



Kullanıma hazır suda çözünebilir keçiboynuzu kabuğu tozu üretiminin yanıt yüzey yöntemi ile çift aşamalı optimizasyonu

Dual optimization for instant soluble carob pod powder production by response surface method

Mehmet Şükrü Karakuş¹ , Merve Akalan² , Melike Yücepepe³ , Kamile Bayrak Akay⁴ ,
Asliye Karaaslan⁵ , Bülent Başyigit⁶ , Mehmet Karaaslan^{7,*} 

^{1,2,3,4,6,7} Harran Ömer Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 63300, Şanlıurfa Türkiye

⁵ Harran Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Programı, 63300, Şanlıurfa Türkiye

Öz

Bu çalışmada, mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak keçiboynuzu kabuğundan elde edilen biyoaktif maddeler (fenolikler) püskürtmeli kurutma tekniği ile çözünür toz forma dönüştürülmüştür. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ve püskürtmeli kurutma adımları yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak optimize edilmiştir. Ekstraksiyon aşamasında, solvent sıcaklığının ve ekstraksiyon süresinin toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları (toplam fenolik madde miktarı: 84.48 mg GAE/g), 55 °C ve 26 dk olarak belirlenmiştir. Nihai toz üretimi için ise maksimum işlem verimi (%48.00) püskürtmeli kurutucu giriş sıcaklığının 184 °C ve akış hızının 8 mL/dk olduğu noktada sağlanmıştır. Son ürünlerdeki fenolik maddelerin varlığı FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Elde edilen tozların toplam fenolik madde miktarı (15.37 mg GAE/g) ve antioksidatif davranışı (DPPH: 0.63 mmol TE/g, ABTS: 0.30 mmol TE/g, FRAP: 0.06 mmol TE/g, CUPRAC: 0.05 mmol TE/g) araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Keçiboynuzu kabuğu, Mikrodalga destekli ekstraksiyon, Püskürtmeli kurutma, Toplam fenolik madde, Antioksidan kapasite

1 Giriş

Keçiboynuzu ağacı (*Ceratonia siliqua*) yıl boyunca yapraklarını dökmeyen kseroitik bir bitkidir [1]. Ağaçlar başta Tunus, Cezayir, Fas, İspanya, Portekiz, İtalya olmak üzere Akdeniz ülkelerinde yetiştirilmekte veya doğal olarak gelişim göstermektedirler. Keçiboynuzu ağacından elde edilen meyveler başta gıda endüstrisi olmak üzere farklı sektörlerde girdi olarak değerlendirilmekte veya bu yönde atılımlar yapılmaktadır. Meyvelerin toplam ağırlığının yaklaşık %80-90'lık kısmını kabuklar (pulp) geriye kalan %10-20'lik bölümünü ise çekirdekler oluşturmaktadır [2]. Keçiboynuzu meyvesini oluşturan kabuklar ve çekirdekler %50-65 şeker, yaklaşık %11 diyet lifi, %1-5 protein, %1-6 mineral ve %0.2-0.8 yağ fraksiyonlarını içerirler [3]. Meyveler, öğütülüp keçiboynuzu tozu olarak pazarda kendisine yer bulmuştur. Ayrıca, keçiboynuzu meyveleri kullanılarak keçiboynuzu pekmezi ve gamı gibi türev ürünlerde üretilmektedir [4].

Abstract

In this study, bioactive compounds (phenolics) from carob pod were extracted by using microwave assisted extraction method. Spray drying technique was performed for the conversion of the resulting extract into powder form. Microwave assisted extraction and spray drying steps were optimized using response surface methodology. In the extraction stage, the effect of solvent temperature and extraction time on the total phenolic content was evaluated. Optimum extraction conditions (total phenolic content: 84.48 mg GAE/g) were determined as 55 °C and 26 min. For the final powder production, the maximum process yield (48.00%) was obtained at the point where the spray dryer inlet temperature was 184 °C and the flow rate was 8 mL/min. The presence of phenolic structures in final product was verified by FTIR spectroscopy. Total phenolic content (15.37 mg GAE/g) and antioxidative behavior (DPPH: 0.63 mmol TE/g, ABTS: 0.30 mmol TE/g, FRAP: 0.06 mmol TE/g, CUPRAC: 0.05 mmol TE/g) of carob powders were evaluated.

Keywords: Carob pod, Microwave extraction, Spray drying, Total phenolic content, Antioxidant capacity

Diğer bitkisel materyallerden elde edilen özütlerde olduğu gibi keçiboynuzu meyveleri de biyolojik aktivite sergileme potansiyeli olan özel oluşumları (polifenoller, potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, demir, organik asit vb.) yapılarında buldukları bilimsel çalışmalarda rapor edilmiştir [5,6,7]. Bu özel oluşumlar meyvelere antioksidatif, antimikrobiyal ve antidiyabetik gibi özellikler sağlamaktadır. Keçiboynuzu meyveleri her ne kadar biyolojik özellikler açısından ön plana çıksa da tüketim sıklığı yeterli seviyelerde değildir. Piyasada standart ve/veya doğrudan tüketime yönelik bir ürünün olmaması tüketim noktasındaki problemlerin nedenleri olarak gösterilebilir. Daha önce de bahsedildiği gibi meyveler öğütüldükten sonra süzen poşetlerde veya doğrudan satışa sunulmaktadır. Bu durumda da standardizasyonu sağlamak mümkün değildir. Çünkü nihai ürünlerin eldesinde proses koşulları tüketiciden tüketiciye farklılık göstermektedir. Ayrıca süzen poşetlerde, insan sağlığı üzerine toksik etki gösteren nano ve mikro

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mehmetkaraaslan@harran.edu.tr (Mehmet Karaaslan)

Geliş / Received: 15.11.2022 Kabul / Accepted: 15.02.2023 Yayınlanma / Published: 15.04.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1205063

parçacıkların proses esnasında nihai üründe mevcudiyeti yapılan çalışmalarda not edilmiştir [8]. Belirtilen bu nedenlerden dolayı son yıllarda instant (tüetime hazır) ürünlere olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Literatür çalışmaları da bu yaklaşımı desteklemektedir. Özellikle son 10 yılda bitkisel özütlerin instant forma dönüştürülmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Nane [9], *Codonopsis javanica* kökü [10] ve meyan kökü [11] özütleri bunlara örnek olarak verilebilir.

Instant formda ürün eldesi 2 farklı aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama ilgili materyallerden fonksiyonel yapıların uygun koşullarda özütlenmesini kapsamaktadır. Bu aşamada klasik özütleme yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda çevre dostu tekniklerin kullanımına yadsınamaz derecede bir yönelim vardır. Çevre dostu teknikler arasında da mikrodalga ve ultrason destekli yöntemleri konu alan çok sayıda çalışma olduğu söylenebilir. Bu teknikler çevre dostu olmalarının yanı sıra biyoaktif materyalin izolasyonunda da klasik yöntemlere göre daha efektif olduğu rapor edilmiştir [12,13]. Dolayısıyla instant ürün eldesinin ilk aşamasını inovatif yöntemlerle yürütmek daha makul görülmektedir. İkinci aşama ise elde edilen özütlerin toz forma dönüştürülmesi ile ilgilidir. Bu aşama için de alternatif prosesler olsa da istenilen kaliteye sahip toz ürünlerin eldesinde püskürtmeli kurutma sisteminin başarısını konu alan birçok farklı çalışma literatürde mevcuttur [14,15]. Çalışmalar incelendiğinde, materyallerden elde edilen özütlerin kendine özgü doğası nedeniyle nihai toz ürünlerin üretimin proses şartlarının optimize edildiği görülmektedir. Keçiboynuzu meyvesinin kütlece %50'sini şeker fraksiyonlarının oluşturduğu bilinmektedir. Şeker fraksiyonlarının ise büyük bir kısmı düşük moleküler ağırlığa sahiptir. Düşük moleküler ağırlığa sahip olan bu yapılar püskürtmeli kurutma esnasında tozların yapışmasına neden olarak verimin düşmesine ve arzu edilmeyen özelliklere sahip tozların elde edilmesine neden olur [16]. Efektif bir püskürtmeli kurutma için belirtilen problemlerin üstesinden gelinmesi önem arz etmektedir. Bu bağlamda moleküler ağırlığı yüksek olan kurutma yardımcı materyallerinin sisteme dahil edilmesinin makul olduğu önceki çalışmalarda ortaya konmuştur [17]. Bitkisel özütlerin (lipit fraksiyonları hariç) instant forma dönüştürülmesinde farklı kurutma yardımcı materyalleri kullanılmakla beraber yüksek moleküler ağırlığı, ucuz olması ve çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı maltodekstrin bu alanda ön plana çıkmaktadır [18,19]. Belirtilen durumlardan dolayı bu çalışmada:

- Keçiboynuzu meyve kabuklarından maksimum düzeyde fenolik madde eldesi için mikrodalga destekli özütleme koşullarının yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonuna,
- Optimum koşullarda üretilen özütlerin instant forma dönüştürülmesinde kurutma yardımcı materyali olarak maltodekstrinin kullanılmasına ve püskürtmeli kurutma cihaz şartlarının optimize edilmesine,
- Elde edilen nihai toz ürünlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesine odaklanılmıştır.

