

**MENENGİÇ TOHUMLARINDAN YAĞ
EKSTRAKSİYONU ŞARTLARININ
BELİRLENMESİ**

Kim. Müh. Fatih KAYA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER**

Ağustos-2012

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MENENGİÇ TOHUMLARINDAN YAĞ EKSTRAKSİYONU
ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisi Fatih KAYA
(091118102)**

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER

Ağustos-2012

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MENENGİÇ TOHUMLARINDAN YAĞ EKSTRAKSİYONU
ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisi Fatih KAYA
(091118102)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 31 Temmuz 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 15 Ağustos 2012

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ÖZER (Fırat Üniv.)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (Fırat Üniv.)

Yrd. Doç Dr. Mehmet KALENDER (Fırat Üniv.)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgisini gördüğüm ve her alanda bilgi ve deneyiminden istifade ettiğim hocam sayın Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Çeşitli vesilelerle kendilerinden çok şey öğrendiğim değerli hocalarım Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e ve Prof. Dr. Fethi KAMIŞLI'ya teşekkür ederim. Ayrıca, kromatografi çalışmaları esnasında vermiş olduğu teknik destek nedeni ile biyoloji bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ökkeş YILMAZ'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme, sevgili arkadaşım Derya ERBAY'a, Makine Eğitimi Bölümü doktora öğrencisi Hasan BALLIKAYA'ya, Kimya Bölümü doktora öğrencisi Kenan KORAN'a ve Osman ÖZLÜ'ye gönülden teşekkür ederim.

Fatih KAYA

ELAZIĞ-2012

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	IV
TABLoların LİSTESİ.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Yağlı Tohum Politikaları.....	3
2.2. Menengiç.....	4
2.3. Lipit Kimyası	6
2.3.1. Trigliseritler	7
2.3.2. Serbest yağ asitleri.....	13
2.3.3. Terpenler ve terpenoitler	13
2.3.4. Steroller (Steroitler).....	14
2.3.5. Prostaglandinler	14
2.3.6. Fosfolipitler	15
2.3.7. Yağ alkoller ve hidrokarbonlar.....	16
2.3.8. Renk maddeleri (lipokromlar)	16
2.3.9. Yağda çözünen vitaminler	17
2.4. Yağların Biyolojik İşlevleri.....	17
2.5. Yağ Ekstraksiyonu	19
2.5.1. Çözücü ekstraksiyonunun prensipleri.....	19
2.5.2. Ekstraktör türleri.....	24
2.5.3. Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler	29
2.6. Yağların Kromatografik Analizi	31
2.7. Yapılmış Çalışmalar.....	33
2.8. Fick'in İkinci Kanunu ve Difüzyon Katsayısı	36
3. MATERYAL VE METOT	43
3.1. Menengiç Tohumunun Temin Edilmesi.....	43
3.2. Menengiç Tohumuna Uygulanan Ön İşlemler.....	43
3.2.1. Öğütme	43
3.2.2. Isıl ön işlem	43

3.3. Menengiç Tohumlarının Bileşiminin Belirlenmesi.....	44
3.3.1. Nem tayini	44
3.3.2. Ham yağ tayini	44
3.3.3. Ham lif tayini.....	46
3.3.4. Ham protein tayini	47
3.3.5. Kül tayini	47
3.3.6. Toplam karbonhidrat tayini	47
3.4. Çözücü Ekstraksiyonu ile Menengiç Tohumlarından Ham Yağ Ekstraksiyonu...	47
3.4.1. Ekstraksiyon çalışmaları.....	47
3.4.2. Tanecik boyutu ile ekstraksiyon süresi arasındaki ilişki	50
3.4.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması	50
3.5. Menengiç Yağının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	51
3.5.1. Serbest yağ asitlerinin (FFAs) tayini.....	51
3.5.2. Sabunlaşma sayısının (SS) tayini	52
3.5.3. Sabunlaşmayan madde miktarının tayini.....	53
3.5.4. İyot indisi (İS) tayini	54
3.5.5. Peroksit sayısı tayini.....	55
3.5.6. Tortu tayini	56
3.5.7. Özgül ağırlık tayini.....	56
3.5.8. Kırılma indisi tayini.....	57
3.5.9. Viskozite tayini.....	57
3.5.10. Gerekli çözeltilerin hazırlanması.....	58
3.6. Menengiç Yağının Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi	59
3.6.1. Yağ asidi metil esterlerinin (FAMES) hazırlanması.....	59
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	62
4.1. Menengiç Tohumlarının Bileşimi	62
4.2. Ekstraksiyon Çalışmaları	65
4.2.1. Ekstraksiyon süresinin etkisi	65
4.2.2. Ekstraksiyon sıcaklığının etkisi.....	66
4.2.3. Dozun etkisi.....	67
4.2.4. Tanecik boyutunun ekstraksiyon süresine etkisi	68
4.2.5. Difüzyon katsayılarının hesaplanması.....	70
4.3. Menengiç Yağının Fizikokimyasal Özellikleri	73

4.4. Menengiç Yağının Yağ Asidi Bileşimi	76
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	78
6. KAYNAKLAR	80
7. EKLER	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. a) Menengiç ağacı, b) olgunlaşmamış menengiç meyvesi.....	5
Şekil 2.2. Bazı lipit türleri.....	7
Şekil 2.3. Doymuş ve doymamış trigliseritlerin biçimleri (Uyar, 2001).....	8
Şekil 2.4. Yağ ekstraksiyonu akım şeması	20
Şekil 2.5. 5'li öğütme valsleri.....	22
Şekil 2.6. Partikül boyutu ve ekstraksiyon süresi ile ilişkili teorik ekstraksiyon eğrileri...	22
Şekil 2.7. Kondisyonlama ve pişirme tavaları.	24
Şekil 2.8. Zıt akım prensibi ile çalışan bir ekstraktör.	25
Şekil 2.9. Rotocell ekstraktörü.	26
Şekil 2.10. Bolman ekstraktörü.	27
Şekil 2.11. Kennedy ekstraktörü.....	28
Şekil 2.12. Hildebrandt ekstraktörü.	28
Şekil 2.13. Bonotto ekstraktörü.	28
Şekil 3.1. Soxhlet ekstraktörü (1: karıştırma çubuğu 2: çözücü ve misella toplama balonu 3: distilasyon yolu 4: ekstraktör haznesi 5: ekstrakte edilecek madde 6: sifon zirvesi 7: sifon çıkışı 8: bağlantı elamanı 9: soğutucu 10: soğuk su girişi 11: soğuk su çıkışı).....	45
Şekil 3.3. Vakumlu Soxhlet düzeneği.	49
Şekil 4.1. Ham menengiç yağının görünümü.	64
Şekil 4.2. Menengiç yağının IR spektrumu.	64
Şekil 4.3. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi (tanecik boyutu: 0.55 mm, numune miktarı: 10 g, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: her bir çözücü için 10 dk, ekstraksiyon sıcaklığı: her bir çözücü için kaynama noktası)	65
Şekil 4.4. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin sıcaklıkla değişimi (tanecik boyutu: 0.55 mm, numune miktarı: 10 g, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: 10 dk, ekstraksiyon süresi: n-hekzan için 30 dk, n-heptan için 40 dk, CCl ₄ için 40 dk ve petrol eteri için 20 dk)	67
Şekil 4.5. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin dozaj ile değişimi ((tanecik boyutu: 0.55 mm, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: 10 dk, ekstraksiyon süresi: n-hekzan için 30 dk, n-heptan için 40 dk, CCl ₄ için 40 dk ve petrol eteri için 20 dk, ekstraksiyon sıcaklığı: n-hekzan için 48 °C, n-heptan için 98 °C, CCl ₄ için 56 °C ve petrol eteri için 40- 60 °C).....	68
Şekil 4.6. (3.6) numaralı eşitlik için çizilen grafik.	69
Şekil 4.7. Çözücü olarak n-hekzanın kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.....	71
Şekil 4.8. Çözücü olarak n-heptanın kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.....	71
Şekil 4.9. Çözücü olarak petrol eterinin kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.....	72
Şekil 4.10. Çözücü olarak karbon tera klorürün kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.	72

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı yağlı tohumlu bitkilerin üretimlerinin yıllara göre değişimi.	4
Tablo 2.2. 1997 verilerine göre yağlı tohumların üretimleri ve ekili alanları.	4
Tablo 2.3. Yağ asitlerinin sistematik ve yaygın isimleri.	11
Tablo 2.4. Yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri.	12
Tablo 3.1 İyot indisi tayini için alınacak olan numune miktarı.	55
Tablo 3.2. Peroksit sayısı tayini için gerekli numune miktarı.	56
Tablo 3.3. GC koşulları.	61
Tablo 4.1. Menengiç tohumunun kuru bazda kimyasal bileşimi.	62
Tablo 4.2. Yağlı tohum ve çekirdeklerin ham yağ içeriği.	62
Tablo 4.3. Yağlı tohum ve çekirdeklerin ham protein içeriği.	63
Tablo 4.4. Farklı tanecik boyutlarındaki menengiç tohumlarının yağ içeriği % 1'e düşüne kadar gereken yaklaşık ekstraksiyon süreleri.	69
Tablo 4.5. Menengiç tohumlarının ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için (3.7) eşitlikten hesaplanan difüzyon katsayıları.	72
Tablo 4.6. Farklı çözücülerle ekstrakte edilmiş menengiç yağının fizikokimyasal özellikleri.	74
Tablo 4.7. Farklı çözücülerle ekstrakte edilmiş menengiç yağının yağ asidi bileşimi.	77
Tablo 4.8. Ticari öneme sahip bazı yağların yağ asidi bileşimi.	77

ÖZET

Yağlı tohum ve çekirdeklerden ham yağ elde etmek için birçok teknik geliştirilmesine rağmen, yağlı tohum endüstrisindeki teknolojik gelişmeler, köklü bir değişimi amaç edinmemekle birlikte, bu sahadaki iyileştirme çalışmaları iyi bir ürün kalitesi ve yüksek verim elde etmek için uygun işleme koşullarını bulmak üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada, yağlı tohum olarak Elazığ bölgesinde yetişen ve çedene adı ile de anılan *Pistacia terebinthus* L. yada diğer bir ismi ile menengiç tohumları kullanılmıştır. İlk olarak menengicin besin öğeleri açısından (ham yağ, ham protein, ham selüloz v.b.) bileşimi tayin edilmiştir. Bu doğrultuda Elazığ bölgesinde yetişen menengiç tohumlarının yaklaşık % 47 oranında ham yağ içerdiği tespit edilmiştir. Sonrasında Soxhlet ekstarktöründe ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve ekstraksiyon üzerinde etkili olan parametrelerin (süre, sıcaklık, katı/sıvı oranı, çözücü türü ve tanecik boyutu) yağ verimini ve elde edilen yağ kalitesini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Çözücü olarak n-hekzan, n-heptan, CCl₄ ve petrol eteri gibi apolar çözücüler kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak ekstraksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Ekstraksiyon süresi 10-60 dakika aralığında 10'ar dakikalık periyotlarla değiştirilmiş ve bütün çözücüler ile yapılan ekstraksiyon işleminde 60'ıncı dakikadan sonra sürenin yağ verimini etkilemediği tespit edilmiştir. n-hekzan ile 30 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda yağın % 98.4'ünün, n-heptan ile 40 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda yağın % 100'ünün, petrol eteri ile 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda yağın % 97.1'inin ve CCl₄ ile 40 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda ise yağın % 98.3'ünün ekstrakte edildiği tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, n-hekzan ve CCl₄ ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinde sıcaklığın yağ verimini kayda değer ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. n-hekzan ile 48 °C sıcaklıkta mevcut yağın % 97.2'si, CCl₄ ile 56 °C de yağın % 95.2'si ekstrakte edilebilmiştir. Diğer taraftan, n-heptan ve petrol eteri ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinde ise ekstraksiyon sıcaklığının artması ile ekstrakte edilen yağ veriminin de arttığı tespit edilmiştir. n-heptan ile 98 °C sıcaklıkta yağın % 100'ü, petrol eteri ile 50 °C sıcaklıkta yağın % 97.1'i ekstrakte edilmiştir.

Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneyler, sabit ekstraktör hacminde (250 ml) ekstrakte edilecek olan numune miktarı 10 g ile 60 g aralığında artırılarak

gerçekleştirilmiştir. Sabit ekstraktör hacminde numune miktarı arttıkça, bütün çözücüler ile yapılan çalışmalarda ekstrakte edilen yağ veriminin düştüğü, bu düşüşün 40 g numune miktarından sonra daha belirgin bir hal aldığı tespit edilmiştir.

Tanecik boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde $T=KD^n$ eşitliğinden yararlanılmıştır. Menengiç tohumlarının tanecik boyutu 2 katına çıkartıldığında, içerdiği yağ % 1'e düşürmek için gereken sürenin 2.3 kat arttığı tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon sırasında yağın difüzyon katsayısını hesaplamak için, Fick'in 2.kanunu uygun sınır şartları kabul edilerek çözülmüş ve elde edilen denklem sadeleştirilerek difüzyon katsayısının hesaplanması için uygun hale getirilmiştir. Bunun için 0.55 mm partikül boyutundaki tohumlar her bir çözücünün kaynama sıcaklığında ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Çözücü olarak n-hekzanın, n-heptanın, petrol eterinin ve CCl_4 'ün kullanılması halinde difüzyon katsayıları sırasıyla 2.68×10^{-7} , 1.66×10^{-7} , 7.26×10^{-8} ve 1.8×10^{-7} m²/saat olarak hesaplanmıştır.

Her bir çözücü ile elde edilen menengiç yağının serbest asitlik, peroksit değeri, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı, tortu, viskozite, özgül ağırlık, kırılma indisi gibi özellikleri tayin edilmiştir. Elde edilen ham menengiç yağının yağ asidi bileşimi ise ortalama değerler üzerinden % 24.27 palmitik, % 3.78 palmitoleik, % 1.7 stearik, % 45.8 oleik, % 23.93 linoleik ve % 0.47 linolenik asit olarak GC-FID ile belirlenmiştir.

AnahtarKelimeler: Menengiç, Yağ Ekstraksiyonu, Difüzyon Katsayısı, Yağ Asidi Bileşimi, Fizikokimyasal özellikler.

ABSTRACT

Determination of Conditions For Oil Extraction From Seeds of Terebinth

Although there are various techniques to extract oil from oily seeds, technological developments in oil extraction industry aim essential improvements. Improvement efforts in this field have focused on figuring out suitable operating conditions in order to obtain high extraction yield and products with high quality.

In this work, *Pistacia terebinthus* L. seeds, known as “çedene” in Elazığ province, are used as oily seed. Firstly, composition of terebinth seed in terms of nutrient constituents (oil, protein, cellulose etc.) was determined. The terebinth seed growing up in Elazığ province was found out to contain 47 % oil. Extraction oil from terebinth seed was carried out in Soxhlet extractor and the effects of extraction parameters (time, temperature, solid/liquid ratio, type of solvent and size of particles) on extraction yield and quality of the oil obtained was investigated.

Apolar solvents like n-hexane, n-heptane, CCl₄ and petroleum ether were used in order to extract oil from terebinth seed. For this purpose, the effect of time on the extraction yield was investigated. The extraction time was increased from 10 to 60 minutes by 10 minutes period and it was found that for extraction time over 60 minutes, the extraction yield obtained for all solvents used was not affected by the extraction time. At the end of extraction time of 30, 40, 20 and 40 minutes with n-hexane, n-heptane, petroleum ether and CCl₄, the extraction yields were determined as 98.4 %, 100 %, 97.1 % and 98.3 %, respectively.

In the experiments in which the effect of temperature on the extraction yield was investigated, it was observed that extraction yield was not affected by the temperature, to a certain extent, on the extraction carried out by n-hexane and CCl₄ used as solvents. In the experiments carried out by n-hexane and CCl₄ at 48 °C and 56 °C, the extraction yields were determined as 97.2 % and 95.2 %, respectively. On the other hand, the extraction yield increased with rise in the temperature in the experiments carried out by n-heptane and petroleum ether. In the experiments that n-heptane and petroleum ether used as solvents, at 98 °C and 50 °C, the extraction yields were determined as 100 % and 97.1 %, respectively.

The experiments, which aim to investigate the effect of solid/liquid ratio on extraction yield, were carried out using terebinth seeds with the amount increasing from 10

to 60 gram at constant extractor volume. With increasing terebinth seeds amount at constant extractor volume, the extraction yield was observed to decrease for all solvents, and the decrease rate became more evident with using more than 40 gram of terebinth seeds.

In the experiments that the effect of the particle size was examined, the equation of $T = KD^n$ was used. Doubling particle size of terebinth seeds, it was observed that the time required to decline the oil proportion in the seeds to 1% increased 2.3 times.

To calculate diffusion coefficients of the oil during the extraction, the equation, which is obtained by solving Fick's 2nd law assuming appropriate boundary conditions, simplified in order to make the calculation possible. For that purpose, the terebinth seeds with the size of 0.55 mm were extracted at the boiling temperature of each solvent. Diffusion coefficients were obtained as 2.68×10^{-7} , 1.66×10^{-7} , 7.26×10^{-8} and 1.8×10^{-7} m²/h using n-hexane, n-heptane, petroleum ether and CCl₄ as solvents in extraction, respectively.

Physicochemical properties of terebinth oil, obtained by use of each solvent, like free acidity, peroxide number, iodine number, saponification value, the amount of non-saponified material, residue, viscosity, density, and refractive index were determined in this study. The composition of fatty acid of terebinth oil was determined by GC-FID as 24.27 % palmitic, 3.78 % palmitoleic, 1.7 % stearic, 45.8 % oleic, 23.93 % linoleic and 0.47 % linolenic acid.

Keywords: Terebinth, Oil Extraction, Diffusion Coefficient, Fatty Acid Composition, Physicochemical Properties.

1. GİRİŞ

Yağlar, hayvansal organizmada karbonhidratlardan sonra ikinci dereceden önem arz eden bir enerji kaynağıdır. Karbonhidrat ve proteinlere göre birim kütle başına iki kat daha fazla enerji verebilen yağlar, insan vücudunda neredeyse sınırsız bir biçimde depolanabilirken, karbonhidratlar sınırlı bir düzeyde depolanabilir. Yağlar sadece enerji vermeyip, yağda çözünen vitaminler (A, D, E ve K) ve temel yağ asitleri gibi bazı bileşikler ihtiva ettiklerinden organizma için oldukça önemli bileşiklerdir. Bu sebeple besin maddeleri arasında yağlar önemli bir yere sahiptir ve dünyada üretilen yağların yaklaşık % 80'i beslenme amaçlı kullanılmaktadır. Ülkelerin iklim şartlarına bağlı olarak insanların günlük yağ tüketimi değişiklik gösterebilmektedir. Soğuk kuzey ülkelerinde insanlar günlük enerji ihtiyacının yaklaşık olarak % 55-60'ını yağlardan karşılarken bu oran sıcak ülkelere % 20-25'e kadar düşmektedir.

Beslenme amacıyla kullanılan yağların büyük bir kısmı bitkisel esaslı yağlardır. Yetişen birçok bitkinin bünyesinde yağ bulunmakla birlikte, bugün dünyada geniş bir biçimde üretimi yapılan sadece 22 tür yağlı bitki vardır. Ülkemizin iklim şartları birçok yağlı bitkinin yetişmesine imkân tanınmasına rağmen, ülkemizin bitkisel yağ üretimi yıllık yağ tüketiminin yaklaşık % 50-60'ını karşılayabilmektedir. Türkiye'nin ithal ettiği tarım ürünlerinin başında da yağlı tohumlar gelmektedir. Bu açığın kapatılması, yağlı bitkilerin üretimine yönelik tarımsal arazilerin arttırılması ile yada yeni türlerin özellikle de kuraklığa ve tuzluluğa dayanaklı türlerin üretime sokulması ile mümkündür.

Ülkemizin doğal bitki örtüsünün bir parçası olan ve ekolojik olarak kendiliğinden yetişen 70 milyona yakın *Pistacia* türü yabancı ağacın ülkemizde bulunduğu tahmin edilmektedir. *Pistacia* türleri içerisinde, sadece Antep fıstığı olarak bilinen *Pistacia vera* L. türü ticari öneme sahip iken, menengiç yada çedene olarak bilinen *Pistacia terebinthus* L. adlı türün meyvesi sadece bazı yörelerde özel içecek (Elazığ yöresinde çedene kahvesi) olarak kısıtlı bir uygulama alanı bulmuştur. Bu sebeple menengiç çoğu zaman aşılanarak Antep fıstığına dönüştürülmektedir. Soğuğa ve kuraklığa karşı oldukça dayanıklı olan ve en iyi gelişmeyi alkali topraklarda gösteren menengiç ağacının tohumlarının yağ içeriği oldukça yüksektir ve yağ hammaddesi olarak araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Yağlı tohum ve çekirdeklerden yağın kazanılması için pres ve ekstraksiyon teknikleri başlıca metotlardır. Ekstraksiyon metodunda kullanılan çözücünün yağ dışındaki bazı maddeleri de çözerek ekstrakt faza taşıdığından, pres yöntemi ile elde edilen yağ,

ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağa nazaran daha kalitelidir. Ancak en gelişmiş preslerde bile küspede yaklaşık olarak % 5 civarında yağ kalması ekstraksiyon metodunu daha cazip hale getirmektedir. Son zamanlarda süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) ve basınçlı çözücü ekstraksiyonu (BSE) gibi birçok ekstraksiyon tekniği geliştirilmesine rağmen, yağ üretiminde hala yaygın bir biçimde kullanılan teknik klasik çözücü ekstraksiyonudur.

Bu çalışmada, Elazığ yöresinde yaygın olarak yetişen menengicin (çedene) tohumlarından çözücü ekstraksiyonu vasıtası ile yağ elde edilmesi ve elde edilen yağın fizikokimyasal özellikleri ile birlikte yağın yağ asidi bileşiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede, menengiçten yağ ekstraksiyon şartlarını belirlemek için, çözücü türü, sıcaklık, süre, tanecik boyutu ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Optimum kabul edilen ekstraksiyon şartlarında elde edilen ham yağın insan sağlığı ve ticari açıdan önem arz eden fizikokimyasal özellikleri (serbest asitlik, iyot sayısı, peroksit sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı, kırılma indisi, viskozite, özgül ağırlık gibi) belirlenmiştir. Farklı çözücülerle gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri için Fick'in 2. Difüzyon kanunu gereği çözümlenen denklem vasıtası ile ekstraksiyon prosesine ilişkin difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Farklı çözücülerle ekstrakte edilen menengiç yağının yağ asidi bileşimi gaz kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yağlı Tohum Politikaları

Ülkemiz 26.3 milyon hektar tarım arazisine sahip olup, bitkisel üretim alanının % 69'unu tarla ürünleri oluşturmaktadır. Yağlı tohumlar ise, işlenen tarla alanlarının % 3'ünü teşkil etmektedir (DPT: 2713-666, 2007). Ülkemizde işlenen tarla alanları içerisinde sanayi bitkilerinin toplam oranı 1993 yılında % 8.98 iken 1997 yılında bu oran % 9.58'a çıkmıştır ve bu durum % 6.68'lik bir artışa karşılık gelmektedir. Aynı yıllar arısında yağlı tohumlu bitkilerin oranı % 6.17'lik bir azalma ile % 3.08 den % 2.89'a gerilemiştir. Tablo 2.1'de bazı yağlı tohumların üretiminin yıllara göre değişimi görülmektedir (DPT: 2648-656, 2001).

Son beş yılda ülkemizde sanayi bitkilerinden özellikle şeker pancarı, pamuk ve tütün alanlarında görülen değişikliklere karşın, yağlı tohumlu bitkilerden ayçiçeği ve susam ekim alanlarında ise sürekli bir azalma eğilimi mevcuttur. Bu durum bitkisel yağ açığının en önemli sebebi olarak değerlendirilmektedir (DPT: 2648-656, 2001).

Nüfus artışı ile birlikte bitkisel yağlara duyulan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Kişi başına bitkisel yağ tüketimi yıllık 15 kg civarındadır. Türkiye'nin bugün ki nüfusu 70 milyon olarak dikkate alınırsa yurt içi bitkisel yağ talebinin yaklaşık olarak 1 milyon ton civarında olduğu ifade edilebilir. 1997 verilerine göre, ayçiçeği üretimi 900 bin ton olup (Tablo 2.2.) ayçiçeğinin yağ muhteviyatı % 40 olarak baz alınması halinde, bu üretimin yıllık yağ talebinin ancak % 46'sını karşılayabileceği görülmektedir. Yurt içi talebin geriye kalan bölümü ise pamuk çigidi, susam, haşhaş, yerfıstığı, soya, aspir, kolza, zeytin ve mısır gibi diğer yağlı tohumlardan veya ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Ülkemizde beslenme amacıyla üretilen yağların yaklaşık % 48.4'ü ayçiçeğinden, % 33.6'sı pamuktan, % 18'i de zeytin ve diğer yağlı tohumlardan karşılanmaktadır. Ancak, ayçiçeği üretiminin yetersiz olması nedeni ile bitkisel yağ açığını kapatmak üzere hem yağlık ayçiçeği tohumu ve diğer yağlı tohumların hem de ham yağın ithalatı yapılmaktadır (DPT: 2648-656, 2001).

İthal edilen tarımsal ürünlerin başında yağlı tohumlar, mısır, pamuk ve pirinç gelmektedir. Öyle ki tahıl, yağlı tohum ve pamuk ithalatı toplam tarım ithalatının yarısından fazlasını oluşturmaktadır (DPT: 2713-666, 2007).

Tablo 2.1. Bazı yağlı tohumlu bitkilerin üretimlerinin yıllara göre değişimi (DPT: 2648-656, 2001).

Yağlı Tohum	Milyon Ton				
	1994	1995	1996	1997	1998
Pamuk	1	1.37	1.29	1.3	1.37
Ayçiçeği	0.74	0.9	0.78	0.9	0.86
Yerfıstığı	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09
Zeytin	1.4	0.52	1.8	0.51	1.65

Tablo 2.2. 1997 verilerine göre yağlı tohumların üretimleri ve ekili alanları (DPT: 2648-656, 2001).

Yağlı Tohum	Ekilen alan (Ha)	Hasat edilen (Ha)	Verim (kg/Ha)	Üretim (ton)
Kolza	10	10	1 000	10
Susam	68 000	67 995	412	28 000
Ayçiçeği	560 000	556 430	1 617	900 000
Haşhaş	-	-	369	10 948
Soya	19 000	19 000	2 105	40 000
Yerfıstığı	32 000	32 000	2 563	82 000
Aspir	74	74	878	65

Üretilen yağlı tohumlu bitkilerin bir kısmının biyoyakıt üretiminde kullanılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur. Bu türden yağlı tohumlu bitkilerin üretiminin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bu ürünlerin üretimine yönelik artış oldukça yavaş seyretmektedir. Zira buradaki artış verim ve alan artışına bağlı kalmaktadır. Ancak, yeni türlerin üretime sokulması ile yağlı tohumlu bitkilerin çeşitlenmesi açısından bir avantajın sağlanacağı ve üretime ilave alanların devreye alınmasına imkan doğacağı belirtilmektedir. Yağlı tohumlu bitkilerin üretiminin artırılabilmesi için tuzluluk ve kuraklığa dayanaklı çeşitlerin geliştirilmesi oldukça büyük önem arz etmektedir (DPT: 2713-666, 2007).

2.2. Menengiç

Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*) Türkiye de yörelere göre çedene, çitlenbik, çıtlık, çitemik ve bıtım gibi farklı isimlerle anılmaktadır. Örneğin, Elazığ yöresinde çedene, Adana'nın Kozan ilçesinde çıtımk, Antalya'nın Akseki ilçesi Kuyucak Beldesinde çöfre veya sakızlak olarak bilinir. Menengiç ağacı ve oldunlaşmamış meyveleri Şekil 2.1'de örülmektedir.



a)

b)

Şekil 2.1. a) Menengiç ağacı, b) olgunlaşmamış menengiç meyvesi.

Pistacia terebinthus (terebinth veya turpentine tree) kuvvetli reçine kokulu ve küçük bir ağaçtır. Anacardiaceae (Sakız ağacigiller, Antep fıstığıgiller) familyasının bir üyesi olan bu ağaç türü Asya ve Akdeniz'e özgü bir bitki olmakla birlikte, Türkiye de yaygın olarak Güney kesimlerde yetişir (Davis, 1967). Özellikle Toros dağlarındaki çam ormanlarında 1600 m yükseklikte yetişmektedir (Baytop, 1984). Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinin kırsal kesimlerinde de yaygın olarak yetiştiği bilinmektedir.

Menengiçin kırmızımsı mor renkli çiçekleri Mart ve Nisan aylarında açar. Menengiç meyvesi küçük, küre biçiminde olup olgunlaşınca rengi yeşilden maviye dönüşür. Tohumları Ağustos-Eylül döneminde olgunlaşır. Soğuğa ve kuraklığa karşı dayanıklı olan bu ağaç türü drenajı iyi, kuru, sıcak, kireçli ve kayalık alanlarda daha iyi yetişir. En iyi gelişmeyi alkali topraklarda gösterir. Fazla boylanmaz, büyüme hızı düşüktür ve ışık isteği oldukça yüksektir (Çiftçi vd., 2009; URL-5; URL-4).

Menengiç, Ülkemizin doğal bitki örtüsünün bir parçası olup, tarımı yapılmaksızın doğal olarak kendiliğinden yetişen bir bitkidir. *Pistacia terebinthus*, aşılansak sureti ile Antepfıstığı'na dönüştürülebilir. Ülkemizdeki Antep fıstığı ağacı sayısı 42 milyon olup bunun 14 milyon kadarı Menengiç gibi yabancı türlerin aşılansak sureti ile elde edilmiştir (Atlı, 2010).

Menengiç bitkisinin aromatikliği ve ilkel zamanlardan beri bilinen tıbbi özellikleri, tanen (polifenolik bileşikler) ve reçine maddelerince zengin bir bitki olmasından

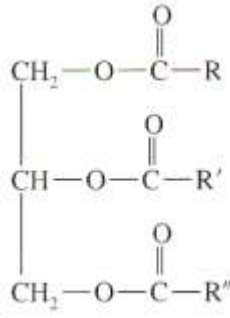
kaynaklanmaktadır. Bitkinin genç sürgün ve meyveleri gıda olarak kullanılabilir. Türkiye’de arkeolojik bulgular menengicin M.Ö. 7000 yılı civarında gıda olarak kullanıldığını göstermiştir. Menengiç meyveleri Türkiye de özel köy ekmeklerinin yapımında ve meze olarak kullanılmıştır. Menengiç meyveleri halk hekimliğinde, romatizma, öksürük ve karın ağrısı tedavisinde kullanıldığı gibi, yaprakları kaynatılarak mide tedavisinde de kullanılmıştır (Baytop, 1984; Walheim vd., 1981; Duke, 1990).

Ayrıca menengiç tohumlarının kavrulması sureti ile hazırlanan ve çedene kahvesi (menengiç kahvesi) olarak bilinen içeceğin halk hekimliğinde balgam söktürücü, solunum ve idrar yolları antiseptiği, göğüs yumuşatıcı, vücut içindeki yaraları tedavi edici, ayak terlemelerini önleyici, kolesterol düşürücü yada önleyici, regl söktürücü ve böbrek kumlarının dökülmesine yardımcı olması gibi bir takım özelliklerinin olduğu da bilinmektedir.

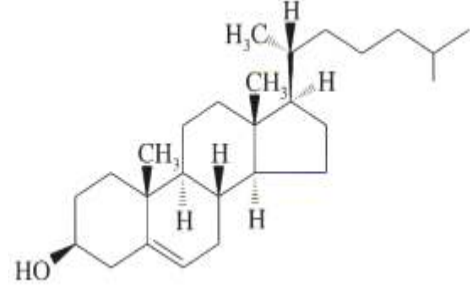
2.3. Lipit Kimyası

Yağlar diğer ismi ile lipitler suda çözünmeyen, fakat hidrokarbon ve dietil eter gibi apolar organik çözücülerde çözünen doğal organik bileşiklerdir. Bu tanıma uygun pek çok bileşik türü vardır. Gerçekten de lipitler çok çeşitlidir (Şekil 2.2.). Lipitlerin çoğu fiziksel özellik bakımından birbirlerine benzerlerse de biyolojik işlevleri bakımından birbirlerinden farklı oldukları gibi kimyasal özellik, işlevsel grup ve yapı bakımından da birbirlerinden farklıdır (Fallon vd., 1993; Uyar, 2001).

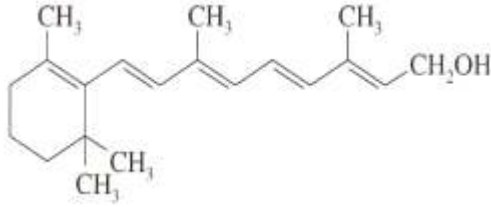
Yemeklik yağ olarak kullanılan bitkisel ve hayvansal yağların % 95-99’u saf trigliseritlerden meydana gelmiştir. Yağlarda trigliseritlerden başka mono-digliseritler, fosfatitler, serebrositler, serbest ve esterleşmiş steroller, terpenler, serbest yağ asitleri, tokoferoller, tokotrienoller, alkoller, karotenler, eser metaller, oksidasyon ürünleri, hidrokarbonlar, istenmeyen flavorlar, yağda çözünen vitaminler, renk ve koku maddeleri gibi bileşik grupları da bulunmaktadır. Bütün bu grupların tamamını ihtiva eden maddeler için lipit terimi kullanılır (Gunstone, 2005; Tayar ve Çıbık, 2011).



