda TFM içeriği maksimum 1,51 ±0,04 mg KE/g olarak bulunmuştur (Giordano vd., 2021).

Elma posası, portakal ve muz kabuğundan antioksidan bileşiklerin ekstraksiyonunun optimize edildiği bir çalışmada; farklı sıcaklık ve sürelerde ekstraksiyon yapılmış ve tüm ekstraktlarda 455–756 mg KE/100 g KM aralığında flavonoid varlığı tespit edilmiştir (Hernández-Carranza vd., 2016).

Ultrasonik destekli ekstraksiyon, mikrodalga ve kızılötesi dalgalarıyla ekstraksiyon tekniklerinin KP'nin biyoaktif özellikleri ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada, IR ışınlarla uygulanan ekstraksiyon yöntemiyle en yüksek toplam flavonoid (6 mg KE /g KM) içeriği ve tanen (3,6 mg /L) verimi elde edilmiştir (Cheaib, 2018a).

Ananasın işlenmesiyle oluşan atıklarla ilgili yapılan bir çalışmada ananasın TFM miktarı 8,15 mg KE/g KM olarak hesaplanırken, ananas posasındaki TFM miktarı ise 3,47 mg KE/g KM olarak bulunmuştur (Sengar vd., 2022).

3.4 Ekstraksiyon Koşullarının Antiradikal Aktivite (DPPH) Üzerine Etkisi

Tablo 3.2, KP ekstraktlarının DPPH antiradikal aktivitesinin YYM yaklaşımı ile elde edilen deneysel noktalar üzerindeki etkisini göstermektedir. Faktörlerin (sıcaklık ve süre), iyi bir determinasyon katsayısı (R^2=0,9754) ile ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir.

Kodlanmış faktörler açısından son denklem:

$$\%\ \text{Inhibisyon (Y)} = +63{,}90+18{,}14X_1+1{,}62X_2-0{,}2975X_1X_2-1{,}09X_1^2-2{,}22X_2^2 \quad (3.3)$$

Uyum eksikliği için F değeri önemsiz olup (p>0,05), bu durum modelin geçerliliğini doğrulamaktadır.

Düzeltilmiş belirleme katsayısı değeri (R^2=0,9579) de modelin anlamlı olduğunu doğrulamıştır. Varyasyon katsayısı (CV)'nin çok düşük 4,32 değeri, deneysel değerlerin çok yüksek bir kesinlik derecesini ve oldukça yüksek güvenilirliğini açıkça göstermektedir. Model p değerinin (<0,0001) olmasından dolayı, model anlamlı bulunmuştur. DPPH radikal süpürme aktivitesi için seçilen ikinci dereceden kuadratik model için ANOVA analizi Tablo 3.7'de verilmiştir. İkinci dereceden model için determinasyon katsayıları tahmini ve önem testleri de Tablo 3.8'da verilmiştir. KP'den ekstrakte edilen toplam DPPH (%) için maksimum, orta ve minimum miktarlarını belirleyen Merkezi Kompozit Tasarımın optimum deney koşulları Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.7 DPPH (%) için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları

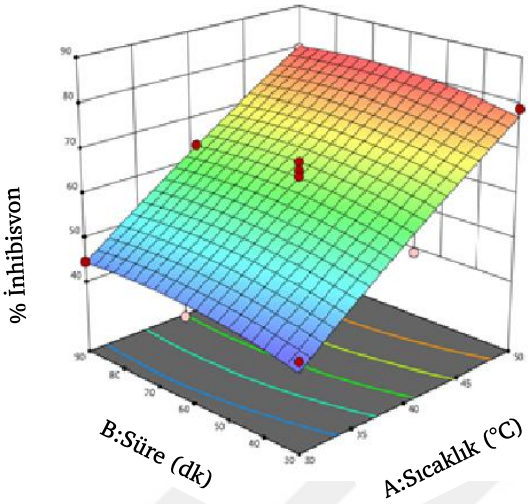
Kaynak	DPPH					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	2016,74	5	403,35	55,59	< 0,0001	önemli
Kalıntı Hatası	50,79	7	7,26			
Uyum Eksikliği	37,29	3	12,43	3,68	0,1201	önemsiz
Net Hata	13,50	4	3,37			
Toplam	2067,53	12				
R^2 = 0,9754; R^2 adj = 0,9579; R^2 pred = 0,8433 C.V.% = 4,32; adequate precision =						

Tablo 3.8 DPPH (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu

Kaynak	DPPH				
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
X_1-Sıcaklık	1975,45	1	1975,45	272,25	< 0,0001
X_2-Süre	16,87	1	16,87	2,32	0,1712
X_1X_2	0,1764	1	0,1764	0,0243	0,8805
X_1^2	3,59	1	3,59	0,4945	0,5046
X_2^2	12,12	1	12,12	1,67	0,2372

Antiradikal aktivite, 90 dakika ve 50 °C'deki deneme noktasında %79,85 ile en yüksek değere ulaştığı görülmüş olup bu durum, sıcaklık ve süredeki artışın antiradikal aktivite üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunun göstergesidir (Tablo 3.2). Ekstraksiyon süresi arttıkça, DPPH radikal süpürme aktivitesi, en yüksek aktiviteye ulaşana kadar hızlı bir şekilde artmıştır. Bazı araştırmacılar, fenolik bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı antiradikal aktivitesinin değişebileceğini ve toplam fenolik madde miktarı ile antioksidan aktivite arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ifade etmektedir (Rajha vd., 2014).

Şekil 3.3, ekstraksiyon parametrelerinin antiradikal aktivite (DPPH) üzerindeki etkileri için tepki yüzeyini göstermektedir.



Şekil 3.3 Süre ve sıcaklığa bağlı %inhibisyon 3-D grafiği

Yapılan bir çalışmada, KP'nin maksimum DPPH antiradikal aktivitesinin %44 olduğunu bildirilmiş olup bu değer bizim elde ettiğimiz bulgulara göre daha düşüktür (Cheaib vd., 2018b). Bunun yanında tatlı kayısı çekirdeği ekstraktlarının ise acı çekirdeklere (%3,7 ve %20) göre daha yüksek antiradikal aktiviteye sahip (%87,7 ve %89,9) olduğu görülmüştür (Korekar vd., 2011; Yiğit vd., 2009).

El Darra vd. (2013) fenolik asit bileşiklerine kıyasla artan flavonoid konsantrasyonu (kateşinler ve epikateşin) ile kırmızı üzüm posasının antiradikal aktivitesinin arttığını bildirmiştir. *Cassia auriculata* yaprak ekstraktları için en yüksek DPPH radikal süpürme aktivitesinin (%90,5), %60 solvent konsantrasyonu, 5 dakika süre ve 50 W'ta pik güç ile ultrason destekli ekstraksiyon koşullarında belirlendiğini bildirmiştir (Sharmila vd., 2016). Ananas kabuğu ve posasının antiradikal aktiviteleri ise sırasıyla %20,56 ve %23,55 olarak tespit edilmiştir (Sengar vd., 2022). Bir çalışmada, KP'deki toplam fenolik içeriği, DPPH radikal aktivitesi ve ekstraksiyon verimine bakılmıştır. Polifenollerin ultrason destekli ekstraksiyon koşulları, yanıt yüzey metodolojisinin merkezi kompozit tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir.

Optimizasyon sonucunda yapılan analizlere göre toplam fenolik madde içeriği bakımından en yüksek değerin (19,2 mg GAE /100g) %70'lik etanol konsantrasyonunda; 35°C ve 60 dakikalık süre koşullarında elde edildiği belirlenmiştir. Bunun yanında DPPH antiradikal aktivitesi ve verim değeri de yine bu deneme noktasında sırayla %88,0 ve %9,3 olarak tespit edilmiştir (Tabaraki vd., 2016).

Achillea millefolium (civan perçemi) atığının tozundan polifenollerin ve flavonoidlerin mikrodalga destekli ekstraksiyonu, yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak optimize edilmiş ve ekstraksiyon süresinin (13–47 sn), etanol konsantrasyonunun (%53–87), sıvı/katı oranının (13–47 mL/g) ve mikrodalga gücünün (170 ve 340 W) etkisi incelenmiştir. DPPH inhibisyon (%) değerleri, farklı ekstraksiyon koşulları altında %37,61 ile %76,11 aralığında bulunmuştur (Milutinović vd., 2015).

3.5 Ekstraksiyon Koşullarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Artan sıcaklık ve sürenin, 50 °C'de 90 dakika ile maksimum %7,86' ya ulaşan ekstraksiyon verimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.2). Yüksek sıcaklık, ekstraksiyona yardımcı olan moleküllerin hareketini arttırmaktadır. Verilen deneme noktalarında ısıtma süresi ve sıcaklık değiştikçe, ekstraksiyon veriminin de değiştiği gözlemlenmiştir. Uyum eksikliği için F değeri önemsiz olup ($p>0,05$), modelin geçerliliği doğrulanmıştır. Düzeltilmiş belirleme katsayısı değeri (düzeltilmiş $R^2=0,9427$) de modelin anlamlı olduğunu doğrulamıştır. Aynı zamanda, CV'nin düşük 2,71 değeri, deneysel değerlerin yüksek kesinlik derecesini ve güvenilirliğini açıkça göstermektedir.

Modelin düşük p değeri (<0,0001), kuadratik modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Ekstraksiyon verimi için seçilen ikinci dereceden kuadratik model ANOVA'ya göre belirlenmiş olup Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9 Ekstraksiyon verimi (%) için ikinci dereceden modelin ANOVA sonuçları

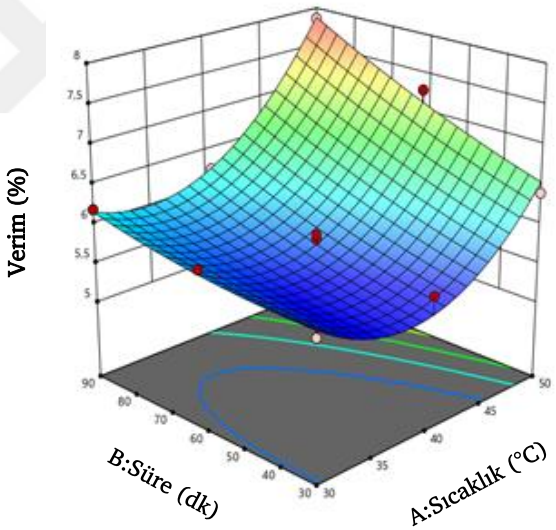
Kaynak	Ekstraksiyon Verimi					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	5,61	5	1,12	40,51	< 0,0001	önemli
Kalıntı Hatası	0,1937	7	0,0277			
Uyum Eksikliği	0,1213	3	0,0404	2,23	0,2266	önemsiz
Net Hata	0,0724	4	0,0181			
Toplam	5,80	12				
R^2=0,9666; R^2 adj=0,9427; R^2 pred=0,8098 C.V.%=2,71; adequate precision=21,7713						

Bunun yanında ikinci dereceden model için determinasyon katsayıları tahmini ve önem testleri Tablo 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.4 ekstraksiyon parametrelerinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri için yanıt yüzeyini göstermektedir. KP'nin ekstraksiyon verimi için maksimum, orta ve minimum Merkezi Kompozit Tasarımın optimum deney koşulları Tablo 3.11'de verilmiştir. Kodlanmış faktörler açısından son denklem:

$$\text{Ekstraksiyon verimi (Y)} = +5,74 + 0,6050X_1 + 0,4150X_2 + 0,2550X_1X_2 + 0,7705X_1^2 + 0,0905 \quad (3.4)$$

Tablo 3.10 Ekstraksiyon verimi (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu

Kaynak	Ekstraksiyon Verimi				
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
X_1-Sıcaklık	2,20	1	2,20	79,36	< 0,0001
X_2-Süre	1,03	1	1,03	37,34	0,0005
X_1X_2	0,2601	1	0,2601	9,40	0,0182
X_1^2	1,64	1	1,64	59,25	0,0001
X_2^2	0,0226	1	0,0226	0,8177	0,3959



Şekil 3.4 Süre ve sıcaklığa bağlı % verimin 3-D grafiği

Tablo 3.11 KP'nin ekstraksiyonuyla toplam fenolik madde miktarı, TFM, % verim ve % DPPH inhibisyonu için maksimum, orta ve minimum merkezi kompozit tasarımın optimum deney koşulları

	X_1 (°C)	X_2 (dk)	Yanıt (Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/g KM)
Maksimum	50	90	1,210
Orta	50	30	0,907
Minimum	46,04	33,23	0,797
	X_1 (°C)	X_2 (dk)	Yanıt (TFM mg KE/g KM)
Maksimum	50	90	1,032
Orta	50	60	0,929
Minimum	43,20	32,32	0,702
	X_1 (°C)	X_2 (dk)	Yanıt (%verim)
Maksimum	50	90	7,88
Orta	50	30	6,54
Minimum	45,82	30	5,88
	X_1 (°C)	X_2 (dk)	Yanıt (DPPH %)
Maksimum	50	90	80,23
Orta	50	30	77,30
Minimum	40,41	30	60,84

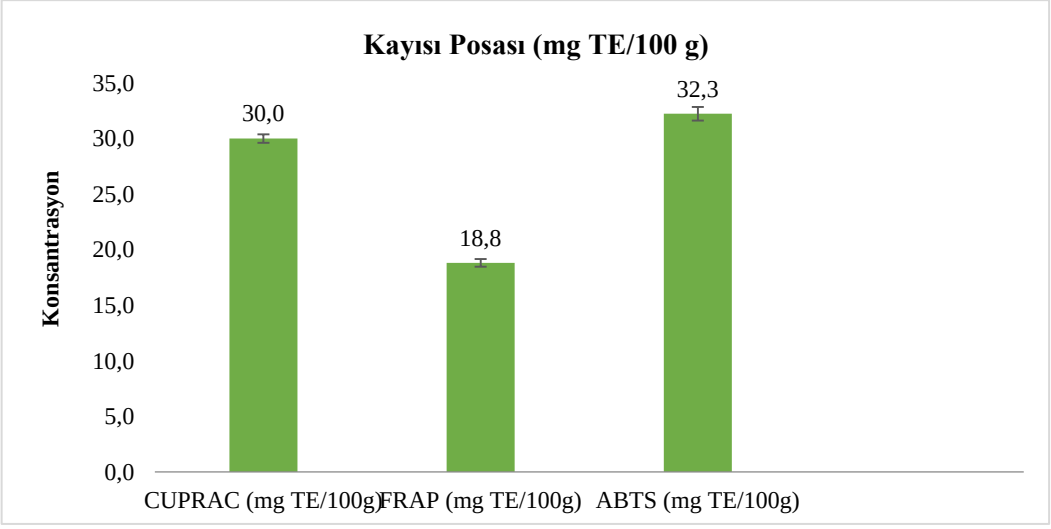
Literatürde KP ile ilgili ekstraksiyon veriminin belirlendiği herhangi bir çalışma mevcut olmayıp başka literatür çalışmalarına bakılmıştır. Buna göre; limon kabuklarında en yüksek ekstraksiyon veriminin araştırıldığı bir çalışmada, ekstraksiyon parametrelerinin 1:15 matris/çözücü oranı, 150 °C sıcaklık ve 30 dk süre şeklinde uygulanan ekstraksiyon koşullarında ekstraksiyon verimi %3,56 olarak elde edilmiştir (Lopresto vd., 2014).

Soxhlet ekstraksiyonu ve ultrasonik destekli ekstraksiyon kullanılarak üzüm biyokütle atığından elde edilen en yüksek ekstraksiyon verim değerleri sırasıyla %17,99 ve %12,90 olarak tespit edilmiştir (de Menezes vd., 2018).

Farklı ekstraksiyon tekniklerinin aspir tohumundan aspir tohumu ekstraksiyon verimine bakıldığı bir çalışmada; aspir tohumuna uygulanan geri akış ekstraksiyonunun veriminin %8,9 olduğu belirlenmiş, ultrason destekli ekstraksiyonda ise ekstraksiyon veriminin %5,23'e düştüğü bildirilmiştir (Seo ve Choi, 2009). Siyah havuçtan klasik Soxhlet ekstraksiyonunda %8,02'lik ekstrakt verimi elde edilirken; sulu ultrasonik destekli ekstraksiyonda ise ekstrakt verimi %8,67 olarak belirlenmiştir. Öte yandan, çözücü olarak asitlendirilmiş etanollü su kullanılması durumunda, ultrason destekli ekstraksiyon verimliliğinin %9,25'e yükseldiği yapılan bir çalışmayla kanıtlanmıştır (Ekici, 2011).