2 Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılmak üzere keçiboynuzları Şanlıurfa'da bulunan yerel bir marketten temin edilmiştir. Keçiboynuzları çekirdeklerinden ayrıldıktan sonra geriye kalan kabuklar bir öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiş ve analizlerde kullanılmak üzere +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik safliktadır.

2.2 Keçiboynuzu özütlerinin hazırlanması

Keçiboynuzu kabuğu tozu (10 g) bir cam balona tartıldıktan sonra üzerine 100 mL saf su (1:10, w/v) ilave edilmiştir. Cam balon mikrodalga (Sineo, Mass II Plus, Şangay, Çin) haznesine yerleştirildikten sonra sabit watt (500 W), farklı sıcaklık (25-60 °C) ve sürelerde (1-30 dk) ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen özütler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj (Nüve, NF 1200R, Ankara) edildikten sonra filtre kağıdından süzümüştür. Elde edilen filtratlar analiz ve toz üretim adımlarında kullanılmıştır.

2.2.1 Mikrodalga destekli ekstraksiyonun optimizasyonu

Ekstraksiyon aşaması ile ilgili bağımlı ve bağımsız değişkenlere ait alt ve üst sınırlar Tablo 1'de sunulmuştur. Mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde sıcaklık ve süre bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Değişkenlerin toplam fenolik madde miktarı üzerindeki etkileri yanıt yüzey yöntemi kullanılarak merkezi kompozit tasarımı ile değerlendirilmiştir. Deney tasarımı, merkez noktasında 5 tekrar içeren 13 denemeden oluşmaktadır. Tüm işlemler 500 W gücünde gerçekleştirilmiştir.

Saf su ile karıştırılan keçiboynuzu kabuğu tozları, belirlenen sıcaklıkta (25-60 °C) ve sürede (1-30 dk.) mikrodalga cihazının ilgili bölümüne yerleştirilmiştir. İşlem sonunda süpernatant, 4000 rpm'de 10 dk santrifüj edildikten sonra toplanmış ve analizlere kadar -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

Tablo 1. Mikrodalga destekli ekstraksiyon optimizasyonuna parametreleri

Faktörler	Parametreler	Seviyeler	
		Düşük (-1)	Yüksek (+1)
Bağımsız değişkenler	A	25	60
	B	1	30
Bağımlı değişkenler	Y ₁	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	

2.3 Instant toz üretimi

Optimum koşullarda elde edilen ekstraktların suda çözünebilir kuru madde miktarı (Briks^o) 7 g/100 g olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra ekstraktların içerisine 7 g maltodekstrin eklenmiş ve 12,000 rpm Ultra-Turrax (IKA-T18 Basic, Japonya) ile homojenize edilmiştir. Elde edilen solüsyonlar püskürtmeli kurutma cihazına beslenmiştir.

Püskürtmeli kurutma optimizasyon koşullarına ait bağımlı ve bağımsız değişkenler ile ilgili alt ve üst sınırlar **Tablo 2**'de verilmiştir. Püskürtmeli kurutma giriş sıcaklığı (120-200 °C) ve akış hızı (5-20 mL/dk) bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Deneme tasarımı, 5 merkezi nokta olmak üzere 13 denemeden oluşmaktadır. Belirtilen parametrelerin işlem verimi ve nihai tozların toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi araştırılmıştır.

Tablo 2. Püskürtmeli kurutma optimizasyon tasarımı için deneysel parametreler

Faktörler	Parametreler	Seviyeler	
		Düşük (-1)	Yüksek (+1)
Bağımsız değişkenler	A	120	200
	B	5	20
Bağımlı değişkenler	Y ₁	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	
	Y ₂	Verim (%)	

2.4 Analizler

2.4.1 FTIR spektroskopisi

Analizi, FTIR spektroskopisi (IRTracer-100, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Özüt ve toz numunelere ait geçirgenlik spektrumları, oda sıcaklığında 1 cm⁻¹ çözünürlükte 4000 ile 500 cm⁻¹ dalga boyunda tespit edilmiştir [20].

2.4.2 İşlem verimi

Püskürtmeli kurutma işlem verimi (%), besleme çözeltisinin içerdiği toplam katı madde miktarı ve nihai toz miktarı baz alınarak hesaplanmıştır [21].

2.4.3 Su aktivitesi ve nem miktarı

Örneklerin su aktivite değerleri 25 °C'de bir su aktivite ölçüm cihazı (Aqualab pre, ABD) ile belirlenmiştir. Ölçüm kaplarına 3-5 g örnek konulduktan sonra cihazın okuma bölgesine yerleştirilmiş ve okunan değerler kaydedilmiştir [22].

Keçiyoynuzu tozunun nem içeriği için, 3-5 g numune bir petri kabına tartılmış ve 105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde sabit bir ağırlığa ulaşana kadar bekletilmiş ve sonrasında tartılarak sonuçlar % olarak hesaplanmıştır [23].

2.4.4 Kül tayini

Toz örnek 1-3 gram arasında tartıldıktan sonra sabit tartıma getirilmiş krezelere alınmıştır. Örnek içeren krezeler, sıcaklığı 550 °C'ye ayarlanmış kül fırınının ilgili kısmına konulmuştur. Keçiyoynuzu kabuğu toz numunelerinin içerdiği toplam kül miktarı başlangıç ve son ağırlığından yararlanılarak belirlenmiştir [24].

2.4.5 Islanabilirlik

Islanabilirlik değerini belirlemek için 1 g örnek 100 mL distile su (20 °C) içeren bir behere aktarılıp ve örneklerin yüzeyden kaybolana kadar geçen süre (sn) kaydedilerek hesaplanmıştır [25].

2.4.6 Hausner oranı ve Carr indeksi

Tozun yığın yoğunluğu için, 3 g numunenin tartılmış ve 25 mL'lik cam bir mezüre belirli bir yükseklikten ve hızda aktarılmıştır. Numunenin mezür içerisinde kapladığı ilk

hacim kaydedilmiştir. Daha sonra düz bir zemin üzerinde örnek hacmi sabitlenene kadar mezür manuel olarak vurulmuştur. İşlem sonunda son hacim not edilmiştir. Yığın yoğunluğu (örnek miktarı (g)/ilk hacim (mL)) ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (örnek miktarı (g)/son hacim (mL)) değerlerinden yararlanılarak Hausner oranı (**Denklem 1**) ve Carr indeksi (**Denklem 2**) hesaplanmıştır [25].

$$\text{Hausner oranı} = \frac{\text{sıkıştırılmış yığın yoğunluğu}}{\text{yığın yoğunluğu}} \quad (1)$$

$$\text{Carr indeksi} = \frac{\text{Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu} - \text{yığın yoğunluğu}}{\text{sıkıştırılmış yığın yoğunluğu}} \times 100 \quad (2)$$

2.4.7 Çözünürlük

Numuneler saf su (1:10 w/v) ile karıştırıldıktan sonra 1 s oda sıcaklığında bekletilmiş ve 4500 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Süre sonunda süpernatant toplanmış, 24 s 70 °C'de etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır [26].

2.4.8 Renk

Numunelerin rengi, HunterLab, (Color Quest® XE, ABD) kolorimetresi kullanılarak CIE L*, a* ve b* cinsinden ölçülmüştür [27]. C* (renk yoğunluğu) (**Denklem 3**) ve h° (ton açısı) (**Denklem 4**) değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (3)$$

$$h^{\circ} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (4)$$

2.4.9 Toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite

Toz numuneler (0.5 g) distile su içerisinde (10 mL) tamamen çözündürüldükten sonra toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite analizlerinde kullanılmıştır.

Toplam fenolik madde miktarı, Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak ölçülmüştür [28]. Kısaca, 0.4 mL seyreltilmiş örnek, 2 mL seyreltilmiş Folin-Ciocalteu reaktifi (1:9 v/v) ve 1.6 mL Na₂CO₃ (%7.5, w/v) karıştırılmıştır. Karanlık bir yerde oda sıcaklığında 60 dk'lık inkübasyon süresinden sonra karışımların absorbansları spektrofotometre (Model UV-1280, Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak 765 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar, g numune başına mg gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak ifade edilmiştir.

