



ZEYTİN KARASUYU FENOLİK BİRLEŞİKLERİNİN OHMİK, MİKRODALGA VE ULTRASON DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU ve KİNETİK MODELLEMESİ

Yaşar Özlem ALİFAKİ¹, Merve Sılanur YILMAZ², Özge ŞAKIYAN^{3*}, Aslı İŞÇİ³

¹Tarım ve Orman Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

²Bitlis Eren Üniversitesi, Kanık Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Bitlis, Türkiye

³Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Geliş/Received: 27.07.2024; Kabul /Accepted: 04.10.2024; Online baskı /Published online: 12.10.2024

Alifaki, Y. Ö., Yılmaz, M. S., Şakıyan, Ö., İşçi, A. (2024). Zeytin karasuyu fenolik birleşiklerinin ohmik, mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyonu ve kinetik modellemesi. GIDA (2024) 49 (6) 1010-1027 doi: 10.15237/ gida.GD24075

Alifaki, Y. Ö., Yılmaz, M. S., Şakıyan, Ö., İşçi, A. (2024). Kinetic modelling of ohmic, microwave and ultrasound assisted extractions of phenolic compounds from olive mill waste water. GIDA (2024) 49 (6) 1010-1027 doi: 10.15237/ gida.GD24075

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, zeytinyağı proses atığı olan karasuyundaki fenolik maddelerin bertaraf edilmesi için ekstraksiyon sistemlerinin kıyaslanmasıdır. Ayrıca çalışmanın bir diğer amacı derin ötektik çözgen (DÖÇ: kolin klorür:formik asit (1:2, n:n)) kullanılarak ohmik, mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon sistemi ile fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu ve kinetik modellenmesidir. Çalışmada, dört farklı ekstraksiyon tekniği (ohmik, mikrodalga, ultrason ve maserasyon) ve ekstraksiyon çeşidine göre değişen farklı işlem süreleri kullanılarak kolin klorür:formik asit (1:2, n:n) ve su karışımı (1:1, v:v) ile 1:5 (m:v) karasu:solvent oranında ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bağımlı değişken olarak toplam fenolik madde miktarı belirlenmiştir. En yüksek toplam fenolik madde miktarına (24.25±1.19 mg GAE/g karasu) mikrodalga (270 W güçte) destekli ekstraksiyon işleminde ve 80 dakikada ulaşılmıştır. Ek olarak modelleme sonucunda fenolik madde değişiminin Peleg modeline uyum gösterdiği görülmüştür. En yüksek B₀ ve C_{max} değerleri sırasıyla ohmik destekli ekstraksiyon işlemi ve mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ohmik, mikrodalga, ultrason, DÖÇ, karasu, fenolik bileşik, kinetik modelleme

KINETIC MODELLING OF OHMIC, MICROWAVE AND ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTIONS OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM OLIVE MILL WASTE WATER

ABSTRACT

The aim of the study is to compare different extraction systems for the removal of phenolic compounds from olivemill wastewater. Besides, the another aim of the study is kinetic modelling and extraction of phenolics using DES (DES: choline chloride:formic acid (1:2, n:n). In the study, different extraction methods (ohmic, microwave, ultrasound and maceration) and extraction times were used.

* Sorumlu yazar/ Corresponding author

✉: osakiyan@ankara.edu.tr

☎: (+90) 233 3300/3618

☎: (+90) 312 317 8711

Yaşar Özlem Alifaki; ORCID no: 0000-0002-8098-5617

Merve Sılanur Yılmaz; ORCID no: 0000-0002-3184-1780

Özge Şakıyan; ORCID no: 0000-0002-0778-8211

Aslı İşçi; ORCID no: 0000-0002-8319-0414

Moreover, choline chloride:formic acid (1:2, n:n) and water mixture (1:1, v:v) was used as the solvent and the solute to solvent ratio was adjusted to 1:5 (m:v) wastewater: solvent ratio. Total phenolic content was selected as dependent variable. Maximum total phenolic content (24.25 ± 1.19 mg GAE/g OMW) was reached at microwave (270 W power) and 80 minutes process time. In addition, it was found that the variation of TPC with respect to time fit Peleg model. The highest B_0 and C_{max} values were detected at ohmic and microwave, assisted extraction respectively.

Key words: Ohmic, microwave, ultrasound, DES, olive mill wastewater, phenolic compounds, modelling

GİRİŞ

En eski gıdalardan biri olan zeytinyağı özellikle Akdeniz Bölgesi'nde yer alan ülkelerin ekonomisinde önemli bir rol almaktadır (Foti vd., 2021; Shabir vd., 2023). Tüketicilerin besin değeri yüksek ve doğal olan ürünlere ilgisinin artması, zeytinyağı üretiminin de artmasına neden olmuştur (Zahi vd., 2022). Zeytinlerin antioksidan kapasitesinin yüksek olmasına karşın, zeytinyağı üretimi sırasında yapılan ekstraksiyon ile fenolik maddelerin sadece %2 kadarı zeytinyağına geçmektedir ve kalan kısmı ise atık olarak kalmaktadır (Solomakou ve Goula, 2021). Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan yan ürünlerden bir tanesi zeytin karasuyu olarak bilinmektedir (Khadir vd., 2019). Zeytin karasuyu içerdiği ağır metaller, asitliğinin yüksek olması ve içerdiği fenolik maddelerin çevrede toksisiteye neden olmasından dolayı çevre kirliliği kaynağı olarak kabul edilmektedir (Zahi vd., 2022). Bu sebeple zeytin karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerin bertarafı araştırmacıların ilgisini çeken bir konudur.

Bitkilerin ikincil metabolizma ürünü olan fenolik bileşikler, düşük molekül ağırlıklı fenolik asitlerden yüksek polimerize bileşiklere kadar birçok farklı yapı içermektedir (Guebougji vd., 2023). Fenolik asitlerin antioksidan, antimikrobiyel, anti-kanser aktivite gibi özelliklere sahip olması nedeniyle sağlık üzerine yararları dikkat çekmektedir (Rashmi ve Negi, 2020). Bunun yanı sıra değişik biyolojik özelliklere sahip olan fenolik asitler, kozmetik ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Kumar ve Goal, 2019).

Ekstraksiyon işlemi, istenilen bileşiklerin numuneden ekstrakta geçmesi için yapılan bir ayırma işlemi olarak tanımlanabilir (Gil-Martín vd., 2022). Ekstraktların fenolik bileşik içeriği,

ekstraksiyon işleminde kullanılan metoda bağlı olarak değişmektedir (Bondam vd., 2022). Ekstraksiyon işlemi geleneksel veya geleneksel olmayan yöntemlerle yapılmaktadır. Soksalet ya da maserasyon gibi geleneksel yöntemler, çok fazla solvent kullanımına, uzun işlem sürelerine ve olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, basınçlı sıvı ekstraksiyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrason destekli ekstraksiyon gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir (Alara vd., 2021). Bunlara ek olarak ohmik ısıtma da ekstraksiyon işleminde kullanılmaktadır (Çilingir vd., 2021).

Mikrodalgalar, 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığında bulunan ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak sınıflandırılmaktadır (Alvi vd., 2022). Mikrodalga enerjisi, iyonik iletim ya da dipol rotasyon ile moleküllerin hareketini sağlamaktadır. Bu iki mekanizma bitki hücrelerindeki sıcaklığın hızlı bir şekilde artmasına yol açarak, hücre duvarlarının parçalanmasına neden olabilmektedir. Bu da mikrodalga destekli ekstraksiyon sırasında hedef bileşiklerin ekstrakta geçmesini sağlamaktadır. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre daha kısa sürede ekstraksiyon işleminin gerçekleşmesini sağlamakla birlikte solvent maliyetini de azaltmaktadır (Bagade ve Patil, 2019; Lin vd., 2020; López-Salazar vd., 2023). Ultrason destekli ekstraksiyon ise çeşitli bitkilerden hedef bileşenlerin elde edilmesi için ultrases enerjisi ile birlikte solventlerin kullanıldığı bir ekstraksiyon işlemidir. Ultrases enerjisinin bitki hücreleri üzerine mekanik ve termal etkileri sonucu kavitasyon kabarcıkları oluşmaktadır. Bu kabarcıklar bir araya gelerek büyürler ve daha sonra çökerek yerel sıcak noktalar oluştururlar. Bunun sonucunda, hücre duvarında parçalanmalar meydana gelmekte ve biyoaktif bileşikler çözücü ortama geçmektedir. Bu işlemde

kullanılan ultrasonik dalgaların frekansları 20 Hz ile 20 kHz arasında değişmektedir. Termal olmayan bir ekstraksiyon tekniği olarak kullanılan ultrason destekli ekstraksiyon, biyoaktif bileşenleri hem daha kısa sürede hem de düşük sıcaklıkta ekstrakte edebilmesinin yanında işlemin enerji ve solvent gereksinimini de azaltmaktadır (Kumar vd., 2021; Yusoff vd., 2022). Çalışmada kullanılan bir diğer uygulama olan ohmik ısıtma, gıda endüstrisinde alternatif ısıtma tekniklerinden biri olarak kullanılmaktadır. Ohmik ısıtma en temel anlamıyla elektrik enerjisinin, ısı enerjisine dönüştürülme işlemi olarak ifade edilmektedir. Yöntem, katı ya da sıvı gıdanın iki elektrot arasına yerleştirilerek, alternatif akımın geçirilmesine dayanmaktadır. Elektrik akımı, gıda içerisinden geçerken gıdanın elektrik direncine bağlı olarak ürün içinde sıcaklık artışına neden olmaktadır. Ohmik ısıtma, homojen ve hızlı bir ısıtma sağlamakta aynı zamanda yüksek verimle gerçekleşmektedir. Ohmik ısıtmanın etkinliğini işlenen ürünün boyutları, elektrik alan kuvveti, sistem tasarımı gibi faktörler etkilemektedir (Çilingir vd., 2021; Cabas ve İçier, 2021; Safarzadeh Markhali vd., 2022; Kaur vd., 2024).