3.5.1 En Yüksek Ekstraksiyon Verimi Noktasında Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada maksimum ekstraksiyon veriminin elde edildiği deneme noktasında KP'nin CUPRAC, ABTS ve FRAP değerleri gibi çeşitli antioksidan aktivite parametreleri analiz edilmiştir. Bu sonuçların Şekil 3.5'de görüldüğü gibi CUPRAC, FRAP ve ABTS sırasıyla 30,00, 18,80 ve 32,30 mg TE/100 g olarak belirlenmiştir ve literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.5 KP'nin en yüksek ekstraksiyon verim noktasındaki FRAP, ABTS ve CUPRAC değerleri (mg TE /100 g)

KP, kabuğu ve çekirdeğinin antioksidan kapasitelerinin FRAP yöntemine gore değerlendirildiği bir çalışmada; FRAP değerleri (Fe^{2+} eşdeğeri olarak) sırasıyla 3,4 μmol/g, 7,9 μmol/g ve 7,2 μmol/g olarak tespit edilmiştir (Guo ve Yang, 2003). Thaipong vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada da dört guava meyvesi genotipinin metanolik ekstraktlarının antioksidan aktivitesi ABTS ve FRAP deneyleri ile belirlenmiş ve bu değerler sırasıyla 22,3 ve 37,9 mg TE/100 g ve 15,5–33,3 mg TE/100 g olarak hesaplanmıştır.

Bunun yanında, başka bir araştırmada, kayısı meyvelerinin FRAP değerlerinin ortalama 4,02 μmol/g olduğu belirlenmiştir (Pellegrini vd., 2003). Halvorsen vd. (2002) taze ve kuru kayısı örneklerinin FRAP değerlerinin sırasıyla 5,2 μmol/g ve 32,5 μmol/g olduğunu bildirmiştir. Altı farklı çeşit KP'nin CUPRAC, FRAP ve ABTS değerlerinin değerlendirildiği bir çalışmada bu değerler sırasıyla 31,4–81,1 mg TE 100/g, 18,3–46,7 mg TE/100 g ve 16,4–84,4 mg TE/100 g olarak tespit edilmiştir (Fan vd., 2018).

Literatürde kayısı, kayısı çekirdeği veya posasının antioksidan kapasitesinin tespit edildiği çalışmalar yukarıda sıralanmış olup bunlardan başka çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden bu bölümde literatürden alınan farklı hammaddelerde yapılmış olan çalışmalara da yer verilmiştir.

Limon posasında bulıunan fenolik bileşiklerin geri kazanımı ve antioksidan kapasitesi için sulu ekstraksiyon koşullarının yanıt yüzey metodolojisi kullanarak optimize edildiği bir çalışmada, toplam fenolik bileşikler, toplam flavonoidler, proantosiyanidinler ve antioksidan kapasitenin ekstraksiyon üzerindeki sıcaklık, süre ve numune-su oranının etkilerini analiz etmek için Box-Behnken tasarımına dayalı bir deney yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlarda, numune-çözücü oranı, tüm bağımlı değişkenler üzerinde negatif bir etkiye sahipken, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin sadece ABTS antioksidan kapasitesi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, optimum ekstraksiyon koşulları 95°C, 15 dakika ve numune:çözücü oranı (1:100 g/mL) olarak belirlenmiştir.

Antioksidan aktivite değerlerinin DPPH için; 0,1697-1,3806 mg TE/g; ABTS için; 0,3014-2,0067 mg TE/g; FRAP için 2,1243-9,2256 mg TE/g; CUPRAC için ise 10,1438-34,8561 mg TE/g arasında değiştiği belirlenmiştir (Papoutsis vd., 2016).

Farklı üzüm posası çeşitlerinden elde edilen posaların antioksidan kapasitelerinin belirlendiği bir çalışmada, dondurularak kurutulmuş kırmızı üzüm posası için farklı ekstraksiyon parametreleriyle (%70 etanol konsantrasyonu, 10 g prina tozu/200 mL çözücü; 2 saat 70 °C'de geri akışla) ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Üzüm posasının FRAP değerinin ortalama 1,65±0,02 mmol $FeSO_4$/g toz olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak bu çalışmada üzüm posasının daha yüksek indirgeme gücünün, daha yüksek fenolik içerik ve bireysel fenolik bileşiklerin daha güçlü elektron verme yetenekleri ile ilişkili olabileceği gösterilmiştir (Zhu vd., 2019a).

CUPRAC yöntemi en yaygın kullanılan antioksidan kapasite ölçüm yöntemlerinden biri olmasına ve hem hidrofilik hem de hidrofobik antioksidan bileşikler için uygulanabilmesine rağmen, KP'de bu antioksidan kapasite yönteminin uygulandığı sınırlı sayıda çalışma vardır. Örneğin, Yammine vd., (2020), kritik altı su ekstraksiyonu kullanarak kırmızı ve beyaz üzüm posası ekstraktlarının polifenollerin ve antioksidan potansiyelleri incelenmiş ve parametreler (sıvı-katı oranı, 5 mL/1 g posa); ekstraksiyon sıcaklığı: 100 °C, 150 °C, 200 °C; basınç: ($50x10^5$ Pa) olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel ekstraksiyon için %50 sulu etanol (v/v) kullanılmıştır. En yüksek CUPRAC değeri, 200 °C'de ekstrakte edilen Dunkelfelder çeşidi diye belirtilen üzüm posasında (493,78±1,34 mg TE/g kuru üzüm) olarak belirlenirken, konvansiyonel ekstraksiyonla (194,34±1,23 mg TE/g kuru üzüm) olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada, üzüm posasının antioksidan kapasitelerinin artan ultrason gücü ve işlem süresi ile doğrusal olarak arttığı bulunmuş ve benzer bulguların FRAP ve CUPRAC deneyleri için de gözlemlendiği ifade edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarında (katı-çözücü oranı 1:5 g/mL; 40 kHZ; 150 W/L ultrason gücü; 25 dk), CUPRAC ve FRAP testleri için sonuçlar sırasıyla 0,4366 mg TE/g ile 0,3231 mg GAE/g olarak hesaplanmıştır.

Muz kabukları üzerinde yapılan başka bir çalışmada, ekstraksiyon sıcaklığı, süresi, numune-çözücü oranı ve aseton konsantrasyonu dahil olmak üzere dört bağımsız değişkenin, muz kabuğu ekstraktının DPPH (47,09 mg TE/g) aktivitesini önemli ölçüde etkilediği kanıtlanmıştır. Ayrıca ABTS (48,38 mg TE/g) analizinde de yalnızca numune:çözücü oranı ve çözücü konsantrasyonunun antioksidan kapasite üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, CUPRAC (91,14 mg TE/g) ve FRAP (42,26 mg TE/g) analizi sonuçlarının ekstraksiyon süresi ve çözücü oranından önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir (Vu vd., 2017).

3.5.2 HPLC-DAD ile Fenolik Bileşiklerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, en yüksek ekstraksiyon veriminin (50 °C, 90 dk, %50 etanol konsantrasyonu) elde edildiği deneysel noktada KP ekstraktının fenolik madde bileşimi HPLC ile incelenmiştir. Tespit edilen fenolik bileşiklerin konsantrasyonları mg/100 g olarak Tablo 3.12'de verilmiştir. Araştırılan toplam 17 fenolik bileşik arasından 8 tanesi örnekte tespit edilmiştir.

Tablodan da görülebileceği gibi KP'de tespit edilen majör fenolik bileşik p-kumarik asit (9,72 mg/kg) olup bunu sırasıyla ferulik asit, rutin, klorojenik asit ve kafeik asit izlemiştir.

Tablo 3.12 Optimum ekstraksiyon noktasında elde edilen KP ekstraktının fenolik bileşimi

Fenolik Bileşikler	Konsantrasyon (mg/kg)
4-hidroksibenzoik asit	-
Siringik asit	-
Ellajik asit	-
d-kumarik asit	-
Gallik asit	-
Protokateşuik asit	0,59±0,01
Kateşin	4,11±0,02
Krisin	-
Kafeik asit	5,47±0,01
p-Kumarik	9,72±0,05
Ferulik asit	8,33±0,06
Mirisetin	-
Kuersetin	4,24±0,01
Kamferol	-
Klorojenik asit	5,61±0,01
Rutin	6,45±0,04
Sinapik asit	-

KP'de fenolik bileşiklerin karakterizasyonu üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Kayısıda bulunan temel fenolik asidin p-kumarik asit (23,6 mg/kg) olduğu, ferulik, kafeik ve gallik asit miktarının ise sırasıyla 13,9 mg/kg, 6,7 mg/kg ve 4,54 mg/kg olduğu belirlenmiştir (Bushra vd., 2012).

Başka bir çalışmada, klorojenik asit ve rutin KP'deki ana fenolik bileşikler olarak tespit edilmiştir. Öte yandan, KP'de; rutin, kateşin ve epikateşin, kayısı çekirdeğinde ise kafeik ve gallik asit ana fenolik bileşikler olarak belirlenmiştir (Dulf vd., 2017).

Literatürde KP haricindeki başka meyve sebze posalarından ekstrakte edilen fenolik bileşenlerin karakterizasyonuyla ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur.

Örneğin; üzüm posası ekstraktındaki major fenolik asitler sırasıyla klorojenik asit ve gallik asit olarak belirlenmiştir. Ayrıca protokateşik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, trans-sinnamik asit, vanilin, apigenin ve trans-resveratrol hiçbir ekstraktta tespit edilememiştir (Sagdic vd., 2011). Başka bir çalışmada elma posasının başlıca polifenollerinin klorojenik asit, kafeik asit, sirigin, prosiyanidin B2, (-) epikateşin, sinnamik asit, kumarik asit, florizin ve kuersetin olduğu belirlenmiştir (Bai vd., 2010).

Siyah havuç posasında yapılan analiz sonuçlarına göre, antosiyaninlerden siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozit-ferulik asidin ve siyanidin-3- ksilozil-galaktozidin baskın olduğu görülmüştür (Ağçam ve Akyıldız, 2015). Yine başka bir çalışmada, Butkhup vd. (2010), şiraz üzümünün kabuklarındaki kuersetin, kaemferol ve mirisetinin baskın fenolik bileşenler olduğu belirlenmiş ve değerlerinin sırasıyla 0,50, 1,27 ve 2,02 mg/100 g KM olduğu tespit edilmiştir.

3.6 KP'den SNK Ekstraksiyonu

KP'den SNK ekstraksiyon işlemi için, ekstraksiyon süresi 30 ve 60 dakika arasında, asit konsantrasyonu ise 9 M ile 10 M arasında ayarlanarak model oluşturulmuştur. Sıcaklık ise 45°C olarak seçilmiştir. SNK ekstraksiyon verimi için öngörülen Y yanıtı, ikinci dereceden polinom denklemi ile ifade edilmiştir. Kodlanmış değerler aşağıda verilmiştir:

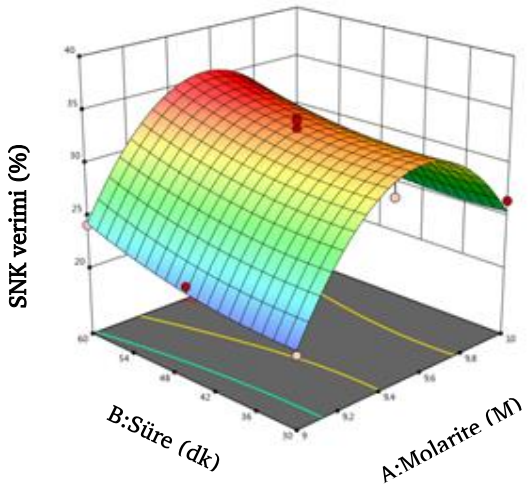
$$\text{SNK verimi (Y)} = +33{,}1 + 2{,}13X_1 + 1{,}54X_2 - 0{,}3400\,X_1X_2 - 9{,}59X_1^2 + 0{,}9838\,X_2^2 \quad (3.5)$$

KP'de yapılan SNK saflaştırma işlemi için oluşturulan YYM deneme noktalarından elde edilen SNK verimi (%) değerleri Tablo 3.13'de verilmiştir. Örneklerin SNK verimleri %20,09 ile %34,56 arasında değişirken en yüksek sonuç 9,5M ve 60 dk'da belirlenmiştir.

Tablo 3.13 KP'nin YYY deneme noktalarından elde edilen SNK verimi (%)

Deneme noktası	Asit konsantrasyonu (M)	Süre (dk)	SNK verimi (%)
7	9,5	30	32,09±0,04
11	9,5	45	33,4±0,02
10	9,5	45	34,32±0,04
9	9,5	45	32,55±0,06
2	10	30	26,5±0,01
5	9	45	22,1±0,07
3	9	60	24,15±0,10
12	9,5	45	34,1±0,22
8	9,5	60	34,56±0,30
6	10	45	23,4±0,04
1	9	30	20,09±0,08
4	10	60	29,2±0,09

Şekil 3.6, süre ve sıcaklığa bağlı % SNK verimini göstermektedir. Ekstraktların SNK verim (%) değerlerinin sürenin artmasıyla arttığı, asit konsantrasyonundaki artışla önce arttığı ancak daha sonra verimde azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6 Süre ve sıcaklığa bağlı %SNK veriminin 3-D grafiği

Tablo 3.14'de belirtildiği gibi, SNK'ların ekstraksiyon verimi ve ekstraksiyon faktörleri (asit konsantrasyonu ve süre), iyi bir determinasyon katsayısı (R^2=0,9590) ile ikinci derecedendir. Uyum eksikliği için F değeri önemsizdir (p>0,05), bu da modelin geçerliliğini doğrulamaktadır. Düzeltilmiş belirleme katsayısının değeri (düzeltilmiş R^2= 0,9248) de modelin oldukça anlamlı olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, 5,08 varyasyon katsayısının (CV) çok düşük bir değeri, deneysel değerlerin çok yüksek bir kesinlik derecesini ve yüksek güvenilirliğini açıkça göstermektedir. Modelin p değeri (Prob>F) de düşük bulunmuştur.

SNK verimi için seçilen ikinci dereceden model için varyans analizi Tablo 3.14'te, ikinci dereceden model için determinasyon katsayıları tahmini ve anlamlılık testi Tablo 3.15'de verilmiştir.

Tablo 3.14 SNK Verimi (%) ikinci dereceden model için ANOVA sonuçları

Kaynak	SNK Verimi (%)					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	301,81	5	60,36	28,07	0,0004	önemli
Kalıntı Hatası	12,90	6	2,15			
Uyum Eksikliği	10,99	3	3,66	5,75	0,0923	önemsiz
Net Hata	1,91	3	0,6369			
Toplam	314,71	11				
R^2=0,9590; R^2 adj=0,9248; R^2 pred=0,6763; C.V.%=5,08; adequate precision=14,5952						

Tablo 3.15 SNK verimi (%) için bağımsız değişkenlerin varyans analizi tablosu

Kaynak	SNK verimi (%)				
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
X_1-Asit Konsantrasyonu	27,14	1	27,14	12,62	0,0120
X_2-Süre	14,20	1	14,20	6,60	0,0424
X_1X_2	0,4624	1	0,4624	0,2150	0,6592
X_1^2	245,31	1	245,31	114,07	< 0,0001
X_2^2	2,58	1	2,58	1,20	0,3153

Literatürde daha önce yapılan çalışmalarla çalışma sonuçlarımız arasında SNK saflaştırma konusunda benzer bulgular söz konusu olup, SNK veriminde en önemli parametrelerin asit konsantrasyonu ve analiz süresi olduğu tespit edilmiştir. Yapılmış çalışmalarda, SNK oranlarının domates kabuklarında %15,7, üzüm posasında %20,96, soğan kabuklarında %48,6 ve çarkıfelek meyvesi kabuklarında %58,1 olduğu belirlenmiştir (Jiang ve Hsieh, 2015; Coelho vd., 2018, Rhim vd., 2015; Wijaya vd., 2017).

Dos Santos vd. (2013) tarafından yapılmış olan çalışmada, ananas yapraklarından SNK ekstraksiyonu için, 5, 30 veya 60 dakika boyunca 45°C'de 20 mL H_2SO_4 (9,17 M) kullanılarak asit hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SNK'nın kristalinite indeksi, FTIR ile moleküler özellikleri, morfolojisi (şekil ve boyut) ve termal stabilitesi karakterize edilmiştir. Yapılan hidroliz koşullarından optimum ekstraksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada çarkıfelek meyvesi kabuklarından SNK üretimi için %56,21 sülfürik asit konsantrasyonunda ve 43°C sıcaklıkta SNK veriminin en yüksek değere (%77,48) ulaştığı belirtilmiştir (Wijaya vd., 2019). Nanokompozit üretiminde asit hidrolizi ile mango tohumundan SNK elde edildiği başka bir çalışmada %22,8 verimle ürünler elde edilmiştir (Henrique vd., 2013).