Numunelerin antioksidan kapasite değerleri, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit (ABTS), Bakır indirgeyici antioksidan kapasitesi (CUPRAC) ve Ferrik indirgeyici antioksidan kapasitesi (FRAP) yöntemleri ile belirlenmiştir.

DPPH yönteminde, 3.9 mL 25 mg/L metanolik DPPH solüsyonu ve 0.1 mL seyreltilmiş örnekler ile karıştırılmıştır. Karanlık bir ortamda 30 dk'lık inkübasyondan sonra örneklerin absorbans değerleri spektrofotometre kullanılarak 515 nm'de okunmuştur [29].

ABTS yöntemi için, 2.46 mM potasyum peroksidisülfat içeren ABTS radikal çözeltisi, 734 nm'deki absorbans değeri 0.700±0.02'e ulaşana kadar fosfat tamponu (pH 7.6) ile seyreltilmiştir. Daha sonra bu solüsyon (2000 µL) 50 µL

seyreltilmiş örnekler ile karıştırılmış ve 6 dakikalık inkübasyondan sonra absorbans değerleri 734 nm okunmuştur [29].

CUPRAC analizinde, 1 mL amonyum tampon çözeltisi (1.0 M), 1 mL L etanolik neocuproin çözeltisi (7.5×10^{-3} M) ve 1 mL CuCl_2 çözeltisi (0.01 M) içeren test tüpüne 0.1 mL seyreltilmiş örneklerden ilave edilmiştir. Daha sonra son hacimler saf su ile 4.1 mL'ye tamamlanmıştır. Absorbanslar, 30 dakikalık inkübasyondan sonra 450 nm'de UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülmüştür [30].

FRAP antioksidan yönteminde ise Benzie ve Strain (1996) tarafından belirlenen yöntem kullanılmıştır [31]. FRAP reaktifi (30 mM $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, 10 mM TPTZ, 20 mM FeCl_3) (2850 μL) ile örnekler (150 μL) karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 30 dk'lık inkübasyondan sonra, absorbans değerleri 593 nm'de ölçülmüştür.

DPPH, ABTS, CUPRAC ve FRAP antioksidan kapasite değerleri g başına mmol troloks eşdeğeri (TE) olarak verilmiştir.

2.5 İstatistiksel analizler

Analizler üç tekrar halinde yapılmış ve sonuçlar ortalama±standart sapma olarak ifade edilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklar, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılarak %95 güven düzeyinde belirlenmiştir. Datalar Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) yazılımı (Windows için sürüm 22.0, SPSS Inc., Chicago, IL, ABD) kullanılarak yapılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Mikroalga destekli ekstraksiyon şartlarının optimizasyonu

Literatürde yer alan çalışmalarda farklı metotlar kullanılarak keçiyoynuzu kabuklarından fenolik yapıların eldesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Maserasyon, infüzyon, kaynatma ve soxhlet ekstraksiyonu dahil olmak üzere çeşitli geleneksel özütleme yöntemleri günümüze kadar kullanılan yöntemlerdendir. Bu klasik teknikler genellikle zaman alıcıdır, nispeten büyük miktarlarda çözücü gerektirirler. Nihai özüt içerisinde yer alan aktif bileşenler, uzun işlem süreleri ve kullanılan yüksek sıcaklıklar nedeniyle bozulabilmekte veya oksitlenebilmektedir [32]. Farklı çalışmalarda fenolik bileşen veriminin en yüksek olduğu nokta baz alınarak denemeler yürütülmüş ve yürütülmeye de devam edilmektedir. Bu bağlamda ekstraksiyonda işlem sıcaklığı, süresi ve çözgen tipi/oranı gibi farklı parametreler ile işlem gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin fenolik bileşenlerin eldesinde etkili olduğu tespit edilmiştir [32,33]. Aseton ve metanol gibi toksik çözümlere ve uzun işlem sürelerine alternatif olarak günümüzde mikroalga destekli ekstraksiyon, ultrason destekli ekstraksiyon, süper kritik sıvı ekstraksiyonu ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi metotlar kullanılmaya başlanmıştır. Mikroalga destekli ekstraksiyonun ana avantajlarından biri, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla işlem süresinin önemli ölçüde azalması ve yüksek aktif madde verimidir [34]. Mikroalga destekli ekstraksiyonda biyoaktif madde verimi, sıcaklık, güç verimi ve işlem süresi gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu

nedenle uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi için optimizasyon işleminin yapılması gerekmektedir [35]. Yanıt yüzey metodolojisi, çok değişkenli denklemi belirlemek veya aynı anda çözmek için uygun bir deneysel tasarımdan nicel verileri kullanan istatistiksel bir yöntemdir. Yanıt yüzey metodolojisi daha sonra matematiksel bir model oluşturabilmekte ve deneylerin sayısını en aza indirirken değişkenler arasındaki olası ilişkileri de hesaba katabilmektedir [36]. Bu çalışmada mikroalga destekli ekstraksiyon için literatür verileri göz önüne alınarak işlem sıcaklığı (25-60 °C) ve süresinin (1-30 dk), toplam fenolik madde miktarı üzerine etkileri merkezi kompozit tasarımı ile yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak araştırılmıştır. Oluşturulan deney tasarımına göre 5 merkez noktadan oluşan 13 deneme gerçekleştirilmiştir. Deneysel plan ve sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Toplam fenolik madde miktarının 46.89 ile 84.48 mg GAE/g değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarındaki bu değişimin sıcaklık ve süreden etkilendiği tespit edilmiştir. Sıcaklık ve süre arttıkça toplam fenolik madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Mikroalga destekli fenolik bileşen ekstraksiyonuna ait merkezi kompozit tasarım ve yanıtlar

Denemeler	Bağımsız değişkenler		Bağımlı Değişken Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)
	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	
1	42.50	30.00	69.98
2	25.00	15.50	46.89
3	30.13	5.25	50.30
4	42.50	15.50	68.56
5	42.50	15.50	64.93
6	60.00	15.50	77.26
7	42.50	15.50	60.87
8	42.50	15.50	64.38
9	54.87	5.25	70.41
10	30.13	25.75	54.01
11	42.50	1.00	49.56
12	54.87	25.75	84.48
13	42.50	15.50	62.13

Optimizasyon çalışmasına ait model istatistik sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Modeli belirlerken istatistiksel veriler (R^2_{Adj} : düzeltilmiş belirleme katsayısı, $P-R^2$: tahmini belirleme katsayısı, p değeri ve uyum eksikliği) göz önünde bulundurulmuştur. Verilen parametrelerden R^2_{Adj} ve $P-R^2$ değerlerinin birbiri ile uyumunun en yüksek, p değerinin önem derecesinin yüksek ve uyum eksikliğinin 0.05'ten büyük değere sahip olması modelin seçiminde belirleyici rol oynamıştır. Tablo 4 incelendiğinde R^2_{Adj} ve $P-R^2$ değerlerinin 2FI, kuadratik ve kübik modellerde arzu edilene uymayan, birbirileri ile uyumsuz olduğu; ayrıca p değerinin önem derecesinin kuadratik ve kübik modellerde daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Lineer dışındaki modeller deneysel plana uygulandığında program üzerinde yapılan değerlendirmeler sonucunda ilgili model ile devam edilmesi durumunda veri kayıplarının meydana gelebileceği ve bu kayıplardan dolayı elde edilen sonuçlar ile çizilecek grafiklerin uyumsuz olabileceği belirlenmiştir.

Tablo 4. Keçi-boynuzu kabuğundan mikrodalga destekli fenolik bileşen ekstraksiyonu ile ilgili model istatistik sonuçları

Bağımlı değişken	Modeller	Standart sapma	R ²	R ² _{Adj}	P-R ²	p-değeri	Uyum eksikliği
Toplam fenolik madde miktarı	Lineer	3.54	0.9161	0.8993	0.8412	<0.0001*	0.3119
	2FI	3.30	0.9341	0.9121	0.8366	<0.0001*	0.3701
	Kuadratik	3.54	0.9412	0.8992	0.7118	0.0004**	0.2547
	Kübik	3.61	0.9564	0.8953	-0.3276	0.0040***	0.1372

2FI: Etkileşimli (Interactive); * $p < 0.0001$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.05$.

Model istatistik sonuçlarına göre bu çalışmada bağımlı değişken olan toplam fenolik madde miktarını açıklamak için en uygun modelin lineer model olduğu saptanmıştır. Bağımsız değişken olan işlem sıcaklığı ve süresinin toplam fenolik madde miktarına olası etkilerini istatistiksel boyutta gösterebilmek için varyans analizi (ANOVA) sonuçları ele alınmıştır. İlgili varyans analizi sonuçları Tablo 5'te sunulmuştur. Hem işlem sıcaklığının ($p < 0.001$) hem de işlem süresinin ($p < 0.01$) toplam fenolik madde miktarı üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. Keçi-boynuzu kabuğundan mikrodalga destekli fenolik bileşen ekstraksiyonu ile ilgili model katsayıları ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Model katsayıları/değer	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)
β_0	63.37*
Lineer	
β_1 (Sıcaklık)	11.69*
β_2 (Süre)	5.83**

Model denklemi: Toplam fenolik madde miktarı = $\beta_0 + \beta_1(\text{Sıcaklık}) + \beta_2(\text{Süre})$, * $p < 0.0001$; ** $p < 0.01$.

