



GILABURU (*VIBURNUM OPULUS L.*) MEYVESİNDEN FENOLİK BİLEŞİKLERİN ULTRASON DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU

Yaşar Özlem Alifakı, Özge Şakıyan*, Asli İşçi

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Geliş / Received: 08.06.2018; Kabul / Accepted: 27.08.2018; Online baskı / Published online: 16.10.2018

Alifakı, Y.Ö., Şakıyan, Ö., İşçi, A. (2018). Gilaburu (*Viburnum opulus L.*) meyvesinden fenolik bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyonu. *GIDA* (2018) 43 (5): 846-855 doi: 10.15237/gida.GD18069

*Alifakı, Y.Ö., Şakıyan, Ö., İşçi, A. (2018). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from cranberry bush (*Viburnum opulus L.*) fruit. GIDA (2018) 43 (5): 846-855 doi: 10.15237/gida.GD18069*

ÖZ

Bu çalışmanın amacı gilaburu (*Viburnum opulus L.*) meyvesinden fenolik bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyon sistemi ile elde edilmesidir. Gilaburu meyvesinde bulunan yüksek miktardaki fenolik bileşikler, hassas yapıları nedeniyle kolayca bozulabilmektedirler. Bu nedenle, ekstraksiyon yöntemi olarak fenolik bileşiklere en az düzeyde zarar verecek yenilikçi teknolojiler önem kazanmaktadır. Çalışmada, üç farklı katı:solvent oranı (5:100, 10:100, 15:100) ve 6 farklı işlem süresi kullanılarak (1 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 60 dk, 120 dk) su ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bağımlı değişkenler olarak toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivite ve renk değerleri belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı değerlerine göre optimum katı: solvent oranı ve optimum ekstraksiyon süresi sırasıyla 5:100 ve 60 dakika olarak bulunmuştur. Ek olarak L*, a*, b* ve toplam renk farkı değerleri toplam fenolik madde miktarlarıyla yüksek oranda pozitif korelasyon göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ultrason destekli ekstraksiyon, fenolik bileşenler, Gilaburu, optimizasyon

ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM CRANBERRY BUSH (*VIBURNUM OPULUS L.*) FRUIT

ABSTRACT

The aim of the study is extraction of phenolic compounds from cranberry bush (*Viburnum opulus L.*) fruit using ultrasonic bath at 50 °C. High amount of phenolic compounds which is included in the cranberry bush fruit, are easily deteriorated because of their sensible structure. For this reason novel technologies that will fewest harm to phenolic compounds are growing importance. At the study, extraction operation is carried out by water using three different solid:solvent ratio (5:100, 10:100, 15:100) and six different process times (1 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min). Total phenolic contents, antioxidant capacity and color values were determined. The optimum solid solvent ratio and optimum extraction time according to the total phenolic compound values found as 5:100 and 60 minute, respectively. On the other hand L*, a*, b* and total color change values showed a highly positive correlation with total phenolic contents.

Keywords: Ultrasound assisted extraction, phenolic compounds, Cranberrybush fruit, optimization.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ osakiyan@ankara.edu.tr,

☎ (+90) 312 2033 300/3618

☎ (+90) 312 317 8711

GİRİŞ

Doğal gıdalara olan ilgi tüketici bilincine paralel olarak gün geçtikçe artmaktadır. Ancak, 230 türü olan *Viburnum* familyasına ait *Viburnum opulus* L.'nin de içinde bulunduğu pek çok böğürtlen türü hala yeterince incelenmemiştir. *Viburnum* türleri endemik özelliktedirler. *Caprifoliaceae*. *V. opulus* var. *opulus* Avrupa'nın doğusu, kuzey doğusu, batısı ve iç kesimlerinde ve doğu Sırbistan'da (Cesoniene vd., 2012), Türkiye'nin İç Anadolu ve Karadeniz Bölgesi'nde (Altan ve Maskan, 2004) yaygın olarak bulunur. Kırmızı renkli, özel asitli tada sahip bu meyve, özellikle Türkiye'de Kayseri yöresinde yetişmekte olup yabancı literatürde Gilaburu (European Cranberrybush) olarak bilinmektedir (Dinç vd., 2012; Çam vd., 2007).

Gilaburu meyvesinin yüksek miktarda fenolik asit ve antosiyanidin (Velioğlu vd., 2006) içerdiği ve bunun yanı sıra askorbik asit (Rop vd., 2010), L-malik asit gibi organik asitler (Çam ve Hışıl, 2007) ve kendine özgü tadını veren valerik asit (Dinç vd., 2012) içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu meyvenin suyu Kayseri'de yaşayan insanlar için geleneksel bir içecektir ve böbrek hastalıkları, menstrual rahatsızlıklar ve mide krampları üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir (Soylak vd., 2002). Gilaburunun hipertansiyon, astım, sindirim problemleri ve grip hastalığını tedavi ettiğine inanılmaktadır (Ulger vd., 2013).

