

KEÇİBOYNUZU MEYVESİNDEN SUDA ÇÖZÜNÜR KURU MADDE ÖZÜTLENMESİ ÜZERİNE MEYVENİN SU TUTMA KAPASİTESİ İLE ÖZÜTLEME KOŞULLARININ ETKİSİ

Serpil Yalım Kaya^{1*}, Yüksel Özdemir²

¹Gıda İşleme Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Mersin Üniversitesi, Mersin

²Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin

Geliş tarihi / Received: 13.02.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 14.02.2015

Kabul tarihi / Accepted: 16.03.2015

Özet

Bu çalışmada, kuru madde (%90 KM) içeriği büyük oranda şeker ve liften oluşan keçiboynuzu meyvesinden yüksek verim ve kalitede suda çözünür kuru madde özütlenmesi için meyve tanecik boyutu (X1: 0.30 – 3.67 mm), su –meyve oranı (X2: 2.3- 5.7), özütleme sıcaklığı (X3: 15- 75 °C) ve özütleme süresi (X4: 44- 196 dk) gibi özütlemeye etki eden faktörler Tepki Yüzey Yöntemi (TY) kullanılarak araştırılmıştır. Bu faktörlerin etkileri, test edilen meyvenin su tutma kapasitesi ile meyve özütünün pH, filtrat verimi, berraklık ve suda çözünür kuru maddesine (%ÇKM) göre incelenmiş olup determinasyon katsayılarının (R^2), pH hariç diğer tüm bağımlı değişkenler için 0.77- 0.97 arasında değiştiği gözlenmiştir. Çalışmada, %ÇKM üzerine faktörlerin etkileşimlerinden en fazla etkiyi sıcaklık-süre etkileşiminin gösterdiği ($P<0.05$); su-meyve oranı ($P<0.001$) ile sıcaklığın ($P<0.01$) ise tek tek etkilerinin önemli olduğu; yüksek %ÇKM için düşük su –meyve oranında, düşük sıcaklıklarda uzun süre veya kısa sürelerde yüksek sıcaklığın gerekli olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Keçiboynuzu meyvesi, özütleme, %ÇKM, tepki yüzey yöntemi

EFFECT OF EXTRACTION CONDITIONS AND WATER HOLDING CAPACITY OF FRUIT ON SOLUBLE SOLID EXTRACTION FROM CAROB POD

Abstract

In this study, factors affecting the extraction conditions like particle size of fruit (X1: 0.30 – 3.67 mm), water – fruit ratio (X2: 2.3 - 5.7), extraction temperature (X3: 15- 75 °C) and extraction time (X4: 44 - 196 min) were investigated to obtain soluble solid extract in a high yield and quality from carob bean fruit whose dry matter (90%) contains substantially sugar and fiber, using response surface methodology (RSM). Effects of these factors were investigated with respect to the water holding capacity of testing carob pod and pH, extraction efficiency, clearness and the soluble solids (SS%) of fruit. It was observed that the calculated determination coefficients for all dependent variables except pH were varied between 0.77 and 0.97 values. In the study it was determined that while the interaction between the time-temperature exhibited the most significant effect on SS% ($P<0.05$), the individual effects of water - fruit ratio ($P<0.001$) and the temperature ($P<0.01$) on the SS% was also found significant. The results indicated that high SS% value required the low water with the high temperatures for short time or a long time for low temperatures.

Keywords: Carob pod, extraction, SS%, response surface methodology

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ syalim@mersin.edu.tr, ☎ (+90) 324 361 00 01/6762, 📠 (+90) 324 361 00 41

GİRİŞ

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua L*) Akdeniz ikliminde yetişen çok yıllık bir bitki olup yıllık üretimi dünyada 197.5 bin ton, Türkiye'de ise 13.2 bin tondur (1, 2). Meyve eti (%90) ve çekirdekten (%10) oluşan olgun keçiboynuzu meyvesi cins, bölge ve iklime bağlı olarak yüksek oranda kuru madde (%92), şeker (%59), diyet lifi (%11), fenolik madde (%3) ve mineral madde (%3); düşük oranda yağ (%0.2) ve protein (%4.5) içermektedir (3-5). Keçiboynuzu meyvesi çerez olarak doğrudan tüketilebildiği gibi meyvenin etli kısmı keçiboynuzu unu ve pekmezi; çekirdek (tohum) kısmı gam (Locust bean gum, E410) üretiminde kullanılmaktadır (2). Son yıllarda yüksek şeker içeriğine sahip keçiboynuzu meyvesinden şeker şurubu (6-9), sitrik asit (10), laktik asit (11), etil alkol (12, 13) üretimi ve bu üretim için özütleme koşulları araştırılmaktadır. Bu araştırmalarda keçiboynuzu özütü (ekstrakt), doğal haliyle preslenmesi mümkün olmayan oldukça kuru ve sert yapıya sahip keçiboynuzu meyvesi su ile muamele edilerek elde edilmiş olup özütleme koşulları belirlenirken genel olarak özütlenen çözünür kuru madde miktarı dikkate alınmıştır. Araştırmalar göstermiştir ki yüksek miktarda çözünür kuru madde elde etmek, sisteme eklenen çözücü miktarına bağlıdır. Geri alınması ekonomik olması koşuluyla, çözücü miktarını artırmak özütleme verimini yükseltmektedir (3). Özütleme verimini doğrudan etkileyen faktörlerden biri de tanecik boyutudur. Özütlenecek hammaddenin tanecik boyutunun küçültülmesi özütleme süresini kısaltmaktadır. Küçük tanecikler, sıvıyla temas eden katı yüzey alanının artmasına ve çözünebilir bileşenin katı içinde kısa mesafede yüzeye ulaşmasını sağlamaktadır. Ancak, tanecik boyutunun aşırı küçültülmesi, sıvının tanecikler etrafındaki dolaşımını güçleştirmekte ve aşırı öğütme özütlemeye istenmeyen bulanıklığın oluşumuna neden olmaktadır. Özütlemeye yüksek sıcaklığın tercih edilmesi difüzyon hızını artırırken mikrobiyal gelişmeyi engelleyici bir etkiye de sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda polifenollerin çözünmesi kolaylaşmakta ve 5-HMF oluşumu da sorun olmaktadır (3, 14).

