

**KAPARİDEKİ FENOLİK BİLEŞENLERİN
ÖZÜTLENMESİNDE YENİ BİR YÖNTEM:
MİKRODALGA İLE ÖZÜTLEME**

Proje No: 110O008

Prof. Dr. Servet Gülüm ŞÜMNÜ
Prof. Dr. Serpil ŞAHİN
Ezgi DURMAZ

NİSAN 2011
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projenin ana amacı, kapari bitkisindeki fenolik maddelerin mikrodalga ile özütlenmesi ve özütlemenin konvansiyonel yöntemle karşılaştırılmasıdır. Mikrodalga ile kaparinin içindeki fenolik maddeler konvansiyonel yöntemle göre çok daha hızlı bir şekilde özütlenmeleri için bu yöntem çok daha ekonomiktir. Ayrıca bu çalışmayla, kaparinin kullanım alanlarının artırılması hedeflenmiştir.

TOVAG 1100008 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından teçhizat, sarf malzeme ve yüksek lisans öğrencisine burs desteği verilmiştir. Projede elde edilen sonuçlardan bir adet yurt dışı makale çıkartılması planlanmaktadır.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	2
İÇİNDEKİLER	3
TABLO LİSTESİ	4
ŞEKİL LİSTESİ	5
ÖZET	8
ABSTRACT.....	9
GİRİŞ.....	10
GENEL BİLGİLER.....	11
GEREÇ VE YÖNTEM.....	15
BULGULAR VE TARTIŞMA	23
Toplam fenolik madde miktarı.....	23
Antioksidan aktivitesi	32
Fenolik madde içeriği	36
SONUÇLAR	39
REFERANSLAR.....	40
EKLER	43
EK-A- İstatiksel Analiz Sonuçları.....	47
EK-B- Kromatogramlar	56

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Kromatografide uygulanan zamana bağlı değişim programı.....	22
Tablo 2. Numunelerde aranan fenolik maddelerin konsantrasyonları.....	38
Tablo A.1. İstatistiksel Analiz Sonuçları-Mikrodalga yöntemi ile elde edilen kapari özütlerinin karşılaştırılması.....	47
Tablo A.2. İstatistiksel Analiz Sonuçları-Konvansiyonel yöntem ile elde edilen kapari özütlerinin karşılaştırılması.....	50
Tablo A.2.1. Çözgenin su olduğu özütler.....	50
Tablo A.2.2. Çözgenin etanol olduğu özütler.....	51
Tablo A.2.3. Çözgenin su ve etanol karışımı olduğu özütler.....	52
Tablo A.3. İstatistiksel Analiz Sonuçları-Mikrodalga ve konvansiyonel yöntem ile elde edilen kapari özütlerinin birbirleriyle karşılaştırılması.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Su ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi.....	17
Şekil 2. Etanol ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi.....	18
Şekil 3. 25:75 etanol-su karışımı ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi.....	18
Şekil 4. 50:50 oranında etanol-su karışımı ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi.....	19
Şekil 5. 75:25 oranında etanol-su karışımı ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi.....	19
Şekil 6. DPPH kalibrasyon eğrisi.....	21
Şekil 7. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	24
Şekil 8. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	24
Şekil 9. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	25
Şekil 10. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	26
Şekil 11. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika, 1:30 katı madde-çözügen oranı kullanıldığında etanol-su oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	27
Şekil 12. 400 W mikrodalga gücü, 10 dakika ve 1:30 katı madde-çözügen oranı kullanıldığında değişik çözügenlerin kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarlarına olan etkileri.....	28
Şekil 13. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	29
Şekil 14. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	30
Şekil 15. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi.....	30
Şekil 16. Konvansiyonel yöntem ve farklı çözügenler kullanıldığında kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarlarının zamana göre değişimi.....	31

Şekil 17. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	32
Şekil 18. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	33
Şekil 19. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su ve etanol karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	33
Şekil 20. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	34
Şekil 21. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	35
Şekil 22. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su ve etanol karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi.....	35
Şekil 23. Konvansiyonel yöntem ve farklı çözügenler kullanıldığında kaparilerin antioksidan aktivitelerinin zamana göre değişimi.....	36
Şekil 24. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı...	56
Şekil 25. Konvansiyonel yöntemle etanol ve su karışımı kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı.....	56
Şekil 26. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı.....	56
Şekil 27. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı.....	57
Şekil 28. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı.....	57
Şekil 29. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı...	57
Şekil 30. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı.....	58
Şekil 31. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı.....	58
Şekil 32. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı.....	58
Şekil 33. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı.....	59
Şekil 34. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı.....	59
Şekil 35. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı...	59
Şekil 36. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı.....	60
Şekil 37. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı.....	60

Şekil 38. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı.....	60
Şekil 39. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı.....	61
Şekil 40. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı.....	61
Şekil 41. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı...	61
Şekil 42. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı.....	62
Şekil 43. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı.....	62
Şekil 44. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı.....	62
Şekil 45. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı.....	63
Şekil 46. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı.....	63
Şekil 47. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı...	63
Şekil 48. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı.....	64
Şekil 49. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı.....	64
Şekil 50. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı.....	64
Şekil 51. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı.....	65
Şekil 52. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı.....	65
Şekil 53. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı...	65
Şekil 54. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı.....	66
Şekil 55. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı.....	66
Şekil 56. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı.....	66
Şekil 57. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı.....	67

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kapari bitkisindeki fenolik maddelerin mikrodalga ile özütlenmesidir. Mikrodalga gücü (400 ve 700 W), özütleme süresi (5, 10 ve 15 dakika), katı madde-çözgen oranları (1:10, 1:20 ve 1:30) ve çözgen çeşidi (su, etanol ve değişik oranlardaki etanol-su karışımı) değişken olarak seçilmiştir. Özütlerde, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi ve fenolik konsantrasyonları belirlenmiştir. Mikrodalga özütleme metodu ile elde edilen sonuçlar konvansiyonel özütleme metoduyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Mikrodalga kullanılarak elde edilen özütlerde, toplam fenolik madde miktarları 4,3 ile 52,4 mg GAE/g kuru madde, antioksidan miktarları 0,6 ile 2 mg DPPH/g kuru madde arasında değişmektedir. Çözgen miktarı arttıkça toplam fenolik madde miktarı artmıştır. En yüksek fenolik madde miktarı etanol-su oranı 50:50 olan karışımından elde edilmiştir. Özütleme süresinin ve mikrodalga gücünün fenolik madde miktarına olan etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. En yüksek toplam fenolik madde miktarı çözgen olarak etanol-su karışımı (50:50) kullanıldığında ve özütleme 5 dakika boyunca 400 W mikrodalga gücünde ve 1:30 katı madde çözgen oranı kullanılarak elde edilmiştir.

Konvansiyonel yöntem kullanıldığında toplam fenolik madde miktarları 14,1 ile 41,1 mg GAE/g kuru madde arasında bulunmuştur. Optimum özütleme süresi özütlemeye su kullanıldığında 2 saat iken, etanol ve su-etanol karışımı kullanıldığında 4 saat olmuştur. En yüksek antioksidan aktivitesi 2,8 mg DPPH/g kuru madde olarak bulunmuştur. Bu değer, mikrodalga ile özütlemenin optimum koşullarında elde edilen 2,0 mg DPPH/g kuru madde değerinden istatistiksel olarak farksızdır.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga, kapari, özütleme, fenolik, antioksidan aktivitesi

ABSTRACT

The objective of this study was to extract the phenolic compounds from the caper by using microwave. As an independent variable microwave power (400 and 700 W), extraction time (5, 10, 15 min), solid to solvent ratio (1:10, 1:20 and 1:30 g/ml) and solvent type (water, ethanol and different ratios of ethanol-water mixture) were selected. Total phenolic content, antioxidant activity and concentration of the phenolic compounds were analyzed in the extracts. Microwave extraction results were compared with the results obtained from the conventional extraction method.

In the extracts that are obtained by using microwave, total phenolic compounds ranged between 4.3 and 52.4 mg GAE/g dry material while the antioxidant activity were between 0.6 and 2.0 mg DPPH/g dry material. Higher total phenolic content was observed with increasing solvent amount. The highest total phenolic content was obtained when ethanol-water mixture (50:50) was used. There was no significant difference in terms of different microwave power and extraction time on total phenolic content. The highest total phenolic content were obtained when ethanol-water mixture (50:50) was used and the extraction was performed for 5 minutes at 400 W and by using solid to solvent ratio of 1:30.

In the extracts that are obtained by using conventional method, total phenolic compounds were between 14.1 and 41.1 mg GAE/g dry material. When water was used the optimum time was 2 hours, while it was 4 hours for ethanol and ethanol-water mixture. The highest antioxidant activity was obtained as 2.8 mg DPPH/g dry material. This value was not significantly different from the antioxidant activity of the extract obtained at the optimum conditions of microwave extraction (2,0 mg DPPH/ g dry material).

Keywords: Microwave, caper, extraction, phenolic, antioxidant activity

GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı kapari bitkisinin içindeki fenolik bileşenlerin mikrodalga ile özütlenmesidir. Ayrıca, kapari bitkisinden fenolik madde özütlenmesinde mikrodalga ile konvansiyonel özütleme metodu karşılaştırılmıştır. Değişken olarak mikrodalga gücü, çözen çeşidi, katı madde-çözen oranı ve zaman seçilerek en uygun özütleme koşulları belirlenmiş ve özütlerde toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi ve fenolik madde konsantrasyonu belirlenmiştir.

Fenolik maddelerin insan sağlığına çok faydalı olduğu bilinmektedir. Fenolik bileşenlerin eldesinde mikrodalga kullanımı yeni bir teknolojidir. Mikrodalga kullanılması özütleme süresini konvansiyonel metoda göre önemli derecede azaltmaktadır.

Sentetik antioksidan olarak bilinen butillendirilmiş hidroksianisol (BHA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHA), propil gallat (PG) ve tersiyer-butilhidrokinon (TBHQ) yüksek verimlerinden ve düşük fiyatlarından dolayı gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu antioksidanların toksik olması ve tüketicilerin yapay katkı maddesi içermeyen ürün tüketme isteği gıda antioksidanları için doğal ve güvenli kaynaklar bulma gerekliliğini doğurmuştur. Kapari ülkemizde çok üretilen ama tüketimi az olan bir bitkidir. Bu bitkinin içerisinde yer alan fenolik maddeler özütlendiğinde, bitki doğal antioksidan olarak kullanılma imkanı bulabilecek ve bilinçli gıda toplumları tarafından aranan bir katkı maddesi olabilecektir çünkü modern toplumların yaşam biçimi doğal ürün tüketimine yönelik şekillenmektedir.

Mikrodalga ile kapari bitkisindeki fenolik bileşenlerin eldesi ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi konusunda literatürde çalışma bulunmamaktadır. Yaptığımız bu çalışmayla elde ettiğimiz sonuçlardan SCI'e kayıtlı dergilerde bir yayın yapılması planlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar besin değeri yüksek olduğu halde Türkiye'de yeterince değerlendirilmeyen kapari konusundaki sınırlı literatüre ek bilgi sağlayacaktır.

GENEL BİLGİLER

Fenolik bileşenlerinin, bitkilerde aromatik aminoasit metabolizması sırasında sentezlenen yan bileşiklerden oluşan ikincil metabolitler oldukları varsayılmaktadır (ATKINS ve Carey, 1999). Fenolik bileşenler sebze, meyve ve otsu bitkilerde yüksek miktarlarda bulunurlar. Patojen, parazit ve zararlı böceklerle karşı inhibitör ve koruyucu özellik gösterirler (ROSA ve ark, 2010; SINGLETON ve Esau, 1969).

Fenolik maddeler gıda ürünlerinin tat ve kokusunda önemli bir role sahiptirler. Acılık, burukluk, ekşilik ve tatlılık bunlardan bazılarıdır (SINGLETON ve Esau, 1969). Ayrıca flavonoidler bitkilerdeki renk oluşumundan sorumludurlar (JAGANATH ve Crozier, 2010).

Fenolikler yapılarına göre flavonoidler ve flavonoid olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Flavonoller, flavonlar, flavan-3-oller, flavanonlar, antosiyanidinler ve izoflavonlar flavonoid çeşitleridir. Fenolik asitler, tanenler, kumarinler ve stilbenler flavonoid olmayan fenolikleri oluştururlar (ROSA ve ark, 2010). Flavonlar ve flavonoller gıdalarda genellikle aglikonlar veya glikozitler olarak bulunurlar. Meyvelerdeki flavon ve flavonol içeriği bitkinin yetiştiği şartlara, olgunluğuna, büyüklüğüne ve çeşidine göre değişir. Flavonol ve flavon glikozitlerin oluşumu ışığa bağlıdır. Bu bileşenler meyve ve sebzelerde bazı tip renk problemlerinden sorumlu olabilirler (SHAHIDI ve Nacz, 1995). Tanenler meyvelerde özellikle olgunlaşmadan önceki buruk tattan sorumludurlar. Olgunlaşma sırasında meyvedeki burukluk azalır. Bu durum tanenlerin polimerizasyonu ile açıklanabilir (SHAHIDI ve Nacz, 1995). Antosiyaninler, fenolik bileşenlerin çok geniş ve önemli bir alt grubudur. Antosiyaninler birçok bitki çeşidi ve ürünlerindeki kırmızı, mavi, menekşe, turuncu ve mor renklerden sorumlu suda çözünen pigmentlerdir. Üzüm kabuğunun çeşidine göre üzümün kendine özgü rengini antosiyaninler verir (SHAHIDI ve Nacz, 1995).

DNA'ya zarar verebilen ve kansere sebep olabilen bazı maddeler serbest radikal üreticisi olarak bilinir. Antioksidan maddeler vücudun su ve yağ tabakalarında bulunan doğal bileşiklerdir ve serbest radikallerin etkisiz hale gelmesini sağlarlar (WATSON, 2003). Antioksidanların serbest radikal oluşumunu engellemenin yanı sıra, zincir reaksiyonlarının

başlamasını engellemek ve geçiş metallerini kısıtlamak gibi rolleri vardır (SHAN ve ark, 2005). Bitkilerde bulunan fenolik maddeler ile antioksidan aktivitesi arasında bir ilişki vardır.

Literatürde değişik bitkilerin fenolik maddelerinin belirlenmesi konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır. ROP ve ark. (2009) farklı erik çeşitlerinin toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi üzerinde çalışmış ve toplam fenolik madde miktarının 2,27 ile 4,95 mg gallik asit /g kuru madde arasında olduğunu bulmuşlardır. VELİOĞLU ve ark. (1998), içlerinde ayçiçeği tohumu, keten tohumu, buğday rüşeymi, çeşitli sebze ve meyvelerin bulunduğu yirmi sekiz bitkisel ürünün toplam fenolik madde miktarını araştırmış ve fenolik madde miktarının 1,69-105,48 mg/g kuru madde arasında değiştiğini bulmuştur. Havucun fenolik madde miktarı 509 ile 779 mg klorojenik asit denkliği/100 g kuru madde arasında değişmektedir (TALCOTT ve ark, 1999). KHOKHAR ve Magnusdottir (2002) siyah çay yaprağındaki fenolik madde miktarını 80,5 ile 134,9 mg /g ve yeşil çay yaprağındaki 65,8 ile 106,2 mg/g arası bulmuşlardır.

Ülkemizde doğal olarak yetişen fakat yurt içinde pek fazla tüketilmeyen kapari, halk arasında kedi tırnağı, gebere, geber otu, karga kavunu, turşu otu ve kebere diye de bilinen bir bitkidir (ÖZCAN ve ark., 2004). Dünyanın en kaliteli kaparileri yurdumuzda yetişmektedir. Bu Akdeniz bitkisi rakımı 1000 metrenin üstünde ve Erzurum gibi çok soğuk bölgeler hariç her yerde yetişmektedir. Salamura kapari Avrupa ve Amerika'ya ihraç edilmekte ve meyveleri sadece üretim bölgelerinde tüketilmektedir (ÖZCAN, 1999). Ülkemize kazandırdığı dış ticaret gelirinin 2003 yılı itibari ile 24,5 milyon dolar olduğu düşünüldüğünde bu bitkinin önemi daha da belirginleşmektedir (ŞAT ve Çil, 2006).

Yüksek miktarda protein (%24) içermesinden dolayı et kadar kıymetli olan kapari mineral maddeler ve vitaminler yönünden de çok zengindir (COŞGE ve ark, 2005). Bu nedenle dengeli beslenmede büyük önemi vardır. Ayrıca, bileşimindeki çeşitli kimyasallardan dolayı antioksidan özellik sergileyen kapari, vücuda giren kanserojen maddelerin zararlı etkilerini önlemekte ve aynı zamanda kanserli hücreleri baskı altında tutan etkili maddeleri de ihtiva etmektedir. Bitkinin çiçek tomurcukları antioksidan bir ürün olup içerdiği bazı kimyasal maddeler vücutta bulunan kanserli hücreleri baskı altına alır. Aynı zamanda vücudun almış olduğu kanserojen maddelerin yapacağı zararları engellerler. Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü'nde yapılan incelemeler sonucunda kebere anti tümör aktivite sergileyen özütlere

hazırlanmasında kullanılan bitkiler arasında yer almıştır (ANONİM, 1997). Bitkideki bazı kimyasal maddeler idrar söktürücü ve tansiyon düşürücü etkilere sahiptirler. Tohumlarında karaciğer, dalak ve böbrek fonksiyonlarını düzenleyen, astım ve hemoroit rahatsızlıklarını tedavi eden ayrıca, afrodisyak özellik gösteren etken maddeler bulunmaktadır. Meyveleri de afrodisyak özellik göstermekle birlikte, ağrı kesici, kabukları ise iltihap kurutucu çeşitli maddeleri içermektedir (TANSI ve ark.1997). Başka bir çalışmada kaparinin şeker hastalığı tedavisinde kullanıldığı tespit edilmiştir (YANIV, 1987). Yine yapılan bazı araştırmalar da deri ve saç hastalıklarında etkili bir kozmetik katkısı olabileceğini doğrulamaktadır (AKGUL, 1996).

Kapari ile ilgili çalışmalarından birinde ÖZCAN (1999), ham ve salamura kaparinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemiştir. Diğer bir çalışmada kaparinin değişik konsantrasyonlardaki tuzlu su içinde saklanması sırasındaki duyuşsal özellikleri incelenmiştir (ÖZCAN, 2001). EL-GHORAB ve ark (2007) Türkiye’de yetiştirilen kapari tomurcuk ve yapraklarının kimyasal kompozisyonu ve antioksidan aktivitelerini belirlemişlerdir. Kapari tomurcuğı özüünde 86, kapari yaprağı yağında ise 100 bileşen tespit edilmiştir. INOCENCIO ve ark (2000) kaparideki flavanoidleri araştırmış, kuersetin and kaempferol içeriğı önemli bulunmuştur. ÜNVER ve ark. (2009) değişik bitkilerin fenolik madde ve antioksidan aktivitelerini inceledikleri çalışmada kaparinin (*Capparis Ovata*) toplam fenolik madde miktarını 185.54 mg GAE/g taze madde olarak bulmuştur. NADAROĞLU ve ark (2008) kaparinin (*Capparis spinosa*) antioksidan ve radikal giderme aktivitesini tespit etmek için yaptıkları çalışmada kaparinin doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabilceğı sonucuna varmışlardır.

