

Zingiber officinale bitkisinden toplam polifenollerin ekstraksiyonunun modellenmesi

Modeling of extraction of total polyphenols from *Zingiber officinale*

Sibel YİĞİTARSLAN^{1*} 

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.
yildizsibel@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 25.10.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 16.03.2018

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.67934

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, *Zingiber officinale*'den toplam polifenollerin ekstraksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Numuneler farklı sıcaklıktaki suyla ekstrakte edilmiş ve kinetik değişimleri gözlemlemek için ekstraksiyon karıştırılmış ve karıştırılmamış ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonun fiziksel davranışını matematiksel ifadelerle tanımlamak için Peleg, Kütle Aktarımı, Logaritmik ve Page Modelleri olmak üzere dört farklı model kullanılmıştır. Gallik asit eşdeğeri olarak belirlenen polifenol verimlerinin sıcaklık ve karıştırma koşullarına bağlı olarak 2.29-5.23 mg/g arasında değiştiği bulunmuştur. Araştırılan tüm koşullarda en yüksek regresyon katsayısına sahip olan Peleg Modeli'nin yatışkın durumda, Kütle transfer modelinin ise yatışkın olmayan koşulların ifadesinde deneysel verilere en uygun model olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada ekstraksiyonun moleküler ve konvektif difüzyon ve aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır. Ekstraksiyonun aktivasyon enerjisini azalttığı için sıcaklık ve karıştırma hızındaki artışın difüzyon katsayılarını arttırdığı belirlenmiştir. Proseste, sıcaklığın karıştırma hızına oranla çok daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon, Modelleme, Polifenol, *Zingiber officinale*

Abstract

In this paper, kinetics of extraction of total polyphenols from *Zingiber officinale* was investigated. Samples were extracted using water at different temperatures and the extraction was realized under mixed and unmixed medium to observe the changes in the kinetics. Four different models, namely Peleg, Mass Transfer, Logarithmic and Page's Models, were used for mathematically describing the physical behavior of the extraction. The yields of polyphenols determined as gallic acid equivalents ranged between 2.29-5.23 mg/g depending on the temperature and mixing conditions. Peleg's model, having the highest regression coefficients at all conditions investigated for steady-state conditions, and Mass transfer model for unsteady-state conditions were found as the best fit to the experimental data. Also, molecular and convective diffusivities and activation energy of extraction were evaluated in this study. It was found that increase in temperature and mixing rate increased the diffusion coefficients because they decreased the activation energy of extraction. It has been found that temperature was much more effective than mixing rate, on the process.

Keywords: Extraction, Modeling, Polyphenol, *Zingiber officinale*

1 Giriş

Son yıllarda, insan sağlığına olumlu etkileri nedeniyle polifenollere gittikçe artan bir ilgi gösterilmektedir. Bu biyoaktif bileşikler; serbest radikalleri süpürebilir, lipid oksidasyonunu önleyebilir ve hatta meme, kolon ve prostat da dahil olmak üzere birçok kanser türünün oluşumunu geciktirebilir veya ilerlemesini azaltabilir [1],[2]. Başlıca polifenol kaynakları; sebzeler, meyveler, tahıllar ve otlardır [3]-[7]. Bu bitkilerden biri olan *Zingiber officinale*, özellikle Çin ve Hint tıbbında mide ağrıları ve astım tedavileri için sıklıkla kullanılmaktadır [8]. Ancak son zamanlarda, sıklıkla antioksidan içeriğinin araştırılması [9],[10], bu bitkinin, günlük tüketim veya kontrollü salınım yapan ilaçlar içinde kanserli hastalara verilmesi durumunda destekleyici kanser tedavisi şeklinde kullanılabilir çıkarımının yapılmasına neden olmaktadır. Bazı vallinoidleri önemli miktarda içermesi nedeniyle de kanser önleyebildiğine dair kanıtlar da mevcuttur [11],[12].

İlaç kapsülleri içinde kullanılacak bu biyoaktif bileşiklerin üretim basamaklarından en önemlisi katı-sıvı ekstraksiyonudur. Literatürde, çözücü türü ve uygulanan tekniğe bağlı olarak değişen birçok farklı ekstraksiyon koşulu çalışılmıştır [5],[9],[10],[13]-[15], ancak özellikle ilaç geliştirme aşamasında; alerjii engellemek amacıyla doğal çözücüler, ilacın maliyetini düşürmek amacıyla da maliyeti en

düşük üretim yöntemi "uygulanabilir" kabul edilmektedir. Ayrıca, bu bileşiklerin bitkiden difüzyonla sabitinin ilacın salım sabitine yakın olması, ilaç salım prosesini doğallığa daha da yaklaştıracaktır.