Önemli oranda lif içeren keçiboynuzu meyvesinin su tutma kapasitesi, özütleme verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Su tutma kapasitesi, lifli hidrofilik maddelerin suyla birleşme eğilimi

olarak tanımlanmakta ve lifli maddelerin çözünemeyen kısımları tarafından tutulan suyun ölçülmesiyle belirlenmekte olup bir maddenin kendi ağırlığına oranla absorbladığı su miktarı olarak da ifade edilmektedir (15). Keçiboynuzu meyvesini özütlemek için yapılan çalışmalarda, özütleme koşulları meyve tanecik boyutu, (1 - 20 mm), özütleme sıcaklığı, (20- 100 °C), özütleme süresi, (0.25 – 8 saat), su -meyve oranı (1 - 10) için birbirinden oldukça farklı koşullar önerilmiştir (3- 11).

Tepki yüzey yöntemi (*response surface methodology, TYY*) bir işletim sisteminde problemin analiz edilmesi ve modellenmesi için deneysel faktörlerle bunların ölçülen tepkileri (yanıt, cevap) arasında bağıntılar kuran, bağımsız değişkenlerle (faktör) bunlara bağlı bir ya da birkaç ölçülen bağımlı değişken (tepki) arasındaki ilişkinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. TYY uygulanmasının amacı, elde edilecek tepkileri öngörebilecek, uygun bir yaklaşımla fonksiyon bulmak ve optimum işletme koşullarını oluşturmaktır. Tepki yüzey yöntemi, ürün ve proses tasarımında, tanımlanmasında, geliştirilmesinde ve optimizasyonunda, kalitenin iyileştirilmesinde kullanılan ve son yıllarda kimya endüstrisi, fiziki bilimler, mühendislik, sosyal bilimler, biyoteknoloji ve gıda bilimi ve teknolojisini de içeren çeşitli dallarda kullanımı giderek artan bir yöntemdir (16, 17).

Bu çalışmada, önemli miktarda şeker içeren keçiboynuzu meyvesinden şeker şurubu, pekmez ya da biyoteknolojik ürünlerin üretiminde kullanılacak suda çözünür kuru maddenin, yüksek verim ve kalitede özütlenebildiği koşulların belirlenebilmesi amacıyla özütlemeye etki eden faktörlerin tek tek etkileri ve etkileşimlerinin etkisi tepki yüzey yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, Mersin'in Tarsus ilçesinden aynı cins aşılı ağaçlardan toplanan ve TS 2907'ye uygun olarak seçilen keçiboynuzu meyveleri kullanılmıştır (18). Çalışmada kullanılan tüm kimyasal, çözelti ve su kromatografik ve/veya analitik saflıktadır.

Keçiboynuzu Meyvesinden Çözünür Kuru Maddenin Suyla Özütlenmesi

Keçiboynuzu meyveleri yıkanıp kurutulduktan sonra kesilerek meyvenin çekirdekleri ayrılmıştır. Meyve eti, değirmende öğütülerek boyutu küçültüldükten sonra farklı gözeneğe açıklığına

sahip eleklerden elenerek tanecik boyutuna göre sınıflandırılmıştır. Tanecik boyutu ayarlanan keçiboynuzu meyve etinden 10 gram alınarak 100 mL'lik erlenlere konulmuş ve üzerlerine meyve ağırlığının 2 – 6 katı olacak şekilde özütleme sıcaklığında saf su eklenmiştir. Erlenlerdeki karışımlar, 500 rpm ayarlı magnetik karıştırıcıda özütleme sıcaklık ve süresince karıştırılmıştır. Süre sonunda karışımlar, 20 °C sıcaklık, 6000 rpm hızla 15 dakika santrifüjlenmiş ve sonra kaba filtre kâğıdından vakum altında süzülerek özüt yani filtrat hacmi (F) ölçülmüştür.