Geleneksel metotlarda yüksek miktarda harcanan ve çevre kirliliğine neden olan solventler yerine günümüzde derin ötektik çözücüler kullanılmaya başlanmıştır. Derin ötektik çözücüler (DÖÇ), oda sıcaklığında katı halde bulunan, belirli molar oranlarında karıştırıldıklarında sıvı bir çözelti oluşturan, iki veya daha fazla bileşiğin karıştırılması sonucu oluşmaktadır (Lomba vd., 2021). Bir hidrojen bağ alıcısı (HBA) ve bir de hidrojen bağ vericisinin (HBD) kombinasyonu ile hazırlanmaktadır (Abbott vd., 2003). DÖÇ'lerin özellikleri, oda sıcaklığında uçuculuklarının ihmal edilebilmeleri, suyla karışabilmeleri ve yüksek viskoziteye sahip olmaları olarak sıralanabilir (García vd., 2016). Su ile karıştırılabilir özellikleri ekstraksiyon için uygun viskozite değerlerinin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Çevre dostu olan bu solventler organik solventlere alternatif olarak kullanılmaktadır (Suthar vd., 2023).

Matematiksel modelleme yöntemleri, prosesleri optimize etmek için yani enerji, süre ve solvent kullanımını azaltmak için kullanılmaktadır

(Milićević vd. 2021). Yani modelleme işlemi, sürecin daha basit bir şekilde ele alınmasını sağlayarak, büyük ölçekli ekstraksiyon koşulları için optimum koşulların elde edilmesine neden olmaktadır (Wang, 2023). Ekstraksiyon işleminde zamana bağlı olarak elde edilen toplam fenolik madde miktarının değişimi ve sorbsiyon grafikleri birbirine benzemektedir. Bu nedenle, kinetik modeller tanımlanırken benzer matematiksel ifadeler kullanılabilir (Milićević vd., 2021; Shewale vd, 2022). Ekstraksiyon kinetiğinin modellenmesi ise bitkilerden istenilen bileşiklerin maksimum şekilde elde edilmesi için gerekli olan optimum ekstraksiyon parametrelerinin tahmin edilmesini sağlamaktadır (Kumari vd., 2017). Ekstraksiyon kinetiğini tanımlamak için farklı kinetik modeller kullanılmaktadır, bunlardan en yaygın olan Peleg modeli de ekstraksiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılan yarı ampirik bir modeldir (Shewale vd., 2022).

Bu çalışmanın ana amacı, zeytinyağı proses atığı olan karasuyun içerisinde bulunan fenolik maddelerin bertaraf edilmesi için ekstraksiyon sistemlerinin kıyaslanmasıdır. Bu çalışmada hem yenilikçi ekstraksiyon tekniklerini hem de derin ötektik çözücülerini birlikte kullanarak zeytin karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için konvansiyonel metotlara alternatif bir metot geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ekstraksiyon işlemi için derin ötektik çözücüler ile farklı ekstraksiyon teknikleri kullanılarak en iyi koşulların belirlenmesi ve konvansiyonel metotla kıyaslanması amaçlanmıştır. Ayrıca ekstraksiyon işlemlerinin kinetik modellenmesi de gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda ohmik destekli ekstraksiyon işlemi karasu fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonunda ilk kez DÖÇ ile birlikte kullanılmıştır, ayrıca kullanılan yenilikçi teknolojilerin (mikrodalga, ultrason ve ohmik) karasu hammaddesinden DÖÇ ile fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda modellendiği bir çalışma da literatürde bulunmamaktadır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Denemelerde materyal olarak zeytinyağı proses atığı olan karasu Mersin-Türkiye'den temin edilmiştir (Karasu 2021 yılı hasadı zeytinlerin

işlenmesinden elde edilmiştir). Ekstraksiyon işlemi öncesi fabrikadan gelen karasular iyice karıştırılmış ve plastik şişelere doldurularak dondurulmuş şekilde analizlere kadar $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmıştır.

Ekstraksiyon analizleri için kolin klorür, formik asit, Folin-Ciocalteu reaktifi, Na_2CO_3 , galilik asit (Merck, Almanya) kimyasalları kullanılmıştır.

Yöntem

Çalışmada solvent olarak kolin klorür:formik asit (1:2 (n:n)) DES çözeltisi 1:1 (v:v) saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Karasu:solvent oranı 1:5 (m:v) olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Ohmik destekli ekstraksiyon (ODE)

Çalışmada ohmik ekstraksiyon için Kutlu vd. (2021) tarafından tasarlanan ohmik ısıtma sistemi (CLOH-1000, CLS, Türkiye) kullanılmıştır. Ohmik ısıtma sisteminin frekansı 50 Hz, ohmik ısıtma haznesinin çapı 5 cm ve iki elektrot arası mesafe ise 15 cm'dir. Ohmik ısıtma süresince sıcaklık kontrolü $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde bilgisayara bağlı bir sıcaklık kontrol sistemi ile sağlanmıştır. Ohmik ısıtma sırasında örneğin sıcaklığı iki adet termokapl ile ölçülmektedir. Termokaplar ohmik ısıtma hücresinin içerisine yerleştirilerek proses süresince kaydedilmektedir. Kayıtlardan ısıtmanın homojen olduğu tespit edilebilmektedir. Isıtma süresi yaklaşık olarak 1 dakika sürmektedir ve ekstraksiyon süresine dahil edilmemektedir. Ohmik ısıtma 20 V/cm elektrik alan şiddetinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma hücresinin sıcaklığı $45\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Ekstraksiyon süreleri 1-30 dakika arasındadır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstraktlar bir kaba filtre kâğıdı kullanılarak süzümüştür. Ekstraktlar analizlere kadar karanlıkta ve derin dondurucuda ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) saklanmıştır.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE)

Laboratuvar tipi mikrodalga fırına (General Electric, GMOM 25, Amerika), soksalet aparatı bağlanmış bir mikrodalga ekstraksiyon ünitesi kullanılmıştır. Örnekler derin ötektik çözümler ile (öncesinde 1:1 distile su ile seyreltilerek) 1:5 çözümler:çözümler oranında karıştırılarak 500 mL'lik balonlarda ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Güç ve süre mikrodalga fırın üzerindeki kontrol panelinden ayarlanmıştır. 180 W ve 270 W mikrodalga güçleri ve farklı ekstraksiyon süreleri kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstraktlar bir filtre kâğıdı kullanılarak süzümüştür. Ekstraktlar analizlere kadar karanlıkta ve derin dondurucuda ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) saklanmıştır.

Ultrason destekli ekstraksiyon (UDE)

Ultrason işlemi bir ultrason banyo (RK 100 H, Bandelin Sonorex, Almanya) ve bir ultrason prob (Sonoplus Ultrasonic Homogenizer, HD 2070, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Banyo 35 kHz frekans ve 320 W güçte çalışmaktadır. Sıcaklık $45\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Ultrason prob ise $25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de oda sıcaklığında 54 W güçlerde prob ucu ekstraksiyon haznesine 4 cm daldırılarak buz dolu bir hazne içerisinde gerçekleştirilmiştir. Örnekler derin ötektik çözümler ile (öncesinde 1:1 distile su ile seyreltilerek) 1:5 çözümler:çözümler oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstraktlar bir filtre kâğıdı kullanılarak süzümüştür. Ekstraktlar analizlere kadar karanlıkta ve derin dondurucuda ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) saklanmıştır.

Maserasyon ekstraksiyon (ME)

Kontrol olarak da kullanılan maserasyon işlemi su banyosu (Şimşek, SBD-313, Türkiye) kullanılarak $45\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Örnekler derin ötektik çözümler ile (öncesinde 1:1 distile su ile seyreltilerek) 1:5 çözümler:çözümler oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstraktlar bir filtre kâğıdı kullanılarak süzümüştür. Ekstraktlar analizlere kadar karanlıkta ve derin dondurucuda ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) saklanmıştır.

Analizler

Toplam fenolik madde (TFM) miktarı

Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi için Folin-Ciocalteu metodu kullanılmıştır (Singleton ve Rossi, 1965). 100 μL ekstrakt üzerine 900 μL saf su ilave edildikten sonra 5 mL

Folin çözeltisi (0.2 N) ve 4 mL Na₂CO₃ (%7.5 (w/v)) çözeltisi ilave edilerek vorteks ile karıştırılmıştır. 2 saat karanlıkta bekletilen örneklerin UV-VIS spektrofotometrede (Lambda35, Perkin Elmer, ABD) 765 nm dalga boyunda absorpsiyon değerleri ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi için farklı gallik asit konsantrasyonlarından (0, 50, 100, 150, 200, 250 ve 500 mg/L) yararlanılmıştır (R²=0.9961). Sonuçlar mg GAE/g karasu olarak verilmiştir.

Ohmik destekli ekstraksiyonda elektriksel iletkenliğin hesaplanması

Örneklerin elektriksel konduktivite değerleri voltaj ve akım verileri kullanılarak eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır (Cabas ve İçier, 2021). Sıcaklık ve elektriksel konduktivitenin değişimi grafik haline getirilmiştir

$$\Sigma = \frac{IL}{AV} \quad (1)$$

Eşitlikte σ elektriksel konduktivite (s/ m), A elektrotlar arası haznenin kesit alanı (m²), I akım (A), L elektrotlar arası mesafe (m) ve V voltaj (V)'dir.