İstatistiksel sonuçlardan yola çıkarak keçi-boynuzu kabuğu tozundan fenolik madde ekstraksiyonu için işlem sıcaklığının 55 °C ve işlem süresinin 26 dk olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar (84.48 mg GAE/g) ve teorik (80.89 mg GAE/g) veriler arasında istatistiksel bir fark tespit edilmemiştir. Bu aşamadan sonra çalışmada optimum koşullarda elde edilen keçi-boynuzu özütü, kurutma yardımcı maddesi maltodekstrin kullanılarak, püskürtmeli kurutma cihazına beslenmiş ve kurutma koşulları sistematik yaklaşımlar optimize edilmiştir.

3.2 Püskürtmeli kurutma işlem şartlarının optimizasyonu

İstant toz üretimi, bitkisel özlerin biyoaktif bileşiklerinin stabilizasyonunu sağlamak için hava akımı, bağıl nem ve yüksek sıcaklık gibi fonksiyonelliklerini ve biyoyararlılıklarını azaltan olumsuz gıda işleme parametrelerine karşı kullanılan etkili yöntemlerdendir [37]. Bu işlemde biyoaktif bileşikleri korumak için kurutma yardımcı malzemesi olarak proteinler, karbonhidratlar ve lipidler gibi çeşitli maddeler kullanılmaktadır [38]. Maltodekstrin, asit hidroliz yöntemi ile mısır nişastasından elde edilmektedir. Piyasada bol miktarda bulunması, uygun maliyetli olması ve suda iyi çözünerek kurutma işlemi sırasında aglomerasyon gibi dezavantajların önüne geçmesi

nedeniyle kurutma yardımcı materyali olarak çok sık kullanılmaktadır [39]. Püskürtmek kurutma teknolojisi, oksijen, ısı ve ışık gibi parametrelere duyarlı biyoaktif bileşenleri muhafaza etmek için kullanılan yaygın bir yaklaşımdır [40]. Ancak püskürtmek kurutma yöntemi kullanılarak kurutulan toz ürünlerin fonksiyonel ve fiziko-kimyasal özellikleri giriş hava sıcaklığı ve besleme akış hızı gibi değişkenlere bağlıdır [41]. Bu nedenle yüksek verim ve kaliteli nihai toz ürün elde edebilmek için kurutma şartlarının optimize edilmesi gerekmektedir [42]. Çalışmanın ikinci aşamasında keçi-boynuzu özütü kurutma şartları literatür verileri göz önünde bulundurularak kurutma sıcaklığı (120-200 °C) ve besleme akış hızının (5-20 mL/dk), toplam fenolik madde miktarı ve verim üzerine etkileri yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak merkezi kompozit tasarımı ile belirlenmiştir. Deneysel planı ve sonuçları Tablo 6'da sunulmuştur. Toplam fenolik madde miktarının 96.24 ile 135.44 mg GAE/g ve verimin %1.66 ile %47.58 değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 6. Püskürtmeli kurutma sistemine ait merkezi kompozit tasarım ve yanıtlar

Denemeler	Bağımsız değişkenler		Bağımlı Değişken	
	Sıcaklık (°C)	Akış hızı (mL/dk)	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	Verim (%)
1	160.00	12.50	102.94	24.99
2	160.00	12.50	135.44	28.10
3	160.00	12.50	116.93	25.84
4	160.00	5.00	98.82	47.27
5	188.28	7.20	108.23	47.58
6	200.00	12.50	121.89	46.97
7	131.72	7.20	104.49	36.75
8	160.00	12.50	122.31	25.10
9	120.00	12.50	93.11	17.32
10	160.00	20.00	96.24	4.28
11	131.72	17.80	97.58	1.66
12	188.28	17.80	119.44	18.89
13	160.00	12.50	112.52	23.99

Püskürtmek kurutma işleminin model istatistik sonuçları Tablo 7'de gösterilmiştir. Deneysel veriler sonucunda sıcaklık ve akış hızının, toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisinin önemsiz olduğu tespit edilmiş ($p > 0.05$) ve

bu nedenle optimum noktanın belirlenmesinde hedef bağımlı değişken olarak sadece verim (%) kullanılmıştır.

Tablo 7. Keçiboynuzu kabuğu özütünden püskürterek kurutma optimizasyonu ile ilgili model istatistik sonuçları

Bağımlı değişken	Modeller	Standart sapma	R ²	R ² _{Adj}	P-R ²	p-değeri	Uyum eksikliği
Verim (%)	Lineer	3.36	0.9577	0.9493	0.9133	<0.0001*	0.0382
	2FI	3.37	0.9616	0.9488	0.9040	<0.0001*	0.0344
	Kuadratik	2.66	0.9814	0.9680	0.8873	<0.0001*	0.0643
	Kübik	2.22	0.9908	0.9779	0.6335	<0.0001*	0.0658

2FI: Etkileşimli (Interactive); *p<0.0001.

Nihai toz üründe verim (%) sonuçları göz önüne alınarak optimum noktanın belirlenmesi için uygun model tespit edilmiştir. Modeli belirlerken istatistiksel veriler (R²: belirleme katsayısı, R²_{Adj}: düzeltilmiş belirleme katsayısı, P-R²: tahmini belirleme katsayısı ve uyum eksikliği) dikkate alınmıştır.

Modellemelerde uyum eksikliği değerinin 0.05'ten büyük olması istenmektedir. Tablo 7'deki sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda lineer ve 2FI modellerinde uyum eksikliği değerlerinin 0.05'ten küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle lineer ve 2FI modelleri çalışma için uygun bulunmamıştır. Kuadratik ve kübik modeller uyum eksikliği verilerine göre değerlendirildiğinde, ikisi de çalışma için uyumlu modellerdir. Bu gibi durumlarda model seçilirken denklem derecesinin daha düşük olması tercih edilmektedir. Çünkü denklem derecesinin düşük olması temsil ettiği ilgili yanıt değerlerinin hata payını azaltmaktadır. Kayıpları daha minimize etmek amacıyla denklem derecesi düşük olan kuadratik model seçilmiştir.

Optimizasyon parametrelerinden bağımsız değişkenlerin (işlem sıcaklığı ve besleme hızı) verim (%) üzerine muhtemel etkileri istatistiksel boyutta varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Tablo 8'de varyans analizi sonuçları yer almaktadır. Kurutma sıcaklığı ve akış hızı parametrelerinin (p<0.001); ayrıca sıcaklık x sıcaklık etkileşiminin (p<0.05) verim (%) üzerinde istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8. Keçiboynuzu kabuğu özütünden püskürterek kurutma optimizasyonu ile ilgili model katsayıları ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları

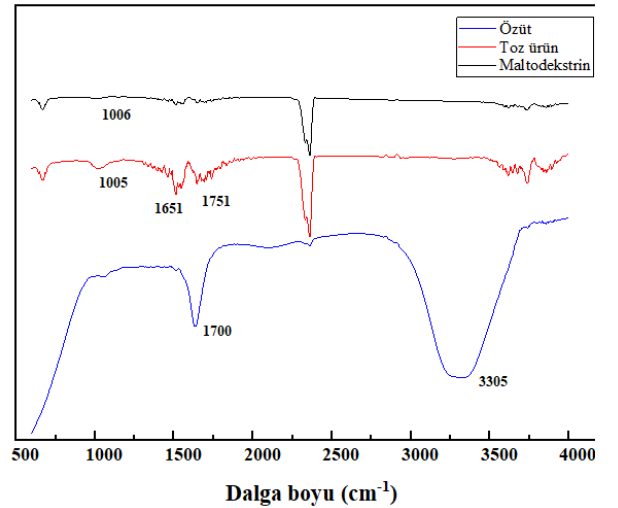
Model katsayıları/değer	Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)
β_0	25.60*
Lineer	
β_1 (Sıcaklık)	8.75*
β_2 (Akış hızı)	-15.57*
Etkileşimli	
β_{12} (Sıcaklık x Akış hızı)	1.60
İkinci derece	
β_{11} (Sıcaklık x Sıcaklık)	2.59***
β_{22} (Akış hızı x Akış hızı)	-0.60

Model denklemi: Toplam fenolik madde miktarı = $\beta_0 + \beta_1(\text{Sıcaklık}) + \beta_2(\text{Akış hızı}) + \beta_{12}(\text{Sıcaklık} \times \text{Akış hızı}) + \beta_{11}(\text{Sıcaklık} \times \text{Sıcaklık}) + \beta_{22}(\text{Akış hızı} \times \text{Akış hızı})$ *p<0.001; ***p<0.05.