Çözünür Kuru Madde (%ÇKM), Filtrat Verimi (%F), Su Tutma Kapasitesi (STK) Ve pH Tayini

Homojen keçiboynuzu özütlerinin pH'sı pH metre, çözünür kuru maddesi (%ÇKM, Briks) Abbe refraktometresi ile 20 °C'de doğrudan ölçülmüştür. Berraklık değerleri ise 625 ve 660 nm dalga boyunda %Geçirgenlik (%T, Transmittans) olarak spektrofotometrede ölçülmüştür (19). Filtrat miktarının meyveye başlangıçta eklenen suyun miktarına oranından filtrat verimi (%F); filtrat miktarı ile başlangıçta eklenen su miktarı arasındaki farkın meyve ağırlığına olan orandan da su tutma kapasitesi (STK, w/w) hesaplanmıştır (15).

Tepki Yüzey Yöntemi İle Deney Tasarımı Ve İstatistiksel Analiz

Karmaşık proseslerin incelenmesi, geliştirilmesi ve işlem koşullarının optimize edilmesinde matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan tepki yüzey yönteminde en çok kullanılan deney tasarımlarından biri olan merkezli bileşik deney tasarımı (Central composite design, CCD), iki veya daha fazla faktörün tepki üzerindeki etkileri aynı anda araştırılabilmekte ve en az sayıdaki deneyden en düşük maliyetle çok sayıda anlamlı veri elde edilebilmekte; ayrıca kritik olduğu düşünülen herhangi bir değişken üzerinde yapılan değişikliklerin etkilerini önceden tahmin etmeye olanak sağlanmaktadır (16, 17).

Bu çalışmada, CCD deney tasarımı 4 faktör ve 5 seviyeli olarak uygulanmış ve faktör kombinasyonları Statistica paket programı (Stat Soft. Inc., 1995) kullanılarak oluşturulmuştur (20). CCD'de her bir faktörün merkez noktası 0, merkezden düşük seviyeler -1 ve -1.68; merkezden yüksek seviyeler ise +1 ve +1.68 olarak kodlanmıştır. Her bir bağımsız değişkenin seviyeleri, ön çalışmalarla belirlenen sınırlar içinde, merkezden eşit uzaklıkta artan ve azalan değerlerde hesaplanmıştır. Deney tasarımında 2'si merkez noktası olmak üzere 18 adet deney noktası olup; deney sırası rasgele seçilmiş ve deneyler iki tekrarlı ve iki paralel olarak yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan faktör (bağımsız değişken) ve seviye aralıkları Çizelge 1'de verilmiştir.

CCD'ye göre elde edilen özütlerin analiz verilerinin regresyon analizi (b), önem dereceleri (P) ve tepki yüzey izdüşüm grafikleri Statistica paket programı (Stat Soft. Inc., 1995) kullanılarak hazırlanmıştır (20). İzdüşüm grafikleri çizilirken değişkenlerden iki tanesi merkez noktasında sabit tutulup diğer iki değişken çalışılan seviyelerde değiştirilmiştir. Bu yöntemde analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, TYY problemlerinin çözümünde karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak katsayı değerlerinin ve optimum noktanın matematiksel olarak kolayca tahminlenebildiği 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 1) (16, 17).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{ij=1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Bu eşitlikte Y, ölçülen pH, %F, %ÇKM, STK gibi bağımlı değişken; b_0 kesişim/sabit, b_i doğrusal (1. derece terimlerin katsayısı), b_{ii} kuadratik (2. derece terimlerin katsayısı), b_{ij} etkileşim katsayısı, k bağımsız değişken sayısı, X_i ve X_j bağımsız değişkenlerdir (16, 17).

Çizelge 1 Merkezli bileşik deney tasarımı (CCD) belirlenen bağımsız değişkenler ve seviyeleri
Table 1. Variables and their levels for the central composite design

Simge (Symbol)	Bağımsız değişkenler (Independent Variables)	Birim (Unit)	Kullanılan Seviye ve Değerleri (Coded levels and Factor levels)				
			-1.68	-1	0	1	1.68
X1	Meyve Tanecik Boyutu (Particle Size of Fruit)	mm	0.3	1	2	3	3.7
X2	Su - Meyve Oranı (Water - Fruit Ratio)	w/w	2.3	3	4	5	5.7
X3	Özütleme Sıcaklığı (Extraction Temperature)	°C	15	27	45	63	75
X4	Özütleme Süresi (Extraction Time)	dk. (min)	44	75	120	165	196

SONUÇ VE TARTIŞMA

Tepki yüzey yöntemi CCD kullanılarak, iki tekrar ve iki paralelli yapılan çalışmada, keçiyoynuzu özütlerinin analiz sonuçlarının ortalama değerleri Çizelge 2' de; bağımsız değişkenlerden hangisi veya hangilerininin bağımlı değişkenleri daha çok etkilediğini gösteren F değerleri ve önemlilikleri (P değeri) ile determinasyon katsayılarının (R^2) bulunduğu varyans analiz (ANOVA) sonuçları Çizelge 3'te ve regresyon katsayıları ise Çizelge 4' te verilmiştir.