Ekstraksiyon işleminin matematiksel olarak modellenmesi; minimum zaman ve enerji tüketilerek sürecin anlaşılmasını sağlayarak sürecin tasarımı, optimizasyonu ve kontrolünü kolaylaştıran kullanışlı bir mühendislik aracıdır. Literatürde ekstraksiyon işlemi için birçok denklem önerilmiştir [7],[16]-[18], ve bu çalışmalar karşılaştırıldığında en iyi modelin, bitki türü ve ekstraksiyon koşullarına göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu Cevap (Yanıt) Yüzey Yöntemi ile ekstraksiyon işlemini tanımlamaya odaklanmış olsa da, bu yöntemde optimizasyon tanımlanan yüzeyle sınırlıdır; bu nedenle matematiksel, kinetik modeller daha etkili görülmektedir.

Literatürde zencefil polifenollerinin ekstraksiyonunun modellenmesine ilişkin bir çalışma mevcut değildir. Bu prosesteki moleküler ve konvektif difüzyon sabitlerinin sayısal değerleri ve ekstraksiyonun aktivasyon enerjisinin değeri bilinmemektedir. Bu nedenle, ilaç salım sisteminde bu bitkiden elde edilmiş polifenollerini kullanmak için yeterli bilgi altyapısı mevcut değildir. Bu altyapıyı sağlamak amacıyla, yapılan çalışmada zencefil bitkisindeki toplam polifenollerin ekstraksiyonu prosesinin kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Peleg, Kütle Transferi, Page ve Logaritmik

modellerin uygulandığı bu çalışmada prosesi ifade eden difüzyon sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiş ve ekstraksiyona etki eden bazı parametreler irdelenmiştir.

2 Deneysel metot

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan zencefil bölgesel bir aktardan temin edilmiş ve ekstrakte edilinceye kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Ekstraksiyon işleminden önce zencefil 105 °C'de sabit tartıma getirilmiştir. Bitkideki nem içeriği yaklaşık %8 olarak belirlenmiştir. Kurutulan zencefil elekten elenerek ortalama parçacık boyutu 0.32 mm olan numuneler elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan gallik asit, sodyum karbonat ve Folin-cioalceu reaktifi, analitik saflıkta Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır.

2.2 Çözücü ekstraksiyonu

Ekstraksiyon, sabit sıcaklıktaki su banyosu (Memmert WNB 10) içerisine yerleştirilen 250 mL'lik erlenlerle kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Su bazlı bir ilaç salım sisteminin insan vücuduna daha az alerjik etki göstermesi ve en ucuz çözücü kullanılarak ilaç maliyetini de düşürmek amacıyla, çalışmada çözücü olarak GFL 2004 damıtma ünitesi aracılığıyla üretilen saf su kullanılmıştır. Her bir ekstraksiyonda, çözücü sıcaklığı sabitlendikten sonra ortama zencefil eklenmiştir. Ekstraksiyonlarda sabit 0.5 g/100 mL katı/sıvı oranı kullanılmıştır. Belirlenen ekstraksiyon süresi sonunda, ekstraksiyon ortamı filtre kağıdından (Whatman No 1) süzülerek analiz numuneleri elde edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi iki farklı sıcaklıkta (30 ve 50 °C), karıştırma olmadan veya 250 dev/dk. karıştırma uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma olmayan ortamlarda 3, 6, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 dakika sürelerle; karıştırma uygulanan ortamlarda ise 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 dk. sürelerle ekstraksiyon sürdürülmüştür. Her bir ekstraksiyon iki kez tekrarlanmıştır.

2.3 Toplam fenolik içeriğin belirlenmesi

Filtrelenen özütlerdeki toplam polifenol konsantrasyonları Folin-cioalceu yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Analizlerde 0.4 mL ekstrakt 5.1 mL saf su ve 0.5 mL Folin-cioalceu reaktantı karıştırılmıştır. Ortama hemen, ağırlıkça %20'lik sodyum karbonat çözeltisinden 1.5 mL ilave edilmiştir. Karıştırıldıktan sonra renk oluşumu için oda sıcaklığında iki saat inkübasyona bırakılmıştır. Analiz numunesindeki gallik asitle Folin reaktantı arasındaki kolorimetrik tepkime sonucu oluşan mavi renk UV-Vis spektrofotometre (Perkin-Elmer) cihazı ile 765 nm'de ölçülmüştür. Toplam fenoliklerin konsantrasyonu gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak kalibrasyon eğrisinden (Denklem (1) $R^2=0.9989$) hesaplanmış ve sonuçlar mg GAE/g kuru ot cinsinden ifade edilmiştir.

$$\text{Absorbans} = 0.01532 \times \text{konsantrasyon}(\mu\text{g/mL}) \quad (1)$$