İstatistiksel sonuçlar doğrultusunda, hava giriş sıcaklığının 184 °C ve akış hızının 8 mL/dk olduğu nokta püskürtmeli kurutma aşaması için optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar (%50.35) ile teorik (%48.00) değerler arasında istatistiksel olarak fark tespit edilmemiştir. Optimum noktada elde edilen toz örnekler karakterize edilmiştir.

3.3 FTIR spektrumları

Maltodekstrinin, keçiboynuzu kabuğu özütünün ve nihai tozun spesifik grupları FTIR spektrumları ile incelenmiştir. Örneklere ait FTIR spektrumları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Maltodekstrinin, keçiboynuzu kabuğu özütünün ve toz ürünlerin FTIR spektrumları

Şekil 1 incelendiğinde yaklaşık 3305 cm⁻¹ dalga boyunda görülen nispeten geniş ve yayvan pik özütteki sulu fazdan gelen -OH (hidroksil) gruplarının germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. Literatürde farklı özütlerde ve maltodekstrinde de bu dalga sayısında yer alan benzer pikler mevcuttur ve direkt olarak hidroksil grupları nedeniyle meydana geldiği rapor edilmiştir [43]. Püskürterek kurutma sonucunda toz örneklerin spektrumunda bandın genişliğinde ve yayvanlığında büyük bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu fenomen su buharının kurutma sırasında üründen ayrılması ile ilişkilendirilmiş ve arzu edilen kurutma işleminin gerçekleştiğini göstermiştir [44]. Literatürde fenolik bileşiklerle ilişkili birçok fonksiyonel grup olduğu ve bunların çeşitli dalga boylarında pik gösterdiği yer almaktadır [45]. Daha önce, fenolik asitlerin sırasıyla

aromatik altı halkalı, metoksil grubu ve karboksilik asitleri içeren üyeleri sırasıyla 700-1640 cm⁻¹, 950-1470 cm⁻¹ ve 1630-1755 cm⁻¹ aralıklarıyla tanımlandığı bildirilmiştir [46]. Özütte 1700 cm⁻¹, nihai toz üründe 1651 ve 1751 cm⁻¹ tepe noktalarında elde edilen pikler doğrudan fenolik bileşikler ile ilişkilendirilebilir. Bu pikler keçiyoynuzu ile yapılan mevcut çalışmalarla benzerlik göstermiş [47]. Ayrıca nihai toz ürünlerde 1005 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pik maltodekstrinden (1006 cm⁻¹) kaynaklanmakta olup instant toz ürün üretim işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Mevcut yaklaşım daha önceki çalışmalarda da not edilmiştir [43].

3.4 Fizikokimyasal özellikler

Keçiyoynuzu kabuğu tozuna ait fizikokimyasal analiz sonuçları Tablo 9'da verilmiştir. İşlem verimi, kurutma işleminden sonra elde edilen toz kütlelerinin toplam katı madde ağırlığına oranı olarak ifade edilmektedir. Yüksek verim, maliyeti düşürdüğünden dolayı gıda sektörü için önemli bir parametredir. Genel olarak işlem veriminin düşük olmasındaki en büyük etken yapışkanlık sorunudur [48]. Çalışmada yapılan ön denemelerde maltodekstrin kullanmadan optimum noktada üretilen özütler toz haline getirilmeye çalışılmış fakat yüksek şeker içeriğine bağlı düşük molekül ağırlığından dolayı verim elde edilememiştir. Bu nedenle yüksek molekül ağırlığına sahip maltodekstrin ile kurutulmuş bu sorun çözüme kavuşturulmuş ve instant toz ürün elde edilmiştir. Püskürtmeli kurutma işleminin başarılı sayılabilmesi için kurutma işleminin %50'den fazla ürün verimine sahip olması gerektiği vurgulanmıştır [49]. Örneğin verim oranı %50.35 olarak tespit edilmiştir. Ali ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada keçiyoynuzu meyve suyu tozunun verimini en düşük %35.71, en yüksek ise %83.33 aralığında belirlemişlerdir [50].

Düşük nem içeriğine sahip ürünler, mikrobiyolojik açıdan güvenli sayılmakta ve uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Püskürterek kurutulmuş tozların düşük nem içerikleri, suyun hareket etme kabiliyetini sınırlamakta ve bu nedenle, depolama sırasında tozun topaklaşmasını engellemektedir [51]. Yapılan çalışmada optimum noktada üretilen tozun nem içeriği %3.88 olarak tespit edilmiştir (Tablo 9). Keçiyoynuzu ile ilgili yapılan farklı çalışmalarda elde edilen nem içerikleri %2.20-%6.83 arasında değiştiği rapor edilmiştir [4,16,50].

Su aktivitesi, gıdada biyokimyasal reaksiyonlardan sorumlu ve gıdanın mikrobiyal stabilitesini belirlemek için önemli bir indeks olan mevcut serbest suyu ölçmektedir. Su aktivitesi 0.6'dan az ise gıda mikrobiyolojik açıdan stabil kabul edilmektedir [52]. Bu çalışmada elde edilen instant keçiyoynuzu tozuna ait su aktivitesi değeri 0.20 olarak tespit edilmiştir (Tablo 9). Elde edilen örneğin su aktivite değeri, kritik su aktivite değerlerinin altında olduğundan mikrobiyolojik, enzimatik ve enzimatik olmayan bozulmalara karşı stabil bir ürün olduğu düşünülmektedir. Benzer sonuçlar Akkaya ve ark., (2012) tarafından da rapor edilmiştir [16]. Buna karşın, yapılan bir başka çalışmaya ait su aktivitesi değerleri mevcut çalışmada elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğu bildirilmiştir [4].

Bu çalışmada nihai tozların toplam kül miktarı %0.17 olarak belirlenmiştir (Tablo 9). Düşük kül miktarı nihai ürünlerdeki maltodekstrinin varlığı ile ilişkilendirilebilir.

Islanabilirlik değeri, çözünmenin öncüsü olarak birçok uygulamada önemli bir rol oynamaktadır. Genel olarak, katı yüzeylerin ıslanabilirliği, ilgili sıvının belirli bir katı yüzey üzerinde oluşturduğu açıya dayanarak ölçülmektedir [53]. Numunenin ıslanabilirlik değeri 80.50 sn olarak tespit edilmiştir (Tablo 9). Püskürtmeli kurutma sıcaklığına bağlı farklı gözenekli partiküllerin oluşumu ve solventin yüzey alanından tozların içine nüfuz etmesi ıslanabilirlik süresinin değişmesine neden olmaktadır [54,55]. Dut yapraklarından elde edilen kullanıma hazır çayın ıslanabilirlik değerleri en düşük 75.76 sn ve en yüksek ise 93.39 sn olarak tespit edilmiştir [15].

Carr indeksi değeri bir tozun akışkanlığını, Hausner oranı ise yapışkanlığını ifade etmektedir. Carr indeksi değerleri 10'dan ve Hausner oranı değerlerinin ise 1.11'den küçük olması çok iyi akışı ifade etmektedir. Buna karşın 38'den büyük Carr indeksi değeri ve 1.60'dan büyük Hausner oranı çok zayıf akışı ifade etmektedir [56]. Bu çalışmada instant keçiyoynuzu tozunun Carr indeksi ve Hausner oranı değerleri sırasıyla 39.00 ve 1.47 olarak saptanmıştır (Tablo 9). Elde edilen toz ürünün çok zayıf akış özelliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. *Melisa officinalis L.*'den elde edilen çözünür çay üretimi üzerine yapılan çalışmada Carr indeksi değerinin 39.10-41.00 aralığında olduğu rapor edilmiştir [57].

Düşük çözünürlük değeri ürün kullanımını sınırlamaktadır [58]. Çözünürlük değeri incelendiğinde numunenin yüksek çözünürlüğe (%95.24) sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 9). Bu durum, kurutma yardımcı malzemesinin (maltodekstrin) özelliklerine, nihai ürünün düşük nem içeriğine ve yapışkanlığına atfedilebilir [14,15]. Çalışma ile ilgili yeterli literatür bilgisi bulunmadığından dolayı sonuçlar farklı hammaddelerden elde edilen kullanıma hazır (instant) ürünlerle kıyaslanmıştır. Benzer çalışmalarda, instant ürünler için yüksek çözünürlük değerleri bildirilmiştir. Dağ çayı suyu özütünün farklı taşıyıcılar kullanılarak kurutulduğu çalışmada çözünürlük değerleri %98.5-%99.5 aralığında olduğu rapor edilmiştir [59]. Kullanıma hazır çözünür çay üretimi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise çözünürlük değerleri %92.40-95.60 arasında değiştiği bildirilmiştir [57].