Çalışmada kullanılan modelin, test edilen her bir bağımlı değişkendeki değişimi açıklamadaki yeterliliğini ifade eden determinasyon katsayılarının, pH hariç diğer tüm bağımlı değişkenler için 0.77 - 0.97 arasında değiştiği; modelin verilere uygun olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3). Farklı özütleme koşullarında elde edilen sonuçlara göre keçiyoynuzu özütünün pH değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ($P>0.05$) (Çizelge 2 ve 4). Keçiyoynuzu meyvesinin tamponlayıcı bileşenlere sahip olduğu bilinmektedir (7).

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde, %ÇKM üzerine faktörlerin etkileşimlerinden en fazla etkiyi sıcaklık-süre etkileşiminin ($X_3 \times X_4$, $P<0.01$) gösterdiği; su-meyve oranı ve sıcaklığın ise tek tek etkilerinin önemli ($P<0.05$) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Su-meyve oranı 4, tanecik boyutu 2'de sabit tutulduğunda yüksek %ÇKM

değeri için ya düşük sıcaklıklarda uzun süre ya da kısa süre için yüksek sıcaklığın gerekli olduğu saptanmıştır (Şekil 1a). Şekil 1a'dan 67 °C' de 20 ile 170 dk arasında ulaşılan yüksek %ÇKM değerine, 25 °C' de 170 dakikadan daha uzun bir sürede ulaşıldığı görülmektedir. Regresyon katsayıları incelendiğinde su- meyve oranının %ÇKM üzerine etkisinin negatif yönde olduğu ve su-meyve oranı arttıkça %ÇKM miktarının azaldığı görülmektedir (Şekil 1b, Çizelge 4). Su-meyve oranı arttıkça sıcaklığın etkisinin azaldığı; yüksek %ÇKM değerine su-meyve oranı küçük ($X_2<4$) olduğunda ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 1b). Bir çalışmada, özütleme sıcaklık ve süresinin %ÇKM üzerine tek tek ve birlikte etkilerinin istatistiksel olarak önemli olduğu sıcaklık arttıkça %ÇKM'nin de arttığı ve en yüksek %ÇKM değerine 85 °C' de ulaşıldığı bildirilmiştir (8). Bir başka çalışmada özütleme sıcaklığı 15 – 30 °C olduğunda maksimum verim elde edilmesine rağmen 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda verimin azaldığı ve 45 °C'nin üzerinde şekerlerde olabilecek bozunmalardan kaçınmak için uygun özütleme sıcaklığının oda sıcaklığı olduğu bildirilmiştir (7).

Meyveden özütün filtre edilebilirliğinin bir ölçüsü olan filtrat veriminin (%F) belirlenmesi, posada kalan çözünür kuru madde derişimi ile filtrasyon için harcanacak zaman ve enerji miktarının tespiti açısından önemlidir. Varyans analizi (Çizelge 3) ve regresyon katsayıları (Çizelge 4) çizelgelerine

Çizelge 2. Merkezi bileşik deney tasarımı ve analiz sonuçları
Table 2. Central composite design matrix with responses

No	X1	X2	X3	X4	pH	%F	STK	% T 625	% T 660	%ÇKM
1	3.0	5.0	63.0	75.0	5.07	64.5	2.10	50.8	57.1	11.5
2	3.0	5.0	27.0	75.0	5.00	66.5	1.98	38.6	42.8	11.0
3	3.0	3.0	63.0	165.0	5.06	33.3	2.37	33.0	39.1	17.6
4	1.0	5.0	27.0	165.0	4.95	67.0	1.95	27.3	31.5	12.0
5	3.0	3.0	27.0	165.0	5.01	49.6	1.79	13.5	16.9	17.5
6	1.0	3.0	63.0	75.0	5.01	41.7	2.07	36.6	43.7	18.0
7	1.0	5.0	63.0	165.0	5.05	71.5	1.69	46.8	53.0	11.0
8	1.0	3.0	27.0	75.0	4.93	49.2	1.81	24.2	29.2	16.1
9	0.3	4.0	45.0	120.0	5.09	65.1	1.65	30.0	36.3	13.8
10	3.7	4.0	45.0	120.0	5.00	65.6	1.63	45.4	50.9	13.9
11	2.0	2.3	45.0	120.0	5.06	27.7	1.97	13.4	17.3	19.8
12	2.0	5.7	45.0	120.0	5.04	75.2	1.67	42.5	47.2	10.3
13	2.0	4.0	15.0	120.0	5.09	66.9	1.57	31.7	35.8	12.4
14	2.0	4.0	75.0	120.0	5.03	50.9	2.32	41.9	49.0	15.0
15	2.0	4.0	45.0	44.0	5.16	59.1	1.94	38.1	44.0	12.6
16	2.0	4.0	45.0	196.0	5.03	59.4	1.92	45.9	51.6	13.4
17	2.0	4.0	45.0	120.0	4.96	65.4	1.64	30.3	35.6	14.1
18	2.0	4.0	45.0	120.0	5.06	68.1	1.51	37.2	42.8	13.9