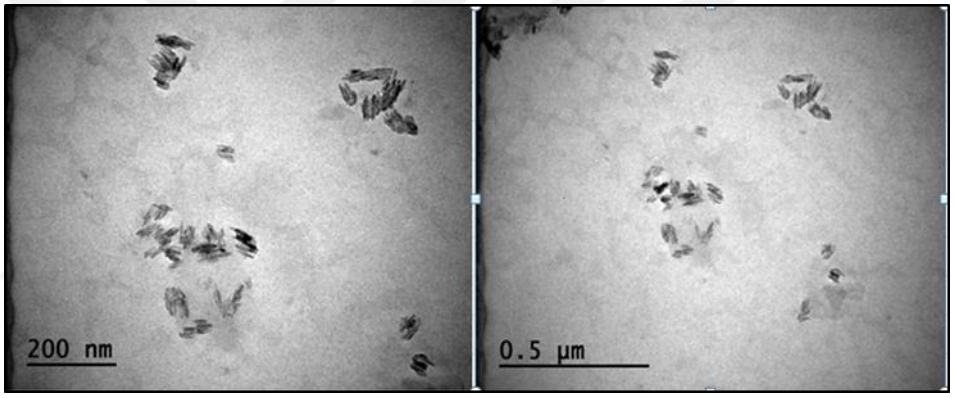
Fıstık kabuğundan SNK izolasyonunun ve karakterizasyonunun yapıldığı bir çalışmada, 3 M asit konsantrasyonuyla 180 dakika boyunca asit hidrolizi gerçekleştirilmiş olup, SNK veriminin bu çalışmada elde edilen bulgulara göre oldukça yüksek (%77,1) olduğu belirlenmiştir (Kasiri ve Fathi, 2018).

3.7 TEM Analizi

SNK'nın TEM mikrografları Şekil 3.7'de gösterilmektedir. KP'den SNK'nın TEM görüntüleri, çubuk benzeri yapıların varlığını göstermektedir. SNK'nın birbiriyle toplanmış bazı parçacıklarla hafifçe kümelendiği görülmüştür. SNK'nın morfolojisinin fiber kaynağına ve asit hidrolizinin durumuna bağlı olduğu bilinmektedir (Agustin vd., 2013). Palmiye gövdesi biyokütlesinden SNK'lar için de bildirilen benzer sonuçlar, TEM görüntülerinde fark edilen yanal olarak kümelenmiş kristallerin görünümü, nanokristaller arasında güçlü hidrojen bağı ile ilişkilidir. Bu agrega olmuş yapıların süspansiyonda bulunabileceği veya TEM öncesinde numune hazırlama amacıyla uygulanan işlemler sırasında bir araya gelebildiği bilinmektedir (Elazzouzi-Hafraoui vd., 2008).

Aynı zamanda SNK'lar, muhtemelen asit hidroliz işleminin bir sonucu olarak nanokristallerin bir araya yığılmasına neden olan yüzey iyonik yükü nedeniyle de topaklanma eğiliminde olabilirler (Liu vd., 2010).

Kurutulmuş SNK'ların, kurutulmamış SNK'lardan daha fazla aglomere olduğu da başka bir çalışmada kanıtlanmıştır (Kaushik vd., 2014). Dondurarak kurutulmuş SNKların agregasyonunun ana nedeninin buz kristallerinin büyümesi ile ilişkili olduğu ifade edilmektedir (Coelho vd., 2018). Başka bir ifadeyle de, SNK'lardaki agregasyon, suyun buharlaşmasına, çok küçük boyuttaki selüloz nanopartiküllerinin oluşumuna ve bunların Van der Waals kuvvetleri tarafından kümelenmesine yol açan büyük spesifik yüzey alanlarının meydana gelmesiyle açıklanabilmektedir. Dolayısıyla, SNK'ların toplanmasını etkileyen en temel faktörlerin boyut, yüzey yükü, sterik engeller ve amorf bölgelerin varlığı ile orta iyonik güç ve pH olduğu düşünülmektedir (Cherhal vd., 2015). Nanometrik boyut, kısa bıyık tipi nanokristallerin oluşumuna yol açan ve fibrillerin düzensiz amorf bölgesini ortadan kaldıran asit muamelesi ile elde edilmektedir.



Şekil 3.7 KP'den elde edilen SNK'nın 200 nm ve 0,5 μm boyutunda TEM görüntüleri

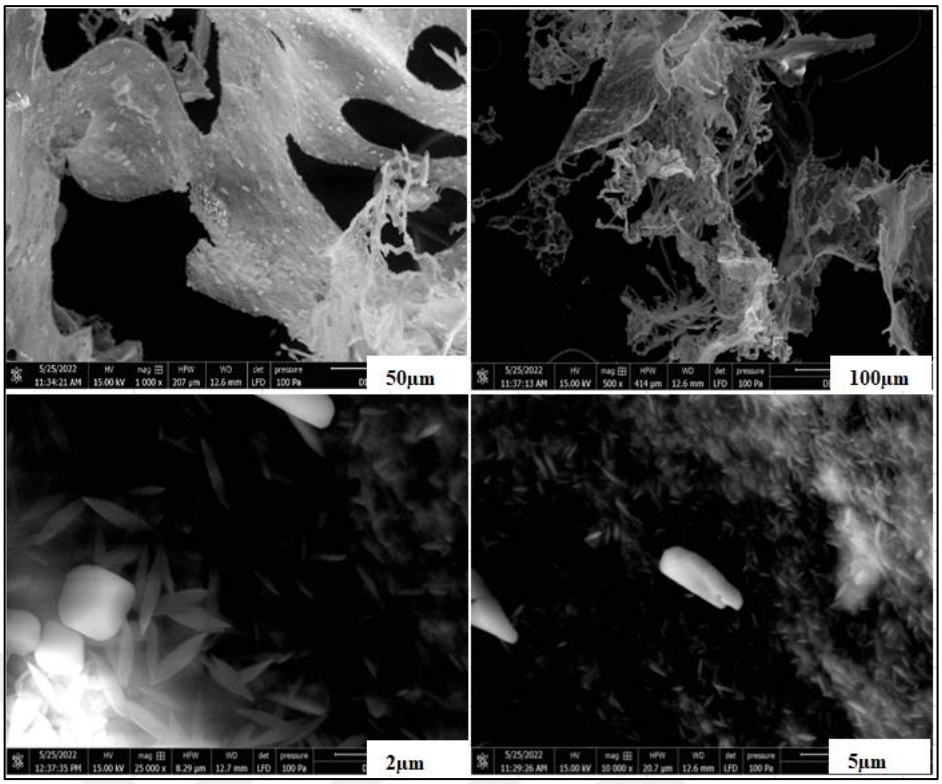
Ayrıca daha uzun hidroliz süreleri, daha küçük, aşırı hidrolize olmuş SNK'ların oluşmasına yol açabilmektedir (Camarero Espinosa vd., 2013). Dondurarak kurutma sırasında yüksek özgül alanları ve kristalitler arasındaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle bu nanopartiküller birbirine kenetlenerek daha kalın çubuklar oluşturmuşlardır (Kasiri ve Fathi, 2018).

Kümelenmiş yapılardan tek tek kristal yapıları net bir şekilde ayırt etmek zor olduğu için bu kristal yapıların genişliğine ilişkin bir tahmin net bir şekilde elde edilememiştir.

3.8 SEM Analizi

Lignoselülozik malzemelerin yüzey morfolojilerini karakterize etmek amacıyla SEM görüntü analizi, oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada da, en yüksek verimin elde edildiği noktada saflaştırılmış SNK'nın SEM analizi yapılmıştır. Asit hidrolizinden sonra selülozun yapısı bozulmuş ve selülozun amorf kısımlarının ortadan kaldırılmasıyla boyut önemli ölçüde nano ölçeğe düşürülmüştür.

Asit hidrolizini takiben oluşan SNK'ların 5-100 μm çapında, tek tek lifler şeklinde olduğu görülmektedir. KP'ye uygulanan asit hidroliz işlemi sonrasında meydana gelen değişimler Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Asit muamele sonrası ham selüloz lif yapısı bozulmuş ve pürüzsüz yüzey pürüzlü hale gelmiştir. SNK parçacıkları arasında kümelenmenin en açık nedeninin ise güçlü moleküller arası hidrojen bağları olduğu bilinmektedir. Asit hidrolizinden sonra elde edilen SNK'ların düzensiz şekil ve boyutlara sahip oldukları, yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Cheng vd., 2017). Küçük SNK parçacık boyutu, asit muamele sırasında amorf bölgelerdeki glikozidik bağların hidrolitik olarak parçalanmasıyla ilişkilendirilmektedir (Alhaji Mohammed vd., 2022).



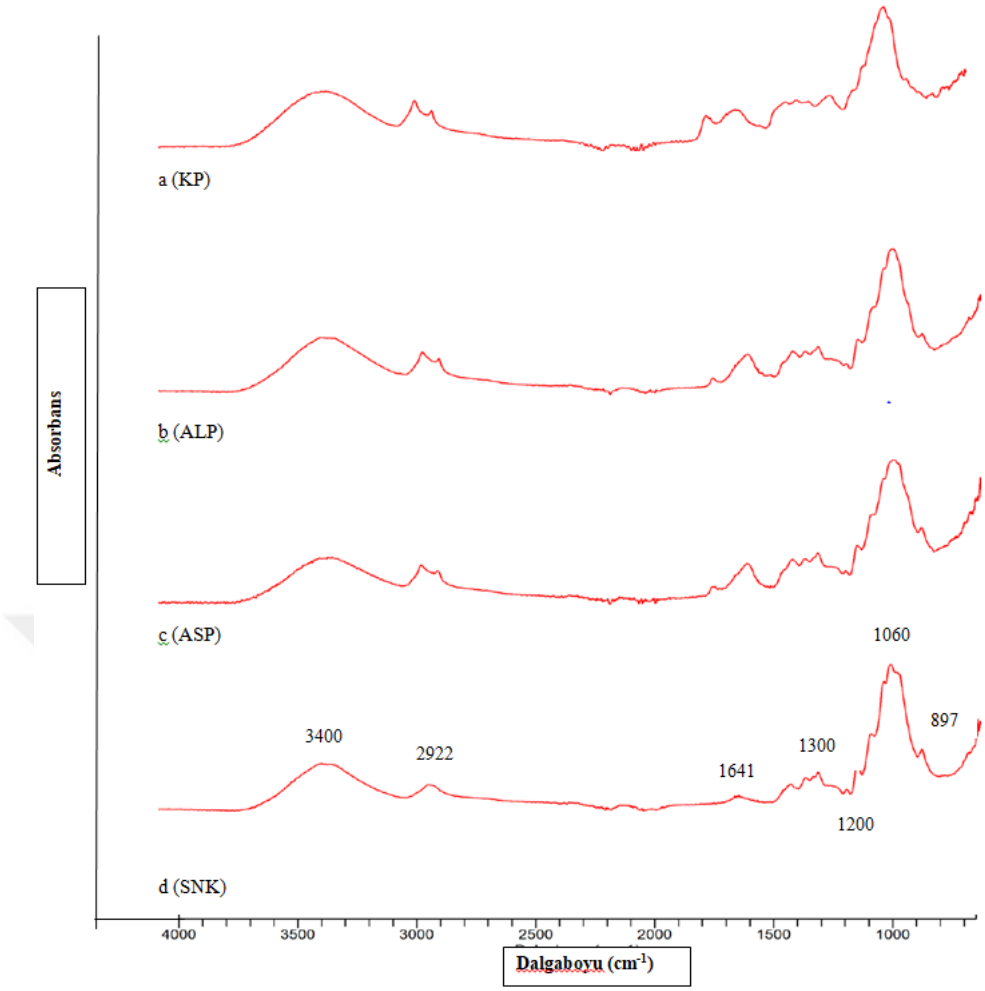
Şekil 3.8 KP'den elde edilen SNK'nın SEM görüntüleri

3.9 FTIR Analizi

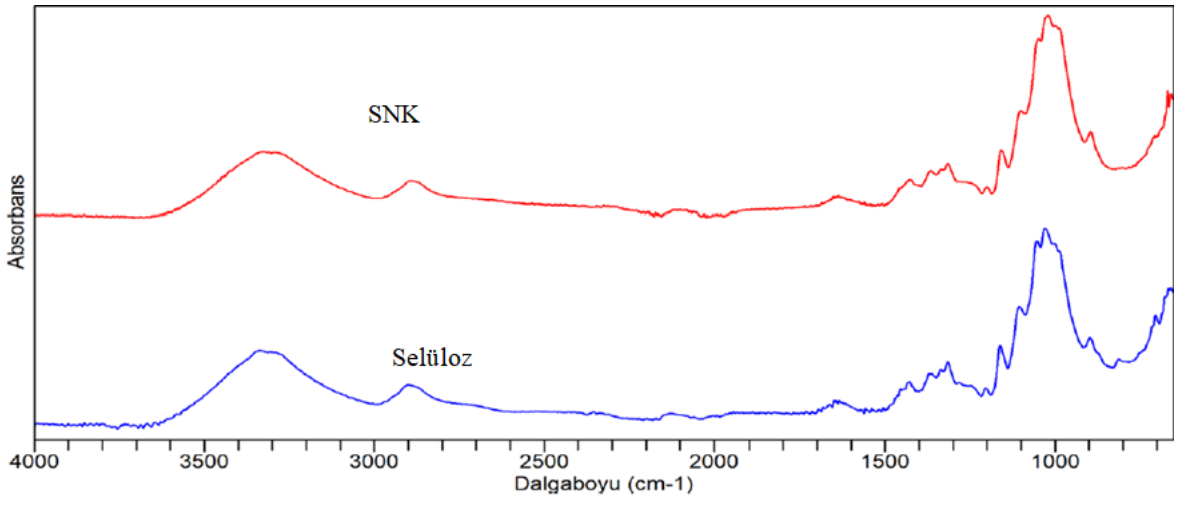
KP, ALP, ASP ve SNK'nın FTIR spektrumları, Şekil 3.9'da gösterilmiştir. 3300–3400 cm^{-1} civarında tüm spektrumlarda gözlenen pik, C-H ve O-H gruplarıyla uyumludur. SNK'daki O-H gerilme titreşiminin zirvesi, diğer numunelere kıyasla daha güçlü kırınım zirvesine sahiptir. Hidrojen bağlarının sayısındaki artışın temel nedeni, amorf bölgenin bazı kısımlarının kaybolması ve selüloz yapısındaki bazı β-glikozidik bağların parçalanmasıdır. 897 cm^{-1} civarındaki tepe noktası, selüloz monomerleri arasındaki β-glikozidik bağ ile ifade edilmektedir. Tüm numunelerde su absorpsiyonuna karşılık gelen 1640 cm^{-1} civarında pik gözlenmiştir. 1700 cm^{-1} civarında bir tepe, ligninin ferulik ve p-kumarik bileşenlerinde hemiselüloz veya karboksilik asit gruplarında asetil ve ester gruplarının varlığını göstermektedir (Alemdar ve Sain, 2008).

Yani başka bir şekilde de lignoselülozik liflerde bulunan hemiselülozların ana bileşenleri, D-ksiloz ve 4-o-metil-D-glukuronik asit ve oksidasyondan sonra üronik asitler oluşturan arabinoz, glikoz, mannoz ve galaktoz gibi çeşitli oranlarda aldoz olduğu söylenebilmektedir (Mechaly vd., 1997). Bu nedenle, hemiselülozlarla ilişkili ana pik ~ 1700 cm^{-1}'de meydana gelir ve hemiselülozik bileşenden gelen üronik asitlerin karbonil gruplarına (C=O) atfedilir (Vickers, 2017).