Modelleme

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyon kinetiğini hesaplamak için Peleg kinetik modelinden yararlanılmıştır (Peleg, 1988). Doğrusal olmayan regresyon SigmaPlot 12.0 (Systat Software Inc., ABD) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (2)$$

C_t , t anındaki fenolik bileşik konsantrasyonunu (mg GAE/g karasu), t ekstraksiyon süresini (dak.), C_0 başlangıçtaki fenolik bileşik konsantrasyonunu t=0 (mg GAE/g karasu), K_1 Peleg hız sabitini (dak. g karasu /mg GAE) ve K_2 Peleg kapasite sabitini (g karasu/mg GAE) ifade etmektedir (Kumari vd., 2022; Xu vd., 2022). Peleg hız sabiti K_1 , ekstraksiyon hızını (B_0 , mg GAE/g karasu dak.) hesaplamak için kullanılmaktadır, t=0,

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (3)$$

Peleg kapasite sabiti de maksimum ekstraksiyon verimini (C_{max} , mg GAE/g karasu) hesaplamak için kullanılmaktadır.

$$C_{max} = \frac{1}{K_2} \quad (4)$$

İstatistik Analiz

İstatistik analizler için Minitab 16.0 paket programı kullanılmıştır (Minitab, State College, PA, ABD). Bağımsız değişkenlerin etkilerinin incelenmesi için varyans analizi yapılmış ve değişken ortalamaları Tukey çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler her koşul için 2 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bulgular

Çalışmamızda toplam fenolik madde miktarına ilişkin bulunan sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Çizelge 1'e baktığımızda toplam fenolik madde miktarlarının ekstraksiyon çeşidine göre değiştiği görülmektedir. Toplam fenolik madde miktarları maserasyon ekstraksiyon işleminde 11.94±0.37-15.04±0.32 mg GAE/g karasu (Çizelge 1a), ohmik destekli ekstraksiyon işleminde 11.94±0.37-15.19±0.35 mg GAE/g karasu (Çizelge 1b), ultrason destekli ekstraksiyon işleminde 9.83±0.05-16.78±0.39 mg GAE/g karasu (Çizelge 1c), ve mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde 13.66±1.32-24.25±1.19 mg GAE/g karasu (Çizelge 1d) değerleri arasında değişmektedir. Buna göre en yüksek toplam fenolik madde miktarı değerlerine mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde ulaşılmıştır. Literatüre baktığımızda organik çözücüler kullanılarak geleneksel olarak elde edilen zeytin değirmeni atık suyu ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı değerleri 19.58 GAE/L olarak rapor edilmiştir (Romeo vd., 2019). Başka çalışmalara baktığımızda ise toplam fenolik madde miktarını De Marco (2007) 3481 mg/ L ekstrakt olarak bildirirken, diğer yazarlar yarı modern ve modern üç fazlı proseslerden toplanan zeytin değirmeni atık suyu için 6110 ile 9820 mg/L arasında bir değer aralığı tespit etmiştir (El-Abbassi vd., 2011).

Ohmik Destekli Ekstraksiyonda Toplam Fenolik Madde Miktarı

Ohmik ısıtma işlemi iki elektrot arasında direkt olarak çözücü ve çözgen içerisinden elektrik akımının geçmesi ve oluşan dirence bağlı olarak ısıtmanın sağlanması olarak açıklanmaktadır.

Zeytin karasuyu fenolik birleşiklerinin ekstraksiyonu ve modellenmesi

Çalışmamızda düşük sıcaklık (45 °C) ve düşük elektriksel alan şiddeti (20 V/cm) uygulanarak ılımlı bir elektriksel ısıtma uygulanması tercih edilmiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda fenolik bileşiklerin degradasyonlarının artmasıdır. Literatürde de benzer ılımlı koşullarda yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşılmıştır. Örneğin Pereira vd. (2020) üzüm kabuklarında başlangıç termal ekstraksiyon koşullarını 20 dakikalık bir işlem süresi için 35–40 °C arasındaki sıcaklık ve

düşük yoğunluklu (<100 V/cm) bir işlem uygulaması olarak belirlemiştir. Bu şekilde seçim yapılmasının sebebi termal geçirgenliği azaltmak ve elektriksel etkilerin oluşumunu değerlendirmek olarak açıklanmıştır, aksi takdirde yüksek ekstraksiyon sıcaklıkları (termal geçirgenleştirme) ve fenolik bileşiklere zarar verme gibi sonuçlara neden olabileceği değerlendirilmiştir.

Çizelge 1. Toplam fenolik madde miktarı sonuçları

Table 1. Total phenolic content results

1.a Maserasyon ekstraksiyon

1.a Maceration extraction

Ekstraksiyon süresi dakika	Maserasyon	RSD %
60	11.94±0.37	3.01
120	13.44±0.17	1.29
180	14.14±0.12	0.88
240	14.34±0.25	1.72
420	14.54±0.15	1.06
540	14.74±0.25	1.68
600	15.04±0.32	2.26

1.b Ohmik destekli ekstraksiyon

1.b Ohmic assisted extraction

Ekstraksiyon süresi dakika	Ohmik ODE	RSD %
1	13.59±0.25	1.84
7	14.54±0.55	3.64
15	14.74±0.40	2.71
20	14.84±0.35	2.41
30	15.19±0.35	2.30

1.c Ultrason destekli ekstraksiyon

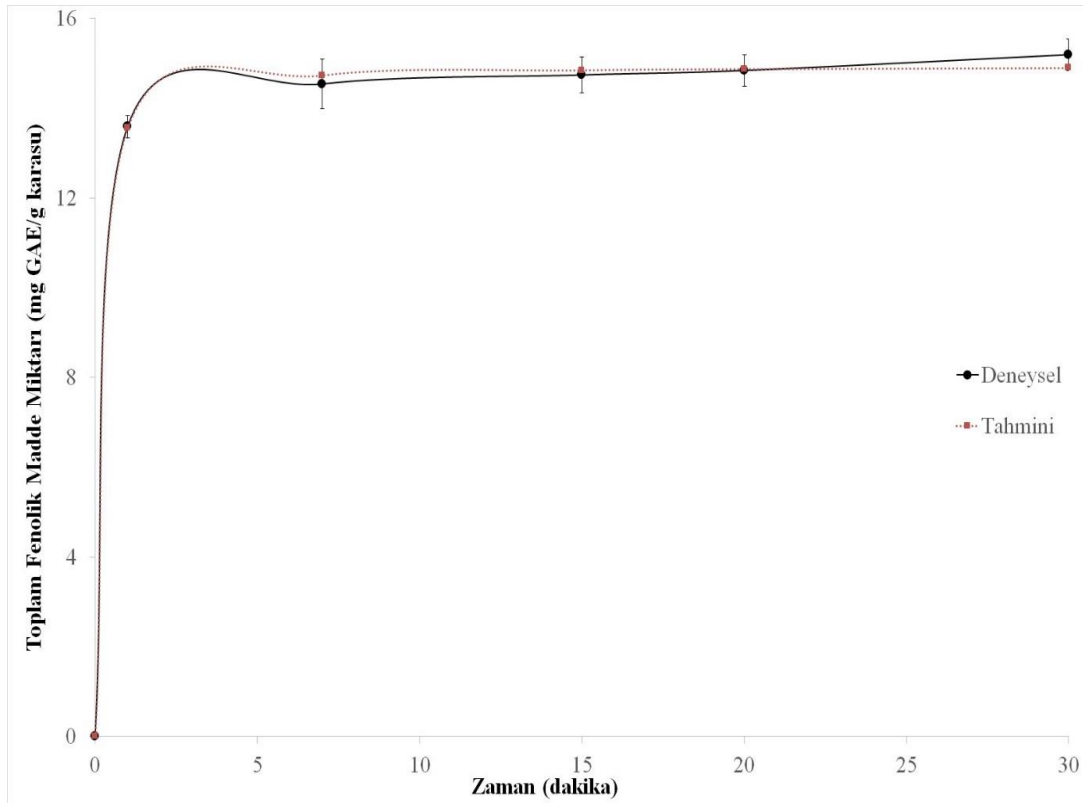
1.c Ultrasound assisted extraction

Ekstraksiyon süresi dakika	UDE Banyo 45 °C	RSD %	UDE prob 54 W	RSD %
10	15.52±1.16	6.96	9.83±0.05	0.50
30	16.13±0.38	2.42	11.05±0.39	3.56
60	16.78±0.39	2.25	14.26±2.27	18.96