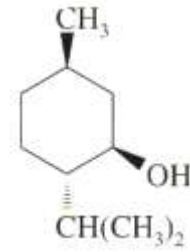
Hayvansal yada bitkisel yağ
(bir trigliserit, yada triaçilgliserin)



kolesterol
(bir steroid)



A vitamini
(bir terpenoit)

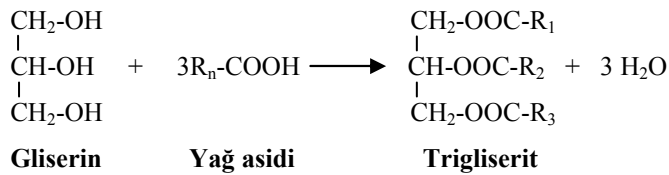


Mentol
(bir terpenoit)

Şekil 2.2. Bazı lipit türleri

2.3.1. Trigliseritler

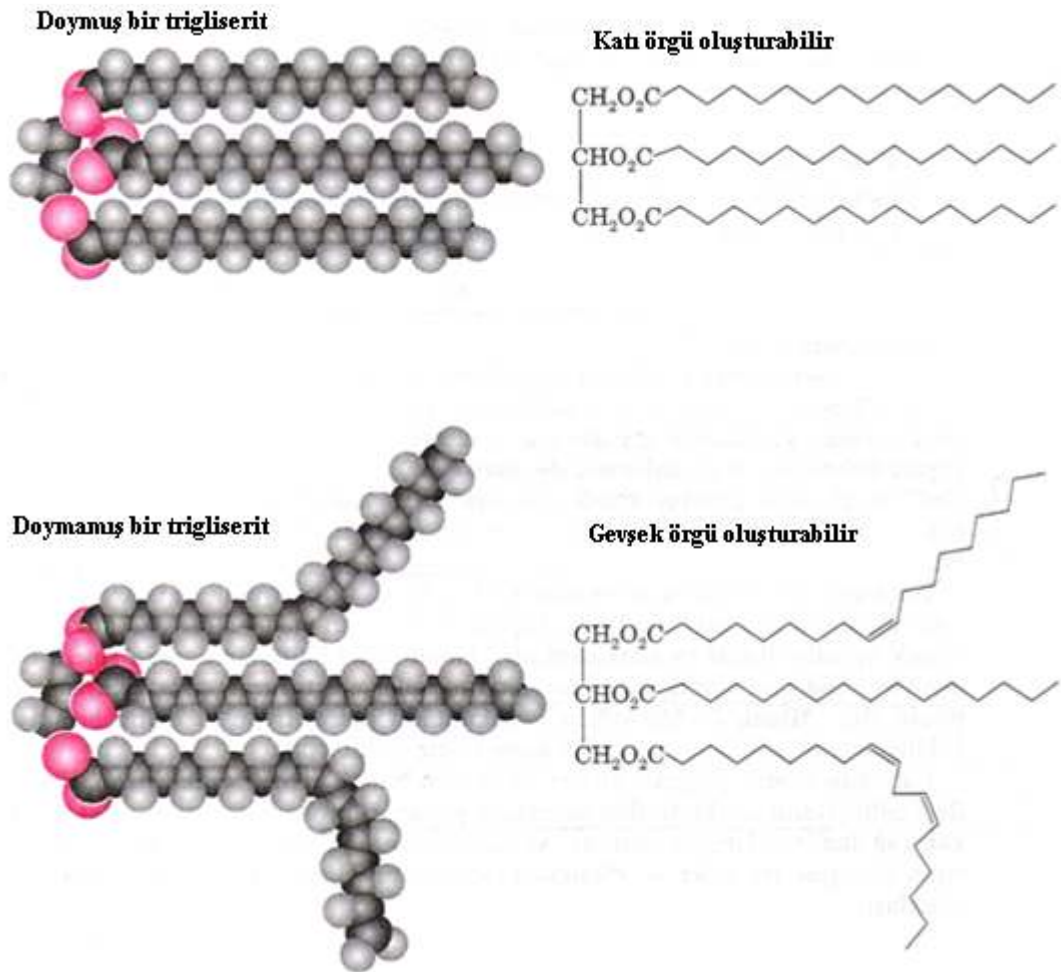
Yağlar trigliserit olup, gliserinin uzun karbon zincirli yağ asitleri ile aşağıdaki reaksiyon gereğince oluşturduğu triesterlerdir.



Yağlar katı (fât) ve sıvı (oil) olmak üzere ikiye ayrılır. Ancak bu ayırım keyfidir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan yağlara katı yağlar, sıvı halde bulunan yağlara ise sıvı yağlar denir. Hayvansal kökenli yağlar oda sıcaklığında genellikle katı halde olduğundan katı yağlara hayvansal yağlar da denir. Bitkisel kökenli yağlar ise oda sıcaklığında

genellikle sıvı halde olduklarından sıvı yağlara bitkisel yağlar da denir (Uyar, 2001). Diğer bir ifade ile doymuş yağ asitlerinin trigliseritlerini içeren yağlar katı, doymamış yağ asitlerinin trigliseritlerini içeren yağlar sıvıdır (Olçay, 1998).

Yağ asidinin hidrokarbon zinciri doymuş olabildiği gibi ikili bağlar da taşıyabilir. Doğada en yaygın yağ asidi olan oleik asit bir ikili bağ taşır. Birden fazla ikili bağ taşıyan yağ asitleri de vardır. Bunlar özellikle bitkisel yağlarda bulunurlar. Doğal yağ asitlerinde ikili bağlar daima *cis*-durumundadır. *Cis*-yapı yağların düşük sıcaklıkta erimesini sağlar. Doymuş yağ asitlerinin oluşturduğu zigzag yapı, moleküllerin birbirine yaklaşmasına ve dolayısıyla güçlü van der Waals çekimlerinin oluşmasına imkan tanır. Doymuşluk derecesi yüksek olan trigliseritler bu sebepten ötürü katı halde bulunur. Eğer zincirlerde az sayıda ikili bağ varsa moleküller düzenli ve sıkı örgüler oluşturamaz ve helezon yapılar meydana getirir (Şekil 2.3). Doymamışlık derecesi yüksek olan trigliseritler de bu sebeple sıvı yağ halinde bulunur (Uyar, 2001).



Şekil 2.3. Doymuş ve doymamış trigliseritlerin biçimleri (Uyar, 2001)

Yağlar, uzun hidrokarbon zincirli yağ asitlerini ihtiva ettiklerinden ve yapılarında hidroksil grubu bulundurmamaları nedeni ile suda çözünmezler buna karşılık hidroforb çözücülerde çözünürler (Olçay, 1998).

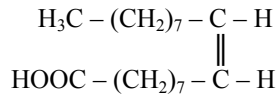
Doğal yağlarda en fazla bulunan yağ asitleri palmitik asit, stearik asit ve oleik asittir. Yağlarda yaygın olarak bulunan yağ asitleri aşağıda sıralanmıştır (Olçay, 1998);

1. Doymuş yağ asitleri $C_nH_{2n+1}COOH$

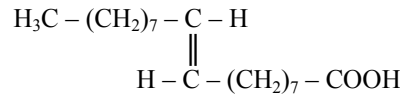
Stearik asit (stearin asit) doymuş yağ asididir.

2. Mono olefinik yağ asitleri $C_nH_{2n-1}COOH$

Bir tane çift bağ içeren yağ asitlerdir. Oleik asit (olein asit) bir tane çift bağ içerir. Oleik asitte çift bağa bağlı olan gruplar birbirinden farklı olabileceği için oleik asidin cis-trans izomerleri vardır. Cis şekline oleik asit, trans şekline ise elaidik asit (elaidin asit) denir. Elaidik asit katı kristal bir yapıdadır.

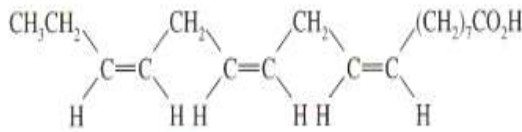


Oleik asit

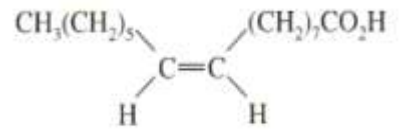


Elaidik asit

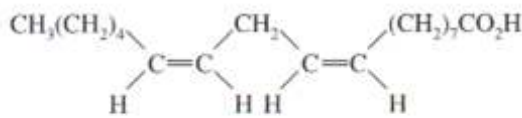
3. Poliolefinik yağ asitleri, iki veya daha fazla çift bağ içeren yağ asitleridir. Linoleik asitte (Linol) iki çift bağ linolenik asitte ise üç adet çift bağ vardır.



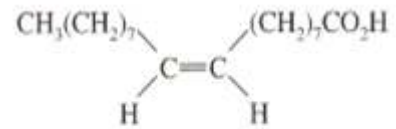
Linolenik asit
(cis,cis,cis-9,12,15-oktadekatrienoik asit)



Palmitoleik asit
(cis-9-heksadekenoik asit)



Linoleik asit
(cis,cis-9,12-oktadekadienoik asit)



Oleik asit
(cis-9-oktadekenoik asit)

Oleik asit, palmitoleik asit, linoleik asit ve araşidonik asit hayvansal yağlarda en çok bulunan doymamış yağ asitleridir. Linoleik asit (18:2, ω -6), linolenik asit (18:3, ω -3) ve araşidonik asit insanlar için esansiyeldir (Lehninger vd., 2004). İnsan vücudu, esansiyel yağ asitleri olarak da bilinen temel yağ asitlerini (TYA) sentezleyememektedir. Bu durum, insan vücudunun 9. karbon atomundan sonraki çift bağı sentezleyen enzim sistemine (desaturaz enzimleri) sahip olmamasından kaynaklanmaktadır (Lorgeril ve Salen, 2004; Başoğlu, 2006). Ancak, insan ve hayvan vücudunda, temel yağ asitlerinden olan linoleik ve linolenik asitlerdeki çift bağlar ile karboksil grubu arasında yeni çift bağların oluşması ve karbon zincirinin uzaması mümkündür. Bu mekanizma ile 20-22 karbonlu ve 3, 4, 5 ve 6 çift bağlı yağ asitleri oluşabilir. Bu iki temel yağ asidinden meydana gelen yüksek doymamış yağ asitleri de temel yağ asitleridir. Linoleik ve α -linolenik asitlerden meydana gelen bu yüksek doymamış yağ asitlerine uzun zincirli temel yağ asitleri denir. Uzun zincirli temel yağ asitlerinin en önemlileri araşidonik asit (20:4, n-6) ve dokosa hekzaenoik asittir (22:6, n-3) (Başoğlu, 2006).

Temel yağ asitleri insan vücudu için oldukça önemli maddelerdir. Özellikle ω -3 ve ω -6 yağ asitlerinin çocukların ruhsal ve bedensel gelişimi için oldukça önemli olduğu belirtilmektedir (Gadoth, 2008). Esansiyel yağ asitlerinin faydaları bununla sınırlı kalmayıp, tümör oluşumunu inhibe edici ajan olarak, kolesterol düşürücü, kalp damar hastalıklarını tedavi edici, alerjik reaksiyonları ve inflamasyonu azaltıcı, aterosklerozisi azaltıcı, immün sistemini güçlendirici gibi pek çok fonksiyonunun olduğu ifade edilmektedir (Başoğlu, 2006). Esansiyel yağ asitleri prostaglandinlerin sentezinde de kullanılır (Uyar, 2001). Bazı yağ asitlerinin isimleri ve sembolleri Tablo 2.3'te verilmiştir (Lundberg, 1984).

Yağ asitlerinin yapısında yer alan, hidrokarbon zinciri karbonları, -COOH karbonundan itibaren isimlendirilir. -COOH karbonuna komşu ilk karbon atomuna α -karbon, ikinciye β -karbon ve üçüncüye de γ -karbon denir. En sonda yer alan metil grubunun karbonu ise ω -karbon olarak adlandırılır (Lehninger vd., 2004).

Yağ asitlerinin erime sıcaklığı karbon sayısı ile yükselir. Aynı durum yağ asitlerinin oluşturduğu trigliseritler için de geçerlidir. Doymuş yağ asitlerinden oluşan trigliseritler yüksek erime noktasına sahip olduklarından oda sıcaklığında katıdır. Yüksek oranda doymamış ve birden çok doymamış yağ asidi içeren trigliseritler ise daha düşük erime noktasına sahip olduklarından oda sıcaklığında sıvıdır (Okay ve Yıldırım, 2002).

Tablo 2.3. Yağ asitlerinin sistematik ve yaygın isimleri.

Nümerik sembol	Yapı $H_3C-R-COOH$	Sistematik adı	Yaygın adı
4:0	$-(CH_2)_2-$	Bütanoik	Bütirik
6:0	$-(CH_2)_4-$	Hekzanoik	Kaproik
8:0	$-(CH_2)_6-$	Oktanoik	Kaprilik
10:0	$-(CH_2)_8-$	Dekanoik	Kaprik
10:1	$CH_2=CH(CH_2)_7-$	Desenoik	Kaproleik
12:0	$-(CH_2)_{10}-$	Dodekanoik	Laurik
12:1	$-CH_2CH=CH(CH_2)_7-$	Dodesenoik	Lauroleik
14:0	$-(CH_2)_{12}-$	Tetradekanoik	Miristik
14:1	$-(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_7-$	Tetradesenoik	Miristoleik
16:0	$-(CH_2)_{14}-$	Hekzadekanoik	Palmitik
16:1	$-(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7-$	9-Hekzadesenoik	Palmitoleik
18:0	$-(CH_2)_{16}-$	Oktadekanoik	Stearik
18:1 (6)	$-(CH_2)_{10}CH=CH(CH_2)_4-$	Oktadesenoik	Petroselinik
18:1 (9)	$-(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-$	<i>cis</i> -9-Oktadesenoik	Oleik
18:1 (11)	$-(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_9-$	11-Oktadesenoik	Vaksenik
18:2 (9,12)	$-(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7-$	<i>cis,cis</i> -9,12-Oktadekadienoik	Linoleik
18:3 (9,12,15)	$-(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7-$	9,12,15-Oktadekatrienoik	(9,12,15)-Linolenik
18:3 (6,9,12)	$-(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_4-$	6,9,12- Oktadekatrienoik	(6,9,12)-Linolenik
18:3 (9,11,13)	$-(CH_2)_3(CH=CH)_3(CH_2)_7-$	9,11,13-Oktadekatrienoik	Eleostearik
20:0	$-(CH_2)_{18}-$	Aykosanoik	Araşidik
20:1	$-(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_7-$	Eikosenoik	Gadoleik
20:2 (8,11)	$-(CH_2)_6(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_6-$	8,11-Eikosadienoik	
20:3 (5,8,11)	$-(CH_2)_6(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_3-$	5,8,11-Eikosatrienoik	
20:4 (5,8,11,14)	$-(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_4(CH_2)_3-$	5,8,11,14-Eikosatetraenoik	Araşidonik
22:0	$-(CH_2)_{20}-$	Dokosanoik	Behenik
22:1	$-(CH_2)_{11}CH=CH(CH_2)_7-$	Dokosenoik	Erüsik
24:0	$-(CH_2)_{22}-$	Tetrakosanoik	Lignoserik
24:1	$-(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{13}-$	<i>cis</i> -15-Tetrakosenoik	Nervonik
26:0	$-(CH_2)_{24}-$	Hekzakosanoik	Serotik
28:0	$-(CH_2)_{26}-$	Oktakosanoik	Montanik

Bazı yağ asitlerinin fiziksel özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir (Okay ve Yıldırım, 2002; Başoğlu, 2006). Neredeyse bütün doğal yağ asitleri çift sayıda karbon taşır. Çünkü yağ asitlerinin biyosentezinde, asetilkoenzim A'daki iki karbonlu asetil grupları kullanılır (Uyar, 2001; Okay ve Yıldırım, 2002). Diğer bir ifade ile yüksek yağ asitleri, organizmada asetik asit moleküllerinin birbiriyle birleşmesinden ve oluşan ürünlerin indirgenmesinden oluşmaktadır. Asetik asidin karbon sayısı çift olduğundan oluşan uzun karbon zincirli yağ asitlerinde de karbon sayısı çifttir. Bu sebeple doğal yağlarda yalnız karbon sayısı çift olan yağ asitleri bulunmaktadır (Olcay, 1998).

Tablo 2.4. Yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri.

Yağ Asitleri	Erime sıc., (°C)	Kaynama sıc., (°C)	Molekül ağırlığı
Bütirik asit	-7.9	162	88.1
Kaproik asit	-3.2	206	116.16
Kaprilik asit	16.3	239	144.21
Kaprik asit	31.3	269	172.26
Kaproleik asit	-	142.8	170.2
Laurik asit	43.9	130	200.31
Miristik asit	54.4	149	228.36
Miristoleik asit	-4.5	108	226.4
Palmitik asit	63	167	256.42
Palmitoleik asit	-0.5-0.5	-	254.4
Stearik asit	70	184	284.47
Oleik asit	4	153	284.5
Petroselinik asit	30-33	208-210	282.5
Vaksenik asit	39.5	-	282.5
Linoleik asit	-5	202	280
Linolenik asit	-11	157	278
Araşidik asit	75.4	204	312.52
Araşidonik	-49.5	-	304
Erüsik asit	33.5	241.3	338.6
Behenik asit	79.9	306	340.57
Lignoserik asit	84.2	-	368.62

Doymamış yağ asitlerinde ilk ikili bağ genellikle 9 ve 10 numaralı karbonlar arasında bulunur, geri kalan ikili bağlar ise genellikle 12 ve 15 numaralı karbonlar ile başlar (linoleik ve linolenik asitlerde olduğu gibi). İkili bağlar bu sebepten ötürü konjuge değildir. Üçlü bağlar ise yağ asitlerinde nadiren bulunur (Okay ve Yıldırım, 2002).

Linoleik asit ve linolenik asidin trigliseritlerini içeren bezir yağı havada kurur. Havanın oksijeni ile sert katı formuna dönüşür. Havanın oksijeni, çift bağlara bağlanarak ayrı ayrı moleküllerin oksijen köprüleri ile birleşmesini sağlar. Aktif olan karbon iki çifte bağ arasında bulunan metilen grubudur.



Metilen grubundaki bir hidrojen molekülü çift bağa geçer ve oksijen metilen grubunda yer alır. Bu nedenle sadece bir çift bağ içeren yağ asitlerinin gliseritlerini içeren yağlar kurumazlar (Olçay, 1998). Bu durumun bir sonucu olarak sıvı yağlar kuruma özelliğine göre de sınıflandırılabilirler. İyot indisi 90'nın altında olan yağlar kurumayan yağlar, iyot indisi 90-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan yağlar ve iyot indisi 130'un üzerinde olan yağlar ise kuruyan yağlar olarak isimlendirilebilir. Ayçiçeği yağı kuruyan,

mısır, pamuk ve soya yağı yarı kuruyan zeytinyağı ise kurumayan yağlara örnek olarak verilebilir (Tayar ve Çıbık, 2011).

Bitkisel yağları yağ asidi bileşimlerine göre sınıflandırmak da mümkündür. Bu kapsamda yağlar, laurik asit yağı, palmitik asit yağı, oleik/linoleik asit yağı, yüksek oleik asit yağı, ve linolenik asit yağı gibi gruplara ayrılabilir. Hindistan cevizi gibi orta uzunlukta karbon zincirli yağ asidi içeriği en yüksek (özellikle laurik asit) olan yağlar laurik asit yağı ve palm yağı gibi palmitik asit içeriği en yüksek olan yağlar ise palmitik asit yağı sınıfına girer. Oleik/linoleik asidi yağları, bitkisel yağların en yaygın olanıdır. Yerkıstığı yağı (% 38 oleik ve % 41 linoleik), aspir yağı (% 14 oleik ve % 75 linoleik), ayçiçeğı yağı (% 20 oleik ve % 69 linoleik) ve susam yağı (% 38 oleik ve % 45 linoleik) oleik/linoleik asidi yağların en belirgin olanlarıdır. Oleik asit içeriği % 78 ve üzerinde olan yağlar ise yüksek oleik asit yağı olarak bilinir. Linolenik asit içeriği % 50-60 civarında olan keten tohumu yağı linolenik asidi yağının en iyi örneğı olmakla birlikte % 8 linolenik asit içeriğı olan soya yağı da göreceli olarak linolenik asidi yağına örnek teşkil edebilir (Gunstone, 2005).

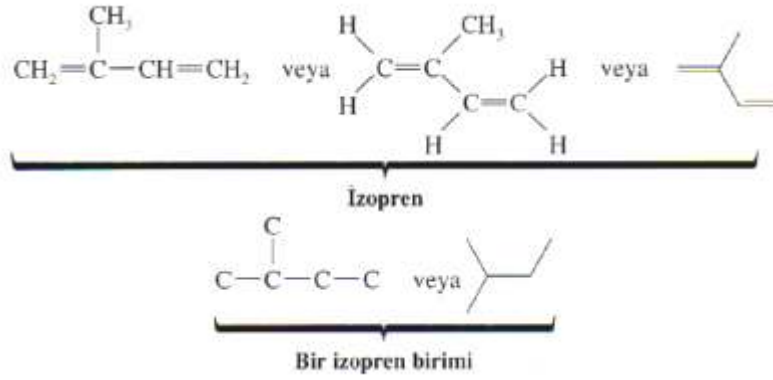
2.3.2. Serbest yağ asitleri

Yağ içerisinde gliserin ile esterleşmemiş halde bulunan yağ asitleridir. Rafinasyon işlemi ile ortamından uzaklaştırılmaları gerekir (Tayar ve Çıbık, 2011). Gerek ham gerekse rafine yağ üretiminde serbest yağ asitlerinin tayini oldukça önemli bir husustur. Serbest yağ asitleri, yağların yenilebilirliğinin ve mevcut şartlarının (kalite, saflık, tazelik vs) bir göstergesi olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Pearson, 1970; Alpar vd., 1971; URL-2, 2011).

2.3.3. Terpenler ve terpenoitler

Bitki esaslı bazı maddeler, hidrodestilasyona tabi tutulduğunda uçucu yağlar olarak bilinen kokulu bileşiklerin bir karışımı elde edilir. Bu bileşikler özellikle ilaç ve parfüm üretiminde kullanılır. Genellikle, terpenler olarak bilinen hidrokarbonlar ve terpenoitler olarak bilinen oksijen içeren bileşikler uçucu yağların en önemli bileşenleridir. Terpenler izopren birimi olarak bilinen iki veya daha fazla C5 biriminden oluşmuştur. İzopren, 2-metil-1,3-bütadiendir. Bitkiler terpenleri izoprenlerden sentezlemezler. Ancak terpenlerin

yapısının aydınlatılmasında izoprenler oldukça önemlidir. İzopren ve izopren birimi farklı şekillerde gösterilebilir (Okay ve Yıldırım, 2002).

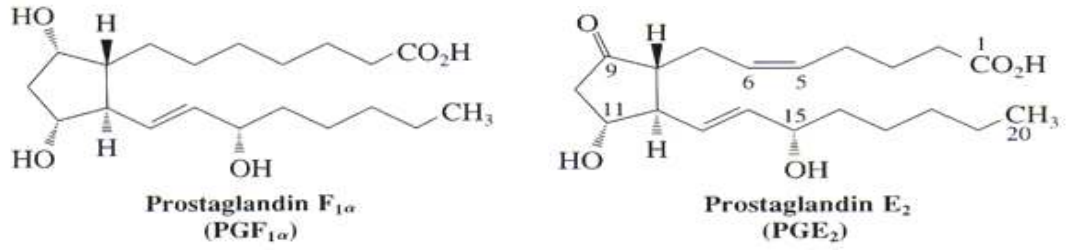


2.3.4. Steroller (Steroitler)

Birçok bitkisel yağ 1000-5000 ppm (1-5 g/kg) aralığında serbest veya ester formunda sterol içerir. En fazla kolza ve mısır yağında sırasıyla 5-11 g/kg ve 8-22 g/kg oranında bulunur (Gunstone, 2005). Steroller önemli biyolojik düzenleyicilerdir ve canlı organizmaya verildiklerinde hemen hemen her zaman önemli fizyolojik etkiler gösterirler. Bu önemli bileşikler arasında erkek ve kadın seks hormonları, adrenokortizonlu hormonlar, D vitaminleri, safra asitleri ve kalbi etkileyen zehirler de vardır (Okay ve Yıldırım, 2002). En yaygın olarak bilinen steroller biri olan kolesterol hemen hemen bütün hayvan dokularından elde edilebilir. Kolesterol, bitki sistemlerinde 20-50 ppm konsantrasyonunda mevcut olup önem arz edecek bir düzeyde bulunmaz. Özellikle insan safra taşları zengin bir kaynaktır (Gunstone, 2005; Okay ve Yıldırım, 2002).

2.3.5. Prostaglandinler

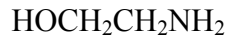
Lipitlerin bir başka türü de prostaglandinlerdir. Prostaglandinler, bir beş üyeli halka, en az bir ikili bağ ve birkaç oksijen bulunduran fonksiyonel gruplar içeren 20 karbonlu karboksilik asitlerdir. Biyolojik olarak çok etkin olan prostaglandinlerin ikisi prostaglandin E_2 ve prostaglandin $\text{F}_{1\alpha}$ dır. Prostaglandinlerin kalp atışını, kan basıncını, kan pıhtılaşmasını, gebeliği, döllenmeyi ve alerjik tepkimeleri önlediği bilinmektedir (Okay ve Yıldırım, 2002).



2.3.6. Fosfolipitler

Yağların diğer bir sınıfı fosfolipitlerdir. Fosfolipitler, gıda ürünlerinde ve endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılan oldukça değerli ürünlerdir. Her tür yağda az miktarda da olsa bulunurlar. Ayçiçeği tohumunda % 1.5, kolza tohumunda % 2.5 ve en fazla soya yağında % 3.2 oranında bulunan fosfolipitler rafinasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırılır (Gunstone, 2005).

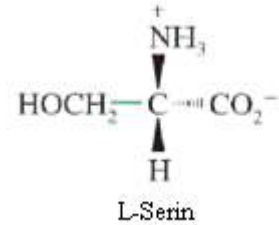
Birçok fosfolipit yapısal olarak fosfatidik asit olarak bilinen bir gliserin türevidir. Fosfatidik asitte, gliserinin iki hidroksil grubu ester bağı ile yağ asitlerine diğer hidroksil grubu da bir ester bağı ile fosforik aside bağlanmıştır. Fosfatidik asitin fosfat grubu başka bir fosfat ester bağı ile aşağıda verilen azot içeren bileşiklerden birine bağlanırsa fosfatitler meydana gelir (Okay ve Yıldırım, 2002).



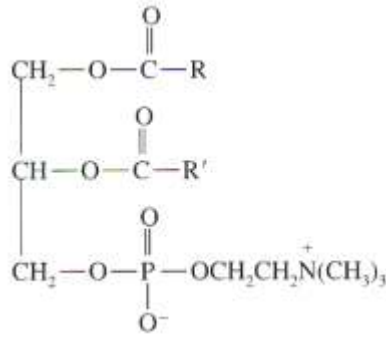
2-Aminoetanol
(Etanolamin)



Kolin



Lesitinler, sefalinler, fosfatidilserinler ve plazmalojenler en önemli fosfatitlerdir. Fosfatitler hem polar hemde apolar gruplara sahip moleküller olması nedeni ile sabun ve deterjanlara benzerler. Sabunlar ve deterjanlar gibi fosfatitlerde sulu ortamda miseller oluşturarak çözünürler (Okay ve Yıldırım, 2002).



Lesitin (bir fosfatit)

2.3.7. Yağ alkolleri ve hidrokarbonlar

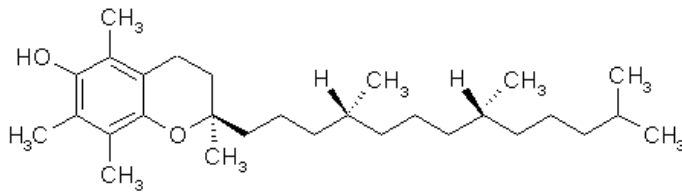
Yağların sabunlaşmayan kısmının bir bölümünü oluşturan yağ alkolleri hayvansal ve bitkisel yağlarda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Yağ alkolleri yüksek moleküllü bileşikler olup setilalkol, stearilalkol, oleilalkol ve miristil alkol bu grubun en yaygın örneklerini teşkil etmektedir. Yağların sabunlaşmayan kısmını oluşturan bir diğer grup ise hidrokarbonlardır. Hidrokarbonlar genellikle tek sayıda karbon atomu içerir ve zincir yapıları dallanma gösterir. Hidrokarbonlarda fosfatitler gibi rafinasyon sırasında ortamdan uzaklaşırlar. Squalen ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$), pristan ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), gadusen ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}$) ve hypogen ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$) bu bileşiklerin en önemlileri arasında zikredilebilir (Başoğlu, 2006).

2.3.8. Renk maddeleri (lipokromlar)

Yağlarda serbest veya ester halinde bulunan renk maddeleri genelde karotenlerden oluşur. Uzun karbon zincirine sahip olan karotenler, yağlarda çözünen hidrokarbonlar ve alkollerden ibaret olup çok sayıda konjuge bağ içermektedir. Renkleri de bu konjuge bağlardan dolayı oluşur. Karotenler genelde sarı, turuncu veya kırmızı renklidir. Havanın oksijeni ile epoksit yada diğer oksidasyon ürünlerine dönüşebilirler. Tüm karotenler ışığa karşı hassastır ve içerdikleri konjuge bağlar hidrojenle doyurulduğunda renksiz bileşiklere dönüşür (Gunstone, 2005; Başoğlu, 2006).

2.3.9. Yağda çözünen vitaminler

A, D, E ve K vitaminleri yağda çözünen vitaminler olup yemeklik yağlarda daha çok A, D ve E vitaminlerine rastlanır. K vitamini daha çok bitkilerin yeşil kısımlarında bulunur. Bu vitaminler rafinasyon esnasında büyük kayba uğradığı için margarin üretiminde olduğu gibi A ve D vitaminleri yağa sonradan ilave edilmektedir. A vitamini büyümeyi sağlayıcı, D vitamini kemik oluşumunu sağlayıcı, E vitamini ise kısırlılığı önleyici etkiye sahiptir. K vitamini eksikliğinde ise vücutta kanamalar olur. Bu vitamin kanın pıhtılaşmasını sağlar (Başoğlu, 2006).



E vitamini (α -tokoferol)

2.4. Yağların Biyolojik İşlevleri

Gıda maddeleri içinde yağların önemli bir yeri vardır. Dünyada üretilen yağların yaklaşık olarak % 80 i beslenme maksatlı kullanılır. Bu yağlar bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Gıda olarak aldığımız yağların bir kısmı görünen yağ diğer bir kısmı ise görünmeyen yağ olarak ifade edilebilir. Margarin, tereyağı ve yemekler üzerinde görünür bir biçimde olan yağlar veya sıvı yağlar vasıtası ile vücuda doğrudan alınan yağlar görünen yağlar olarak ifade edilir. Süt, peynir, et, balık ve kuru yemiş gibi yağ muhteviyatı yüksek yiyeceklerle vücuda dolaylı olarak alınan yağlar ise görünmeyen yağlar olarak ifade edilebilirler (Başoğlu, 2006).

Yağlar üç temel besin maddesinden biri olup, insan metabolizmasının enerji ihtiyacının büyük bölümünü karşılamakla birlikte daha birçok fizyolojik ve biyolojik fonksiyona sahiptir (Fallon vd., 1993; Lorgier ve Salen, 2004).

Karbonhidratlar 4.1 kcal/g ve proteinler 4.35 kcal/g civarında enerji içeriğine sahip iken yağlar yaklaşık olarak 9.4 kcal/g enerji içeriğine sahiptir. Bu durumu, yağ moleküllerinin C sayısı ile açıklamak mümkündür. Bir yağ molekülünün içerdiği 3 yağ asidi molekülünden her biri 12-24 C atomu ihtiva etmektedir. Yağlar hidrofob oldukları

için su ile karışmazlar. Bu nedenle gıdalarda çoğunlukla saf halde bulunurlar. Buna karşılık protein ve karbonhidratlar hidrofilik oldukları için su ile karışım oluştururlar ve gıdalarda genellikle saf halde bulunmazlar. Yağlar genellikle susuz bir biçimde vücuda alındıklarında en yüksek kalori yoğunluğuna sahiptir. Karbonhidratlar da vücutun enerji gereksinimini karşılar, ancak yağlar kadar enerji veremezler (Başoğlu, 2006).

Yağların beslenme üzerindeki etkilerine ilişkin hayvanlar üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Farelere yağlı besinler verildiğinde gelişmenin hızlandığı, cinsel olgunluğā erken ulaşıldığı, ömrün uzadığı ve birçok hayvanda i ve dış strese karşı direncin arttığı belirtilmiştir. Farelere yağsız diyet uygulandığında ise, derinin pul pul olduğu, kilo kaybının meydana geldiği, böbrek lezyonlarının oluştuğu ve hayvanların öldüğü ifade edilmiştir. Fare köpek, domuz, koyun, keçi ve danalarda, özellikle temel yağ asitleri (TYA) eksikliği nedeniyle birçok anormal belirtilerin oluştuğu gözlenmiştir. Yağ verildiği zaman ise bu belirtilerin ortadan kaybolduğu ifade edilmiştir (Başoğlu 2006).

Yağların kalori verme ile ilgili olmayan diğerk işlevleri aşağıdaki gibidir (Fallon vd., 1993; Lorgetil ve Salen, 2004; Başoğlu 2006).

- Enzimatik reaksiyonlarda koenzim olarak fonksiyon gösterirler.
- Membranlarda yapı bileşeni olarak rol üstlenirler.
- Bazı bakteri, bitki ve böceklerin hücre duvarlarında dış katmanı koruyucu olarak görev yaparlar.
- Metabolik yakıt ve metabolik yakıt için depolama biçimi olarak rol üstlenirler
- Yağlar aynı zamanda yağda çözünen vitaminlerin (A, D, E ve K) doğal bir kaynağıdır. Buna ek olarak B vitamininin de idareli kullanılmasına yardımcı olurlar.
- TYA vücut tarafından sentezlenemez. Vücutun sentezleyemediği bu yağ asitlerinin mutlaka bitkisel veya hayvansal kökenli yağlarla alınması gerekir.
- Yağlar vücut sıcaklığının korunmasında izolatör görevi yaparlar.
- İnsan vücutu yaşlandıkça derisi esnekliğini kaybeder. Bu durumun ortadan kalkması için diyetle her gün belirli miktara bitkisel yağ alınması gerekir.
- Doğrudan veya dolaylı olarak sinir sistemi üzerine yaptığı olumlu etki ile sindirim metabolizmasının düzenli çalışmasını hem de iştah açılmasına katkı sağlarlar.
- Yağlar hücre zarında protein tabakaları arasında yer alırlar ve hücre tarafından alınacak maddeleri süzerek filtrasyon görevi yaparlar.