Asit hidrolizinden hemen sonra, FTIR spektrumlarındaki SNK'ların hemiselüloz tepelerinin, hemiselülozların pentoz şekerlerine parçalanmasıyla tamamen ortadan kalktığı belirtilmektedir (Chen vd., 2011). Bu zirvelerden de anlaşılacağı üzere; Şekil 3.9, KP'den selüloz elde etmek için hemiselüloz ve lignin yapılarının HCl, NaOH ve $NaClO_2$ ile muamele edilerek uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar, daha önceki çalışmalarda bitki atıklarından elde edilen SNK'ların FTIR spektrumları ile uyumluluk göstermektedir (Johar vd., 2012; Henrique vd., 2013; Sheltami vd., 2012; Chen vd., 2011). Ayrıca Şekil 3.10'dan anlaşılabileceği gibi, KP'den elde edilen SNK'nın FTIR spektrumunun, saf ticari selüloz membrandan elde edilen piklerle %98,01 oranında benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 3.9 a (KP), b (ALP), c (ASP) ve d (SNK)'nın FTIR spektrum sonuçları



Şekil 3.10 SNK ve selülozun FTIR spektrumları

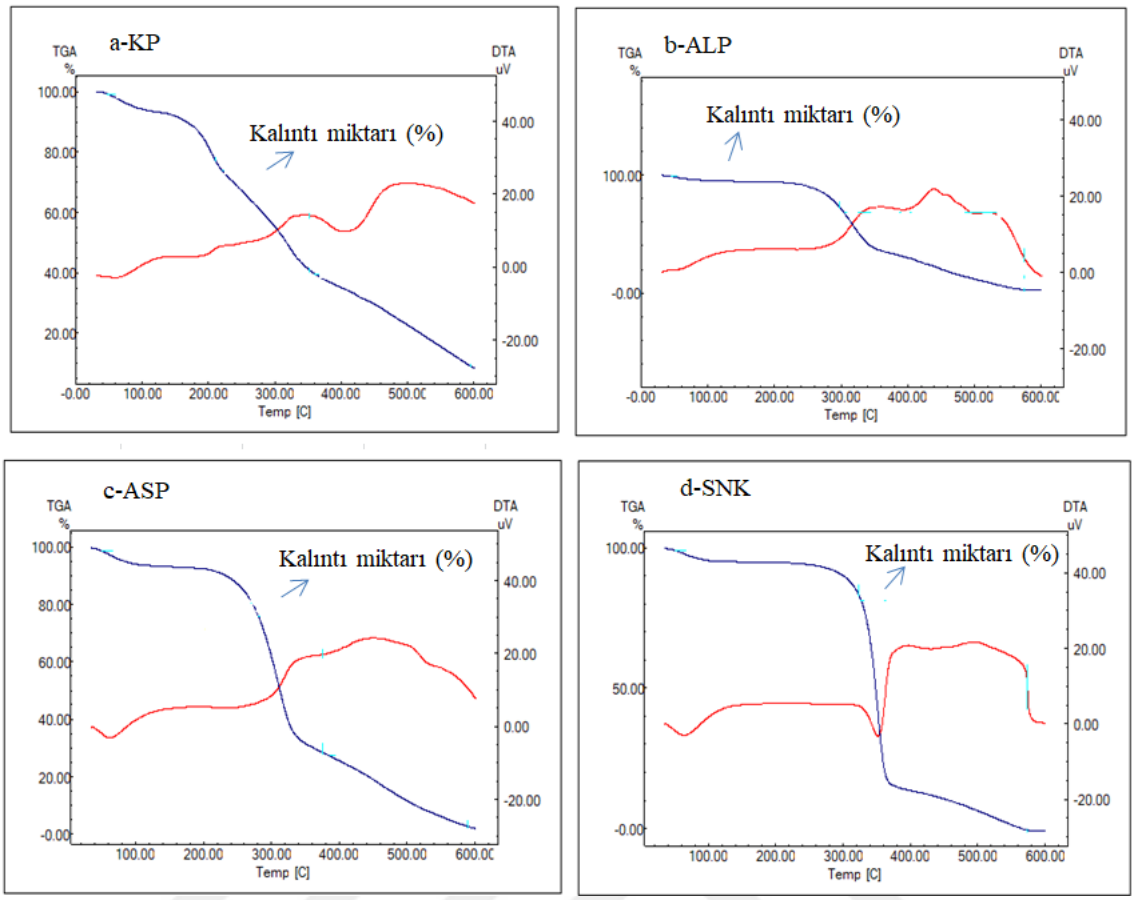
3.10 TGA

Optimize edilmiş ekstraksiyon koşullarında elde edilen SNK'nın termal kararlılığı TGA ile ölçülmüştür. Karşılaştırma için KP, ALP ve ASP'nin TGA grafikleri de elde edilmiştir. Bu analizde, numunelerin 600°C'ye kadar sürekli ısıtılmaları ile ağırlıklarında meydana gelen kayıp ölçülmektedir. SNK'nın daha yüksek termal bozunma başlangıç sıcaklığına sahip olmasının ana nedeni, hemiselüloz, lignin ve pektinin alkali ve ağartma işlemleriyle uzaklaştırılmış olmasıdır (Vickers, 2007; Chen vd., 2011; Neto vd., 2013). Sülfürik asit muamelesinin SNK'nın termal stabilitesinde azalmaya neden olabileceği bildirilmiştir. Bunun nedeni, selülozun yüzeyinde katalitik termal bozunma reaksiyonlarına yol açan sülfat gruplarının oluşması olabilir (Roman vd., 2004). Selüloz liflerinden nemin uzaklaşmasına bağlı olarak başlangıçtaki ağırlık kaybının 323°C'nin altında %15 olduğu belirlenmiştir. İlk değişiklik, suyun ve diğer uçucu bileşiklerin buharlaşmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, başlangıçtaki ağırlık kaybı, numunelerin nem içeriğindeki azalma ile ilişkili olabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda daha belirgin ağırlık kaybı gözlenmiştir. Numunenin ısıtılmasıyla (500 °C'den 600 °C'ye) büyük ağırlık kaybı (%80) meydana gelmiştir. 400 °C'nin üzerinde ısıtıldıktan sonra hala var olan malzemenin ağırlık oranı Hornsby vd. (1997) tarafından rapor edildiği gibi, liflerdeki karbon içeriğini temsil etmektedir. SNK'nın asit sülfatlanmış gruplarının NaOH ile nötralize edilmesinin SNK'ların termal kararlılığını arttırdığı kanıtlanmıştır (Martínez-Sanz vd., 2011). Hidrolize olmamış selüloz için (Şekil 3.11 a) 300°C civarında hızlı bir ağırlık kaybı olmuştur. Selülozun hidrolizinden sonraki ana pik 323°C civarında gözlenmiştir. İlk bozunma sıcaklıklarının KP, ALP, ASP ve SNK için sırasıyla 210°C, 297°C, 271°C, 323°C civarında olduğu bulunmuştur. SNK'nın ilk bozunma sıcaklığının (323°C), işlenmemiş KP'na (210°C) kıyasla arttığı görülmektedir (Şekil 3.11 a-d). Ağartılmış malzemelerin ısıl stabilitesinde işlem görmemiş ve alkali işlem görmüş selüloza göre bir artış olduğu bilinmektedir.

Selüloza kıyasla hemiselüloz, lignin ve pektinin, daha düşük bir bozunma sıcaklığına sahip olduğu ve bu yapıların posadan sırasıyla uzaklaştırılmasının, SNK'nın termal yapısını ve stabilitesini olumlu yönde etkilediği gösterilmiştir (Morán vd., 2008).

Yapılan literatür çalışmalarında yaklaşık 220-315 °C ile hemiselülozun, 280-900 °C'de ligninin ve 315-400 °C'de selülozun bozunduğu ve bu sonuçların bu çalışmada elde edilen bulgularla uyumlu olduğu görülmektedir (Yaman, 2004; Demirbas, 2004; Egüés vd., 2013; Yang ve Shen, 2007).

Literatürden TGA çalışmalarıyla ilgili olarak; Jak meyvesinden selüloz eldesinde de 150 °C'ye kadar suda buharlaşmanın olduğu, 200-380 °C arasındaki ağırlık kaybının selülozun depolimerizasyonu ile ilgili olduğu ve karbon kalıntılarının ise artan depolimerizasyon ile 380 °C'nin üstünde kütle kaybı meydana getirerek termal bozunma gösterdiği rapor edilmiştir. Bunun yanında 300-350 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybının %85'e ulaştığı belirtilmektedir (Trilokesh ve Uppuluri, 2019). Bambu liflerinden elde edilen mikrokristalin selülozla ilgili yapılan bir diğer çalışmada da termal bozunmanın ilk olarak suyun buharlaşması sonucu %10'luk kütle kaybına yol açtığı ve bu kaybın yaklaşık 35-305 ºC aralığında gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Bu çalışmada, kristalize olmuş selülozun yapısından dolayı termal bozunmanın 315 ºC'de başladığı ve 450 ºC'de sona erdiği vurgulanmıştır (Rasheed vd., 2020). Genel olarak, SNK'ların yüksek termal stabilitesi, yüksek selüloz saflığına ve amorf bölgelerin yokluğuyla ilişkilidir. Ayrıca termogram ve literatür çalışmalarından düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının hemiselülozdan, yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise selüloz ve lignine ait termal bozunmadan kaynaklandığını ifade etmek mümkündür.



Şekil 3.11 KP, ALP, ASP ve SNK'nın TGA-DTA sonuçları

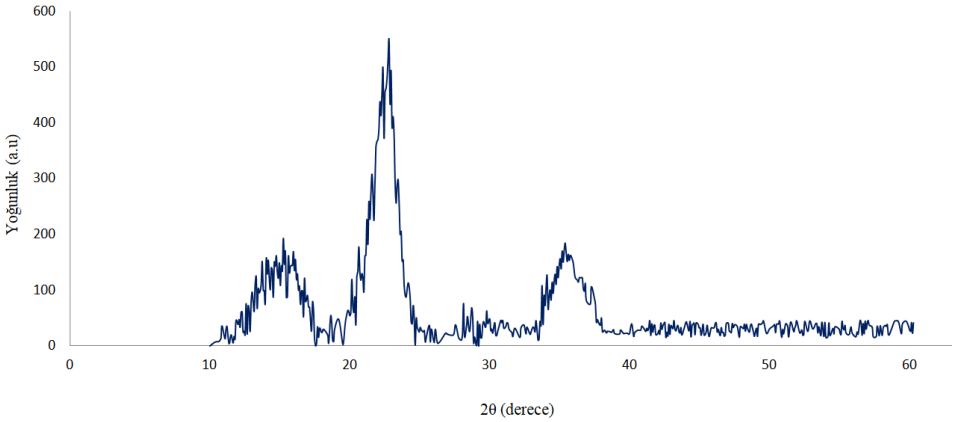
Termal kararlılıkla ilgili diğer çalışmalarda; daha düşük sıcaklık aşamasının, daha erişilebilir ve dolayısıyla daha yüksek oranda sülfatlanmış amorf bölgelerin bozunmasına karşılık geldiği ifade edilmektedir. SNK'lar ve ham selüloz arasındaki bu büyük termal davranışsal farklılıkların farklı ayrıştırma/gaz haline getirme işlemlerini içeriğiyle de alakalı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, SNK'ların yüksek yüzey alanı, ısıya maruz kalan yüzey alanının artması nedeniyle termostabilitelerinin azalmasında da önemli bir rol oynayabilmektedir. SNK'nın, fononlar için verimli yollar olarak işlev gördüğü ve daha yüksek termal iletkenliklerine yol açtığı da bildirilmiştir (Shimazaki vd., 2007).

SNK'nın daha iyi termal iletkenliği, selülozdaki amorf rastgele zincirlere göre SNK'daki kristalize selüloz zincir demetindeki daha küçük fonon saçılmasına da bağlanabilmektedir.

Bu durum SNK'ların önerilen katı hal ayrışması ile de tutarlıdır. Genel olarak, sülfürik asit hidrolizi sadece amorf bölgeyi uzaklaştırmakla kalmaz, aynı zamanda kristalin bölgeyi de kısmen parçalayabilir (Shimazaki vd., 2007).

3.11 XRD Analizi

SNK'nın mekanik ve termal niteliklerinin ana faktörü, mükemmel kristalinitesidir. Tamamen amorf yapılar olan lignin ve hemiselülozdan farklı olarak, selüloz hem kristalin hem de amorf bölümden oluşmaktadır. Zhang ve Lynd'e (2004) göre selüloz, yakın moleküller arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri nedeniyle kristalin bir yapıya sahiptir. Ağartma işlemi sırasında ham numuneden hemiselüloz ve bir miktar lignin uzaklaştırıldığı için, kristalinite indeks değerinde artış meydana gelir. Sülfürik asitle hidrolize ettikten sonra, SNK'nın kristalinite indeks değeri daha da yükselmektedir. Bir numunedeki kristalinite indeksi (CI), selüloza bağlı kırınım ile toplam kırınım arasındaki orandır (Morgado vd., 2011). SNK'nın kristalinite derecesi Şekil 3.12'de gösterilmiştir. XRD analizine göre selüloz yapıya uyumlu SNK pikleri sırasıyla 2θ= 15,5°, 22,4° ve 35,9° olarak kaydedilmiştir. 15,5°'deki pik, 101 kristalografik düzleme, 22,4°'deki pik 002'ye ve 35,9°'deki pik 023 kristalografik düzlemle ifade edilmektedir. Bu piklerin meydana gelmesi, KP'den elde edilen SNK'ların asit ekstraksiyonundan sonra selüloz I_β'nin kristalin yapısının hala korunduğunu ortaya koymaktadır. Morelli vd. (2012), balsa ağacından elde edilen SNK'ların pik değerlerinin sırasıyla 2θ =15,8(001), 22,58(002) ve 34,8(040) olduğunu bulmuş olup bu değerlerin bizim çalışmamızla uyumlu olduğu görülmektedir. Yine hurma atığından SNK eldesi ile ilgili yapılmış başka bir çalışmada, 2θ = 16, 22,5 ve 34,5°'ye karşılık gelen piklerin KP'den elde edilen SNK pikleriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Raza vd., 2022). Patates kabuğu atıklarından elde edilen SNK'ya ait kırınım piklerinin sırasıyla 2θ =14,7°, 16,4° ve 22,6° olduğu ve bunların da selülozun kristalin yapısıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir (Chen vd., 2012).



Şekil 3.12 SNK'nın X-ışını difraktogramı

Bu çalışmada, KP'den elde edilen SNK'nın kristal indeksi (%CI) %67,2 olarak belirlenmiştir. Asit hidroliz süresinin uzamasının sadece selülozun amorf bölgelerini azaltmakla kalmayıp aynı zamanda selülozun kristalin bölgelerini de yok ederek kristaliniteyi ve verimi azalttığı bilinmektedir (de Morais vd., 2011). H_3O^+ iyonları, selülozun amorf bölgelerine etki ederek ve glikozidik bağları hidrolize ederek kristalinitenin artmasına neden olmaktadır (Liv vd., 2009). Ek olarak, SNK'ların hazırlanması sırasında monokristallerin büyümesi ve yeniden paralel olarak hizalanması söz konusu olduğunda selülozun kristalinitesi artabilir. Bu olay, XRD grafiğindeki kırınım tepe noktalarının daralmasını açıklamaktadır (Li vd., 2009). Selüloz liflerinin kristalinitelerindeki artışın sertliğini ve esnemezliğini artırarak, malzemenin dayanıklılığına etki etmesi beklenmektedir. Böylece, işlem görmüş liflerin potansiyel mekanik özelliklerinin ve kuvvet kabiliyetinin arttığı da düşünülebilir (Bhatnagar ve Sain, 2005). Çalışmamızda kristalinite indeks değerinin ananas yaprağı liflerinin (%54) kristalinite indeksi değerinden (Cherian vd., 2010) yüksek, ancak patates kabuğu SNK (%85) (Chen vd., 2012) sisal lifler (%75) (Moran vd., 2008) ve pamuklu SNK'nın kristalinite indeksi (%91) (Sun vd., 2016) değerinden düşük olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, çarkıfelek meyvesi kabuğundan ekstrakte edilen SNK'nın kristalinite indeks değerinin %77,96, mısır koçanından elde edilen SNK (%CI) değerinin %78 (Silvério vd., 2013), dut ağacından elde edilen SNK (%CI) değerinin (%73,4) (Li vd., 2009) ve balsa ağacından elde edilen SNK (%CI) değerinin (%62) (Morelli vd., 2012) olduğu belirlenmiştir.

4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya tarım ve gıda sektörünün 21. yüzyılda yüzleşmesi gereken en önemli konulardan birisi gıda güvenliği ve uygun atık yönetimidir. Gıda atıklarının, atık arıtma tesislerinde ve düzenli depolama alanlarında giderek artan bir şekilde yer kapladığı bilinmektedir. Günümüzde, gıda tedarik zincirlerinden geriye kalan birçok kalıntı, değerli kaynakların israfına ve buna bağlı olarak da bir çevre sorununa neden olmaktadır. Bu bağlamda, özellikle meyve ve sebze endüstrisi, en fazla atık/yan ürün oluşumuna yol açan endüstri dalları arasında yer almaktadır.

Meyve suyu endüstrisi, meyve-sebze işleme atıklarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Meyve posası, meyvenin suyunu elde etmek için ezilmesinden sonra kalan atık olarak tanımlanabilir. Büyük bir küresel meyve üreticisi olan Türkiye, meyve suyu endüstrisi için önemli bir yere sahiptir. Türkiye, meyve suyu üretiminde kullanılan başlıca meyveler olan kayısı, elma, kiraz ve şeftali gibi birçok meyvenin önemli üreticilerinden biridir. Kayısı (*Prunus armeniaca* L.), Rosaceae familyasının Prunoideae alt familyasının Prunus cinsine aittir. Kayısı hem Türkiye'de hem de dünyada üretimi en çok ticarileştirilen meyvelerden biridir. Kayısı, insan sağlığı ile ilgili pek çok alanda önemli rol oynayan fizyolojik açıdan önemli bileşenleri (diyet lifi, sorbitol, potasyum, bakır ve fenolik bileşikler) içeren en faydalı besinler arasında yer almaktadır. Özellikle kayısı suyu/nektarı üretiminden sonra geriye kalan yan ürünler çoğunlukla çöpe atılmakta olup lignoselüloz, flavonoidler, karotenoidler, polifenoller, tanenler ve enzimler gibi değerli bileşikler açısından zengin olan bu kaynakların farklı şekillerde katma değeri olan alanlarda değerlendirilmeleri gerekmektedir.