Fenolik bileşikler, bitkilerde aromatik aminoasit metabolizması sırasında sentezlenen yan bileşiklerden oluşan ikincil metabolitlerdir; fenolik asitler ve flavonoidlerden oluşurlar. Fenolik bileşikler meyve, sebze ve diyetle tüketilen diğer bitkisel gıdalarda bulunmaktadır. Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri, enzim inhibisyonuna neden olmaları gibi birçok açıdan önem taşırlar (Hakkinen, 2000). Ayrıca, flavonoidler antialerjik, antienflamatuvar, antiviral, antiproliferatif (çoğalmayı önleyici) aktiviteye sahip bileşikler olarak bilinmektedir (Harbonne, 1994). Epidemiyolojik çalışmalarda flavonoid alımı ile kronik kalp rahatsızlıkları, felç,

akciğer kanseri ve mide kanseri arasında zıt ilişkiler saptanmıştır (Hakkinen, 2000).

Yüksek antioksidan kapasiteye sahip doğal kökenli biyoaktif bileşiklere olan ilgi, kanser, kardiyovasküler hastalıklar ve sinir dokusunun bozulumu ile ilgili hastalıkları tedavi edici ve koruyucu etkilere sahip olmaları nedeniyle son yirmi yıldır dikkat çekici bir ölçüde artmıştır (Gil-Chavez vd., 2013). Bu nedenle gıda, ilaç ve kozmetik sanayilerinde doğal kaynaklardan biyoaktif bileşiklerin karakterize özellikleri bozulmadan en etkili şekilde eldesini sağlayan ekstraksiyon ve separasyon metodunun bulunması temel bir araştırma konusudur. Bitki materyallerinden biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyon verimliliği ekstraksiyon tekniği, kullanılan solvent, işlem süresi ve sıcaklığı, çözücü-materyal oranı gibi pek çok faktöre bağlıdır (Goli vd., 2005).

Soxhlet ve klasik ekstraksiyon (maserasyon) konvansiyonel ekstraksiyon metodlarıdır ve yüksek miktarda solvent, zaman ve enerji tüketimi gerektirirler. Son yıllarda, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen yeşil ekstraksiyon yöntemleri ile solvent kullanımının ve ekstraksiyon süresinin azaltılması yanında verimin artırılması da hedeflenmektedir (Kutlu vd., 2017). Konvansiyonel solvent ekstraksiyonu, bitki matrikslerinden biyoaktif bileşiklerin endüstriyel ölçekte ekstraksiyonunda en çok kullanılan metottur (Barba vd., 2016). Buna rağmen tüketicilerin günden güne minimal işlenmiş ürünleri talep etmeleri yeşil ekstraksiyon konseptini ortaya çıkarmıştır (Galanakis, 2013). Ultrason destekli ekstraksiyon gibi yenilikçi ekstraksiyon teknikleri, enerji tasarrufu ve çevre dostu özellikleriyle yüksek kalitede ekstraktları daha etkili bir şekilde üretebilmektedirler (Wang ve Weller, 2006). Ultrasonik uygulama, hücre duvarlarını mekanik olarak parçalar ve materyal aktarımını sağlar. Hücre duvarının yıkılmasıyla hücre içindeki sıvı ekstrat hücre dışına kolayca çıkabilmektedir. Ultrason uygulamasıyla hücre duvarı zedelendiğinden, bu yöntemle yapılan ekstraksiyon işlemi diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre çok daha hızlıdır. Ultrason destekli ekstraksiyon sistemi ucuz, basit, verimli

ve etkili olması nedeniyle geleneksel ekstraksiyon tekniklerine iyi bir alternatiftir (Wang ve Weller, 2006).

Fenolik bileşiklerin ve antioksidanların ultrason destekli ekstraksiyonu narenciye (Ma vd., 2009), hindistan cevizi kabuğu (Rodrigues ve Pinto, 2007), akasya çiçekleri ve dalları (Tung vd., 2011), üzüm çekirdekleri (Ghafoor vd., 2009), nar tohumu (Abbasi vd., 2008), çilek (Herrera ve Castro, 2004), melisa ve ısırgan (İnce vd., 2013; 2014), fesleğen (Upadhyay vd., 2015), karayemiş (Karabegovic vd., 2014), jabuticaba (Rodrigues vd., 2015), üzüm (Ghafoor vd., 2009) gibi pek çok üründe denenmiş olup Gilaburu ile ilgili böyle bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı gilaburu meyvesinde bulunan fenolik bileşiklerin ultrason destekli ekstraksiyonunun incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Denemelerde materyal olarak Kayseri/Gürpınar köyünden 2016 Ekim ayı hasadından taze olarak temin edilen gilaburu meyvesi kullanılmıştır. Meyveler hasat edildikten hemen sonra getirilmiş ve getirildikleri gün içerisinde sapsızlarından ayıklanarak kilitli plastik poşetler içerisinde dondurulmuş ve analizlere kadar -18 °C'de depolanmıştır.

Ekstraksiyon analizleri için Merck (Almanya) den temin edilen DPPH, Folin-Ciocalteu reaktifi, Na₂CO₃, metanol ve gallik asit kimyasalları kullanılmıştır.

Ekstraksiyon İşlemi

Örnek, ekstraksiyon işlemi öncesinde laboratuvar tipi bir parçalayıcı (Waring Commercial Laboratory Blender, Waring Products Division New Hartford, Conn, Amerika) ile 30 saniye süreyle işlenmiştir. Gilaburu meyvesinin suda çözünen kuru madde miktarı %12.91 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada solvent olarak saf su kullanılmıştır. Ultrason ekstraksiyonu için sıcaklığı 50 ±1 °C'ye ayarlanmış 40 W güç ve 35 kHz frekansta çalışan bir ultrasonik su banyosu kullanılmıştır (Bandelin, Sonorex, Türkiye).