Kaparinin her şeyi değerlidir; hiçbir şeyi atılmamakta, dal uçları, tomurcukları, meyveleri gıda sektöründe; yaprakları sertleşmiş dalları, kökleri de ilaç, boya ve kozmetik sanayinde kullanılmaktadır. Yine de Türkiye’de kapari bitkisi yeterince değerlendirilmemektedir. Fenolik bileşenler açısından zengin olan bu bitkinin yeni yöntemlerle işlenerek kullanım alanlarının genişletilmesi önemlidir.

Mikrodalga özütleme metodu, bitkisel materyallerden veya gıdalardan organik bileşik madde özütlemeinde konvansiyonel özütleme metotlarına alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu metot, gıdanın içinde bulunan suyun mikrodalgalarla seçici ve hızlı ısıtılmasına

dayanmaktadır. Gıdanın içinde bulunan su, mikrodalga etkisine bağılı olarak ısınır, buharlaşır ve bitki hücresinin şişmesinden dolayı hücre duvarlarında büyük bir basınç oluşmasına yol açar (WANG ve Weller, 2006). Bu basınç, hücre duvarını içerden iterek duvarın gerilmesine ve sonunda yırtılmasına ve böylece istenilen bileşiklerin hücreden çözücü ortamına hızlı bir şekilde transfer olmasına ve fenol bileşik eldesinde verimin artmasına sebep olur.

Mikrodalgalar, polar moleküllerle ve gıdalarda bulunan ionlarla etkileşime girip ısı oluşturmakta ve böylelikle daha düşük başlangıç zamanı, hızlı ısınma, enerji verimi, yerden kazanım, kusursuz işlem kontrolü, seçici ısıtma ve yüksek besin değeri olan ürünler elde etme gibi birçok avantaj getirmektedir (XIAO ve ark., 2008; PROESTOS ve Komaitis, 2008; CHEN ve ark., 2008).

Gıdanın mikrodalgayla ısınmasını dielektrik özellikler kontrol ettiğinden çeşitli malzemelerin elektromanyetik enerjiyle etkileşimini temsil eden dielektrik özelliklerin belirlenmesi mikrodalga işlemleri için önemli olmaktadır; çünkü Ayrıca ürünün geliştirilmesi, işlem ve ekipmanların uyumlu ve tahmin edilebilir özellikler taşıması için dielektrik özelliklerin bilinmesi önem taşımaktadır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü iki temel dielektrik özelliktir. Dielektrik sabiti, bir materyalin elektriği depolayabilmesini, dielektrik kayıp faktörü ise bu materyalin elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirebilmesini temsil etmektedir (SCHUBERT ve Reiger, 2005).

Son yıllarda, mikrodalga özütlemesi fenolik bileşenlerin, uçucu ve uçucu olmayan yağların özütlenmesi alanında yeni bir teknoloji olarak sayılmaktadır. Mikrodalga ile özütleme metodu daha kısa zamanda daha az çözgen kullanarak verim artışı sağlayabilmektedir (PROESTOS ve Komaitis, 2008). Bunun aksine, konvansiyonel özütleme metotlarında özütleme süresinin uzun olması fenolik maddelerdeki bozulmanın artışına neden olabilmektedir (LIAZİD ve ark., 2007). Her ne kadar mikrodalga özütleme düzeneğini endüstriyel boyutta tasarlamak konvansiyonel yöntemle göre daha fazla maliyet getirirse de zamandan ve çözgen miktarından tasarruf edildiği için işlem maliyeti çok ucuz olacaktır. Mikrodalga özütlemenin bu önemli avantajları düşünüldüğünde diğer özütleme metotlarına göre son yıllardaki popülerliği anlaşılmaktadır.

Literatürde mikrodalga ile üzüm ve nar çekirdeğinden fenolik madde özütlenmesi üzerine yayınlar bulunmaktadır (HONG ve ark., 2001; ABBASI ve ark., 2008). DU ve ark (2009) mikrodalga ve iyonik çözgenler kullanarak tıbbi bitkilerden polifenollerin özütlemesini

çalışmışlardır. Mandalina kabuklarından fenolik bileşenlerin özütlenmesinde mikrodalga yüksek özütlenme verimi ve antioksidan aktivitesi verdiği için avantajlı bulunmuştur (HAYAT ve ark., 2009). Mikrodalga ile kapari bitkisindeki fenolik bileşenlerin eldesi ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi konusunda literatürde çalışma bulunmamaktadır.

GEREÇ VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada, Konya'dan toplanan kapari bitkisinin (*Capparis Ovata*) tomurcuk kısımları kullanılmıştır.

Metot

Numunelerin hazırlanması

Kapari tomurcukları -80°C ' de derin dondurucuda dondurularak muhafaza edilmiştir. Daha sonra, dondurmali kurutucuda (Christ Alpha 1-2 LD Plus, Osterode am Harz, Almanya) (-53°C 'de ve 0,02 kPa basınç altında) 42 saat boyunca kurutulmuştur. Dondurularak kurutulmuş kaparinin nem içeriği, nem analiz cihazı (Ohaus MB45) ile ölçülüp kurutulan numuneler ev tipi öğütücü (Arzum, AR-151 Mulino, İstanbul, Türkiye) kullanılarak öğütülmüştür.

Numunelerin mikrodalga ile özütlenmesi

Özütlenme işlemi, mikrodalga fırınının (Ethos D, Milestone, İtalya) içerisine 500 ml'lik balon ve üzerine yoğunlaştırıcı eklenecek oluşturulan sistemde gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ile özütlemeye gücün etkisini incelemek için 700W ve 400 W kullanılmıştır. Mikrodalga ile özütlemeye çözünen çeşidinin etkisini görmek üzere mikrodalgayı güçlü bir şekilde absorplayabilen ve hızlı bir şekilde ısınabilen yani dielektrik özellikleri yüksek olan çözünenlerden su, etanol ve değişik oranlarda hazırlanmış etanol-su karışımı (25:75, 50:50, 75:25) kullanılmıştır. Mikrodalga ile özütlemeye katı madde-çözünen oranının etkisini görmek için 1:10, 1:20 ve 1:30 oranları kullanılmıştır. Mikrodalga ile özütlemeye zamanın etkisini görmek için ise 5, 10, 15 dakika denenmiştir. Bunlar genel olarak mikrodalgada özütlenme işlemi için yaygın özütlenme zamanlarıdır. Mikrodalga ile özütlemeye bütün deneyler iki kez tekrar edilmiştir.

Elde edilen özütler vakum altında filtre edildikten sonra 50 ml'lik ışık geçirmeyen şişelere doldurulup buzdolabında $+4^{\circ}\text{C}$ ' de muhafaza edilmiştir.

Numunelerin konvansiyonel olarak özütlenmesi

Kapari tomurcukları, mikrodalga ile özütleme deneylerinde en iyi sonuç veren 1:30 katı madde-çözgen oranı kullanılarak konvansiyonel özütleme yöntemi ile farklı zaman aralıklarında ve farklı çözümler ile özütlenmiştir. Çalışmada Şimşek Laborteknik (PI-404, 4X1000 W, Ankara, Türkiye) konvansiyonel ocak kullanılmıştır. Deneyler iki kez tekrar edilmiştir. Elde edilen özütler filtrasyon işleminden sonra 50 ml'lik koyu renk şişelere doldurulup buzdolabında +4 °C' de muhafaza edilmiştir.

Toplam fenolik madde analizi

Gıdaların içeriğinde bulunan toplam fenol madde miktarının belirlenmesi, antioksidan aktiviteyi sağlayan hidroksil grupları hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Folin-Ciocalteu (FC) metodu doğal ürünlerde toplam fenolik madde ölçümü için kullanılmaktadır. Bu metot, FC reaktantı ile fenol maddelerin okside olması sonucu 745-765 nm de gözlenebilen renk değişimine dayalıdır. Deneyde kapari özütlerinin toplam fenolik miktarlarını bulmak için SINGLETON ve Rossi (1965)' nin uyguladığı Folin-Ciocalteu metodu kullanılmıştır.

Bu metoda göre öncelikle değişik çözümler ve gallik asit ile farklı kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır (Şekil 1-5). Daha sonra belirli ölçülerde seyreltilen 0,5 ml kapari özütleri tüplere konulmuş ve 2,5 ml 0.2 N Folin-Ciocalteu fenol kimyasalı eklenmiş, vorteksle karıştırıldıktan sonra ise 5 dakika karanlıkta ve oda sıcaklığında bekletilerek inkübe edilmiştir. Daha sonra, 2 ml 75 g/L sodyum karbonat tüplere eklenerek ve tüp içeriği vorteksle karıştırıldıktan sonra 1 saat boyunca karanlıkta oda sıcaklığında inkübe edilmiştir. Absorbans ölçümü (PG Instruments Ltd, T70 UV/VIS Spektrometre, Leichestre, İngiltere) 760 nm'de yapılmıştır. Toplam fenolik madde miktarı kalibrasyon eğrileri kullanılarak gallik asit denkliği (mg GAE/g kuru madde) olarak hesaplanmıştır. Deneylerde 3 tekrar kullanılıp ortalamaları alınmıştır. Kalibrasyon denklemleri su (denklem 1), etanol (denklem 2), 25:75 etanol-su karışımı (denklem 3), 50:50 etanol-su karışımı (denklem 4), 75:25 etanol-su karışımı (denklem 5) için verilmiştir.

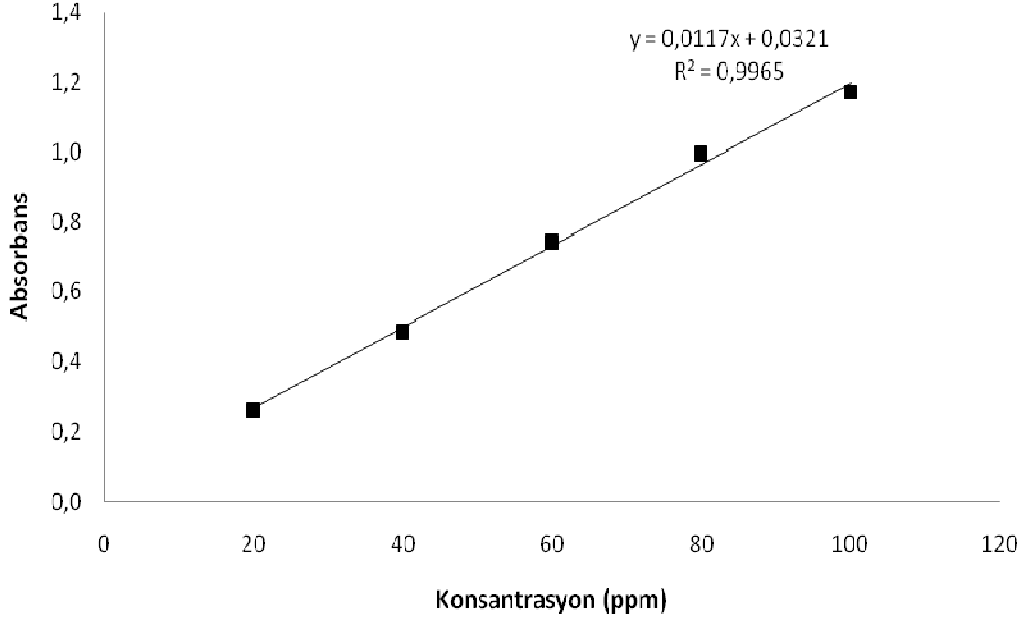
$$A_{760} = 0,0117[\text{gallik asit}] + 0,0321 \quad (R^2 = 0,9965) \quad (1)$$

$$A_{760} = 0,0106[\text{gallik asit}] - 0,002 \quad (R^2 = 0,9970) \quad (2)$$

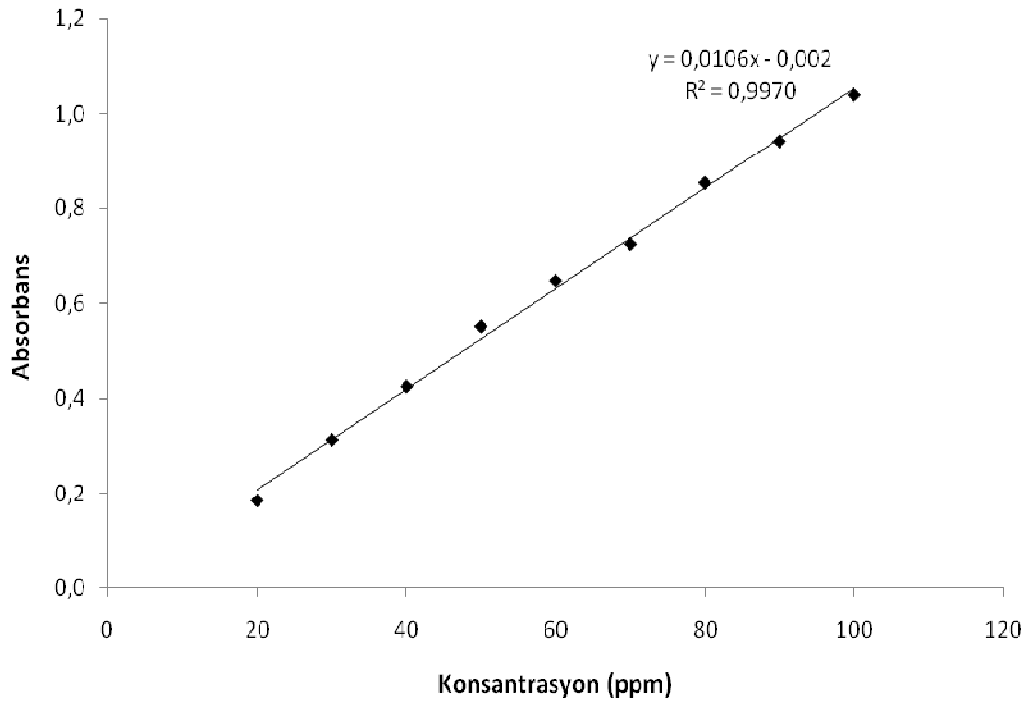
$$A_{760} = 0,0092[\text{gallik asit}] + 0,0622 \quad (R^2 = 0,9994) \quad (3)$$

$$A_{760} = 0,0084[\text{gallik asit}] - 0,165 \quad (R^2 = 0,9927) \quad (4)$$

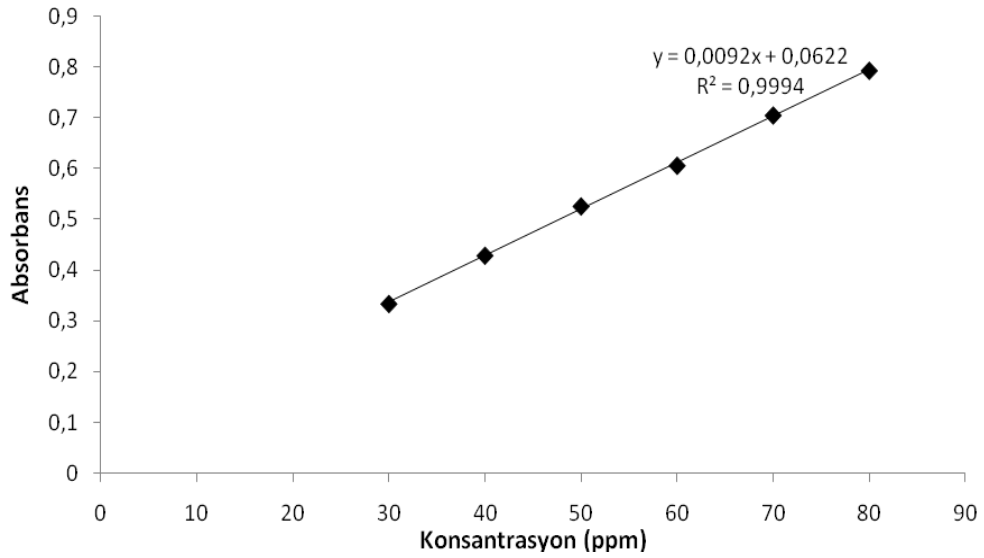
$$A_{760} = 0,009[\text{gallik asit}] + 0,0357 \quad (R^2 = 0,9916) \quad (5)$$



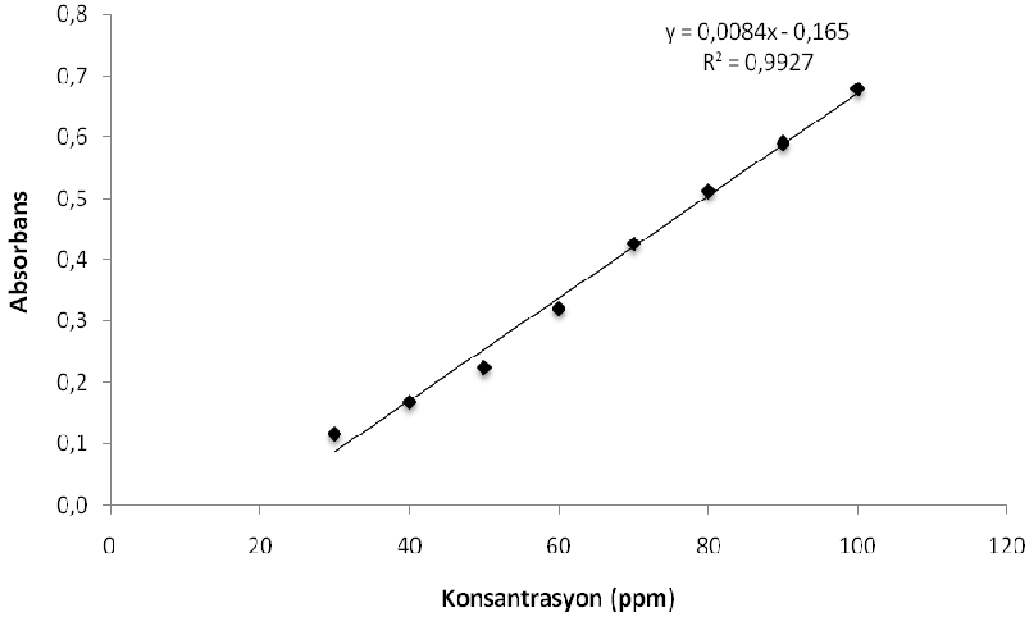
Şekil 1. Su ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi



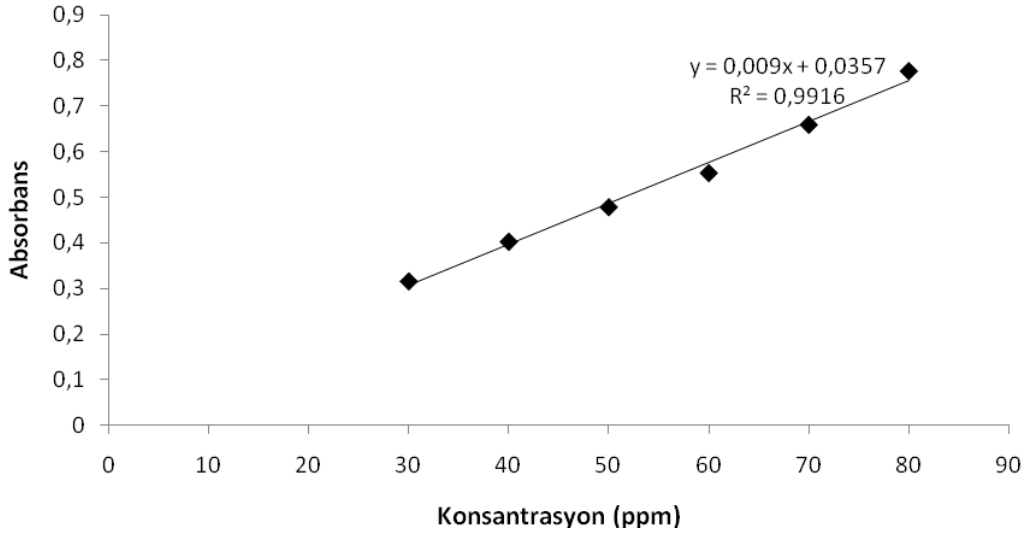
Şekil 2. Etanol ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi



Şekil 3. 25:75 oranında etanol-su karışımı için hazırlanmış kalibrasyon eğrisi



Şekil 4. 50:50 oranında etanol-su karışımı ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi



Şekil 5. 75:25 oranında etanol-su karışımı ile hazırlanmış kalibrasyon eğrisi

Antioksidan aktivitesi tayini

DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal yakalama yönteminde, kararlı ve sentetik bir radikal olan DPPH kullanılır ve antioksidanın bu serbest radikali yakalama yeteneği ölçülerek antioksidan aktivite tanımlanır (POKORNY ve ark, 2001). Antioksidan- DPPH radikali reaksiyon mekanizması aşağıda olduğu gibidir:



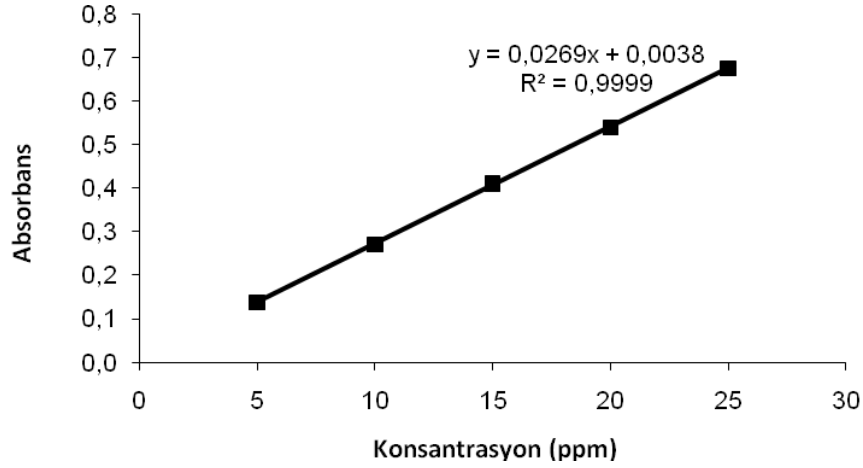
DPPH, koyu mor renkte bir radikaldir. Antioksidandan bir proton alarak renksiz α, α -difenil- β -pikrilhidrazil molekülüne dönüşür. Antioksidan madde tarafından indirgenmesi sonucu rengi açılır ve indirgenme reaksiyonu boyunca rengi solmaya devam eder (HUANG ve ark, 2005). Kalibrasyon eğrisi DPPH çözeltisinin farklı konsantrasyonları kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 6). Kalibrasyon eğrisinin denkleminde $[\text{DPPH}^{\cdot}]$ mg/L olarak ifade edilmiştir.

$$A_{517} = 0,0269[\text{DPPH}^{\cdot}] + 0,0038 \quad (R^2=0,9999) \quad (6)$$

Özütlerin antioksidan aktivitesi, hidrojen bağlama kabiliyeti ya da başka bir deyişle DPPH radikalini yakalama kabiliyetine dayanılarak ölçülmüştür. Analiz, BRAND-WILLIAMS ve ark. (1995) kullandığı metoda göre yapılmıştır. Bu yöntemde göre, 0,1 ml özütten alınmış ve üzerine 3,9 ml 0,025 g DPPH/L metanol solüsyonu ilave edildikten sonra reaksiyon sabit duruma gelinceye dek oda sıcaklığında, karanlıkta 2 saat bekletilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan rengin absorbansı, UV-Vis spektrofotometrede (PG Instruments Ltd, T70 UV/VIS Spektrometre, Leicestershire, İngiltere) 517 nm' de ölçülmüştür. Örnek içinde kalan DPPH aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$[\text{DPPH}^{\cdot}]_{\text{kalan}} = ([\text{DPPH}^{\cdot}]_{t=0} - [\text{DPPH}^{\cdot}]_t) \quad (7)$$

Kalan $[\text{DPPH}^{\cdot}]$, antioksidan konsantrasyonu ile orantılıdır. (PRIOR ve ark,2005).



Şekil 6. DPPH kalibrasyon eğrisi

Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi

Fenolik madde içeriğini belirlemek için yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (Shimadzu UFLC, Columbia, ABD) ve Agilent Zorbax SB-C18(250x4,6 mm, 5 µm parçacık büyüklüğü) marka kolon kullanılmıştır. Kullanılan iki mobil faz %5 asetik asit (CH₃COOH) içeren su (A) ile %90'lık metanol çözeltisi (B)'dir. Standartlar hazırlanırken de %90'lık metanol çözeltisi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri her bir fenolik madde için elde edilmiş olup regresyon katsayıları (r^2) 0,98'den büyük bulunmuştur. Bütün standartlar, numuneler ve mobil fazlar 0.45 µm'lik filtrelerden geçirildikten sonra analiz edilmiştir. Standartlar 190 ile 800 nm arasında taranmış olup en yüksek noktayı veren dalga boyu seçilmiştir.

Kuersetin 255 nm'de, rutin 256 nm'de, 2-metoksi-4-vinilfenol 260 nm'de, kaemferol 264 nm'de, gallik asit 270 nm'de, timol ve guayakol 275 nm'de ve vanilin 281 nm'de analiz edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 10 µL/min, akış hızı 1 ml/min ve sıcaklık 40⁰C olarak ayarlanmıştır. Zamana bağlı değişim programı Tablo 1'de verilmiştir.

İstatistiksel analizler

Dört yollu varyans analizi kullanılarak toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi açısından farklı güçler, katı madde-çözgen oranı ve çözgenler arasında fark olup olmadığı belirlenmiş ve fark bulunduğu takdirde Duncan Çoklu karşılaştırma yöntemiyle karşılaştırma yapılmıştır ($p \leq 0.05$). Analizlerde SAS 9.1 programı kullanılmıştır.

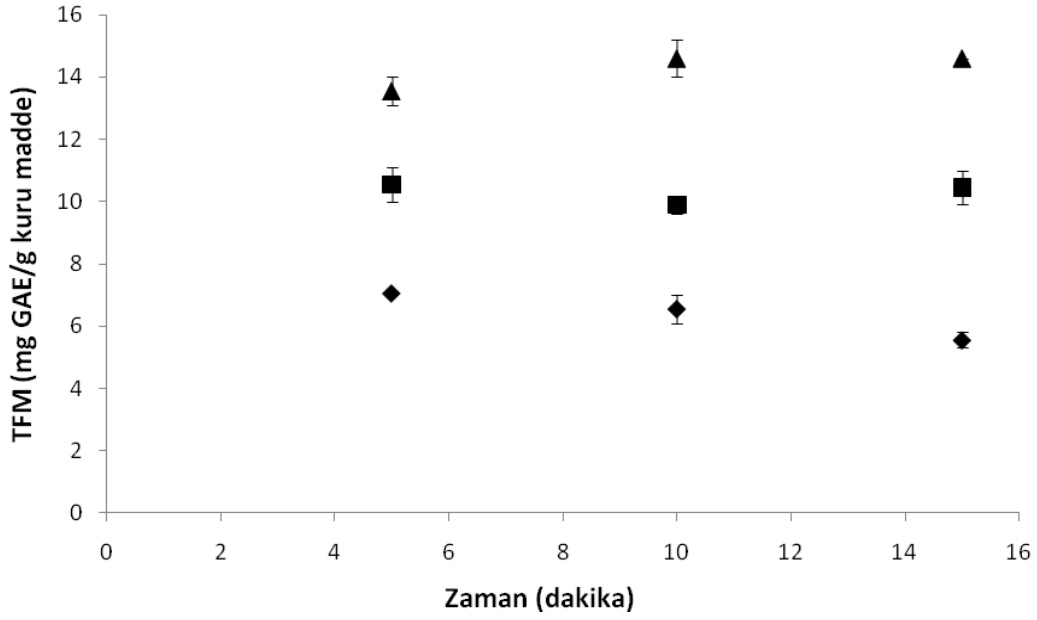
Tablo 1. Kromatografide uygulanan zamana bağlı değişim programı

Zaman(dakika)	%A	%B
0.01	100	0
1.0	98	2
4.0	94	6
5.0	88	12
6.0	80	20
7.0	75	25
8.0	70	30
9.0	65	35
15.0	64	36
20.0	63	37
25.0	62	38
30.0	61	39
32.0	61	39
35.0	60	40
40.0	55	45
45.0	50	50
50.0	42	58
53.0	35	65
55.0	28	72
58.0	20	80
60.0	10	90
63.0	40	60
65.0	80	20
68.0	100	0

BULGULAR VE TARTIŞMA

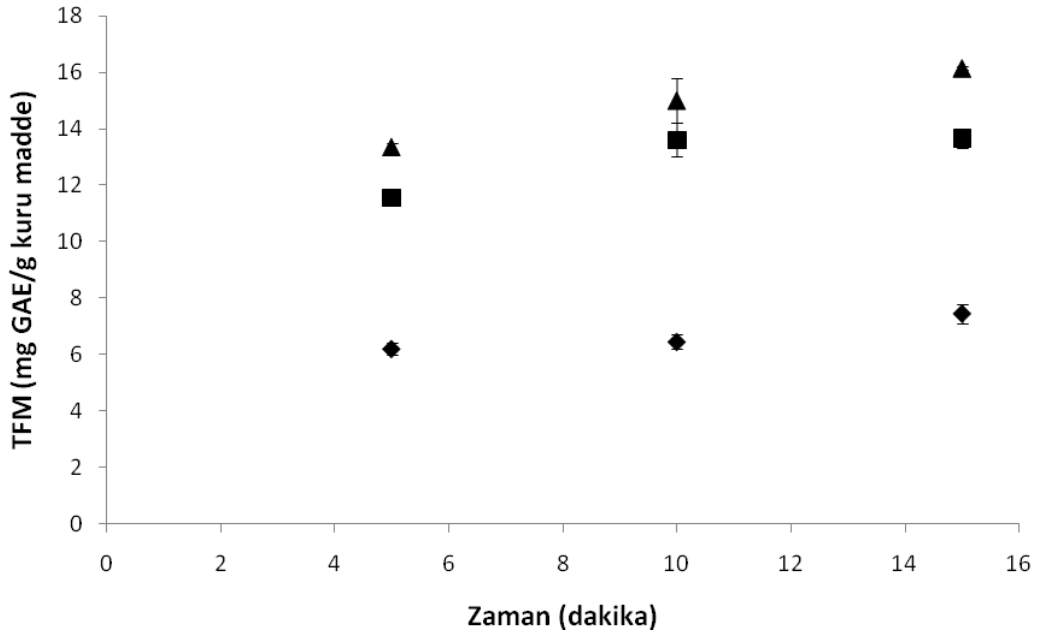
Toplam fenolik madde miktarı

Farklı koşullarda mikrodalga özütleme kullanıldığında kapari özütlerinin toplam fenolik madde miktarlarının 5,0 ile 52,4 mg GAE/ g kuru madde arasında değiştiği bulunmuştur. Şekil 7, su kullanılarak 400 W'da özütleme yapıldığında zamana göre toplam fenolik madde miktarındaki değişimi göstermektedir. Toplam fenolik madde miktarının özütleme süresine göre neredeyse sabit olduğu görülmektedir. Benzer eğilim özütleme için değişik çözen kullanıldığında da görülmektedir (Şekil 8 ve 9). Bunun nedeni kapari bitkisinde bulunan fenolik bileşenlerin kullanılan çözenlerin içinde çok çabuk çözünmesi olabilir. Ayrıca mikrodalğanın hızlı ısıtma prensibi de bunun diğer bir nedenidir (SCHUBERT ve Regier, 2005). İstatistiksel olarak özütleme süresinin fenolik madde miktarına olan etkisi önemsiz bulunmuştur (Tablo A.1). 5, 10 ve 15 dakika arasında istatistiksel olarak fark olmadığı için optimum özütleme süresi 5 dakika olarak seçilmiştir. Özütleme süresi 5 dakikadan daha kısa olduğunda özütleme için yoğunlaşmanın yetersiz olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle deneyler 5 dakikadan daha kısa sürede yapılamamıştır. İNCE (2011) melisa üzerine yaptığı çalışmada da mikrodalga özütleme kullanıldığında fenolik maddelerin 5 dakika kadar kısa bir sürede özütlendiğini ve zamana göre toplam fenolik madde miktarında bir değişim olmadığını göstermiştir.



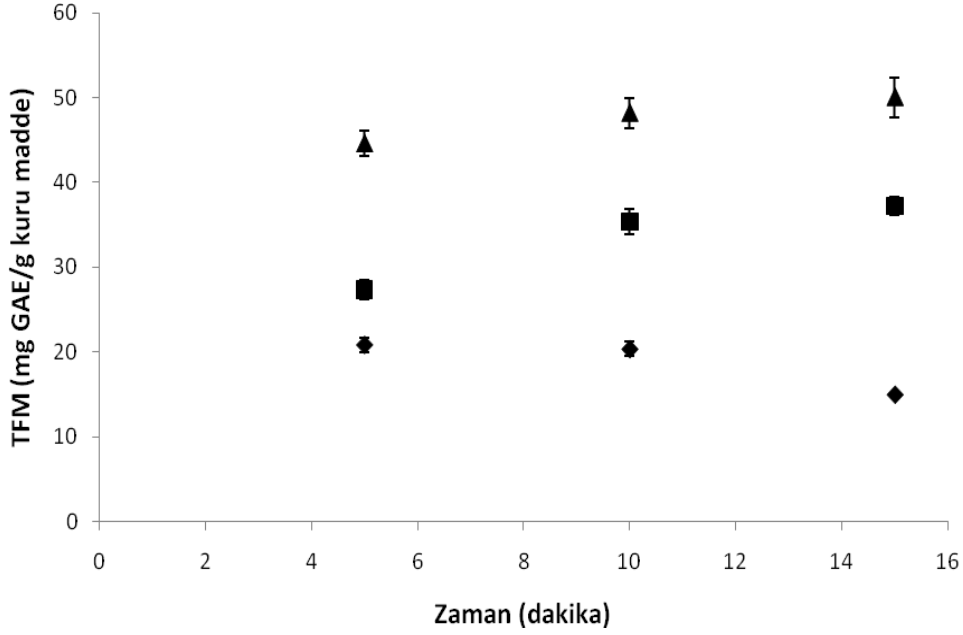
Şekil 7. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30



Şekil 8. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

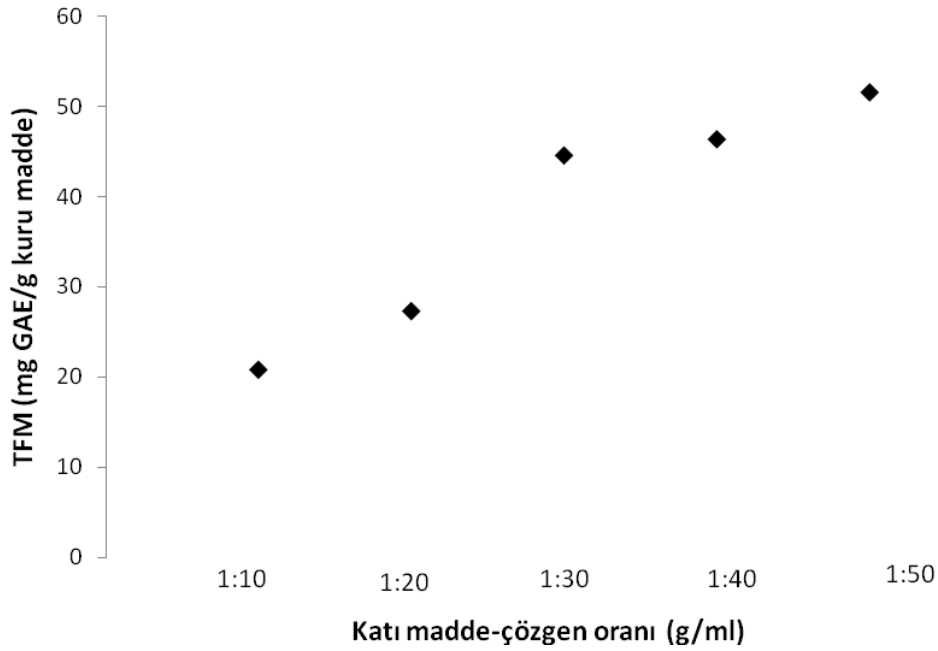
◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30



Şekil 9. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi ◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

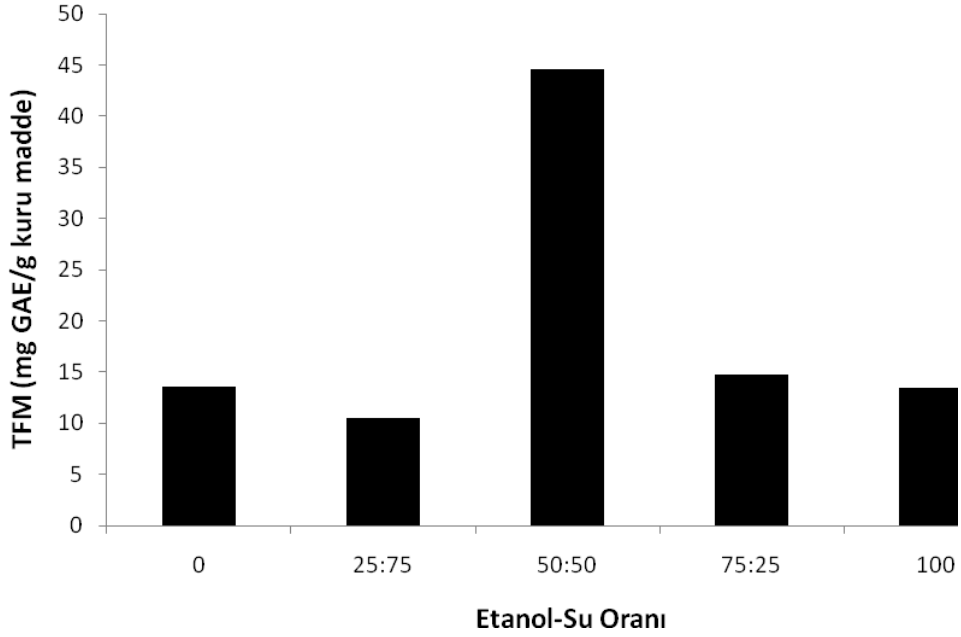
Katı madde-çözügen oranının toplam fenolik madde miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo A.1). Çözügen miktarı arttıkça toplam fenolik madde miktarı artmıştır (Şekil 7-9). Benzer sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (RICHTER ve ark., 1996; ALEKOVSKI ve ark., 1998; XIAO ve ark., 2008; SAYYAR ve ark., 2009; BI ve ark., 2010; YAN ve ark., 2010). En yüksek toplam fenolik madde miktarlarına 1:30 katı madde-çözügen oranında rastlanmıştır. Bu durum çözügen miktarındaki artışın konsantrasyon değişimini arttırması ile açıklanabilir (ADİL ve ark. (2008). Dut bitkisinden antosiyanin özütlenmesi esnasında kütle transferini araştıran başka bir çalışmada ise yüksek katı madde-çözügen oranının daha yüksek antosiyanin vermesinin, kütle transferi sırasında katı maddedeki itici güçten kaynaklandığı belirtilmiştir (CACACE ve Mazza, 2003).