Tablo 9. Keçiyoynuzu kabuğu tozunun fizikokimyasal özellikleri

Analizler	Keçiyoynuzu tozu
Verim (%)	50.35±1.72
Su aktivitesi (aw)	0.20±0.00
Nem içeriği (%)	3.88±0.05
Toplam kül miktarı (%)	0.17±0.00
Islanabilirlik	80.50±2.12
Carr indeksi	39.00±1.41
Hausner oranı	1.47±0.04
Çözünürlük (%)	95.24±0.82

3.5 Renk

Renk, ürünün tüketici tarafından kabul edilebilirliğini etkileyen bir parametre olduğundan gıda hammadde kalitesi için önemli bir faktördür. Keçiboynuzu tozu, tatlandırıcı, renklendirici etkileri ve geliştirilmiş nihai ürün özellikleri ile gıda endüstrisinde kullanılabilir. Keçiboynuzu kabuklarından mikrodalgada destekli ekstraksiyon sonrasında püskürtmeli kurutma tekniği ile toz forma getirilen örneklerin renk özellikleri Tablo 10'da verilmiştir. Toz örneğin L* (açıklık-koyuluk), a* (kırmızı-yeşil), b* (sarı-mavi), C* (renk doygunluğu) ve h° (ton açısı) değerleri sırasıyla 84.11, 1.91, 16.48, 16.58 ve 92.67 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen instant ürünün rengi, kabuktaki pigmentlerin kendine has renginden kaynaklanmaktadır. Keçiboynuzu kabuklarından elde edilen tozların mikrodalgada kurutulmasıyla L*, a*, b* değerlerinin sırasıyla 42.84, 10.02, 17.76 olduğu bildirilmiştir [4]. Renk değerlerindeki farklılığın sebebi olarak kurutma tekniği ve nihai ürünlerde maltodekstrinin varlığı gösterilebilir. Püskürtmeli kurutma tekniği ile kurutulmuş toz ürünlerin renk özelliklerinin kurutma sıcaklığı ve maltodekstrin oranına bağlı olduğu bildirilmiştir [60]. Literatürde instant keçiboynuzu ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. *Melissa officinalis L.* bitkisinden özütlenen instant çözünür çayların L*, a*, b* değerlerinin sırasıyla 75.0, 4.69, 24.4 olduğu, püskürtmeli kurutmanın hava giriş sıcaklığının melisa mikrokapsüllerinin rengini etkilemediği bildirilmiştir [57].

Tablo 10. Keçiboynuzu kabuğu tozunun renk özellikleri

Renk parametreleri	Keçiboynuzu kabuğu tozu
L*	84.11±0.52
a*	1.91±0.05
b*	16.48±0.26
C*	16.58±0.27
h°	92.67±0.07

3.6 Toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite

Son yıllarda yapılan birçok çalışma, fonksiyonel gıdaların üretiminde kullanılan keçiboynuzu tozu katkılı ürünlerin fonksiyonelliğini ortaya koymaktadır. Keçiboynuzu kabuğunda bulunan toplam fenolik madde miktarının ve antioksidan kapasitenin bilinmesi, gıda kalitesinin değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır. Fenolik bileşikler, bitkilerde bulunan, gıdalarda oluşabilecek lipid peroksidasyonunu önlemek amacıyla sentetik antioksidanlara alternatif olarak ilgi gören ikincil metabolitler olarak bilinmektedir. Gıda özütlerinde toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi, antioksidan kapasitenin değerlendirilmesinde yol gösterir [61]. Instant tozların toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasiteleri Tablo 11'de sunulmuştur. Instant keçiboynuzu kabuğu özütünün toplam fenolik madde miktarı, gallik asit eşdeğeri cinsinden hesaplanarak 15.37 mg GAE/g olduğu belirlenmiştir. Literatürde keçiboynuzu kabuğundan elde edilen toz ürünlerde bulunan fenolik madde miktarı üzerine çalışmalar bulunmaktadır [61,62]. Fakat keçiboynuzu kabuğu özütlerinden elde edilen instant toz ürünle ilgili

çalışma bulunmamaktadır. Çalışma sonuçları farklı hammaddelerden elde edilen kullanıma hazır ürünler ile kıyaslanmıştır.

Tablo 11. Toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite sonuçları

Analizler	Keçiboynuzu kabuğu tozu
Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/g)	15.37±0.32
DPPH (mmol TE/g)	0.63±0.00
ABTS (mmol TE/g)	0.30±0.02
FRAP (mmol TE/g)	0.06±0.00
CUPRAC (mmol TE/g)	0.05±0.00

Toplam fenolik madde miktarı, instant meyan kökü çayı için 8.09-9.09 mg GAE/g [11] ve *Melissa officinalis L.* özütünden elde edilen instant çözünür çaylar için 6.36 mg GAE/100 g olduğu rapor edilmiştir [57]. Sonuçlar, keçiboynuzu kabuğunun fenolik madde kaynağı olarak ön plana çıktığını göstermiştir.

Serbest radikallerin neden olduğu hasarlar kanser, alzheimer ve kardiyovasküler gibi hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. Antioksidanlar, serbest radikallerin neden olduğu hasarları önleyerek serbest radikal süpürücü görevi görürler. Antioksidanların oksidatif etkileri farklı mekanizmalar ile gerçekleşmektedir [63]. Bu çalışma kapsamında toz numunenin antioksidan kapasite özelliklerini değerlendirmek amacıyla 4 farklı tayin yönteminden yararlanılmıştır. Toz ürünün serbest radikal süpürücü aktivitesi DPPH ve ABTS ile, indirgeme gücü aktivitesi ise FRAP ve CUPRAC analizleri ile değerlendirilmiştir. Tüm yöntemler için sonuçlar mmol TE/g olarak Tablo 11'de verilmiştir. DPPH, ABTS, FRAP ve CUPRAC analizleri için sonuçlar sırasıyla 0.63 mmol TE/g, 0.30 mmol TE/g, 0.06 mmol TE/g, 0.05 mmol TE/g olarak bulunmuştur. Literatürde keçiboynuzu kabuğundan elde edilen toz ürünlerde bulunan antioksidan kapasite özellikleri üzerine çalışmalar bulunmaktadır [64,65]. Fakat keçiboynuzu kabuğu özütlerinden elde edilen instant toz ürünlerin antioksidan kapasiteleri ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Çalışma sonuçları farklı hammaddelerden elde edilen instant toz ürünler ile kıyaslanmıştır. Meyan bitkisinin köklerinden klasik ekstraksiyon sonrası elde edilen özütlerin kurutmaya yardımcı materyal olarak maltodekstrin kullanılan çalışmada, püskürtmeli kurutucu ile elde edilen instant toz ürünün depolama süresince antioksidan kapasitesinin (DPPH radikal süpürme aktivitesi) 44.78-51.27 TE/g olduğu bildirilmiştir [11]. *Melissa officinalis L.* fenolik ekstraksiyonu sonrası elde edilen özütün püskürtmeli kurutucu ile mikroenkapsüle edilmesi sonucunda instant çözünür çay elde edilmiştir ve 9.19 mg TE/100 g ABTS radikal süpürme aktivitesi gösterdiği bildirilmiştir [57]. Nane özütlerinin biyoaktif bileşenlerinin özütlenerek püskürtmeli kurutucu ile kurutulup toz haline getirilen instant ürünün 190 mg TE/g ABTS radikal süpürme aktivitesi gösterdiği bildirilmiştir [9].

Maltodekstrin molekül ağırlığı yüksek, maliyeti düşük, çözünürlüğü yüksek olduğundan bitkisel özütlerin instant

forma dönüştürülmesinde kaplama materyali olarak kullanımı yaygındır. Püskürtmeli kurutucuda 1:1 oranda maltodekstrin kullanıldığımız çalışmamızda, maltodekstrinin antioksidatif etki göstermediği bilinmektedir. İstant toz ürünün antioksidan kapasitesi ham materyal keçiyoynuzu kabuğu özütünden kaynaklanmaktadır. Bu çalışma kapsamındaki sonuçlar, keçiyoynuzu tozu özütünün instant ürün olarak gıda ve ilaç sanayisinde yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanların yerine alternatif olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

4 Sonuçlar

Modern yaşam tarzı ile birlikte insanların beslenme alışkanlıklarında önemli değişiklikler meydana gelmiş ve günden güne instant gıdalara olan yönelim artmıştır. Bundan dolayı gıda endüstrisinde ve bilimsel literatürde bu taleplere cevap verebilmek için bitkisel özütlerin instant forma dönüştürülmesi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada ise şeker oranı yüksek keçiyoynuzu kabuğunun toz haline getirilmesine odaklanılmıştır. Keçiyoynuzu kabuğu özütünün instant toz formunun üretimi ve bu proseste (ekstraksiyondan toz haline getirilmesine kadar) çeşitli faktörlerin nihai ürünün fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Keçiyoynuzu kabuğundan fenolik yapıların özütlenmesinde mikrodalga destekli ekstraksiyon sisteminin kullanılabilirliği ortaya konmuştur. Nihai toz ürünlerdeki sisteme girdi oluşturan yapıların varlığı FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Bulgular ileride benzer materyaller kullanılarak yürütülecek çalışmalara yol gösterecek niteliktedir. Çalışma kapsamında üretilen instant tozlar fonksiyonel bir ingredient olarak ileriki çalışmalarda farklı gıda formülasyonlarda kullanılabilir.