Ultrason destekli ekstraksiyon için bağımsız değişkenler ekstraksiyon süresi (1, 10, 20, 30, 60 ve 120 dakika) ve katı:solvent oranı (5:100, 10:100, 15:100) olarak belirlenmiştir. Kontrol olarak 25°C'de ve 50°C'de su ile maserasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemeler iki tekerrürlü olarak çalışılmıştır.

Analizler

Toplam fenolik madde

Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi için Folin-Ciocalteu metodu kullanılmıştır (Singleton ve Rossi, 1965).

Antioksidan aktivite

Örneklerin antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde DPPH metodu kullanılmıştır. Bu metod DPPH radikallerinin antioksidanları azaltması prensibine dayanır. Bu azalma renk değişimiyle sonuçlanır. Uygulanan analiz spektrometrede örneklerin 515 nm'de okunmasına dayandırılmıştır (Murathan, 2017). Örneklerin absorbans değerlerinin ölçüm aralığına düşürülebilmesi amacıyla metanolla 71 kat seyreltme gerçekleştirilmiştir.

Renk

Renk ölçümü için renk okuyucusu (Minolta CR-400, Japonya) kullanılmıştır. CIE L*, a*, b* renk değerleri not edilmiş ve Eşitlik 1 kullanılarak renk değişimi (ΔE değeri) hesaplanmıştır;

$$\Delta E = \left[(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Eşitlikteki L*, a*, b* değerleri örneğe, L₀*, a₀* ve b₀* değerleri ise referans olarak Baryum sülfata ait olan sırasıyla 93.2, -1.4 ve 0.12 değerleridir (Aydoğdu vd., 2017).

Ekstraksiyon verimi

Ekstraksiyon verimi Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır;

$$yield (\%) = (a_i / a_{WE}) \times 100 \quad (2)$$

eşitlikte a_i ultrason destekli ekstraksiyonla ekstrakte edilen toplam fenolik bileşik miktarını, a_{WE} ise yaş gilaburunun toplam fenolik bileşik miktarını temsil etmektedir.

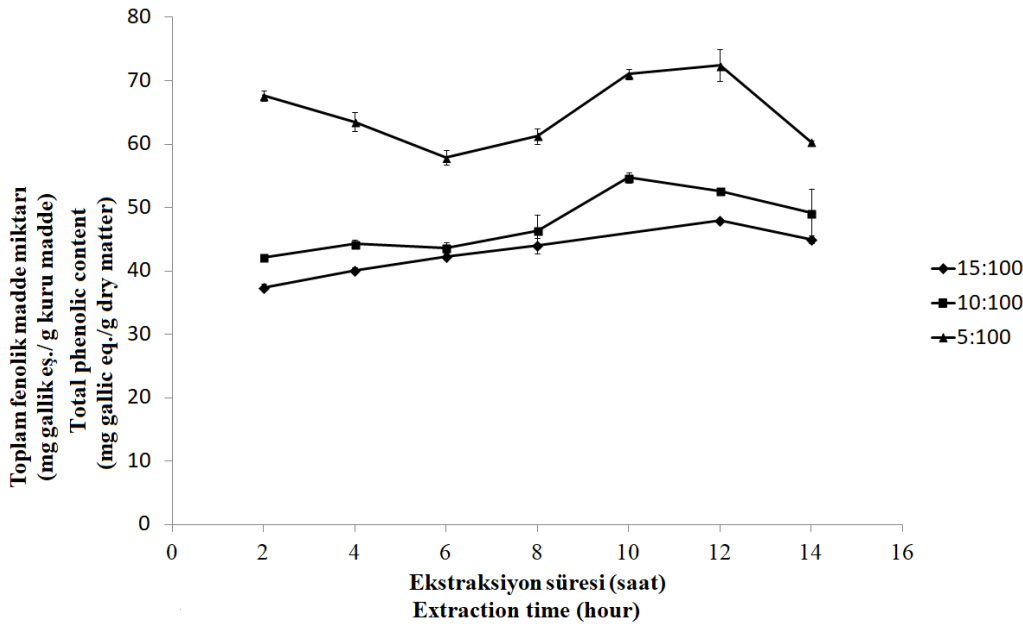
İstatistik analiz

İstatistik analizleri için Minitab 16.0 paket programı kullanılmıştır (Minitab, State College, PA, ABD). Bağımsız değişkenlerin etkilerinin incelenmesi için varyans analizi kullanılmıştır. Değişken ortalamaları Tukey çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır. Her bir deney koşulu için iki paralel çalışılmış ve bunların ortalamaları kaydedilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA**Toplam fenolik madde miktarı ve ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması**

Ultrason destekli ekstraksiyon sonuçlarına göre toplam fenolik madde miktarları 26.61 ± 1.78 ile

50.93 ± 1.16 mg gallik asit/g kuru madde değerleri arasında değişmektedir (Çizelge 1). Konvansiyonel metotta en yüksek toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 25°C ve 50°C 'de yapılan maserasyonda 72.40 ve 45.67 mg gallik asit/g kuru madde olarak bulunmuştur (Şekil 1 ve 2). En yüksek fenolik madde miktarlarının tespit edildiği süreler sırasıyla 12 saat ve 10 saattir. Benzer şekilde, Orakçı (2010) su ile gerçekleştirdiği ekstraksiyon sonucu gilaburunun toplam fenolik madde içeriğini yaş meyvede 47.86 ± 0.16 mg gallik asit/g ekstre olarak rapor etmiştir.