1.d Mikrodalga destekli ekstraksiyon

1.d Microwave assisted extraction

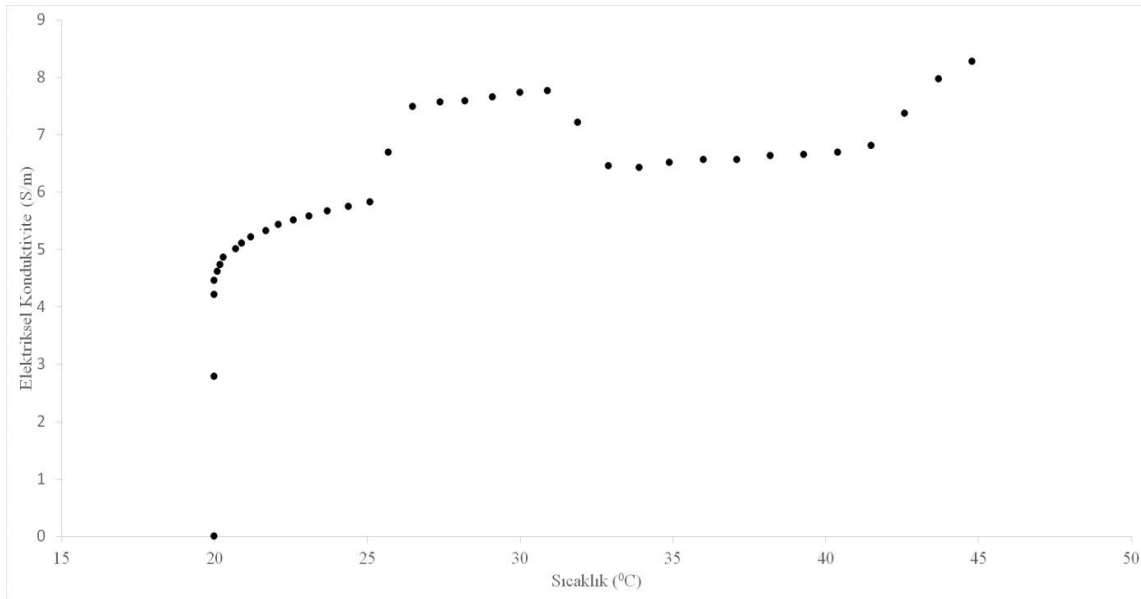
Ekstraksiyon süresi dakika	MDE 180 W	RSD %	MDE 270 W	RSD %
3	13.66±1.32	8.82	15.18±0.54	3.44
5	13.48±0.26	1.95	14.49±0.25	1.73
20	13.54±0.56	3.67	15.54±0.25	1.63
40	14.48±0.40	2.77	19.39±1.14	5.54
50	15.40±0.46	3.06	20.01±0.84	4.36
60	17.74±0.66	4.48	21.84±0.45	2.10
70	18.14±0.35	1.93	22.24±1.30	5.52
80	19.97±0.15	0.85	24.25±1.19	4.68



Şekil 1. Ohmik ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi
 Figure 1. Variation of total phenolic content of ohmic extraction samples with time

Ohmik destekli ekstraksiyon işleminin toplam fenolik madde miktarına etkisini zamana göre incelediğimizde 15. dakikaya kadar toplam fenolik madde miktarında doğrusal bir artış ve daha sonra 30. dakikaya kadar sistemde dengeye ulaşma görülebilmektedir (Şekil 1). Bu durum solventin önce bitkisel dokuya nüfuz etmesi ve daha sonra dokudaki bileşenlerin çözünmesi ve solventin içine geçen bileşenlerin dengeye gelmesi ile ekstraksiyon işleminin tamamlanması şeklinde ifade edilebilmektedir. Ohmik ısıtma işlemi ile 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde 15.19 mg gallik asit/g karasu değerine ulaşılmıştır ve maserasyon işlemine kıyasla ekstraksiyon işlemi %95 daha hızlı tamamlanmıştır (Şekil 1 ve 8). ODE ile daha kısa sürede daha yüksek TFM miktarına ulaşılmıştır ve bu durumun nedeni literatürde, ohmik işlem sonucunda bitki dokusunun yumuşaması ve fenolik bileşikler arasındaki etkileşimlerin bozulmasının polifenol salınımını artırabileceği şeklinde açıklanmıştır (Shi vd. 2003). Benzer şekilde Pereira vd. (2016) ODE

işleminin renkli patatesten gıdada kullanılabilen fitokimyasalların ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Bu çalışmada ohmik ısıtmanın diğer ekstraksiyon tekniklerine kıyasla daha hızlı ve homojen ısıtma sağladığı bildirilmiştir. Bu nedenle, ohmik ısıtmada sıcaklık işlem koşullarının uygun şekilde kontrol edilmesi durumunda, bitki dokusundan istenilen bileşenin ekstraksiyonunda hedeflenen bileşene özgü seçici bir işlem tasarlanabileceği rapor edilmiştir. Ohmik ısıtmanın bitki ve tarımsal atıklardan yüksek değerlerde bileşenler kazanılması için kullanımına ilişkin çalışmalar literatürde mevcuttur (Hashemi Gahruie vd., 2020; Jesus vd., 2020; Ferreira-Santos vd., 2024). Bütün çalışmalar fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimlerini ohmik destekli işlemin arttırdığını rapor etmişlerdir.

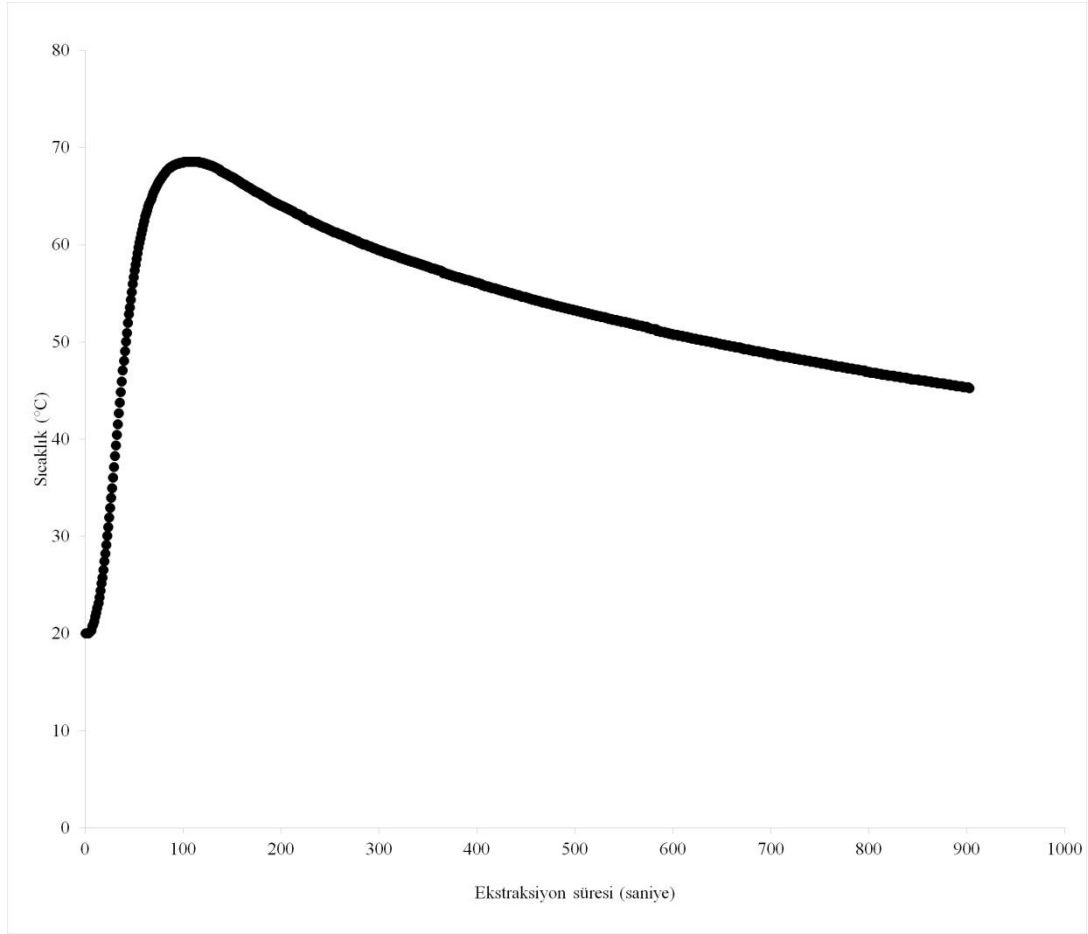


Şekil 2. Ohmik ekstraksiyonda elektriksel iletkenlik değerinin sıcaklık ile değişimi
 Figure 2. Variation of electrical conductivity of ohmic extraction samples with temperature

Çalışmamızda ohmik ısıtmanın bir göstergesi olan elektriksel kondüktivite değerlerinin kolin klorür:formik asit (1:2, n:n) solventinde sıcaklıkla değişimi incelenmiştir (Şekil 2). Ekstraksiyon işlemi sırasında sıcaklık arttığında kondüktivite değeri de belirgin şekilde artmıştır. Elektriksel iletkenlik değerlerinde sıcaklıkla birlikte artış, iyonların hareketi için sürtünmenin azalmasıyla açıklanmaktadır (Icier ve Ilıcalı, 2004). Benzer şekilde Al-Hilphy vd. (2015) buğday kepeğinden fenolik ekstraksiyonu yaptıkları ohmik destekli ekstraksiyon çalışmasında elektriksel kondüktivitenin önemli şekilde ($P < 0.05$) ekstraksiyon süresi ile artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. 14 V/cm elektriksel alan şiddeti uygulandığında ekstraksiyon zamanı 2, 10, 20 dakika olduğunda elektriksel kondüktivite değerleri sırasıyla 1.03, 2.27, 3.92 S/m olacak şekilde yükselmiştir. Bu durum sıcaklık artışının ve buğday kepeğinin içinden geçen akımın zamanla artması ile açıklanmıştır. Çalışmamızda elektriksel kondüktivite değerleri zamanla artmaktadır (Şekil 2). Sıcaklığın zamanla değişimi de Şekil 3'te gösterilmiştir. Sıcaklık önce 70 °C'ye kadar hızlıca artmış ve sonrasında sistemin elektrik akımının durdurulmasıyla sıcaklık zamanla 45 °C'de dengelenmiştir. Bu durum sebebiyle elektriksel kondüktivite değerinde de bir dalgalanma, ani bir

yükselme ve düşme görülmektedir. Kolin klorür temelli derin ötektik çözücülerin kondüktivite değerlerinin solvente su katılmasıyla değiştirildiği çalışmalara da literatürde rastlanmıştır (Shaukat ve Buchner, 2011; Grishina ve Kudryakova, 2017; Popovic vd., 2022). Su eklenmemiş kolin klorür ile yapılan solvent sistemlerinin viskozitesi genellikle yüksek bulunmuştur, ancak sisteme su eklenmesi viskoziteyi düşürmekte ve ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. Bu nedenle ohmik ısıtma hızlı gerçekleşmiştir.