Katı madde-çözgen oranı olarak 1:30'dan daha yüksek oranlar kullanıldığında toplam fenolik madde miktarının nasıl değişeceğini belirlemek amacıyla etanol-su karışımı için 1:40 ve 1:50 g/ml katı madde-çözgen oranları da denenmiştir. 400 W mikrodalga gücünde, su ve etanol karışımı kullanılarak, 5 dakika boyunca özütlenen kaparilerin farklı katı madde-çözgen oranındaki toplam fenolik madde miktarları Şekil 10'da görülmektedir. 1:40 ve 1:50 oranlarındaki değerler istatistiksel olarak 1:30 oranından farklı bulunmadığı için deneylere 1:10, 1:20 ve 1:30 oranlarıyla devam edilmiştir. Katı madde-çözgen miktarının 1:30'dan yüksek olmasının fenolik maddenin difüzyonuna olan etkisi önemsiz olmuştur.



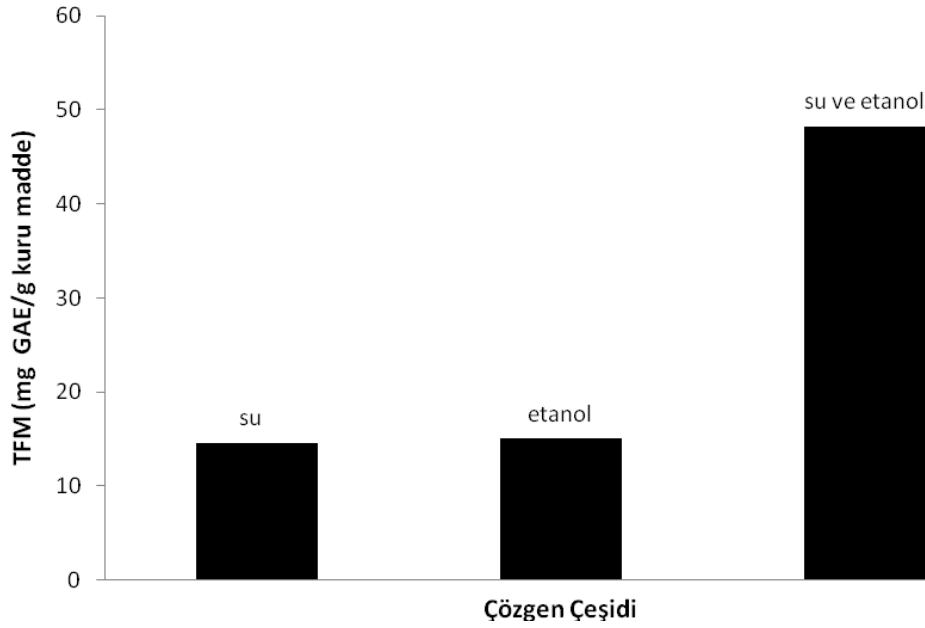
Şekil 10. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözgen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

Optimum etanol-su karışım yüzdelerini belirlemek amacıyla değişik oranlarda etanol-su karışımı (25:75, 50:50, 75:25) denenmiştir. Etanol-su karışımında oranlar 25:75 ve 75:25 olduğu zamanki toplam fenolik madde miktarı istatistiksel olarak 50:50 oranındaki değerlerden düşük çıktığı için deneylere 50:50 etanol-su karışımı ile devam edilmiştir (Şekil 11). Mikrodalga ile izoflavonların özütlendiği çalışmada en iyi etanol-su karışım oranı 50:50 olarak bulunmuştur (ROSTAGNO Ve ark., 2007)



Şekil 11. 400 W mikrodalga gücü, 5 dakika, 1:30 katı madde-çözgen oranı kullanıldığında etanol-su oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

Çözgen çeşidinin toplam fenolik madde miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo A.1). En yüksek fenolik madde miktarı etanol-su karışımı kullanıldığında elde edilmiştir (Şekil 12). Bu durum mikrodalga ile özütlemde çözgenin dielektrik özelliklerinin gıda ile mikrodalga enerjisinin etkileşimini açıklamada önemli bir role sahip olması ile açıklanabilir. Etanol-su karışımının yalnız su veya yalnız etanolden daha yüksek dielektrik özelliklerinin olduğu bilinmektedir (MUDGETT, 1995). Su ve etanol karışımının sinerjik etki göstermesi etanol ve su arasındaki hidrojen bağı dielektrik özellikleri arttırması ile açıklanabilir. Bu nedenle bu çözgen çeşidi daha çabuk ısınabilir ve özütleme verimi artabilir.

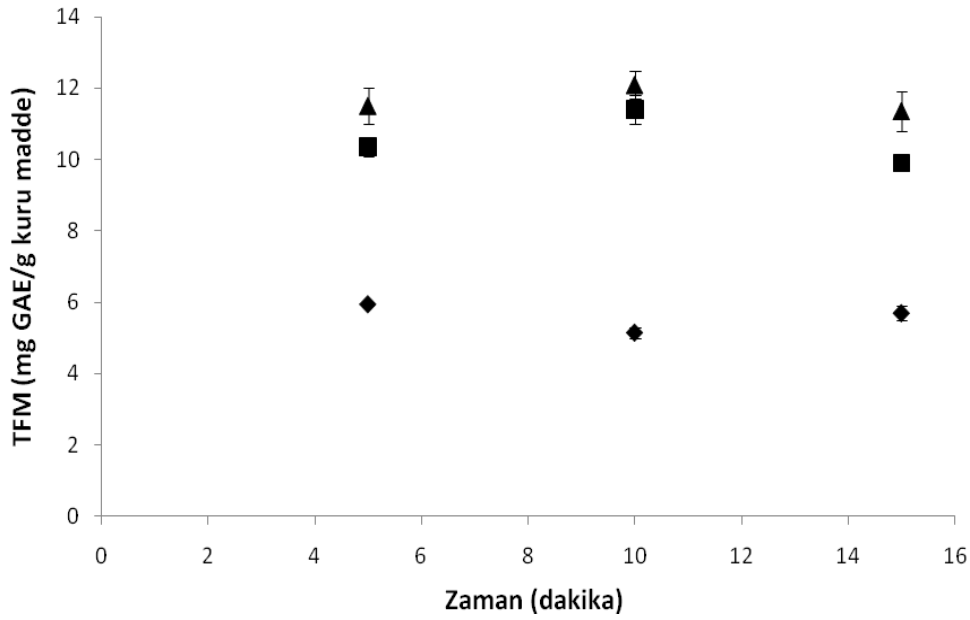


Şekil 12. 400 W mikrodalga gücü, 10 dakika ve 1:30 katı madde-çözgen oranı kullanıldığında değişik çözümlerin kapari bitkisinin toplam fenolik madde (TFM) miktarlarına olan etkileri

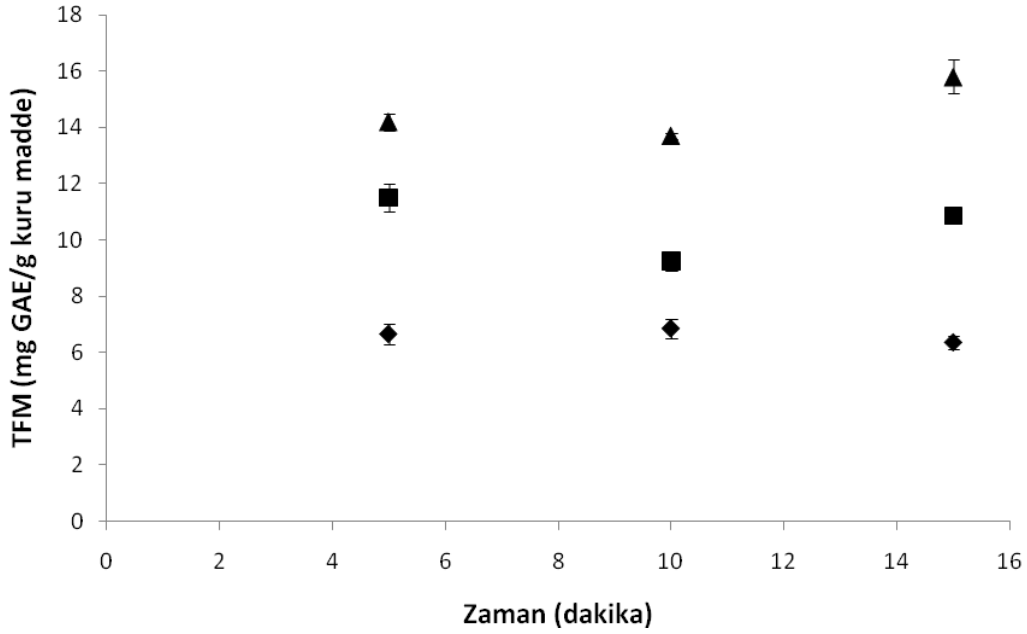
Mikrodalga gücünün toplam fenolik madde miktarına olan etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (Tablo A.1). Mikrodalga gücü olarak 700 W kullanıldığında elde edilen sonuçlar 400 W'dakilere benzerdir (Şekil 13-15). Diğer bir deyişle çalışılan özütlenme süreleri arasında önemli bir fark yoktur. Mikrodalga gücünün üzüm çekirdeğindeki fenolik maddeler üzerine yapılan bir çalışmada da mikrodalga gücü etkisiz olarak bulunmuştur (HONG ve ark., 2001). Son zamanlarda yapılan patates kabuğunun toplam fenolik madde miktarı çalışmasında da mikrodalga gücü etkisiz bulunmuştur (SINGH ve ark., 2011).

Sonuç olarak, toplam fenolik madde miktarı açısından, katı madde çözgen oranı azaldıkça toplam fenolik madde miktarı artmıştır ve en iyi toplam fenolik miktarını 1:30 katı madde-çözgen oranı vermiştir. En yüksek fenolik madde miktarı çözgen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında elde edilmiştir. Mikrodalga gücü ve özütlenme süresinin istatistiksel olarak farksız olduğu düşünülürse optimum mikrodalga gücü 400 W, özütlenme süresi ise 5 dakika olarak seçilmiştir. 1:30 katı madde-çözgen oranında, 400 W mikrodalga gücünde etanol-su karışımı kullanılarak 5 dakika boyunca özütlenen kapari bitkisinden 44,6 mg GAE/g kuru madde elde edilmiştir.

ÜNVER ve ark. (2009) değişik bitkilerin fenolik madde ve antioksidan aktivitelerini inceledikleri çalışmada kaparinin (*Capparis Ovata*) toplam fenolik madde miktarını 185.54 mg GAE/g taze madde olarak bulmuştur. Bu da yaklaşık olarak 30 mg GAE/g kuru maddeye denk gelmektedir.

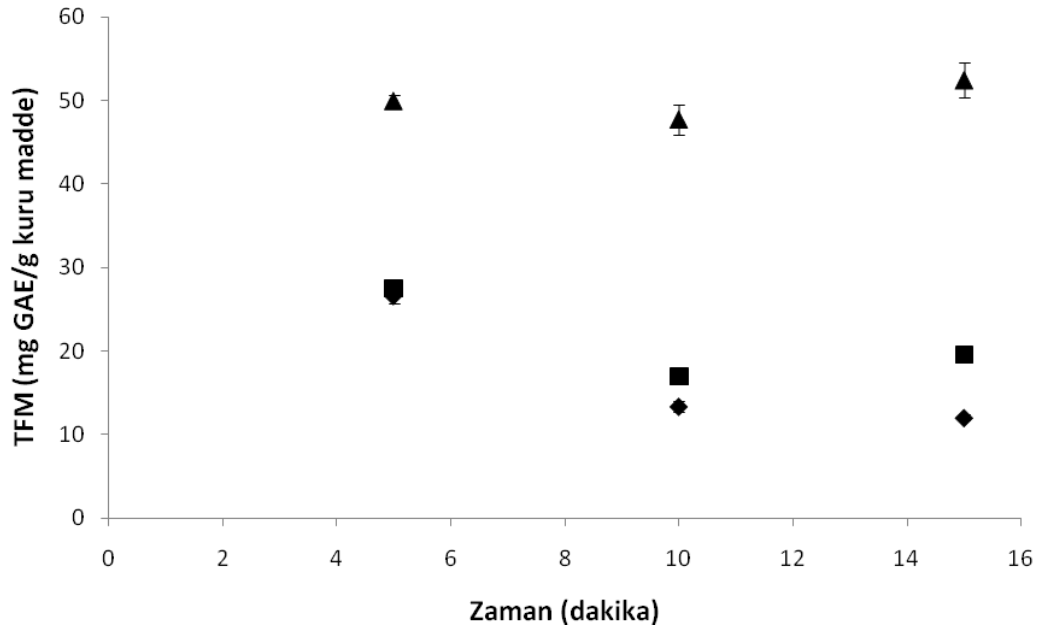


Şekil 13. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözgen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi
◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30



Şekil 14. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

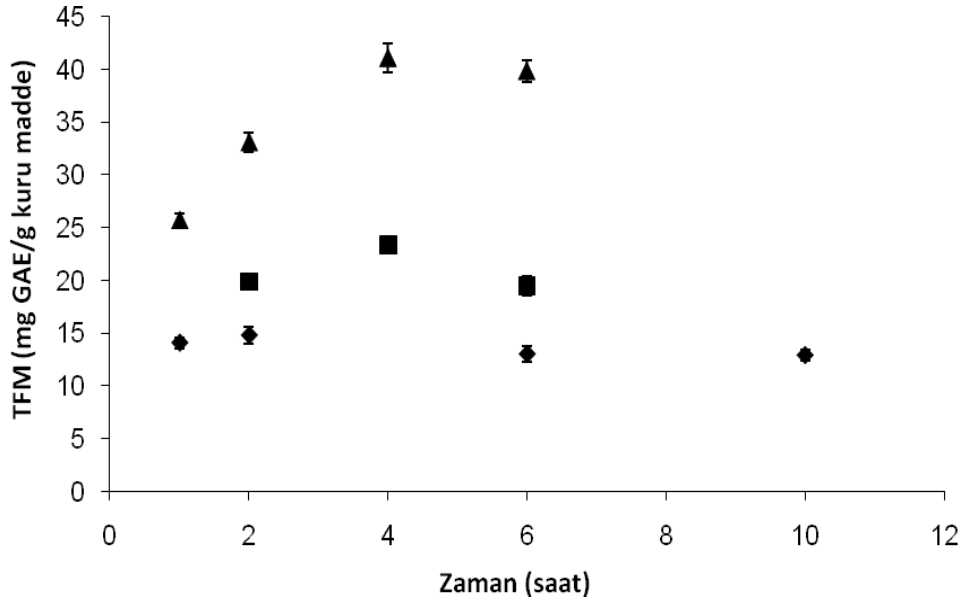


Şekil 15. 700 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarına olan etkisi

◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

Katı madde-çözgen oranının 1:30 olduğu özütlerdeki toplam fenolik madde miktarı diğerlerine oranla çok yüksek miktarda bulunduğu için konvansiyonel yöntem ile karşılaştırma yapılırken özütlemeye bu oran kullanılmıştır. Konvansiyonel yöntemle özütlenen kaparilerde toplam fenolik madde miktarları 14,1 ile 41,1 mg GAE/ g kuru madde arasında değişmektedir (Şekil 16).

Konvansiyonel metot kullanıldığında su ile ekstrakt edilen kaparilerde optimum özütleme süresi 2 saattir (Şekil 16). 1 saat özütleme süresinde azami miktarda toplam fenolik miktarına ulaşamamış, 2 saat sonrasında ise düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüşün nedeni özütleme süresi uzadığında fenolik maddelerin zarar görmüş olması olabilir. 1:30 katı madde-çözgen oranında ve su kullanıldığında 2 saatlik konvansiyonel yöntem ile 400 W'ta 5 dakika mikrodalga özütlemesiyle benzer miktarda toplam fenolik madde miktarları elde edilmiştir. Başka bir deyişle, 5 dakika mikrodalga özütlemesi, 2 saatlik konvansiyonel yöntemin yerini tutabilmektedir. Şekil 16'da konvansiyonel yöntemde etanol veya etanol-su karışımı kullanılarak özütlenen kaparilerde optimum zamanın 4 saat olduğu görülmüştür. Etanol-su karışımı kullanıldığında ulaşılan toplam fenolik madde miktarı konvansiyonel yöntemde 41,1 mg GAE/g kuru madde iken, 400 W'da 5 dakika mikrodalga özütleme yöntemi kullanıldığında bu miktar 44,6 mg GAE/g kuru maddedir.

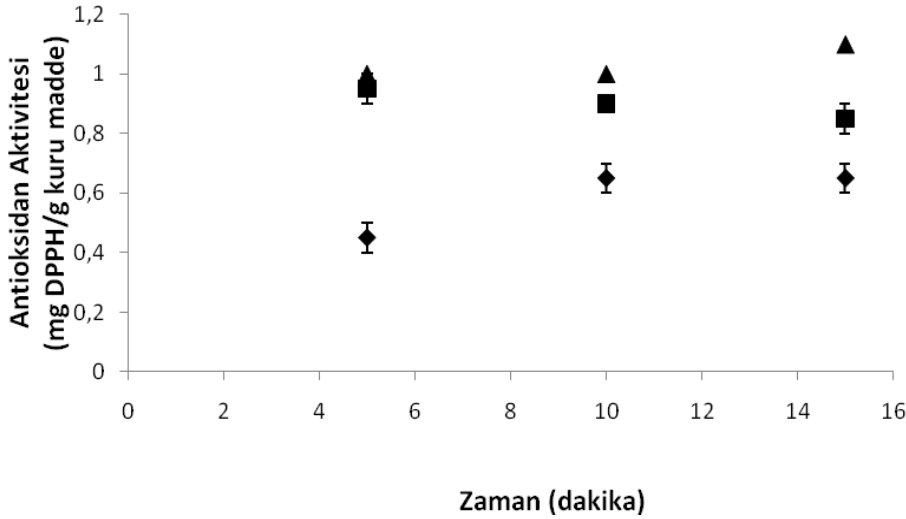


Şekil 16. Konvansiyonel yöntem ve farklı çözümler kullanıldığında kaparilerin toplam fenolik madde (TFM) miktarlarının zamana göre değişimi ◆ su ■ etanol ▲ etanol-su

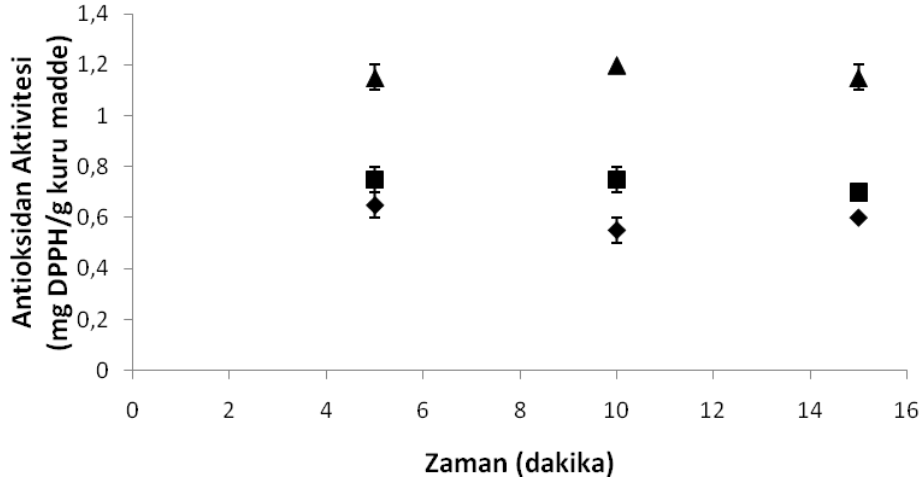
Antioksidan aktivitesi

Kaparinin antioksidan miktarları 0,5 ile 2 mg DPPH/g kuru madde arasında bulunmuştur. Şekil 17-19 400 W, su, etanol ve etanol-su (1:1 v/v) çözümleri ve farklı çözümler miktarı/katı madde oranı (10:1, 20:1 v 30:1 ml/g) kullanarak elde edilen kapari özütlerinin antioksidan aktivitelerinin zamana göre değişimini göstermektedir. Antioksidan aktivite grafikleri toplam fenolik madde miktarı grafikleriyle benzer eğilim göstermektedir. Katı madde çözümler oranı artması toplam fenolik madde miktarını arttırdığı gibi antioksidan aktivitesini de arttırmıştır. Varyans analizi sonucunda 1:30 katı madde- çözümler oranının 1:20 oranından, 1:20 oranının ise 1:10 oranındaki antioksidan aktivitesi değerlerinden yüksek olduğu bulunmuştur. Özütlenme süresinin antioksidan aktivitesi üzerindeki etkisi toplam fenolik madde de olduğu gibi istatistiksel olarak önemsizdir.