Şekil 1. 25°C maserasyon ile toplam fenolik madde miktarlarının farklı katı:solvent oranlarında (5:100, 10:100, 15:100) zamanla değişimi

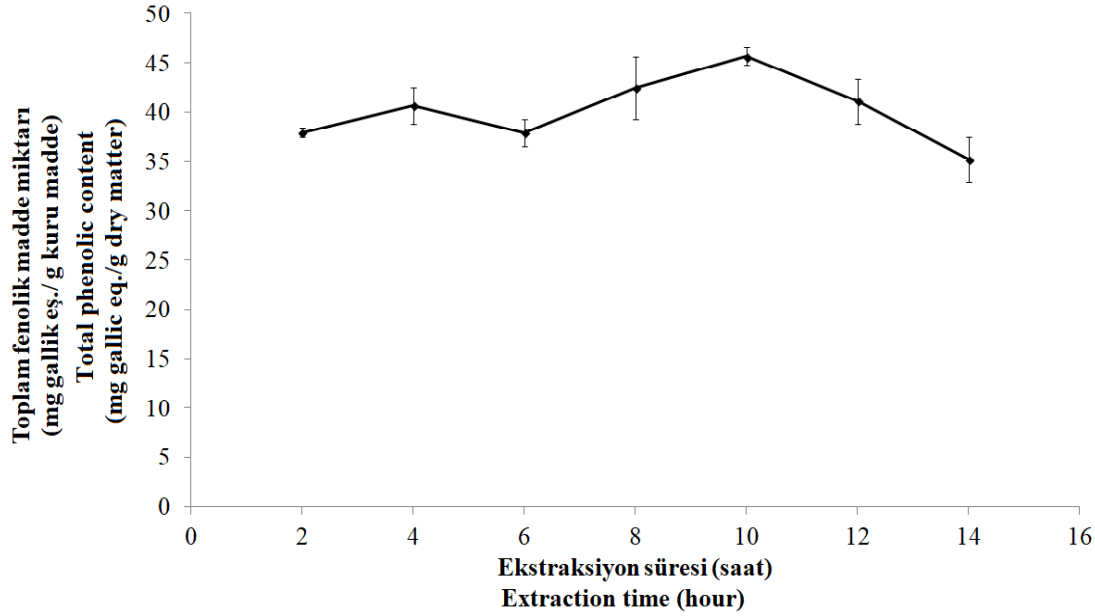
Figure 1. The variation of total phenolic contents at different solid:solvent rates (5:100, 10:100, 15:100) with time at 25°C maceration

Toplam fenolik madde miktarlarının ekstraksiyon zamanına ve katı:solvent oranına göre değişimi Çizelge 1'de verilmektedir. Veriler incelendiğinde işlem süresinin ve katı:solvent oranının etkilerinin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Çalışılan tüm katı:solvent oranları için ekstraksiyon süresi arttıkça belli bir değere kadar toplam fenolik madde miktarının ve ekstraksiyon veriminin arttığı ve sonrasında azalışa geçtiği

gözlemlenmiştir (Çizelge 1). Bu durum kütle aktarımının işlem süresi boyunca devam etmesi ancak belli bir noktada sistemin dengeye gelmesi ve sonrasında fenolik maddelerin ortam koşullarından etkilenerek degrade olmaya başlamaları ile açıklanabilmektedir. Herrera ve Castro (2005) ve Pinelo vd. (2005) ezilmiş böğürtlen ve üzümde yaptıkları çalışmalarda fenolik ekstraksiyonunun süreyle ilişkisini benzer

şekilde bulmuşlardır. Kontrol olarak kullanılan maserasyon işlemi ile elde edilen sonuçlar ile ultrason destekli ekstraksiyon sonucu elde edilen

sonuçlar karşılaştırıldığında ultrason destekli ekstraksiyon ile işlem süresinde yaklaşık % 90 oranında tasarruf sağlandığı dikkati çekmektedir.



Şekil 2. 50 °C maserasyon ile toplam fenolik madde miktarlarının 5:100 katı:solvent oranında zamanla değişimi

Figure 2. The variation of total phenolic contents at 5:100 solid:solvent rate with time at 50 °C maceration

Fenolik madde miktarı üzerine etkili olan bir diğer değişken katı:solvent oranıdır. Birim katı madde başına kullanılan solvent miktarı arttıkça ekstrakte edilen fenolik madde miktarının arttığı saptanmıştır. Bu durum, konsantrasyon gradientinin artmasının ekstraksiyon hızını arttırması ile açıklanabilir (İnce vd., 2013; Alekovski vd., 1998; Cacace ve Mazza, 2003; Sayyar vd., 2009). Benzer sonuçlar Dahmoune vd. (2013)'nın narenciye limon kabuklarından toplam fenolik madde ekstraksiyonunun yapıldığı çalışmasında da görülmektedir.