- Uzun süre yağsız diyet uygulandığında deride pul pul dökülmeler ve sebepsiz kanamalar görülür. Bu durumda mutlaka bitkisel yağ diyeti uygulanmalıdır.

2.5. Yağ Ekstraksiyonu

Yağlı tohum ve çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu ile ilgili olarak modern ekstraksiyon tekniklerine yönelik beklentileri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Çevre güvenliği.
- Sıfır toksisite.
- Hız ve otomatikleşme.
- Sağlamlık.
- Yüksek duyarlılık.
- Düşük veya optimum maliyet.

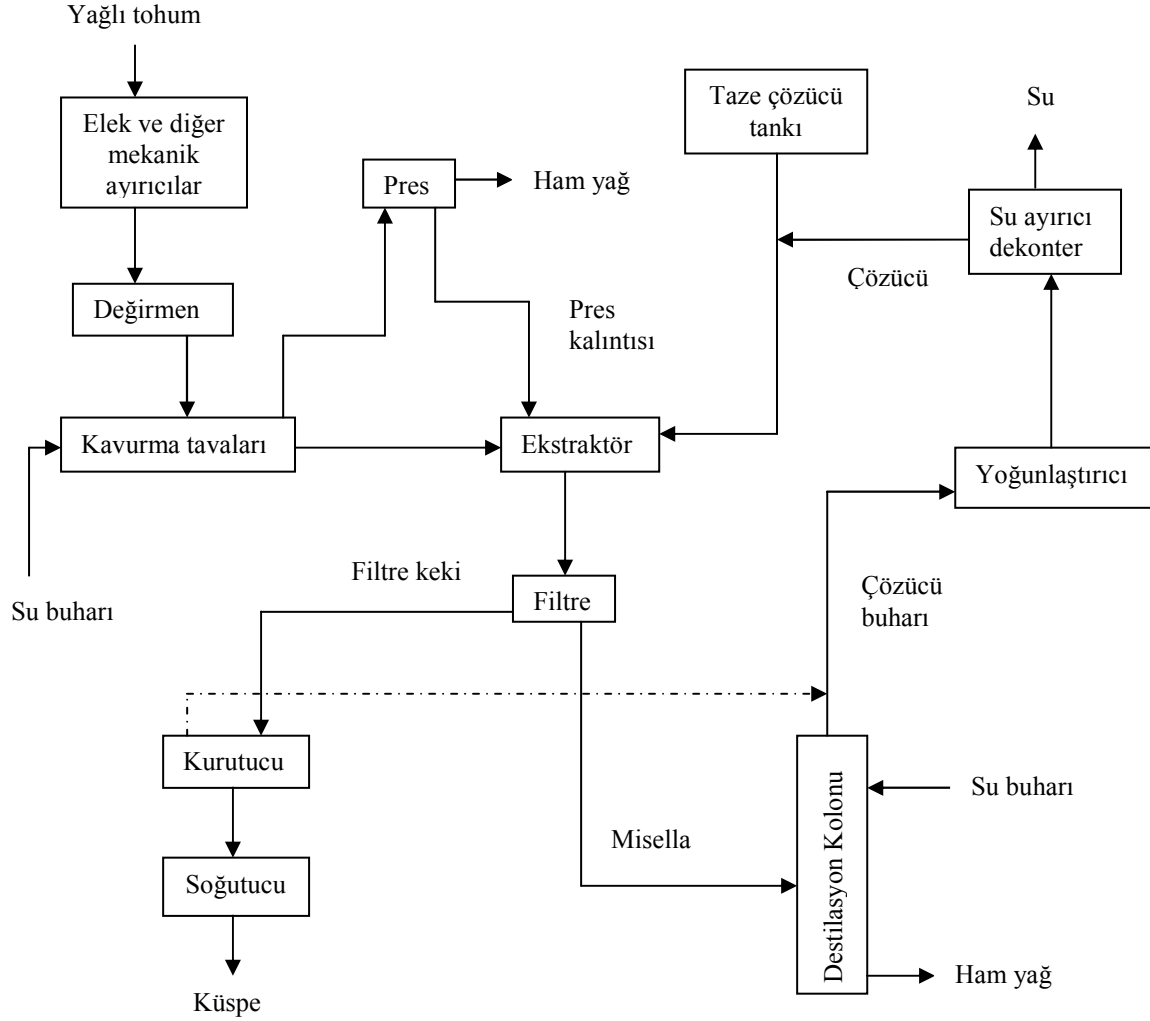
Ancak bu kriterleri birlikte sağlayan bir yöntem henüz mevcut olmamakla birlikte, umut verici olan bazı teknikler de vardır. Bu teknikler; süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE), basınçlı sıcak su ekstraksiyonu (PHWE), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), membran destekli çözücü ekstraksiyonu (MASX) ve katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) dur. Bu teknikler gıda ve tarımsal örneklerden küçük veya büyük bileşenleri ekstrakte etmek maksadı ile kullanılan tekniklerdir (Turner, 2006). Yemeklik yağ üretiminde ise, hala yaygın bir biçimde kullanılan teknik köklü bir prosedüre sahip olan çözücü ekstraksiyonu tekniğidir.

2.5.1. Çözücü ekstraksiyonunun prensipleri

Çözücü ekstraksiyonu, yağlı tohumu uygun bir çözücü ile muamele ederek yağın çözücü fazına geçmesi esasına dayanır. Yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu, öğütme, kavurma (kondisyonlama), ekstraksiyon, filtrasyon, destilasyon ve yoğunlaştırma gibi bir dizi işlem neticesinde meydana gelir.

Yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunun genel bir akım şeması Şekil 2.4'te verilmiştir. Pres tekniği de çözücü ekstraksiyonu gibi ham yağ elde etme yöntemlerinden biri olarak kullanılmaktadır. En iyi hidrolik preslerde bile küspede kalan yağ miktarı % 5-

6, sürekli preslerde (expeller) ise % 3-4'ün altına düşürülememektedir. Buna karşılık çözücü ekstraksiyonu ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, küspede kalan yağ miktarı en fazla % 1 genellikle % 0.5 dolaylarındadır (Başoğlu, 2006).



Şekil 2.4. Yağ ekstraksiyonu akım şeması

Çözücü ekstraksiyonunda, yağ dışında bazı bileşenlerin de çözünerek ekstrakt faza taşınması mümkündür. Oysa pres yönteminde böyle bir durum söz konusu değildir. Bu nedenle pres ürünü yağ, ekstraksiyon ürünü yağa göre daha kalitelidir. Herhangi bir materyalden yağı kazanmak için çözücü ekstraksiyonu etkili bir yöntem olmakla birlikte, düşük oranda yağ içeren materyallerden yağı kazanmak için çözücü ekstraksiyonu daha çok avantaj sağlamaktadır. Buna karşılık mekanik pres yöntemi ile kazanılamayan yağ miktarı, hammadelerdeki yağ içeriğinin azalması ile artış göstermektedir (Williams,

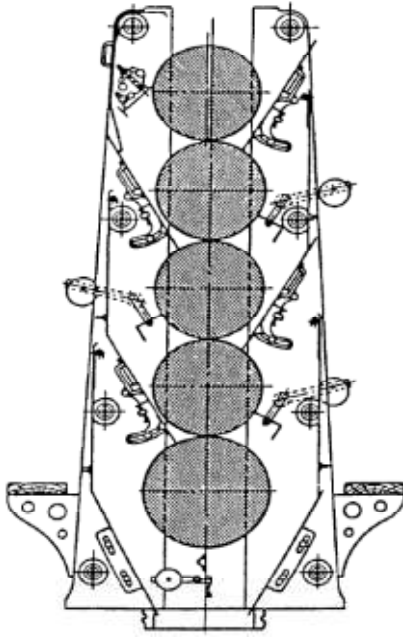
2005). Yağlı tohum endüstrisindeki teknolojik gelişmeler, köklü bir değişimi amaç edinmemekle birlikte, bu sahadaki iyileştirme çalışmaları iyi bir ürün kalitesi ve yüksek verim elde etmek için uygun işleme koşullarını bulmak üzerinde yoğunlaşmıştır. Çözücü ekstraksiyonu, yağlı tohumlardan yağ elde etmek için kullanılan en yaygın metot dur ve bu tekniğin prensibi oldukça basittir (Perez vd., 2011).

Çözücü ekstraksiyonu ile yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonunun kinetiği, ham madenin morfolojisi, bileşimi, ham maddenin öğütülmesi, partiküllerin mekanik özellikleri, yapısı ve hidrotermal ön işlem gibi birçok parametreye bağlıdır. Ekstraksiyon boyunca en etkin parametreler sıcaklık ve ekstraksiyon süresidir. Bunun yanı sıra kullanılan çözücünün polaritesi de oldukça büyük önem arz etmektedir (Perez vd., 2011; Rowe ve Arnold, 1956; Gülbaran ve Gülbaran, 1981; Johnson, 2002). Ekstraksiyon sıcaklığı, yağın viskozitesini düşürmesi sonucu ekstraksiyonu kolaylaştırması açısından oldukça önemli bir unsurdur. Buna rağmen farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstraksiyon hızları arasında belirgin farklılıklar olmamakla birlikte ısıtılmış çözücü ile yapılan ekstraksiyon işlemleri avantaj arz etmektedir (Bockisch, 1997). Ekstraksiyon sıcaklığı difüzyon katsayısını yükseltmesi, çözücünün yüzey gerilimini ve viskozitesini düşürmesi ve bu suretle çözünürlük özelliğini iyileştirmesi açısından da oldukça önemli bir parametredir.

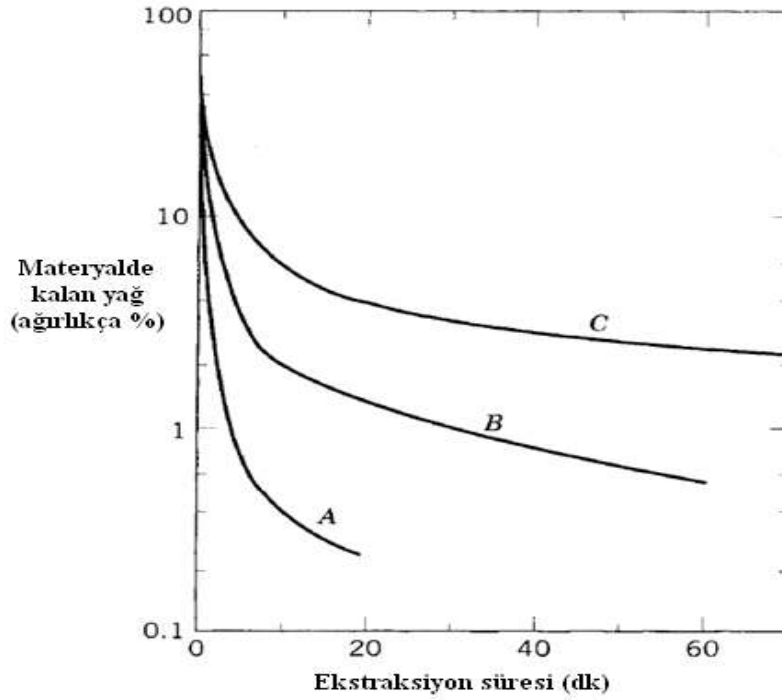
Ekstraksiyon öncesi uygulanan öğütme işleminin bir takım avantajları vardır. Özellikle ekstraksiyon süresini etkileyen oldukça etkili bir parametredir. Yağlı tohumların partikül boyutu küçüldükçe yağın difüzyon katsayısı artar (Williams, 2005). Şekil 2.5’de öğütme işlemi için kullanılan bir yağlı tohum değirmeninin şekli görülmektedir. Kondisyonlama ya da pişirme süreci boyunca ısı ve nem transferini kolaylaştırmak için, tohum partikül boyutunun küçültülmesine ihtiyaç duyulur. Ancak, aşırı boyut küçültme işlemi pullama sürecinin verimini düşürmektedir (Johnson, 2002).

Şekil 2.6’da farklı boyutlara sahip hammadeler için yağ veriminin ekstraksiyon süresi ile nasıl değiştiği görülmektedir. A eğrisi 0.19 mm tanecik boyutundaki soyanın, B eğrisi 0.24 mm tanecik boyutundaki çığitin ve C eğrisi ise 0.19 mm tanecik boyutundaki keten tohumlarını temsil etmektedir (Williams, 2005).

Yağlı tohum taneciklerinin ekstraksiyonuna etki eden bir diğer parametre, ekstraksiyon öncesi yağlı tohumların tabi tutulduğu ısıl ön işlemlerdir. Çok katlı tavalarda gerçekleştirilen (Şekil 2.7) kondisyonlama veya kavurma işlemi sırasında, tohumlar öncelikle 70-90 °C sıcaklıkta yaklaşık 15-30 dakika tutulmaktadır. Sonrasında materyalin



Şekil 2.5. 5'li öğütme valsleri.



Şekil 2.6. Partikül boyutu ve ekstraksiyon süresi ile ilişkili teorik ekstraksiyon eğrileri.

nem içeriğine bağlı olarak, genellikle su buharı yardımı ile % 18 dolaylarına kadar nemlendirilir. Nemlendirildikten sonra sıcaklık 115-130 °C'a kadar çıkartılarak materyalin

nem içeriği olması gereken değere kadar düşürülür. Bu işlem toplamda yaklaşık 60-120 dakika sürebilir (Johnson, 2002; Başoğlu, 2006).

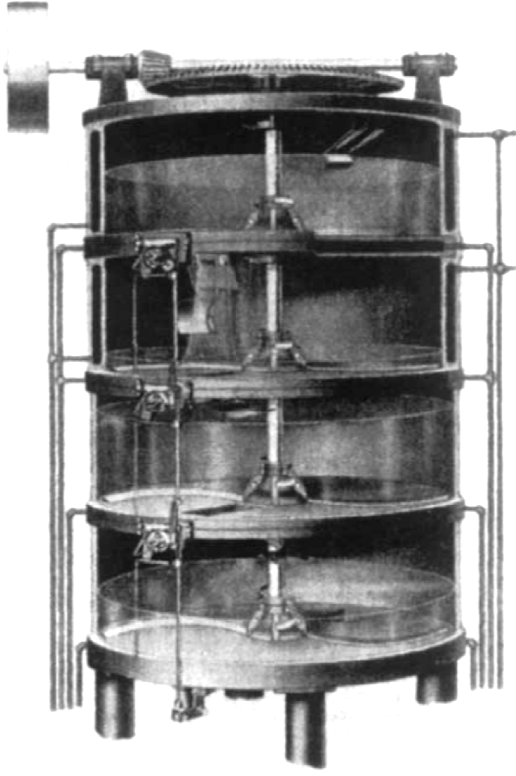
Ekstraksiyon öncesi uygulanan ısıl ön işlemin yararlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Johnson, 2002; Başoğlu, 2006).

- Protein yapısındaki hücre duvarı denatüre olur. Böylece hücre içindeki yağ moleküllerinin dışarıya çıkması kolaylaşır.
- Yağ moleküllerinin viskozitesi düştüğü için ekstraksiyonu kolaylaşır.
- Lipaz enzimi ve diğer bazı enzimler aktivitesini yitirir ve yağın parçalanması önlenir.
- Fosfatit ve benzeri maddeler sıcaklığın etkisi ile erimez hale gelir.
- Küfler, bakteriler ve bazı toksinler deaktive olur.
- Pamuk tohumunda bulunan ve toksik bir madde olan gossipol sıcaklığın etkisi ile zehirlilik etkisini yitirir.
- Materyal plastiğimsi bir hal alır.
- Sıcaklığın etkisi ile meydana gelen aroma maddeleri küspeye hoş bir koku kazandırır.
- Nemlendirme ve sonrasında uygulanan kurutma işlemi sırasında, su buharının uzaklaşması ile materyal daha gözenekli bir hal kazanır. Gözenekliliğin artması ile yüzey alanı büyür ve kütle transfer hızı artar.

Ekstraksiyon prosesini açıklamak için en yaygın kabul gören model 2 temel mekanizmaya dayanmaktadır: tohum yüzeyindeki yağın yıkanması süreci ve difüzyon süreci (Patricelli, 1979; So and Macdonald, 1986).

Difüzyon, kütle transfer katsayısının tahmini için önemli bir taşınım özelliği olmakla birlikte kütle transfer ekipmanlarının tasarımı için de oldukça önemli ve kullanışlıdır (Perez vd., 2011).

Difüzyon katsayısı genel itibari ile viskozite, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin fonksiyonudur. Difüzyon katsayısı, tüm bunlarla birlikte yağın doymamışlık derecesi ve yağlı tohumun başlangıçta ki yağ içeriği ile de yakından ilişkilidir. Doymamışlık derecesinin ve tohumun başlangıçtaki yağ içeriğinin yükselmesi difüzyon katsayısını da yükseltir. Örneğin, linoleik asidin difüzyon katsayısı $3.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ iken oleik asidin difüzyon katsayısı $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ dir (Anderson, 1977; Perez, 2011).



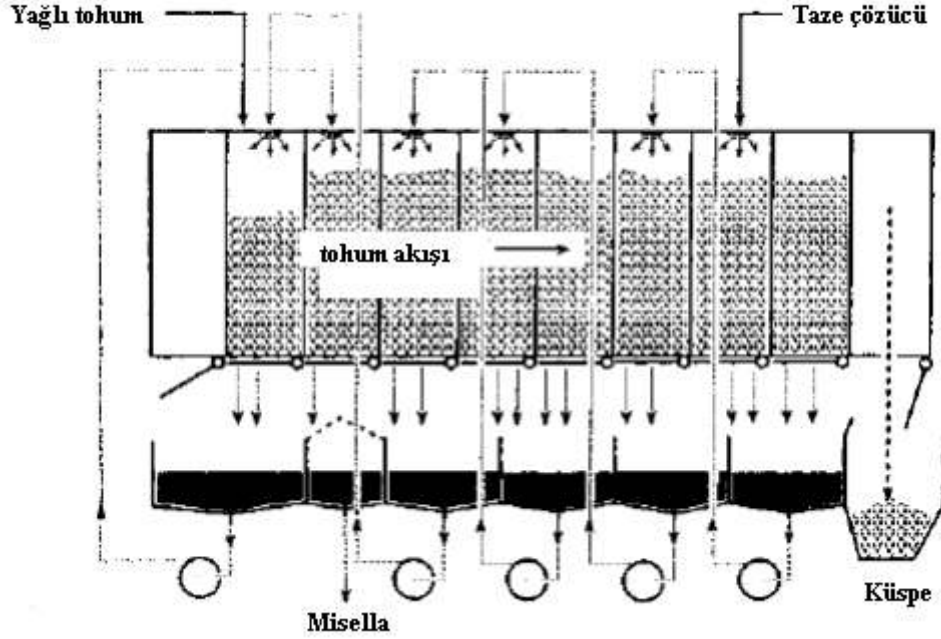
Şekil 2.7. Kondisyonlama ve pişirme tavaları.

Yağlı tohum taneciklerinin endüstriyel ekstraksiyonunda, ekstraksiyon oranı daha komplekstir. Ekstraksiyon eğrisi, sadece kolaylıkla ekstrakte edilebilen yağ fraksiyonu ile meydana gelmez. Pratikte, ekstraksiyon sonunda materyalde kalan yağ yüzdesi % 0.5-5.0 aralığında değişmektedir ve bu durum ekstraksiyon oranı ve ekstraktör tasarımı ile doğrudan ilişkilidir (Williams, 2005).

2.5.2. Ekstraktör türleri

Laboratuvarda uygulanan çözücü ekstraksiyonunun en basit yöntemi Soxhlet metodudur. Kesikli bir sistem olan soxhlet ekstraktörü laboratuvar ölçeğinde etkili olmasına rağmen yetersiz bir metottur. Bu metotla, tamamlanmış bir ekstraksiyon işlemi ancak ekstrakte edilen yağ hacmi ile karşılaştırıldığında daha büyük hacimde çözücü kullanmak sureti ile gerçekleştirilebilir. Ekstraksiyon verimi, kullanılan çözücü ile materyalin ardışık bir biçimde temas ettirilmesi sureti ile iyileştirilebilir. Çözücü ve katı materyalin yağ içeriği arasında denge yada yakın bir denge kurulana kadar temas işlemine devam edilir (Williams, 2005). Sarf edilen çözücü miktarını azaltmak için zıt akım

ekstraktörler kullanılır (Şekil 2.8). Bu tip ekstraktörlerde sisteme beslenen taze tohumlar ilk olarak bir miktar yağ ihtiva eden ikincil çözücü ile muamele edilir ve proseste ilerledikçe taze çözücü ile temas etmeye başlar (Johnson, 2002).

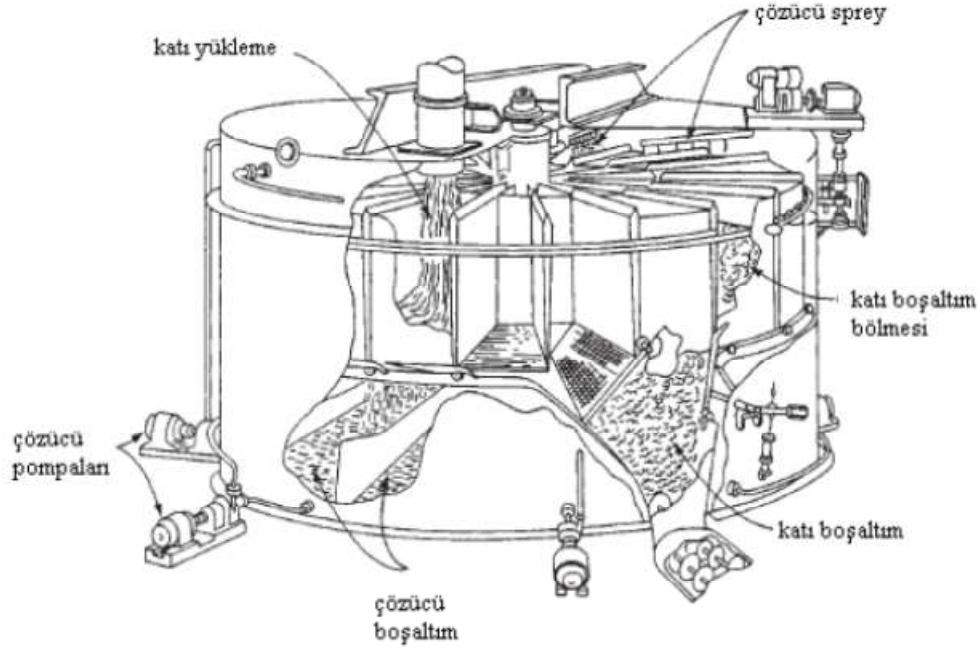


Şekil 2.8. Zıt akım prensibi ile çalışan bir ekstraktör.

Endüstriyel açıdan önem arz eden sürekli tip ekstraktörler prensip olarak ikiye ayrılır. Bunlar; immersiyon ve perkolasyon tipi ekstraktörlerdir. Perkolasyon tipi ekstraktörlerde yağlı tohumlar, hareket halindeki bir hazne içerisinde ve sürekli olarak çözücü içerisinde geçerler. İmmersiyon tipinde ise, yağlı tohum ile çözücü ters akım prensibine göre temas eder. İmmersiyon tipi ekstraktörlerde misella bulanıktır, ayrıca süzülmesi gerekir. Bu tip ekstraktörlerde, taneciklerin özel şekil ve belirli büyüklükte olmasına gerek yoktur. Çok ince tanecik yapısında da olabilirler (McCabe vd., 1993; Nas vd., 2001). Bolman, Rotocell ve Kennedy ekstraktörleri perkolasyon tipi ekstraktörlere Bonotto ve Hildebrandt ekstraktörleri ise immersiyon tipi ekstraktörlere örnek olarak verilebilir.

Rotocell ekstraktörü: Bu ekstraktör, yatay bir eksen etrafında dönen sepetlerden oluşmaktadır (Şekil 2.9). Sepetler içerisinde bulunan yağlı tohumu çözücü püskürtülür ve misella alttaki bölmelere akar. Misella, pompa vasıtasıyla tekrar dönmekte olan sepetler içerisindeki yağlı tohumların üzerine ters akım prensibince püskürtülür. Bu

sistemde ton başına hekzan kaybı 1.8 kg civarında olup, küspedeki yağ oranı % 0.2 miselladaki yağ oranı ise % 25-30 dolaylarındadır (Başoğlu, 2006).

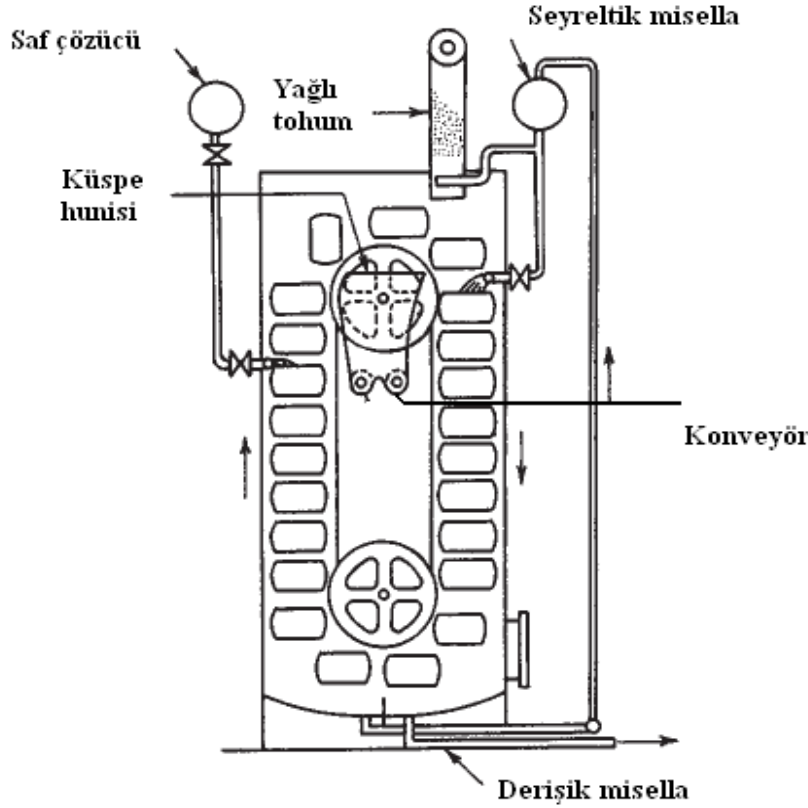


Şekil 2.9. Rotocell ekstraktörü.

Bolman Ekstraktörü (Basket tipi ekstraktör/Dönme dolap sistemi): Bu tip ekstraktörlerde, bir zincire bağlı ve altları süzgeçli sepetler dikey bir eksen etrafında dönmektedir (Şekil 2.10). Sepetler zincir sistemi yardımı ile önce sağdan aşağıya sonra soldan yukarıya doğru hareket eder. Sağdan aşağı doğru hareket eden sepetler yağlı tohum ile doldurulur ve üzerine yarı doymuş misella püskürtülür, sepet aşağı doğru ininceye kadar misella süzgeçler vasıtası ile sepetten sepete geçerek tam doymun hale gelir ve alt bölmede toplanarak distilasyona gönderilir. Soldan yukarı çıkan hammaddeye bu kez taze çözücü püskürtülür ve yağın tamamı ekstrakte edilir. Bu sistemde ton başına hekzan kaybı 9 kg civarında olup, küspedeki yağ oranı % 0.5-1.0 miselladaki yağ oranı ise % 18-20 dolaylarındadır (Başoğlu, 2006).

Kennedy Ekstraktörü (Band sistemi): İmmersiyon tipi ekstraktörlere en iyi örnek olup çözücü ekstraksiyonunun en gelişmiş halidir. Bu sistemde tamamen kapalı ve gaz sızdırmayan bir ortama monte edilmiş bir veya iki bant bulunmaktadır. Bu ekstraktörün basit bir şekli Şekil 2.11'de görülmektedir. Örneğin, saatte 7.5 m hızla hareket eden bir bant üzerine hammadde dökülür ve ham maddenin üzerine de yağmur biçiminde saf

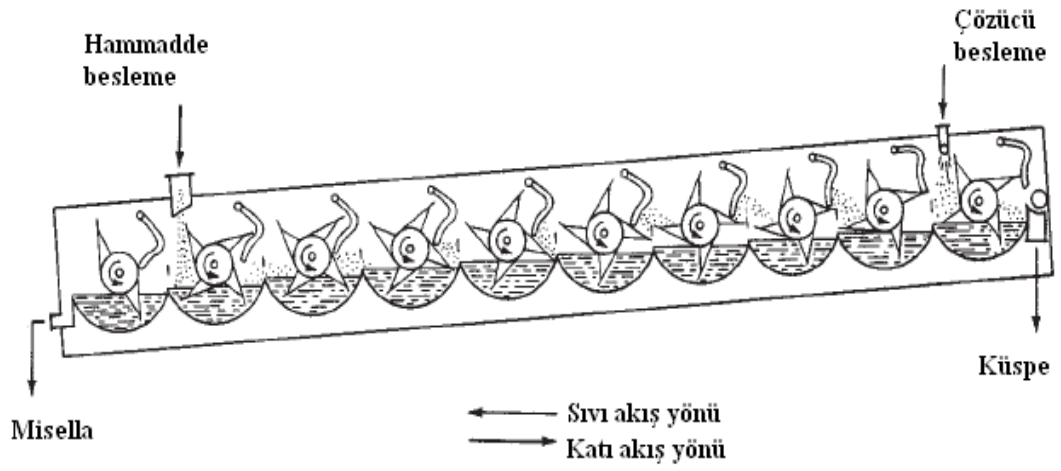
Çözücü yada duruma göre misella püskürtülür. Bant deliklerinden aşağı doğru sızan misella bazı bölmelerde toplanır ve bir pompa vasıtası ile tekrar ters akım prensibine uygun bir biçimde hammadde üzerine püskürtülerek ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir (Başoğlu, 2006).



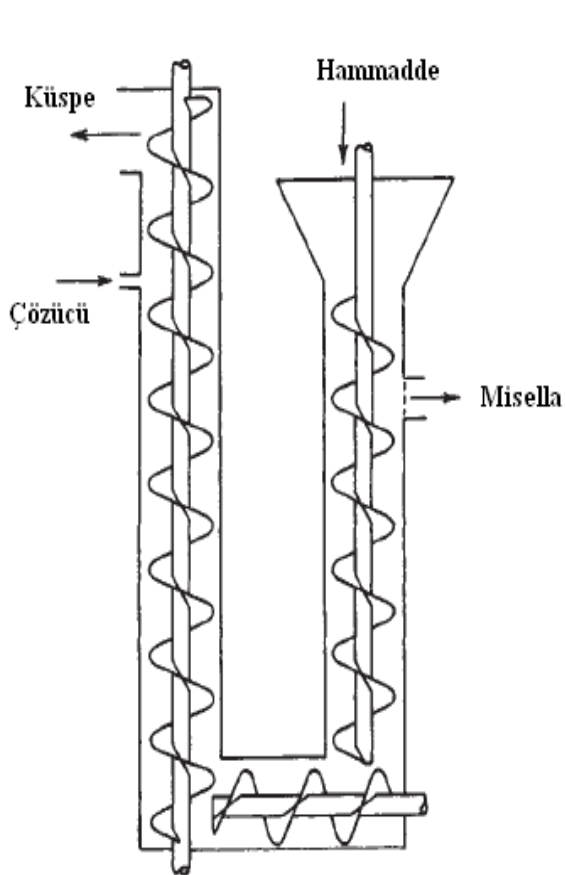
Şekil 2.10. Bolman ekstraktörü.

Hildebrant ekstraktörü (Sonsuz vidalı ekstraktör): Ters akım prensibi ile çalışan bu ekstraktörde hammadde ekstraktörün bir ucundan saf çözücü ise diğer ucundan sisteme beslenmektedir (Şekil 2.12). Elde edilen misella oldukça bulanık olduğundan ekstraksiyon sonrası filtre edilmesi gerekir (Başoğlu, 2006).

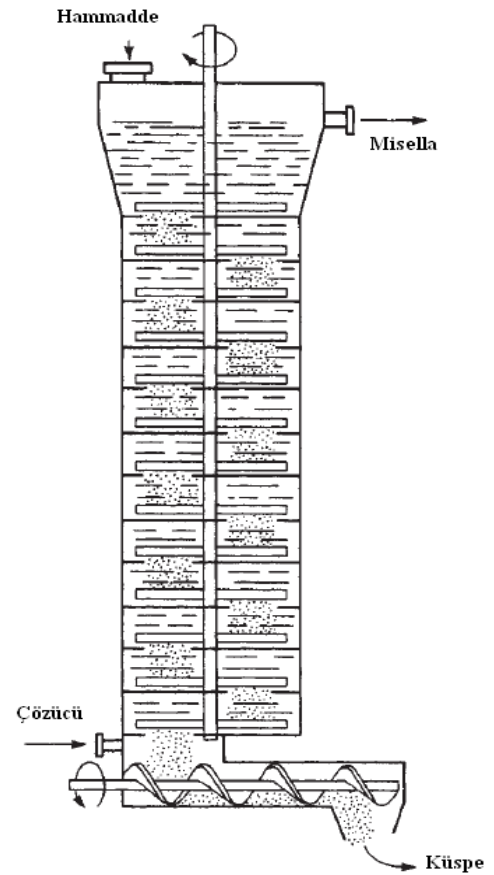
Bonotto Ekstraktörü: Şekil 2.13'te görülen bu ekstraktör, dikey eksen üzerindeki silindirik bir kolona bağlanmış eş aralıklı yatay plakalardan oluşmaktadır. Birbiri ile çakışmayacak şekilde yerleştirilmiş bu plakalar radyal yönde ve 180° hareket etmektedir. Hammadde en üst plakadan beslenir ve art arda sıralanmış bütün plakalara düşerek ekstraktörün altına doğru ilerlerken ekstraktörün alt ucundan beslenen çözücü de yukarı doğru ilerler. Misella ekstraktörün üst kısmından küspe ise alt kısmından çekilir (Perry vd., 1997).



Şekil 2.11. Kennedy ekstraktörü.



Şekil 2.12. Hildebrandt ekstraktörü.



Şekil 2.13. Bonotto ekstraktörü.