DÖÇ'ün özellikleri (örneğin, polarite, fizikokimyasal etkileşimler, çözünürlük, viskozite) fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu faktörler arasında viskozite çok önemli bir faktördür. Yüksek viskozite, çözücünün hedef bileşiklerle sınırlı teması nedeniyle biyomoleküllerin ekstraksiyonunu engeller. DÖÇ, genellikle yüksek bir viskozite (>100 cP) gösterir, ancak kolin klorür:formik asitin (1:2) molar oran viskozitesi literatürde 50 cP olarak genel DES çözeltilerine göre (500 cp) düşük raporlanmıştır (Kehili vd., 2022).



Şekil 3. Ohmik ekstraksiyonda sıcaklık değerinin zamanla değişimi
Figure 3. Variation of temperature of ohmic extraction samples with time

Mikrodalga Destekli Ekstraksiyonda Toplam Fenolik Madde Miktarı

Mikrodalga destekli ekstraksiyon işlemi 180 W ve 270 W güç değerlerinde gerçekleştirilmiştir. 360 W ve 450 W güç değerleri ön denemelerde çalışılmış ancak ekstraksiyon balonunda kaynama ve taşmalar gözlemlendiği için bu güç değerlerinde çalışmaya devam edilememiştir.

DÖÇ'ler farklı hidrojen bağı alıcıları ve vericileri kullanılarak sentezlenebilir. Bu çalışmada kolin klorür hidrojen bağı alıcısı olarak, bir karboksilik asit olan formik asit de hidrojen bağı vericisi olarak seçilmiştir. Çözücülerin dielektrik özellikleri de ekstraksiyon verimi üzerinde hayati bir rol oynayabilir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonlarda rol oynayan en önemli parametre dielektrik sabitidir. Dielektrik sabiti (ϵ'),

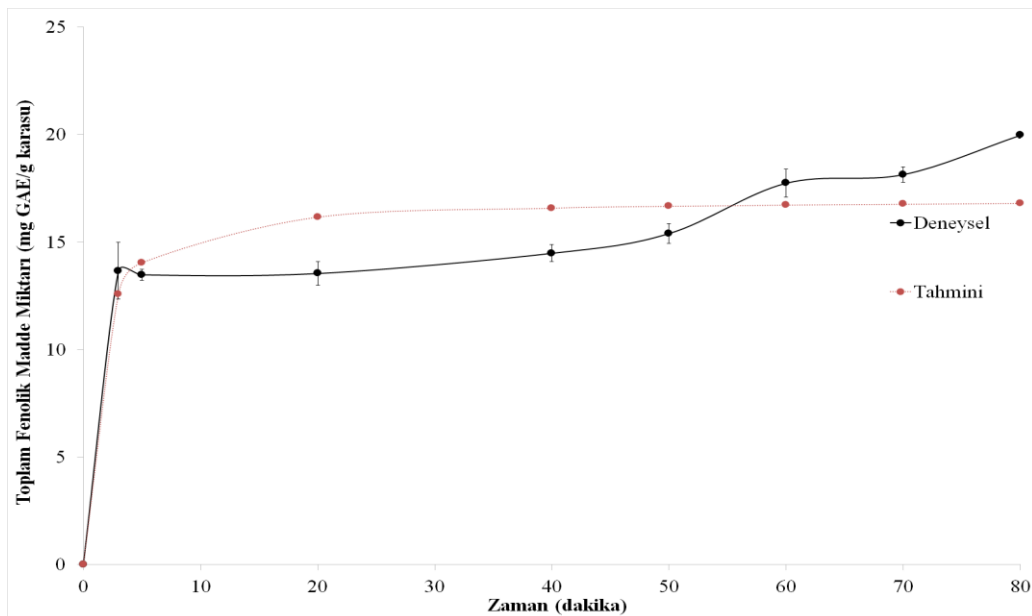
bir maddenin elektrik enerjisini absorbe etme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve dolayısıyla malzemelerin göreceli bir ölçüsüdür. Mikrodalgaların daha iyi nüfuz edebilmesi için solventin dipol polarizasyonun gerektirdiğinden, solventin daha verimli ısınması için daha yüksek dielektrik sabiti değerleri istenir (Kehili vd., 2022). Muley vd. (2019) yaptıkları çalışmada farklı DÖÇ'lerin dielektrik özelliklerini ölçmüş (kolin klorür:formik asit, kolin klorür:oksalik asit, kolin klorür:laktik asit) ve kolin klorür:formik asidin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörünün 2450 MHz'de diğer DÖÇ'lerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğunu rapor etmiştir. Bu nedenle çalışmamızda mikrodalga destekli ekstraksiyon uygulanacağı için kolin klorür:formik asit çalışılması kararlaştırılmıştır.

Mikrodalga ısıtma mekanizma için, bir dipol, bir elektrik alanına maruz kaldığında, kendisini karşılık gelen alan polaritesiyle hizalamaya çalışacaktır. Uygulanan alan hızla değiştiğinde, dipolar moleküller yeni yöne (ayrıca hızla) yeniden hizalanmaya çalışır ve belirli frekanslarda, dipol dönmeye başlar. Bu hizalama çabasında, moleküller birbirleriyle sürtünmeye ve ardından ısınmaya neden olarak hızlanır. İyonik iletkenlikte, yüklü iyonlar aynı uygulanan elektrik alanının etkisi altında çözelti içinde salınır. Elektrik alanı yönü değiştikçe, iyonlar yavaşlar ve yön değiştirir. Bu süreçte, bu hareket çarpışmalara neden olur ve bu da kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesiyle sonuçlanır. Bu nedenle solvent polaritesi arttıkça dielektrik sabiti artacak ve mikrodalga ısıtma da hızlanacaktır. Buna bağlı olarak fenolik bileşikler daha iyi çözünecek ve ekstraksiyon işlemi de daha hızlı olacaktır (Muley ve Boldor, 2013).

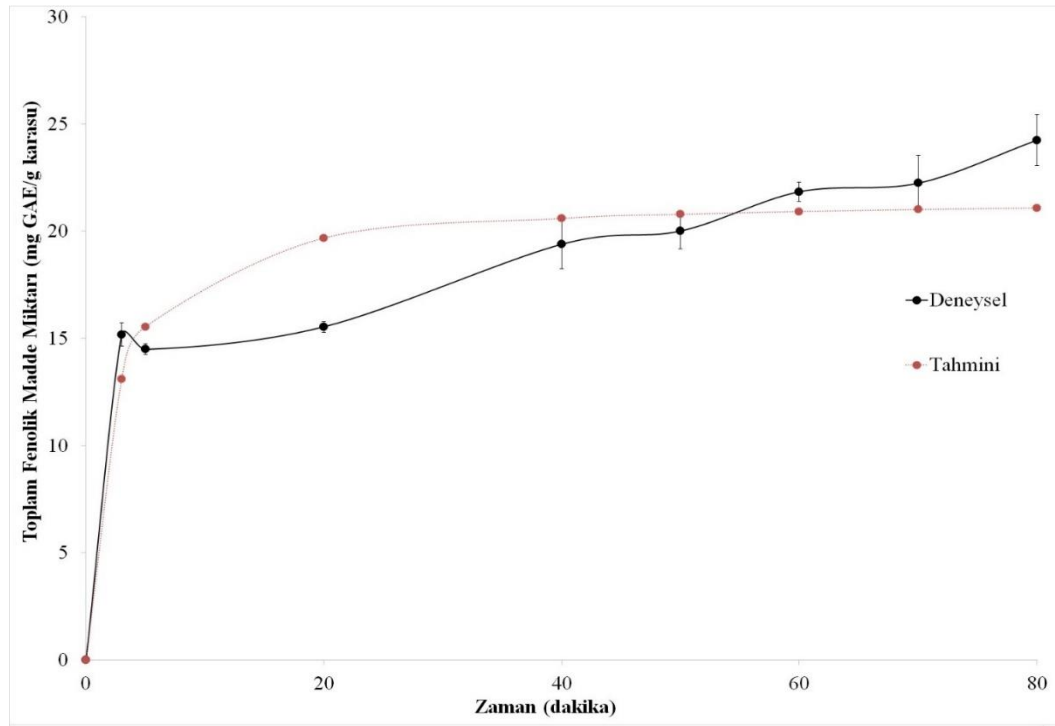
Sıcaklık, dielektrik solventlerde ısıya dönüştürülen enerji miktarını kontrol eden mikrodalga gücüyle ilişkili bir faktördür. Genellikle, daha yüksek sıcaklık ekstraksiyonu artırır ve reaksiyon süresini azaltır, ancak sıcaklık doğru şekilde seçilmezse fenolik bileşiklerde bozulmaya da yol açabilir ve böylece ekstraksiyon verimini engelleyebilir yapılan çalışmalarda daha yüksek sıcaklığın,

mikrodalga destekli ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarları üzerinde önemli ölçüde olumlu bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır, bu da bu fenolik bileşiklerin daha yüksek sıcaklık koşulları altında nispeten kararlı olduğunu göstermektedir (Lovrić vd., 2017). Mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde sıcaklık 180 W ve 270 W güçlerde 1, 30, 60 ve 90. dakikalarda ölçülmüş ve sırasıyla 70.2-170.8 ve 89.3-176.8 °C arasında bulunmuştur.