Teşekkür

Yazar Melike YÜCETEPE, Yükseköğretim Kurulu (YÖK) tarafından 100/2000 doktora burs programı ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK; 2211-A) doktora burs programı ile desteklenmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] A. Makrem, B.F. Najeh, K.M. Laarbi, B. Mohamed, Genetic Diversity in Tunisian *Ceratonia siliqua* L. (Caesalpinioideae) Natural Populations. Genetic Resources Crop Evolution, 53, 1501–1511, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10722-005-7761-5>
- [2] S. Naghmouchi, M.L. Khouja, A. Romero, J. Tous, M. Boussaid, Tunisian carob (*Ceratonia siliqua* L.) populations: Morphological variability of pods and kernel. Scientia Horticulturae, 121 (2), 125–130, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.02.026>
- [3] H.R. Oziyci, N. Tetik, I. Turhan, E. Yatmaz, K. Ucgun, H. Akgul, H. Gubbuk, M. Karhan, Mineral composition of pods and seeds of wild and grafted carob (*Ceratonia*

- siliqua* L.) fruits. Scientia Horticulturae, 167 (6), 149–152, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2014.01.005>
- [4] L. Tounsi, S. Karra, H. Kechaou, N. Kechaou, Processing, physico-chemical and functional properties of carob molasses and powders. Journal of Food Measurement and Characterization, 11, 1440–1448, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9523-4>
- [5] M. Musa Özcan, D. Arslan, H. Gökçalık, Some compositional properties and mineral contents of carob (*Ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup. International Journal of Food Science and Nutrition, 58 (8), 652–658, 2007. <https://doi.org/10.1080/09637480701395549>
- [6] L. Tounsi, H. Kchaou, F. Chaker, S. Bredai, N. Kechaou, Effect of adding carob molasses on physical and nutritional quality parameters of sesame paste. Journal of Food Science and Technology, 56, 1502–1509, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03640-w>
- [7] M. Sengül, M. Fatih Ertugay, M. Sengül, Y. Yüksel, Rheological Characteristics of Carob Pekmez. International Journal of Food Properties, 10 (1), 39–46, 2007. <https://doi.org/10.1080/10942910600627996>
- [8] L.M. Hernandez, E.G. Xu, H.C.E. Larsson, R. Tahara, V.B. Maisuria, N. Tufenkji, Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea. Environmental Science Technology, 53 (21), 12300–12310, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02540>
- [9] M. Cam, B. Basyigit, H. Alasalvar, M. Yilmaztekin, A. Ahhmed, O. Sagdic, Y. Konca, I. Telci, Bioactive properties of powdered peppermint and spearmint extracts: Inhibition of key enzymes linked to hypertension and type 2 diabetes. Food Bioscience, 35, 100577, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100577>
- [10] P.T.N. Nguyen, C.K. Van, N.A.T. Do, T.C.T. Tran, T.K.T. Dang, T.M.T. Pham, B.L. Tran, N.T.A. Ton, Applicability of convection drying process for production of instant tea powder from Condonopsis javanica root extract. Materials Today Proceedings, 56 (3), 1461–1467, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.316>
- [11] B. Basyigit, I. Hayoglu, Liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) root sherbet (extract): Microencapsulation and storage stability. Acta Alimentaria, 48 (1), 76–85, 2019. <https://doi.org/10.1556/066.2019.48.1.9>
- [12] X. Pan, G. Niu, H. Liu, Comparison of microwave-assisted extraction and conventional extraction techniques for the extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* bunge. Biochemical Engineering Journal, 12 (1), 71–77, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00039-6)
- [13] D.-P. Xu, J. Zheng, Y. Zhou, Y. Li, S. Li, H.-B. Li, Ultrasound-assisted extraction of natural antioxidants from the flower of *Limonium sinuatum*: Optimization and comparison with conventional methods. Food Chemistry, 217, 552–559, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.013>

- [14] H. Şahin-Nadeem, C. Dinçer, M. Torun, A. Topuz, F. Özdemir, Influence of inlet air temperature and carrier material on the production of instant soluble sage (*Salvia fruticosa* Miller) by spray drying. *LWT - Food Science and Technology*, 52 (1), 31–38, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.01.007>
- [15] S. Sarkhel, D. Manvi, C.T. Ramachandra, M. Manjunath, U.K. Nidoni, Studies on supercritical fluid extraction and spray drying effect on the quality of instant tea of Mulberry leaves (*Morus alba* L.). *Measurement: Food*, 7, 100052, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.meafao.2022.100052>
- [16] Z. Akkaya, J. Schröder, S. Tavman, S. Kumcuoglu, H.P. Schuchmann, V. Gaukel, Effects Of Spray Drying On Physical Properties, Total Phenolic Content And Antioxidant Activity Of Carob Molasses. *International Journal of Food Engineering*, 8 (4), 10-30, 2012. <https://doi.org/10.1515/1556-3758.2593>
- [17] M. Çam, N.C. İçyer, F. Erdoğan, Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. *LWT - Food Science and Technology*, 55 (1), 117–123, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.011>
- [18] A.M. Goula, K.G. Adamopoulos, Effect of Maltodextrin Addition during Spray Drying of Tomato Pulp in Dehumidified Air: I. Drying Kinetics and Product Recovery. *Drying Technology*, 26 (6), 714–725, 2008. <https://doi.org/10.1080/07373930802046369>
- [19] G. Caliskan, S.N. Dirim, The effect of different drying processes and the amounts of maltodextrin addition on the powder properties of sumac extract powders. *Powder Technology*, 287, 308–314, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.019>
- [20] M. Lei, F.-C. Jiang, J. Cai, S. Hu, R. Zhou, G. Liu, Y.-H. Wang, H.-B. Wang, J.-R. He, X.-G. Xiong, Facile microencapsulation of olive oil in porous starch granules: Fabrication, characterization, and oxidative stability. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 755–761, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.051>
- [21] S. Saikia, N.K. Mahnot, C.L. Mahanta, Effect of Spray Drying of Four Fruit Juices on Physicochemical, Phytochemical and Antioxidant Properties. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39 (6), 1656–1664, 2015. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12395>
- [22] AOAC, M., Association of official analytical chemists. Official methods of analysis. AOAC: Off Methods Anal, 1, 69-90, 2005.
- [23] F. Tatar, M.T. Tunç, M. Dervisoglu, D. Cekmecelioglu, T. Kahyaoglu, Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation. *Food Research International*, 57, 168–175, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.022>
- [24] S.A. el Sohaimy, S.H.D. Masry, M.G. Shehata, Physicochemical characteristics of honey from different origins. *Annals of Agricultural Sciences*, 60 (2), 279–287, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aos.2015.10.015>
- [25] C. Turchiuli, Z. Eloualia, N. el Mansouri, E. Dumoulin, Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. *Powder Technology*, 157 (1-3), 168–175, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.024>
- [26] C.-F. Chau, Y.-T. Wang, Y.-L. Wen, Different micronization methods significantly improve the functionality of carrot insoluble fibre. *Food Chemistry*, 100 (4), 1402–1408, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.034>
- [27] K. Duangmal, B. Saicheua, S. Sueeprasan, Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. *LWT - Food Science and Technology*, 41 (8), 1437–1445, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.08.014>
- [28] V.L. Singleton, J.A. Rossi, Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144–158, 1965.
- [29] M. Çam, Y. Hışıl, G. Durmaz, Classification of eight pomegranate juices based on antioxidant capacity measured by four methods. *Food Chemistry*, 112 (3), 721–726, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.009>
- [30] R. Apak, K. Güçlü, M. Özyürek, S.E. Çelik, Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. *Microchimica Acta.*, 160, 413–419, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0777-0>
- [31] I.F.F. Benzie, J.J. Strain, The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239 (1), 70–76, 1996. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
- [32] A. Christou, I.J. Stavrou, C.P. Kapnissi-Christodoulou, Continuous and pulsed ultrasound-assisted extraction of carob’s antioxidants: Processing parameters optimization and identification of polyphenolic composition. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76, 105630, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105630>
- [33] M. Almanasrah, L.B. Roseiro, R. Bogel-Lukasik, F. Carvalheiro, C. Brazinha, J. Crespo, M. Kallioinen, M. Mänttari, L.C. Duarte, Selective recovery of phenolic compounds and carbohydrates from carob kibbles using water-based extraction. *Industrial Crops and Products*, 70, 443–450, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.051>
- [34] C.-H. Chan, R. Yusoff, G.-C. Ngoh, F.W.-L. Kung, Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants. *Journal of Chromatography A.*, 1218 (37), 6213–6225, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.040>
- [35] F. Dahmoune, G. Spigno, K. Moussi, H. Remini, A. Cherbal, K. Madani, Pistacia lentiscus leaves as a source of phenolic compounds: Microwave-assisted extraction optimized and compared with ultrasound-assisted and conventional solvent extraction. *Industrial Crops and Products*, 61, 31–40, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.035>