SNK veya selüloz nanokristalit olarak da bilinen nanokristalin selüloz, genellikle asit hidrolizi ile selüloz fibrillerden ekstrakte edilen yüksek dayanıklılığa sahip nano- ölçekli selülozdur. SNK'ların üzerine yıllarca araştırma yapılmış ve son zamanlarda çeşitli alanlarda ve uygulamalarda geniş bir alanda kullanıldığı fark edildiğinden bu durum araştırmacılar için heyecan uyandırmıştır. Örneğin, SNK'ların son yıllarda gıda ambalaj malzemesi olarak nanokompozitlerin eldesinde kullanılmasının ana avantajlarının, yüksek mekanik mukavet, yüksek en-boy oranı, yüksek yüzey-alan-hacim oranı, düşük yoğunluk ve genel kimyasal ve termal kararlılık gibi üstün malzeme özelliklerinin olduğu bilinmektedir.

Literatür incelendiğinde KP ve çekirdeğinden katma değerli bileşiklerin elde edilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, kayısı suyu atığı olan kayısı posanın gıda endüstrisinde katma değeri yüksek bileşenler olan fenolikler ve SNK'ların saflaştırılmasında kullanımı ve saflaştırma koşullarının optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın tamamlanması ile kayda değer bazı bilimsel sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. KP'de ilk olarak fizikokimyasal analizler (kuru madde, kül, protein, diyet lif, indirgen şeker ve ham selüloz) yapılmıştır ve elde edilen sonuçların literatürde verilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. KP'nin protein, kuru madde, nem, kül, HCI'de çözünmeyen kül, ham selüloz, toplam diyet lif ve indirgen şeker oranları sırasıyla; %6,54, %94,40, %5,6, %1,27 %0,44 %11,63, %31,22 ve %26,17 olarak tespit edilmiştir. Kompozisyonel yapısı aydınlatılan KP'den fenolik madde ekstraksiyon koşulları optimize edilerek deneme noktalarında toplam fenolik madde içeriği, toplam flavonoid madde içeriği, verim ve DPPH antiradikal aktivite değerleri analiz edilmiştir.

Sonuçlarda, KP örneklerindeki fenolik ve flavonoid madde içerikleri, antiradikal aktivite ve ekstraksiyon verimi değerleri en yüksek toplam fenolik madde seviyesinin elde edildiği koşullar olan 50 °C sıcaklık ve 90 dakikalık işlem sonrasında sırasıyla, 1,206 mg GAE/g KM, 1,015 mg KE/g KM, %79,85 ve %7,86 olarak belirlenmiştir.

2. En yüksek fenolik madde değerinin elde edildiği deneme noktasında KP ekstraktının Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi (TEAC), Bakır (II) İndirgen Antioksidan Kapasitesi (CUPRAC) ve Demir (III) İyonu İndirgeme Antioksidan Kapasitesi Yöntemi (FRAP) analiz edilmiş ve bunların yanı sıra HPLC-DAD ile fenolik bileşiklerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlarda, p-kumarik asit, ferulik asit ve rutin ekstraktta en fazla bulunan fenolikler olarak tespit edilmiştir. Ekstraktın CUPRAC, ABTS ve FRAP değerleri sırasıyla 30,00, 32,30 ve 18,80 mg TE/100 g olarak belirlenmiştir.
3. Tezin üçüncü ve son aşamasında ise SNK eldesi ve saflaştırma koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre; maksimum SNK verimi (%34,56), 9,5 M sülfürik asit konsantrasyonunda ve 60 dakikalık bir muamele süresinde elde edilmiştir.
4. En yüksek verimle elde edilen SNK'nın karakterizasyonu yapılmış ve FTIR analiziyle selülozik olmayan bileşenlerin kademeli olarak uzaklaştırıldığı gösterilmiştir. SNK'nın morfolojik analizi SEM ve TEM kullanılarak yapılmıştır. SNK'lar 5-100 μm çapında, tek tek lifler olarak görülmüştür. Ayrıca SNK'nın TEM görüntüleri, çubuk benzeri yapıların varlığını göstermiştir. SNK'ların bir araya toplanarak belli ölçüde kümelendiği görülmüştür.
5. SNK'ların termal kararlılığı da termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiş ve iyi bir termal kararlılığa (yaklaşık 320°C) sahip olduğu bulunmuştur.
6. KP'den elde edilen SNK'nın kristal indeksi (%CI) %67,2 olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar esas alınarak bulunabilecek öneriler aşağıda belirtilmiştir:

1. SNK’nın; ambalaj malzemesi üretiminde kullanılan nanokompozitlerin yapılarında yer alabileceği düşünülmektedir.

2. Farklı bitkisel atıklardan elde edilen SNK’lar, düşük maliyetli ve yüksek mekanik özellikler sergileyebilecek malzemeler olarak değerlendirilebilir.

3. SNK'lar, gıda, ilaç, ev temizlik maddeleri ve kişisel bakım ürünleri gibi formüle edilmiş tüm kimyasal ürünlerde emülgatör, stabilizatör ve jelleştirici maddeler olarak kullanım alanları bulabilir.

5. KP, değerli biyoaktif bileşenlerin kaynağı olarak da farklı gıdaların üretiminde yardımcı ürün olarak kullanılabilir.

6. Atık yönetimi ve değerlendirme konusunda özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar, bu atıkların değerlendirilmesi ile hem israfın önüne geçilebileceğini hem de çok fazla atığın kimya, ilaç, kozmetik gibi farklı alanlarda uygulanabilirlik için yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalar, ülkemizin kalkınmasına da katkı sunabilecektir.

KAYNAKÇA

Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., ... & Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, *39*, 76-88.

Adıbelli, Ç. P. & Serdaroğlu, M. (2017). Quality characteristics of frankfurters formulated with apricot pomace obtained from apricot juice processing. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, *5*(3), 281-288.

Adıgüzel, A. O. (2013). Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri. *Sakarya University Journal of Science*, *17*(3), 381-397.

Adil, I. H., Cetin, H. I., Yener, M. E., & Bayındırlı, A. (2007). Subcritical (carbon dioxide+ ethanol) extraction of polyphenols from apple and peach pomaces, and determination of the antioxidant activities of the extracts. *The Journal of Supercritical Fluids*, *43*(1), 55-63.

Aguleira, J. M. (2003). Solid–Liquid Extraction. *In: Extraction optimization in food engineering*. CRC Press, pp: 35-55.

Agustin, M. B., Ahmmad, B., De Leon, E. R. P., Buenaobra, J. L., Salazar, J. R., & Hirose, F. (2013). Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. *Polymer Composites, 34*(8), 1325-1332.

Ağçam, E., & Akyıldız, A. (2015). Siyah havuç posasından antosiyaninlerin ekstraksiyonuna farklı çözgen ve asit konsantrasyonlarının etkileri. *Gıda*, *40*(3), 149-156.

Ajila, C. M., Bhat, S. G., & Rao, U. P. (2007). Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. *Food Chemistry*, *102*(4), 1006-1011.

Akande, O. M., & Olorunnisola, A. O. (2018). Potential of briquetting as a waste-management option for handling market-generated vegetable waste in Port Harcourt, Nigeria. *Recycling*, *3*(2), 11.

Akgün, B., Güzelsoy, N. A., Yavuz, A., İstanbullu, Y., & Budaklıer, A. (2019). Alternative techniques for fruit and vegetable waste valorization in Turkey. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, *22*, 45-53.

Akin, E. B., Karabulut, I., & Topcu, A. (2008). Some compositional properties of main Malatya apricot (*Prunus armeniaca* L.) varieties. *Food Chemistry*, *107*(2), 939-948.

Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, *68*(2), 557-565.

Alhaji Mohammed, M., Basirun, W. J., Abd Rahman, N. M. M., & Salleh, N. (2022). The effect of particle size of almond shell powders, temperature and time on the extraction of cellulose. *Journal of Natural Fibers*, *19*(13), 5577-5587.

Ali, S., Masud, T., & Abbasi, K. S. (2011). Physico-chemical characteristics of apricot (*Prunus armeniaca* L.) grown in Northern Areas of Pakistan. *Scientia Horticulturae*, *130*(2), 386-392.

Alonso, A. M., Guille´n, D. A., Barroso, C. G., Puertas, B., & Garcı´a, A. (2002). Determination of antioxidant activity of wine byproducts and its correlation with polyphenolic content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*, 5832–5836.

Alpaslan, M., & Hayta, M. (2006). Apricot kernel: Physical and chemical properties. *Journal-American Oil Chemist's Society*, *83*(5), 469.

Altemimi, A., Watson, D. G., Choudhary, R., Dasari, M. R., & Lightfoot, D. A. (2016). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from peaches and pumpkins. *PloS one*, *11*(2), e0148758.

Amro, B., Aburjai, T., & Al-Khalil, S. (2002). Antioxidative and radical scavenging effects of olive cake extract. *Fitoterapia*, *73*, 456–461.

Anjum, M. F., Tasadduq, I., & Al-Sultan, K. (1997). Response surface methodology: A neural network approach. *European Journal of Operational Research*, *101*, 65–73.

Anonim (2018). Türkiye İstatistik Kurumu. http://www.tuik.gov.tr, 10.12.2022.

Anonim, (2013). FAO, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü. http://www.fao.org/, 23.06.2020.

Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *7*(2), 163-173.

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Karademir, S. E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*(26), 7970-7981.

Arts, C. W., van de Putte, B., & Hollman, P. C. H. (2000). Catechin contents of foods commonly consumed in the Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods and processed foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*, 1746–1751.

Arts, M. J., Dallinga, J. S., Voss, H. P., Haenen, G. R., & Bast, A. (2003). A critical appraisal of the use of the antioxidant capacity (TEAC) assay in defining optimal antioxidant structures. *Food Chemistry*, *80*(3), 409-414.

Asma, B. M. (2000). Kayısı Yetiştiriciliği, ed: Hüseyin E. Evin Ofset, Malatya, Sayfa, 2.

Asma, B.M., Kan, T. (2001). Dünya Kayısı Üretimi ve Önemli Kayısı Üreticisi Ülkeler, Kayısı Sempozyumu, Malatya, Sayfa: 35-40.

Asma, B.M., T. Kan, O. Birhanlı, T. Abacı ve A. Erdoğan. (2007). Çok amaçlı kayısı ıslah projesi. Türkiye V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 45-149.

Awaad, A. S., Maitland, D. J., Donia, A. E. R. M., Alqasoumi, S. I., & Soliman, G. A. (2012). Novel flavonoids with antioxidant activity from a Chenopodiaceous plant. *Pharmaceutical Biology*, *50*(1), 99-104.

Azmir, J., Zaidul, M., Rahman, M., Sharif, K., Mohamed, A., Sahena, F. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, *117*, 426-436.

Bai, X. L., Yue, T. L., Yuan, Y. H., & Zhang, H. W. (2010). Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from apple pomace using response surface methodology and HPLC analysis. *Journal of Separation Science*, *33*(23-24), 3751-3758.

Banerjee, A., Banerji, R., Berry, J., Duflo, E., Kannan, H., Mukherji, S., ... & Walton, M. (2016). Mainstreaming an effective intervention: Evidence from randomized evaluations of "Teaching at the Right Level" in India (No. w22746). *National Bureau of Economic Research*.

Banga, J. R., Balsa-Canto, E., Moles, C. G., & Alonso, A. A. (2003). Improving food processing using modern optimization methods. *Trends in Food Science & Technology*, *14*(4), 131-144.

Baş, D., & Boyacı, I. H. (2007). Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, *78*(3), 836-845.

Başer, K.H.C. (Ed), (2010). Tıbbi ve Aromatik Bitkisel Ürünlerin Üretimi ve Kalite Kontrolü, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Eylül 2010.

Batu, A., Kırmacı, B., & Akbulut, E. (2007). Kayısı Pekmezi Üretim Tekniği. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2*, 53-57.

Bender, A. B. B., Speroni, C. S., Moro, K. I. B., Morisso, F. D. P., dos Santos, D. R., da Silva, L. P., & Penna, N. G. (2020). Effects of micronization on dietary fiber composition, physicochemical properties, phenolic compounds, and antioxidant capacity of grape pomace and its dietary fiber concentrate. *LW-Food Science and Technology*, *117*, 108652.

Benzie, I. F., & Szeto, Y. T. (1999). Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*(2), 633-636.

Boluda-Aguilar, M., García-Vidal, L., del Pilar González-Castañeda, F., & López-Gómez, A. (2010). Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production. *Bioresource Technology*, *101*(10), 3506-3513.

Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, *13*(2), 171-180.

Bozkır, H., Taştan, Ö., Ergün, R.A., Baysal, E., "Meyve ve Sebze Atıklarından Fenolik Madde Ekstraksiyonu", IV. Uluslararası Arge Proje Pazarı. İzmir, Türkiye, 2016.

Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., & Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *101*, 177-184.

Bushra, S., Farooq, A., Muhammad, A., & Nazamid, S. (2012). Effect of drying techniques on the total phenolic contents and antioxidant activity of selected fruits. *Journal of Medicinal Plants Research*, *6*(1), 161-167.

Butkhup, L., Chowtivannakul, S., Gaensakoo, R., Prathepha, P., & Samappito, S. (2010). Study of the phenolic composition of Shiraz red grape cultivar (*Vitis vinifera L.*) cultivated in north-eastern Thailand and its antioxidant and antimicrobial activity. *South African Journal of Enology and Viticulture*, *31*(2), 89-98.

Cacace, J. E., & Mazza, G. (2003). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, *59*, 379–389.

Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, *14*(4), 1223-1230.

Campbell, O. E., & Padilla-Zakour, O. I. (2013). Phenolic and carotenoid composition of canned peaches (*Prunus persica*) and apricots (*Prunus armeniaca*) as affected by variety and peeling. *Food Research International*, *54*(1), 448-455.

Canbolat, M. F., Celebioglu, A., & Uyar, T. (2014). Drug delivery system based on cyclodextrin-naproxen inclusion complex incorporated in electrospun polycaprolactone nanofibers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *115*, 15-21.

Chau, C. F., & Huang, Y. L. (2003). Comparison of the chemical composition and physicochemical properties of different fibers prepared from the peel of *Citrus sinensis* L. Cv. Liucheng. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(9), 2615-2618.

Chauhan, S. K., Tyagi, S. M., & Singh, D. (2001). Pectinolytic liquefaction of apricot, plum, and mango pulps for juice extraction. *International Journal of Food Properties*, *4*(1), 103-109.

Cheaib, D., El Darra, N., Rajha, H. N., El-Ghazzawi, I., Mouneimne, Y., Jammoul, A., ... & Louka, N. (2018). Study of the selectivity and bioactivity of polyphenols using infrared assisted extraction from apricot pomace compared to conventional methods. *Antioxidants*, *7*(12), 174.

Cheaib, D., El Darra, N., Rajha, H. N., Ghazzawi, I. E., Maroun, R. G., & Louka, N. (2018). Biological activity of apricot byproducts polyphenols using solid–liquid and infrared-assisted technology. *Journal of Food Biochemistry*, *42*(5), 12552.

Chen, D., Lawton, D., Thompson, M. R., & Liu, Q. (2012). Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. *Carbohydrate Polymers*, *90*(1), 709-716.

Chen, F., Sun, Y., Zhao, G., Liao, X., Hu, X., Wu, J., & Wang, Z. (2007). Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Ultrasonics Sonochemistry*, *14*(6), 767-778.

Chen, Y., Zhou, C., & Lao, J. (2011). A layerless additive manufacturing process based on CNC accumulation. *Rapid Prototyping Journal*, *17*, 218.

Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Hu, S., Ren, Z., & Zhu, M. (2017). Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(6), 4656-4664.

Cherhal, F., Cousin, F., & Capron, I. (2015). Influence of charge density and ionic strength on the aggregation process of cellulose nanocrystals in aqueous suspension, as revealed by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, *31*(20), 5596-5602.

Cherian, B. M., Leão, A. L., De Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, *81*(3), 720-725.

Coelho, C. C., Michelin, M., Cerqueira, M. A., Gonçalves, C., Tonon, R. V., Pastrana, L. M., ... & Teixeira, J. A. (2018). Cellulose nanocrystals from grape pomace: production, properties and cytotoxicity assessment. *Carbohydrate Polymers*, *192*, 327-336.

Corbin, C., Fidel, T., Leclerc, E. A., Barakzoy, E., Sagot, N., Falguieres, A., Renouard, S., Blondeau, J. P., Ferroud, C., Doussot, J., Laine, E. Ve Hano, C. (2015). Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum L.*) seeds. *Ultrasonic Sonochemistry*, *26*, 176- 185.

Cui, S., Li, M., Zhang, S., Liu, J., Sun, Q., & Xiong, L. (2017). Physicochemical properties of maize and sweet potato starches in the presence of cellulose nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, *77*, 220–227.

Dai, J., & Mumper, R.J. (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*,*15*(10), 7313–7352.

Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., Ghosh, T., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2009). A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations. *Cellulose*, *16*(5), 783-793.

de Menezes, M. L., Johann, G., Diório, A., Pereira, N. C., & da Silva, E. A. (2018). Phenomenological determination of mass transfer parameters of oil extraction from grape biomass waste. *Journal of Cleaner Production*, *176*, 130-139.

de Morais Teixeira, E., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2011). Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, *33*(1), 63-66.

de Moura, I. G., de Sá, A. V., Abreu, A. S. L. M., & Machado, A. V. A. (2017). Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications. *In Food Packaging*, 223-263.

Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *72*(1), 97-102.