Mikrodalga gücünün toplam fenolik madde miktarı üzerine pozitif etkili olduğu bulunmuştur (Şekil 4, 5). Bu durumun nedeni mikrodalga radyasyonunun hacimsel bir ısınmaya neden olması, bitki matriksindeki hücre duvarlarının hasar görmesine neden olması ve hedef komponentin çözünme süresini kısaltmasıdır (Chemat ve Cravotto, 2012; Chanioti ve Tzia, 2018). Genel olarak daha yüksek mikrodalga güçleri numune sıcaklığında hızlı bir artışa neden olur ve nispeten kısa bir ekstraksiyon süresinde daha iyi ekstraksiyon verimliliği sağlayabilir. Ek olarak, daha yüksek sıcaklıklarda DÖÇ'ün viskozitesi azalır ve bu da DÖÇ'ün yüzey geriliminin azalması ile birlikte hedef bileşiklerin desorpsiyonunun ve çözünmesinin artmasına neden olur (Bubalo vd., 2016).



Şekil 4. Mikrodalga ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi (180 W)
Figure 4. Variation of total phenolic content of microwave extraction samples with time (180W)



Şekil 5. Mikrodalga ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi (270 W)
Figure 5. Variation of total phenolic content of microwave extraction samples with time (270W)

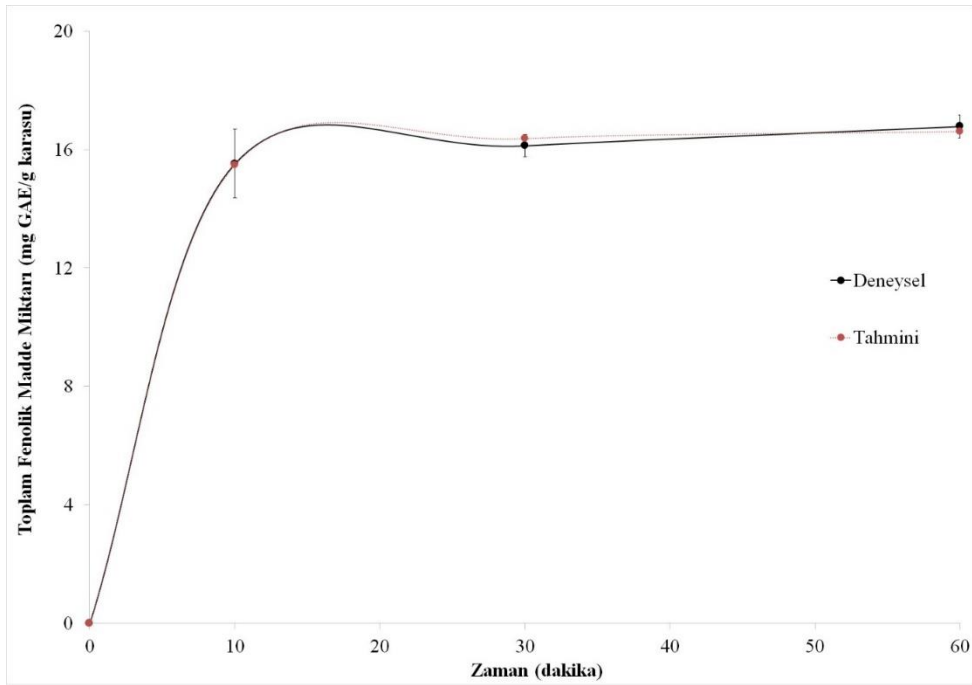
Mikrodalga destekli ekstraksiyon işlemi konvansiyonel maserasyon işlemine göre yaklaşık %85 zaman tasarrufu sağlamıştır (Şekil 4, 5, 8). Alifaki vd. (2022) ve Kutlu vd. (2021) yaptıkları gilaburu ve kızılcık meyvelerinin mikrodalga destekli ekstraksiyonu ile fenolik bileşiklerinin optimum ekstraksiyon sürelerinde sırasıyla maserasyona kıyasla %97.9 ve 91.6 oranında azalma sağlamışlardır.

Ultrason Destekli Ekstraksiyonda Toplam Fenolik Madde Miktarı

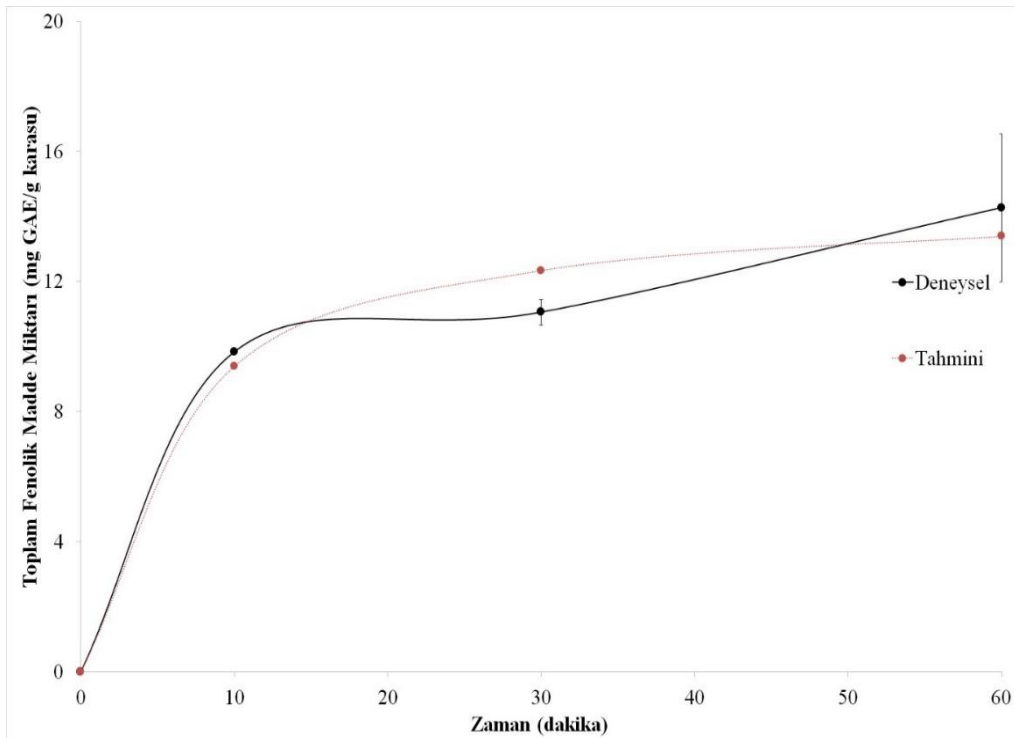
Ultrason destekli ekstraksiyon sonuçlarına göre toplam fenolik madde miktarları karşılaştırıldığında ultrason prob ile 54 W'da 14.26 ± 2.27 mg gallik asit/g karasu ve ultrason banyoda 16.78 ± 0.39 mg gallik asit/g karasu değerine ulaşılmıştır (Şekil 6 ve 7). Alifaki vd. (2022) gilaburu ile ultrason prob kullanarak yaptıkları çalışmalarında da 54 W güç değerinin daha düşük fenolik madde içeriğine ulaşmaya sebep olduğu sonucuna varmışlardır. Yüksek ultrason güç değerleri bazı fenolik birleşiklerde degradasyona sebep olmakta sıcaklık 25 °C'de

sabit tutulsa bile sıcak noktalar probun kenarlarında oluşmakta ve 54 W güçte fenolik bileşikler zarar görmektedir (Ma vd., 2009).

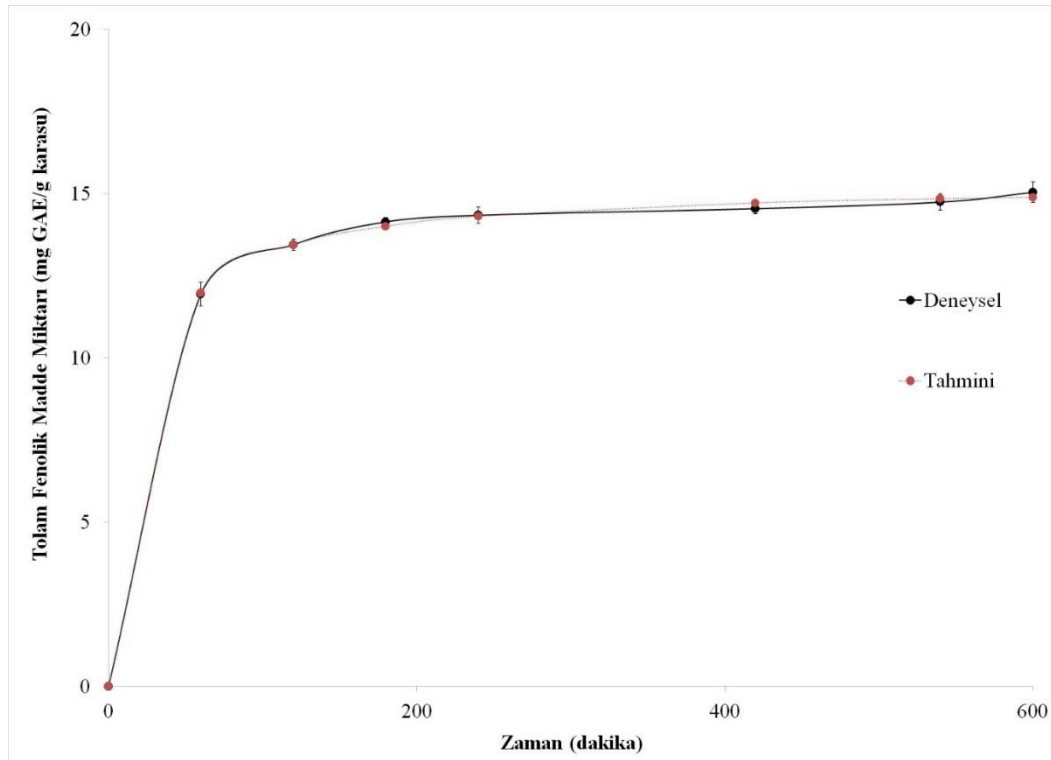
Toplam fenolik madde miktarlarının ekstraksiyon zamanına göre değişimi de verilmektedir (Şekil 6 ve 7). Veriler incelendiğinde işlem süresinin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Her iki ultrason işleminde de ekstraksiyon süresi arttıkça belli bir değere kadar toplam fenolik madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum kütle aktarımının işlem süresi boyunca devam etmesi ancak belli bir noktada sistemin dengeye gelmesi ile açıklanabilmektedir. Alifaki vd. (2018) ve Yılmaz vd. (2021) gilaburu ve alıç ile 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 % 93.3 oranında tasarruf sağlandığı dikkati çekmektedir (Şekil 6, 7 ve 8).