2.4 Ekstraksiyonun modellenmesi

2.4.1 Peleg modeli

Toplam fenolik konsantrasyonlarının zamanla değişiminden oluşan ekstraksiyon eğrileri, sorpsiyon eğrileri ile benzer şekle sahip olduğundan, tüm ekstraksiyon işlemleri Peleg'in üstel olmayan bir denklemiyle açıklanabilir [16]:

$$C_t = C_0 + \frac{1}{K_1 + K_2 t} \quad (2)$$

Denklem [2]'de C_t ; t anındaki fenolik konsantrasyonunu (mg GAE/g), C_0 ; t=0 anındaki fenoliklerin konsantrasyonunu göstermektedir; dolayısıyla tüm deneylerde $C_0=0$ 'dır. Denklemde K_1 ; Peleg hız sabiti (dk.g/mg GAE) ve K_2 ise Peleg'in kapasite sabitidir (g/mg GAE). Denklemdeki K_1 'in; ekstraksiyonun ilk başladığı süreçte (t=0), ekstraksiyon hızı B_0 ile ilişkisi Denklem [3]'te verilmiştir ve K_2 'nin ise $t \rightarrow \infty$ iken denge konsantrasyonu (C_{eq}) ile ilişkisi Denklem [4]'teki gibidir.

$$B_0 = \frac{1}{K_1} (mg \text{ GAE/g}) \quad (3)$$

$$C_{eq} = \frac{1}{K_2} (mg \text{ GAE/g}) \quad (4)$$

2.4.2 Page modeli

İlk kez Page tarafından öne sürülen ve ekstraksiyonun modellenmesinde sıklıkla kullanılan bir diğer model [7]'de Denklem (5)'te verilmiştir. Bu denklemde k ve n, Page model sabitlerini göstermektedir, diğer notasyonlar ise Bölüm 2.4.1'de tanımlandığı gibidir.

$$C_t = \exp(-kt^n) \quad (5)$$

2.4.3 Logaritmik model

Ekstraksiyon proseslerinin matematiksel modellemesinde Denklem (6)'da verilen Logaritmik model de tercih edilebilmektedir.

$$C_t = a \log t + b \quad (6)$$

Denklemde a ve b, bu model sabitlerini ifade etmektedir.

2.4.4 Kütle transfer modeli

Ekstraksiyon iki basamakta gerçekleşir: ilk aşamada, çözücü ekstrakte edilebilir materyali çözmek için katıya difüzenir. İkinci aşamada ise ekstrakte edilebilir materyal katı içerisinden yığın sıvıya dağılır. Tüm sürecin hızı belirleyici basamağı difüzyondur [19]. Yatışkın-olmayan koşullarda bu basamağın hızı, Denklem (7)'deki gibi Fick'in ikinci yasasıyla ifade edilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

Burada c; çözünen konsantrasyonunu (mg/g), t; süreyi (dk.), D; difüzyon katsayısını ($\text{m}^2/\text{dk.}$) ve x de difüzyon mesafesini göstermektedir. Bu denklem, ekstraksiyonda çok seyreltik çözelti kullanıldığında ve difüzyonun sabit olduğu varsayıldığında geçerlidir [20]. Katı parçacıklarının şekillerinin birbirinin aynı ve tam bir küre olduğu kabul edilirse ve katı-sıvı ortamının mükemmel bir şekilde karıştırıldığı varsayılırsa, sonsuzdaki kütle transferi için bu denklemin genel çözümü Denklem (8)'de verildiği gibidir.

$$\ln \left(\frac{C_\infty}{C_\infty - C} \right) = 0.498 + \frac{9.87Dt}{R^2} \quad (8)$$

Denklemde C; t anında solüsyondaki özütlenen maddenin konsantrasyonunu (mg/g), C_∞ ; t= ∞ iken özütlenen maddenin konsantrasyonunu (mg/g), R; ise küre şeklinde bir materyal için yarıçapa eşit olan karakteristik mesafeyi (m)

göstermektedir. C_{∞} için denge konsantrasyonu olarak alındığında bu denklem Denklem (9)'daki gibi yazılabilir.

$$\ln \left(\frac{C_{eq}}{C_{eq} - C} \right) = a + K_{obs}t \quad (9)$$

Bu denklemde $a=0.498$ ve

$$K_{obs} = \frac{9.87D}{R^2} \quad (10)$$

Bu çalışmada deneysel verileri uygulayarak difüzyon katsayısı değerlerinin hesaplanmasında Denklem (10) kullanılmıştır.

2.4.5 Arrhenius yasası

Sıcaklık ile ekstraksiyon hız sabitinin ilişkisi Arrhenius yasasıyla tanımlanır (Denklem (11)). Denklemde, k ; ekstraksiyon hız sabitini (L/g.dk.), k_0 ; sıcaklıktan bağımsız faktörü (L/g.dk.), E_A ; ekstraksiyonun aktivasyon enerjisini (J/mol), R ; evrensel gaz sabitini (8.314 J/mol.K) ve T ; ekstraksiyon ortamının mutlak sıcaklığını (K) göstermektedir.

$$k = k_0 \exp \frac{-E_A}{RT} \quad (11)$$

Dolayısıyla, lineerleştirme sonrasında $\ln k$ 'nın $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek Denklem (12)'den aktivasyon enerjisi ve k_0 değerleri belirlenebilir.