Renk

Pigment ve renk maddeleri ürünlerin gözlemlenebilir renginin kimyasal bileşenleridir ve renk, ürünlerin görünür albenisini belirler (Wrolstad vd., 2005). Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) siyanidin 3-glukozit cinsinden 0.36 ± 0.01

g/kg (donmuş meyve) oranında antosiyanin içerir (Moldovan vd., 2012). Antosiyaninler fenolik bileşikler içerisinde bir grup olup genelde glikozit formlarında olarak meyvelere turuncu, kırmızı, mor ve mavi renklerini verirler (Heredia vd., 1998). Ekstrakt içerisindeki fenolik madde miktarının artışı ile renk değerleri arasında bir bağıntı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada L^* ($r=0.481$ $p=0.000$), a^* ($r=0.563$ $p=0.000$), b^* ($r=0.483$ $p=0.000$) ve toplam renk farkı ($r=0.552$ $p=0.000$) değerlerinin toplam fenolik madde miktarlarıyla yüksek oranda pozitif korelasyon gösterdiği bulunmuştur. 25°C'de maserasyonla yapılan ekstraksiyonda en yüksek verimle fenolik madde ekstraksiyonunun sağlandığı koşullarda L^* , a^* , b^* değerleri sırasıyla 27.08 ± 0.05 , 9.80 ± 0.11 ve 6.67 ± 0.08 bulunmuştur. Toplam renk farkı değeri ise 67.38 ± 0.12 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 1. Ultrason destekli ekstraksiyon işleminde toplam fenolik madde miktarı ve ekstraksiyon verimi üzerine katı solvent oranı ve ekstraksiyon süresinin etkisi
 Table 1. The effect of solid:solvent ratio and extraction time on total phenolic content and extraction efficiency during ultrasound assisted extraction

Katı:solvent oranı <i>Solid:solvent ratio</i>	Süre (dk) <i>Time (min)</i>	Toplam Fenolik Madde Miktarı	Verim %
		mg gallik asit/g kuru madde <i>Total Phenolic Content</i> <i>mg gallic acid/g dry matter</i>	<i>Efficiency %</i>
5:100 25 °C maserasyon (5:100 25 °C maceration)	720	72.40±2.50	100
5:100 50 °C maserasyon (5:100 50 °C maceration)	600	45.67±0.91	63.07
5:100	1	(38.39±1.77) ^{ad}	53.0 ^{ad}
5:100	10	(40.00±4.04) ^{ad}	55.26 ^{ad}
5:100	20	(42.61±1.13) ^{acd}	58.86 ^{acd}
5:100	30	(41.74±2.26) ^{acd}	57.66 ^{acd}
5:100	60	(50.93±1.16) ^{ac}	70.34 ^{ac}
5:100	120	(41.29±1.73) ^{ad}	57.04 ^{ad}
10:100	1	(36.56±1.36) ^{abd}	50.49 ^{abd}
10:100	10	(38.25±1.65) ^{abd}	52.83 ^{abd}
10:100	20	(40.00±0.91) ^{abcd}	55.25 ^{abcd}
10:100	30	(40.65±1.76) ^{abcd}	56.15 ^{abcd}
10:100	60	(43.97±0.29) ^{abc}	60.73 ^{abc}
10:100	120	(37.17±0.70) ^{abd}	51.34 ^{abd}
15:100	1	(33.18±2.64) ^{bd}	45.83 ^{bd}
15:100	10	(26.61±1.78) ^{bd}	36.75 ^{bd}
15:100	20	(33.72±2.20) ^{bcd}	46.58 ^{bcd}
15:100	30	(39.84±0.82) ^{bcd}	55.03 ^{bcd}
15:100	60	(39.02±2.65) ^{bc}	53.90 ^{bc}
15:100	120	(31.68±0.79) ^{bd}	43.76 ^{bd}

Aynı harfe sahip olan sütunlar arasındaki ortalama farkları $P \leq 0.05$ değerinde önemsizdir. (a, b katı:solvent/c, d ekstraksiyon süresine göre)

The difference between columns with similar letter is insignificant for $P \leq 0.05$. (a, b for solid:solvent/c, d for extraction time)

Çalışmada uygulanan bağımsız değişkenlerin renk değerleri üzerine istatistiksel olarak etkili olduğu bulunmuştur (Çizelge 2). Birim katı madde için kullanılan solvent oranı arttıkça oluşan yüksek konsantrasyon gradientinin etkisiyle ekstraksiyonun hızlandığı daha önce belirtilmişti. Bu durumda, L* değerinin gradient artışıyla azalması beklenirken arttığı gözlemlenmiştir. Bu beklenmedik sonuç işlem koşullarında (50°C'de) ekstrakte edilen ve koyu rengi oluşturan bazı renk pigmentlerinin zarar görmesi, bu nedenle koyu renk oluşturamaması ile açıklanabilir. İşlem süresinin etkisi incelendiğinde ise sadece 120 dakikalık ekstraksiyonun istatistiksel olarak etkili olduğu, diğer sürelerde bir fark oluşmadığı

bulunmuştur. Elde edilen ekstraktların a* ve b* değerlerinin işlem süresi ile değişmediği sadece katı:solvent oranından etkilendiği görülmüştür.