Şekil 6. Ultrason ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi (Banyo 45 °C)
Figure 6. Variation of total phenolic content of ultrasonic extraction samples with time (Bath 45°C)



Şekil 7. Ultrason ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi (Prob 54 W)
Figure 7. Variation of total phenolic content of ultrasonic extraction samples with time (Probe 54 W)



Şekil 8. Maserasyon ekstraksiyonda toplam fenolik madde miktarının süreyle değişimi
Figure 8. Variation of total phenolic content of maceration extraction samples with time

Modelleme

Peleg modeline ait K_1 , K_2 , B_0 ve C_{max} katsayıları ve R^2 değeri Çizelge 2'de verilmiştir. Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen R^2 değerleri incelendiğinde 0.8969-0.9996 arasında değiştiği görülmüştür. Bu yüksek R^2 değerleri, deneysel veriler ile Peleg modelinden yararlanılarak hesaplanan tahmini değerlerin birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Düşük K_1 değerleri ekstraksiyon işleminin daha hızlı olduğunu, düşük K_2 değerleri ise ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğunu göstermektedir (Kaderides vd., 2019). Maserasyon işlemi ile

yapılan ekstraksiyonun süresi diğer yöntemlere kıyasla daha uzundur. Peleg denkleminde elde edilen K_1 değerlerine bakıldığında da bu sonucu desteklediği görülmüştür. C_{max} değeri en yüksek 270 W mikrodalga gücü ile yapılan ekstraksiyon koşullarında elde edilmiştir. 270 W mikrodalga gücünde en yüksek toplam fenolik madde miktarına ulaşılmıştır ve sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür. En yüksek B_0 değerine ise ohmik destekli ekstraksiyon işleminde ulaşılmıştır. Bu da işlemin diğer ekstraksiyon tekniklerine göre daha hızlı gerçekleştiğini göstermesi açısından önemlidir.

Çizelge 2. Modelleme katsayıları
Table 2. Modeling coefficients

Metot	K_1	K_2	B_0	C_{max}	R^2
Maserasyon	1.0862	0.0654	0.9206	15.2905	0.9995
ODE	0.0068	0.0669	147.0588	14.9477	0.9992
UDE banyo 45 °C	0.0529	0.0594	18.9036	16.8350	0.9996
UDE prob 54 W	0.3821	0.0683	2.6171	14.6413	0.9770
MDE 180 W	0.0623	0.0587	16.0514	17.0358	0.8969
MDE 270 W	0.0901	0.0463	11.0988	21.5983	0.9116

SONUÇ

Bu çalışmanın ana amacı, zeytinyağı proses atığı olan karasuyun içerisinde bulunan fenolik maddelerin bertaraf edilmesi için ekstraksiyon sistemlerinin kıyaslanmasıdır. Karasu içerisindeki fenolik maddeler nedeniyle önem arz eden ve atık olarak değerlendirilmesi gereken bir yan üründür. Çalışmamızda yenilikçi ekstraksiyon tekniklerinin DÖÇ ile kombinasyonunun karasu içerisindeki kalan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda üstün özelliklerini tespit etmek amaçlanmıştır. Maserasyona göre ultrason destekli ekstraksiyon ile işlem süresinde yaklaşık %93.3 azalma sağlanırken bu değer sırasıyla mikrodalga ve ohmik destekli ekstraksiyon için %85 ve %95 olarak hesaplanmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinin Peleg modeline uyum sağladığı görülmüştür. C_{max} değeri en yüksek 270 W mikrodalga gücü ile yapılan ekstraksiyon koşullarında elde edilmiştir. 270 W mikrodalga gücünde en yüksek toplam fenolik madde miktarına ulaşılmıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar bu araştırma makalesinde herhangi bir kişi ve/veya kurum ile çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

YAZAR KATKILARI

Yaşar Özlem ALİFAKI laboratuvar analizlerini, metodoloji, bulguların değerlendirilmesi ve yorumlanması, istatistiksel analizler ve makale yazımını gerçekleştirmiştir. Merve Sılanur YILMAZ modelleme analizlerini ve makale yazımını gerçekleştirmiştir. Özge ŞAKIYAN süreç yönetimi, metodoloji, proje yönetimi ve makalenin kontrol edilmesi konularında katkı sağlamıştır. Aslı İŞÇİ metodoloji ve makalenin kontrol edilmesi konularında katkı sağlamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu makale T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü TAGEM-20/AR-GE/07 proje numaralı ARGE Destek projesi kapsamında yürütülmüştür. Ayrıca İzorya Zeytinyağı Fabrikası (Mersin, Türkiye)'ye karasu temini için teşekkür ederiz. Hatice Büşra KÖSE'ye laboratuvar analizlerine katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, (1): 70-71, doi: 10.1039/B210714G.

Alara, O.R., Abdurahman, N.H., Ukaegbu, C.I. (2021). Extraction of phenolic compounds: A review. *Current Research in Food Science*, 4: 200-214, doi: 10.1016/j.crf.2021.03.011.

Al-Hilphy, A.R., AlRikabi, A.K., Al-Salim, A.M. (2015). Extraction of phenolic compounds from wheat bran using ohmic heating. *Food Science and Quality Management*, 43: 21-28.

Alifaki, Y.Ö., Şakıyan, Ö., İsci, A. (2022). Extraction of phenolic compounds from cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit using ultrasound, microwave, and ultrasound-microwave combination methods. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(5), 4009-4024, doi: 10.1007/s11694-022-01498-9.

Alifaki, Y.Ö., Şakıyan Demirkol, Ö., İsci Yakan, A. (2018). Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) Meyvesinden Fenolik Bileşiklerin Ultrason Destekli Ekstraksiyonu. *GIDA*, 43(5): 846-855, doi: 10.15237/gida.GD18069.

Alvi, T., Asif, Z., Khan, M.K.I. (2022). Clean label extraction of bioactive compounds from food waste through microwave-assisted extraction technique-A review. *Food Bioscience*, 46, 101580, doi: 10.1016/j.fbio.2022.101580.

Bagade, S.B., Patil, M. (2019). Recent Advances in Microwave Assisted Extraction of Bioactive Compounds from Complex Herbal Samples: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51(2), 138-149, doi: 10.1080/10408347.2019.1686966.

Bondam, A.F., da Silveira, D.D., dos Santos, J.P., Hoffmann, J.F. (2022). Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. *Trends in Food Science and Technology*, 123: 172-186, doi: 10.1016/j.tifs.2022.03.013.

Bubalo, M.C., Ćurko, N., Tomašević, M., Ganić, K.K., Redovniković, I.R. (2016). Green extraction

- of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents. *Food Chemistry*, 200:159–166, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.01.040.
- Cabas, B.M., Icier, F. (2021). Ohmic heating-assisted extraction of natural color matters from red beetroot. *Food and Bioprocess Technology*, 14: 2062–2077, doi: 10.1007/s11947-021-02698-9.
- Chanoti, S., Tzia, C. (2018). Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. *Innovative Food Science and Emerging Technology*, 48: 228–239, doi: 10.3390/ijerph18179153.
- Chemat, F., Cravotto, G. (2012). Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice. Springer, New York.
- Çilingir, S., Goksu, A., Sabanci, S. (2021). Production of pectin from lemon peel powder using ohmic heating-assisted extraction process. *Food and Bioprocess Technology*, 14(7): 1349–1360, doi: 10.1007/s11947-021-02636-9.
- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., Sacchi, R. (2007). Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food chemistry*, 104(2), 858–867.
- El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A. (2012). Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food Chemistry*, 132(1), 406–412.
- Ferreira-Santos, P., Nobre, C., Rodrigues, R.M., Genisheva, Z., Botelho, C., Teixeira, J.A. (2024). Extraction of phenolic compounds from grape pomace using ohmic heating: Chemical composition, bioactivity and bioaccessibility. *Food Chemistry*, 436: 137780, doi: 10.1016/j.foodchem.2023.137780.
- Foti, P., Romeo, F.V., Russo, N., Pino, A., Vaccalluzzo, A., Caggia, C., Randazzo, C.L. (2021). Olive mill wastewater as renewable raw materials to generate high added-value ingredients for agro-food industries. *Applied Sciences*, 11(16): 7511, doi: 10.3390/app11167511.
- García, A., Rodríguez-Juan, E., Rodríguez-Gutiérrez, G., Rios, J.J., Fernández-Bolaños, J. (2016). Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs). *Food Chemistry*, 197: 554–561, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.10.131.
- Gil-Martín, E., Forbes-Hernández, T., Romero, A., Cianciosi, D., Giampieri, F., Battino, M. (2022). Influence of the extraction method on the recovery of bioactive phenolic compounds from food industry by-products. *Food Chemistry*, 378: 131918, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131918.
- Grishina, E.P., Kudryakova, N.O. (2017). Conductivity and electrochemical stability of concentrated aqueous choline chloride solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91: 2024–2028, doi: 10.1134/S0036024417100144.
- Gueboudji, Z., Kadi, K., Mahmoudi, M., Hannachi, H., Nagaz, K., Addad, D., ... Hessini, K. (2023). Maceration and liquid–liquid extractions of phenolic compounds and antioxidants from Algerian olive oil mill wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2): 3432–3439, doi: 10.1007/s11356-022-22482-2.
- Hashemi Gahruie, H., Parastouei, K., Mokhtarian, M., Rostami, H., Niakousari, M., Mohsenpour, Z. (2020). Application of innovative processing methods for the extraction of bioactive compounds from saffron (*Crocus sativus*) petals. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 19: 100264, doi: 10.1016/j.jarmap.2020.100264.
- Icier, F., Ilcali, C. (2004). Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, 27(3): 159–180, doi: 10.1111/j.1745-4530.2004.tb00628.x.
- Jesus, M.S., Ballesteros, L.F., Pereira, R.N., Genisheva, Z., Carvalho, A.C., PereiraWilson, C., Teixeira, J.A., Domingues, L. (2020). Ohmic heating polyphenolic extracts from vine pruning residue with enhanced biological activity. *Food Chemistry*, 316: 126298, doi: 10.1111/j.1745-4530.2004.tb00628.x.
- Kaderides, K., Papaoikonomou, L., Serafim, M., Goula, A.M. (2019). Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with

- ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 137: 1-11, doi: 10.1016/j.cep.2019.01.006.
- Kaur, M., Kumar, S., Samota, M. K., Lalremmawii. (2024). Ohmic heating technology systems, factors governing efficiency and its application to inactivation of pathogenic microbial, enzyme inactivation, and extraction of juice, oil, and bioactive compounds in the food sector. *Food and Bioprocess Technology*, 17(2), 299-324, doi: 10.1007/s11947-023-03126-w.
- Kehili, M., Isci, A., Thieme, N., Kaltschmitt, M., Zetzl, C., Smirnova, I. (2024). Microwave-assisted deep eutectic solvent extraction of phenolics from defatted date seeds and its effect on solubilization of carbohydrates. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(6): 7695-7706, doi: 10.1007/s13399-022-03027-6.
- Khdair, A. I., Abu-Rumman, G., Khdair, S. I. (2019). Pollution estimation from olive mills wastewater in Jordan. *Heliyon*, 5(8), doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02386.
- Kumar, N., Goel, N. (2019). Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports*, 24: 00370, doi: 10.1016/j.btre.2019.e00370.
- Kumar, K., Srivastav, S., Sharanagat, V.S. (2021). Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70: 105325, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105325.
- Kumari, B., Tiwari, B. K., Hossain, M. B., Rai, D. K., Brunton, N. P. (2017). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols from potato peels: profiling and kinetic modelling. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(6), 1432-1439, doi: 10.1111/ijfs.13404.
- Kumari, T., Das, A.B., Deka, S.C. (2022). Impact of extraction methods on functional properties and extraction kinetic of insoluble dietary fiber from green pea peels: A comparative analysis. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(4): 16476, doi: 10.1111/jfpp.16476.
- Kutlu, N., Isci, A., Sakiyan, O., Yilmaz, A.E. (2021). Extraction of phenolic compounds from cornelian cherry (*Cornus mas* L.) using microwave and ohmic heating assisted microwave methods. *Food and Bioprocess Technology*, 14: 650-664, doi: 10.1007/s11947-021-02588-0.
- Lin, D., Ma, Q., Zhang, Y., Peng, Z. (2020). Phenolic compounds with antioxidant activity from strawberry leaves: a study on microwave-assisted extraction optimization. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 50(9), 874-882, doi: 10.1080/10826068.2020.1762213.
- Lomba, L., Ribate, M.P., Sangüesa, E., Concha, J., Garralaga, M.A.P., Errazquin, D., ... Giner, B. (2021). Deep eutectic solvents: are they safe? *Applied Sciences*, 11(21): 10061, doi: 10.3390/app112110061.
- López-Salazar, H., Camacho-Díaz, B.H., Ocampo, M.L.A., Jiménez-Aparicio, A.R. (2023). Microwave-assisted extraction of functional compounds from plants: A Review. *Bioresources*, 18(3): 6614-6638.
- Lovrić, V., Putnik, P., Bursać Kovačević, D., Jukić, M., Dragović-Uzelac, V. (2017). Effect of microwave-assisted extraction on the phenolic compounds and antioxidant capacity of blackthorn flowers. *Food technology and biotechnology*, 55(2), 243-250.
- 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. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16: 57-62, doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.04.012.
- Safarzadeh Markhali, F., Teixeira, J. A., Rocha, C. M. (2022). Effect of ohmic heating on the extraction yield, polyphenol content and antioxidant activity of olive mill leaves. *Clean Technologies*, 4(2), 512-528, doi: 10.3390/cleantechnol4020031.
- Muley, P.D., Mobley, J.K., Tong, X., Novak, B., Stevens, J., Moldovan, D., ... Boldor, D. (2019). Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep eutectic solvents. *Energy Conversion and Management*, 196: 1080-1088, doi: 10.1016/j.enconman.2019.06.070.

- Muley, P. D., Boldor, D. (2013). Investigation of microwave dielectric properties of biodiesel components. *Bioresource technology*, 127, 165-174.
- Milićević, N., Kojić, P., Sakač, M., Mišan, A., Kojić, J., Perussello, C., ... Tiwari, B. (2021). Kinetic modelling of ultrasound-assisted extraction of phenolics from cereal brans. *Ultrasonics Sonochemistry*, 79: 105761, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105761.
- Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53(4): 1216–1219, doi: 10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x.
- Pereira, R.N., Coelho, M.I., Genisheva, Z., Fernandes, J.M., Vicente, A.A., Pintado, M.E. (2020). Using Ohmic Heating effect on grape skins as a pretreatment for anthocyanins extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 124: 320-328, doi: 10.1016/j.fbp.2020.09.009.
- Pereira, R.N., Rodrigues, R.M., Genisheva, Z., Oliveira, H., de Freitas, V., Teixeira, J.A., Vicente, A.A. (2016). Effects of ohmic heating on extraction of food-grade phytochemicals from colored potato. *Lwt*, 74: 493-503, doi: 10.1016/j.lwt.2016.07.074.
- Popovic, B.M., Micic, N., Potkonjak, A., Blagojevic, B., Pavlovic, K., Milanov, D., Juric, T. (2022). Novel extraction of polyphenols from sour cherry pomace using natural deep eutectic solvents—Ultrafast microwave-assisted NADES preparation and extraction. *Food Chemistry*, 366: 130562, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130562.
- Rashmi, H.B., Negi, P.S. (2020). Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits. *Food Research International*, 136: 109298, doi: 10.1016/j.foodres.2020.109298.
- Romeo, R., De Bruno, A., Imeneo, V., Piscopo, A., Poiana, M. (2019). Evaluation of enrichment with antioxidants from olive oil mill wastes in hydrophilic model system. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(11), e14211.
- Shabir, S., Ilyas, N., Saeed, M., Bibi, F., Sayyed, R.Z., Almalki, W.H. (2023). Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants. *Environmental Research*, 216: 114399, doi: 10.1016/j.envres.2022.114399.
- Shewale, S.P., Kapadia, M., Rathod, V.K. (2022). Intensification of total phenolic compounds extraction from *Azadirachta indica* (Neem) leaves by ultrasound. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 181: 109099, doi: 10.1016/j.cep.2022.109099.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3): 144-158, doi: 10.5344/ajev.1965.16.3.144.
- Shaukat, S., Buchner, R. (2011). Densities, viscosities [from (278.15 to 318.15) K], and electrical conductivities (at 298.15 K) of aqueous solutions of choline chloride and chloro-choline chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12): 4944-4949.
- Shi, J., Yu, J., Pohorly, J., Young, J.C., Bryan, M., Wu, Y. (2003). Optimization of the extraction of polyphenols from grape seed meal by aqueous ethanol solution. *Food, Agriculture and Environment*, 1(2): 42-47.
- Solomakou, N., Goula, A.M. (2021). Treatment of olive mill wastewater by adsorption of phenolic compounds. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(3): 839-863, doi: 10.1007/s11157-021-09585-x.
- Suthar, P., Kaushal, M., Vaidya, D., Thakur, M., Chauhan, P., Angmo, D., ... Negi, N. (2023). Deep eutectic solvents (DES): an update on the applications in food sectors. *Journal of Agriculture and Food Research*, 14: 100678, doi: 10.1016/j.jafr.2023.100678.
- Wang, Y., Wang, C., Xue, H., Jin, Y., Yang, M., Leng, F. (2023). Comparative analysis of three kinds of extraction kinetic models of crude polysaccharides from *Codonopsis pilosula* and evaluate the characteristics of crude polysaccharides. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(14), 12917-12933, doi: 10.1007/s13399-022-02518-w.
- Xu, Q., Wang, S., Milliron, H., Han, Q. (2022). The efficacy of phenolic compound extraction

from potato peel waste. *Processes*, 10(11): 2326, doi: doi.org/10.3390/pr10112326.

Yılmaz, M.S., Kantar, N.K., Erdem, G., Demirkol, Ö.Ş., Yakan, A.İ. (2021). Fenolik bileşiklerin aliç meyvesinden (*Crataegus monogyna*) mikrodalga ve ultrases destekli yöntemler ile ekstraksiyonu. *GIDA*, 46(4): 1002-1015, 10.15237/gida.GD21018.

Yusoff, I.M., Taher, Z.M., Rahmat, Z., Chua, L.S. (2022). A review of ultrasound-assisted extraction for plant bioactive compounds: Phenolics,

flavonoids, thymols, saponins and proteins. *Food research international*, 157, 111268. doi: 10.1016/j.foodres.2022.111268.

Zahi, M.R., Zam, W., El Hattab, M. (2022). State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater. *Food Chemistry*, 381: 132238, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132238.