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-E_A}{RT} \right) \quad (12)$$

2.4.6 Model öngörüsünün geçerliliği

Deneysel verilerle modelden hesaplanan veriler arasındaki tutarlılık Denklem (13)'te verilen korelasyon katsayısı (r^2) kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{model})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{mean})^2} \quad (13)$$

Denklemde, n ; örnek sayısını, y_i ; i 'nci örneğin gerçek deneysel değerini, y_{model} ; i 'nci örneğin modelden hesaplanan değerini ve y_{mean} ise deneysel verilerin ortalamasını ifade etmektedir. Yüksek r^2 değeri, deneysel verilerle model arasında yüksek derecede tutarlılık olduğunu göstermektedir.

3 Sonuçlar

Gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı; *Zingiber officinale*'den toplam fenoliklerin ekstraksiyonu hakkında güvenilir veriler elde etmek, ekstraksiyon veri setine en uygun matematiksel modeli belirlemek ve ekstraksiyonu ifade eden sabitlerin değerlerine ulaşmaktır. Deneyler, difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjisindeki değişimleri belirlemek adına farklı ortam sıcaklıkları ve karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde kuru madde içeriği belirlenmiş ve daha doğru ve güvenilir veriler üretmesi amacıyla bütün toplam fenolik içeriği (gallik asit eşdeğeri olarak) kuru bitkisel materyal bazında ifade edilmiştir.

Her ne kadar literatürde bitkisel ekstraksiyon konusunda metanol, etanol, su ve bu alkollerin sulu çözeltilerinin kullanıldığı birçok çalışma mevcut olsa da [9],[13],[21], farmasötik, tıbbi ve çevre açısından güvenli olması, düşük maliyeti ve diğer çözücülere kıyasla düşük toksisite göstermesi nedeniyle bu çalışmada çözücü olarak saf su tercih edilmiştir. Ayrıca özütlerin ileriki çalışmalarımızda, farklı kanser

türlerinin tedavisinde kullanılabilirliğinin tasarlanan ilaç salım sistemleriyle denenmesi öngörüldüğünden güvenli bir çözücünün kullanılması da mutlak bir gereklilik oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun bitkisel materyal içerisindeki istenmeyen bütün makromolekülleri de ekstrakte ettiği literatürde de belirtildiğinden [22],[23], deneysel çalışma düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Son olarak, çözücünün kapasitesinin süreci sınırlamadığından emin olmak için yüksek miktarda çözücü kullanımı tercih edilmiştir.

Deneyler sonucunda *Zingiber officinale* bitkisinin toplam fenolik içeriğinin, 2.29-5.23 mg GAE/g kuru madde aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bitkideki toplam fenoliklerin ekstraksiyon verimleri üzerine başka çalışmalar da mevcuttur [24]-[26]. Bu çalışmalardan bazıları daha yüksek ekstraksiyon verimi değerleri bildirilmiştir [25], Ancak, bilindiği üzere fenolik bileşen miktarı zencefilin türüne göre bile değişim göstermektedir [26]. Ayrıca bu çalışmanın amacı ekstraksiyon verimini maksimuma taşımak değil, ekstraksiyonu ifade eden sabitleri belirlemek olduğundan, ekstraksiyon ortamı kütle transferi modelindeki varsayıma yaklaşırlacak şekilde seyreltik ortamlarda çalışılmıştır. Sıcaklık artışı, karıştırma olmaksızın gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda yaklaşık %33, karıştırma kullanılanlarda ise yaklaşık %23 artışa neden olmuştur. Çözünürlüğün sıcaklıkla artması ve karıştırma nedeniyle kütle aktarım direncinin azalması sayesinde kütle aktarımında artış gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Karıştırılan ortamlardaki artışın karıştırılmayan ortama göre daha düşük olmasının nedeni ise bitki içerisindeki özütlenilebilen miktara yaklaşılmaması nedeniyle sürücü gücün azalması ve termal difüzyonun karıştırmaz ortamda daha etkin olması olabilir. Beklendiği gibi, karıştırma hızındaki artış ekstraksiyon veriminde artışa neden olmaktadır; ancak bu artışın 30 °C'de %13, 50 °C'de ise sadece %5 olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, ekstraksiyon verimi üzerinde sıcaklığın karıştırma hızına oranla çok daha etkin bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.