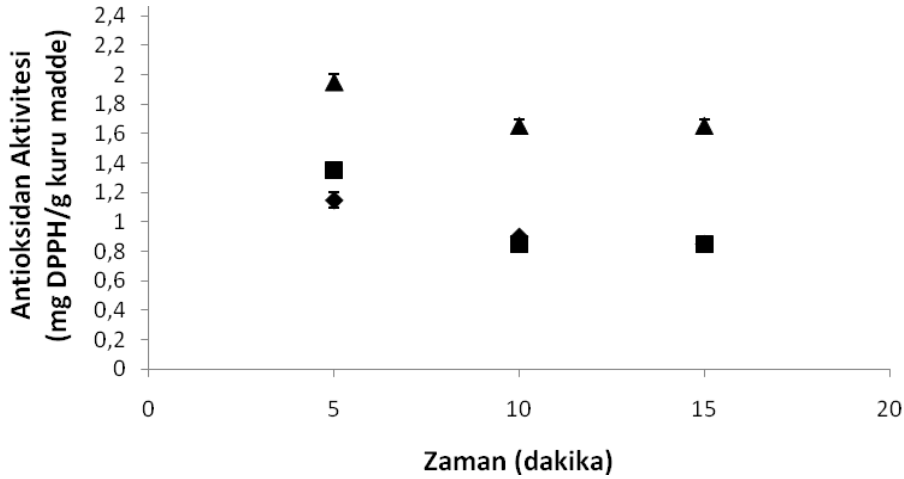
En yüksek antioksidan aktivitesi, etanol-su karışımı kullanıldığında elde edilmiştir. En yüksek antioksidan aktivitesine etanol-su karışımı kullanıldığında ulaşılmasının nedeni çözümlerinin sinerjik etkisidir.



Şekil 17. 400 W mikrodalga gücü ve çözümler olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözümler oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

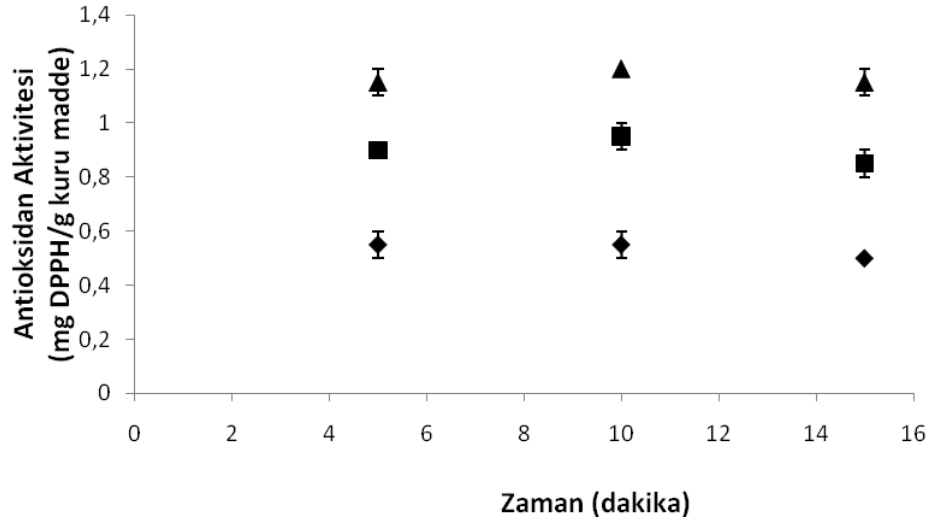


Şekil 18. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

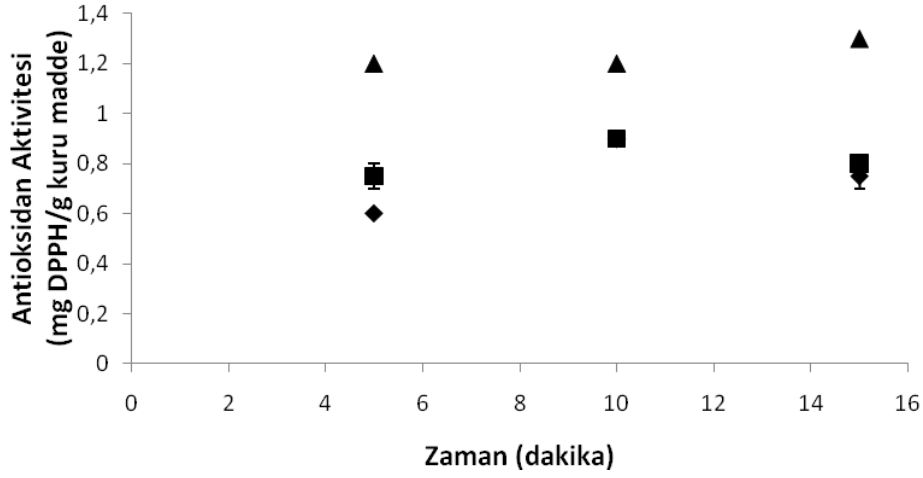


Şekil 19. 400 W mikrodalga gücü ve çözügen olarak su ve etanol karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözügen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ◆ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

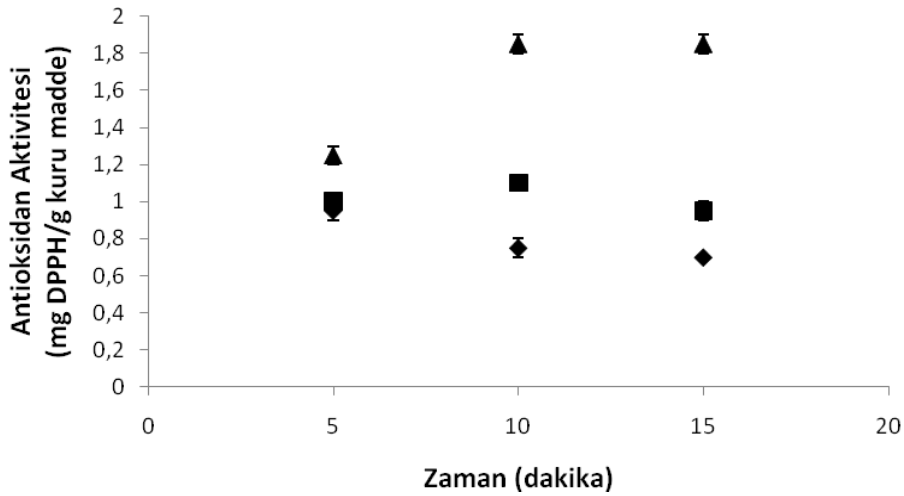
Şekil 20, 21 ve 22’de 700 W mikrodalga ile özütlenen kaparilerin antioksidan aktivitelerinin sonuçları görülmektedir. 700 W kullanıldığında da katı madde-çözgen oranının artması antioksidan kapasitesini arttırmış ve en etkili çözgen etanol-su karışım olarak bulunmuştur. 400 W ile 700 W arasında toplam fenolik maddede olduğu gibi istatistiksel olarak fark bulunmamıştır.



Şekil 20. 700 W mikrodalga gücü ve çözgen olarak su kullanıldığında değişik katı madde-çözgen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ♦ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

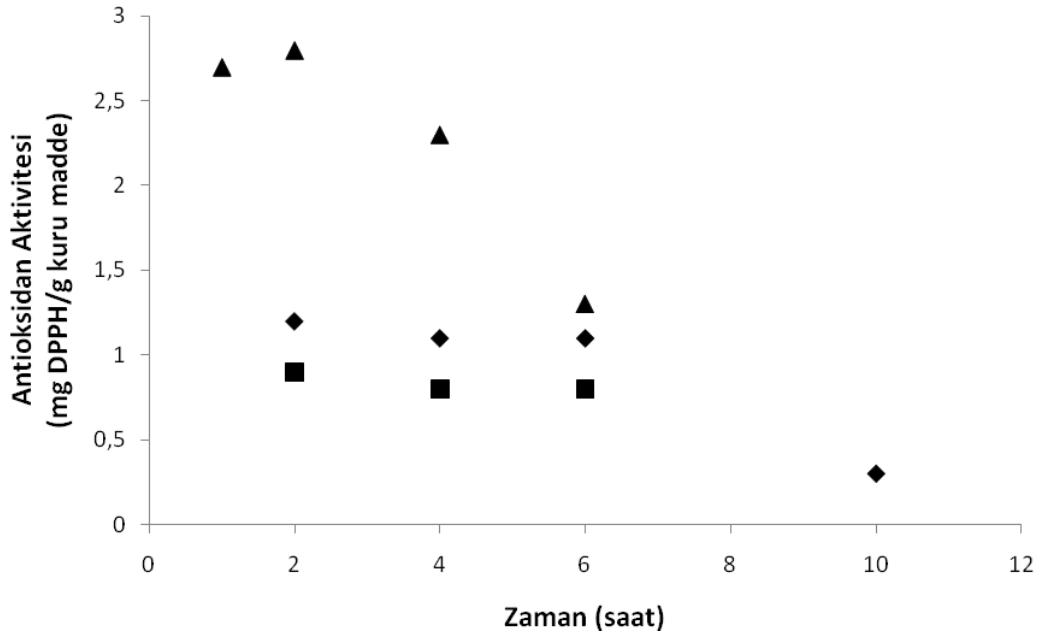


Şekil 21. 700 W mikrodalga gücü ve çözgen olarak etanol kullanıldığında değişik katı madde-çözgen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ♦ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30



Şekil 22. 700 W mikrodalga gücü ve çözgen olarak su ve etanol karışımı kullanıldığında değişik katı madde-çözgen oranının kaparilerin antioksidan aktivitesine olan etkisi ♦ 1:10 ■ 1:20 ▲ 1:30

Şekil 23, konvansiyonel özütleme metodu kullanıldığında elde edilen özütlerin antioksidan aktivitelerinin zamana göre değişimini göstermektedir. Konvansiyonel özütleme metodu kullanıldığında ve çözgen su olduğunda en yüksek antioksidan kapasitesi olan 1,2 mg DPPH/g'a 2 saatte ulaşıldığı gözlemlenirken, aynı miktarda antioksidan aktivitesine mikrodalga ile özütleme metodu kullanılarak 5 dakikada ulaşılmıştır. Konvansiyonel özütleme ile en yüksek antioksidan aktivitesi 2,8 mg DPPH/g kuru madde olarak 30:1 ml/g da etanol-su kullanıldığında bulunmuştur. İstatistiksel olarak bakıldığında konvansiyonel yöntem ile elde edilen değer, mikrodalga ile 400 W'da 5 dakikada, 1:30 katı madde-çözgen oranı ve etanol-su karışımı kullanılarak elde edilen 2,0 mg DPPH/g kuru madde değerinden farksızdır.



Şekil 23. Konvansiyonel yöntem ve farklı çözgenler kullanıldığında kaparilerin antioksidan aktivitelerinin zamana göre değişimi ◆su ■etanol ▲su-etanol karışımı

Fenolik madde içeriği

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde, en yüksek toplam fenolik madde miktarını veren özütler (1:30 katı madde-çözgen oranı,5 dakika ve 400 W) analiz edilmiştir. Konvansiyonel yöntemde ise en iyi sonuç veren 1:30 katı madde-çözgen oranında, su ile 2 saat özütlenen numuneler ile etanol ve etanol-su karışımında 4 saat özütlenen numuneler analiz edilmiştir.

Tablo 2, numunelerde belirlenen 7 farklı fenolik maddenin (kuersetin, rutin, kaemferol, gallik asit, guayakol, timol ve vanilin) konsantrasyonlarını göstermektedir. Guayakol dışındaki miktarlar mg/g kuru madde, guayakol ise µl/g kuru madde birimiyle verilmiştir.

En yüksek miktarda bulunan fenolik madde rutindir. Rutin, P vitamini olarak da bilinen çok önemli bitkisel fenolik bileşiktir, çünkü antioksidan, enfeksiyon giderici ve antikanserojenik etkileri vardır ve kan damarlarının kırılmasını azaltır (IHME ve ark., 1996). TLILI ve ark. (2010), farklı bölgelerdeki kapari bitkisinin içerdiği rutin miktarını araştırmış ve *Capparis Spinosa*'daki rutin miktarını 13,5 mg/g taze madde olarak bulmuşlardır. Bu da yaklaşık olarak 2 mg/kuru maddeye karşılık gelmektedir.

Rutinden sonra en yüksek miktarda bulunan madde ise kaemferoldür. TOMAS-BARBERAN ve ark. (2000), *Capparis spinosa*'nın flavonoid içeriği üzerine yaptıkları çalışmada da aynı şekilde ana içeriği rutin, ikinci yüksek içeriği ise kaemferol bulmuşlardır.

Genel olarak fenolik maddelerin konsantrasyonları açısından özütlenme yöntemleri arasında fark bulunmamıştır. Toplam fenolik madde miktarındaki benzerlik de bunu desteklemektedir. Fenolik maddelerin farklı çözümler içerisinde çözünme miktarları da farklıdır. Rutin ve kaemferol en yüksek konsantrasyonda etanol-su karışımı kullanıldığında bulunmuştur. Bu durum bu maddelerin etanol-su içerisindeki çözünürlüklerinin daha çok olması ile açıklanabilir. Toplam fenolik madde olarak bakıldığında etanol-su karışımı optimum sonuç vermesine rağmen, gallik asidin su ile özütlenen kaparilerde daha yüksek miktarda çıkması, gallik asidin suyu seven yapıda olması ve suyun içerisinde daha iyi çözünmesi ile ilgili olabilir.

Farklı dalga boylarında hazırlanan kromatogramlar Ek-B kısmında verilmiştir.

Tablo 2. Optimum koşullarda değişik çözümler için belirlenen fenolik maddelerin konsantrasyonları

Özütleme Metodu	Çözgen çeşidi	kuersetin	Rutin	Kaemferol	gallik asit	guayakol	timol	vanilin
Mikrodalga	Su	0,9	11,4	2,4	1,4	1,6	5,0	0,4
Mikrodalga	Etanol	-	8,5	3,1	0,6	0,9	2,9	0,3
Mikrodalga	Su ve etanol	0,9	15,4	3,4	0,7	2,2	2,4	0,4
Konvansiyonel	Su	-	12,9	2,4	1,6	1,8	3,2	0,4
Konvansiyonel	Etanol	0,9	12,0	3,4	0,6	0,4	5,2	0,3
Konvansiyonel	Su ve etanol	0,9	17,7	3,5	0,6	2,2	3,3	0,4

SONUÇLAR

Mikrodalga ile özütlenen kaparilerde, çözügen miktarı arttıkça toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitesi artmıştır. En yüksek fenolik madde miktarı etanol-su (50:50 oranında) karışımından elde edilmiştir. İstatistiksel olarak özütleme süresinin ve mikrodalga gücünün fenolik madde ve antioksidan miktarına olan etkisi önemsiz bulunmuştur.

Mikrodalga teknolojisi kullanılarak enerji ve zamandan tasarruf edilerek kapari tomurcuklarının fenolik madde özütlemesi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga yöntemiyle elde edilen özütlerin toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivitelerinin konvansiyonel metotla elde edilen özütlerinkinden istatistiksel olarak farklı olmadığı görülmüştür. Mikrodalga özütleme süresini önemli ölçüde azaltmakta ve konvansiyonel yöntemdekine benzer kalitede özüt elde edilmesini sağlamaktadır. Konvansiyonel sistemle saatler süren özütleme işleminin mikrodalga kullanılarak 5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanması, mikrodalga özütleme işleminde ciddi anlamda zamandan tasarruf sağlandığını kanıtlamaktadır. Bu nedenle konvansiyonel yöntemlere alternatif olarak mikrodalga özütleme önerilebilir.

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde kaparide fenolik maddelerden kuersetin, rutin, kaemferol, gallik asit, guayakol, timol ve vanilin tespit edilmiştir. Ana içerik rutin, ikincil içerik ise kaemferol olarak bulunmuştur. Fenolik maddelerin farklı çözügen çeşidi içerisinde çözünmesi sonucu elde edilen fenolik içeriği de farklıdır. Değişik özütleme yöntemleri açısından fenolik madde konsantrasyonları açısından belirgin bir farklılık bulunmamıştır.

Projenin devamında farklı olgunluklardaki kapari tomurcukları kullanılarak, erginliğin toplam fenolik madde ve antioksidan miktarına etkisi gözlemlenebilir. Mikrodalga ekstraksiyon sisteminin farklı bitkilerin toplam fenol içerikleri ve antioksidan aktivitelerini nasıl etkilediği çalışılarak literatürün ihtiyaç duyduğu bilgi eksikliği giderilebilir.

REFERANSLAR

ABBASI H., Rezaei K., Emamdjomeh Z., Mousavi S.M.E., Effect of Various Extraction Conditions on the Phenolic Contents of Pomegranate Seed Oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 435-40, (2008).

ADİL İ.H., Yener, M.E., Bayındırlı, A., Extraction of Total Phenolics of Sour Cherry Pomace by High Pressure Solvent and Subcritical Fluid, and Determination of the Antioxidant Activities of the extracts. *Separation Science and Technology*, 43, 1091-1110, (2008).

AKGÜL A., Yeniden Keşfedilen Lezzet: Kapari (*Capparis* spp.), *Gıda*, 21, 119–128, (1996).

ALEKOVSKI, S., Sovovo, H., Curapova, B., Poposka, F., Supercritical CO₂ Extraction and Soxhlet Extraction of Grape Seeds Oil, *Bulletin of Chemists and Technologists of Macedonia*, 17, 129-134, (1998).

ANONİM, Erozyona Karşı Köklü Çözüm Kapari (Gebere), Orman Bakanlığı, AGM Yayınları, No:2, Ankara, (1997) pp:47.