Antioksidan aktivite

Antioksidan aktivite deneyleri her bir bağımsız değişken seviyesi için en yüksek toplam fenolik madde miktarının tespit edildiği koşullarda gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3'de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, katı:solvent oranı azaldıkça antioksidan aktivitenin arttığı görülebilmektedir. Bu etkinin nedeni konsantrasyon gradienti artışıyla daha çok fenolik madde ekstraksiyonu gerçekleşmesidir (Alekovski vd., 1998). En yüksek antioksidan

aktivite değeri ultrason destekli ekstraksiyonda 5:100 katı:solvent oranında 13.89±1.21 mg DPPH/g kuru madde olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 2. Ultrason destekli ekstraksiyon işlemi ile elde edilen ekstaktların renk değerlerine katı solvent oranı ve ekstraksiyon süresinin etkisi

Table 2. The effect of solid:solvent ratio and extraction time on color values of ultrasound extracts

Katı:solvent oranı <i>Solid:solvent ratio</i>	Süre (dk) <i>Time (min)</i>	Renk <i>Color</i>			ΔE
		L*	a*	b*	
5:100 25 °C maserasyon (5:100 25 °C <i>maceration</i>)	720	27.08±0.05	9.80±0.11	6.67±0.08	67.38±0.12
5:100 50 °C maserasyon (5:100 50 °C <i>maceration</i>)	600	24.65± 0.08	9.97±0.01	6.77±0.03	69.80± 0.08
5:100	1	(26.60±0.09) ^{ad}	(10.49±0.05) ^{ac}	(6.88±0.11) ^{ac}	(67.98±0.13) ^{ac}
5:100	10	(26.34±0.16) ^{ad}	(10.40±0.08) ^{ac}	(6.78±0.14) ^{ac}	(68.21±0.05) ^{ac}
5:100	20	(26.50±0.09) ^{ad}	(10.61±0.15) ^{ac}	(6.84±0.14) ^{ac}	(68.10±0.21) ^{ac}
5:100	30	(26.24±0.15) ^{ad}	(10.93±0.32) ^{ac}	(7.17±0.17) ^{ac}	(68.44±0.27) ^{ac}
5:100	60	(26.23±0.12) ^{ad}	(11.43±0.15) ^{ac}	(7.36±0.06) ^{ac}	(68.57±0.33) ^{ac}
5:100	120	(29.81±0.01) ^{ac}	(10.08±0.06) ^{ac}	(6.78±0.06) ^{ac}	(64.76±0.15) ^{ad}
10:100	1	(24.18±0.38) ^{bd}	(10.47±0.30) ^{ac}	(7.04±0.29) ^{ac}	(70.37±0.28) ^{ac}
10:100	10	(24.11±0.32) ^{bd}	(10.61±0.18) ^{ac}	(6.99±0.31) ^{ac}	(70.46±0.32) ^{ac}
10:100	20	(24.10±0.14) ^{bd}	(10.69±0.05) ^{ac}	(7.05±0.13) ^{ac}	(70.49±0.51) ^{ac}
10:100	30	(24.27±0.12) ^{bd}	(10.65±0.08) ^{ac}	(7.01±0.06) ^{ac}	(70.31±0.24) ^{ac}
10:100	60	(24.04±0.05) ^{bd}	(10.85±0.04) ^{ac}	(6.97±0.13) ^{ac}	(70.56±0.47) ^{ac}
10:100	120	(25.02±0.04) ^{bc}	(10.41±0.07) ^{ac}	(6.81±0.08) ^{ac}	(69.51±0.56) ^{ad}
15:100	1	(23.38±0.06) ^{bd}	(10.08±0.03) ^{bc}	(6.58±0.07) ^{bc}	(71.05±0.28) ^{bc}
15:100	10	(23.70±0.20) ^{bd}	(10.23±0.26) ^{bc}	(6.66±0.25) ^{bc}	(70.76±0.17) ^{bc}
15:100	20	(23.68±0.02) ^{bd}	(10.38±0.14) ^{bc}	(6.59±0.05) ^{bc}	(70.80±0.52) ^{bc}
15:100	30	(23.07±0.02) ^{bd}	(9.89±0.16) ^{bc}	(6.19±0.10) ^{bc}	(71.29±0.10) ^{bc}
15:100	60	(23.10±0.02) ^{bd}	(9.95±0.09) ^{bc}	(6.26±0.08) ^{bc}	(71.27±0.35) ^{bc}
15:100	120	(24.68±0.66) ^{bc}	(9.63±0.31) ^{bc}	(5.6±0.29) ^{bc}	(69.61±0.23) ^{bd}

Aynı harfe sahip olan sütunlar arasındaki ortalama farkları $P \leq 0.05$ değerinde önemsizdir. (a, b, c katı:solvent oranına göre)

The difference between columns with similar letter is insignificant for $P \leq 0.05$. (a, b, c for solid:solvent)

Meserasyonla kıyaslandığında ultrason desteki ekstraksiyonda daha yüksek antioksidan aktivite değerleri elde edilmiştir. İşlem süresinin % 90 oranında kısalması ve dolayısıyla hammaddenin ve ekstraktın işlem koşullarına daha kısa maruz

kalması bu sonucu doğurmuştur. Dahmoune vd. (2013) çalışmamıza benzer şekilde ultrason destekli ekstraksiyonla elde edilen ekstraktların antioksidan aktivite değerlerini konvansiyonel ekstraksiyona göre daha yüksek bulmuşlardır

Çizelge 3. İşlem koşullarının antioksidan aktivite üzerine etkisi
Table 3. The effect of process conditions on antioxidant activities