3.1 Ekstraksiyon kinetiği

Ekstraksiyonu en iyi ifade eden denklemin saptanması, sadece endüstriyel proseste işleme hatalarını minimize etme ve ürün kalitesini geliştirmede değil, aynı zamanda ilaç salım hızının belirlenmesinde de büyük önem taşımaktadır. Bitkilerden fenolik bileşenlerin ekstraksiyonla elde edilmesi işlemi için literatürde önerilen birçok matematiksel denklem mevcuttur. Bu çalışmada, sıklıkla kullanılan dört model (Peleg, Kütle transferi, Logaritmik ve Page modelleri) irdelenmiştir. Bu amaçla, farklı ekstraksiyon koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen gallik asit eşdeğeri toplam polifenol miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Her bir model deneysel verilere uygulanarak, model sabitleri hesaplanmış, daha sonra bu model sabitleriyle model denkliği kullanılarak tahmini polifenol miktarları hesaplanmıştır. Son olarak da her bir modelde modele ait korelasyon katsayısı (r^2) değerleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Model sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 1'de özetlenmiştir. Seçilen modellerin hemen tamamında yüksek korelasyon sabiti değerleri elde edilmiştir. Bu durum, iki ekstraksiyon koşulu hariç (30 °C-konvektif (karıştırma uygulanmış) ve 50 °C-moleküler (karıştırma uygulanmamış)) bütün deneylerdeki verilerle model verileri arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir.

Peleg modeli'nin, bütün deneysel koşullarda en yüksek korelasyon sabitini ürettiği belirlenmiştir. Ekstraksiyon eğrilerinin adsorpsiyon eğrilerine benzerliği, bu sonucu ortaya çıkmasını doğrulamaktadır. Kütle transfer modelinin korelasyon katsayılarının Peleg modelindekilere yakın olması, bu modeldeki varsayımların geçerli olduğunu ifade etmektedir. Çalışmada kullanılan diğer modeller olan logaritmik ve Page modellerinin korelasyon katsayılarının diğer modellere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1: Ekstraksiyon prosesinin model parametreleri.

PELEG MODELİ			
	K ₁	K ₂	r ²
30 °C-moleküler	1.3109	0.2567	0.9928
30 °C-konvektif	0.1286	0.1993	0.9902
50 °C-moleküler	1.0255	0.2226	0.9757
50 °C-konvektif	0.0752	0.1911	0.9583
KÜTLE TRANSFER MODELİ			
	K _{obs}	a	r ²
30 °C-moleküler	0.0377	0.8456	0.9823
30 °C-konvektif	0.1034	1.5527	0.9103
50 °C-moleküler	0.0718	0.6142	0.9803
50 °C-konvektif	0.0595	2.6951	0.9534
LOGARİTMİK MODEL			
	a	b	r ²
30 °C-moleküler	1.0914	1.6152	0.9971
30 °C-konvektif	0.6350	3.9111	0.8721
50 °C-moleküler	1.2127	1.9757	0.9482
50 °C-konvektif	0.2119	4.8265	0.9581
PAGE MODELİ			
	k	n	r ²
30 °C-moleküler	0.6939	0.1475	0.9290
30 °C-konvektif	1.4620	0.0232	0.9656
50 °C-moleküler	0.8515	0.1252	0.8147
50 °C-konvektif	1.5754	0.0112	0.9311

Yapılan çalışmaların birkaçında Peleg ve Kütle Transfer modelinin ekstraksiyon prosesini daha iyi açıkladığı bildirilmiştir [4],[6],[7],[27]. Zencefil içerisinde oleoresinlerin ekstrakte edildiği bir başka çalışmada ise Sovova modelinin prosesi daha iyi açıkladığı belirlenmiştir [21]. Her bir ekstraksiyon prosesi olmasına rağmen farklı modellerin en iyi bulunmasının nedenleri; ekstrakte edilmek istenen materyalin yapısı, ekstraksiyon yöntemi, çözücüleri ve koşullarındaki farklılıklardır.

Zencefilden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu prosesi için en iyi modelin Peleg modeli olduğu varsayılarak, sıcaklık ve karıştırma hızının proses verimi üzerindeki etkisi, model sabitlerinin değerleri karşılaştırılarak belirlenebilir. Ekstraksiyon hız sabiti (K₁) ve ekstraksiyon kapasite sabiti (K₂), sıcaklık ve karıştırma hızı arttıkça azalmaktadır. Peleg modeli sabitlerinin sıcaklık artışıyla azalması daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [27]. Proses yeni başladığında ekstraksiyon hızları yüksektir ve sıcaklık ve karıştırma hızının artması denge konsantrasyonunda artışa neden olmaktadır. Bu da elde edilen verim artışını açıklamaktadır.

Kütle transfer modelinin r² değerleri, Peleg modelininkine yakın olmasına rağmen, hesaplamalardan elde edilen a değeri ile gerçek değer olan 0.498 arasında tutarsızlıklar gözlenmiştir. Beklendiği gibi, hesaplanan a değeri gerçek değerine yaklaştıkça modelin korelasyon katsayısı artmaktadır. Deney sonuçlarının kütle transfer modeline uygulanması ve yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen a değeri ile gerçek değer

arasındaki farkın karıştırma hızı arttıkça artması şaşırtıcıdır; çünkü bu model ekstraksiyon ortamının mükemmel karıştırıldığını varsaymaktadır. Gözlenen bu sonucun nedeni, karıştırma hızının çok yüksek olması ve dolayısıyla katı-sıvı etkileşim süresinin çok azalması olabilir.