ATKINS, R.C., Carey, F.A. *Organic Chemistry: A Brief Course*, The McGraw-Hill Companies Inc., New York, (1999), Pp: 524.

BI W., Zhou J., Row K.H., Decaffeination of Coffee Bean Waste by Solid-liquid Extraction, *Korean Journal of Chemical Engineering*, DOI:10.1007/s11814-010-0264-x, (2010).

BRAND-WILLIAMS W., Cuvelier M.E., Berset C., Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensmittel- Wissenschaft und Technologie*, 28,,25-30, (1995).

CACACE J. E., Mazza G., Mass Transfer Process during Extraction of Phenolic Compounds from Milled Berries. *Journal of Food Engineering*, 59, 379-89, (2003).

CHEN L., Jin H., Ding L., Zhang H., Li J., Qu C., Dynamic Microwave-assisted Extraction of Flavonoids from Herba Epimedii, *Separation and Purification Technology*, 59:50-7, (2008).

COŞGE B., Gürbüz B., Söyler D., Şekeroğlu N., Kebere (*Capparis* spp.) Yetiştiriciliği ve Önemi (Derleme). *Bitkisel Araştırma Dergisi*, 2, 29-35, (2005).

DU F. Y, Xiao X.H, Luo X.J, Li G.K., Application of Ionic Liquids in the Microwave Assisted Extraction of Polyphenolic Compounds from Medicinal Plants, *Talanta*, 78, 1177-84, (2009).

EL-GHORAB A., Shibamoto T., Ozcan M., Chemical Composition and Antioxidant Activities of Buds and Leaves of Capers (*Capparis ovata* Desf. var. *canescens*) Cultivated in Turkey. *Journal of Essential Oil Research*, 19, 72-7, (2007).

GALLO M., Ferracane R., Graziani G., Ritieni A., Fogliano V., Microwave Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Four Different Spices, *Molecules*, 15:6365-74, (2010).

HAYAT K., Hussain S., Abbas S, Farooq U, Ding BM, Xia SQ, Jia CS, Zhang XM, Xia WS., Optimized Microwave-assisted Extraction of Phenolic Acids from Citrus Mandarin Peels and Evaluation of Antioxidant Activity in Vitro. *Separation and Purification Technology*, 7, 63-70, (2009).

HONG N., Yaylayan V.A., Raghavan G.S.V., Pare J.R.J., Belanger, J.M.R., Microwave-assisted Extraction of Phenolic Compounds from Grape Seed. *Natural Product Letters*, 15, 197-204, (2001).

HUANG D., Ou B. and Prior R.L, The Chemistry Behind Antioxidant Capacity Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856, (2005).

IHME N., Kiesewetter H., Hoffman K.H., Birk A., Muller A., Grutzner K.I. Leg Edema Protection from a Buckwheat Herb Tea in Patients with Chronic Venous Insufficiency. A Single-center, Randomized, Double-blind, Placebo Controlled Clinical Trial. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 50, 443-447, (1996).

INCE, A.E., *Usage of Microwave and Ultrasound in the Extraction of Essential Oils and Phenolic Compounds*, (Yüksek Lisans Tezi), O.D.T.Ü., (2011).

INOCENCIO C., Rivera D., Alcaraz F., Tomás-Barberán F. A., Flavonoid Content of Commercial Capers (*Capparis spinosa*, *C. Sicula* and *C. orientalis*) Produced in Mediterranean Countries. *European Food Research and Technology*, 212, 70-74, (2000).

JAGANATH, I.B., Crozier A., Dietary Flavonoids and Phenolic Compounds, *Plant Phenolics and Human Health: Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology*, ed: Fraga C.G., John Wiley& Sons Inc., New Jersey, (2010). Pp. 5-27.

KHOKHAR S., Magnúsdóttir S. G. M., Total Phenol, Catechin and Caffeine Contents of Teas Commonly Consumed in the United Kingdom, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 565-570, (2002).

LIAZID A., Palma M., Brigui J., and Barroso, C.G., Investigation on Phenolic Compounds Stability during Microwave-assisted Extraction, *Journal of Chromatography A*, 1140, 29-34, (2007).

MA Y.Q., Chen J.C., Liu D.H., Ye X.Q., Simultaneous Extraction of Phenolic Compounds of citrus peel extracts: Effect of ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16: 57-62, (2009).

MEDA, V., Orsat, V., Raghavan, V. Microwave Heating and Dielectric Properties of Foods, *The Microwave Processing of Foods*, ed: Schubert H., Regier M., Woodhead Publishing, Cambridge, England, (2005). Pp: 61-75.

MUDGETT, R.E., Electrical Properties of Foods, *Engineering Properties of Foods*, 2nd edn., ed: Rao M.A., Rizvi S.S.H., Markel Dekker, New York, (1995). Pp. 389-455.

NADAROĞLU, H., Demir, Y., Demir, N., Kapari (*Capparis spinosa*) Bitkisinin Antioksidan ve Antiradikal özelliklerinin incelenmesi, Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, (2008) pp: 253-256.

ÖZCAN M., Ham ve Salamura Kapari (*Capparis* spp.) Meyvelerinin Fiziksel, Kimyasal özellikleri ve Yağ Asitleri Bileşimi. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23, 771-776, (1999).

ÖZCAN, M., Pickling Caper Flower Buds, *Journal of Food Quality*, 24, 261-269, (2001).

ÖZCAN M., Hacıseferogulları, H., Demir, F., Some Physico-mechanic and Chemical Properties of Caper (*Capparis ovata* Desf. var. *canescens* (Coss.) Heywood) Flower Buds, *Journal of Food Engineering*, 65, 151–155, (2004).

POKORNY, J., Yanishlieva, N. and Gordon, M., *Antioxidants in Food*, CRC Press, Boca Raton, (2001). Pp:78.

PRIOR R.L., Wu X. and Schaich K., Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4290-4302, (2005).

PROESTOS C., Komaitis M., Application of Microwave-assisted Extraction to the Fast Extraction of the Plant Phenolic Compounds, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 41, 652-659, (2008).

RICHTER B.E., Jones B.A., Ezzel J.L., Porter N.L., Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation, *Analytical Chemistry*, 68, 1033-1039, (1996).

ROP O., Jurikova T., Mlcek J., Kramarova D., Sengee Z., Antioxidant Activity and Selected Nutritional Values of Plumps (*Prunus domestica* L.) Typical of the White Carpathian Mountains. *Scientia Horticulturae*, 12, 545-549, (2009).

ROSA, L.A., Alvarez-Parrilla, E., and Gonzalez-Aguilar, G.A., Phytochemical Changes in the Postharvest and Minimal Processing of Fresh Fruits and Vegetables, ed: Rosa L.A., Alvarez-Parrilla E., Gonzalez-Aguilar G.A., Wiley-Blackwell Publishing, New Delhi, (2010) Pp: 309-339.

ROSTAGNO M.A. Palma M., Barroso, C.G. Microwave Assisted Extraction of Soy Isoflavones, *Analytica Chimica Acta*, 588, 274-82, (2007).

SAYYAR S., Abidin Z.Z., Yunus R., Muhammed A., Extraction of Oil from Jatropha Seeds- Optimization and Kinetics, *American Journal of Applied Sciences*, 6, 1390-5, (2009).

SHAHIDI, F. and Naczk, M., *Food Phenolics: Sources, Chemistry, Effects and Applications*, Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania, (1995), Pp: 146.

SHAN B., Cai Y.Z., Sun, M., and Corke H., Antioxidant Capacity of 26 Spice Extracts and Characterization of Their Phenolic Constituents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 7749-59, (2005).

SINGH A., Sabally K., Kubow S., Donnelly D.J., Garipey Y., Orsat V., Raghavan G.S.V. Microwave Assisted Extraction of Phenolic Antioxidants from Potato Peels. *Molecules*, 16, 2218-32, (2011).

SINGLETON V.L. and Rossi J.A., Calorimetry of Total Phenolics with Phosphomolibdic Phosphotungstic Acid Reagent. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158, (1965).

SINGLETON, V.L. and Esau, P., *Phenolic Substances in Grapes and Wine, and their Significance*, Academic press, New York, 1969, Pp. 161-2.

ŞAT İ., Çil Y., Yeni bir Tarımsal Ürün: Kapari (Capparis spp.) Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu, (2006). Pp. 995-998.

TALCOTT S.T., Howard L.R., Brenes C.H, Chemical and Sensory Quality of Processed Carrot Puree as Influenced by Stress-induced Phenolic Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1362-1366, (1999).

TANSI S, Çulcu A, Nacar Ş., Kebere (*Capparis spinosa* L.) Tohumlarının Çimlenmesi üzerine Araştırmalar. II. Tarla Bitkileri Kongresi Bildiri Kitabı, Samsun, (1997). Pp. 681–683.

TLİLİ N., Khaldi A., Triki S., Munne-Bosch S., Phenolic Compounds and Vitamin Antioksidants of Caper (*Capparis spinosa*). *Plant Foods and Human Nutrition*, 65, 260-5, (2010).

TOMAS-BARBERAN F.A., Clifford M.N., Dietary Hydroxybenzoic Acid Derivatives-Nature, Occurrence, and Dietary Burden, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1024-32, (2000).

ÜNVER A., Arslan D., Özcan M. M., Akbulut M., Phenolic Content and Antioxidant Activity of Some Spices, *World Applied Sciences Journal*, 6, 373-377, (2009).

VELİOĞLU Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D., Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables, and Grain Products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4113-4117, (1998).

WANG L., Weller C.L., Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants. *Trends in Food Science and Technology*, 17, 300-312, 2006.

WATSON, R.R., Functional Foods & Nutraceuticals in Cancer Prevention, *Antioxidants as Cancer Therapies*, ed: Vicedo, T.B., Correas, F.J.H., Iowa State Press, Ames, (2003), Pp: 4.

XIAO, W., Han, L., Shi, B., Microwave-assisted Extraction of Flavonoids from Radix Astragali, *Separation and Purification Technology*, 62, 614-618, (2008).

YAN M.M., Liu W., Fu Y.J., Zu Y.G., Chen C.Y., Luo M., Optimisation of the microwave-assisted extraction process for four main astragalosides in Radix Astragali, *Food Chemistry*, 119, 1663-1670, (2010).

YANIV Z., Dafni A., Friedman J., Palevitch D., Plants Used for the Treatment of Diabetes in Israel, *Journal of Ethnopharmacology*, 19, 145-51, (1987).

EKLER

EK-A

İSTATİSTİKSEL ANALİZ SONUÇLARI

Tablo A.1. Mikrodalga yöntemi ile elde edilen kapari özütlerinin karşılaştırılması

- X1 mikrodalga gücü (1, 700W; 2, 400W)
X2 çözücü çeşidi (1, su; 2, etanol; 3, su-etanol karışımı)
X3 katı madde-çözgen oranı (1, 1:10; 2, 1:20; 3, 1:30)
X4 özütlenme süresi (1, 5 dakika; 2, 10 dakika; 3, 15 dakika)

SAS SİSTEMİ (4 yönlü)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	7	13856.28944	1979.46992	55.29	<.0001
Error	100	3580.44056	35.80441		
Corrected Total	107	17436.73000			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Y Mean
0.794661	34.82257	5.983678	17.18333

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	54.613333	54.613333	1.53	0.2197
X2	2	9938.221667	4969.110833	138.78	<.0001
X3	2	3859.587222	1929.793611	53.90	<.0001
X4	2	3.867222	1.933611	0.05	0.9475

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	54.613333	54.613333	1.53	0.2197
X2	2	9938.221667	4969.110833	138.78	<.0001
X3	2	3859.587222	1929.793611	53.90	<.0001
X4	2	3.867222	1.933611	0.05	0.9475

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	100
Error Mean Square	35.80441

Number of Means	2
Critical Range	2.285

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X1
A	17.894	54	2
A			

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	100
Error Mean Square	35.80441

Number of Means	2	3
Critical Range	2.798	2.945

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X2
A	30.731	36	3
B	11.031	36	2
B			
B	9.789	36	1

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha		0.05
Error Degrees of Freedom		100
Error Mean Square		35.80441

Number of Means	2	3
Critical Range	2.798	2.945

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X3
A	24.825	36	3
B	16.494	36	2
C	10.231	36	1

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha		0.05
Error Degrees of Freedom		100
Error Mean Square		35.80441

Number of Means	2	3
Critical Range	2.798	2.945

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X4
A	17.450	36	3
A			
A	17.069	36	1
A			
A	17.031	36	2

Tablo A.2. Konvansiyonel yöntem ile elde edilen kapari özütlerinin karşılaştırılması

Tablo A.2.1. Çözgenin su olduğu özütler

X1 özütlenme süresi (1,1saat; 2, 2 saat; 3, 6 saat; 4, 10 saat)

SAS SİSTEMİ (Tek yönlü)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	5.03280000	1.67760000	1.98	0.2586
Error	4	3.38160000	0.84540000		
Corrected Total	7	8.41440000			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Y Mean
0.598118	6.706465	0.919456	13.71000

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	3	5.03280000	1.67760000	1.98	0.2586

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	3	5.03280000	1.67760000	1.98	0.2586

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	4
Error Mean Square	0.8454

Number of Means	2	3	4
Critical Range	2.553	2.609	2.622

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X1
A	14.8200	2	2
A			
B	14.1000	2	1
B			
B	13.0200	2	3
B			
B	12.9000	2	4

Tablo A.2.2. Çözgenin etanol olduğu özütler

X1 özütlenme süresi (1, 2 saat; 2, 4 saat; 3, 6 saat)

SAS SİSTEMİ (Tek yönlü)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	2	18.41333333	9.20666667	9.94	0.0475
Error	3	2.78000000	0.92666667		
Corrected Total	5	21.19333333			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Y Mean
0.868827	4.598576	0.962635	20.93333

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	2	18.41333333	9.20666667	9.94	0.0475

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	2	18.41333333	9.20666667	9.94	0.0475

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha 0.05
Error Degrees of Freedom 3
Error Mean Square 0.926667

Number of Means 2 3
Critical Range 3.064 3.074

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X1
A	23.4000	2	2
B	19.9000	2	1
B	19.5000	2	3

Tablo A.2.3. Çözgenin su ve etanol karışımı olduğu özütler

X1 özütleme süresi (1, 1saat; 2, 2 saat; 3, 4 saat; 4, 6 saat)

SAS SİSTEMİ (Tek yönlü)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	301.6337500	100.5445833	47.51	0.0014
Error	4	8.4650000	2.1162500		
Corrected Total	7	310.0987500			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Y Mean
0.972702	4.163817	1.454734	34.93750

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
--------	----	-----------	-------------	---------	--------

X1	3	301.6337500	100.5445833	47.51	0.0014
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	3	301.6337500	100.5445833	47.51	0.0014

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha 0.05
 Error Degrees of Freedom 4
 Error Mean Square 2.11625

Number of Means 2 3 4
 Critical Range 4.039 4.127 4.149

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X1
A	41.100	2	3
A	39.850	2	4
B	33.100	2	2
C	25.700	2	1

Tablo A.3. Mikrodalga ve konvansiyonel yöntem ile elde edilen kapari özütlerinin birbirleriyle karşılaştırılması

X1 özütleme çeşidi (1, konvansiyonel yöntem; 2, mikrodalga)

X2 çözücü çeşidi (1, su; 2, etanol; 3, su-etanol karışımı)

SAS SİSTEMİ (İki yönlü)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	2088.119167	696.039722	35.25	<.0001
Error	8	157.970000	19.746250		
Corrected Total	11	2246.089167			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Y Mean
0.929669	16.98761	4.443675	26.15833

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	0.607500	0.607500	0.03	0.8651
X2	2	2087.511667	1043.755833	52.86	<.0001

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
X1	1	0.607500	0.607500	0.03	0.8651
X2	2	2087.511667	1043.755833	52.86	<.0001

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	8
Error Mean Square	19.74625

Number of Means	2
Critical Range	5.916

Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X1
A	26.383	6	1
A			
A	25.933	6	2

DUNCAN ÇOKLU KARŞILAŞTIRMA

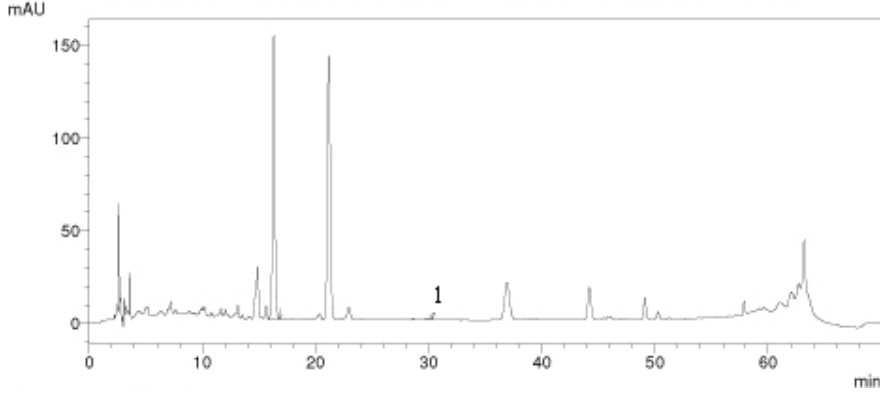
Alpha	0.05
Error Degrees of Freedom	8
Error Mean Square	19.74625

Number of Means	2	3
Critical Range	7.246	7.551

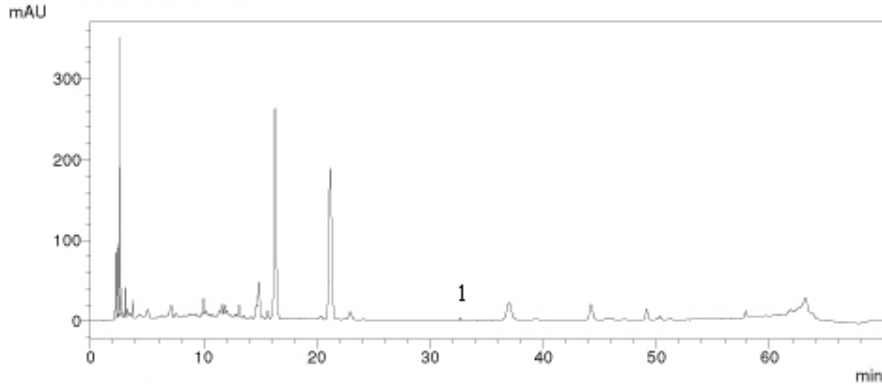
Aynı harfe sahip ortalamalar istatistiksel olarak farksızdır.