2.5.3. Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler

Yağlı tohum ve çekirdeklerden yağın ekstrakte edilebilmesi için çok çeşitli çözücüler denenmiştir. MacGee 1947 de, çözücü ekstraksiyonu ile ilgili olarak yaptığı kapsamlı araştırmalarda benzen, uçak benzini, metanol, etanol, izopropanol, karbon sülfür, dietil eter, etilendiklorür, karbontetraklorür, trikloretilen ve farklı petrol türevleri gibi çözücülerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerini incelemiştir.

Yağ ekstraksiyonu için kullanılan çözücülerde bulunması gereken temel özellikler aşağıdaki gibi olup, bu özelliklere sahip bir çözücü henüz bulunmamıştır (Başoğlu, 2006).

- Yağı kolayca çözmeli, yağda ve küspede kötü koku bırakmamalı.
- Fabrika ekipmanlarına zararlı etkisi olmamalı.
- Çözücünün kendisi ve buharı zehirli ve sarhoş edici olmamalı.
- Kimyasal bakımdan saf olmalı.
- 100 °C nin altında kaynamalı, 0 °C nin altında donmalı.
- Buharlaştırma entalpisi düşük olmalı.
- Yoğunluğu ve yüzey gerilimi düşük olmalı.
- Kalıntı bırakmaksızın yağdan ve küspeden tamamen geri kazanılabilmeli.
- Suda çözünmemeli.
- Yanma ve patlama tehlikesi az yada hiç olmamalı.
- Fiyatı ucuz olmalı.
- Kolay ve sürekli erişilebilir olmalı.
- Taşınması ve depolanması kolay olmalı.

Hidrokarbonlar: Yağ ekstraksiyonu için birçok organik çözücü kullanılmakla birlikte, yağlı tohum ve çekirdeklerden yağın ekstrakte edilebilmesi amacıyla en çok kullanılan hidrokarbon esaslı çözücülerden biri n-hekzandır. n-hekzanın en büyük kusuru yanıcı olmasıdır. Ekstraksiyon amacıyla kullanılan n-hekzan ticari saflıktadır. Saf n-hekzanın kaynama sıcaklığı 69 °C dir. Ticari hekzan saf olmayıp ve bazı hidrokarbonları da içerir. Yağlı tohum ekstraksiyonu için kullanılan diğer hidrokarbon esaslı çözücüler heptan ve pentandır. Ayers ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çığır tohumlarının ekstraksiyonu için C₅-C₇ saf hidrokarbonların daha uygun olduğu ve parafinik hidrokarbonların belirgin bir şekilde daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir. Yine bu

çalışmada özellikle metilpentanların en iyi çözücüler oldukları tespit edilmiştir (Williams, 2005'ten).

Halojenli Çözücüler: Bu grupta en yaygın kullanılan çözücü trikloretilendir. 2. Dünya savaşı boyunca İngiltere ve ABD'de entegre yağ fabrikalarında trikloretilen çözücü olarak kullanılmıştır. Halojenli çözücülerin bir diğer türü de diklormetandır (Williams, 2005). Yanıcı olmayan ve 87 °C sıcaklıkta kaynayan trikloretilenin en büyük kusur ise zehirli, pahalı ve aşındırıcı etkiye sahip bir çözücü olmasıdır (Başoğlu, 2006).

Alkoller: Çiğit ve diğer birçok yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu için etanol ve izopropanol uzun zamandan beri kullanılan çözücülerdir. Gossipol (gossypol) ve aflatoksin (aflatoxin) ekstraktı için hekzanın yetersizliği ve çevresel sorunlarının sonucu olarak, çiğit tohumlarından yağ ekstraksiyonu için etanol ve izopropanolün kullanımı gelişmeye başlamıştır (Williams, 2005).

Su: Su polar bir çözücü olduğu için yağ ile karışmaz. Buna rağmen bazı araştırmalarda, fıstık, çiğit, soya, hindistan cevizi ve ayçiçeği tohumlarından protein ve yağ ekstraksiyonu için çözücü olarak sulu sistemler kullanmıştır. Bu durmuda suyun pH'sı ayarlanarak veya suya bazı kimyasallar ilave edilerek suyun yağı çözme özelliğinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Sulu sistemlerle ekstraksiyon işlemi palm, zeytin ve Hindistan cevizi yağının ticari ekstraksiyonunda uygulama alanı bulmasına rağmen, küspede yaklaşık % 10 oranında yağ bırakması nedeni ile soya ve çiğit ekstraksiyonunda tercih edilen bir proses değildir (Williams, 2005).

Enzim Destekli Çözücü Sistemleri: Enzimler sulu ekstraksiyonda, katkı maddesi yada ekstraksiyon verimini artırıcı olarak yaygın bir biçimde kullanılırlar. Bu çerçevede 1950'li yıllarda enzimlerin sulu sistemlerde bitkisel yağ ekstraksiyonunu yükseltebileceğine dair bazı gözlemler yapılmıştır. Öyle ki 1970-1980 yıllarına kadar zeytin ve hindistan cevizi yağı ekstraksiyonu için gerek endüstriyel ölçekte gerekse pilot ölçekte enzim destekli çözücü sistemlerinin kullanımını geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bitkisel yağların etkili bir biçimde ekstraksiyonu tohumların hücre duvarlarının parçalanmasına bağlıdır. Bu parçalama işlemi de, pullama vb. fiziksel işlemlerle etkin bir şekilde başarılabilmektedir. Enzimler yağlı tohumların hücre

duvarlarını etkili bir şekilde parçalayabileceği için ekstraksiyon veriminin önemli ölçüde artırabilmektedir. Bu parçalama neticesinde hücrenin protein, yağ ve polisakkarit gibi bütün bileşenleri ayrılmaya başlar (Williams, 2005).

2.6. Yağların Kromatografik Analizi

Bilimsel dengeli bir beslenme için bitkisel yağların yüksek kalitede olması büyük önem arz etmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak bu tür yağların saflık ve güvenilirliğini kontrol etmek için analitik tekniklere ihtiyaç duyulur (Martina ve Isengard, 1996). Diğer bir ifade ile, yağ asitleri, yağ moleküllerinin temel yapı elementidir. Serbest yağ asitleri yaşam metabolizmasında oldukça önemli bileşenler olduğu için, bu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizleri de yağ kimyasında önem arz etmektedir (Boryana ve Boryana, 1997).

Süperkritik akışkan kromatografisi (SFC), kiral kromatografisi, gümüş iyon kromatografisi, kararlı karbon izotop oranı analizi (SCIRA), nükleer rezonans spektroskopisi (NMR), yakın infrared spektroskopisi (NIR), Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) FT-Raman spektroskopisi ve kapiler elektroforez gibi tekniklerin kullanılması gıda örneklerinin analizinin karmaşık bir hale gelmesine neden olur. Bu alanda yaygın bir biçimde kullanılan metotlar yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi (GC) yöntemleridir (Sanches-Silva vd., 2004).

Kromatografi bir ayırma tekniğidir. Ayrılması istenen madde ya da maddeler çözünmüş halde hareketli faza ilave edilir. Hareketli faz gaz, sıvı ya da süperkritik bir akışkan olabilir. Hareketli faz bir kolon içinde, ya yerçekimi kuvvetiyle ya da basınçla kolondaki sabit faz içinden aşağıya doğru hareket ettirilir. Bu işlem esnasında hareketli fazda çözünmüş olan maddelerle sabit faz arasında fiziksel ve kimyasal bir takım çekim kuvvetleri meydana gelir. Bu çekim kuvvetleri her madde için farklıdır. Bundan dolayı hareketli faz, sabit faz içinden veya yüzeyinden aşağıya doğru inerken içinde bulunan maddelerin kolon içindeki hızları farklı farklı olur. Sabit fazla arasındaki çekim kuvveti en az olan kolonda en hızlı şekilde yol alırken (kolonda en az kalırken), sabit fazla arasındaki çekim kuvveti en yüksek olan, en yavaş şekilde yol alır. Kolonun tepesinden aynı anda bırakılan (enjekte edilen) maddeler kolonun altına farklı zamanlarda ulaşır. İşte bu esnada her maddenin tanecikleri kendi aralarında kümeler meydana getirerek kolondan aşağıya doğru bantlar (halkalar) halinde yol alır. Bu bant şeklindeki maddeler farklı kaplara

alınarak bir karışımdan ayrılmış olur. Bu tür sistemlerde, sabit faz hareketli faz içinde kesinlikle çözünmemelidir. Özetle, bir sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan ve ayrılacak olan bileşikler, bir kolonda genellikle katı bir destek üzerindeki bulunan sabit fazla farklı etkileşimlere girip kolon içerisinde farklı hızlarda ilerleyerek, kolonu değişik zamanlarda terk eder ve böylece birbirlerinden ayrılmış olurlar (Gündüz, 2004; Obalı vd., 1997).

Sıvı kromatografisi ile gaz kromatografisinin teorisi aynıdır. Yalnız, sıvı kromatografisinde hareketli faz sıvı, gaz kromatografisinde ise hareketli faz gazdır (Obalı vd., 1997).

Yağ asitlerinin analizinde GC ve GC-MS metotları önemli tekniklerdir. Genellikle, GC yağ asitlerinin analizinde, GC-MS ise yağ asitlerinin tanımlanması için kullanılır (Boryana ve Boryana, 1997). Son zamanlarda gaz-sıvı kromatografisi de (GLC) yağ asitlerinin kalitatif ve kantitatif analizi için çok popüler bir metot haline gelmiştir (Fallon vd., 1993). Bunlarla birlikte yağ asidi analizleri için HPLC tekniği de tercih edilebilir. Örneğin, termal bakımdan kararsız türlerin ve biyolojik dokularda yada ilaç ve gıda örneklerindeki yağ asitlerinin hassas ve duyarlı bir biçimde tayin edilebilmesi için HPLC tekniği daha avantajlıdır (Boryana ve Boryana, 1997). Özellikle yeni türevlendirme tekniklerinin ortaya çıkması ve dedektör teknolojisindeki gelişmeler ile HPLC tekniği önemli bir alternatif haline gelmiştir (Fallon vd., 1993).

Değişken dalga boyuna sahip UV dedektörler HPLC sisteminde en yaygın kullanılan dedektörlerdir. UV dedektör, duyarlı ve çok amaçlı bir dedektördür. UV dedektörün duyarlılığı çözücü akış oranı, sıcaklık ve çözücü bileşiminden etkilenmez. Yağ molekülleri, UV dedektör altında spesifik bir absorpsiyon piki vermemelerine rağmen karbonil, karboksil, amino, fosfat ve kuaterner amino grupları gibi fonksiyonel grupların yada açıl grubundaki çift bağların varlığı nedeni ile 203-214 nm dalga boyu aralığında teşhis edilebilirler (Kates, 1986).

Yağ asitlerinin tayininde, ters fazlı-yüksek performans sıvı kromatografisi (RP-HPLC) metodunun kesinliği alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografisi (GC-FID) metoduna göre biraz daha yüksektir. Birçok amaç için HPLC metodu daha iyi sonuçlar verir. Ancak, daha fazla yağ asidi analizine ihtiyaç duyulduğu durumlarda ise GC metodu daha kararlıdır (Sanches-Silva vd., 2004). HPLC ile yağ asitlerinin analizine yönelik uygulamalar 10 yılı aşkın bir zamandır devam etmesine rağmen, GC metodu hala en yaygın metottur. Alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile birleştirilen bu köklü prosedür kompleks karışımların analizinde hızlı ve çok verimlidir (Carelli ve Cert, 1993).

Gaz kromatografisi, bozunmadan uçucu hale geçebilen organik ve inorganik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizine olanak tanıyan bir ayırma tekniğidir. FID, gaz kromatografisinde kullanılan en yaygın dedektör olup bu dedektörden başka termal iletkenlik dedektörü (TCD), foto iyonizasyon dedektörü (PID) ve elektron yakalama dedektörü (ECD) gibi dedektörler de gaz kromatografisinde kullanılmaktadır.

Her bitkisel yağ kendine özgü bir yağ asidi bileşimine sahiptir. Yağ örneklerindeki yağ asidi bileşimi genellikle gaz kromatografisi ile tayini edilir. Yağ örnekleri, gaz kromatografisi analizi boyunca yüksek sıcaklığa maruz kaldığı için, bu köklü prosedürde yağ asidi türevlerinin bir bölümü dekompozisyona ya da izomerizasyona uğrayabilir (Martina ve Isengard, 1996).

GC metodunda, serbest yağ asitleri önce metil esterlerine dönüştürülür sonra kapiler kolona enjekte edilir. Cihazın programlanması, sıcaklık, hareketli faz, dedektör ve kapiler kolon tipi gibi GC şartları ve metilasyon (türevlendirme) analiz sürecinde yüksek doğruluk ve kesinlik sağlanması için önemli hususlardır (Chen ve Chuang, 2002).

Bu teknikte türevlendirme mekanizması uçuculuğu yükseltmek için gereklidir (Lacaze vd., 2007). Hem HPLC hem de GC ile ayırmada iyi bir dedektör hassasiyeti sağlamak için yapılan türevlendirme metotları oldukça gelişmiş olmasına rağmen, bu metotların, tatbikinin fazla zaman alması, yoğun emek istemesi, türevlendirme reaksiyonu boyunca oksidasyon ve izomerizasyon gibi istenmeyen olayların meydana gelmesi ve fazla çözücü ve reaktif tüketimi gibi bir takım dezavantajları da vardır. Bu durumun bir sonucu olarak, detektör hassasiyetini geliştirmek için türevlendirme reaksiyonlarının olmadığı süreçler arzu edilmektedir (Chen ve Chuang, 2002).

2.7. Yapılmış Çalışmalar

Özcan (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, İçel'den temin edilen menengiç meyvelerinin besleyici ve fiziksel özellikleri tayin edilmiştir. Yapılan çalışmada menengiç meyvelerinin ham yağ, ham protein, ham lif, nem, kül, HCI de çözünmeyen kül, kalori değeri, dimetil sülfid (DMS) ve uçucu yağ içeriği sırasıyla % 38.74±2.68, %9.67±0.47, % 10.9±1.70, % 6.17 ±0.21, % 3.1±0.71, % 0.0047±0.0018, 6189 cal/g, 4.1±0.14 µg/kg ve % 0.084±0.01 olarak tayin edilmiştir. Aynı çalışmada menengiç meyvelerinin Na, K, P, Ca, Fe, Mg, Zn, Cu, Mn, Li, Ni, Pb, S, Se, Cd, Co, Cr, Sr, Ti, V, Ag, Al, As, B, Ba ve Bi içerikleri tayin edilerek, menengicin K, Mg, Zn, Na ve P bakımından zeytin ve muzdan

daha zengin olduğu ifade edilmiştir. Menengiç yağının % 23.6 oranında doymuş ve % 76.4 oranında da doymamış yağ asitlerinden ibaret olduğu belirtilmiştir. Menengiç yağının yüksek oranda doymamış yağ asitlerinden oleik ve linoleik asit içerdiği belirtilen çalışmada, menengiç meyvelerinin ise yüksek oranda yağ, protein ve mineral içeriğinden dolayı ile gıda endüstrisinde kullanılabilir bir ürün olduğu değerlendirilmiştir.

2004 yılı ağustos ayında Anamur, Bozyazı ve Ermenek bölgelerinden hasat edilen menengiç örneklerinin fizikokimyasal özellikleri ile yağ asidi bileşiminin belirlendiği bir çalışmada, menengiç örneklerinin yağ içeriğinin % 35.26-47.52, serbest yağ asitliğinin % 0.76-2.4, peroksit değerinin 0.45-0.76 (meq O₂)/kg ve iyot sayısının da 81.9-90.8 arasında olduğu belirlenmiştir (Geçgel ve Arıcı, 2008). Analiz edilen örneklerin yüksek oranda oleik asit içerdiği (% 49.26-52.67), buna karşılık linolenik asit oranının tüm örneklerde % 1'in altında ve trans yağ asitleri oranının ise % 0.16-0.89 arasında olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar, yüksek yağ oranı, yüksek oleik asit içeriği, peroksit sayısı ve trans yağ asitleri içeriğinden dolayı menengicin bitkisel yağ üretimi ve kullanımı açısından dikkate değer bir potansiyel arz ettiğini ifade etmişlerdir.

Menengiç meyvesinin bileşimi ve değerlendirilme imkanlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, menengiç meyvesinin besin öğeleri açısından % 6.44 nem, % 8.5 protein, % 42.16 ham yağ, % 3.28 kül, % 22.84 toplam diyet lifi, % 19.89 selüloz, % 2.1 lignin ve % 39.62 toplam karbonhidrat içerdiği belirtilmiştir (Certel vd., 2007). Bu çalışmada, menengiçten ezme retilenilebileceği ve bu ezmelerin oda ve buzdolabı koşullarında en az 6 ay süreyle bozunmadan saklanabileceği ifade edilmiştir.

Matthus ve zcan (2006) tarafından menengiç örneklerinden elde edilen yağın kimyasal bileşimini (yağ asidi, sterol ve tokoferol) belirlemek amacıyla yapılan çalışmada menengiç örneklerinin % 38.4- 45.1 arasında yağ içerdiği belirtilmiştir. Farklı menengiç örneklerinden elde edilen yağda yapılan analizler sonucunda ortalama yağ asidi bileşiminin % 21.6 palmitik, % 3.2 palmitoleik, % 2.1 stearik, % 46.9 oleik, % 21.7 linoleik, % 0.7 linolenik, % 3 *cis*-vesenik, % 0.2 eikosanoik, % 0.2 eikosenoik ve % 0.1 behenik asitten ibaret olduğu rapor edilmiştir. Aynı çalışmada, menengiç tohumu yağının tokoferol içeriğinin 396.8-517.7 mg/kg, toplam sterol içeriğinin ise 1341.3-1802.5 mg/kg aralığında değiştiği ifade edilmiştir. Diğer yenilebilir bitkisel yağlar ile karşılaştırıldığında menengiç tohumu yağının tokoferol içeriğinin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Agar vd. (1995), menengicin % 58-60 yağ içerdiğini ve bu yağın oleik, linoleik ve palmitik yağ asitlerince zengin olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışmada ise,

menengiç tohumlarının bileşimi % 38.7 ham yağ, % 14.6 protein, % 7.2 nem ve % 2.5 kül olarak ifade edilmiştir (Dalgıç, 1990).

Couladis vd. (2003), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, İçel'in Gülnar ilçesinden temin edilen Menengiç ağacının genç sürgün, çiçek, ham meyve ve olgun meyvelerinin kuru ağırlık bazında (v/w) sırasıyla % 0,74, % 0,70, % 0,54 ve % 0,73 oranında uçucu yağ ihtiva ettiğini belirlemişlerdir. Elde edilen uçucu yağların son derece kompleks bir bileşime sahip olduğu ve bu yağlarda GC-MS ile teşhis edilen bileşen sayısının yukarıdaki sıraya uygun olarak 32, 53, 51 ve 48 olduğu ifade edilmiştir. Bu uçucu yağların monoterpen hidrokarbonlarca zengin olduğu, fenolik bileşenleri ise nadiren ve çok düşük miktarlarda ihtiva ettiği rapor edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, menengiç ağacının değişik organlarından elde edilen uçucu yağların gıda, kozmetik ve ilaç ürünlerinde değerlendirilebileceği ifade edilmiştir. Türkiye'nin 15 farklı bölgesinden toplanan menengiç meyvelerinin uçucu yağ bileşimi üzerine yapılan benzer bir çalışma da, uçucu yağ veriminin % 0.06 ile % 0.16 arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek yağ verimini (% 0.16) Antalya orijinli meyvelerden elde edildiği ve bütün uçucu yağların açık sarı renkli olduğu belirtilmiştir. (Özcan vd., 2008).

Elazığ'dan temin edilen çedene kahvesi ile yapılan bir çalışmada, çedene kahvesinin doymamış yağ asitleri, vitaminler ve eser elementler (Fe, Zn, Cu, Ni ve Co) bakımından değerli bir içecek olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Çiftçi vd., 2009).

Pistacia terebinthus, *Pistacia lentiscus* ve *Pistacia lentiscus* var *chia* yapraklarının n-hekzan, etanol, metanol, etilasetat ve su ekstraktlarının antimikrobiyal aktiviteleri Kıvçak vd. (2004) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, bütün ekstraktların bazı durumlarda bakteri ve mantarlara karşı koruyucu olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Enzimatik sulu ekstraksiyon ile menengiç tohumlarından yağ ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri kullanılmış ve her bir enzim için sıcaklık, süre, pH ve enzim miktarının ekstrakte edilen yağ verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Mevcut enzimler içerisinde ekstraksiyon verimi en çok artıran enzimin proteaz enzimi olduğu tespit edilmiştir. Tohumun birim gramı başına 0.38 ml proteaz enzimi kullanılarak, pH 7'de, 50 °C sıcaklıkta ve 24 saatlik inkübasyon süresi sonucunda tohumdaki yağın % 62.7 oranında ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Aynı çalışma kapsamında yüzey aktif maddelerin enzimatik sulu ekstraksiyona olan etkileri de incelenmiştir. Bu kapsamdaki deneyler selüloz için optimum kabul edilen şartlarda (pH 6, 50 °C sıcaklık, 24 saat inkübasyon süresi, gram tohum başına 0.63 ml enzim ve % 12 tuz)

Labsa 101 anyonik yüzey aktif maddesi ile gerçekleştirilmiştir. Selüloz enzimi içeren ekstraksiyon ortamına labsa 101 maddesinin katılmasının ekstrakte edilen yağ verimi üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı ancak sadece labsa ilave edilmiş sulu ekstraksiyon ile tohum bünyesindeki yağın yaklaşık % 50 sinin ekstrakte edilebileceği ifade edilmiştir. Yine bu çalışmanın devamında soxhlet ve enzimatik sulu ekstraksiyon metotları ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri arasında ciddi bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Soxhlet metodu ile elde edilen yağın % 0.1'in altında laurik, % 0.1 miristik, % 21.1 palmitik, % 3.1 palmitoleik, % 2 stearik, % 55.7 oleik, % 16.8 linoleik, % 0.7 linolenik, % 0.2 eikosanoik, % 0.3 eikosenoik ve % 0.1 behenik asit ihtiva ettiği tespit edilmiştir (Sidar, 2011).

2.8. Fick'in İkinci Kanunu ve Difüzyon Katsayısı

Bu çalışmada ayrıca Fick'in 2. kanunu matematiksel olarak çözülerek elde edilen sadeleştirilmiş denklem vasıtası ile yağ ekstraksiyonu işlemi için difüzyon katsayısının hesaplanması amaç edinilmiştir.

Kararsız halde, toplam yoğunluğun sabit olduğu, reaksiyonun olmadığı ve akışkan ortamın durgun olduğu durumlarda kütle transfer mekanizması Fick'in 2. Kanunu ile açıklanır. Kartezyen, silindirik ve küresel koordinatlar için Fick'in 2. Kanunu aşağıdaki gibi ifade edilir (Uysal, 2003; Crank, 1975; Pratt, 1991; Spiegel, 1991; Williams, 2005; Aydın vd., 1987; Perez vd., 2011; Fernández vd., 2012).

Kartezyen koordinat için

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\}$$

Silindirik koordinat için

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\}$$

Küresel koordinat için

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\}$$

Öğütülmüş yağlı tohum taneciklerinin küresel olduğu ve yağ difüzyonu işleminin de sadece radyal yönde gerçekleştiği kabul edilirse yağ ekstraksiyonu için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

(2.1) numaralı denklemde

$$U = Cr \text{ ise } C = U/r \quad (2.2)$$

Değişken değişimi yapılırsa,

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \quad (2.3)$$

(2.3) numaralı eşitlik Kartezyen koordinatlarda tanımlanan Fick Kanununa benzemektedir. Denklem zaman bağlı olduğu için 1 başlangıç şartı 2. Mertebeden olduğu içinde 2 sınır şartı gereklidir.

$$\begin{array}{l|l} t = 0 \quad @ \quad C = C_0 & U = U_0 = r.C_0 \\ r = 0 \quad @ \quad dC/dr = 0 & dU/dr = 0 \\ r = a \quad @ \quad C = C_1 & U = U_1 = a.C_1 \end{array}$$

Bu noktada U cinsinden boyutsuz bir değişken tanımlayalım.

$$\theta = \frac{U - U_1}{U_0 - U_1} \quad \text{ise} \quad \frac{d\theta}{dr} = \frac{1}{U_0 - U_1} \frac{dU}{dr} \quad \text{ve} \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{U_0 - U_1} \frac{dU}{dt}$$

$$(U_0 - U_1) \frac{\partial \theta}{\partial t} = (U_0 - U_1) D \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \quad (2.4)$$

$$t = 0 \quad @ \quad \theta = 1 \quad (B.\S.)$$

$$r = 0 \quad @ \quad d\theta/dr = 0 \quad (S.\S.1)$$

$$r = a \quad @ \quad \theta = 0 \quad (S.\S.2)$$

(2.4) numaralı kısmi diferansiyel denklem değişkenlerine ayırma metodu ile çözülür. Bu doğrultuda (2.4) numaralı denklemin biri sadece t'ye diğeri sadece r'ye bağlı 2 fonksiyonunun çarpımı olduğu kabul edilir.

$$\theta(r, t) = R(r)T(t) \quad (2.5)$$

(2.5) numaralı denklem (2.4) numaralı denkleme uygulanırsa,

$$R \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 R}{dr^2} \quad (2.6)$$

Artık T sadece t ye R sadece r ye bağlı bir adi diferansiyel denklemdir.

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} \quad (2.7)$$

Denklemin sol tarafı t'ye sağ tarafı da r'ye bağlı bir fonksiyon olduğundan her iki tarafında aynı sabite eşit olması gerekir.

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} = -\lambda^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{dT}{dt} + DT\lambda^2 = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + R\lambda^2 = 0 \quad (2.10)$$

(2.9) numaralı eşitlik lineer diferansiyel (2.10) numaralı eşitlik ise sabit katsayılı homojen lineer diferansiyel denklemdir. (2.9) ve (2.10) numaralı denklemlerin çözümü (2.5) numaralı denklemde yerine yazılırsa,

$$\theta(r, t) = A. e^{-D\lambda^2 t} (A_1 \cos \lambda r + A_2 \sin \lambda r) \quad (2.11)$$

$$A. A_1 = B_1 \quad ve \quad A. A_2 = B_2$$

$$\theta(r, t) = B_1 e^{-D\lambda^2 t} \cos \lambda r + B_2 e^{-D\lambda^2 t} \sin \lambda r \quad (2.12)$$

(2.12) numaralı denkleme 1. Sınır şartı uygulanırsa,

$$r = 0 \quad @ \quad d\theta/dr = 0 \quad ise$$

$$B_2 = 0 \quad olur$$

$$\theta(r, t) = B_1 e^{-D\lambda^2 t} \cos \lambda r \quad (2.13)$$

(2.13) numaralı denkleme 2. Sınır şartı uygulanırsa,

$$r = a \quad @ \quad \theta = 0$$

$$0 = B_1 e^{-D\lambda^2 t} \cos \lambda a$$

$$\cos \lambda a = 0 \quad ise \quad \lambda a = (2n + 1) \frac{\pi}{2} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda_n = (2n + 1) \frac{\pi}{2a} \quad (2.14)$$

Bulunan λ_n değeri (13) numaralı denkleme uygulanırsa,

$$\theta(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \exp \left(-D \left((2n + 1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n + 1)\pi}{2a} r \quad (2.15)$$

(2.15) numaralı denkleme başlangıç şartı uygulanırsa

$$t = 0 \quad @ \quad \theta = 1 \quad ise$$

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos \frac{(2n + 1)\pi}{2a} r \quad (2.16)$$

(2.16) numaralı denklem bir Fourier kosinüs açılımıdır. Bu denklemin çözümünden B_n yani B_1 bulunur.

$$B_n = \frac{4(-1)^n}{(2n + 1)\pi}$$

B_n değeri (2.15) numaralı eşitlikte yerine yazılırsa,

$$\theta = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n + 1)} \exp \left(-D \left((2n + 1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n + 1)\pi}{2a} r \quad (2.17)$$

$$\theta = \frac{U - U_1}{U_0 - U_1} \quad ise \quad \theta = \frac{C - C_1}{C_0 - C_1}$$

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n + 1)} \exp \left(-D \left((2n + 1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n + 1)\pi}{2a} r$$

$$\frac{C - C_0}{C_0 - C_1} + 1 = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n+1)\pi}{2a} r$$

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n+1)\pi}{2a} r \quad (2.18)$$

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \frac{M_t}{M_{\infty}}$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n+1)\pi}{2a} r$$

$$\int_0^a M_t dr = \int_0^a M_{\infty} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \cos \frac{(2n+1)\pi}{2a} r \right) dr$$

$$M \cdot a = M_{\infty} \cdot a - M_{\infty} \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \frac{2a}{(2n+1)\pi} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

$$\sin \frac{(2n+1)\pi}{2} = (-1)^n$$

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2n+1)^2} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right)$$

$$1 - \frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{C - C_1}{C_0 - C_1}$$

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right) \quad (2.19)$$

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = E \quad E: t \text{ süresi sonunda ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu}$$

$$E = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-D \left((2n+1) \frac{\pi}{2a} \right)^2 t \right)$$

n=0 için

$$E = \frac{8}{\pi^2} \exp \left(\frac{-D\pi^2 t}{4a^2} \right) \quad (2.20)$$

Bu denklemde her iki tarafın logaritması alınırsa

$$\ln E = -0.21 - 2.467 \frac{Dt}{a^2} \quad (2.21)$$

veya

$$\log_{10} E = -0.091 - 1.071 \frac{Dt}{a^2} \quad (2.22)$$

(2.22) numaralı denklemde logE değerlerine karşı t değerleri grafiğe alınırsa elde edilen doğrunun eğiminden difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Bu denklemde D difüzyon katsayısını, t ekstraksiyon süresini ve a ise partikül yarıçapını ifade etmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Menengiç Tohumunun Temin Edilmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan menengiç tohumları Elazığ Kapalı Çarşı'da faaliyet gösteren aktarlardan temin edildi. Yaklaşık 8 kg ağırlığındaki menengiç tohumları oda şartlarında kurutulduktan sonra polietilen torbalar içerisinde buzdolabında muhafaza edildi.

3.2. Menengiç Tohumuna Uygulanan Ön İşlemler

3.2.1. Öğütme

Oda şartlarında kurutulmuş olan menengiç tohumları 4.75 mm elek açıklığına sahip bir elekte elenerek sap ve toz gibi bir yabancı maddelerden uzaklaştırılması sağlandı. Eleme işlemi sırasında boyutu 4.75 mm den küçük olan olgunlaşmamış tohumlar da elekten geçerek uzaklaştırıldı. Elek üstünde kalan menengiç tohumları 60 gramlık örnekler halinde tartılarak otomatik bir havanda 5 dakika boyunca öğütme işlemine tabi tutuldu (Alpar vd., 1971).

3.2.2. Isıl ön işlem

Öğütülmüş numune, porselen bir kapsüle alındıktan sonra 90 °C sıcaklığındaki bir etüvde 15 dakika süreyle kavruldu. Kavurma işlemi boyunca kapsüldeki örnek belirli aralıklarla karıştırılarak homojenize edildi. Bu işlemin ardından numuneye ağırlığının % 15'i oranında su ilave edildi ve 115 °C sıcaklıktaki bir etüvde pişirme işlemine tabi tutuldu (Başoğlu, 2006; Şimşek, 2009). Pişirme işlemine, numune kuruluğa yaklaşıncaya kadar devam edildi. Numunenin kuruluğa ulaşmış olup olmadığı belirli aralıklarla alınan örneklerde IR nem tayin cihazında nem ölçümü yapılarak kontrol edildi.

3.3. Menengiç Tohumlarının Bileşiminin Belirlenmesi

3.3.1. Nem tayini

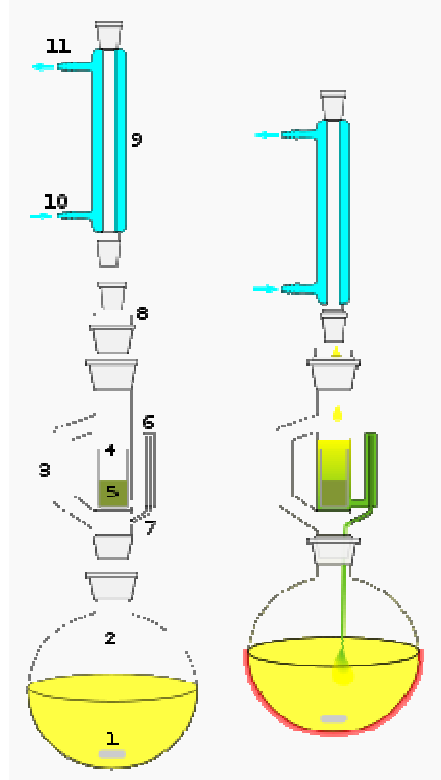
Tohumların nem tayini, IR nem tayin cihazı ile 105 °C sıcaklıkta yapıldı. Numune haznesine yaklaşık 10 g numune konuldu ve işleme numune sabit tartıma ulaşana kadar devam edildi.

3.3.2. Ham yağ tayini

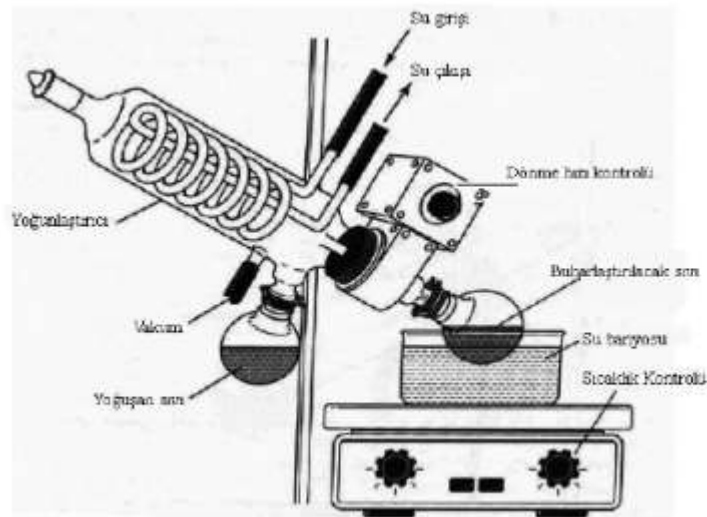
Organik çözücülerle yağlı tohum ve çekirdeklerden yağ ekstrakte edilirken, yağ olmamasına rağmen yağ benzeri bazı bileşik türleri de ekstrakte olur. Bu türden yağ benzeri maddelere lipoid denir. Yağ ve lipoid terimlerinin ikisine kapsamak üzere lipid terimi kullanılır. Yağ ekstraksiyonu sırasında yağ dışı materyallerin de ekstraksiyona uğraması nedeniyle, elde edilen ekstrakt ham yağ olarak ifade edilir (Cemeroğlu, 2010).