Deng, J., Liu, Q., Zhang, C., Cao, W., Fan, D., & Yang, H. (2016). Extraction optimization of polyphenols from waste kiwi fruit seeds (*Actinidia chinensis Planch.*) and evaluation of its antioxidant and anti-inflammatory properties. *Molecules*, *21*(7), 832.

Deniz, E., Yeşilören, G., İşçi, N.Ö. (2015). Türkiye'de gıda endüstrisi kaynaklı biyokütle ve biyoyakıt potansiyeli. *Gıda*, *40*(1), 47-54,

Dey, P., & Ray, S. (2020). Comparative analysis of waste vegetable oil versus transesterified waste vegetable oil in diesel blend as alternative fuels for compression ignition engine. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *22*(7), 1517-1530.

Dhar, P., Bhardwaj, U., Kumar, A., & Katiyar, V. (2014). Cellulose nanocrystals: a potential nanofiller for food packaging applications. *In Food Additives and Packaging*, *1162*, 197-239.

Dias, P. G. I., Sajiwanie, J. W. A., & Rathnayaka, R. M. U. S. K. (2020). Chemical composition, physicochemical and technological properties of selected fruit peels as a potential food source. *International Journal of Fruit Science*, *20*, 240-251.

Dos Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, *50*, 707-714.

Doulabi, M., Golmakani, M. T., & Ansari, S. (2020). Evaluation and optimization of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from eggplant peel by-product. *Journal of Food Processing and Preservation*, *44*(11), e14853.

Dragovic-Uzelac, V., Delonga, K., Levaj, B., Djakovic, S., & Pospisil, J. (2005). Phenolic profiles of raw apricots pumpkins and their purees in the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*, 4836–4842.

Dragovic-Uzelac, V., Pospisil, J., Levaj, B., & Delonga, K. (2005). The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Food Chemistry*, *91*(2), 373–383.

Dufresne, A. (2012). Nanocellulose: potential reinforcement in composites. *Natural Polymers*, *2*, 1-32.

Dulf, F. V., Vodnar, D. C., Dulf, E. H., & Pintea, A. (2017). Phenolic compounds, flavonoids, lipids and antioxidant potential of apricot (*Prunus armeniaca L.*) pomace fermented by two filamentous fungal strains in solid state system. *Chemistry Central Journal*, *11*(1), 1-10.

Dunn, J. M., & Finocchiaro, E. T. (1997). U.S. Patent No. 5,614,243. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Durmaz, G., & Alpaslan, M. (2007). Antioxidant properties of roasted apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel. *Food Chemistry*, *100*(3), 1177-1181.

Egüés, I., Eceiza, A., & Labidi, J. (2013). Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. *Industrial Crops and Products*, *47*, 331-338.

Ekici, L. (2011). *Determination of some biological properties of anthocyanin based pigments extracted from grape skin, black carrot and red cabbage and their usage in some food products as colorants* (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, University of Erciyes, Kayseri).

Ekşi, A., & Artık, N. (1982). Kayısı ve şeftali palper posası ile atılan besin ögesi miktarı. Gıda, *7*(3), 99-102.

El Darra, N., Grimi, N., Vorobiev, E., Louka, N., & Maroun, R. (2013). Extraction of polyphenols from red grape pomace assisted by pulsed ohmic heating. *Food and Bioprocess Technology*, *6*(5), 1281-1289.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, *9*(1), 57-65.

Elegbede, J. A., Achoba, I. I., & Richard, H. (1995). Nutrient composition of mango (*Mangnifera indica*) seed kernel from Nigeria. *Journal of Food Biochemistry*, *19*(5), 391-398.

Eriş, A., Barut, E., (2000). Ilıman İklim Meyveleri-1, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, Sayfa: 65.

Erşan, M., & Açıkel, Ü. (2014). R. delemar'ın asit fosfataz üretimi ve Zn (II) biyobirikiminin cevap yüzey yöntemi kullanarak optimize edilmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *29*(2), 321-329.

Eyidemir, E., & Hayta, M. (2009). The effect of apricot kernel flour incorporation on the physicochemical and sensory properties of noodle. *African Journal of Biotechnology*, *8*(1), 85-90.

Fan, X., Shu, C., Zhao, K., Wang, X., Cao, J., & Jiang, W. (2018). Regulation of apricot ripening and softening process during shelf life by post-storage treatments of exogenous ethylene and 1-methylcyclopropene. *Scientia Horticulturae*, *232*, 63-70.

Fanari, F., Muntoni, G., Dachena, C., Carta, R., Desogus, F. (2020). Microwave heating ımprovement: permittivity characterization of water–ethanol and water–nacl binary mixtures. *Energies*, *13*(18): 4861.

FAO, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, (2010). Kayısı Araştırma Raporu, T.C. Fırat Kalkınma Ajansı, http://www.fao.org/, 25.07.2020.

Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., ... & Youngblood, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, *47*(8), 2609-2679.

Frankel, E. N., Waterhouse, A. L., & Teissedre, P. L. (1995). Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *43*(4), 890-894.

Fraser, P. D., & Bramley, P. M. (2004). The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. *Progress in Lipid Research*, *43*(3), 228-265.

Galanakis, C. M. (Ed.). (2019). *Valorization of Fruit Processing By-Products*. Academic Press.

Garcia-Castello, E. M., Rodriguez-Lopez, A. D., Mayor, L., Ballesteros, R., Conidi, C., & Cassano, A. (2015). Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi L.*) solid wastes. *LWT-Food Science and Technology*, *64*(2), 1114-1122.

Garcia-Perez JV, Rossello´ C, Ca´rcel JA, De la Fuente S, Mulet, A. (2007) Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Defect Diffus Forum 258*,563–574.

Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, *15*(12), 8813-8826.

Garcia-Viguera, C., Bridle, P., Ferreres, F., & Tomas-Barberan, F. A. (1994). Influence of variety, maturity and processing on phenolic compounds of apricot nectars and jams. *Zetchrift fu¨r Lebensmmitel Untersuchung und Forschung*, *199*(6), 433–436.

Garofulić, I. E., Dragović-Uzelac, V., Jambrak, A. R., & Jukić, M. (2013). The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry Marasca (*Prunus cerasus* var. *marasca*). *Journal of Food Engineering*, *117*(4), 437-442.

Gayas, B., Kaur, G., & Gul, K. (2017). Ultrasound-assisted extraction of apricot kernel oil: Effects on functional and rheological properties. *Journal of Food Process Engineering*, *40*(3), e12439.

Gezer, I., Haciseferoğulları, H., & Demir, F. (2003). Some physical properties of Hacıhaliloğlu apricot pit and its kernel. *Journal of Food Engineering*, *56*(1), 49-57.

Giese, M., Khan, M. K., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2013). Imprinting of photonic patterns with thermosetting amino-formaldehyde-cellulose composites. *ACS Macro Letters*, *2*(9), 818-821.

Gindi, S. R., Chung, K. C., Lun, S. C. P., & Ling, H. S. (2019). Physicochemical characteristics and proximate analysis of fruit jam from *Baccaurea angulata* peel. *Borneo Journal of Sciences and Technology*, *1*(2), 74-77.

Giordano, M., Pinela, J., Dias, M. I., Calhelha, R. C., Stojković, D., Soković, M., ... & Barros, L. (2021). Ultrasound-assisted extraction of flavonoids from kiwi peel: Process optimization and bioactivity assessment. *Applied Sciences*, *11*(14), 6416.

Gírio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Marques, S., & Bogel-Łukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*, *101*(13), 4775-4800.

Gomaa, E. Z. (2013). In vitro antioxidant, antimicrobial, and antitumor activities of bitter almond and sweet apricot (*Prunus armeniaca L.*) kernels. *Food Science and Biotechnology*, *22*(2), 455-463.

Gonzales, G. B., Smagghe, G., Raes, K., & Van Camp, J. (2014). Combined alkaline hydrolysis and ultrasound-assisted extraction for the release of nonextractable phenolics from cauliflower (*Brassica oleracea var. botrytis*) waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*(15), 3371-3376.

Gouw, V. P., Jung, J., & Zhao, Y. (2017). Functional properties, bioactive compounds, and in vitro gastrointestinal digestion study of dried fruit pomace powders as functional food ingredients. *LWT-Food Science and Technology*, *80*, 136-144.

Granström, M. (2009). Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications. University of Helsinki: Helsinki, Finland, 2009.

Guise, C., & Fangueiro, R. (2016). Biomedical applications of nanocellulose. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*, 155-169.

Guo, C., & Yang, J. (2003). Antioxidant activities of Ferula assa-foetida as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, *23*(12), 1719-26.

Gupta, A., & Sharma, P. C. (2009). Standardization of technology for extraction of wild apricot kernel oil at semi-pilot scale. *In Biological Forum–An International Journal*, *1*(1), 51-64.

Gurrieri, F., Audergon, J. M., Albagnac, G., & Reich, M. (2001). Soluble sugars and carboxylic acids in ripe apricot fruit as parameters for distinguishing different cultivars. *Euphytica*, *117*(3), 183-189.

Gülcan, R. (2001). Kayısı Araştırmaları (KAYSAR) Ünitesi Kapsamında Yer Alan Projelerin Tanıtımı, Kayısı Sempozyumu, Malatya, Sayfa: 14-20.

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, *110*(6), 3479-3500.

Hacıseferoğulları, H., Gezer, I., Özcan, M. M., & MuratAsma, B. (2007). Post-harvest chemical and physical–mechanical properties of some apricot varieties cultivated in Turkey. *Journal of Food Engineering*, *79*(1), 364-373.

Hakkarainen, T., Koivuniemi, R., Kosonen, M., Escobedo-Lucea, C., Sanz-Garcia, A., Vuola, J., ... & Kavola, H. (2016). Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment. *Journal of Controlled Release*, *244*, 292-301.

Halvorsen, B. L., Holte, K., Myhrstad, M. C., & Barikmo, I. Hvattum 648 E, Remberg SF, Wold AB, Haffner K, Baugerod H, Andersen 649 LF, Moskaug JO, Jacobs DR, Blomhoff R (2002). A systematic screening of total antioxidants in dietary plants. *The Journal of Nutrition*, *132*(651), 461-471.

Han, Z. P., Liu, R. L., Cui, H. Y., & Zhang, Z. Q. (2013). Microwave-assisted extraction and LC/MS analysis of phenolic antioxidants in sweet apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel skins. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, *36*(15), 2182-2195.

Hanrahan, G., & Lu, K. (2006). Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *36*(3-4), 141-151.

Harahap, H., Ridha, M., Halimatuddahliana, T., & Iriany (2018). Effect of cellulose na- nocrystals from corn cob with dispersion agent polyvinyl pyrrolidone in natural rubber latex film after aging treatment. *Materials Science & Engineering Conference Series*, *309*(1), 01210.

Hasib, A., Jaouad, A., Mahrouz, M., & Khouili, M. (2002). Hplc determination of organic acids in Moroccan apricot determinación por hplc de ácidos orgánicos en albaricoque marroquí determinación por hplc de ácidos orgánicos en albaricoque marroquí. *CYTA-Journal of Food*, *3*(4), 207-211.

Hemmati, F., Jafari, S. M., Kashaninejad, M., & Motlagh, M. B. (2018). Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues. *International Journal of Biological Macromolecules*, *120*, 1216-1224.

Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., & Pasquini, D. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*, *121*, 202-209.

Hepsağ, F., Yıldırım, A., Gölge, Ö., & Hayoğlu, İ. (2016). Türkiye'de üretilen ve tüketilen kuru kayısılarda kükürtdioksit kalıntı miktarlarının belirlenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, *20*(1), 7-11.

Hernández-Carranza, P., Ávila-Sosa, R., Guerrero-Beltrán, J. A., Navarro-Cruz, A. R., Corona-Jiménez, E., & Ochoa-Velasco, C. E. (2016). Optimization of antioxidant compounds extraction from fruit by-products: Apple pomace, orange and banana peel. *Journal of Food Processing and Preservation*, *40*(1), 103-115.

Herrmann, K. (1973). Die phenolishen Inhaltsstoffe des Obstes. I. Bischerige Kenntnisse u¨ber Vorkommen, Gehalte sowie Veranderungen wahrend des Fruchtwachtums. *Zetchrift fu¨r Lebensmmitel Untersuchung und Forschung*, *151*, 41–55.

Hobbi, P., Okoro, O. V., Delporte, C., Alimoradi, H., Podstawczyk, D., Nie, L., ... & Shavandi, A. (2021). Kinetic modelling of the solid–liquid extraction process of polyphenolic compounds from apple pomace: Influence of solvent composition and temperature. *Bioresources and Bioprocessing*, *8*(1), 1-14.

Hornsby, P. R., Hinrichsen, E., & Tarverdi, K. (1997). Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part I fibre characterization. *Journal of Materials Science*, *32*(2), 443-449.

Hromádková, Z., Košťálová, Z., & Ebringerová, A. (2008). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran. *Ultrasonics Sonochemistry*, *15*, 1062–1068.

Huang, C., Tang, X., Liu, Z., Huang, W., & Ye, Y. (2022). Enzymes-dependent antioxidant activity of sweet apricot kernel protein hydrolysates. *LWT-Food Science and Technology*, *154*, 112825.

Huq, T., Riedl, B., Bouchard, J., Salmieri, S., & Lacroix, M. (2014). Microencapsulation of nisin in alginate-cellulose nanocrystal (CNC) microbeads for prolonged efficacy against *Listeria monocytogenes*. *Cellulose*, *21*(6), 4309-4321.

Hussain, A., Akbar, P. I., & Lamo, K. (2012). Apricot drying: preservation technique currently practiced in Ladakh, India. *Stewart Postharvest Review*, *8*(3), 1-6.

Hussian, N., Shahnawaz, M., Abbas, Y., Ali, N., Abbas, T., Ullah, S., ... & Hussain, A. (2015). Physio-chemical and sensorial quality evaluation of commercially available dried apricots of Gilgit Baltistan, Pakistan. *Journal of Food and Nutrition Sciences*, *3*(6), 216-222.

Ignat, I., Volf, I., & Popa, V. I. (2011). A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, *126*(4), 1821-1835.

Ilaiyaraja, N., Likhith, K. R., Babu, G. S., & Khanum, F. (2015). Optimisation of extraction of bioactive compounds from *Feronia limonia* (wood apple) fruit using response surface methodology (RSM). *Food Chemistry*, *173*, 348-354.

Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, *6*(25), 4497-4559.

Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., & Nogi, M. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A*, *81*(6), 1109-1112.

Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2015). Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, *122*, 60-68.

Joglekar, A. M., May, A. T., Graf, E., & Saguy, I. (1987). Product excellence through experimental design. *Food Product and Development: From Concept to the Marketplace*, 211-230.

Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, *37*(1), 93-99.

Jorfi, M., & Foster, E. J. (2015). Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(14), 41719.

Joshi, S., Srivastava, R. K., & Dhar, D. N. (1986). The chemistry of *Prunus armeniaca. British Food Journal*, *88*(74-78), 80.

Julkapli, N. M., & Bagheri, S. (2016). Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, *112*, 9–21.

Juntachote, T., Berghofer, E., Bauer, F., & Siebenhandl, S. (2006). The application of response surface methodology to the production of phenolic extracts of lemon grass, galangal, holy basil and rosemary. *International Journal of Food Science & Technology*, *41*(2), 121-133.

Kaderides, K., Papaoikonomou, L., Serafim, M., & Goula, A. M. (2019). Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *137*, 1-11.

Kang, H. W., Tabata, Y., & Ikada, Y. (1999). Fabrication of porous gelatin scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, *20*(14), 1339-1344.

Kanmaz, E.Ö., Saral, Ö. (2017). Portakal kabuğundan elde edilen kritik altı su ekstraksiyonlarında antioksidan aktivite değerleri ile fenolik bileşikler arasındaki ilişki. *Gıda*, *42*(5), 485-493.

Kapoor, N., Bedi, K. L., & Bhatia, A. K. (1987). Chemical composition of different varieties of apricots and their kernels grown in Ladakh region. *Journal of Food Science and TechnologyMysore*, *24*(3), 141-143.

Karabegović, I. T., Stojičević, S. S., Veličković, D. T., Nikolić, N. Č., & Lazić, M. L. (2013). Optimization of microwave-assisted extraction and characterization of phenolic compounds in cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaves. *Separation and Purification Technology*, *120*, 429-436.

Karaçalı, İ. (2012). Bahçe Ürünlerinin Muhafaza ve Pazarlanması, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 494, Bornova-İzmir.

Karadeniz, T., & Islam, A. (1995). Investigations on selections of wild apricot forms (*Prunus armeniaca* L.) grown in Van. *Yuzuncu Yil University, The Journal of Agricultural Faculty (Turkey), 5*(2), 163-174.

Karahocagil, P. (2003). Kuru kayısı. *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü Yayınları*, *3*(9), 1-4.

Karatas, F., & Kamışlı, F. (2007). Variations of vitamins (A, C and E) and MDA in apricots dried in IR and microwave. *Journal of Food Engineering*, *78*(2), 662-668.

Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, *19*(3), 855-866.