Duncan Grouping	Mean	N	X2
A	44.625	4	3
B	19.200	4	2
B			
B	14.650	4	1

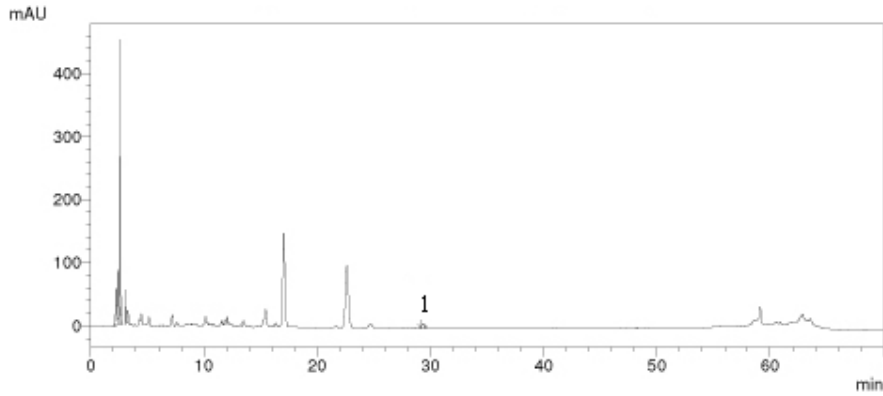
EK-B
KROMATOGRAMLAR



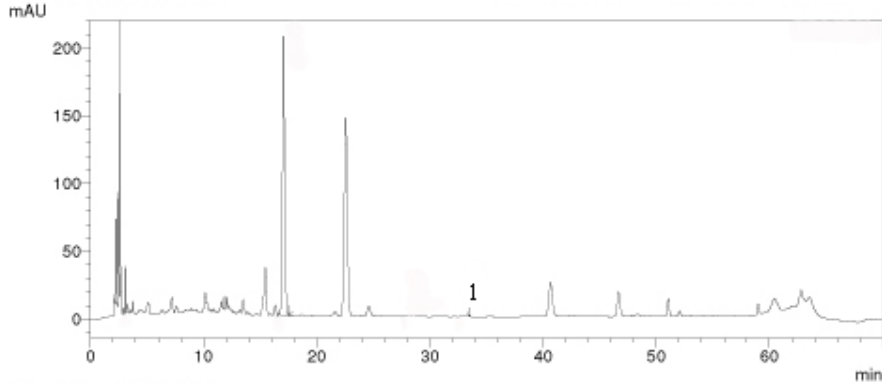
Şekil 24. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı



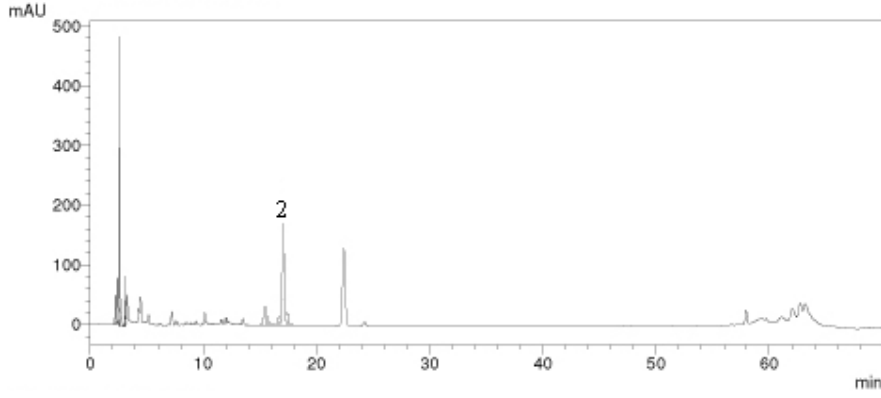
Şekil 25. Konvansiyonel yöntemle etanol ve su karışımı kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı



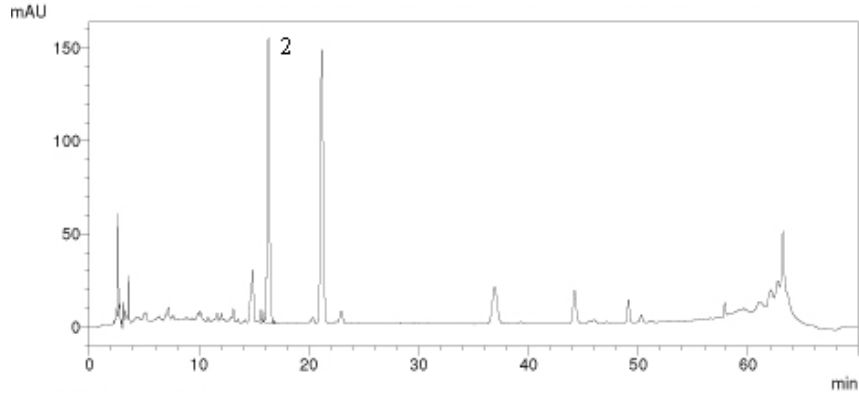
Şekil 26. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı



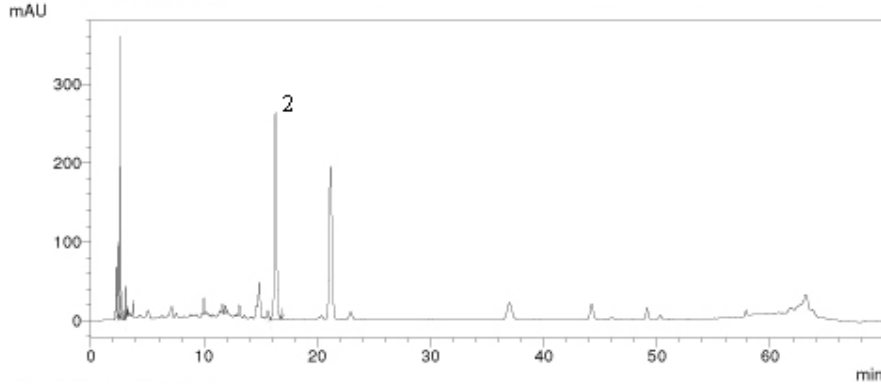
Şekil 27. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 255 nm'deki kromatogramı



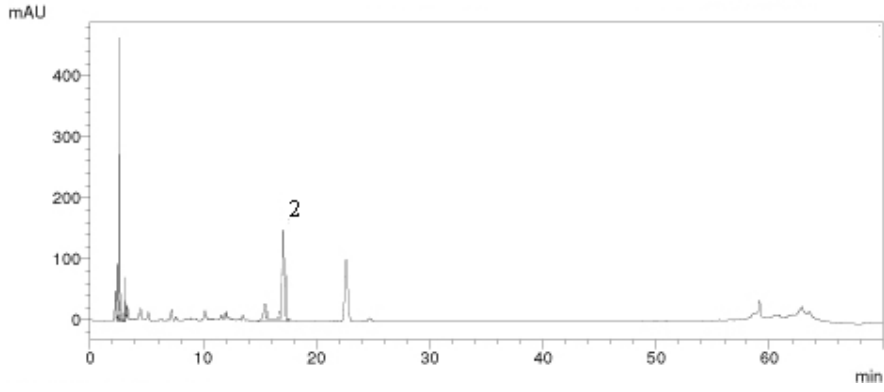
Şekil 28. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



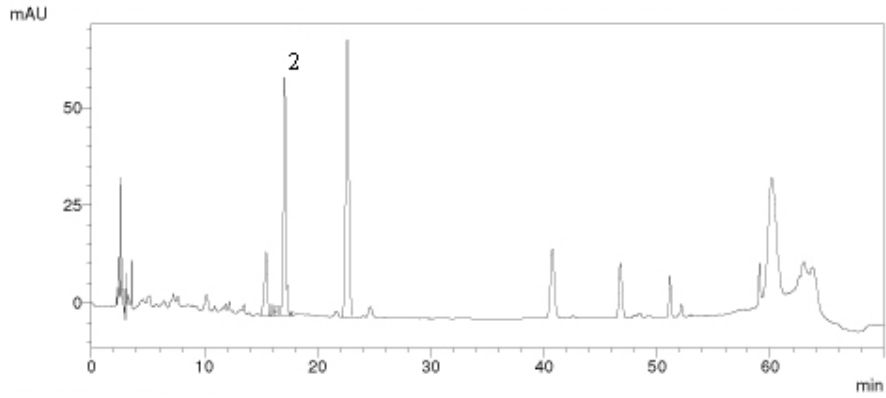
Şekil 29. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



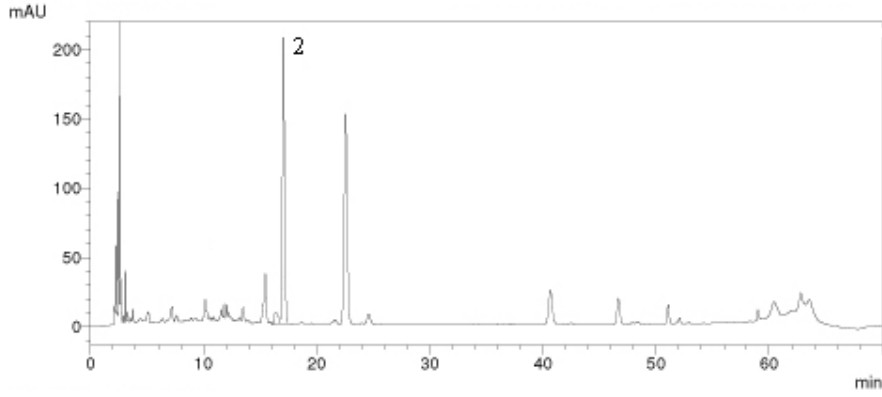
Şekil 30. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



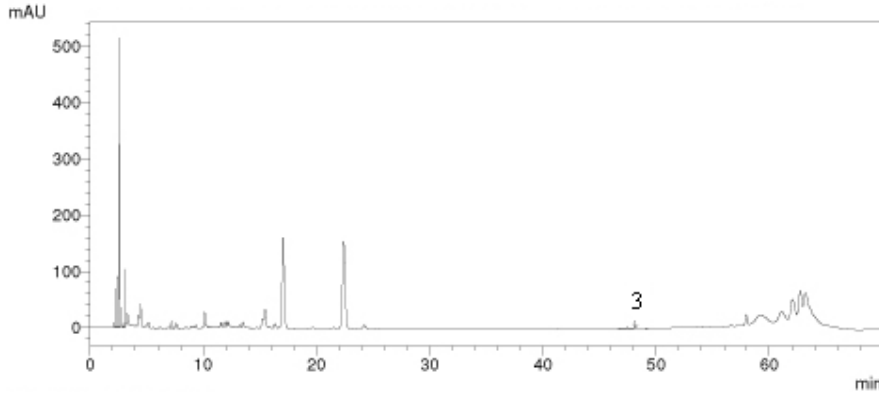
Şekil 31. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



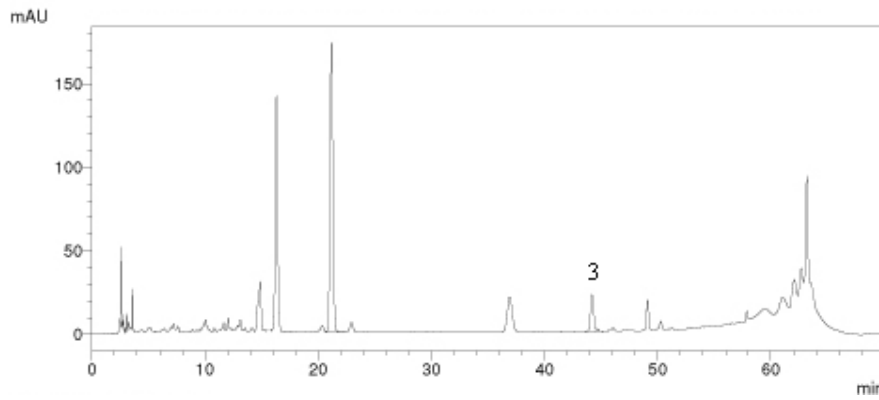
Şekil 32. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



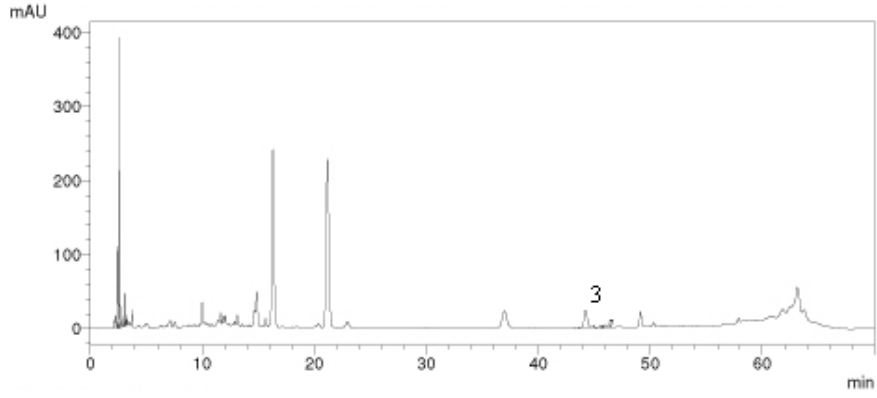
Şekil 33. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 256 nm'deki kromatogramı



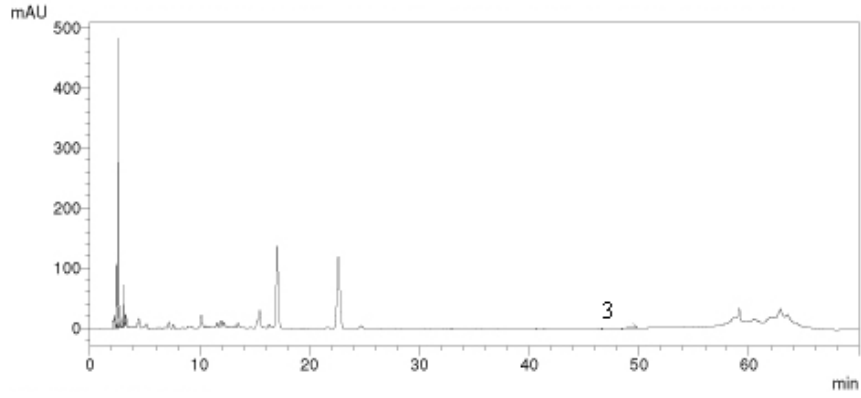
Şekil 34. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



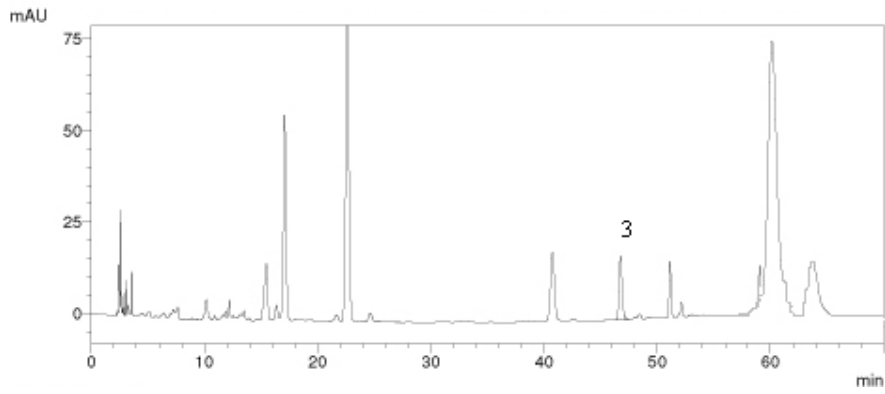
Şekil 35. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



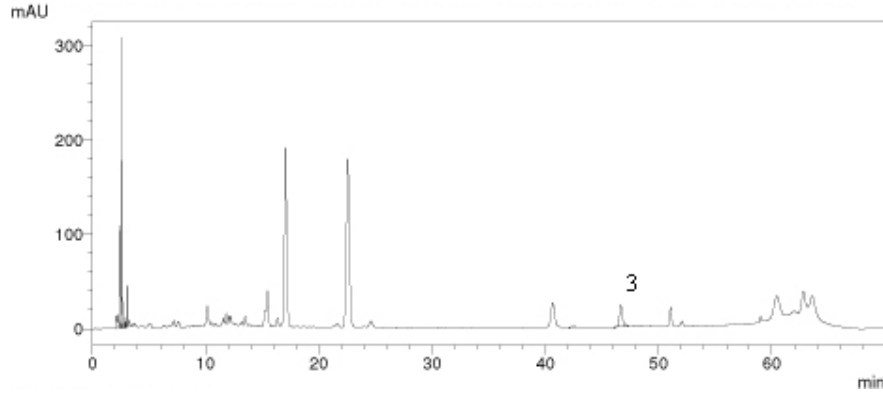
Şekil 36. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



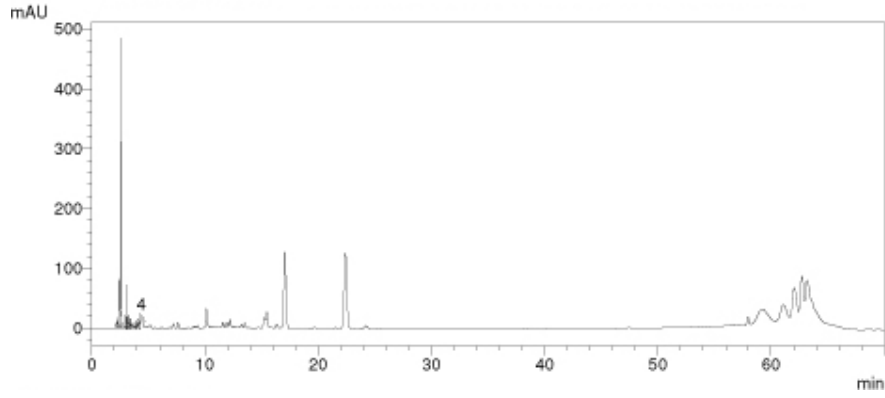
Şekil 37. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



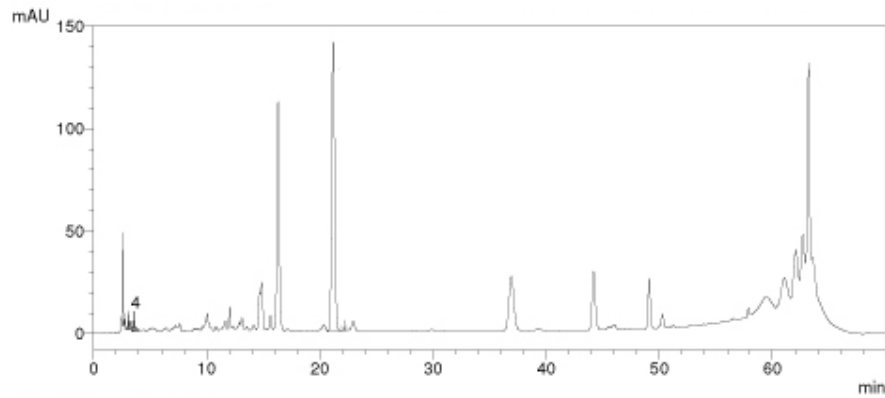
Şekil 38. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



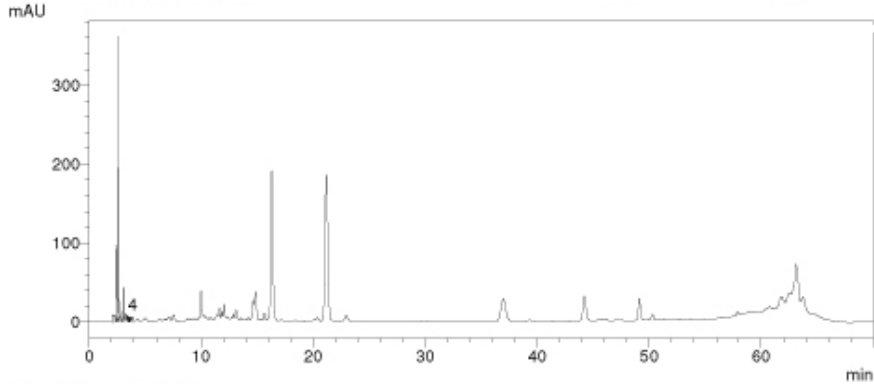
Şekil 39. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 264 nm'deki kromatogramı