Yağlı tohumlardan ham yağ ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyon işleminin en yaygın uygulamalarından biridir. Soxhlet ekstraktörü (Şekil 3.1), katı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan laboratuvar ölçekli bir ekstraktör olmakla birlikte soxhlet metodu, aynı zamanda bir yağ tayin metodudur.

Soxhlet metodu ile menengiç tohumlarındaki ham yağı tayin etmek için, ön hazırlık işlemlerine tabi tutulmuş ve nemi giderilmiş tohumlardan 10 g (± 0.1) tartılarak kaba bir filtre kâğıdına sarıldı. İçerisinde yağlı tohum bulunan filtre kâğıdı 250 ml'lik ekstraktör haznesine sifon boyunu aşmayacak şekilde yerleştirildi. Daha önceden sabit tartıma getirilmiş 500 ml'lik rodajlı bir balona yaklaşık 250 ml n-hekzan konuldu. Çözücünün bulunduğu balon, numunenin bulunduğu ekstraktör haznesi ve soğutucu birbirine monte edildikten sonra düzenek bir yuvalı ısıtıcıya yerleştirildi. Yaklaşık 10 dakikalık sifon süresi ile 6 saat boyunca ekstraksiyon işlemine devam edildi. Sifon süresi, ısıtıcının gücü ve soğutucu suyunun debisi yardımı ile ayarlandı. 6 saatlik ekstraksiyon işleminin ardından misella ile dolu balon ekstraktör haznesinden çıkarıldı ve döner buharlaştırıcıya bağlandı. Döner buharlaştırıcıda vakum altında (yaklaşık 400 mbar) çözücü buharlaştırılarak ham yağ elde edildi. Çözücü kalıntısını uzaklaştırmak için ham yağ içeren balon 80 °C sıcaklıktaki bir etüve yerleştirildi ve ağırlığı değişmeyene kadar bekletildi. Tohumdaki ham yağ yüzdesi eşitlik (3.1) yardımı ile hesaplandı (Cemeroğlu, 2010; Alpar vd., 1971).



Şekil 3.1. Soxhlet ekstraktörü (1: karıştırma çubuğu 2: çözücü ve misella toplama balonu 3: distilasyon yolu 4: ekstraktör haznesi 5: ekstrakte edilecek madde 6: sifon zirvesi 7: sifon çıkışı 8: bağlantı elamanı 9: soğutucu 10: soğuk su girişi 11: soğuk su çıkışı)



Şekil 3.2. Döner Buharlaştırıcı

$$\text{Tohumdaki yağ \% 'si veya ekstraksiyon verimi} = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) 100 \quad (3.1)$$

m_1 : Numune miktarı, (g).

m_2 : Sabit tartıma getirilmiş balonun kütlesi, (g).

m_3 : Balon ile ham yağın kütlesi, (g).

Bu noktada belirtmekte fayda var ki, tüm ekstraksiyon deneylerinde kullanılan menengiç tohumları kabukludur. Yani kıynak (badem) ve kabuk ayırma işlemi yapılmamıştır.

3.3.3. Ham lif tayini

Yağı alınmış ve 105 °C de kurutulmuş küspe 1000 ml hacmindeki bir erlene alındı. Sonra erlene 200 ml 0.255 N ayarlı H₂SO₄ ilave edildi ve geri soğutucu altında karıştırılarak yaklaşık 30 dk boyunca kaynatıldı. Bu işlemin hemen ardından asit çözeltisi bir nuçe hunisine akıtıldı ve düşük vakum altında süzme işlemi yapıldı. Asit süzöldükten sonra huni bir miktar sıcak su ile tekrar yıkandı. Filtre keki kurutuldu ve 200 ml 0.313 N ayarlı NaOH ile kaynatıldı. Tekrardan nuçe hunisinde düşük vakum altında filtre edildi. Bazik çözelti süzöldükten sonra yine sıcak su ile bir kez daha yıkandı. Sıcak su ile yıkama işleminden sonra filtre keki bir kez %1'lik HCl ile sonra 1 kez daha sıcak su ile yıkandı ve son olarak 2 kez etanol 3 kez de eterle yıkandı. Elde edilen filtre keki daha önceden 105 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze alındı. Numune ile dolu kroze 105 °C deki etüvde kurutularak sabit tartıma getirildi. Kurutma işleminin ardından kuru numune ile dolu kroze kül fırınına alındı ve 550 °C sıcaklıkta yakıldı. Yakma işlemine kroze sabit tartıma ulaşana kadar devam edildi. Ham lif miktarı ağırlıkça % olarak aşağıdaki gibi hesaplandı (Pearson, 1970; Akpınar, 1999).

$$\text{ham lif \% 'si} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m} \right) 100 \quad (3.2)$$

m_1 : sabit tartıma getirilmiş kroze ve kalıntının toplam ağırlığı, g

m_2 : yakma işlemi sonundaki kroze ve külün toplam ağırlığı, g

m : numune miktarı, g

3.3.4. Ham protein tayini

Protein tayini, Kjeldahl metodu ile TUBİTAK-MAM laboratuvarlarında yaptırıldı.

3.3.5. Kül tayini

Yağı ekstrakte edilmiş küspe bir havanda öğütölüp homojen bir kitle haline getirildikten sonra 105 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu, Kül fırını 550 °C a ayarlandı. Porselen krozeler bu sıcaklıkta sabit tartıma getirildikten sonra içerisine bir miktar kurutulmuş numene konuldu ve 550 °C deki kül fırınında yakma işlemine tabi tutuldu. Beyaz kül oluşup kroze sabit tartıma gelene kadar yakma işlemine devam edildi. Kül muhteviyatı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı (Cemeroğlu, 2010; Dokuzlu, 2004).

$$\text{Kül \% 'si} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m} \right) 100 \quad (3.3)$$

m_1 : sabit tartıma getirilmiş porselen kroze ağırlığı, g

m_2 : yakma işlemi sonundaki (kroze + kül) ağırlık, g

m : numune miktarı, g

3.3.6. Toplam karbonhidrat tayini

Kuru bazdaki örnek ağırlığından yağ, protein, lif ve kül değerlerinin çıkarılmasıyla elde edildi (Certel, 2007).

$$\text{Karbonhidrat miktarı, \%} = 100 - (\% \text{ yağ} + \% \text{ protein} + \% \text{ lif} + \% \text{ kül}) \quad (3.4)$$

3.4. Çözücü Ekstraksiyonu ile Menengiç Tohumlarından Ham Yağ Ekstraksiyonu

3.4.1. Ekstraksiyon çalışmaları

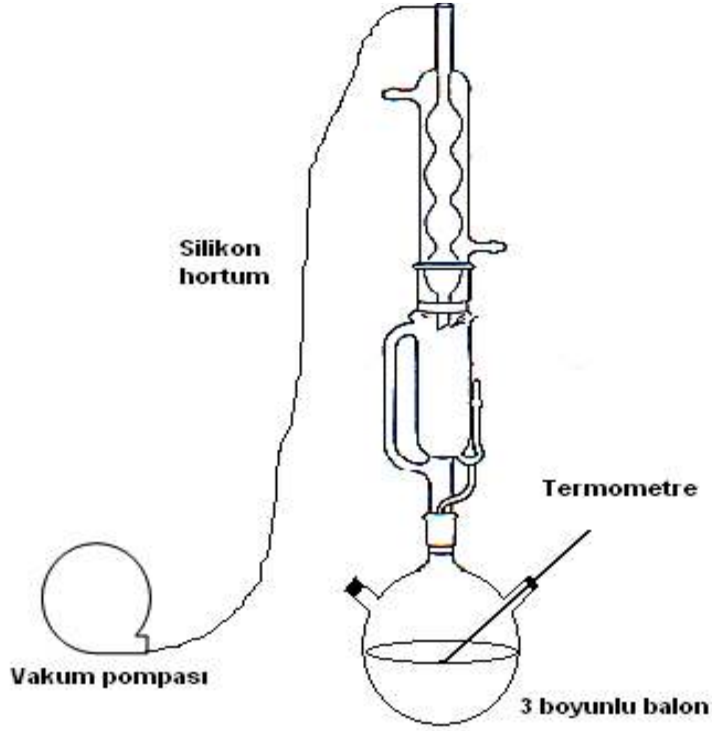
Menengiç tohumlarından yağ ekstraksiyonu ile ilgili deneyler, n-hekzan, n-heptan, petrol eteri, karbontetraklorür, etanol ve aseton gibi değişik organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir çözücü için ayrı ayrı olmak üzere ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve

katı sıvı oranı gibi deneysel parametrelerin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek için değişik şartlarda ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Ekstraksiyon deneyleri “Ham yağ tayini” alt başlığı altında anlatılan yöntemle Soxhlet ekstraktöründe gerçekleştirildi.

Farklı sürelerde ekstraksiyon yapılarak ekstraksiyon süresinin yağ verimi üzerine etkisi incelendi. Sonra, yağ verimi açısından optimum olarak kabul edilen sürede, farklı sıcaklıklarda ekstraksiyon yapılarak sıcaklığının etkisi incelendi. Son olarak optimum olduğu kabul edilen süre ve sıcaklık değerlerinde dozaj çalışmaları yapılarak dozajın (katı/sıvı oranı) ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelendi. Bu optimizasyon çalışmaları her bir çözücü için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

Ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda numune miktarı ve ekstraksiyon sıcaklığı sabit tutularak ekstraksiyon süresi 10-60 dk. aralığında değiştirildi.

Ekstraksiyon verimi açısından optimum olarak belirlenen sürede, farklı sıcaklıklarda (ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin kaynama sıcaklığı ile vakumla ulaşılan daha düşük sıcaklıklar) ekstraksiyon deneyleri yapılarak ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimine etkisi incelendi. Soxhlet ekstraktörü, atmosferik şartlarda kullanılan çözücünün kaynama noktasında çalışır. Bu nedenle bu tip ekstraktörlerde farklı sıcaklıklarda doğrudan ekstraksiyon çalışmalarının yapılması mümkün değildir. Soxhlet ekstraktöründe farklı sıcaklıklarda ekstraksiyonun yapılabilmesi için, Clausius-Clapeyron denkleminde hareketle (sıvı üzerine etki eden hava basıncı düşürüldükçe sıvının buhar basıncı dolayısı ile kaynama sıcaklığı da düşecektir) soxhlet prensibini bozmayacak şekilde ekstraksiyon işleminin vakum altında gerçekleştirilmesini sağlamak amacıyla ekstraktördeki soğutucunun çıkışına vakum pompası bağlandı (Şekil 3.3). Çözücü ve misellanın toplandığı balon olarak da 3 boyunlu bir balon kullanıldı. Balonun birinci boynu



Şekil 3.3. Vakumlu Soxhlet düzeneği.

ekstraktöre bağlandı. İkinci boynuna mantar tıpa içinden geçirilen bir termometre yerleştirilerek içerdeki sıcaklığın kontrol edilmesi sağlandı. Termometre ile mantar tıpa arasındaki muhtemel boşluklar hava almayacak şekilde teflon bant ile kapatıldı. Üçüncü boyun da aynı şekilde mantar tıpa ve teflon bant ile kapatıldı. Bu şekilde düzeneğin vakum için elverişli bir hale gelmesi sağlandı. Sisteme pompa vasıtası ile vakum uygulandı. Farklı basınçlarda vakum uygulamak için, vakum pompası üzerindeki vakum kontrol vanasından yararlanıldı. Uygulanan vakumun büyüklüğüne bağlı olarak çözücünün daha düşük sıcaklıkta kaynaması sağlanarak farklı sıcaklıktaki ekstraksiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi sağlandı.

Ekstraksiyon verimi açısından optimum olarak belirlenen süre ve sıcaklıkta, katı/sıvı oranının (dozaj) ekstraksiyon verimine etkisi incelendi. Dozaj çalışmaları, sabit ekstraktör hacminde ekstrakte edilecek olan madde miktarını 10-60 g aralığında arttırmak sureti ile gerçekleştirildi.

3.4.2. Tanecik boyutu ile ekstraksiyon süresi arasındaki ilişki

Tanecik boyutu ile ekstraksiyon oranı arasındaki matematiksel bağıntı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Williams, 2005).

$$T = KD^n \quad (3.5)$$

Bu denklemde T, tohum bünyesinde kalan yağ miktarı % 1'e düşene kadar geçen zaman, D tanecik çapı, K ve n ise sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin logaritması alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln T = \ln K + n \ln D \quad (3.6)$$

Tanecik boyutunun ekstraksiyon süresi üzerine etkisini incelemek için, 1, 3 ve 5 dakika süre ile öğütme işlemine tabi tutulan menengiç tohumları ile bir seri deney yapıldı. Bu şekilde hazırlanan farklı boyutlardaki menengiç tohumları farklı sürelerde n-hekzan ile ekstrakte edilerek tohumun bünyesindeki yağ oranının % 1'e düştüğü süre tespit edildi. Buradan elde edilen veriler tanecik boyutu ile ekstraksiyon oranı arasındaki lineer ilişkiyi veren (3.6) nolu eşitlik gereğince grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından ilgili eşitlikte yer alan K ve n değerlerinin hesaplanması sağlandı. K'nın değeri ekstraksiyonun kolaylık derecesinin, n'nin değeri ise tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon oranı üzerindeki etkisinin bir ölçüsüdür.

3.4.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması

Genel bilgiler kısmında anlatıldığı üzere Fick'in 2. yasasının çözümü ile aşağıdaki denklem bulunmuştur.

$$\log_{10} E = -0.091 - 1.07 \frac{Dt}{a^2} \quad (3.7)$$

Bu denklemde E değeri, t süresi sonunda (h) ekstrakte edilemeyen toplam yağ fraksiyonunu, D difüzyon katsayısını (m^2/h) ve a ise partikül yarıçapını (m) ifade eder.

Süre optimizasyonunda her bir çözücü için elde edilen veriler ışığında, hesaplanan logE değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirildi ve elde edilen doğrunun eğiminden difüzyon katsayısı hesaplandı.

Hesaplamalarda partikül yarıçapı olarak, elek analizi sonucunda elde edilen ortalama tanecik büyüklüğü değerinin yarısı kullanıldı.

Elek analizinde 2.36, 1.18, 0.6, 0.3, 0.15 ve 0.075 mm elek açıklığına sahip bir dizi elek kullanıldı.

Ortalama tanecik büyüklüğü aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı (Mc Cabe vd., 1993).

$$D_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_{pi}} \right)} \quad (3.8)$$

Bu denklemde D_s ortalama partikül boyutunu, n elek sayısını, x_i elek aralığındaki maddenin ağırlıkça yüzdesini ve D_{pi} ise ortalama elek açıklığını ifade etmektedir.

3.5. Menengiç Yağının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.5.1. Serbest yağ asitlerinin (FFAs) tayini

Yağ ortamındaki serbest asitler, lipaz enziminin aktivasyonu sonucu teşekkül eden asitlerdir. Esasen serbest yağ asitlerinin tayini, lipaz aktivitesi sonucu yağların hangi ölçüde dekompoze (ayrışma/bozunma) olduğunu ifade etmektedir. Söz konusu bozunma süreci ışık ve ısı vasıtası ile hız kazanmaktadır (Pearson, 1970).

Elde edilen ham yağdaki serbest yağ asitlerini tayin etmek için, yaklaşık 3 gram (± 0.001) yağ örneği tartılarak 250 ml'lik bir erlene alındı ve üzerine 100 ml nötralize edilmiş dietil eter-etanol (1:1 hacimce) karışımı eklenerek yağın çözünmesi sağlandı. İndikatör olarak karışıma 2-3 damla % 1'lik fenolftalein çözeltisi ilave edilerek 0.1 N ayarlı etanolü KOH (NaOH de kullanılabilir) çözeltisi ile pembe renk teşekkül edene kadar titre edildi. (Alpar vd., 1971; Pearson, 1970; AOAC 940.28).

Renk teşekkülüne kadar harcanan KOH çözeltisinin hacmi belirlenerek ham yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarı oleik asit cinsinden aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Serbest yağ asitliği, \%} = \left(\frac{VNMa}{m} \right) / 100 \quad (3.9)$$

V: Harcanan 0.1 N etanollü KOH çözeltisi, ml.

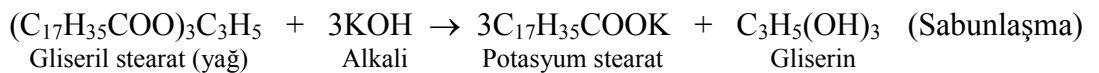
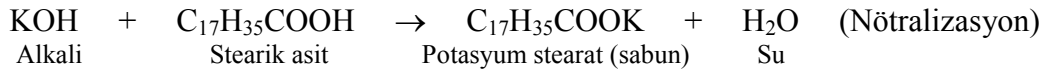
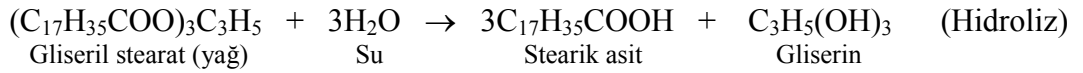
N: Etanollü KOH çözeltisinin normalitesi.

Ma: Oleik asidin molekül ağırlığı, g/gmol.

m: Alınan yağ miktarı, g

3.5.2. Sabunlaşma sayısının (SS) tayini

Yağların sabunlaşma değeri veya sabunlaşma sayısı, 1 g yağ örneğinin tamamen hidroliz olması sonucunda meydana gelen yağ asitlerinin nötralizasyonu için gerekli olan KOH'in mg olarak miktarı şeklinde tanımlanır (Pearson, 1970). Aşağıda bir yağ örneği için sabunlaşma ve nötralizasyon reaksiyonları verilmiştir. Bu iki reaksiyonun toplamından oluşan reaksiyon, yağların doğrudan bir alkali ile reaksiyonu sonucu meydana gelen sabunlaşma reaksiyonudur.



Menengiç tohumlarından elde edilen yağ örneklerinin sabunlaşma sayısını tayin etmek amacıyla, kütlesi bilinen (1.5-2.0 g arasında) bir yağ örneği 250 ml'lik rodajlı bir balon içerisine alındı ve üzerine tam olarak 0.5 N 25 ml etanollü KOH çözeltisi eklendi. Bu karışım bir geri soğutucu altında 1 saatlik süre boyunca kaynatıldı. Kaynama işlemi sırasında balon içeriği zaman zaman karıştırıldı. Kaynatma işleminin ardından soğutulan karışıma 4-5 damla % 1'lik fenolftalein çözeltisi ilave edildi ve alkali fazlası 0.5 N ayarlı HCl çözeltisi ile renk kaybolana kadar titre edildi. Aynı işlemler bir de yağ içermeyen şahit bir örnek için yapıldı (ASTM D 5558; URL-1, 2011). Yağ örneğinin sabun sayısı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$\text{Sabunlaşma sayısı (SS)} = \frac{(V_2 - V_1)(56.11)N}{m} \quad (3.10)$$

V_2 : Şahit deney için harcanan hidroklorik asit çözeltisinin hacmi, ml

V_1 : Yağ örneği için harcanan hidroklorik asit çözeltisinin hacmi, ml

N : Ayarlı hidroklorik asit çözeltisinin derişimi, N

m : Kullanılan yağ miktarı, g

3.5.3. Sabunlaşmayan madde miktarının tayini

Yağlı tohumların uygun bir çözücü ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen ham yağın kostik ile sabunlaştırılması sırasında sabunlaşmadan kalan maddeler sabunlaşmayan maddeler olarak tanımlanır. (Pearson, 1970). Hidrokarbonlar, yüksek molekül ağırlıklı alkoller ve steroller (kolesterol ve fitosterol g.b.) sabunlaşmayan ve bu nedenle sabunlaşma sonrasında çözelti ortamında safsızlık oluşturan maddelerdir (Alpar vd., 1971; Pearson, 1970).

Ham yağ örneklerinde sabunlaşmayan madde miktarını tayin etmek için, 250 ml'lik bir balona yaklaşık 5 g ham yağ örneği konuldu. Bunun üzerine 50 ml 2 N etanollu KOH çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat süreyle kaynatılarak yağın sabunlaşması sağlandı. Kaynatma işleminin ardından soğutulan çözelti 250 ml'lik bir ayırma hunisine aktarıldı. Balon içerisindeki sabunlaşmış çözelti kalıntısını da ayırma hunisine aktarmak için, balon önce 50 ml su ile ardından da 50 ml petrol eteri ile yıkandı ve bu çözeltiler de ayırma hunisine aktarıldı.

Ayırma hunisinde fazlar birbirinden tamamen ayrıldıktan sonra alttaki sulu sabun çözeltisi fazı deneyin başında kullanılan balona aktarıldı. Üstteki faz (petrol eterli) ise ikinci bir ayırma hunisine aktarıldı. Sulu sabun çözeltisi fazı tekrar birinci ayırma hunisine alınarak 50 ml petrol eteri ile bir kere daha çalkalandı ve üstteki eter fazı ikinci ayırma hunisindeki eter karışımının üzerine ilave edildi. Petrol eteri fazının toplandığı huniye iki kere daha 50 ml su-alkol (1:1) karışımı ilave edilerek her defasında oluşan su fazı atıldı. Petrol eteri fazı darası belirli bir balonda vakum altında buharlaştırıldı ve artta kalan kalıntı 80 °C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika süreyle kurutulduktan sonra tartıldı. Tartım farkından sabunlaşmayan madde yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Alpar vd., 1971).

$$\text{Sabunlaşmayan madde \% 'si} = \left(\frac{m_1}{m} \right) 100 \quad (3.11)$$

m_1 : Kalıntı miktarı, g.

m : Örnek miktarı, g.

3.5.4. İyot indisi (İS) tayini

İyot sayısı (iyot değeri), 100 kısım (100 mg, 100 g vb.) yağ örneğinin absorpladığı iyotun kütlesi olarak tanımlanır. İyot sayısı yağların doymamışlık derecesinin bir ölçüsüdür. İyodun bağlandığı birimler, yağ moleküllerinin yapısını teşkil eden doymamış yağ asitlerindeki çift bağlardır. İyot sayısı belirli bir yağ için sabittir yani karakteristiktir (Dokuzlu, 2004; Pearson, 1970). Bir bitkisel yağın tanımlanmasında kullanılan önemli parametrelerden biri olan iyot sayısı yağın acılaşması ile de doğrudan alakalıdır ve iyot sayısı yüksek olan yağlar iyot sayısı düşük olan yağlara nazaran daha kolay bozunur (Pearson, 1970). Bitkisel yağların iyot sayısı bitkinin yetiştiği toprağın cinsine, iklim şartlarına ve tohumun olgunluk dercesine bağlı olduğundan bitkisel yağların iyot sayısı biri birinden farklıdır (URL-2, 2011).

Wijs metodu ile herhangi bir yağ örneğinin iyot sayısını belirlemek için, örneğin beklenen iyot sayısı ile alınan örnek miktarı arasında bir ilişki vardır (Tablo 3.1). Bu doğrultuda yaklaşık 0.3 g yağ örneği tartılarak 250 ml'lik bir erlen içerisine alındı. Üzerine 10 ml CCl_4 eklenerek yağın çözünmesi sağlandıktan sonra 20 ml de wijs reaktifi eklendi. Erlenin ağzı kapatılarak 1 saat boyunca karanlık bir ortamda bekletildi. Bu sürenin sonunda erlene 15 ml % 10'luk KI çözeltisi, 100 ml saf su ve 2-3 damla % 1'lik nişasta indikatörü ilave edildi. Hızlı bir biçimde ayarlı (0.1 N) sodyum tiyosülfat çözeltisi ile mavi renk kaybolana kadar titre edildi (Dokuzlu, 2004; Pearson, 1971; Taş, 2008). Aynı işlem yağ içermeyen şahit bir deney için de yapıldı. Yağ örneğinin iyot sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

Tablo 3.1 İyot indisi tayini için alınacak olan numune miktarı.

Beklenen iyot sayısı	Alınacak numune miktarı, (g)
5'e kadar	3,00
5-20	1.00
21-50	0.60
51-100	0.30
101-150	0.20
151-200	0.15

$$\text{İyot indisi} = \frac{(V_2 - V_1)(0.01269)}{m} 100 \quad (3.12)$$

V_2 : Şahit deney için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml.

V_1 : Yağ örneği için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml.

m : Alınan yağ miktarı, g.

3.5.5. Peroksit sayısı tayini

Bir yağ örneğinde havanın etkisinden dolayı meydana gelen acılaşma oksidatif acılaşma (oxidative rancidity), mikroorganizma faaliyetleri sonucunda meydana gelen acılaşmaya ise ketonik acılaşma (ketonic rancidity) olarak ifade edilir. Oksidatif bozunma, yağın ısı ve ışığa maruz kalması halinde meydana gelir. Oksidatif bozunma demir, nikel ve bakır gibi eser metallerin varlığında ve nemli ortamlarda daha da hız kazanır. Genelde doymamışlık derecesi yüksek olan (iyot sayısı yüksek) yağlar oksidatif bozunmaya daha eğilimlidir (Pearson, 1970).

Peroksit sayısı, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsüdür ve 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalent gram olarak miktarını ifade eder (Dokuzlu, 2004; URL-2, 2011). Peroksit sayısı ile alınacak olan yağ miktarı arasındaki ilişki Tablo 3.2'de verilmiştir. Beklenen peroksit sayısı 12'den düşük ise 0.002 N tiyosülfat çözeltisi ile peroksit sayısı 12'den yüksek ise 0.01 N tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon yapılmalıdır.

Peroksit sayısını tayin etmek için yaklaşık 3 g yağ örneği tartılarak 250 ml'lik bir erlene alındı. Üzerine 10 ml asetik asit-kloroform çözeltisi eklenerek örneğin çözünmesi sağlandı. Ardından doygun KI çözeltisinden 1 ml eklendi ve süratli bir şekilde yaklaşık 1 dakika boyunca çalkalandıktan sonra 5 dakika karanlıkta bekletildi. Bu sürenin sonunda

karışıma 50 ml su eklendi ve renk değişimi görülene kadar ayarlı 0.002 N sodyum tiyosülfat çözelti ile nişasta indikatörü varlığında titre edildi. 1 kg örnekteki peroksit sayısı miliekivalent/kg olarak 3.13 eşitlik yardımı ile hesaplandı (Alpar vd., 1971; Taşan, 1999; Özcan, 2004; URL-1, 2011; AOAC 965.33).

Tablo 3.2. Peroksit sayısı tayini için gerekli numune miktarı.

Beklenen peroksit sayısı	Alınacak numune miktarı, g
0-12	2.0-5.0
12-20	1.2-2.0
20-30	0.8-1.2
30-50	0.5-0.8
50-90	0.3-0.5

$$\text{Peroksit değeri} = \frac{VN100}{m} \quad (3.13)$$

N: Ayarlı tiyosülfat çözeltisinin normalitesi.

V: Titrasyonda harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

m: Alınan örnek miktarı, g.

3.5.6. Tortu tayini

Ağırlığı bilinen iki adet santrifüj tüpüne aynı miktarda yağ numunesi konuldu. Daha sonra tüpler santrifüj içerisine karşılıklı olarak yerleştirildi ve 6000 rpm’de 10 dakika süre ile santrifüj edildi. Sonra üst kısımdaki ham yağ başka bir tüpe alındı ve tortu muhteviyatı bulunan tüpün kenarları hekzanlı pamuk ile temizlendi ve tekrar tartıldı. Tortu %’si aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplandı.

$$\text{Tortu \% 'si} = \frac{\text{tortu miktarı}}{\text{numune miktarı}} 100 \quad (3.14)$$

3.5.7. Özgül ağırlık tayini

Darası alınmış bir piknometre, içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde saf su ile dolduruldu ve termometreli kapağı kapatıldı. Sonra 20 °C ye ayarlanmış bir su

banyosuna daldırıldı ve içerisindeki suyun 20 °C sıcaklığa ulaşması için bekletildi. Banyodan çıkartıldıktan sonra dış yüzeyi silinerek iyice kurutuldu ve tartıldı. Bu işlemin ardından piknometre boşaltıldı ve iyice kurutulduktan sonra aynı şekilde yağ numunesi ile dolduruldu ve aynı işlemler uygulanarak tekrar tartıldı ve yağın özgül ağırlığı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Dokuzlu, 2004; Taş, 2008).

$$\text{Özgöl ağırlık} = m/m_1 \quad (3.15)$$

m_1 : Suyun 20 °C sıcaklıktaki kütlesi, g.

m : Aynı hacim ve sıcaklıktaki yağın kütlesi, g.

3.5.8. Kırılma indisi tayini

Bir maddenin kırılma indisi, doğrudan doğruya maddenin kimyasal yapısıyla alakalı olup her madde için belirli bir değere sahiptir. Kırılma indisi ışığın dalga boyu ve sıcaklığın bir fonksiyonudur (Alpar vd., 1971).

Kırılma indisi ifade edilirken işaret olarak n_D^{20} kullanılır. Bu işaretle n kırılma indisini, D kırılma indisinin **sodyum D çizgisine** göre verildiğini ve 20 ise ölçümün 20 °C sıcaklıkta yapıldığını göstermektedir (Taş, 2008). Refraktometre'nin kalibrasyonu 20 °C sıcaklıktaki saf su ile yapılır. Saf suyun kırılma indeksi, $n_D^{20} = 1.3330$ 'dur (URL-2, 2011).

Menengiç yağının kırılma indisini tayin etmek için, refraktometrenin sıcaklığı bir su banyosu ile 40 °C'ye ayarlandı ve sıcaklığın en az 5 dakika süre ile değişmemesi sağlandıktan sonra refraktometredeki iki prizma arası yağ örneği ile tamamen dolduruldu ve oküler vasıtası ile kırılma indisi okundu.

3.5.9. Viskozite tayini

Viskozite tayinleri, Tuning Fork titreşim metodu ile ölçüm yapan bir cihazda gerçekleştirildi. Viskozimetre kuvetine yaklaşık 30 ml ham yağ konulduktan sonra, sensör levhaların kuvete penetrasyonu sağlandı. Penetrasyon işleminin ardından sensör levhaların vibrasyonu ile tayin işlemi başlatıldı. Cihaz ekranındaki stabil sonuçlar ölçümün yapıldığı sıcaklık ile birlikte kaydedildi.

3.5.10. Gerekli çözeltilerin hazırlanması

% 1'lik fenolftalein Çözeltisi: 1 g fenolftaleyn bir miktar % 95'lik etil alkolde çözdürüldükten sonra alkol ile 100 ml ye tamamlandı.

Nötralize Edilmiş % 97'lik Etanol ve Dietil Eter Karışımı (1:1): % 97'lik etanol ve dietil eter hacimce 1:1 oranında karıştırıldı. % 1'lik fenolftaleyn çözeltisinden birkaç damla ilave edildikten sonra NaOH çözeltisi ile hafif pembe renk görülene kadar titre edilerek hazırlandı.

0.1 N Etanollü KOH çözeltisi: 1 litrelik bir balon içerisine 5.6 g KOH ve yağa karşı stabilize edilmiş 5 g alüminyum parçacıkları konarak saf etanol ile hacim çizgisine kadar tamamlandı. Geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak destile edildi. Yaklaşık 5 gün bekletildikten sonra üstteki berrak kısım süzme işlemi yardımıyla alınarak kullanıldı.

% 10'luk potasyum iyodür çözeltisi: 100 ml'lik bir balon jojeye 10 g potasyum iyodür alınarak ve hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı.

% 1'lik nişasta çözeltisi: 1 g nişasta bir miktar sıcak saf suda çözdürüldü ve 100 ml'lik balon jojeye aktarıldı. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı.

Wijs reaktifi: Çalışmalarda Merck'den temin edilen wijs çözeltisi kullanıldı.

Asetik asit-kloroform (3/2, v:v) çözeltisi: 150 ml buzlu asetik asit 100 ml kloroform ile karıştırılarak hazırlandı (Dokuzlu, 2004).

Doymuş potasyum iyodür çözelti: Kaynatılmış ve soğutulmuş saf suya potasyum iyodür parçacıkları çözünmeyene kadar ilave edilerek hazırlandı.

Sodyum tiyosülfat çözeltisi: 1 litre saf su en az 5 dakika kaynatıldı. Soğutulduktan sonra yaklaşık 25 g sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve 0.2 g Na_2CO_3 eklenerek çözünmesi sağlandı, kaynatılmış ve soğutulmuş su ile 1 litreye tamamlandı. Çözelti karanlıkta 1 hafta kullanılmadan bekletildi.

% 2'lik metanolik-sülfürik asit çözeltisi: 98 ml susuz metanol'e 2 ml derişik sülfürik asit yavaş yavaş eklenerek hazırlandı. Ekleme sırasında karışım sürekli karıştırıldı.

Hekzan/izopropanol (3/2, v:v) karışımı: 60 ml n-hekzan 40 ml izopropanol ile karıştırılarak hazırlandı.

% 2'lik KHCO₃ çözeltisi: 100 ml'lik bir balon jojeye 2 g KHCO₃ alınarak çözündürüldü ve saf su ile 100 ml ye tamamlandı.

3.6. Menengiç Yağının Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Bitkisel yağlar çok farklı kimyasal yağıya sahip bileşenler içerir. Bu nedenle bitkisel yağların kalitatif ve kantitatif bileşimlerinin doğru bir biçimde ifade etmek mümkün değildir. Yağın bütün bileşenlerini tayin etmek için basit bir analiz yeterli değildir. Ancak, birkaç analitik metodun kombinasyonu ile yağın bileşimi belirlenebilir. Yağın saflık derecesinin bir ölçüsü olan serbest asit sayısı, iyot indisi gibi yağa ilişkin karakteristik özelliklerin belirlenmesi yeterli olmayıp, buna ilave olarak yağ asidi bileşiminin de ortaya konması gerekmektedir. Bu doğrultuda yağların kalitatif kontrolü için kromatografik metotlar oldukça büyük önem arz etmektedir (Martina ve Isengard, 1996).