Uygulama Process	Süre (dk) Time (min)	Katı Solvent Oranı Solvent ratio	Antioksidan Aktivite (mg DPPH/g kuru madde) Antioxidant activity (mg DPPH/g dry matter)
Ultrason destekli ekstraksiyon (<i>Ultrasound assisted extraction</i>)	30	15:100	(7.21±0.45) ^b
Ultrason destekli ekstraksiyon (<i>Ultrasound assisted extraction</i>)	60	10:100	(8.53±0.41) ^b
Ultrason destekli ekstraksiyon (<i>Ultrasound assisted extraction</i>)	60	5:100	(13.89±1.21) ^a
Maserasyon 25 °C (<i>Maceration</i>)	720	15:100	(6.035±0.118) ^c
Maserasyon 25 °C (<i>Maceration</i>)	600	10:100	(7.261±0.51) ^{bc}
Maserasyon 25 °C (<i>Maceration</i>)	720	5:100	(8.785±0.45) ^b

Aynı harfe sahip olan sütunlar arasındaki ortalama farkları $P \leq 0.05$ değerinde önemsizdir. (a, b katı:solvent/c, d ekstraksiyon süresine göre)

The difference between columns with similar letter is insignificant for $P \leq 0.05$. (a, b for solid:solvent/c, d for extraction time)

SONUÇ

Gilaburu meyvesinin içeriğindeki fenolik maddeler ve sağlık üzerine olumlu etkileri değerlendirildiğinde, minimum zararlı bu yararlı bileşiklerin eldesi üzerine yapılan çalışmaların önemi ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, ultrason destekli ekstraksiyonun gilaburu meyvesinden fenolik bileşiklerin eldesi için değerlendirilmesi, en uygun işlem koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Toplam fenolik madde miktarı değerlerine göre optimum katı: solvent oranı ve optimum ekstraksiyon süresi sırasıyla 5:100 ve 60 dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullarda antioksidan aktivite değeri ise çalışmanın en yüksek değeri olan 13.89±1.21 mg DPPH/g kuru madde olarak tespit edilmiştir. Ayrıca renk değerleri ve toplam fenolik madde miktarları arasında pozitif korelasyon olduğu bulunmuştur. Son olarak, geleneksel yöntem ve önerilen yeni teknoloji, işlem süresi bakımından karşılaştırıldığında ultrason destekli ekstraksiyonun maserasyona kıyasla %90 oranında zaman tasarrufu sağladığı sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ankara Üniversitesi tarafından BAP 16L0443009 numaralı proje çerçevesinde desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, H., Rezaei, K., Emamdjomeh, Z., Mousavi, S.M.E. (2008). Effect of various extraction conditions on the phenolic contents of pomegranate seed oil. *Eur J Lipid Sci Technol*, 110(5):435-440.
- Alekovski, S., Sovova, H., Curapova, B., Poposka, F. (1998). Supercritical CO₂ extraction and Soxhlet extraction of grape seeds oil. *Bull Chem Technol Macedonia*, 17:129-134.
- Altan, A., Maskan, M. (2004). Gilaburu (*Viburnum Opulus* L.) meyvesinden hazır içecek tozu eldesi üzerine çalışmalar. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 23-24 Eylül, Van, Türkiye, 18-23 s.
- Aydogdu, A., Sumnu, G., Sahin, S. (2018). Effects of addition of different fibers on rheological characteristics of cake batter and quality of cakes. *J Food Sci Technol*, 55(2):667-677.

- Barba, F.J., Zhu, Z., Koubaa, M., Sant'Ana, A.S., Orlie, V. (2016). Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends Food Sci Technol*, 49:96-109.
- Cacace, J.E., Mazza, G. (2003). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *J Food Eng*, 59: 379–389.
- Cam, M., Hisil, Y. (2007). Comparison of chemical characteristics of fresh and pasteurised juice of gilaburu (*Viburnum opulus* L.). *Acta Aliment*, 36:381–385.
- Cam, M., Hisil, Y., Kuscu, A. (2007). Organic acid, phenolic content, and antioxidant capacity of fruit flesh and seed of *Viburnum opulus*. *Chem Nat Compd*, 43(4):460-461.
- Cesoniene, L., Daubaras, R., Viskelis, P., Sarkinas, A. (2012). Determination of the total phenolic and anthocyanin contents and antimicrobial activity of *Viburnum opulus* fruit juice. *Plant Foods Hum Nut*, 67(3):256-261.
- Dahmoune, F., Boulekbache, L., Moussi, K., Aoun, O., Spigno, G., Madani, K. (2013). Valorization of Citrus limon residues for the recovery of antioxidants: evaluation and optimization of microwave and ultrasound application to solvent extraction. *Ind Crops Prod*, 50:77-87.
- Dinç, M., Aslan, D., İçyer, N.C., Çam, M. (2012). Gilaburu suyunun mikrokapsülasyonu. *Elect J Food Technol*, 7(2):1-11.
- Galanakis, C.M. (2013). Emerging technologies for the production of nutraceuticals from agricultural by-products: a viewpoint of opportunities and challenges. *Food Bioprod Process*, 91(4):575-579.
- Ghafoor, K., Choi, Y.H., Jeon, J.Y., Jo, I.H. (2009). Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds. *J Agri Food Chem*, 57(11):4988-4994.
- Joana Gil-Chávez, G., Villa, J. A., Fernando Ayala-Zavala, J., Basilio Heredia, J., Sepulveda, D., Yahia, E.M., González-Aguilar, G.A. (2013). Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 12(1):5-23.
- Goli, A.H., Barzegar, M., Sahari, M.A. (2005). Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chem*, 92(3):521-525.
- Hakkinen, S. (2000). *Flavonols and fenolic acids in berries and berry products*. Doctoral Thesis. Kuopio University Publications D. Medical Sciences. 90 p.
- Harborne, J.B. (1994). *The flavonoids: advances in research since 1986*. London UK, Chapman and Hall.
- Heredia, F.J., Francia-Aricha, E.M., Rivas-Gonzalo, J.C., Vicario, I. M., Santos-Buelga, C. (1998). Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes—I. pH effect. *Food Chem*, 63(4):491-498.
- Herrera, M.C., De Castro, M.L. (2005). Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection. *J Chromat A*, 1100(1):1-7.
- İnce, A.E., Sahin, S., Sumnu, G. (2013). Extraction of phenolic compounds from melissa using microwave and ultrasound. *Turk J Agric For*, 37:69-75.
- Ince, A. E., Sahin, S., Sumnu, G. (2014). Comparison of microwave and ultrasound-assisted extraction techniques for leaching of phenolic compounds from nettle. *J Food Sci Technol*, 51(10):2776-2782.
- Karabegovic, I.T., Stojicevic, S.S., Velickovic, D.T., Todorovic, Z.B., Nikolic, N.C., Lazic, M.L. (2014). The effect of different extraction techniques on the composition and antioxidant activity of cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaf and fruit extracts. *Ind Crops Prod*, 54:142–148.
- Kim, S.M., Zayas, J.F. (1989). Processing parameters of chymosin extraction by ultrasound. *J Food Sci*, 54(3):700-703.