- [36] J. Song, D. Li, C. Liu, Y. Zhang, Optimized microwave-assisted extraction of total phenolics (TP) from Ipomoea batatas leaves and its antioxidant activity. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12 (3), 282–287, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2011.03.001>
- [37] E. Assadpour, S. Mahdi Jafari, A systematic review on nanoencapsulation of food bioactive ingredients and nutraceuticals by various nanocarriers. *Critical Reviews Food Science and Nutrition*, 59 (19), 3129–3151, 2019. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1484687>
- [38] M.R.I. Shishir, L. Xie, C. Sun, X. Zheng, W. Chen, Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science and Technology*, 78, 34–60, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.018>
- [39] C.S. Singh, V.K. Paswan, D.C. Rai, Process optimization of spray dried Jamun (*Syzygium cumini* L.) pulp powder. *LWT*, 109, 1–6, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.011>
- [40] L. Mahmoudi, H. Tavakoli-pour, L. Roozbeh-Nasiraie, A. Kalbasi-Ashtari, Ultrasonication and encapsulation of Butcher broom (*Ruscus Hyrcanus* L.) extract and its bioactive effects on qualitative properties, oxidative stability and shelf life of cake. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 17, 100295, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100295>
- [41] V. Sablania, S.J.D. Bosco, Optimization of spray drying parameters for *Murraya koenigii* (Linn) leaves extract using response surface methodology. *Powder Technology*, 335, 35–41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.009>
- [42] A. Rezvankhah, Z. Emam-Djomeh, G. Askari, Encapsulation and delivery of bioactive compounds using spray and freeze-drying techniques: A review. *Drying Technology*, 38 (1-2), 235–258, 2020. <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1653906>
- [43] A.M. Naji, B. Başığit, H. Alaşalvar, P. Salum, S. Berktaş, Z. Erbay, M. Çam, Instant soluble roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) powder rich in bioactive compounds: Effect of the production process on volatile compounds. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 1-13, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11694-022-01593-x>
- [44] L. Medina-Torres, R. Santiago-Adame, F. Calderas, J.A. Gallegos-Infante, R.F. González-Laredo, N.E. Rocha-Guzmán, D.M. Núñez-Ramírez, M.J. Bernad-Bernad, O. Manero, Microencapsulation by spray drying of laurel infusions (*Litsea glaucescens*) with maltodextrin. *Industrial Crops and Products*, 90, 1–8, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.009>
- [45] S. Thummajitsakul, P. Piyaphan, S. Khamthong, M. Unkam, K. Silprasit, Comparison of FTIR fingerprint, phenolic content, antioxidant and anti-glucosidase activities among *Phaseolus vulgaris* L., *Arachis hypogaea* L. and *Plukenetia volubilis* L. *Electronic Journal of Biotechnology*, 61, 14–23, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2022.10.003>
- [46] O. Abbas, G. Compère, Y. Larondelle, D. Pompeu, H. Rogez, V. Baeten, Phenolic compound explorer: A mid-infrared spectroscopy database. *Vibrational Spectroscopy*, 92, 111–118, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.05.008>
- [47] C. Christou, A. Agapiou, R. Kokkinofita, Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin. *Journal of Advanced Research*, 10, 1–8, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.001>
- [48] A. Can Karaca, O. Guzel, M.M. Ak, Effects of processing conditions and formulation on spray drying of sour cherry juice concentrate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96 (2), 449–455, 2016. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7110>
- [49] B.R. Bhandari, N. Datta, T. Howes, Problems Associated With Spray Drying Of Sugar-Rich Foods. *Drying Technology*, 15 (2), 671–684, 1997. <https://doi.org/10.1080/07373939708917253>
- [50] H. Ali, A.R. Al-khalifa, W. Aboelsood, G. Bareh, A. Farouk, Influence of spray-drying on improving the quality of dried carob juice. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 11 (4), 391–399, 2019. <https://doi.org/10.3920/QAS2018.1524>
- [51] A.A. Santana, L.G.P. Martin, R.A. de Oliveira, L.E. Kurozawa, K.J. Park, Spray drying of babassu coconut milk using different carrier agents. *Drying Technology*, 35 (1), 76–87, 2017. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1160111>
- [52] S.Y. Quek, N.K. Chok, P. Swedlund, The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46 (5), 386–392, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.020>
- [53] B. Neirinck, J. van Deursen, O. van der Biest, J. Vleugels, Wettability Assessment of Submicrometer Alumina Powder Using a Modified Washburn Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (9), 2515–2518, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03854.x>
- [54] S. Santhalakshmy, S.J. Don Bosco, S. Francis, M. Sabeena, Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. *Powder Technology*, 274, 37–43, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.016>
- [55] P.H.C. Felix, V.S. Birchal, D.A. Botrel, G.R. Marques, S.V. Borges, Physicochemical and Thermal Stability of Microcapsules of Cinnamon Essential Oil by Spray Drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41 (3), e12919, 2017. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12919>
- [56] E. Karrar, A.A. Mahdi, S. Sheth, I.A. Mohamed Ahmed, M.F. Manzoor, W. Wei, X. Wang, Effect of maltodextrin combination with gum arabic and whey protein isolate on the microencapsulation of gorum seed oil using a spray-drying method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, 208–216, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.045>

- [57] Z. Tülek, H. Alaşalvar, B. Başığit, S. Berktas, P. Salum, Z. Erbay, I. Telci, M. Çam, Extraction optimization and microencapsulation of phenolic antioxidant compounds from lemon balm (*Melissa officinalis* L.): Instant soluble tea production. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45 (1), e14995, 2021. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14995>
- [58] C.V. Bezerra, E.R. Amante, D.C. de Oliveira, A.M.C. Rodrigues, L.H.M. da Silva, Green banana (*Musa cavendishii*) flour obtained in spouted bed – Effect of drying on physico-chemical, functional and morphological characteristics of the starch. *Industrial Crops and Products*, 41, 241–249, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.035>
- [59] H. Şahin Nadeem, M. Torun, F. Özdemir, Spray drying of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers. *LWT - Food Science and Technology*, 44 (7), 1626–1635, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.02.009>
- [60] B. Carbas, M. v. Salinas, C. Serrano, J.A. Passarinho, M.C. Puppo, C.P. Ricardo, C. Brites, Chemical composition and antioxidant activity of commercial flours from *Ceratonia siliqua* and *Prosopis* spp. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13 (1), 305–311, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9945-7>
- [61] Y. Benchikh, H. Louaileche, B. George, A. Merlin, Changes in bioactive phytochemical content and in vitro antioxidant activity of carob (*Ceratonia siliqua* L.) as influenced by fruit ripening. *Industrial Crops and Products*, 60, 298–303, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.048>
- [62] A. Richane, B.M. Rim, M. wided, K. Riadh, A. Khaoula, M. Nizar, B.I. Hanen, Variability of phenolic compounds and antioxidant activities of ten *Ceratonia siliqua* L. provenances. *Biochemical Systematics and Ecology*, 104, 104486, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2022.104486>
- [63] V.I. Lushchak, Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification. *Chemico-Biological Interactions*, 224, 164–175, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2014.10.016>
- [64] V. Goulas, E. Georgiou, Utilization of Carob Fruit as Sources of Phenolic Compounds with Antioxidant Potential: Extraction Optimization and Application in Food Models. *Foods*, 9 (1), 20, 2019. <https://doi.org/10.3390/foods9010020>
- [65] F. Saci, M. Bachir bey, H. Louaileche, L. Gali, C. Bensouici, Changes in anticholinesterase, antioxidant activities and related bioactive compounds of carob pulp (*Ceratonia siliqua* L.) during ripening stages. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14 (2), 937–945, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00344-9>