3.6.1. Yağ asidi metil esterlerinin (FAMES) hazırlanması

Kısa zincirli serbest yağ asitlerinin kromatografik ayırma işlemi ve enstrümantal analizi etkili bir şekilde yapılabilmesine rağmen, uzun zincirli asitler basit alkil esterleri formunda iken en iyi sonuçlar verir. Yağların yada serbest yağ asitlerinin alkil ester formuna dönüştürülmesi spesifik olarak tavsiye edilen bir metottur. Yani lipidler içinde bulunan yağ asitlerinin, gaz kromatografik analizinin yapılabilmesi için apolar, uçucu ve kararlı yapıya sahip olan metil esterleri gibi türevlerine dönüştürülmesi gerekir. (Christie, 1990; Kuksis, 1978). Türevlendirme işlemi, gliserid moleküllerinin kimyasal kararlılığını yükseltmek ve kromatografik sonuçlarını iyileştirmek amacı ile yapılır (Kuksis, 1984). Bazı türevlendirme prosedürleri de, bazı spesifik ayırma ve tayin işlemlerinde avantaj sağlayabilir

Gıdalarda, yağ asidi metil esterlerini hazırlamak için sülfürik asit-metanol, HCl-metanol ve bor triflorür (BF₃) metodu gibi yöntemler mevcuttur (Sheppard vd., 1978).

H₂SO₄-Metanol Metodu: Yağ örneklerinin metil esterlerini hazırlamak için, yaklaşık 50 mg yağ ekstraktı 30 ml'lik deney tüpüne alınarak üzerine 1 ml hekzan/izopropanol karışımı ilave edildi ve vortex yardımı ile çözündürüldü. Üzerine % 2 sülfürik asit içeren metanolden 5 ml ilave edilerek karıştırıldı. Bu karışım 50 °C sıcaklıktaki etüvde 15 saat süre ile metilleşmeye bırakıldı. Ardından tüp etüvden çıkarıldı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 5 ml % 5'lik sodyum klorür ilave edilerek iyice karıştırıldı. Tüp içinde oluşan yağ asidi metil esterleri 5 ml hekzan ile ekstrakte edildi ve hekzan fazı pipetle alınarak, 5 ml % 2'lik KHCO₃ ile muamele edildi ve fazların ayrılması için 4 saat bekletildi. Daha sonra metil esterlerini içeren karışım, 45 °C de ve azot gazı akımı altında ısıtılarak çözücüsü uçuruldu. Kalıntı 1 ml hekzan ile tekrardan çözülerek GC analizine hazır hale getirildi (Christie, 1990). Bu prosedür n-hekzan, n-heptan, petrol eteri ve CCl₄ çözücülerini ile optimum kabul edilen şartlar altında ekstrakte edilen her bir menengiç yağ örneğine uygulanarak, yağ örnekleri GC analizine hazır hale getirildi.

Ayrıca GC analizi için saf yağ asidi standartları da türevlendirildi. Bunun için 30 ml'lik bir deney tüpüne 36.7 mg palmitik asit, 39.7 mg stearik asit, 30 µl oleik asit, 30 µl palmitoleik asit, 30 µl linoleik asit ve 30 µl linolenik asit konulduktan sonra yukarıda anlatılan türevlendirme prosedürü aynen uygulandı.

Analiz sırasında, yağ örneklerine ait yağ asidi metil esterlerinin analizinden önce, standart yağ asidi metil esterlerine ait karışım enjekte edilerek, her bir yağ asidinin alıkonma süresi belirlendi. Bu işlemten sonra yağ örneklerine ait yağ asidi metil esterleri karışımlarının analizi yapıldı. Çalışmada kullanılan GC koşulları Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

Elde edilen her bir pikin alanının, toplam pik alanına oranlanması ile yağ asitlerinin bağlı yüzdeleri hesaplandı.

Tablo 3.3. GC koşulları.

GC	SHIMADZU 17 Ver.
Kolon	Machery-Nagel Permabond kapiler kolon (25mx0.25µmx25µm)
Dedektör	FID
Taşıyıcı gaz	Azot
Taşıyıcı gaz akış hızı	0.5 ml/dk.
Enjeksiyon sıcaklığı	240 °C
Dedektör sıcaklığı	280 °C
Kolon sıcaklık programı	120 °C ile başlatıldı 5 °C/dk ısınma hızı ile 200 °C ye getirildi 200 °C den 4 °C/dk ısınma hızı ile 220 °C ye getirildi
Enjeksiyon hacmi	1 µl

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Menengiç Tohumlarının Bileşimi

Bu çalışmada kullanılan menengiç tohumlarının ham yağ, ham protein, ham lif, kül ve toplam karbonhidrat içeriğini belirlemek amacıyla yapılan bir dizi deneylerin sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Menengiç tohumlarının bu çalışmaya konu edilmesinin sebeplerinden birisi içerdiği yağ miktarıdır. Tablodan da görüldüğü gibi Elazığ yöresinde yetişen olgun menengiç tohumlarının yaklaşık olarak % 47 oranında ham yağ içerdiği belirlenmiştir. Menengiç tohumlarının yağ içeriği diğer yağlı tohumlardaki yağ içeriği ile kayaslandığında, yağ üretiminde yaygın olarak kullanılan ayçiçeği, zeytin, pamuk çigiti, soya, aspir ve kolza gibi hammaddelerden daha yüksek oranda yağ içerdiği görülmektedir. Menengiç tohumlarının yağ içeriği yerfıstığı, palm, susam ve Hindistan cevizi gibi yağlı tohumların yağ içeriğine göre daha düşüktür. Yukarıda zikredilen ve endüstriyel önemi olan yağlı tohum ve çekirdeklerin yağ içeriği karşılaştırma amaçlı olarak Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Menengiç tohumunun kuru bazda kimyasal bileşimi.

Bileşen	Bileşim, ağırlıkça %
Ham yağ	47
Ham protein	9.1
Ham lif	17.52
Kül	5.08
Toplam karbonhidrat	21.3

Tablo 4.2. Yağlı tohum ve çekirdeklerin ham yağ içeriği.

Yağlı tohum veya çekirdek	Ham yağ oranı, ağırlıkça %
Menengiç tohumu	47*
Ayçiçeği	35-45
Mısır	17
Zeytin	25-30
Pamuk çigiti	17-26
Soya	18-20
Aspir	30-35
Kolza	40-45
Yer fıstığı	45-50
Palm	45-50
Susam	50-60
Hindistan cevizi	65-68
* Bu çalışmada kullanılan menengiç tohumlarına ait değerler.	

Elde edilen sonuçlar ham yağ içeriği açısından, Özcan (2004) tarafından yapılan çalışmada bulunan sonuçlara nazaran daha yüksek olmakla birlikte, Matthäus ve Özcan (2006) ile Geçgel ve Arıcı (2007) tarafından yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Matthäus ve Özcan (2006) tarafından yapılan çalışmada, 14 farklı menengiç örneğinin kimyasal bileşimi belirlenmiş, Mersin (Silifke) yöresinden temin edilen menengiç örneklerinin ortalama % 45.1 oranında yağ içerdiği belirlenmiştir. Geçgel ve Arıcı (2008) ise, farklı menengiç örneklerinin yağ içeriğinin % 35.26-47.52 arasında değiştiğini ifade etmişlerdir.

Bu çalışmaya konu edilen menengiç tohumlarının protein, lif ve kül içerikleri, literatürde menengiç tohumları ile yapılan çalışmalardaki değerlere yakındır (Özcan, 2004; Certel vd., 2007). Sadece kül içeriği yaklaşık % 5'lik bir değerle diğer çalışmalarda tespit edilenden (% 3.1-3.28) bir miktar daha yüksektir. Endüstriyel önemi olan bazı yağlı tohum ve çekirdeklerin protein içeriği karşılaştırma amaçlı olarak Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Yağlı tohum ve çekirdeklerin ham protein içeriği.

Yağlı tohum ve çekirdek	Ham protein oranı, ağırlıkça %
Menengiç tohumu	9.1*
Ayçiçeği	24
Mısır	12
Pamuk çiğiti	19.4
Soya	30-40
Aspir	14
Kolza	19-20
* Bu çalışmada kullanılan menengiç tohumlarına ait değerdir.	

Bu çalışmada petrol eteri, n-hekzan, n-heptan ve CCl₄ ile hemen hemen her koşulda elde edilen misellanın renginin sarımsı olduğu sadece CCl₄ ile elde edilen misellanın diğerlerine nazaran kahverengine biraz daha yakın olduğu, çözücünün buharlaştırılması ile elde edilen ham yağın renginin ise kahverengi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Çözücü olarak dietil eterin kullanıldığı bir çalışmada, elde edilen ham yağın renginin sarımsı olduğu belirtilmiştir (Özcan, 2004). Çözücü türlerinin farklı olması, menengiç bitkisinin yetiştiği bölgenin toprak yapısı ve iklim şartları gibi faktörler ekstrakte edilen ham yağ örneklerinin rengi arasında göreceli bir farklılığa sebep olabilir.

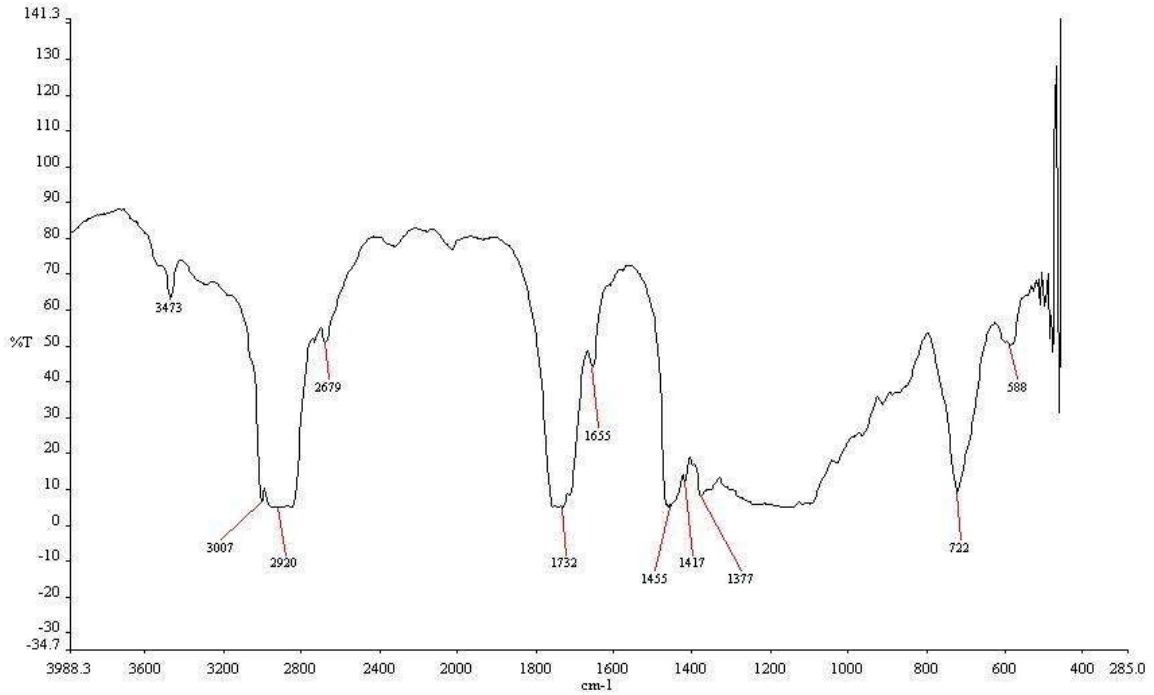
Çözücü olarak n-hekzan kullanılarak menengiç tohumlarından elde edilen ham yağın IR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir. IR spektrumu incelendiğinde, aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pik 3007 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2923 ve 2854 cm⁻¹ (2923 cm⁻¹: C-H asimetrisi ve 2854 cm⁻¹: C-H simetrisi), C=O

piki 1747 cm^{-1} de, -C=C- cis konumuna ait pik 1655 cm^{-1} 'de, C-H makaslama piki 1464 cm^{-1} 'de, C-O piki 1163 cm^{-1} 'de ve C-H sallanma piki 722 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Yukarıdaki spektrumda tanımlanan aromatik halka piki hariç diğer pikler trigliserit fonksiyonel gruplarını temsil eden ana piklerdir (Yang vd., 2004).



Şekil 4.1. Ham menençik yağının görünümü.

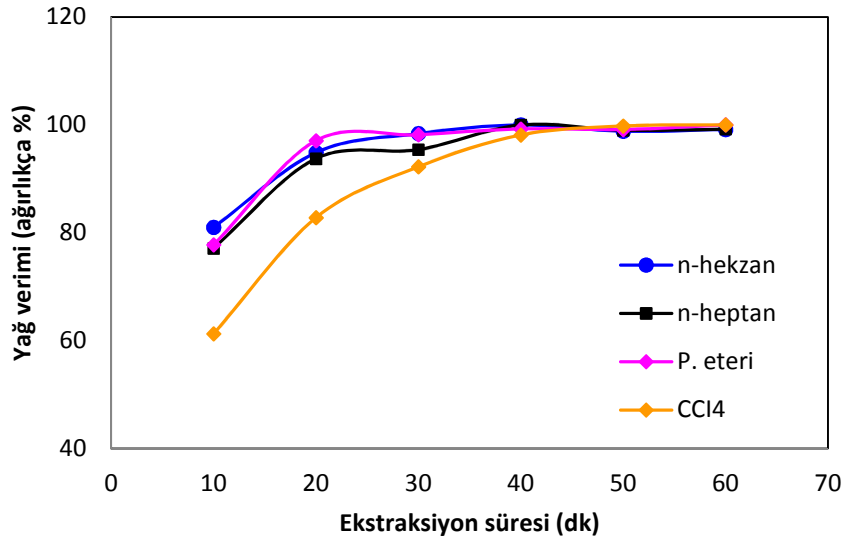


Şekil 4.2. Menençik yağının IR spektrumu.

4.2. Ekstraksiyon Çalışmaları

4.2.1. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde ekstraksiyon süresi 10 ile 60 dakika arasında uygulanmıştır. Ekstraksiyon sırasında sifon süresi 10 dakika olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmanın bu aşamında çözücü olarak n-hekzan, n-heptan, petrol eteri ve karbon tetraklorür kullanılarak her bir çözücü ile yapılan paralel deneylerin sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi (tanecik boyutu: 0.55 mm, numune miktarı: 10 g, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: her bir çözücü için 10 dk, ekstraksiyon sıcaklığı: her bir çözücü için kaynama noktası)

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, petrol eteri, hekzan, heptan ve karbon tetraklorür ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde sırasıyla her bir çözücü için 20, 30, 40 ve 40 dakikadan sonra ekstraksiyon veriminde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Yukarıda verilen süreler sonunda her bir çözücü için yukarıdaki sıraya göre menengiç tohumlarındaki yağın % 97.1, % 98.4, % 100 ve % 98.1'nin ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Bu sebeple ekstraksiyon verimi açısından optimum kabul edilen süreler hekzan, heptan, karbon tetraklorür ve petrol eteri için sırası ile 30, 40, 40 ve 20 dakika olarak dikkate alınmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimine etkisi kullanılan

tüm çözücüler için neredeyse paralel bir eğilim göstermektedir ve 30 dk lık ekstraksiyon süresi boyunca en yüksek verimin n-hekzan ile elde edildiği tespit edilmiştir.

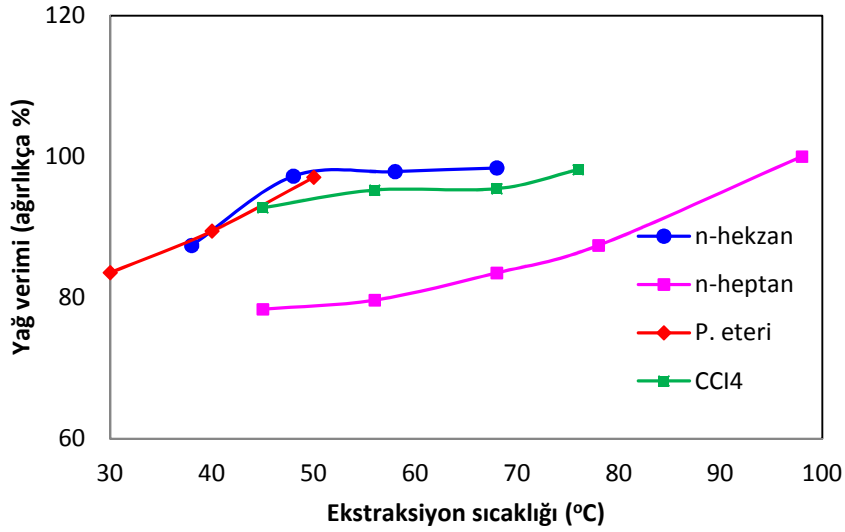
CCl_4 ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, CCl_4 'ün misellanın destilasyonu sonrasında elde edilen ham yağa ciddi anlamda nüfuz ettiği ve yağdan uzaklaştırılmasının son derece zor olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada 60 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verimine (% 48.3) CCl_4 ile ulaşılsa da, ham yağdan uzaklaştırılamayan CCl_4 kalıntısının, ekstraksiyon veriminin olması gerekenden yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu doğrultuda en yüksek ekstraksiyon veriminin (% 47) n-hekzan ile en düşük ekstraksiyon veriminin (% 45.84) ise petrol eteri ile yapılan ekstraksiyondan elde edildiği ifade edilebilir. Sonuç olarak gerek ekstraksiyon süresi gerekse ekstraksiyon verimi açısından en avantajlı çözücünün göreceli bir biçimde n-hekzan olduğunu söylemek mümkündür.

0.367 mm tanecik boyutundaki soya fasulyesi tohumu ile soxhlet ekstraktöründe çözücü olarak n-hekzan kullanmak sureti ile yapılan bir çalışmada 30, 180 ve 360 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda tohumdaki yağın sırasıyla yaklaşık % 66.0, % 91.8 ve % 97.5'nin ekstrakte edildiği belirtilmiştir (Hoşgün, 2008).

Yüksek yağ verimlerine ulaşmak için gereken ekstraksiyon süresi açısından menengicin soya fasulyesine nazaran oldukça avantajlı olduğu görülmekle birlikte, bu ciddi farklılığın uygulanan ısı ön işlem, tanecik boyutu ve hammaddenin morfolojisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2.2. Ekstraksiyon sıcaklığının etkisi

Ekstraksiyon verimi açısından optimum olarak belirlenen sürede, farklı çözücülerle çözücülerin kaynama sıcaklığı ile vakumla ulaşılan daha düşük sıcaklıklar arasında ekstraksiyon deneyleri yapılarak sıcaklığının ekstraksiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.

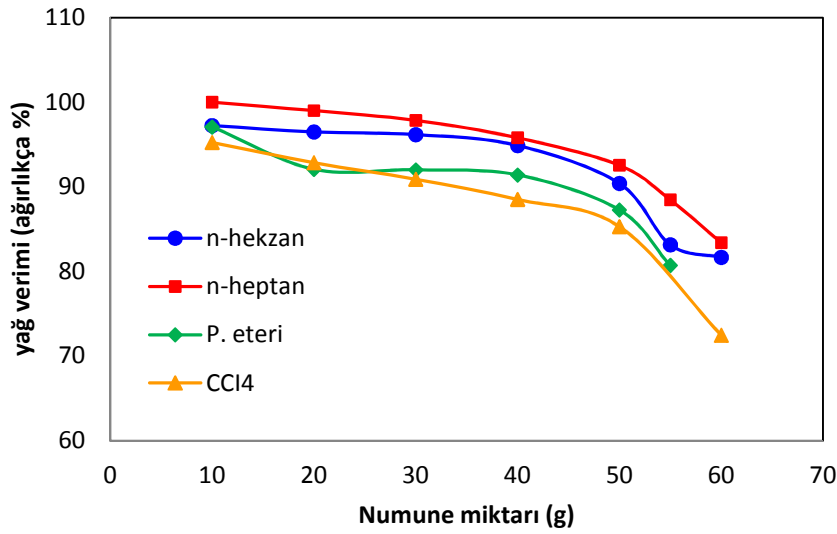


Şekil 4.4. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin sıcaklıkla değişimi (tanecik boyutu: 0.55 mm, numune miktarı: 10 g, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: 10 dk, ekstraksiyon süresi: n-hekzan için 30 dk, n-heptan için 40 dk, CCl₄ için 40 dk ve petrol eteri için 20 dk)

Şekilden de görüldüğü gibi, petrol eteri ve n-heptan ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde en yüksek verime çözücülerin kaynama sıcaklığında ulaşılmıştır. Sıcaklıkla ekstraksiyon veriminin artması beklenen bir sonuçtur. Petrol eteri ve n-heptan için söz konusu sıcaklıklarda menengiç tohumundaki yağın kuru temel üzerinden sırasıyla % 97.1 ve % 100'ü ekstrakte edilmiştir. Hekzan ve karbon tetraklorür ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde sıcaklıkla ekstraksiyon veriminin pek değişmediği tespit edilmiştir. Hekzanın çözücü olarak kullanıldığı deneylerde 38 °C sıcaklıkta menengiç tohumlarındaki yağın % 87.4'ü ekstrakte edilirken, 48 °C sıcaklıktaki ekstraksiyon verimi % 97.23 olup bu değerden sonra sıcaklığın ekstraksiyon verimini kayda değer bir ölçüde etkilemediği tespit edilmiştir. Karbon tetraklorür ile yapılan deneylerdeki sonuçlarda hekzan ile yapılan benzer bir biçimde olup, 56 °C gibi düşük bir sıcaklıktan sonra sıcaklığın yağ verimi üzerinde ciddi bir etki göstermediği tespit edilmiştir.

4.2.3. Dozun etkisi

Menengiç tohumlarının dozunun (katı/sıvı oranı) ekstraksiyon verimine etkisini incelemek için, sabit ekstraktör hacminde menengiç miktarı 10-60 gram aralığında değiştirilerek her bir çözücü için ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Doz ile ekstraksiyon veriminin değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı çözücüler için ekstraksiyon veriminin dozaj ile değişimi ((tanecik boyutu: 0.55 mm, ekstraktör hacmi: 250 ml, sifon süresi: 10 dk, ekstraksiyon süresi: n-hekzan için 30 dk, n-heptan için 40 dk, CCl4 için 40 dk ve petrol eteri için 20 dk, ekstraksiyon sıcaklığı: n-hekzan için 48 °C, n-heptan için 98 °C, CCl4 için 56 °C ve petrol eteri için 40-60 °C)

Sabit ekstraktör hacminde, menengiç miktarının artırılması ile ekstraksiyon veriminin kullanılan tüm çözücüler için sürekli bir azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ekstraktör hacmi sabit tutulduğu için tohumla temas eden çözücü miktarı, artan tohum miktarından dolayı azalmaktadır. Bu sebeple aynı hacme daha fazla tohum yerleştirmenin ekstraksiyon verimi açısından % olarak bir fayda sağlamamaktadır. Bu durumda ekstraksiyon verimi % olarak azalmakla birlikte, menengiç miktarının artırılması ile daha fazla yağın ekstrakste edileceği muhakkaktır. Örneğin hekzan ile 10 gram menengiçten ekstrakste edilen yağ miktarı 4.56 gram iken, yağ verimi % 97.23 olarak tespit edilmiştir. Menengiç miktarının aynı şartlarda 60 grama çıkarılması durumunda toplamda ekstrakste edilen yağ miktarı 23 gram ve yağ verimi ise % 81.66 olarak hesaplanmıştır. Benzer durum diğer çözücüler ile yapılan ekstraksiyon deneyleri için de söz konusudur.

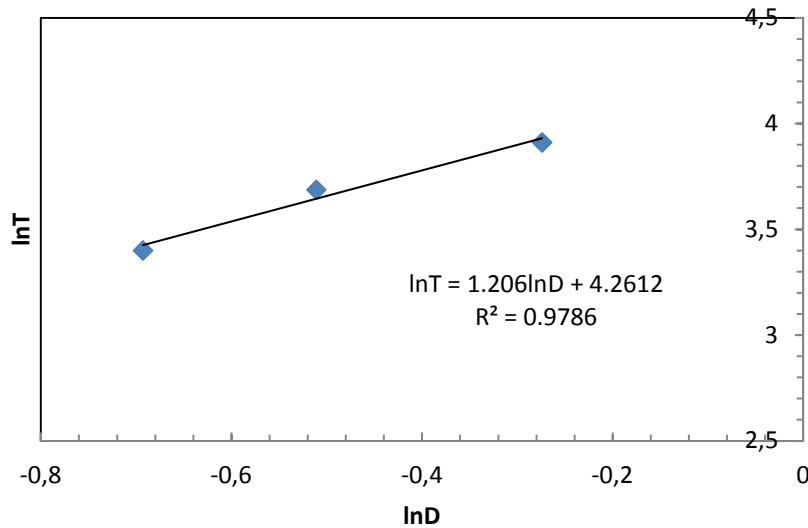
4.2.4. Tanecik boyutunun ekstraksiyon süresine etkisi

Tanecik boyutu ile ekstraksiyon süresi arasındaki ilişkiyi belirlemek için, ilk olarak 1, 3 ve 5 dakika süre ile öğütülen menengiç tohumlarının elek analizi yöntemi ile ortalama tanecik boyutu (3.8) nolu eşitlik kullanılarak belirlenmiştir. Ortalama tanecik boyutu

belirlenmiş menengiç tohumları hekzan ile ekstrakte edilerek tohumdaki yağ oranını % 1'in altına düşürmek için gerekli ekstraksiyon süresi belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir. Bu sonuçlar (3.6) nolu eşitliğe uygulanarak elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.6) n ve K sabitleri hesaplandı.

Tablo 4.4. Farklı tanecik boyutlarındaki menengiç tohumlarının yağ içeriği % 1'e düşüne kadar gereken yaklaşık ekstraksiyon süreleri.

Menengiç tohumu	D _s (mm)	T (dk)	lnD	lnT	Ekstraksiyon verimi
5 dk. öğütülmüş örnek	0.55	30	-0.597	3.4	46.2
3 dk. öğütülmüş örnek	0.60	40	-0.511	3.688	46.0
1 dk. öğütülmüş örnek	0.76	50	-0.274	3.91	46.2



Şekil 4.6. (3.6) numaralı eşitlik için çizilen grafik.

Şekil 4.6'daki doğrunun denklemi grafik üzerinde görülmektedir. Bu denklem gereğince menengiç tohumlarının hekzanla ekstraksiyonunda n değeri 1.206 olarak ve K değeri ise 70.88 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler 3.5 nolu denklemde yerine yazılırsa ekstraksiyon işlemi için tanecik boyutu ile ekstraksiyon süresi arasındaki ilişki belirlenmiş olur.

$$T = 70.88(D)^{1.206}$$

K değeri ekstraksiyonun kolaylık derecesinin bir ölçüsüdür. n değeri ise tanecik boyutunun ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini belirleyen bir parametredir. Bu

denkleme göre menengiç tohumlarının tanecik boyutu 2 katına çıkartıldığı takdirde, tohumdaki yağ oranını % 1'in altına düşürmek için gereken süre de 2.3 kat artmaktadır.

Literatürde soya tohumu için n değerinin 2.3-2.5 arasında olduğu, çığır tohumu için n değerinin 1.5 civarında olduğu, keten tohumu için n değerinin 7.0 olduğu ve fıstık tanecikleri için n değerinin 3.2 olduğu tespit edilmiştir. (Williams, 2005).

Hoşgün (2008) tarafından soya fasulyesi ile yapılan deneylerde n değeri 0.46, K değeri ise 540 olarak tespit edilmiştir. Ortalama tanecik boyutu 2 katına çıkartıldığında ise soyanın yağ içeriğinin % 1'e düşmesi için gereken ekstraksiyon süresinin de 1.3 kat arttığı ifade edilmiştir.

Menengiç tohumları için tayin edilen K değeri baz alınırsa menengicin soya fasulyesinden daha kolay ekstrakte olabileceği açıkça görülmektedir. Aynı şekilde n değerleri baz alınırsa, tanecik boyutunun ekstraksiyon verimine etkisinin soya fasulyesi tohumlarına kıyasla menengiç tohumlarının ekstraksiyonunda daha etkin olduğu ifade edilebilir.

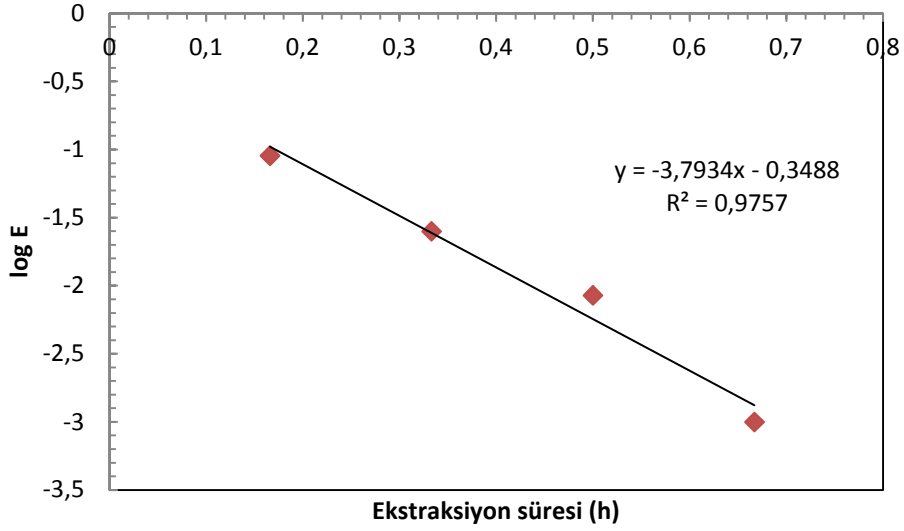
4.2.5. Difüzyon katsayılarının hesaplanması

Farklı çözücülerle yapılan ekstraksiyon işlemleri için difüzyon katsayısının hesaplanabilmesi için öncelikle ekstraksiyon işlemi sonucunda tohumda ekstrakte edilmeden kalan yağ fraksiyonunun belirlenmesi gerekir. Ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu için örnek hesaplama aşağıdaki gibidir. Örneğin, 100 gram tohumdaki 47 gram yağın 38 gramı ekstrakte edilmiş ise, ekstrakte edilmeyen yağ fraksiyonu E aşağıdaki şekilde hesaplanır.

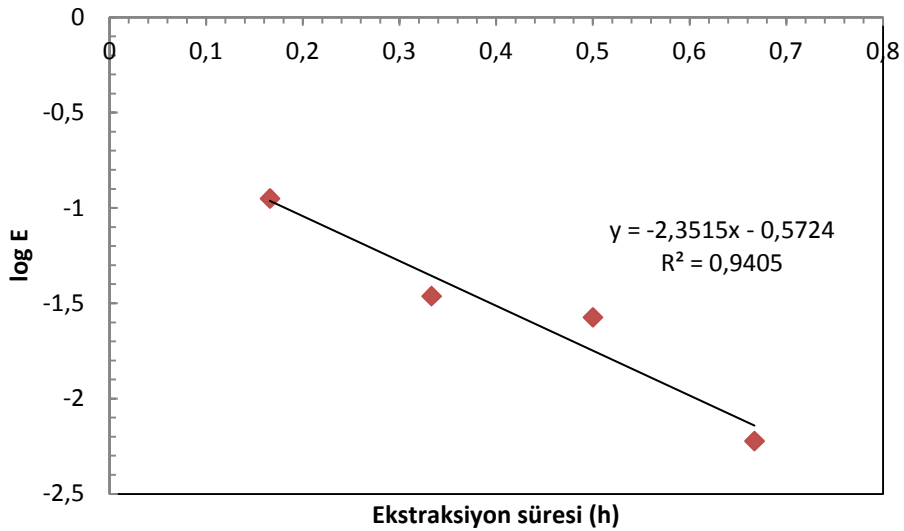
$$E = \frac{47 - 38}{100} = 0.09$$

Eşitlik (3.7) gereğince logE değerlerine karşılık ekstraksiyon süresi (t) grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminde her bir çözücü için 0.55 mm ortalama tanecik çapına sahip menengiç örnekleri ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi için difüzyon katsayıları hesaplandı. Çözücü olarak n-hekzan, n-heptan, petrol eteri ve karbon tetra klorürün kullanıldığı ve çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılan deneylerin sonuçları sırasıyla Şekil 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da görülmektedir. Ekstraksiyon işleminde kullanılan

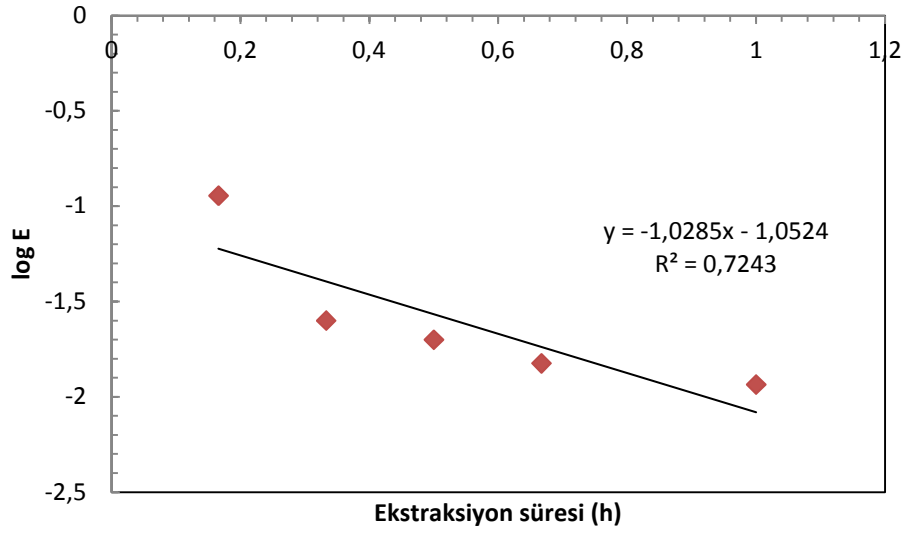
her bir çözücü için ilgili şekillerden elde edilen denklemlerle birlikte hesaplanan difüzyon katsayıları Tablo 4.5’te verilmiştir.