Her bir model için hesaplanan konsantrasyon değerleri ve deneysel veriler aynı grafikte çizilerek modeller detaylı bir şekilde karşılaştırılabilir (Şekil 1). Şekil 1'den de görüldüğü gibi, ekstraksiyon verimi ilk başta zamanla hızla artmakta, daha sonra ise bu artış hızında azalma meydana gelmektedir. Bu davranış, başlangıçta sıvı katıya nüfuz ettiğinde, konsantrasyon farkının yüksek olması, dolayısıyla da yüksek sürücü güç oluşmasından; ancak zamanla sıvıda materyal konsantrasyonu arttığundan, bu sürücü gücün giderek azalmasından kaynaklanmaktadır. Ekstraksiyon ortamının karıştırılması, kütle transfer direncini düşürüp analitin konvektif difüzyonunu desteklediğinden, her sıcaklıkta ekstraksiyon veriminde artışa neden olmuştur. Ayrıca sıcaklık artışının da, materyalin çözücüdeki çözünürlüğünü artırarak ekstraksiyonun artmasına destek olduğu gözlenmiştir.

Şekil 1 E-H'da görüldüğü gibi, logaritmik ve Page modelleri deneysel veri noktalarının ifadesi için kabul edilebilir düzeyde değildir. Peleg ve kütle transferi modelleri karşılaştırıldığında ise (Şekil A-D), Peleg modelinin yatışkın olmayan durumda (ekstraksiyonun başlangıcında), kütle transferi modelinden daha az başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak, denge konsantrasyonunun tahmini konusunda her iki model de iyi sonuç vermektedir. Endüstriyel bakış açısıyla, her iki model de ekstraksiyon işlemlerinde kullanılabilir; ancak ilaç salım sistemlerinin tasarımı gibi yatışkın olmayan koşullar hakim olduğunda kütle transferi modeli tercih edilebilir gözükmektedir.

3.2 Difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Katı partikülün tam bir küre şeklinde olduğu varsayımıyla kütle transfer modelini kullanarak, polifenollerin bu bitkiden farklı ekstraksiyon koşulları altındaki difüzyon katsayıları hesaplanabilir. Beklendiği gibi sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artırılması, 50 °C'deki konvektif veriler hariç bütün deneylerde difüzyon sabitinin artmasına neden olmaktadır (Tablo 2). Daha önce de belirtildiği gibi bu sıcaklıkta modelin a sabitinin değeri (2.6951) gerçek değerinden (0.498) büyük oranda sapma gösterdiğinden hesaplanan difüzyon sabiti bu koşullar için güvenilirliği düşük bir değerdir. Ayrıca aynı sıcaklıktaki değerler karşılaştırıldığında (örneğin 30 °C), karıştırma hızı arttıkça difüzyon sabiti değerinde de artış gözlemlendiği görülmektedir. Termal difüzyon ve çözünürlükteki artış kombinasyonunun, difüzyon katsayısını neredeyse iki kat arttırdığı (%174), konveksiyon ortamının ise aynı değeri %91 oranında artırdığı belirlenmiştir.