%F: %Filtrat verimi (extraction efficiency), STK (WHC): su tutma kapasitesi (water holding capacity) (w/w), %T: Berraklık (clearness) (625 ve 660 nm'de %Transmittans)

Çizelge 3. Analiz sonuçlarına göre bağımlı değişkenlere ait varyans analizi (ANOVA)
Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for response of dependent variables

Varyasyon Kaynakları (Sources of variations)	Sd (df)	pH		%F		STK		%T 625		%T 660		%ÇKM	
		KO (MS)	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
X1 (L)	1	0.008	1.20	0.25	0.02	0.001	0.02	237.01	4.51*	213.89	3.72	0.01	0.03
X1 (Q)	1	0.003	0.38	6.28	0.42	0.023	0.84	4.36	0.08	7.57	0.13	0.17	0.46
X2 (L)	1	0.001	0.09	2256.43	150.60***	0.088	3.15	844.72	16.07***	891.62	15.50***	90.25	243.39***
X2 (Q)	1	0.001	0.20	687.10	45.86***	0.211	7.60**	208.53	3.97	274.71	4.78*	6.01	16.21***
X3 (L)	1	0.006	0.91	337.28	22.51***	0.563	20.27***	957.88	18.22***	1313.86	22.85***	5.16	13.93**
X3 (Q)	1	0.000	0.03	186.18	12.43**	0.463	16.67***	0.30	0.01	0.37	0.01	0.06	0.17
X4 (L)	1	0.016	2.32	0.10	0.01	0.000	0.01	60.92	1.16	58.29	1.01	0.56	1.52
X4 (Q)	1	0.002	0.24	169.78	11.33**	0.424	15.25***	89.03	1.69	98.86	1.72	1.00	2.70
X1 x X2	1	0.012	1.85	0.14	0.01	0.002	0.06	241.17	4.59*	265.47	4.62*	0.01	0.02
X1 x X3	1	0.001	0.18	58.14	3.88	0.121	4.36*	0.01	0.00	0.07	0.01	0.02	0.06
X1 x X4	1	0.001	0.22	26.91	1.80	0.016	0.56	15.51	0.29	22.83	0.40	0.19	0.51
X2 x X3	1	0.001	0.09	172.27	11.50**	0.246	8.85**	0.03	0.00	0.21	0.01	1.56	4.21
X2 x X4	1	0.018	2.64	28.52	1.90	0.063	2.27	132.25	2.52	137.01	2.38	0.01	0.02
X3 x X4	1	0.000	0.00	1.27	0.08	0.001	0.05	51.09	0.97	56.74	0.99	2.72	7.34*
Hata (Error)	21	0.007		14.98		0.028		52.57		57.51		0.37	
Toplam (Total)	35												
R ²			0.26		0.95		0.77		0.76		0.77		0.97

L: lineer (Linear), Q: kuadratik (Quadratic), X1 x X2: etkileşim (interactions), %F: %filtrat verimi (extraction efficiency), STK(WHC): su tutma kapasitesi (water holding capacity) (w/w), %T: Berraklık (clearness) (625 ve 660 nm'de %Transmittans), R²: Determinasyon katsayısı (Determination coefficients), KO: Kareler ortalaması (MS: mean square), *P<0.05; **P<0.01; ***P<0.001

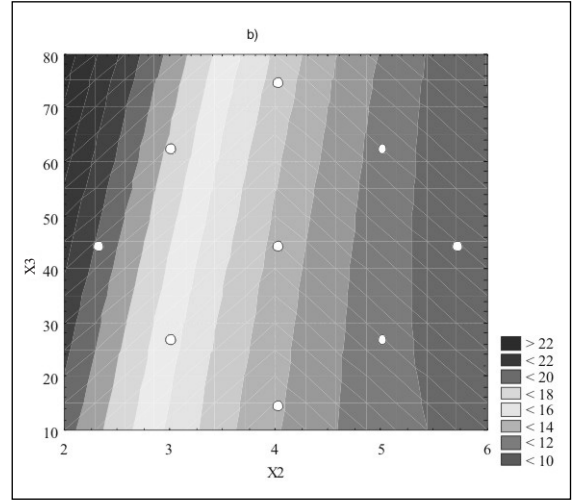
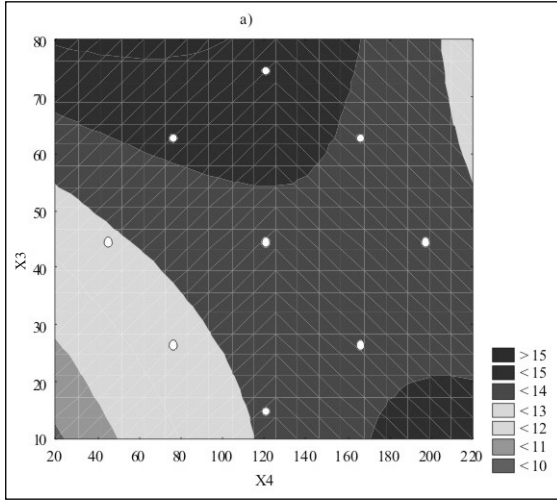
Çizelge 4. Bağımsız değişkenler için regresyon katsayıları (b)
Table 4. Regression coefficients for dependent variables (b)