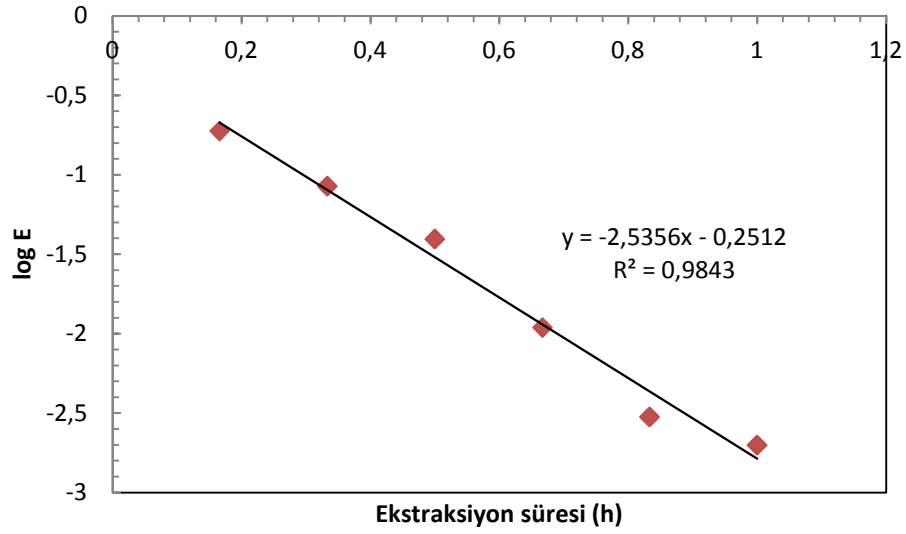
Şekil 4.7. Çözücü olarak n-hekzanın kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi



Şekil 4.8. Çözücü olarak n-heptanın kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.



Şekil 4.9. Çözücü olarak petrol eterinin kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.



Şekil 4.10. Çözücü olarak karbon tetraklorürün kullanıldığı ekstraksiyon deneyleri için logE değerlerinin ekstraksiyon süresiyle değişimi.

Tablo 4.5. Menengiç tohumlarının ekstraksiyonunda kullanılan farklı çözücüler için (3.7) eşitlikten hesaplanan difüzyon katsayıları.

Çözücü	Elde edilen denklem	Regresyon katsayısı, R ²	Difüzyon katsayısı, (D) m ² /saat
n-Hekzan	LogE = -0.348-3.793(D/r ²)	0.975	2.68x10 ⁻⁷
n-Heptan	LogE = -0.572-2.351(D/r ²)	0.940	1.66x10 ⁻⁷
Petrol eteri	LogE = -1.052-1.028(D/r ²)	0.724	7.26x10 ⁻⁸
Karbon tetra klorür	LogE = -0.251-2.535(D/r ²)	0.984	1.80x10 ⁻⁷

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi farklı çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyon işlemlerinde difüzyon katsayılarının 7.26×10^{-8} ile 2.68×10^{-7} m²/saat değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek difüzyon katsayısı değeri çözücü olarak n-hekzanın kullanıldığı deneyler için hesaplanmıştır. Farklı çözücüler için difüzyon katsayılarının farklı olması çözücülerin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fizikokimyasal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin n-hekzanın hem viskozitesi hem de yüzey gerilimi n-heptan ve karbon tetraklorür'e göre daha düşüktür.

0.367 mm tanecik boyutundaki soya fasulyesi tohumlarının n-hekzan ile ekstraksiyona tabi tutulduğu bir çalışmada difüzyon katsayısı 2.31×10^{-8} m²/saat olarak hesaplanmıştır (Hoşgün, 2008). Tanecik boyutu 0.42-1.0 mm arasında değişen ayçiçeği tohumlarının n-hekzan ile ekstraksiyonunda difüzyon katsayısının 7.42×10^{-9} m²/saat ile 1.811×10^{-8} m²/saat aralığında olduğu ifade edilmiştir (Perez vd., 2011). % 13 nem içeriğine sahip fıstık tohumlarının ticari n-hekzan ile ekstrakte edildiği bir çalışmada ise difüzyon katsayısı 2.52×10^{-9} m²/saat olarak hesaplanmıştır (Williams, 2005).

4.3. Menengiç Yağının Fizikokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada her bir çözücü ile optimum kabul edilen şartlarda menengiç tohumunun ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ham yağın fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi n-hekzan, n-heptan, petrol eteri ve karbon tetraklorür ile ekstrakte edilmiş menengiç yağlarının fizikokimyasal özellikleri oldukça birbirine yakındır. Serbest asitlik, kırılma indisi, viskozite ve özgül ağırlık değerleri bakımından elde edilen bütün yağ örnekleri büyük ölçüde benzerlik göstermektedir.

n-hekzan ve karbon tetraklorür ile ekstrakte edilmiş yağlarda tespit edilen sabunlaşma sayısı n-heptan ve petrol eteri ile ekstrakte edilmiş yağların sabunlaşma sayısından bir miktar daha yüksektir. Sabunlaşmayan madde miktarı n-hekzan ve n-heptan ile ekstrakte edilen yağda en düşük değerde tespit edilmiştir. n-hekzan ile ekstrakte edilmiş yağın iyot sayısı diğer çözücülerle ekstraksiyon sonucu elde edilen yağlardan daha yüksektir. Ancak ilgili tabloda görüldüğü üzere, petrol eteri ile ekstrakte edilmiş ham yağın peroksit sayısının, diğer çözücülerle ekstrakte edilmiş ham yağların peroksit sayısından bir hayli yüksek olduğu dikkat çeken bir husustur.

Tablo 4.6. Farklı çözücülerle ekstrakte edilmiş menengiç yağının fizikokimyasal özellikleri.

Ekstraksiyon çözücüsü	n-hekzan	n-heptan	Petrol eteri	CCl ₄
Serbest yağ asitliği (% oleik)	0.684	0.675	0.67	0.637
Sabunlaşma sayısı	180.75	167.45	162.44	185.28
Sabunlaşmayan madde miktarı (g/kg)	5.3	4,25	6.54	6.36
İyot sayısı	87.03	83.34	82.33	81.33
Peroksit sayısı (meq/kg)	0.44	0.427	13.535	0.686
Kırılma indisi (n_D^{40})	1.469	1.466	1.463	1.462
Oda sıcaklığındaki viskozite (cp)	57.4	61,2	59	60.1
Özgül ağırlık (d_{20}^{20})	0.917	0.913	0.918	0.909
Tortu miktarı (ağırlıkça %)	4	5	4	6

Dietil eterin çözücü olarak kullanıldığı bir çalışmada, menengiçten elde edilen yağın özgül ağırlığı (d_{20}^{20}), kırılma indisi (n_D^{40}), serbest asitlik derecesi (% oleik), peroksit değeri (meq/kg), sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı (mg/kg) ve iyot değeri gibi fizikokimyasal özellikleri sırasıyla 0.9742, 1.477, 0.86 ± 0.16 , 0.47 ± 0.09 , 156.7 ± 14.64 , 15.7 ± 3.3 ve 89.06 olarak olarak tayin edilmiştir (Özcan, 2004). Genel olarak, petrol eteri ile ekstrakte edilen menengiç yağının dışında, elde edilen diğer yağların bütün fizikokimyasal özellikleri Özcan (2004) tarafından tayin edilen değerlere yakındır. Geçgel ve Arıcı (2008), tarafından yapılan bir çalışmada, menengiç yağının peroksit değerinin $0.45-0.76$ meqO₂/kg aralığında olduğu ifade edilmiştir. Menengicin değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir başka çalışmada, ekstraksiyon için çözücü olarak petrol eteri kullanılmıştır ve menengiç yağının peroksit değeri minimum 13.09 meq/kg olarak tespit edilmiştir (Certel vd., 2007). Burada verilen literatür değerlerinden hareketle n-hekzan, n-heptan ve karbon tetraklorürü ile ekstrakte edilen menengiç yağında tayin edilen peroksit sayısının Özcan (2004) ile Geçgel ve Arıcı (2008) tarafından belirtilen peroksit değerleri büyük ölçüde örtüştüğü ancak petrol eteri ile ekstrakte edilen yağın peroksit değerinin diğer yağ örneklerinden bir hayli farklı olduğu görülmektedir.

Peroksit sayısının yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsü olduğu (Dokuzlu, 2004) daha önce ifade edilmiş idi. Peroksitler, yağın koku ve tadının bozunmasında direkt olarak sorumlu olmasalar bile, bozunmayı hızlandırıcı bir role sahiptir. Peroksit konsantrasyonunu temsil eden peroksit değeri, bozunmanın ilerleme derecesini tayin etmek bakımından önemli bir parametredir (Pearson, 1970). Bu çerçevede, petrol eteri ile ekstrakte edilen menengiç yağının peroksit değeri açısından uygun olmadığını söylemek mümkündür.

Türk Gıda Kodeksi'nin Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliğine göre, rafine yağların peroksit sayısının en çok 10 meqO₂/kg, soğuk preslenmiş yağların ve natürel (sızma) yağların peroksit sayısının ise en çok 15 meqO₂/kg değerinde olabileceği belirtilmiştir. Bu bilgiler ışığında, petrol eteri ile elde edilen ham menengiç yağının peroksit değeri açısından Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen şartları sağlamadığı anlaşılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, etanol ve aseton gibi polar çözücülerle de ekstraksiyon çalışmaları yapılmış, ancak ekstrakte edilen ham yağın ekstraksiyon prosedürü gereği vakum altındaki distilasyon sonrası 80 °C sıcaklıkta kurutulması esnasında katılaşıp jöle kıvamına geldiği görülmüştür. Bu olağan dışı duruma rağmen elde edilen ham yağın fizikokimyasal özelliklerinde ciddi sapmalar tespit edilmemiş sadece serbest asitlik derecesi olması gerekenden daha yüksek bir değerde belirlenmiştir. Bu sorunun çözümüne yönelik getirilen metot da, menengiç örneği önce su ile 1-2 saat kadar ön ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş (böylelikle yapıdaki polar grupların çoğunluğu ekstrakte edilmiş) sonrasında etanol ya da aseton ile ekstrakte edilmiş ve mevcut problemin tekrür etmediği görülmüştür. Etanol ve aseton polar çözücülerdir. Menengiç ise oldukça renkli bir materyaldir. Etanol ve aseton gibi çözücülerin, menengiç bünyesindeki bir takım renk verici maddeleri, polar grupları, oksitlenmiş yağ asitlerini ve reçineleri çözerek yağ ortamına taşıdıkları ve taşınan bu maddelerinde yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğrayarak yağ kitlesinin mevcut fiziksel halini değişikliğe uğrattığı düşünülmektedir. Sonuç olarak etanol ve aseton ile ekstrakte edilen menengiç yağının fiziksel halinin elverişli ve uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi'nide, rafine yağların asit sayısının en çok 0.6 mg KOH/g yağ, soğuk preslenmiş ve natürel (sızma) yağların asit sayısının ise en çok 4 mg KOH/g yağ olarak verilmektedir. Bu çalışmada etanol ve aseton ile elde edilen ham menengiç yağları, asit sayısı açısından mevcut gıda kodeksi ile belirlenen şartları sağlamamaktadır.

Etanol ve aseton ile ekstrakte edilmiş ham yağın kırılma indisi (n_D^{40}) 1.4645, serbest yağ asitliği (% oleik) 1.5-1.9, peroksit sayısı (meq/kg) 0.7 ve iyot sayısı 85.11 olarak tespit edilmiştir.

4.4. Menengiç Yağının Yağ Asidi Bileşimi

Bu çalışma kapsamında farklı çözümler kullanılarak menengiç tohumlarından ekstrakte edilen yağ örneklerinin bileşimini belirlemek için; yağ örneklerindeki yağ asitleri metil esterlerine dönüştürüldükten sonra GC cihazında (SHIMADZU 17 Ver.) tayin yapılarak gereceleştirildi. Her bir çözücü için, elde edilen menengiç yağına ait kromatogramlar Ekler bölümünde verilmiştir. Menengiç yağının fizikokimyasal özelliklerine ilişkin olarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7 genel olarak değerlendirildiğinde, farklı çözücülerle ekstraksiyon sonucu elde edilen yağ örneklerinin kimyasal bileşiminin çözücü türünden etkilenmediği görülmektedir. Ortalama değerler üzerinden menengiç yağının % 45.8 oleik, % 23.93 linoleik, % 0.47 linolenik, % 3.78 palmitoleik, % 24.27 palmitik ve % 1.7 oranında stearik asit içerdiği ve menengiç yağının bileşim olarak % 74’ünün doymamış yağ asitlerinden % 26’sının ise doymuş yağ asitlerinden ibaret olduğu görülmektedir. Menengiç yağının ağırlıklı olarak oleik asit ağırlıklı bir yağ olduğu görülmektedir. Yağ örneklerindeki linoleik asit miktarı ile palmitik asit miktarları da birbirine son derece yakın değerlerdedir.

Menengiç tohumları ile gerçekleştirilen farklı çalışmalarda elde edilen yağın bileşimine ilişkin benzer değerler verilmektedir. Ancak bileşim olarak farklı bölgelerde yetişen menengiç tohumlarından elde edilen yağların bire bir aynı bileşimde olması beklenemez. . Örneğin Özcan (2004) tarafından yapılan bir çalışmada menengiç yağının % 0.1 laurik, % 0.1 miristik, % 21.3 palmitik, % 3.4 palmitoleik, % 2 stearik, % 52.3 oleik, % 19.7 linoleik, % 0.6 linolenik, % 0.1 eikosanoik ve % 0.2 oranında eikosanoik asit içerdiği ifade edilmiştir. Özellikle oleik asit içeriği itibari ile bu çalışmada kullanılan menengiç tohumlarının yukarıda verilen çalışmada kullanılan menengiç tohumlarına göre daha az oranda oleik asit içerdiği görülmektedir. Linoleik asit içeriği yönünden tersi bir durum sözkonusudur. Benzer durum Geçgel ve Arıcı (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan menengiç örnekleri için de söz konusudur. Bu farklılıklara rağmen menengiç tohumlarının konu edildiği bazı çalışmalarda bileşim yönü ile bu çalışmada kullanılan menengiç tohumları arasında önemli bir farkın olmadığı da görülmektedir (Matthäus ve Özcan, 2006) .

Menengiç tohumları arasındaki bu göreceli farklılıkların ağacın yetiştirme koşulları, toprağın yapısı, yağış miktarı, sıcaklık, olgunluk derecesi ve ekim zamanı gibi bir takım faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bitkisel yağların doymamışlık derecesi

beslenme açısından oldukça önemli bir parametredir. Besleyici maksatlı kullanılan birçok yağ ile kıyaslandığında yaklaşık % 75’lik bir doymamışlık dercesi ile menengiç yağının, palm ve Hindistan cevizi yağı gibi besleyici yağlara kıyasla daha yüksek doymamışlık derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak menengiç yağının doymamışlık derecesi yememlik yağ olarak geniş ölçüde kullanılan, zeytin, soya, fıstık, aspir ve ayçiçeği yağlarına göre daha düşüktür. Menengiç yağı ile diğer yağların kıyaslanabilmesi için, ticari öneme sahip bazı yağların yağ asidi bileşimi (% olarak) yaklaşık değerler üzerinden Tablo 4.8’de verilmiştir (Smith, 2005; Hammond vd., 2005; Pattee, 2005; Basiron, 2005; O’Brien vd., 2005; Canapı vd., 2005).

Tablo 4.7. Farklı çözücülerle ekstrakte edilmiş menengiç yağının yağ asidi bileşimi.

Ekstraksiyon çözücüsü	n-hekzan	n-heptan	CCl ₄	Petrol eteri
Palmitik asit (%)	24.66	24.6	24.31	23.53
Palmitoleik asit (%)	3.8	3.63	3.79	3.9
Stearik asit (%)	1.62	1.72	1.77	1.7
Oleik asit (%)	45.4	45.88	45.98	46
Linoleik asit (%)	24.16	23.8	23.63	24.12
Linolenik asit (%)	0.36	0.375	0.53	0.617
Toplam doymuş yağ asidi	26.28	26.32	26	25.23
Toplam doymamış yağ asidi	73.72	73.68	74	74.77

Tablo 4.8. Ticari öneme sahip bazı yağların yağ asidi bileşimi.

Yağ asidi	Fıstık yağı	Palm yağı	Zeytin yağı	Hindistan cevizi yağı	Pamuk çiğidi yağı	Ayçiçeği yağı	Soya yağı	Aspir yağı
Kaproik asit	-	-	-	0.4-0.6	-	-	-	-
Kaprilik asit	-	-	-	6.9-9.4	-	-	-	-
Kaprik asit	-	-	-	6.2-7.8	-	-	-	-
Laurik asit	-	0.23	-	45.9-50.3	-	-	-	-
Miristik asit	-	1.09	-	16.8-19.2	0.7	-	0.04	-
Palmitik asit	7.4-12.5	44	12.1	7.7-9.7	21.6	5.86	10.57	4-6
Palmitoleik asit	-	0.12	0.7	-	0.6	-	0.02	-
Heptadekanoik asit (17:0)	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Heptadekanoik asit (17:1)	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Stearik asit	2.7-4.9	4.54	3.1	2.3-3.2	2.6	2-5	4.09	1-2
Oleik asit	41.3-67.4	39.15	71.3	5.4-7.4	18.6	32.35	22.98	12-16
Linoleik asit	13.9-35.4	10.12	10.6	1.3-2.1	54.4	53.25	54.51	75-79
Linolenik asit	-	0.37	0.7	-	0.7	0.6	7.23	-
Araşidik asit	1.2-1.9	0.38	0.4	-	0.3	0.6-4	0.33	-
Eikosenoik asit	0.7-1.4	-	0.3	-	-	-	-	-
Behenik asit	2.1-3.6	-	0.2	-	0.2	-	0.25	-
Lignoserik asit	0.9-1.7	-	0.2	-	-	-	0.1	-
Toplam doymamış	>58.9	49.76	84.2	6.7-9.5	74.5	86.2	85.07	87-95

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu açılışmada kullanılan menengiç tohumlarının % 47 oranında yağ içerdiği tespit edilmiştir. Menengicin, endüstriyel açıdan önem arz eden soya, pamuk çigidi, mısır ve zeytin gibi önemli yağlı tohum/çekirdeklerden daha yüksek oranda, ayçiçeği, aspir, kolza ve palm gibi yağlı tohum/çekirdeklerle eşdeğer yağ içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Bu kapsamda menengicin yağ içeriği bakımından önemli bir hammadde olduğunu söylemek mümkündür.

Isıl ön işleme tabi tutulmuş 0.55 mm tanecik büyüklüğündeki menengiç tohumları ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında, kısa sürede ve düşük ekstraksiyon sıcaklıklarında yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılabileceği tespit edilmiştir. n-hekzan ile 68 °C sıcaklık ve 30 dakikalık ekstraksiyon süresi sonucunda yağın % 98.4'ü, n-heptan ile 98 °C sıcaklık ve 40 dakikalık ekstraksiyon süresi sonucunda yağın tamamı, petrol eteri ile 50 °C sıcaklık ve 20 dakikalık ekstraksiyonla yağın % 97.'i ve CCl₄ ile 76 °C sıcaklık ve 40 dakikalık ekstraksiyonla yağın % 98.1'i ekstrakte edilmiştir. Petrol eteri ve n-heptanın çözücü olarak kullanılması halinde ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimini ciddi anlamda etkilediği ancak n-hekzan ve CCl₄'de ekstrakte edilen yağ miktarının ekstraksiyon sıcaklığı ile kayda değer ölçüde değişmediği tespit edilmiştir. Sabit ekstraktör hacminde (250 ml) katı/sıvı oranının artırılması ile bütün çözücüler ile yapılan ekstraksiyon işleminde ekstraksiyon veriminin % olarak azaldığı ve özellikle 40 gram menengiç miktarından sonra bu düşüşün daha da belirgin bir hal aldığı tespit edilmiştir.

Tanecik boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde $T = KD^n$ eşitliğinden istifade edilmiştir. Menengiç tohumlarının tanecik boyutu 2 katına çıkartılırsa, içerdiği yağı % 1'e düşürmek için gereken sürenin 2.3 kat arttığı tespit edilmiştir. Buna göre, tanecik boyutunun ekstraksiyon süresi üzerinde çok önemli bir parametre olduğunu söylemek mümkündür.

Isıl ön işleme tabi tutulmuş 0.55 mm partikül boyutundaki menengiç tohumlarının n-hekzan, n-heptan, petrol eteri ve CCl₄ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde, sırasıyla 68 °C, 98 °C, 40-60 °C ve 76 °C'deki sıcaklıklar için difüzyon katsayıları yine aynı sıra göre 2.68×10^{-7} , 1.66×10^{-7} , 7.26×10^{-8} ve 1.8×10^{-7} m²/saat olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan difüzyon katsayılarından anlaşılabileceği üzere menengicin içerdiği yağın kolaylıkla ekstrakte edilebileceği ekstraksiyon için gerekli sürenin çok yüksek olmadığı anlaşılmaktadır.

Menengiç yağının fizikomyasal özellikleri ortalama değerler üzerinden serbest asitlik (% oleik) 0.66, sabunlaşma sayısı 174, sabunlaşmayan madde miktarı 5.6 g/kg, iyot indisi 83.5, peroksit sayısı 0.52 meqO₂/kg, kırılma indisi (n_D^{40}) 1.465, viskozite 59.42 cp, zgl ağırlık (d_{20}^{20}) 0.914 ve tortu miktarı (ağırlıkça %) 4.75 olarak tespit edilmiştir. Petrol eteri ile ekstrakte edilen menengiç yağının peroksit değeri açısından (13.54 meqO₂/kg) Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenen limitlerin üzerinde bir değere sahip olduğu tespit edilmiştir

Menengiç yağının yağ asidi bileşimi ise ortalama değerler üzerinden % 24.27 palmitik, % 3.78 palmitoleik, % 1.7 stearik, % 45.8 oleik, % 23.93 linoleik ve % 0.47 linolenik asit olarak belirlenmiştir. Menengiç yağının doymamaışlık derecesi açısından pamuk çiğidi ve palm yağı ile uygun bilşimde olduğu belirlenmiştir.

Nüfus artışına bağlı olarak yemeklik yağ ihtiyacının sürekli artması, ülkemizin yağlı tohum üretiminin yetersiz olması sebebi ile yağlı tohum ve ham yağın ithal edilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu sorunların lebilmesi, kuraklığa ve tuzluluğa dayanıklı yeni yağlı tohum ve çekirdeklerin üretilmesinin sağlanması ile mümkün olabileceği dşnlmekteir. Menengiç ağacının kuraklığa dayanıklı bir bitki olması ve en iyi gelişmeyi alkali topraklarda göstermesi, yukarıda tarif edilen sorunların çözümüne alternatif bir kaynak olarak değerlendirilmesi önerilebilir.

Menengiç bitkisinin ekolojik olarak yani kendiliğinden yetişmesi tarımsal maliyet (ekim, toprak ıslah, zirai mücadele vs.) açısından diğer yağlı tohumlara göre daha avantajlı görülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Agar, İ.T., Kaska, N. ve Kafkas, S.,** 1995. Characterization of lipids in Pistacia species grown in Turkey, *Acta Horticulturae*, 419, 417-422, Turkey. (Certel 2007'den)
- Alpar, S.R., Hakdiyen, İ. Ve Bigat, T.,** 1971. *Sinai Kimya Analiz Metotları Cilt 1, 4.* Baskı, İstanbul.
- Akpınar, A.,** 1999. Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) tohumu yağının çözücü ekstraksiyonu ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Anderson, R., Osredkar, R. and Zagar, V.,** 1977. Diffusion preperities of lipids – pure and in seeds, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54, 457-489. (Perez vd., 2011'den)
- AOAC 965.33,** 1969. Peroxide value of oils and fats, Titration Method. (Certel 2007'den).
- AOAC 940.28,** 1940. Fatty acids (free) in crude and refined oils, Titration Method. (Certel 2007'den).
- ASTM D 5558,** Standard Test Method for Saponification Value of Fat and Oil.
- Atlı, H.S.,** 2010. Kişisel Görüşme: Pistacia terebinthus ağaçlarının Antepfıstığının ağacına dönüştürülmesi, *Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü*, Gaziantep.
- Aydın, M., Gündüz, G. ve Kuryel, B.,** 1987. Diferansiyel Denklemler ve Uygulamaları, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayınları, No:14, İzmir.
- Aytaç, S. ve Karaca, E.,** 2007. Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22, 123-131, Samsun.
- Basiron, Y.,** 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 8, Wiley-Interscience Publication.
- Başoğlu, F.,** 2006. Yemeklik Yağ Teknolojileri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Baytop, T.,** 1984. Bitkiler ile Tedavi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul. (Özcan 2004'den).
- Bockisch, M.,** 1997. Fats and Oil's Handbook, AOCS Press, USA. (Hoşgün, 2008'den)
- Boryana, N. and Boryana, D.,** 1997. Advances in Lipid Methodology – Four, Volume 8, The Oily Press Lipid Library, Scotland

- Canapi, E.C., Agustin, T.V., Moro, E.A., Pedrosa, E. and Bendano M.L.J., 2005.** Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 3, Wiley-Interscience Publication.
- Carelli, A.A. and Cert, A., 1993.** *J. Chromatogr*, 630, 213. (Sanches-Silva vd., 2004'den)
- Carlson, M.G., Oeser A.M. and Mehta, A., 1998.** Rapid quantitation of free fatty acids in human plasma by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography B*, 719 (1998) 9-23 USA.
- Cemeroğlu, B., 2010.** Gıda Analizleri, Genişletilmiş II. Baskı, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:14, Ankara.
- Certel, M., Karakaş, B. ve Uslu, M.K., 2007.** Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*) meyvesinin (Çitlembik) bileşimi, işleme sırasında bileşim değişimi ve değerlendirme olanaklarının geliştirilmesi, *TÜBİTAK-TOGAV* Proje No: 106 0 830, Antalya.
- Chen, S.H. and Chuang, Y.H. 2002.** Analysis of fatty acids by column liquid chromatography, *Analytica Chemica Acta*, 465; 145-155, Taiwan.
- Christie, W.W., 1990.** Gas Chromatography and Lipids. Pp. 302, The Oily Press, Glaskow.
- Couladis, M., Özcan, M., Tzakou, O. Ve Akgül, A., 2003.** Comparative essential oil composition of various parts of the turpentine tree (*Pistacia terebinthus L.*) growing wild in Turkey, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83; 136-138.
- Crank, J., 1975.** The Mathematics of Diffusion, Second Edition, Oxford University Press, London.
- Çiftçi, H., Özkaya, A. Ve Kariptaş, E., 2009.** Determination of fatty acids, vitamins and trace elements in *Pistacia terebinthus* coffee, *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol. 7 (3&4): 72-74, Kırşehir.
- Dalgıç, A.C., 1990.** Functional properties and moisture sorption isotherms of protein isolates from *Pistacia terebinthus*, *Master's Thesis*, Department of Food Engineering, University of Gaziantep, Turkey.
- Davis, P.H., 1967.** Flora of Turkey and East Aegean Islands, Volume 2, Edinburgh University Press, Edinburgh. (Özcan 2004'den)
- Dokuzlu, C., 2004.** Gıda Analizleri, Marmara Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, Bursa.
- DPT, 2007.** Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Bitkisel Üretim*, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: 2713-666, Ankara.

- DPT**, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Bitkisel Üretim*, Özel İhtisas Komisyonu Raporu Sanayi Bitkileri Alt Komisyon Raporu, Yayın No: 2648-656, Ankara.
- Duke, J.A.**, 1989. Handbook of Nuts, CRC Press, Boca Raton, FL. (Özcan 2004'den)
- Fallon, A., Booth, R.F.G. and Bell, L.D.**, 1993. Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology, in: R.H., Burdon and P.H., van Knippenberg, Application of HPLC in Biochemistry, 3 rd Printing, Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
- Fernández, M.B., Nolasco, S.M., Perez, E.E. and Crapiste, G.H.**, 2012. Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models, *Journal of Food Engineering*, Argentina.
- Firestone, D.**, 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 7, Wiley-Interscience Publication.
- Franco, D., Sineiro, J., Pinelo, M. and Nunez, M.J.**, 2007. Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies, *Journal of Food engineering*, 79, 150-157, Spain.
- Gadoth, N.**, 2008. On fish oil and omega-3 supplementation in children; The role of such supplementation on attention and cognitive dysfunction, *Brain & Development*, 30, 309-312, Israel.
- Geçgel, Ü. ve Arıcı, M.**, 2008. Çıtlık (*Pistacia terebinthus* L.) çeşitlerinin bazı fizikokimyasal özellikleri ile yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi, *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, Erzurum.
- Gunstone, F.D.**, 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 1, Part 6, Wiley-Interscience Publication.
- Gülbaran, E. Ve Gülbaran, S.H.**, 1981. J. Am. Oil Cehm. Soc., 69, 471. (Topallar ve Geçgel, 2000'den)
- Gündüz, T.**, 2004. İnstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 7. Baskı, Ankara.
- Hammond, E.G., Johnson, L.A., Su, C., Wang, T. and White P.J.**, 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 13, Wiley-Interscience Publication.
- Hoşgün, E.Z.**, 2008. Farklı yöntemlerle soya yağı ekstraksiyonu ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Jacobs, M.B. and Schefflan, L.**, 1953. The Handbook of Solvents, Litton Educational Publishing, New York.

- Johnson, L.A.**, 2002. Edited by Casimir C. Akoh and David B. Min; Food Lipids, Volume 8, Revised and Expanded Second Edition, Marcel Dekker Publication, New York.
- Kates, M.**, 1986. Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology, in: R.H., Burdon and P.H., van Knippenberg, Techniques of Lipidology: Isolation, Analysis and Identification of Lipid, 2nd Revised Edition, Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
- Keskin, B. ve Giani, L.**, 2006. Tuzlu ve alkali toprakların sınıflandırılması, *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3, 11-14.
- Kıvçak, B., Akay, S. ve Öztürk, T.**, 2004. Pistacia terebinthus, Pistacia lentiscus ve Pistacia lentiscus var chia ekstrelerinin antimikrobiyal aktiviteleri, *14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildirileri*, 344-348, 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir.
- Kuksis A.**, 1984. Edited by Helmut K. Mangold; Handbook of Chromatography, Lipids, Volume I, CRC Press, Florida.
- Kuksis, A.**, 1978. Edited by Arnis Kuksis; Handbook of Lipid Research 1, Fatty Acids and Glycerides, Plenum Press, New York.
- Lacaze, J.P.C.L., Stobo, L.A., Turrell, E.A. and Quilliam, M.A.**, 2007. *Chromatogr A*, 1145, 55-57. (Makahleh vd., 2009'dan)
- Lehninger, L.A., Cox, M.M. and Nelson, D.L.**, 2004. Principles of Biochemistry, Fourth edition, W.H. freeman, USA. (Tarhan 2008'den)
- Lorgeril, M. and Salen, P.**, 2004. Alpha-linolenic acid and coronary heart disease, *Nutr metab Cardiovasc Dis*, 14, 162-169, France.
- Lowry, O.H. Rosenbrough, N.J. Farr, A.L. and Randall, R.J.**, 1951. Protein measurement with the Folin-phenol reagent. *The J. of Biochem.*, 193, 265-277.
- Lundberg, W.O.**, 1984. Edited by Helmut K. Mangold; Handbook of Chromatography, Lipids, Volume I, CRC Press, Florida.
- Makahleh, A., Saad, B., Siang, G.H., Saleh, M.I., Osman, H. And Salleh, B.**, 2009. Determination of underivatized long chain fatty acids using RP-HPLC with capacitively coupled contactless conductivity detection, *Talanta*, 81, 20-24, Malaysia.
- Martina, H. And Isengard, H-D.**, 1996. Determination of underivated fatty acids by HPLC, *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204: 420-424.

- Matthäus, B. and Özcan, M.,** 2006. Quantitation of fatty acids, sterols and tocopherols in turpentine (*Pistacia terebinthus* chia) growing wild in Turkey, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 7667-7671.
- Mc Cabe, L.W., Smith, J.C. and Harriot, P.** 1993. Unit Operations of Chemical Engineering, Mc Graw Hill, New York.
- Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M.,** 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Denizli. (Hoşgün, 2008'den)
- Obalı, M., Erdik, E., Öktemer, A. Ve Pekel, T.,** 1997. Denel Organik Kimya, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:44, Ankara.
- O'Brien, R.D., Jones, L.A., King, C.C., Wakeleyn, P.J. and Wan, P.J.,** 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 5, Wiley-Interscience Publication.
- Okay, G. ve Yıldırım, Y.,** 2002. Solomons, T.W.G. and Fryhle, C.B.'den çeviri; Organik Kimya, 7. Basımdan çeviri, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Olçay, A.,** 1998. Kimyasal Teknolojiler, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Özcan, M.,** 2004. Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia Terebinthus* L.) growing wild in Turkey, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84; 517-520, Turkey.
- Özcan, M.M., Tzakou, O. And Couladis, M.,** 2008. Essential oil composition of the turpentine tree (*Pistacia terebinthus* L.) fruits growing wild in Turkey, *Food Chemistry*, 114; 282-285.
- Pattee, H.E.,** 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 9, Wiley-Interscience Publication.
- Patricelli, A., Assogna, A., Casalaina, A., Emmi, E. And Sodini, G.,** 1979. Fattori che influenzano pestrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole, *Riv Ital Sostanze Grasse*, 56, 136-142. (Perez vd., 2011'den)
- Pearson, D.,** 1970. The Chemical Analysis of Foods, J. & A. Churchill, London.
- Perez, E.E., Carelli, A.A. and Crapiste, G.H.,** 2011. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane, *Journal of Food Engineering*, 105, 180-185, Argentina.
- Perry, R.H., Green, D.W. and Maloney, J.O.,** 1997. Perry's Chemical Engineering Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York.
- Pratt, H.R.C.,** 1991. Edited by Teh C. Lo, Malcolm H.I. Baird and Carl Hanson; Handbook of Solvent Extraction, Reprint Edition, Krieger Publishing Company, Florida.