- Kutlu, N., Yeşilören, G., İşçi, A., Şakıyan, Ö. (2017). Konvansiyonel ekstraksiyona alternatif: yeşil teknolojiler. *GIDA*, 42(5):514-526.
- Ma, Y.Q., Chen, J.C., Liu, D.H., Ye, X.Q. (2009). Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: effect of ultrasound. *Ultrason Sonochem*, 16(1):57-62.
- Moldovan, B., David, L., Chişbora, C., Cimpoiu, C. (2012). Degradation kinetics of anthocyanins from European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit extracts. Effects of temperature, pH and storage solvent. *Molecules*, 17(10):11655-11666.
- Murathan, Z.,T. (2017). Farklı rakımlarda yetişen *Hippocrepis rhamnoides* L. meyvelerinin antioksidan kapasiteleri ve bazı biyoaktif özelliklerinin incelenmesi. *Erzincan Üniv Fen Bilim Enst Derg*, 10(2):266-277.
- Orakçı, E.E. (2010). *Gilaburunun antioksidan aktivitesi*. Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Bitirme Tezi, Kayseri.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., Nunez, M.J. (2005). Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. *J Agric Food Chem*, 53(6):2111-2117.
- Rodrigues, S., Pinto, G.A. (2007). Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder. *J Food Eng*, 80(3):869-872.
- Rodrigues, S., Fernandes, F.A., de Brito, E.S., Sousa, A.D., Narain, N. (2015). Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jaboticaba peel. *Ind Crops Prod*, 69:400-407.
- Rop, O., Reznicek, V., Valsikova, M., Jurikova, T., Mlcek, J., Kramarova, D. (2010). Antioxidant properties of european cranberrybush fruit (*Viburnum opulus* var. *edule*). *Molecules*, 15:4467-77.
- Sagdic, O., Aksoy, A., Ozkan, G. (2006). Evaluation of the antibacterial and antioxidant potentials of cranberry (*Gilaburu*, *Viburnum opulus* L.) fruit extract. *Acta Aliment*, 35(4):487-492.
- Sayyar, S., Abidin, Z.Z., Yunus, R., Muhammad, A. (2009). Extraction of oil from *Jatropha* seeds-optimization and kinetics. *Am J App Sci*, 6(7), 1390.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic*, 16(3):144-158.
- Soylak, M., Elci, L., Saracoglu, S., Divrikli, U. (2002). Chemical analysis of fruit juice of European cranberry bush (*Viburnum opulus*) from Kayseri, Turkey. *Asian J Chem*, 14:135-138.
- Ulger, H., Ertekin, T., Karaca, O., Canoz, O., Nisari, M., Unur, E., Elmali, F. (2013). Influence of gilaburu (*Viburnum opulus*) juice on 1, 2-dimethylhydrazine (DMH)-induced colon cancer. *Toxicol Ind Health*, 29(9):824-829.
- Upadhyay, R., Nachiappan, G., Mishra, H. N. (2015). Ultrasound-assisted extraction of flavonoids and phenolic compounds from *Ocimum tenuiflorum* leaves. *Food Sci Biotechnol*, 24(6):1951-1958.
- Tung, Y.T., Chang, W.C., Chen, P.S., Chang, T.C., Chang, S.T. (2011). Ultrasound-assisted extraction of phenolic antioxidants from *Acacia confusa* flowers and buds. *J Sep Sci*, 34(7):844-851.
- Velioglu, Y.S., Ekici, L., Poyrazoglu, E.S. (2006). Phenolic composition of European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) berries and astringency removal of its commercial juice. *Int J Food Sci Technol*, 41:1011-1015.
- Vongsak, B., Sithisarn, P., Mangmool, S., Thongpraditchote, S., Wongkrajang, Y., Gritsanapan, W. (2013). Maximizing total phenolics, total flavonoids contents and antioxidant activity of *Moringa oleifera* leaf extract by the appropriate extraction method. *Ind Crops Prod*, 44:566-571.
- Wang, L., Weller, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci Technol*, 17:300-312.
- Wrolstad, R.E., Durst, R.W., Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci Technol*, 16:423-428.