Varyasyon Kaynakları (Sources of variations)	pH	% F	STK	% T 625	% T 660	%ÇKM
Kesişim/Sabit (Mean /Intercept)	4.11***	-49.42	2.99*	55.43	57.79	25.1291***
X1 (L)	0.25	1.07	-0.29	-25.20	-28.25	-0.8069
X1 (Q)	-0.01	-0.52	0.03	0.43	0.57	0.0858
X2 (L)	0.26	42.48***	-0.29	8.13	11.21	-5.9736***
X2 (Q)	-0.01	5.32***	0.09*	-2.93	-3.36*	0.4974***
X3 (L)	0.13x10 ⁻²	0.12	-0.01	0.05	0.09	0.1444**
X3 (Q)	0.10x10 ⁻⁵	0.01**	0.04 x10 ^{-2***}	0.04 x10 ⁻²	0.41x10 ⁻⁶	0.0002
X4 (L)	0.34x10 ⁻³	0.06	-0.46 x10 ⁻²	-0.74*	-0.78*	0.0476
X4 (Q)	0.40x10 ⁻⁶	0.20x10 ^{-3**}	0.01 x10 ^{-2***}	0.01 x10 ⁻¹	0.10x10 ⁻⁴	-0.0001
X1 x X2	-0.04	0.14	1.60 x10 ⁻²	6.02*	6.31*	0.0345
X1 x X3	-0.48x10 ⁻³	-0.11	0.48 x10 ^{-2*}	-0.02 x10 ⁻¹	0.20x10 ⁻³	-0.0021
X1 x X4	-0.33x10 ⁻³	0.04	-0.11 x10 ⁻²	0.03	0.04	0.0037
X2 x X3	-0.35x10 ⁻⁴	0.18**	-0.69 x10 ^{-2**}	-0.02 x10 ⁻¹	-0.01	-0.0174
X2 x X4	-0.15x10 ⁻²	0.05	-0.22 x10 ⁻²	0.10	0.10	-0.0007
X3 x X4	-0.13x10 ⁻¹⁹	0.31x10 ⁻⁴	-0.01 x10 ⁻³	0.02 x10 ⁻¹	0.60x10 ⁻³	-0.0005*

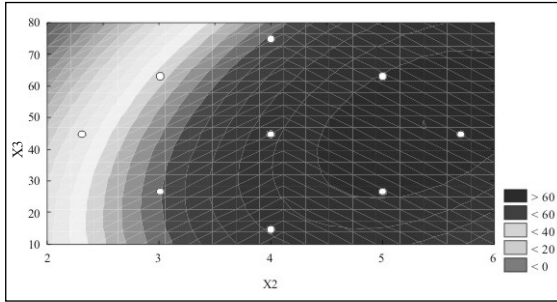
L: lineer (Linear), Q: kuadratik (Quadratic), X1 x X2: etkileşim (interactions), %F: % Filtrat verimi (extraction efficiency), STK(WHC): su tutma kapasitesi (water holding capacity) (w/w), %T: Berraklık (clearness) (625 ve 660 nm'de %Transmittans), *P<0.05; **P<0.01; ***P<0.001

göre %F üzerine su-meyve oranı ile özütleme sıcaklığının etkileşimlerinin etkisi (X2xX3, P<0.01) ve tek tek etkileri önemlidir (Çizelge 3). Ancak aynı su-meyve oranı ve özütleme sıcaklığında filtrat veriminin, %ÇKM ile ters yönde davrandığı, meyveye çözücü olarak eklenen su oranı arttıkça özütün filtrat verimi artarken %ÇKM' sinin azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4). Şekil 2'de özütleme sıcaklığı 45 °C sabit olduğunda su-meyve oranı arttıkça filtrat veriminin arttığı; su-meyve oranı 4 olduğu durumda ise özütleme sıcaklığı 75 °C'

den 45 °C' ye düştüğünde verimin arttığı, 45 °C ile 15 °C arasında değişmediği gözlenmiştir (Şekil 2). Bir araştırmaya göre yüksek miktarda çözünür kuru madde elde etmek, sisteme eklenen çözücü miktarına bağlı olup çözücü miktarını artırmak özütleme verimini yükseltmektedir (3). Ancak, yüksek filtrat verimine sahip düşük %ÇKM' li özütün konsantre edilmesi için gerekli ısı işlem süresi uzun ve enerji miktarı yüksek olacağından ürün kalitesinde istenmeyen değişimlere ve maliyette artışa neden olacaktır.