Karimibavani, B., Sengul, A. B., & Asmatulu, E. (2020). Converting briquettes of orange and banana peels into carbonaceous materials for activated sustainable carbon and fuel sources. *Energy, Ecology and Environment*, *5*, 161-170.

Kasiri, N., & Fathi, M. (2018). Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, *106*, 1023-1031.

Kaushik, M., Chen, W. C., van de Ven, T. G., & Moores, A. (2014). An improved methodology for imaging cellulose nanocrystals by transmission electron microscopy. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *29*(1), 77-84.

Kaya, D, Ergönül, PG. (2015). Obtaining methods of volatile oils. *GIDA-Journal of Food*, *40*(5), 303-310.

Kayran, S., & Doymaz, İ. (2017). Determination of drying kinetics and physicochemical characterization of apricot pomace in hot-air dryer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *130*(2), 1163-1170.

Khalil, H. A., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, *99*, 649-665.

Khan, M. K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Dangles, O., & Chemat, F. (2010). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis L.*) peel. *Food Chemistry*, *119*(2), 851-858.

Khan, M. K., Giese, M., Yu, M., Kelly, J. A., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2013). Flexible mesoporous photonic resins with tunable chiral nematic structures. *Angewandte Chemie*, *125*(34), 9089-9092.

Khoddami, A., Wilkes, M.A., Roberts, T.H. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds, *Molecules, 18*, 2328-2335.

Khoshkava, V., & Kamal, M. R. (2014). Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*(11), 8146-8157.

Kim, D. O., Jeong, S. W., & Lee, C. Y. (2003). Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chemistry*, *81*(3), 321-326.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(22), 3358-3393.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of natüre-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(24), 5438-5466.

Koç, B., & Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt yüzey yöntemi v e gıda şşleme uygulamaları. *Gıda*, *35*(1), 1-8.

Korekar, G., Stobdan, T., Arora, R., Yadav, A., & Singh, S. B. (2011). Antioxidant capacity and phenolics content of apricot (*Prunus armeniaca L.*) 125ernel as a function of genotype. *Plant Foods for Human Nutrition*, *66*(4), 376-383.

Koshani, R., & Madadlou, A. (2018). A viewpoint on the gastrointestinal fate of cellulose nanocrystals. *Trends in Food Science & Technology*, *71*, 268-273.

Kris-Etherton, P.M., K.D. Hecker, A. Bonanome, S.M. Coval, A.E. Binkoski, K.F. Hilpert, A.E. Griel and T.D. Etherton. (2002). Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *American Journal of Medicine*, 113 (Suppl 9B): 71-88.

Kumar, A., & Bhan, S. (2010). Correlation studies in wild apricot (*Prunus armeniaca L.*) plus trees. *Journal of Horticulture and Forestry*, *2*(2), 17-21.

Kumar, N., & Goel, N. (2019). Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports*, *24*, e00370.

Kumar, N., Pruthi, V., & Goel, N. (2015). Structural, thermal and quantumchemical studies of p-coumaric and caffeic acids. *Journal of Molecular Structure*, *1085*, 242–248.

Kusuma, G. D., Barabadi, M., Tan, J. L., Morton, D. A., Frith, J. E., & Lim, R. (2018). To protect and to preserve: novel preservation strategies for extracellular vesicles. *Frontiers in Pharmacology*, *9*, 1199.

Lalou, S., Mantzouridou, F., Paraskevopoulou, A., Bugarski, B., Levic, S., & Nedovic, V. (2013). Bioflavour production from orange peel hydrolysate using immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *97*(21), 9397-9407.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose–Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 735-764.

Leccese, A., Viti, R., & Bartolini, S. (2011). The effect of solvent extraction on antioxidant properties of apricot fruit. *Open Life Sciences*, *6*(2), 199-204.

Lee, K. Y., Buldum, G., Mantalaris, A., & Bismarck, A. (2014). More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. *Macromolecular Bioscience*, *14*(1), 10-32.

Lee, S. K., & Kader, A. A. (2000). Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology*, *20*(3), 207-220.

Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, *76*(1), 94-99.

Li, S., Bashline, L., Zheng, Y., Xin, X., Huang, S., Kong, Z., ... & Gu, Y. (2016). Cellulose synthase complexes act in a concerted fashion to synthesize highly aggregated cellulose in secondary cell walls of plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(40), 11348-11353.

Li, X., Sun, C., Zhou, B., & He, Y. (2015). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin in moso bamboo by near infrared spectroscopy. *Scientific Reports*, *5*(1), 1-11.

Li, Y., Liu, Y., Chen, W., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., & Yu, H. (2016). Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation. *Green Chemistry*, *18*(4), 1010-1018.

Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, *59*, 302-325.

Liu, H., Liu, D., Yao, F., & Wu, Q. (2010). Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresource Technology*, *101*(14), 5685-5692.

Liu, W. J., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2015). Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions. *Green Chemistry*, *17*(11), 4888-4907.

Llyod, P. J. Ve Wyk, J. (2011). Introduction to extraction in food prosessing. *In: Enhancing Extraction Processes in Food Industry*. CRC Press, pp:1-24.

Lopez-Avila, V. (1999). Sample preparation for environmental analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *29*(3), 195-230.

Lopresto, C. G., Petrillo, F., Casazza, A. A., Aliakbarian, B., Perego, P., & Calabrò, V. (2014). A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. *Separation and Purification Technology*, *137*, 13-20.

Lovrić, V., Putnik, P., Kovačević, D.B., Jukić, M., Dragović-uzelac, V. (2017). Effect of microwaveassisted extraction on the phenolic compounds and antioxidant capacity of blackthorn flowers. *Food Technology and Biotechnology*, *55*(2): 243–250.

Lun, O. K., Wai, T. B., & Ling, L. S. (2014). Pineapple cannery waste as a potential substrate for microbial biotranformation to produce vanillic acid and vanillin. *International Food Research Journal*, *21*(3), 953.

Mandalari, G., Tomaino, A., Arcoraci, T., Martorana, M., Turco, V. L., Cacciola, F., & Cross, K. L. (2010). Characterization of polyphenols, lipids and dietary fibre from almond skins (*Amygdalus communis L.*). *Journal of Food Composition and Analysis*, *23*(2), 166-174.

Maran, J. P., & Priya, B. (2015). Ultrasound-assisted extraction of pectin from sisal waste. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 732-738.

Martin-Cabrejas, M. A., Esteban, R. M., Lopez-Andreu, F. J., Waldron, K., & Selvendran, R. R. (1995). Dietary fiber content of pear and kiwi pomaces. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *43*(3), 662-666.

Martínez-Sanz, E., Ossipov, D. A., Hilborn, J., Larsson, S., Jonsson, K. B., & Varghese, O. P. (2011). Bone reservoir: Injectable hyaluronic acid hydrogel for minimal invasive bone augmentation. *Journal of Controlled Release*, *152*(2), 232-240.

Mechaly, A., Belakhov, V., Shoham, Y., & Baasov, T. (1997). An efficient chemical-enzymatic synthesis of 4-nitrophenyl β-xylobioside: a chromogenic substrate for xylanases. *Carbohydrate Research*, *304*(2), 111-115.

Meda, V., Orsat, V., Raghavan, V. (2017). Microwave heating and the dielectric properties of foods. *In The Microwave Processing of Foods (Second Edition)*, Woodhead:Cambridge, ISBN; 978-0- 08-100528-6.

Meirelles, A. A. D., Costa, A. L. R., & Cunha, R. L. (2020). Cellulose nanocrystals from ultrasound process stabilizing O/W Pickering emulsion. *International Journal of Biological Macromolecules*, *158*, 75-84.

Melikoğlu, A. Y., Bilek, S. E., & Cesur, S. (2019). Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydrate Polymers*, *215*, 330-337.

Meziant, L., Benchikh, Y., & Louaileche, H. (2014). Deployment of response surface methodology to optimize recovery of dark fresh fig (*Ficus carica L., var. Azenjar*) total phenolic compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry*, *162*, 277-282.

Milivojevic, J., Slatnar, A., Mikulic-Petkovsek, M., Stampar, F., Nikolic, M., & Veberic, R. (2012). The influence of early yield on the accumulation of major taste and health-related compounds in black and red currant cultivars (Ribes spp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*(10), 2682-2691.

Milutinović, M., Radovanović, N., Ćorović, M., Šiler-Marinković, S., Rajilić-Stojanović, M., & Dimitrijević-Branković, S. (2015). Optimisation of microwave-assisted extraction parameters for antioxidants from waste *Achillea millefolium dust. Industrial Crops and Products*, *77*, 333-341.

Mohamed, A. G., & Shalaby, S. M. (2016). Texture, chemical properties and sensory evaluation of a spreadable processed cheese analogue made with apricot pulp (*Prunus armeniaca L.*). *International Journal of Dairy Science*, *11*, 61-68.

Moniruzzaman, M., & Ono, T. (2013). Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment. *Bioresource Technology*, *127*, 132-137.

Monsen, R. M. (1982). *Microbial responses to selected organic chemicals in industrial waste treatment units* (Doctoral dissertation, University of Texas Health Science Center at Houston, School of Public Health).

Montgomery, A. J., Bench, C. J., Young, A. H., Hammers, A., Gunn, R. N., Bhagwagar, Z., & Grasby, P. M. (2001). PET measurement of the influence of corticosteroids on serotonin-1A receptor number. *Biological Psychiatry*, *50*(9), 668-676.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, *40*(7), 3941-3994.

Moorthy, I. G., Maran, J. P., Ilakya, S., Anitha, S. L., Sabarima, S. P., & Priya, B. (2017). Ultrasound assisted extraction of pectin from waste *Artocarpus heterophyllus* fruit peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, *34*, 525-530.

Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, *15*(1), 149-159.

Morelli, C. L., Marconcini, J. M., Pereira, F. V., Bretas, R. E. S., & Branciforti, M. C. (2012, September). Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. In *Macromolecular symposia* (Vol. 319, No. 1, pp. 191-195). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Morgado, D. L., & Frollini, E. (2011). Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction. *Polímeros*, *21*, 111-117.

Munzuroglu, O., Karatas, F., & Geckil, H. (2003). The vitamin and selenium contents of apricot fruit of different varieties cultivated in different geographical region. *Food Chemistry*, *83*, 205–212

Murakami, A. N. N., Amboni, R. D. D. M. C., Prudêncio, E. S., Amante, E. R., de Moraes Zanotta, L., Maraschin, M., ... & Teófilo, R. F. (2011). Concentration of phenolic compounds in aqueous mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Aquifoliaceae) extract through nanofiltration. *LWT-Food Science and Technology*, *44*(10), 2211-2216.

Myers, R. H., & Montgomery, D. C. (2002). Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments (2nd ed.). New York: Wiley.

Narassima, M. S., Nair, P. R., Anbuudayasankar, S. P., & Ganesh, K. (2022). Information and communication technology application in supply chain management: A literature review. *International Journal of Enterprise Network Management*, *13*(3), 265-285.

Nawirska, A., & Kwarniewska, M. (2005). Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chemistry*, *91*(2), 221-225.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products, 93*, 2-25.

Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue–Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, *42*, 480-488.

Nitthiyah, J., Nour, A. H., Kantasamy, R., & Akindoyo, J. O. (2017). Microwave assisted hydrodistillation–an overview of mechanism and heating properties. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, *11*(3), 22-29.

Nowicka, A., Kucharska, A. Z., Sokół-Łętowska, A., & Fecka, I. (2019). Comparison of polyphenol content and antioxidant capacity of strawberry fruit from 90 cultivars of *Fragaria× ananassa* Duch. *Food Chemistry*, *270*, 32-46.

Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J., & Pietrzak, R. (2016). Physicochemical and adsorption properties of carbonaceous sorbents prepared by activation of tropical fruit skins with potassium carbonate. *Materials & Design*, *90*, 579-585.

Oğurlu, M. N. (2019). Tarhana üretiminde farklı oranlarda kullanılan yağı azaltılmış fındık posasının ürünün fizikokimyasal ve duyusal özelliklerine etkisi (Doctoral dissertation, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu Üniversitesi, Ordu, Türkiye).

Özcan, M. (2000). Composition of some apricot *Prunus armeniaca* kernels grown in Turkey. *Acta Alimentaria*, *29*(3), 289-294.

Özçağıran, R., Ünal, A., Özeker, E., İsfendiyaroğlu, M., (2004). Ilıman İklim Meyve Türleri, Vol:1, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir, Sayfa: 68.

Özdoğru, B., Fatih, Ş. E. N., Bilgin, N. A., & Mısırlı, A. (2015). Bazı sofralık kayısı çeşitlerinin depolanma sürecinde fiziksel ve biyokimyasal değişimlerinin belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, *52*(1), 23-30.

Özkal, S. G. (2004). Supercritical carbon dioxide extraction of apricot kernel oil. Doktora tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

Öztürk, I. Arıkan, O.A., Altınbaş, M., Alp, K. ve Güven, H. (2015). Katı atık geri Ddönüşüm ve arıtma teknolojileri (El Kitabı), Türkiye Belediyeler Birliği, Korza Yayıncılık Basım San. ve Tic. A.Ş., Ankara,281p.

Papoutsis, K., Pristijono, P., Golding, J. B., Stathopoulos, C. E., Bowyer, M. C., Scarlett, C. J., & Vuong, Q. V. (2016). Optimisation of aqueous extraction conditions for the recovery of phenolic compounds and antioxidants from lemon pomace. *International Journal of Food Science & Technology*, *51*(9), 2009-2018.

Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. (2006). Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International*, *39*(7), 791-800.

Pettinato, G., Lehoux, S., Ramanathan, R., Salem, M. M., He, L. X., Muse, O., ... & Fisher, R. A. (2019). Generation of fully functional hepatocyte-like organoids from human induced pluripotent stem cells mixed with Endothelial Cells. *Scientific Reports*, *9*(1), 1-21.

Plazzotta, S., Ibarz, R., Manzocco, L., & Martín-Belloso, O. (2020). Optimizing the antioxidant biocompound recovery from peach waste extraction assisted by ultrasounds or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry*, *63*, 104954.

Prasanna, N. S., & Mitra, J. (2020). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. *Carbohydrate Polymers*, *247*, 116706.

Purma, C., & Serdaroglu, M. (2006). Effects of dried apricot pulp on functional properties of beef sausages. *Meat Science and Technology.* In 52nd International Congress of Meat Science and Technology: Harnessing and exploiting global opportunities. Wageningen Academic Publishers.

Quiles-Carrillo, L., Mellinas, C., Garrigos, M. D. C., Balart, R., & Torres-Giner, S. (2019). Optimization of microwave-assisted extraction of phenolic compounds with antioxidant activity from carob pods. *Food Analytical Methods*, *12*(11), 2480-2490.

Radi, M., Mahrouz, M., & Jaouad, A. (1997). Phenolic content, browning susceptibility, and carotenoid content of several apricot cultivars at maturity. *Horticultural Science*, *32*, 1087–1091.

Rajha, H. N., Ziegler, W., Louka, N., Hobaika, Z., Vorobiev, E., Boechzelt, H. G., & Maroun, R. G. (2014). Effect of the drying process on the intensification of phenolic compounds recovery from grape pomace using accelerated solvent extraction. *International Journal of Molecular Sciences*, *15*(10), 18640-18658.

Rasheed, M., Jawaid, M., Karim, Z., & Abdullah, L. C. (2020). Morphological, physiochemical and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC) extracted from bamboo fiber. *Molecules*, *25*, 2824.

Raza, M., Abu-Jdayil, B., Banat, F., & Al-Marzouqi, A. H. (2022). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from date palm waste. *ACS Omega*, *7*(29), 25366-25379.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, *26*(9-10), 1231-1237.

Reißner, A. M., Al-Hamimi, S., Quiles, A., Schmidt, C., Struck, S., Hernando, I., ... & Rohm, H. (2019). Composition and physicochemical properties of dried berry pomace. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *99*(3), 1284-1293.

Rhim, J. W., Reddy, J. P., & Luo, X. (2015). Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films. *Cellulose*, *22*(1), 407-420.

Robles, E., Urruzola, I., Labidi, J., & Serrano, L. (2015). Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly (lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products*, *71*, 44-53.

Rockenbach, I.I., Rodrigues, E., Gonzaga, L.V., Caliari, V., Genovese, M.I., Gonalves, A.E.D.S.S., & Fett, R. (2011). Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. *Food Chemistry*, *127*, 174-179.

Rodrigues, S., Pinto, G. A., & Fernandes, F. A. (2008). Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, *15*(1), 95-100.

Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, *5*(5), 1671-1677.

Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., & Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, *81*(1), 83-92.

Rostagno, M. A., Palma, M., & Barroso, C. G. (2003). Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones. *Journal of Chromatography A*, *1012*(2), 119-128.

Saelices, C. J., Save, M., & Capron, I. (2019). Synthesis of latex stabilized by unmodified cellulose nanocrystals: the effect of monomers on particle size. *Polymer Chemistry*, *10*(6), 727-737.