- Rowe, W.E. and Arnold, L. K.,** 1956. Masio zhir. Prom., 33,396. (Topallar ve Geçgel, 2000'den).
- Sanches-Silva, A., Rodriguez-Bernaldo de Quirós, A., López-Hernández, J., Paserio-Losada, P.,** 2004. Comparison between high-performance liquid chromatography and gas chromatography methods for fatty acid identification and quantification in potato crisps, *Journal of Chromatography A*, 1032, 7-15.
- Sarıkaya, Y.,** 2004. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sheppard, A.J., Iverson, J.L. and Weihrauch J.L.,** 1978. Edited by Arnis Kuksis; Handbook of Lipid Research 1, Fatty Acids and Glycerides, Plenum Press, New York.
- Sidar, H.,** 2011. Menengiç tohumlarından yağ eldesi: sulu ekstraksiyona enzim ve yüzey aktif madde etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, İstanbul.
- Smith, J.,** 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 2, Part 11, Wiley-Interscience Publication.
- So, G.C. and Macdonald, D.G.,** 1986. Kinetics of oil extractin from canola, *Can. J. Chem. Eng.* 64, 80-86. (Perez vd., 2011)
- Spiegel, M.R.,** 1991. Mathematical Handbook of Formulas and Tables, Schaum's Outline Series, 27th printing.
- Şimşek, E.,** 2009. Farklı kavurma tekniklerinin bazı yağlı tohum yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Tarhan, Ö.,** 2008. Türkiyede sıklıkla tüketilen yemeklik yağların ve yağlı tohumların yağ asidi bileşimlerinin gaz kromatografisi ile analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Taş, T.,** 2008. Katışıklı zeytin yağlarında katıştırılan yağ cinsi ve oranının FTIR Spektroskopisi ve kemometrik yöntemlerle belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü Aydın.
- Taşan, M.,** 1999. Farklı rafinasyon yöntemlerinin ayçiçeği yağı bileşimi ve oksidatif stabilitesi üzerine etkileri, *Doktora Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Tayar, M. ve Çıbık, R.,** 2011. Gıda Kimyası, Dora Yayınevi, Bursa.

- Topallar, H. Ve Geçgel, Ü.**, 2000. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions, *Türk J Chem*, 247-253.
- Turner, C.**, 2006. Modern Extraction Techniques Food and Agricultural Samples, ACS Symposium Series 926, Distributed by Oxford University Press.
- Türk Gıda Kodeksi**, Bitki Adı ile Anılan Yemelik Yağlar Tebliği, Tebliğ No: 2012/29
- Uyar, T.**, 2001. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. and Logue M.W.'den çeviri; Organik Kimya, 1. Baskı, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Uysal, B.Z.**, 2003. Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Yakupoğlu, T. ve Özdemir, N.**, 2007. Tuzluluk ve alkaliliğin toprağın bazı fiziksel özellikleri üzerine etkileri, *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 22, 132-138, Samsun.
- Yang, H., Irudayaraj, J. and Paradkar, M.M.**, 2004. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy, *Food Chemistry*, 93, 25-32, USA.
- Walheim, L. and Stebins R. L.**, 1981. Wesern Fruit, Berries and Nuts, HP Books. (Özcan 2004'den)
- Williams, M.A.**, 2005. Edited by Fereidoon Shahidi; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 5, Part 3, Wiley-Interscience Publication.
- URL-1**, <http://www.kimyaevi.org> 07 Kasım 2011
- URL-2**, <http://www.gidacilar.net>
- URL-3**, http://tr.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_Ekstraktı 29 Mart 2011
- URL-4**, <http://www.agaclar.net> 20 Aralık 2009
- URL-5**, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Menengiç> 15 Aralık 2009

7. EKLER

Tablo 7.1. ve Tablo 7.12. aralığındaki bütün veriler 0.55 mm tanecik boyutundaki menengiç tohumlarına aittir.

Tablo E.1. Ekstraksiyon süresinin yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.3 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-hekzan					
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	3.8	4.45	4.615	4.69	4.635	4.65
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	38	44.5	46.15	46.9	46.35	46.5
Yağ verimi (ağırlıkça %)	81.02	94.88	98.4	100	98.83	99.15

Tablo E.2. Ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.4 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-hekzan			
Süre (dk)	30	30	30	30
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.1	4.56	4.59	4.615
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	41	45.6	45.9	46.15
Yağ verimi (ağırlıkça %)	87.4	97.23	97.87	98.4

Tablo E.3. Dozajın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.5 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-hekzan						
Süre (dk)	30	30	30	30	30	30	30
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.56	9.05	13.53	17.8	21.2	21.5	23
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	45.6	45.25	45.1	44.5	42.4	39	38.3
Yağ verimi (ağırlıkça %)	97.23	96.48	96.16	94.88	90.4	83.15	81.66

Tablo E.4. Ekstraksiyon süresinin yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.3 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-heptan					
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	3.583	4.355	4.433	4.646	4.60	4.61
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	35.83	43.55	44.33	46.46	46	46.1
Yağ verimi (ağırlıkça %)	77.12	93.74	95.41	100	99	99.22

Tablo E.5. Ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.4 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-heptan				
Süre (dk)	40	40	40	40	40
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.646	4.06	3.88	3.7	3.64
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	46.46	40.6	38.8	37	36.4
Yağ verimi (ağırlıkça %)	100	87.4	83.5	79.64	78.35

Tablo E.6. Dozajın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.5 için gerekli veriler)

Çözücü türü	n-heptan						
Süre (dk)	40	40	40	40	40	40	40
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.646	9.2	13.64	17.8	21.5	22.6	23.24
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	46.46	46	45.46	44.5	43	41.1	38.74
Yağ verimi (ağırlıkça %)	100	99	97.85	95.8	92.55	88.46	83.4

Tablo E.7. Sürenin yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.3 için gerekli veriler)

Çözücü türü	Petrol eteri					
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	3.565	4.45	4.5	4.55	4.545	4.585
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	35.65	44.5	45	45.5	45.45	45.84
Yağ verimi (ağırlıkça %)	77.77	97.07	98.16	99.26	99.15	100

Tablo E.8. Sıcaklığın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.4 için gerekli veriler)

Çözücü türü	Petrol eteri		
Süre (dk)	20	20	20
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	3.83	4.1	4.45
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	38.3	41	44.5
Yağ verimi (ağırlıkça %)	83.55	89.44	97.07

Tablo E.9. Dozajın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.5 için gereken veriler)

Çözücü türü	Petrol eteri					
Süre (dk)	20	20	20	20	20	20
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.45	8.44	12.65	16.77	20	20.35
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	44.5	42.2	42.17	41.9	40	37
Yağ verimi (ağırlıkça %)	97.07	92.06	92	91.4	87.26	80.71

Tablo E.10. Sürenin yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.3 için gereken veriler)

Çözücü türü	CCl ₄					
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	2.96	4	4.455	4.74	4.82	4.83
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	29.6	40	44.55	47.4	48.2	48.3
Yağ verimi (ağırlıkça %)	61.28	82.8	92.23	98.13	99.8	100

Tablo E.11. Sıcaklığın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.4 için gereken veriler)

Çözücü türü	CCl ₄			
Süre (dk)	40	40	40	40
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.48	4.6	4.61	4.74
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	44.8	46	46.1	47.4
Yağ verimi (ağırlıkça %)	92.75	95.24	95.44	98.13

Tablo E.12. Dozajın yağ verimi üzerine etkisi (Şekil 4.5 için gereken veriler)

Çözücü türü	CCl ₄					
Süre (dk)	40	40	40	40	40	40
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	4.6	8.97	13.17	17.1	20.6	21
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	46	44.85	43.9	42.75	41.2	35
Yağ verimi (ağırlıkça %)	95.24	92.85	90.9	88.51	85.3	72.46

Tablo E.13. 5 dk öğütülmüş menengiç tohumları için elek analizi sonuçları

Elek aralığı (mm)	Elek aralığındaki madde miktarı (g)	Ağırlıkça % (x _i)	Ortalama elek açıklığı (D _{pi})	(x _i) / D _{pi}	Ortalama partikül boyutu-Ds (mm)
D>2.36	0.75	0.009	2.36	0.004	0.55
2.36>D>1.18	28.965	0.347	1.77	0.196	
1.18>D>0.6	30.452	0.365	0.89	0.41	
0.6>D>0.3	11.9	0.143	0.45	0.317	
0.3>D>0.15	5.79	0.069	0.225	0.306	
0.15>D>0.075	5.57	0.067	0.1125	0.6	
Toplam	83.427	1	-	1.833	

Tablo E.14. 3 dk öğütülmüş menengiç tohumları için elek analizi sonuçları

Elek aralığı (mm)	Elek aralığındaki madde miktarı (g)	Ağırlıkça % (x _i)	Ortalama elek açıklığı (D _{pi})	(x _i) / D _{pi}	Ortalama partikül boyutu-Ds (mm)
D>2.36	0	0	2.36	0	0.6
2.36>D>1.18	18.8	0.404	1.77	0.23	
1.18>D>0.6	15.22	0.327	0.89	0.367	
0.6>D>0.3	6.533	0.14	0.45	0.31	
0.3>D>0.15	3.875	0.083	0.225	0.37	
0.15>D>0.075	2.117	0.045	0.1125	0.4	
Toplam	46.545	1	-	1.677	

Tablo E.15. 1 dk öğütülmüş menengiç tohumları için elek analizi sonuçları

Elek aralığı (mm)	Elek aralığındaki madde miktarı (g)	Ağırlıkça % (x _i)	Ortalama elek açıklığı (D _{pi})	(x _i) / D _{pi}	Ortalama partikül boyutu-Ds (mm)
D>2.36	3.8	0.053	2.36	0.022	0.76
2.36>D>1.18	38.26	0.536	1.77	0.303	
1.18>D>0.6	14.1	0.2	0.89	0.225	
0.6>D>0.3	8.99	0.126	0.45	0.28	
0.3>D>0.15	4.36	0.061	0.225	0.27	
0.15>D>0.075	1.79	0.025	0.1125	0.222	
Toplam	71.3	1	-	1.322	

Tablo E.16. 0.6 mm tanecik boyutundaki menengiç tohumları ile yapılan ekstraksiyon işleminin sonuçları

Çözücü türü	n-hekzan					
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60
Numune miktarı (g)	25	25	25	25	25	25
Ekstraksiyon sıcaklığı (°C)	68	68	68	68	68	68
Ortalama sifon süresi (dk)	10	10	10	10	10	10
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	5.58	9.6	11.3	11.46	11.64	11.63
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	22.32	38.4	45.2	45.84	46.56	46.52
Yağ verimi (ağırlıkça %)	47.94	82.47	97.08	98.45	100	99.9

Tablo E.17. 0.76 mm tanecik boyutundaki menengiç tohumları ile yapılan ekstraksiyon işleminin sonuçları

Çözücü türü	n-hekzan						
Süre (dk)	10	20	30	40	50	60	70
Numune miktarı (g)	25	25	25	25	25	25	25
Ekstraksiyon sıcaklığı (°C)	68	68	68	68	68	68	68
Ortalama sifon süresi (dk)	10	10	10	10	10	10	10
Ekstrakte edilen ham yağ miktarı (g)	7.06	8.26	10.18	10.77	11.54	11.62	11.6
Ekstraksiyon verimi (ağırlıkça %)	28.24	33.04	40.72	43.08	46.15	46.48	46.4
Yağ verimi (ağırlıkça %)	60.75	71.1	87.6	92.7	99.3	100	99.8

Tablo E.18. Difüzyon katsayısının hesaplanması için gereken veriler (n-hekzan ile ekstraksiyon için)

Ekstraksiyon süresi		% ekstraksiyon verimi	Ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu (E)	log E
(h)	dk			
0,166	10	38	0,09	-1,045
0,333	20	44,5	0,025	-1,6
0,5	30	46,15	0,0085	-2,07
0,667	40	46,9	0,001	-3

Tablo E.19. Difüzyon katsayısının hesaplanması için gereken veriler (n-heptan ile ekstraksiyon için)

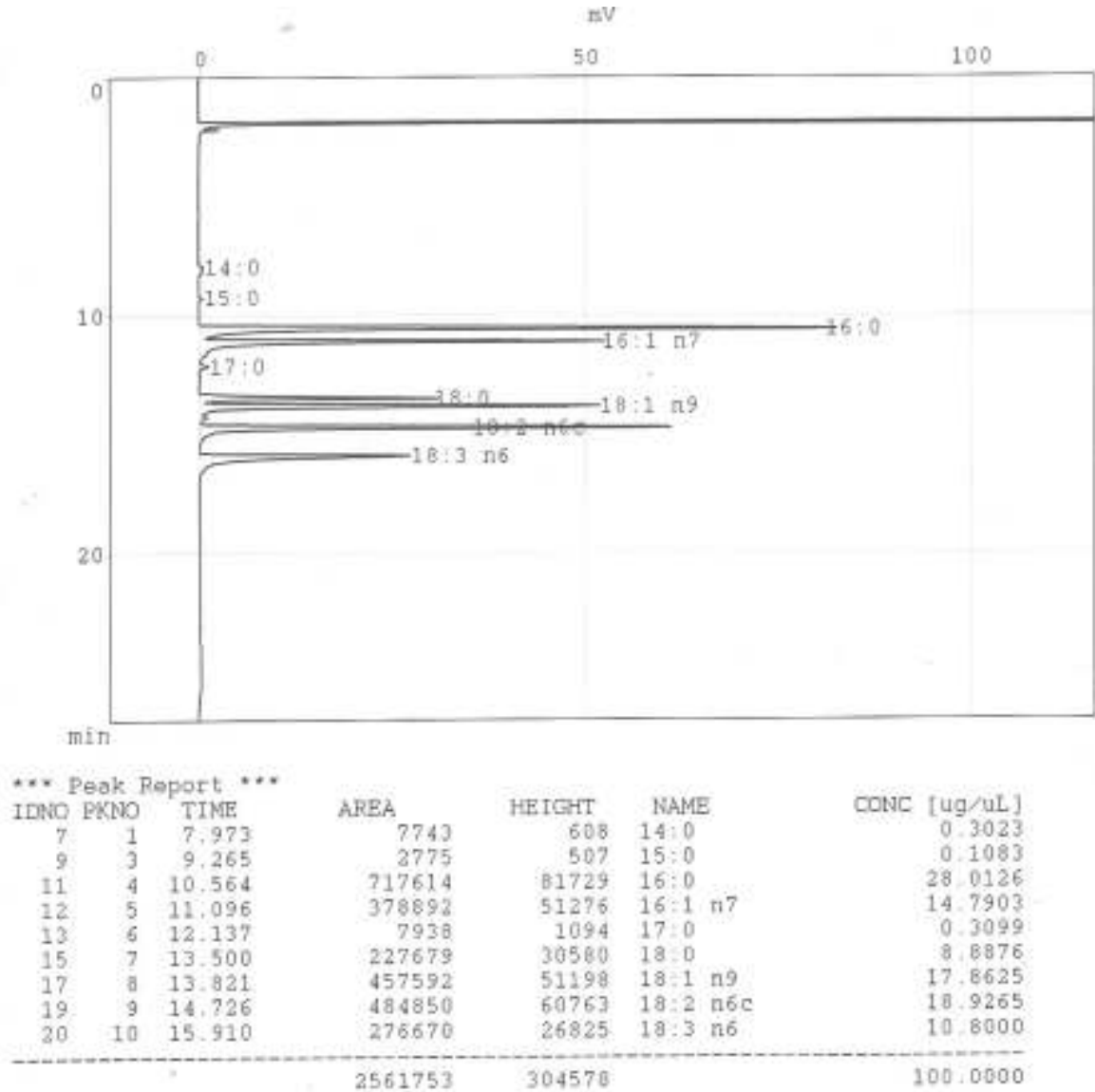
Ekstraksiyon süresi		% ekstraksiyon verimi	Ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu (E)	log E
(h)	dk			
0,166	10	35,83	0,112	-0,95
0,333	20	43,55	0,0345	-1,462
0,5	30	44,33	0,0267	-1,573
0,667	40	46,4	0,006	-2,222

TabloE.20. Difüzyon katsayısının hesaplanması için gereken veriler (Petrol eteri ile ekstraksiyon için)

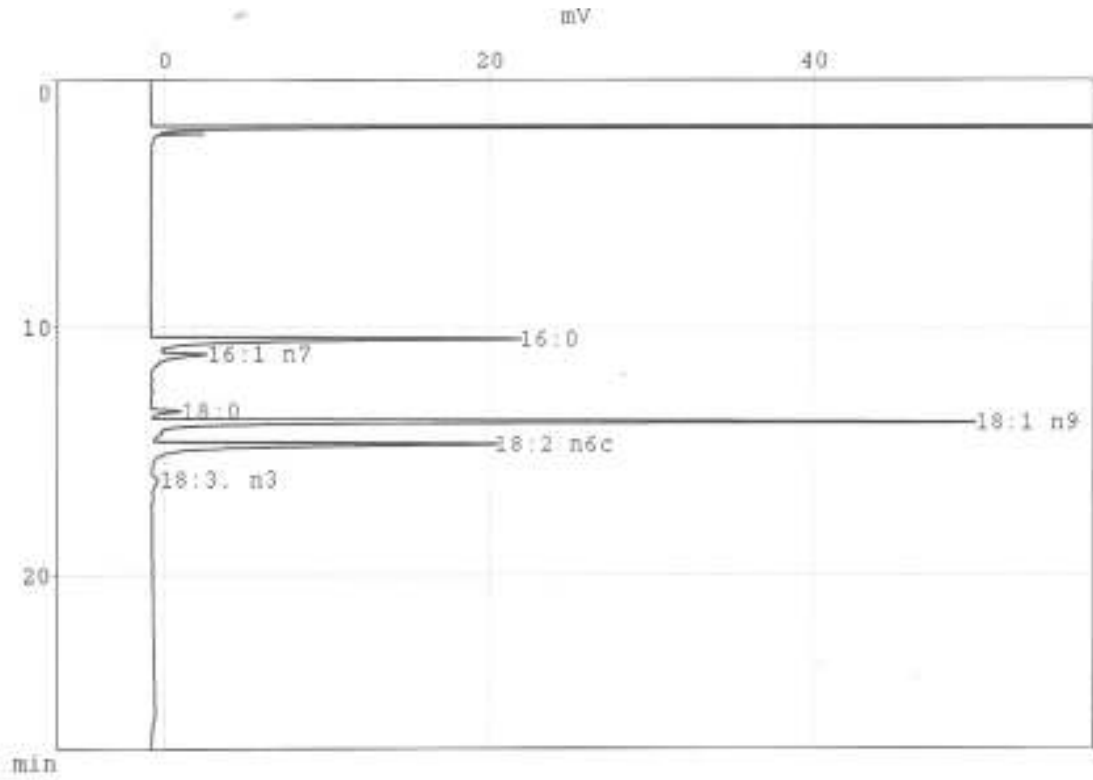
Ekstraksiyon süresi		% ekstraksiyon verimi	Ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu (E)	log E
(h)	dk			
0,166	10	35,65	0,1135	-0,945
0,333	20	44,5	0,025	-1,6
0,5	30	45	0,02	-1,7
0,667	40	45,5	0,015	-1,824
1	60	45,84	0,0116	-1,935

Tablo E.21. Difüzyon katsayısının hesaplanması için gereken veriler (CCl₄ ile ekstraksiyon için)

Ekstraksiyon süresi		% ekstraksiyon verimi	Ekstrakte edilemeyen yağ fraksiyonu (E)	log E
(h)	dk			
0,166	10	35,65	0,1135	-0,945
0,333	20	44,5	0,025	-1,6
0,5	30	45	0,02	-1,7
0,667	40	45,5	0,015	-1,824
1	60	45,84	0,0116	-1,935



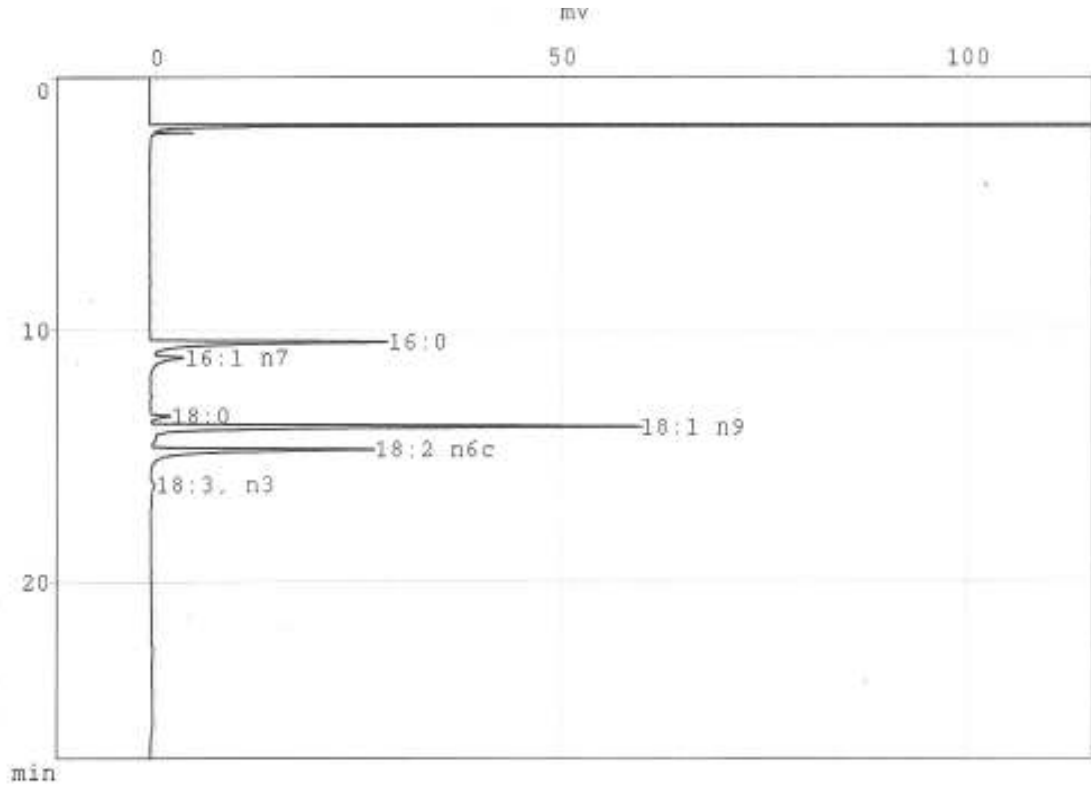
Şekil E.1. Yağ asidi standartları için GC-FID kromatogramı



*** Peak Report ***

IDNO	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NAME	CONC [ug/uL]
11	1	10.456	213717	22482	16:0	2.1184
12	2	11.078	32923	2963	16:1 n7	0.3765
15	3	13.371	14044	1797	18:0	0.1352
17	4	13.814	393505	49926	18:1 n9	3.3857
19	5	14.715	209346	20932	18:2 n6c	2.2110
21	6	16.137	3142	250	18:3 n3	0.0367
			866676	98350		8.2634

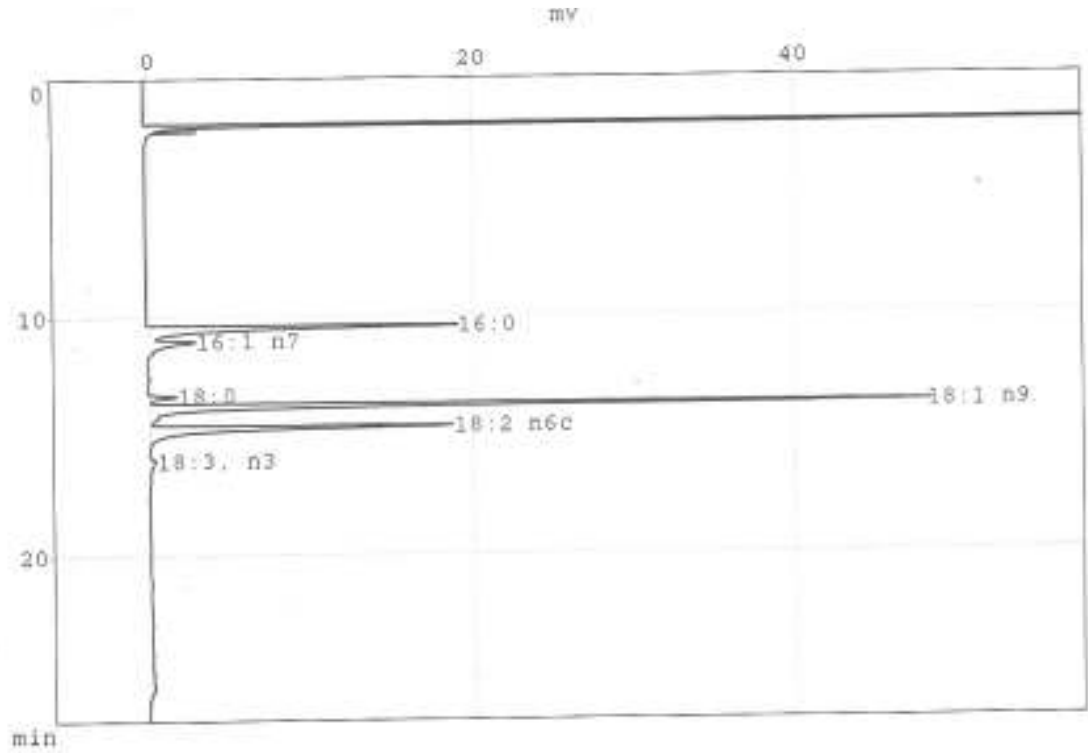
Şekil E.2. n-hekzan ile ekstrakte edilmiş menengiç yağının GC-FID kromatogramı



*** Peak Report ***

IDNO	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NAME	CONC [ug/uL]
11	1	10.479	253336	28749	16:0	2.5112
12	2	11.098	37347	3655	16:1 n7	0.4271
15	3	13.410	17721	2399	18:0	0.1706
17	4	13.854	472395	59914	18:1 n9	4.0644
19	5	14.742	244925	27161	18:2 n6c	2.5867
21	6	16.141	3862	306	18:3 n3	0.0451
			1029585	122185	9.8050	

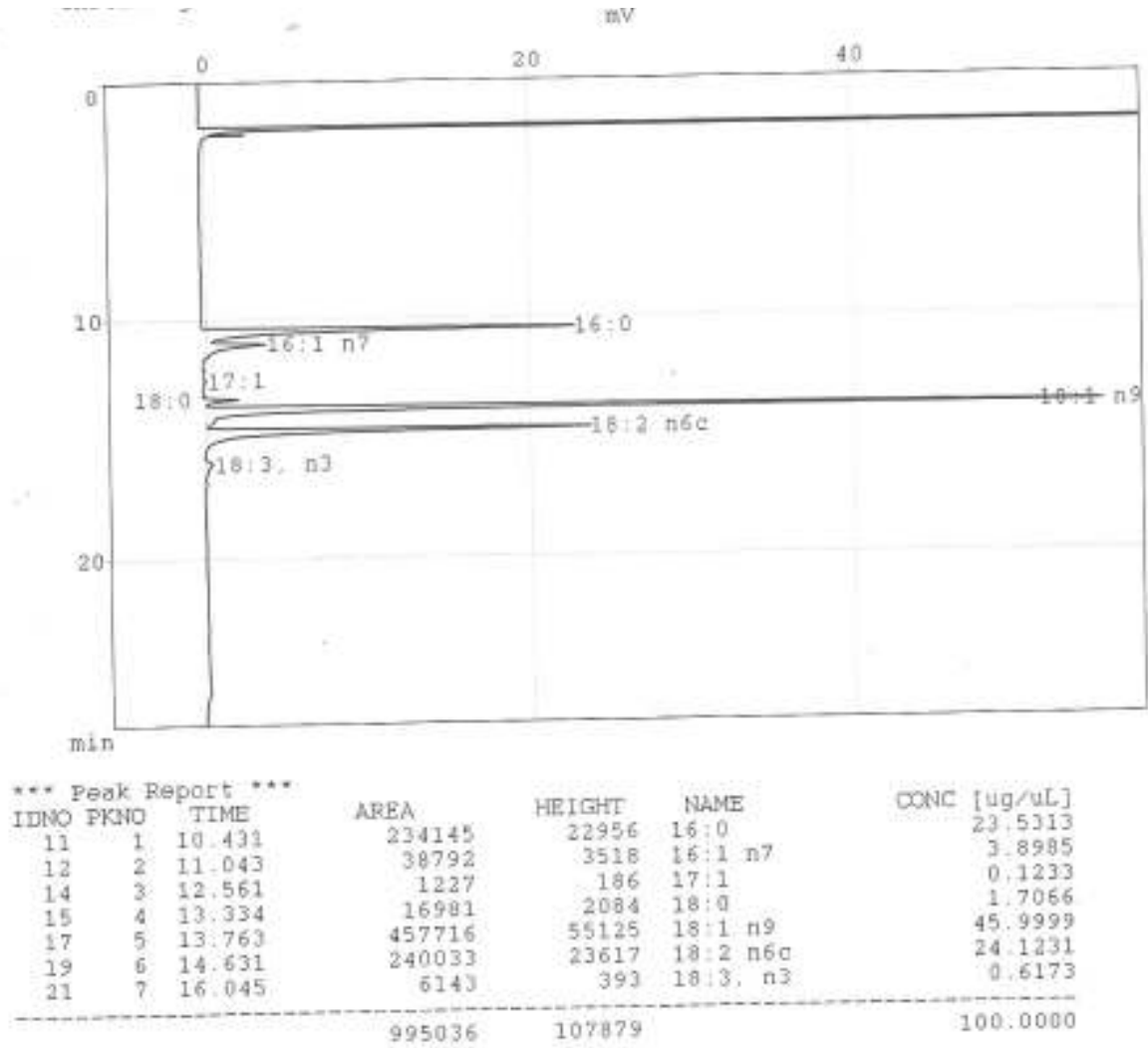
Şekil E.3. n-heptan ile ekstrakte edilmiş menengiç yağının GC-FID kromatogramı



*** Peak Report ***

IDNO	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NAME	CONC [ug/uL]
11	1	10.433	207023	19197	16:0	24.3105
12	2	11.052	32250	2650	16:1 n7	3.7870
15	3	13.325	15035	1737	18:0	1.7656
17	4	13.743	391511	47925	18:1 n9	45.9747
19	5	14.634	201240	18593	18:2 n6c	23.6314
21	6	16.060	4521	296	18:3 n3	0.5308
			851580	90398	100.0000	

Şekil E.4. CCl₄ ile ekstrakte edilmiş menengiç yağının GC-FID kromatogramı



Şekil E.5. Petrol eteri ile ekstrakte edilmiş menengiç yağının GC-FID kromatogramı

Bazı Organik Çözücülerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Jacobs and Schefflan, 1953; Perry vd., 1997; Merck Chemicals)

Hekzan (n-hekzan)

Formülü: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Renk: Renksiz

Kokusu: Benzine benzer

Ma: 86.17 g/gmol

KN: 69 °C (1 atm de)

DN: -94 °C (1 atm de)

Karakteristikleri: uçucu, yanıcı

Patlama Sınırı: % 1.0-8.1 aralığında (havada hacimce)

Alevlenme noktası: -23 °C (yaklaşık olarak)

Tutuşma sıcaklığı: 240-247 °C aralığında

Özgül Ağırlığı: 0.66^{20/4}

Kırılma indisi: 1.37486-1.37536 aralığında

Dielektrik sabiti: 1.8 (20 °C)

Çözünürlük: 0.014 g (15 °C da ve 100 g suda)

50 g (33 °C da ve 100 g alkol de)

İyi çözünür (eter de)

Çok iyi çözünür (kloroform da)

Heptan (n-heptan)

Formülü: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

Ma: 100.2 g/gmol

DN: -90.5 °C

KN: 98.5 °C (1 atm de)

Karakteristikleri: uçucu, yanıcı

Renk: renksiz

Özgül ağırlık: 0.684^{20/4}

Kırılma indisi: 1.3867-1.3894 aralığında

Dielektrik sabiti: 1.9 (20 °C da)

Patlama sınırı: % 1-7 (havada hacimce)

Alevlenme noktası: -4 °C

Tutuşma sıcaklığı: 215 °C

Çözünürlüğü: 0.0052 g (15 °C da ve 100 g suda)

100 g (100 g alkolde)

Çok iyi çözünür (eterde)

Çok iyi çözünür (kloroformda)

Eter (Dietil eter)

Formül: (CH₃CH₂)₂O

Ma: 74.12 g/gmol

Renk: renksiz

Özgöl ağırlık: 0.708^{25/4}

DN: -116.3 °C

KN: 34.6 °C

Kırılma indisi: 1.3497-1.3526 aralığında

Karakteristikleri: son derece uçucu. yanıcı, farklı ve belirgin bir kokusu var,

Patlama sınırı: % 1.7-36 (havada hacimce)

Alevlenme noktası: -40 °C

Tutuşma sıcaklığı: 180 °C

Dielektrik sabiti: 4.3 (20 °C)

Çözünürlük: 7.5 g (20 °C ve 100 g suda)

İyi çözünür (alkolde)

İyi çözünür (kloroformda)

İyi çözünür (benzende)

Etil alkol (etanol)

Formül: C₂H₅OH

Ma: 46.07 g/gmol

Renk: renksiz

DN:-112 °C

KN: 78.4 °C

Kırılma indisi: 1.361

Karakteristikleri: oldukça uçucu

Özgöl ağırlık: 0.789^{20/4}

Dielektrik sabiti: 24.55

Patlama sınırı: % 3.3-19 (havada hacimce)

Alevlenme noktası: 12 °C

Tutuşma sıcaklığı: 425 °C

Çözünürlük: Çok iyi çözünür (suda)

Çok iyi çözünür (eterde)

Çok iyi çözünür (kloroformda)

Çok iyi çözünür (metanolda)

Birçok organik solvent ile karıştırılabilir

Karbon tetraklorür

Formül: CCl₄

Ma: 153.84 g/gmol

Karakteristikleri: aromatik kokulu

Renk: renksiz

DN: -22.6 °C

KN: 76.7 °C

Özgül ağırlık: 1.595^{20/4}

Kırılma indisi: 1.4607-1.4631

Patlama sınırı: tehlike yok

Alevlenme noktası: tehlike yok

Tutuşma sıcaklığı: 982 °C

Dielektrik sabiti: 2.2 (20 °C)

Çözünürlük: 0.08 g (20 °C ve 100 g suda)

Çok iyi çözünür (alkolde)

Çok iyi çözünür (kloroformda)

Çok iyi çözünür (benzende)

Çok iyi çözünür (eterde)

Az çözünür (Gliserol)