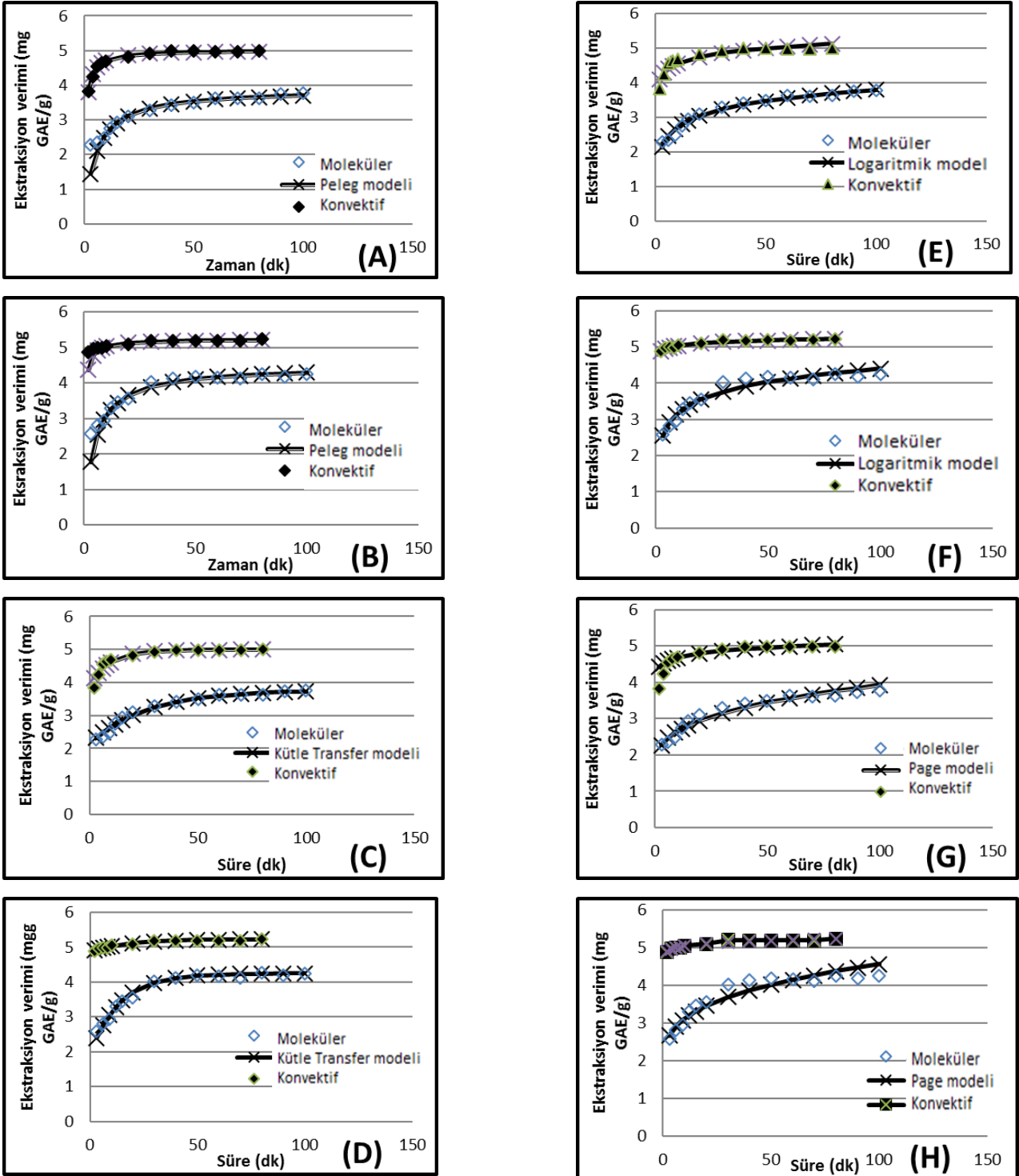
Tablo 2: Gallik asit eşdeğeri fenoliklerin tahmini difüzyon katsayıları.

	D.10 ¹⁰ (m ² /s)
30 °C-moleküler	3.9113
30 °C-konvektif	7.4492
50 °C-moleküler	10.7276
50 °C-konvektif	6.1730

Ekstraksiyon proseslerinde bir materyalin konsantrasyonunun zamana bağımlı modellenmesinin yanı sıra, k sabitlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak eşleştirilmesi de endüstriyel prosesler için çok önemlidir. Bu bağlamda ekstraksiyonun başlaması için aşılması gereken enerji bariyeri Arrhenius

denklemlle hesaplanmış; moleküler ve konvektif difüzyon koşulları için bu değerler sırasıyla 8.33 kJ/mol ve 3.02 kJ/mol

olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon ortamının karıştırılmasının, aktivasyon enerjisini %65 oranında azalttığı tespit edilmiştir.



şekil 1: Farklı koşullardaki toplam fenolik ekstraksiyonlarının kinetiği için modellerin karışlaştırılması [(A):30 °C-Peleg; (B): 50 °C-Peleg; (C): 30 °C-Kütle Transferi; (D): 50 °C-Kütle Transferi; (E): 30 °C-Logaritmik; (F): 50 °C-Logaritmik; (G): 30 °C-Page; (H): 50 °C-Page].

4 Tartışma

Bu araştırmada zencefilden toplam fenoliklerin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, ileride ilaç salım sistemi ana materyali olarak kullanılabilen polifenollerin “doğala en yakın” haliyle salımının tasarlanmasını sağlayacak kinetik sabitlerinin belirlenmesidir. Bu amaçla, dūřuk sıcaklık ve katı/sıvı oranı kullanılarak planlanan farklı deney koşulları sonucunda, bitkiden 2.29-5.23 mg GAE/g fenolik bileşik ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Sıcaklık ve karıştırma hızının, aktivasyon enerjisini azaltarak ekstraksiyon verimi ve kinetiği üzerinde önemli değişmelere neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak, sıcaklığın karıştırma hızına göre çok daha etkin bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Bu alışma, zencefilden ekstraksiyonla elde edilen polifenollerin ana bileşen olarak kullanıldığı ilaç salım sistemi tasarlanmasını amaçlayan araştırmalara bilgi altyapısı oluşturmak adına katkıda bulunmaktadır.