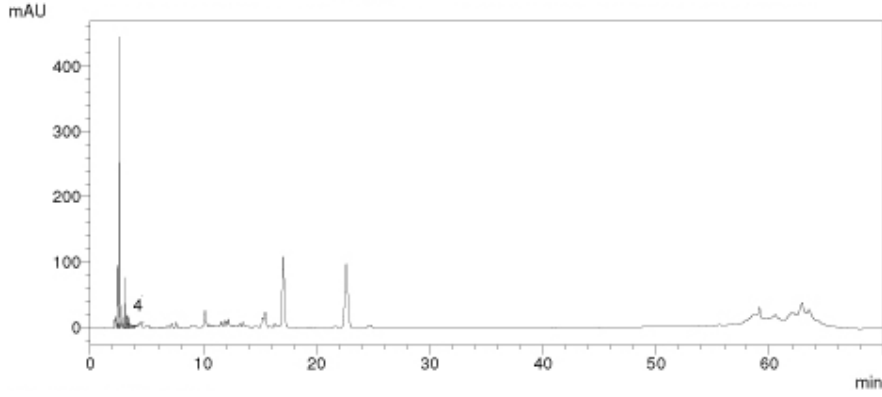
Şekil 40. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



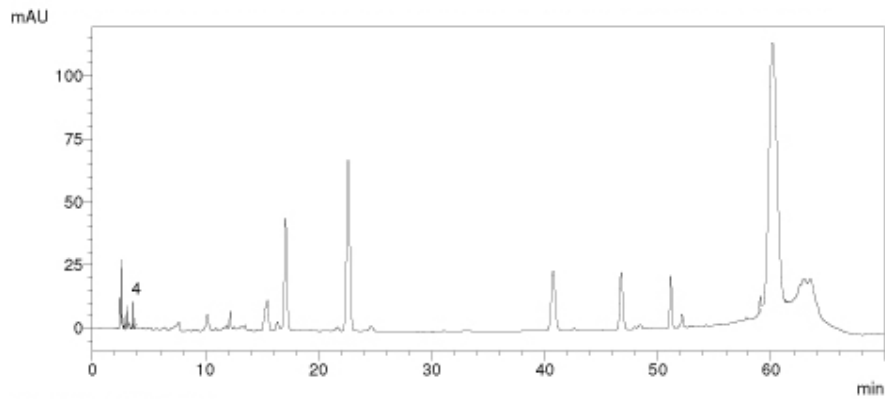
Şekil 41. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



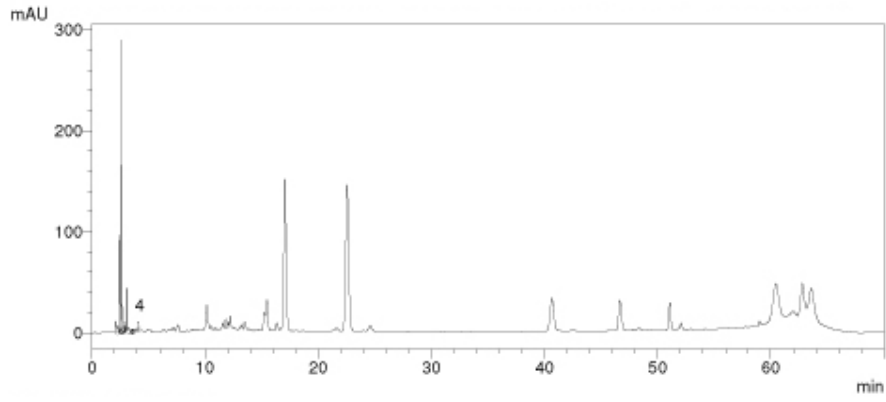
Şekil 42. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



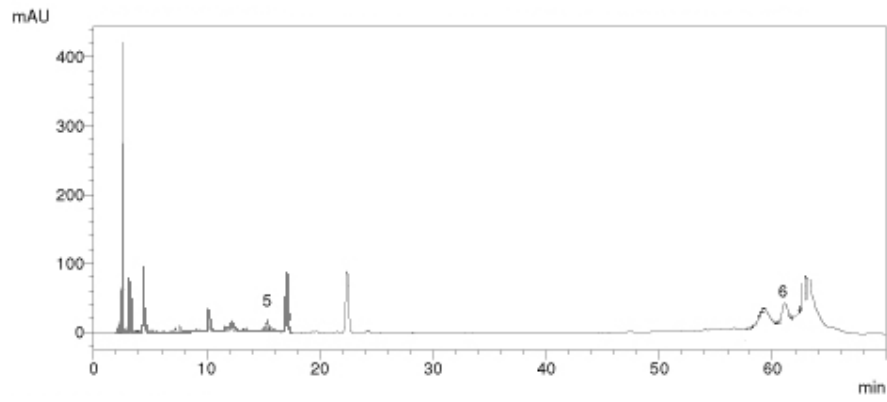
Şekil 43. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



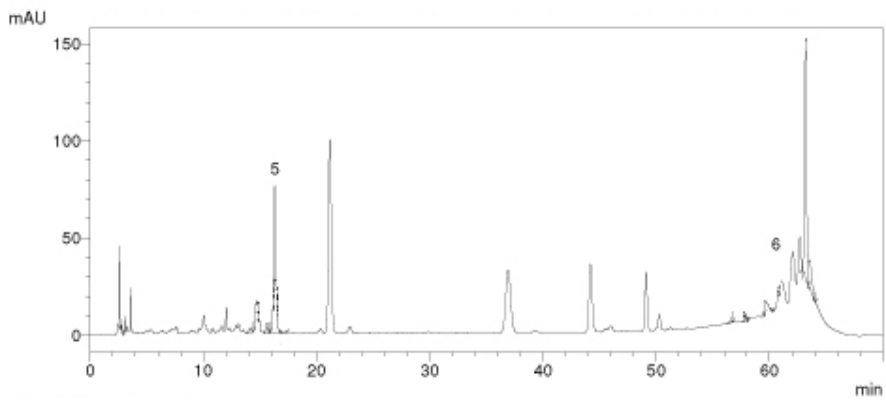
Şekil 44. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



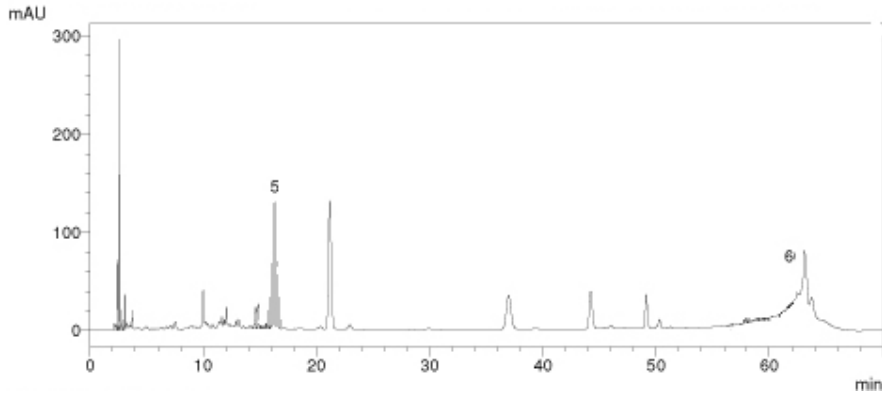
Şekil 45. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 270 nm'deki kromatogramı



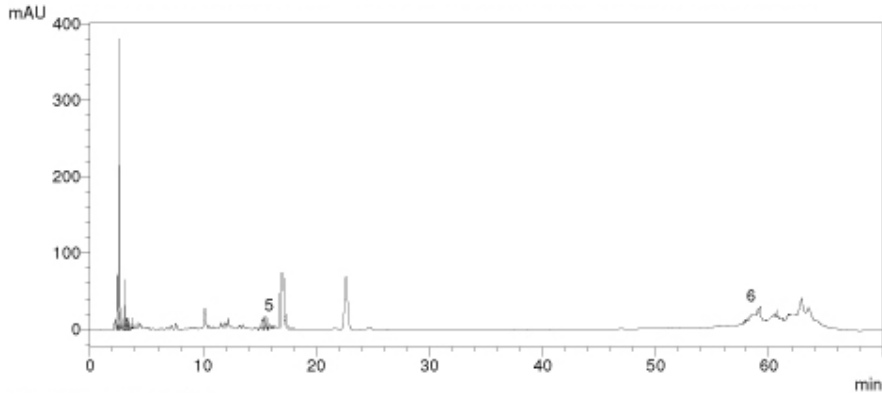
Şekil 46. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



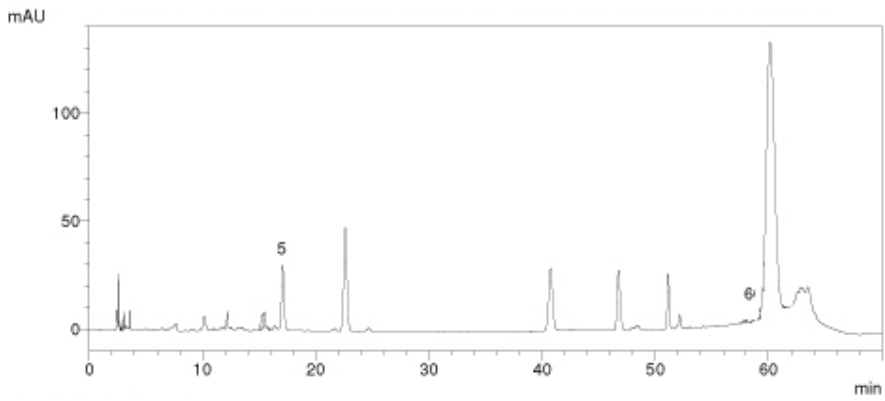
Şekil 47. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



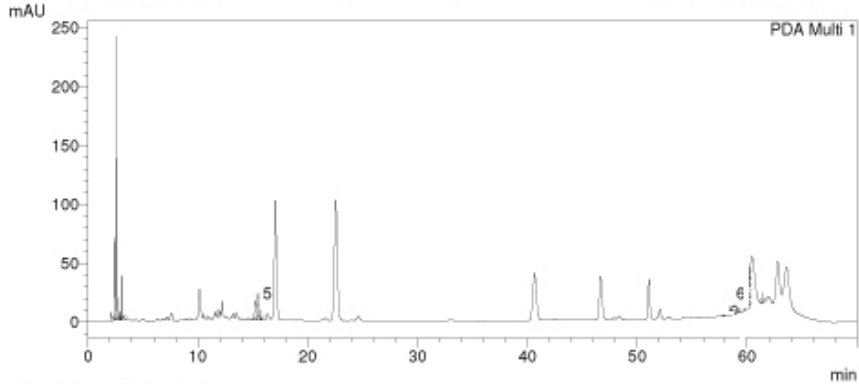
Şekil 48. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



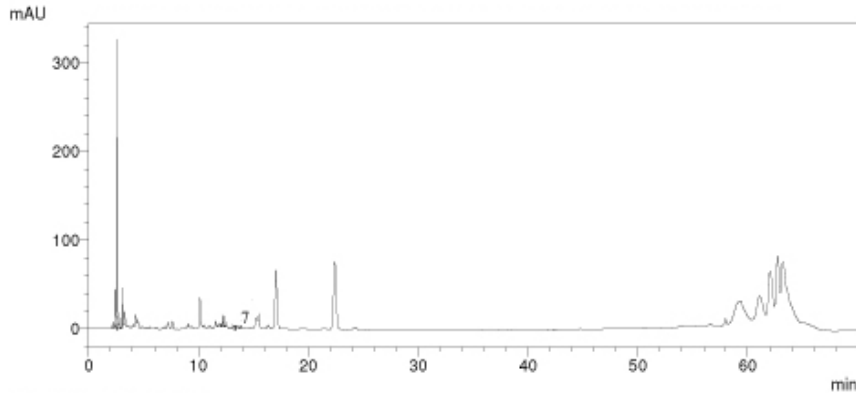
Şekil 49. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



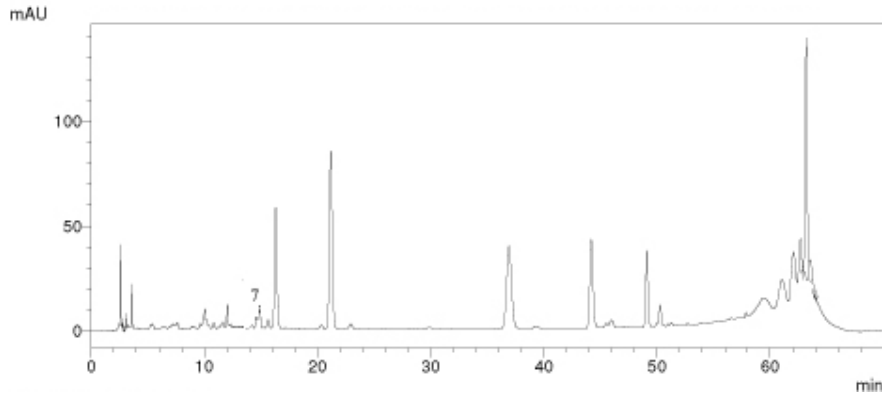
Şekil 50. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



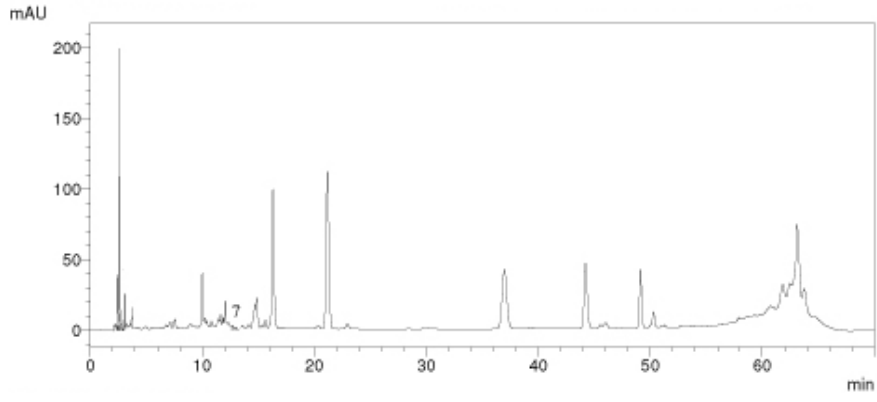
Şekil 51. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 275 nm'deki kromatogramı



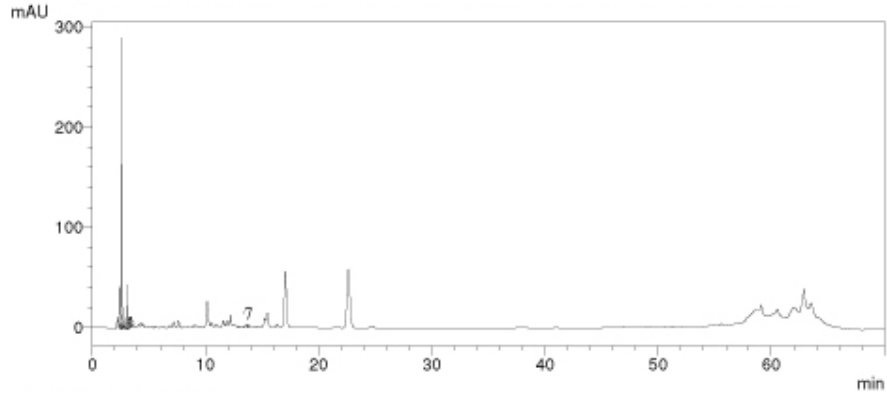
Şekil 52. Konvansiyonel yöntemle su kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı



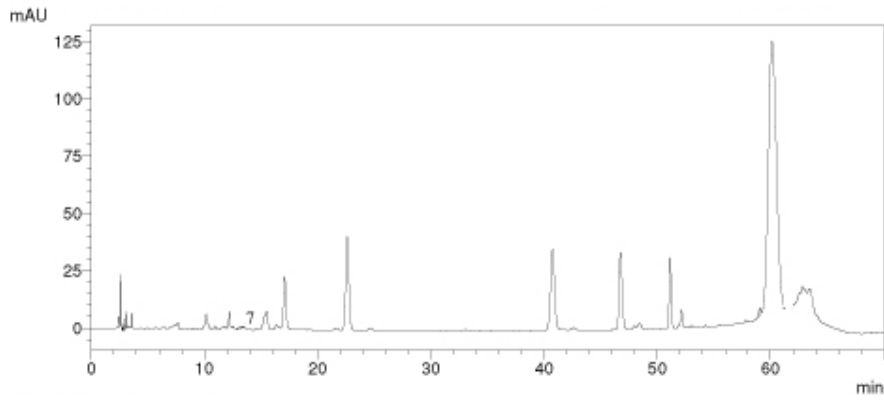
Şekil 53. Konvansiyonel yöntemle etanol kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı



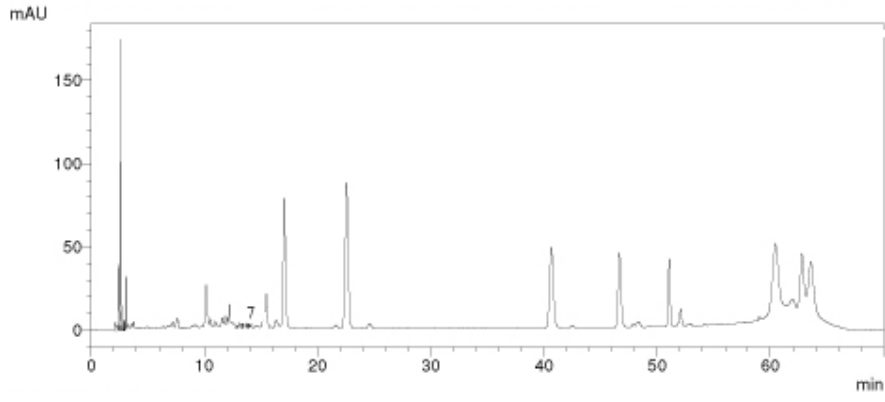
Şekil 54. Konvansiyonel yöntemle su ve etanol karışımı kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı



Şekil 55. Mikrodalgayla su kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı



Şekil 56. Mikrodalgayla etanol kullanılan özütlerin 281 nm'deki kromatogramı



Şekil 57. Mikrodalgayla su ve etanol karışımı kullanılan özütlelerin 281 nm'deki kromatogramı

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 110O008
Proje Başlığı: KAPARİDEKİ FENOLİK BİLEŞENLERİN ÖZÜTLENMESİNDE YENİ BİR YÖNTEM: MİKRODALGA İLE ÖZÜTLEME
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Servet Gülüm ŞÜMNÜ, Prof. Dr. Serpil ŞAHİN, Ezgi DURMAZ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: O.D.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Müh. Böl. 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.04.2010-1.04.2011
Öz (en çok 70 kelime) <p>Bu çalışmanın amacı, kaparideki fenolik maddelerin mikrodalga ile özütlenmesi ve konvansiyonel yöntemle karşılaştırılmasıdır. Özütlerde, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi ve fenolik konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi çözgen olarak etanol-su karışımı kullanıldığında ve özütleme 5 dakika boyunca 400 W mikrodalga gücünde ve 1:30 katı madde-çözgen oranı kullanılarak elde edilmiştir. Mikrodalga özütleme süresini önemli ölçüde azaltmış ve konvansiyonel yöntemdekine benzer kalitede özüt elde edilmesini sağlamıştır.</p>
Anahtar Kelimeler: Mikrodalga, kapari, özütleme, fenolik, antioksidan aktivitesi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Makale yazım aşamasındadır.