Saffarzadeh-Matin, S., & Khosrowshahi, F. M. (2017). Phenolic compounds extraction from Iranian pomegranate (*Punica granatum*) industrial waste applicable to pilot plant scale. *Industrial Crops and Products*, *108*, 583-597.

Sagdic, O., Ozturk, I., Ozkan, G., Yetim, H., Ekici, L., & Yilmaz, M. T. (2011). RP-HPLC–DAD analysis of phenolic compounds in pomace extracts from five grape cultivars: Evaluation of their antioxidant, antiradical and antifungal activities in orange and apple juices. *Food Chemistry*, *126*(4), 1749-1758.

Saini, D., Rawat, N., Negi, T., Barthwal, R., & Sharma, S. K. (2021). Utilization, valorization and functional properties of wild apricot kernels. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 10(4), 119-126.

Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., & Rojas, O. J. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *19*(5), 383-396.

Sánchez-Quezada, V., Campos-Vega, R., & Loarca-Piña, G. (2021). Prediction of the physicochemical and nutraceutical characteristics of 'hass' avocado seeds by correlating the physicochemical avocado fruit properties according to their ripening state. *Plant Foods for Human Nutrition*, *76*(3), 311-318.

Šarić, B., Dapčević-Hadnađev, T., Hadnađev, M., Sakač, M., Mandić, A., Mišan, A., & Škrobot, D. (2019). Fiber concentrates from raspberry and blueberry pomace in glüten-free cookie formulation: effect on dough rheology and cookie baking properties. *Journal of Texture Studies*, *50*(2), 124-130.

Sass-Kiss, A., Kiss, J., Milotay, P., Kerek, M. M., & Toth-Markus, M. (2005). Differences in anthocyanin and carotenoid content of fruits and vegetables. *Food Research International*, *38*(8-9), 1023-1029.

Schieber, A., Stintzing, F. Carle, R. (2001). Byproducts of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, *2*(11), 401- 413.

Selahvarzi, A., Ramezan, Y., Sanjabi, M. R., Namdar, B., Akbarmivehie, M., Mirsaeedghazi, H., & Azarikia, F. (2022). Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from pomegranate and orange peels and their antioxidant activity in a functional drink. *Food Bioscience*, *49*, 101918.

Sella Kapu, N., & Trajano, H. L. (2014). Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *8*(6), 857-870.

Seltami, R., & Ahmad, I. (2021). Acid Hydrolysis Process of Mengkuang Cellulose. *Malaysian NANO-An International Journal*, *1*(2), 1-12.

Sengar, A. S., Sunil, C. K., Rawson, A., & Venkatachalapathy, N. (2022). Identification of volatile compounds, physicochemical and techno-functional properties of pineapple processing waste (PPW). *Journal of Food Measurement and Characterization*, *16*(2), 1146-1158.

Senica, M., Stampar, F., Veberic, R., & Mikulic-Petkovsek, M. (2017). Fruit seeds of the Rosaceae family: a waste, new life, or a danger to human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *65*(48), 10621-10629.

Seo, I. H., & Choi, S. W. (2009). Preparation of high quality safflower (*Carthamus tinctorius L.*) seed extract by high-pressure extraction process. *Preventive Nutrition and Food Science*, *14*(4), 373-377.

Sharma, R., Gupta, A., Abrol, G. S., & Joshi, V. K. (2014). Value addition of wild apricot fruits grown in North–West Himalayan regions-a review. *Journal of Food Science and Technology*, *51*(11), 2917-2924.

Sharmila, G., Nikitha, V. S., Ilaiyarasi, S., Dhivya, K., Rajasekar, V., Kumar, N. M., ... & Muthukumaran, C. (2016). Ultrasound assisted extraction of total phenolics from *Cassia auriculata* leaves and evaluation of its antioxidant activities. *Industrial Crops and Products*, *84*, 13-21.

Sheikh, M. A., Rather, M. A., & Anjum, N. (2021, October). To Study the Effect of Apricot Kernel Flour (By-Product) on Physico-chemical, sensorial and antioxidant properties of biscuits. Proceedings 2021, 68, x. In *Presented at the 2nd International Electronic Conference on Foods* (Vol. 15, p. 30). s Note: MDPI stays neu-tral with regard to jurisdictional claims in published maps and institu-tional affiliations.

Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., & Kargarzadeh, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, *88*(2), 772-779.

Shimazaki, Y., Miyazaki, Y., Takezawa, Y., Nogi, M., Abe, K., Ifuku, S., & Yano, H. (2007). Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/epoxy resin nanocomposites. *Biomacromolecules*, *8*(9), 2976-2978.

Silva, D. F. D., Pio, R., Nogueira, P. V., Silva, P. A. D. O., & Figueiredo, A. L. (2017). Pollen viability and quantification of pollen grains in species of Physalis. *Revista Ciência Agronômica*, *48*, 365-373.

Silva, P. B., Mendes, L. G., Rehder, A. P., Duarte, C. R., & Barrozo, M. A. (2020). Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from acerola waste. *Journal of Food Science and Technology*, *57*(12), 4627-4636.

Silvério, H. A., Neto, W. P. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, *44*, 427-436.

Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. *BioResources*, *5*(2), 727-740.

Sonawane, A., Pathak, S., & Pradhan, R. C. (2020). Bioactive compounds in bael fruit pulp waste: ultrasound-assisted extraction, characterization, modeling, and optimization approaches. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, *11*(1), 9318-9334.

Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S., Stenius, P. (2008). Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, *15*, 35-45.

Sticklen, M. (2010). Is Large-Scale Production of Biofuel Possible. *Bioscience http://www. actionbioscience. org/newfrontiers/sticklen. html*, 30.05.2021.

Sudha, M. L., Baskaran, V., & Leelavathi, K. (2007). Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. *Food Chemistry*, *104*(2), 686-692.

Sun, B., Zhang, M., Hou, Q., Liu, R., Wu, T., & Si, C. (2016). Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. *Cellulose*, *23*(1), 439-450.

Sun, W., Ding, X., Hu, Y. H., & Li, X. H. (2007). The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the west Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, *262*(3-4), 533-542.

Swamy, G. J., & Muthukumarappan, K. (2017). Optimization of continuous and intermittent microwave extraction of pectin from banana peels. *Food Chemistry*, *220*, 108-114.

Swanson, S. A., Wallraff, G. M., Chen, J. P., Zhang, W., Bozano, L. D., Carter, K. R., ... & Scott, J. C. (2003). Stable and efficient fluorescent red and green dyes for external and internal conversion of blue OLED emission. *Chemistry of Materials*, *15*(12), 2305-2312.

Şanal, İ. S., Bayraktar, E., Mehmetoğlu, Ü., & Çalımlı, A. (2005). Determination of optimum conditions for SC-(CO2+ ethanol) extraction of β-carotene from apricot pomace using response surface methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*, *34*(3), 331-338.

Şensoy, E. (2019). *Farklı Oranlarda Kullanılan Yağı Azaltılmış Badem Posasının Tarhananın Fizikokimyasal ve Reolojik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Tabaraki, R., Heidarizadi, E., Sadeghinezhad, N., Salimpour, S., & Yosefi, Z. (2016). Recovery of natural antioxidants from fruit juice industry by ultrasound assisted extraction and response surface methodology. *Acta Alimentaria*, *45*(2), 163-174.

Tamura, M., Ohnishi, Y., Kotani, T., & Gato, N. (2011). Effects of new dietary fiber from Japanese Apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) on gut function and intestinal microflora in adult mice. *International Journal of Molecular Sciences*, *12*(4), 2088-2099.

Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L., & Byrne, D. H. (2006). Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, *19*(6-7), 669-675.

Thavarajah, P., Sarker, A., Materne, M., Vandemark, G., Shrestha, R., Idrissi, O., ... & Vandenberg, A. (2011). A global survey of effects of genotype and environment on selenium concentration in lentils (*Lens culinaris L.*): Implications for nutritional fortification strategies. *Food Chemistry*, *125*(1), 72-76.

Thomas, D., Latha, M. S., & Thomas, K. K. (2018). Synthesis and in vitro evaluation of alginate-cellulose nanocrystal hybrid nanoparticles for the controlled oral delivery of rifampicin. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *46*, 392-399.

Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *71*, 100-109.

Toaldo, I. M., Fogolari, O., Pimentel, G. C., de Gois, J. S., Borges, D. L., Caliari, V., & Bordignon-Luiz, M. (2013). Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. *LWT-Food Science and Technology*, *53*(1), 1-8.

Torres, C. F., Torrelo, G., Señoráns, F. J., & Reglero, G. (2009). Supercritical fluid fractionation of fatty acid ethyl esters from butteroil. *Journal of Dairy Science*, *92*(5), 1840-1845.

Tozluoğlu, A., Çöpür, Y., Özyürek, Ö., Çıtlak, S. (2015). Nanoselüloz üretim teknolojisi. *Turkish Journal of Forestry*, *16*(2), 203-219.

Trilokesh, C., & Uppuluri, K. B. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, *9*(1), 1-8.

Tsimogiannis, D., & Oreopoulou, V. (2019). Classification of phenolic compounds in plants. In *Polyphenols in Plants* (pp. 263-284). Academic Press.

Ucuncu, C., Tari, C., Demir, H., Buyukkileci, A. O., & Ozen, B. (2013). Dilute-acid hydrolysis of apple, orange, apricot and peach pomaces as potential candidates for bioethanol production. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, *7*(3), 376-389.

Ünal, M. R. (2010). Kayısı araştırma raporu. *Fırat Kalkınma Ajansı*.

Vázquez, G., Agullo, F., Castro C. G., Freire, M. S., Antorrena, G. Ve Alvarez J. G. (2012). Response surface optimization of antioxidants extraction from chestnut (*Castanea sativa*) bur. *Industrial Crops and Products*, *35*(1), 126-134.

Veberic, R., Jakopic, J., Stampar, F., & Schmitzer, V. (2009). European elderberry (*Sambucus nigra* L.) rich in sugars, organic acids, anthocyanins and selected polyphenols. *Food Chemistry*, *114*(2), 511-515.

Velioğlu, S. (2007). Determination of antioxidant and antibacterial activities and phenolic compounds distribution of different tea extracts by HPLC. *Ankara University Scientific Research Projects, Ankara University*.

Velyamov, S. M., Jingilbaev, S. S., & Akterian, S. G. (2019). Ultrasound-assisted and agitated enzymatic extraction of pectin from red beet (*Beta vulgaris* L. var. *conditiva*) roots. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, *25*(1), 196-202.

Vicente, A. R., Manganaris, G. A., Sozzi, G. O., Crisosto, C. H., Wojciech, J., Florkowski, R. L., ... & Prussia, S. E. (2009). Postharvest handling: a systems approach. *Nutritional Quality of Fruits and Vegetables*, *2*, 57-106.

Vickers, N. J. (2017). Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Current Biology*, *27*(14), R713-R715.

Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., & Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *9*(2), 161-169.

Virot, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C., Renard, C. M. C. G., Chemat, F. (2010). Towards the industrial production of antioxidants from food processing byproducts with ultrasound-assisted extraction, *Ultrasonics Sonochemistry*, *17*, 1066-1074.

Vursavuş, K., & Özgüven, F. (2004). Mechanical behaviour of apricot pit under compression loading. *Journal of Food Engineering*, *65*(2), 255-261.

Wang, B., & Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, *67*(11-12), 2521-2527.

Wang, F., Drzal, L. T., Qin, Y., & Huang, Z. (2015). Multifunctional graphene nanoplatelets/cellulose nanocrystals composite paper. *Composites Part B: Engineering*, *79*, 521-529.

Wei, L. L., Chen, Y., Yu, Q. Y., Wang, Y., & Liu, G. (2018). Patchouli alcohol protects against ischemia/reperfusion-induced brain injury via inhibiting neuroinflammation in normal and obese mice. *Brain Research*, *1682*, 61-70.

Wei, X. X., Chen, C. M., Guo, S. Q., Guo, F., Li, X. M., Wang, X. X., & Li, W. (2014). Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr–TiO 2–graphene composite with graphene as a nano-filler. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(13), 4667-4675.

Wijaya, C. J., Ismadji, S., Aparamarta, H. W., & Gunawan, S. (2019). Optimization of cellulose nanocrystals from bamboo shoots using response surface methodology. *Heliyon*, *5*(11), e02807.

Wijaya, C. J., Saputra, S. N., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Lin, C. X., Kurniawan, A., ... & Ismadji, S. (2017). Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. *Carbohydrate Polymers*, *175*, 370-376.

Wikiera, A., Mika, M., Starzyrska-Janiszewska, A., & Stodolak, B. (2016). Endo-xylanase and endo-cellulase-assisted extraction of pectin from apple pomace. *Carbohydrate Polymers*, *142*, 199-205.

Willett, W. C., Sacks, F., Trichopoulou, A., Drescher, G., Ferro-Luzzi, A., Helsing, E., & Trichopoulos, D. (1995). Mediterranean diet pyramid: a cultural model for healthy eating. *The American Journal of Clinical Nutrition*, *61*(6), 1402-1406.

Winefordner, J. D., & Somenoth, M. (2003). Sample preparation techniques in analytical chemistry. *New Jersey*.

Xia, T., Zhang, C., Oyler, N.A., Chen, X. (2013). Hydrogenated TiO_2 nanocrystals: a novel microwave absorbing material. *Advanced Materials*, *25*(47), 6905-6910.

Yamamoto, R., Ma, G., Zhang, L., Hirai, M., Yahata, M., Yamawaki, K., ... & Kato, M. (2020). Effects of salicylic acid and methyl jasmonate treatments on flavonoid and carotenoid accumulation in the juice sacs of satsuma mandarin in vitro. *Applied Sciences*, *10*(24), 8916.

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, *45*(5), 651-671.

Yammine, S. S., Delsart, C., Vitrac, X., Peuchot, M. M., & Ghidossi, R. (2020). Characterisation of polyphenols and antioxidant potential of red and white pomace by-product extracts using subcritical water extraction. *Oeno One*, *54*(2), 263-278.

Yang, H., & Shen, X. D. (2007). Dynamic TGA–FTIR studies on the thermal stability of lithium/graphite with electrolyte in lithium-ion cell. *Journal of Power Sources*, *167*(2), 515-519.

Yao, J. L., Zhang, Q. A., & Liu, M. J. (2021). Utilization of apricot kernel skins by ultrasonic treatment of the dough to produce a bread with better flavor and good shelf life. *LWT-Food Science and Technology*, *145*, 111545.

Yeğin, S. (2017). Aureobasidium pullulans ile ksilanaz üretimine etki eden biyoproses parametrelerin belirlenmesi. *Gıda*, *42*(1), 67-75.

Yılmaz, M. T., Muslu, A., Karasu, S., Bozkurt, F., & Dertli, E. (2017). Portakal posasından modifiye pektin eldesi ve optimizasyonu, kompozisyonel ve yatışkan faz özelliklerinin karakterizasyonu. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, *14* (02).

Yiğit, D., Yiğit, N., & Mavi, A. (2009). Antioxidant and antimicrobial activities of bitter and sweet apricot (*Prunus armeniaca L.*) kernels. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, *42*(4), 346-352.

Yuan, Y., Zhang, S., Ma, M., Wang, D., & Xu, Y. (2022). Encapsulation and delivery of curcumin in cellulose nanocrystals nanoparticles using pH-driven method. *LWT-Food Science and Technology*, *155*, 112863.

Vu, H. T., Scarlett, C. J., & Vuong, Q. V. (2017). Optimization of ultrasound-assisted extraction conditions for recovery of phenolic compounds and antioxidant capacity from banana (*Musa cavendish*) peel. *Journal of Food Processing and Preservation*, *41*(5), e13148.

Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, *64*(4), 555-559.

Zhu, M., Huang, Y., Wang, Y., Shi, T., Zhang, L., Chen, Y., & Xie, M. (2019). Comparison of (poly) phenolic compounds and antioxidant properties of pomace extracts from kiwi and grape juice. *Food Chemistry*, *271*, 425-432.

Zhu, S., Sun, H., Mu, T., Li, Q., & Richel, A. (2023). Preparation of cellulose nanocrystals from purple sweet potato peels by ultrasound-assisted maleic acid hydrolysis. *Food Chemistry*, *403*, 134496.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Kasapoğlu, E. D., Kahraman, S., & Tornuk, F. (2020). Kayısı posasından biyoaktif madde ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu. International Eurasian Conference on Biotechnology and Biochemistry (BioTechBioChem 2020) December 16-18, 2020. Ankara, Turkey. Sözlü Sunum. www.BioTechBioChem.org.

Makaleler

1. Kasapoğlu, E. D., Kahraman, S., & Tornuk, F. (2021). Optimization of ultrasound assisted antioxidant extraction from apricot pomace using response surface methodology. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *15*(6), 5277-5287.

2. Kasapoğlu, E. D., Kahraman, S., & Tornuk, F. (2020). Apricot juice processing byproducts as sources of value-added compounds for food industry. *European Food Science and Engineering*, *1*(1), 18-23.

3. Kasapoğlu, E. D., Kahraman, S., & Tornuk, F. (2023). Extraction optimization and characterization of cellulose nanocrystals from apricot pomace. *Foods*. *2*(4), 746