5 Kaynaklar

- [1] Sauvaget C, Nagano J, Hayashi M, Spencer E, Shimizu Y, Allen N. “Vegetables and fruit intake and cancer mortality in the Hiroshima/Nagasaki life span study”. *British Journal of Cancer*, 88(5), 689-694, 2003.
- [2] Scalbert A, Johnson IT, Saltmarsh M. “Polyphenols: antioxidants and beyond”. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81(1), 215-217, 2005.
- [3] Sant’Anna V, Brandelli A, Marczak LDF, Tessaro IC. “Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts”. *Separation and Purification Technology*, 100, 82-87, 2012.
- [4] Guerrero MS, Torres JS, Nunez MJ. “Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace: Optimization and modeling”. *Bioresource Technology*, 99(5), 1311-1318, 2008.
- [5] Minozzo M, Popiolski A, Dal Pra V, Treichel, H, Cansian RL, Oliveira JV, Mossi AJ, Mazutti VA. “Modeling of the overall kinetic extraction from *Maytenus aquifolia* using compressed CO₂”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(4), 835-843, 2012.
- [6] Poojary MM, Passamonti P. “Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modeling”. *Food Chemistry*, 173, 943-950, 2015.
- [7] Jokic S, Velic D, Bilic M, Bucic-Kojic A, Planinic M, Tomas S. “Modeling the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans”. *Czech Journal of Food Science*, 28(3), 206-212, 2010.
- [8] Grzanna L, Lindmark L, Frondoza G. “Ginger-A herbal medicinal product with broad anti-inflammatory actions”. *Journal of Medicinal Food*, 8(2), 125-132, 2005.
- [9] Shirin Adel PR, Prakash J. “Chemical composition and antioxidant properties of ginger root (*Zingiber officinale*)”. *Journal of Medicinal Plants Research*, 4(24), 2674-2679, 2010.
- [10] Stoilova I, Krastanov A, Stoyanova A, Deney P, Gargova S. “Antioxidant activity of a ginger extract (*Zingiber officinale*)”. *Food Chemistry*, 102(3), 764-770, 2007.
- [11] Shukla Y, Singh M. “Cancer preventing properties of ginger: A review”. *Food and Chemical Toxicology*, 45(5), 683-690, 2007.
- [12] Shahid M, Hussain F. “Chemical composition and mineral contents of *Zingiber officinale* and *Alpigena allughas* (Zingiberaceae) rhizomes”. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2, 101-104, 2012.
- [13] Lazar L, Talmaciu AI, Volf I, Popa VI. “Kinetic modeling of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark”. *Ultrasonics Chemistry*, 32, 191-197, 2016.
- [14] Lapornik B, Prosek M, Golc Wondra A. “Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvent and extraction time”. *Journal of Food Engineering*, 71(2), 214-222, 2005.
- [15] Palma M, Pineiro Z, Barroso CG. “Stability of phenolic compounds during extraction with superheated solvents”. *Journal of Chromatography A*, 921(2), 169-174, 2001.
- [16] Peleg M. “An empirical model for the description of moisture sorption curves”. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216-1219, 1988.
- [17] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. Great Britain, England, Oxford University Press, 1975.
- [18] Othmer DF, Jaatinen WA. “Extraction of soybeans”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 543-546, 1959.
- [19] Cheung YC, Siu KC, Wu JY. “Kinetic models for ultrasound-assisted extraction of water-soluble components and polysaccharides from medicinal fungi”. *Food and Bioprocess Technology*, 6(12), 2659-2665, 2012.
- [20] Cacao JE, Mazza G. “Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries”. *Journal of Food Engineering*, 59(4), 379-389, 2003.
- [21] Zancan KC, Marques MOM, Petenate AJ, Meireles MAA. “Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts”. *The Journal of the Supercritical Fluids*, 24(1), 57-76, 2002.
- [22] Rostagno MA, Palma M, Barroso CG. “Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavons”. *Journal of Chromatography A*, 1012(2), 119-122, 2003.
- [23] Tsao R, Deng Z. “Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals”. *Journal of Chromatography B*, 812(1-2), 85-99, 2004.
- [24] Kahkonen M, Hopia A, Vuorela H, Rauha J, Pihlaja K, Kujala T, Heinonen M. “Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 3954-3962, 1999.
- [25] Hinneburg I, Damien Dorman H, Hiltunen R. “Antioxidant activity of extracts from selected culinary herbs and spices”. *Food Chemistry*, 97(1), 122-129, 2006.
- [26] Turkmen N, Sari F, Velioglu YS. “Effect of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-ciocalteu methods”. *Food Chemistry*, 99(4), 838-841, 2006.
- [27] Bucic-Kojic A, Planinic M, Tomas S, Bilic M, Velic D. “Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds”. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 236-242, 2007.