Şekil 1. Keçiboynuzu özütünün %ÇKM değerine a) özütleme sıcaklığı ile özütleme süresinin ($X_3 \times X_4$) ve b) su-meyve oranı ile özütleme sıcaklığının etkileşiminin ($X_2 \times X_3$) etkileri (diğer faktörler merkez noktada sabit tutulmuştur)
 Figure 1. a) Effect of interaction of extraction temperature with extraction time ($X_3 \times X_4$) and b) Effect of interaction of water - fruit ratio with extraction temperature ($X_2 \times X_3$) on the Soluble solids (SS %) (the other factors were kept constant at center point)



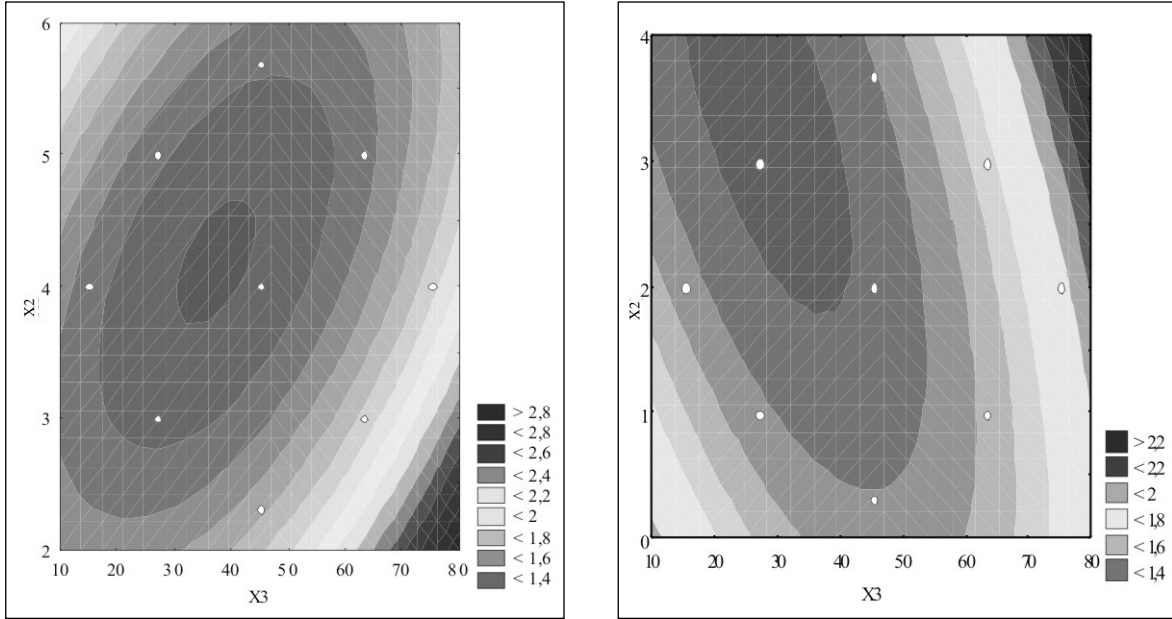
Şekil 2. Keçiboynuzu özütünün sabit tanecik boyutu ($X_1:2$) ve sabit özütleme süresinde ($X_4:120$ dk.) özütleme sıcaklığı (X_3) ile su-meyve oranı (X_2) etkileşiminin % F üzerine etkisi
 Figure 2. Effect of interaction of water - fruit ratio with extraction temperature ($X_2 \times X_3$) on the extraction efficiency (F %) during particle size of fruit and extraction time was kept constant at 2 mm and 120 minutes respectively

Taneciğin çözgenle temas eden yüzey alanı artacağından özütleme hızının dolayısıyla özütün %ÇKM değerinin artacağı düşünüldü yüksek %ÇKM'ye sahip özütün elde edilmesi için meyve tanecik boyutu küçültülerek yapılan çalışmada, tanecik boyutu küçüldükçe, özütün %ÇKM değerinin azaldığı görülmüştür. Buna meyvenin tanecik boyutu küçüldükçe artan su tutma kapasitesinin (STK) neden olduğu tespit edilmiştir. Çünkü meyve tanecik boyutu küçüldükçe, yüzey alanı ve suyla etkileşime giren aktif grup sayısı (iyonik gruplar ve polar yüzeyler) artacağından, küçük tane boyutuna sahip taneciklerin su tutma kapasitesinin arttığı bilinmektedir (15). Lifli hidrofilik maddelerin suyla birleşme eğilimi olarak tanımlanan ve bir gram meyvenin absorbe ettiği

su miktarı olarak hesaplanan STK üzerine özütleme sıcaklığı ile su-meyve oranı ($X_2 \times X_3$, $P < 0.01$) ve meyve tanecik boyutunun ($X_1 \times X_3$, $P < 0.05$) etkileşimlerinin etkisi önemli olup (Çizelge 3) bu etki Şekil 3'te görülmektedir. STK'nin meyve tanecik boyutu küçüldükçe arttığı ve buna bağlı olarak da filtrasyondan sonra posada kalan özüt miktarı artarak filtrat verimi ve özütlenen çözünür kuru maddenin azaldığı saptanmıştır.

Keçiboynuzu özütünün berraklığına (%T) faktörlerin etkileri incelendiğinde; meyve tanecik boyutu ile su-meyve oranı etkileşiminin etkisinin önemli olduğu ($X_1 \times X_2$, $P < 0.05$) ve berraklığa etki eden faktörlerin benzer şekilde %F'e etki ettiği görülmüştür (Çizelge 4). Özütün berraklığına faktörlerin tek tek etkileri incelendiğinde; özütleme sıcaklığı ve su- meyve oranının etkilerinin önemli olduğu ($P < 0.001$) tespit edilmiştir (Çizelge 3). En berrak özüt X_1 'in en büyük olduğu koşullarda elde edilmiş ve tüm tanecik boyutlarında özütlerin su-meyve oranı (X_2) arttığında berraklık artmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada, meyve tanecik boyutu küçüldükçe berraklığın azaldığı ve keçiboynuzu meyvesinin su tutma kapasitesinin arttığı ve buna bağlı olarak da filtrat veriminin ve %ÇKM' nin azaldığı saptanmıştır. Su-meyve oranı arttıkça özütlenen çözünür kuru madde miktarının azaldığı yüksek %ÇKM için düşük su-meyve oranlarında ya düşük sıcaklıklarda uzun süre ya da kısa sürelerde yüksek sıcaklığın gerekli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Keçiboynuzu meyvesinin su tutma kapasitesinin (STK) üzerine a) Su-meyve oranı ile özütleme sıcaklığı (X2xX3) etkileşimin etkisi (X1:2 ve X4:120 dk.) b) Özütleme sıcaklığı ile meyve tanecik boyutunun (X1xX3) etkileşimin etkisi (X2:4 ve X4:120 dk.)

Figure 3. a) Effect of interaction of water - fruit ratio with extraction temperature (X2xX3) on the WHC of carob pod (X1:2 and X4:120 min) b) Effect of interaction of particle size of fruit with extraction temperature (X1xX3) on the WHC of carob pod (X2:4 and X4:120 min)

Teşekkür

Bu çalışmayı destekleyen ME. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne ve Gıda Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. FAOSTAT. 2015. <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor> (Erişim tarihi 17.02.2015).
2. Turhan İ, Karhan M. 2004. Doğal bir ürün; keçiboynuzu. *GIDA*, 12, 39-42.
3. Karkacier M, Artık N. 1995. Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua L.*) fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve ekstraksiyon koşulları. *GIDA*, 20(3), 131-136.
4. Özcan MM, Arslan D, Gökçalık H. 2007. Some compositional properties and mineral contents of carob (*Ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup. *Int J Food Sci Nutr*; 58 (8), 652-658.
5. Yousif AK, Alghzawi HM. 2000. Processing and characterization of carob powder. *Food Chemistry*, 69, 283-287.
6. Diaz CS. April 1997. Syrup of natural carob sugars and a process for its production. US Patent 08,412, 761.
7. Petit MD, Pinilla JM. 1995. Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *Lebensm Wiss Technol*, 28, 145-152.
8. Turhan İ. 2005. Sürekli sistemde keçiboynuzu ekstraksiyonu üzerine araştırma. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Antalya, Türkiye, 73 s.
9. El Batal H, Hasib A, Bacaoui A, Dehbi F, Ouattmane A, Jaouad A. 2013. Syrup of natural carob sugars and a process for its production using response surface methodology. *Chemical and Process Engineering Research*, 10, 44-50.
10. Roukas T. 1998. Carob pod: a new substrate for citric acid production by *Aspergillus niger* Appl *Biochem Biotechnol*, 74(1), 43-53.
11. Turhan İ, Bialka KL, Demirci A, Karhan M. 2010. Enhanced lactic acid production from carob extract by *Lactobacillus casei*. *Food Biotechnol* 24, 364-374.

12. Roukas T. 1995. Ethanol production from carob pod extract by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells on the mineral kissiris. *Food Biotechnol*, 9(3): 175-188.
13. Turhan İ, Bialka KL, Demirci A, Karhan M. 2010. Ethanol production from carob extract by using *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technol*, 101, 5290-5296.
14. Turhan İ, Tetik N, Karhan M. 2007. Keçiboynuzu pekmezinin bileşimi ve üretim aşamaları Gıda Teknolojisi Elektronik Dergisi, 2(2), 39-44.
15. Fennema OR. (ed). 1996. Food Chemistry. 3rd Edition, Marcel Dekker Inc. New York, USA 1067 s.
16. Myers R, Montgomery DC. 2002. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, 798 s.
17. Koç B. Kaymak Ertekin F.2010. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 63-70.
18. TSE. 1977. Türk Standartları Enstitüsü. Keçiboynuzu (Harnup), TS 2907, Aralık. Ankara.
19. Cemeroğlu B.1992. *Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları*. Biltav Yayınları, Ankara, Türkiye, 380 s.
20. 15. Statsoft. 1995. Statistica for Windows, Release 5.0. Tulsa, OK, USA: Statsoft Inc.