

T.C
İSTANBUL UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTUSU

HASHAS TOHUM YAGININ BİLESİMİNİN, ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

(Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı)

Belma KARAEFE

Danışman :

Prof.Dr. Süheyla ÖZERİS

Haziran-1992

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖZET

1.	GENEL BÖLÜM	1
1.1.	HASHAŞ BITKİSİ VE TOHUMU	1
1.2.	HASHAŞ YAĞI	6
1.2.1.	HASHAŞ YAĞININ ÇIKARILMASI	6
1.2.2.	HASHAŞ YAĞININ YAĞ ASİD BİLEŞİMİ, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	7
2.	TEORİK BÖLÜM	10
2.1.	YAĞLI TOHURLARDAN YAĞ ÇIKARILMASI	10
2.1.1.	ÖN İŞLEMLER	10
2.1.2.	PRES İLE YAĞ ÇIKARILMASI	12
2.1.3.	EKSTRAKSİYON İLE YAĞ ÇIKARILMASI	12
2.2.	YAĞLARIN İNCELENMESİ	14
2.3.	YAĞLARDAN METİL ESTER HAZIRLANMASI	18
2.3.1.	GLİSERİDLERİN ESTER DEĞİŞİMİ	18
2.3.2.	SERBEST YAĞ ASİDLERİNDEN METİL ESTER HAZIRLANMASI	19
2.4.	YAĞLARIN HİDROJENLENMESİ	21
3.	DENEL BÖLÜM	22
3.1.	HASHAŞ YAĞININ ÇIKARILMASI	22
3.2.	HASHAŞ YAĞININ İNCELENMESİ	23
3.3.	HASHAŞ YAĞI YAĞ ASİDLERİNİN KALİTATİF VE KANTİTATİF ANALİZİ	28
	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	35
	LİTERATUR	

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım ve değerli hocam Prof.Dr. Süheyla ÖZERİŞ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Güner ERKMEN'e, Prof.Dr.Cemil İBİŞ'e,Doç. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Refiye YANARDAĞ'a, yardımlarını gördüğüm tüm değerli hocalarıma ve yazım çalışmalarımda yardımcı olan I. Metin HASDEMİR'e teşekkür ederim.

Haziran 1992

Belma KARAEFE

ÖZET

Bu çalışmada; haşhaş tohumlarından ekstraksiyon yöntemine göre yağ çıkarıldı. Petrol eter (40:60) ile yapılan ekstraksiyonda yağ verimi %45-50 dir.

Presleme ile çıkarılan ticari haşhaş yağının ve laboratuvarında ekstraksiyon yöntemiyle çıkardığımız yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi. Bu yağların yağ indeksleri tayin edildiğinde, iyod indeksi farklı, diğer değerler ise aynı bulundu.

Her iki yağ da asid katalizörler varlığında ester değişimi yöntemine göre metil esterlerine çevrildi. Bu şekilde hazırlanan haşhaş yağı yağ asidi metil esterleri gaz kromatografisi ile analiz edilerek yağ asitleri saptandı ve miktarları tayin edildi. Yapılan analize göre ; Ticari haşhaş yağının, %0,0091 miristik asid, %8,687 palmitik asid, %18,75 stearik asid+oleik asid, %72,54 linoleik asid; Ekstraksiyon ile çıkarılan haşhaş yağının, %0,0373 miristik asid, %12,90 palmitik asid, %33,52 stearik+oleik asid, %53,534 linoleik asid içerdiği bulunmuştur.

Ayrıca, yağların U.V. ve I.R. analizleri yapılarak, sonuçlar değerlendirildi. U.V. spektrumunda, yaklaşık 250 nm'de max. absorpsiyon gözlemlendi. I.R spektrumunda, -OH, alkan, alken ve ester bantları tespit edildi.

SUMMARY

In this work; poppy seed oil was obtained from poppy seeds by extraction method with petrol eter (40:60). The overall yield was %45-50.

The physical and chemical properties of the commercial poppy seed oil obtained by pressing-method and of the poppy seed oil gained by extraction in the laboratory were established. The iod indices of them were different, the other indices were the same.

The two kinds of poppy seed oil were converted to their methyl esters, by ester-exchange method and the amounts of them were determined by gas chromatography. The composition of commercial poppy seed oil consists of %0,0091 miristic acid % 8,687 palmitic acid, % 18,75 stearic acid+oleic acid, %72,54 linoleic acid. The composition of the poppy seed oil gained by extraction consists of %0,0373 miristic acid, %12,90 palmitic acid, %33,52 stearic+oleic acid, %53,534 linoleic acid.

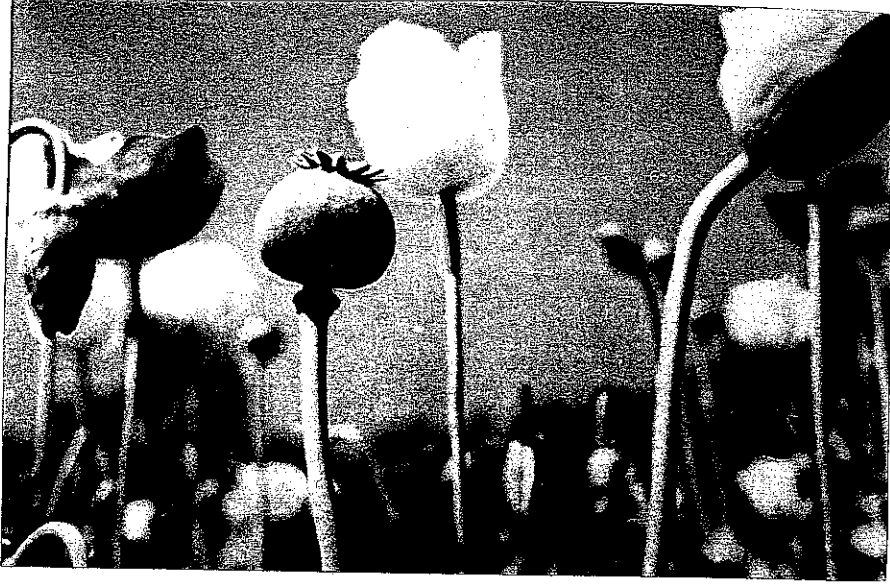
Furthermore, U.V. and I.R. analysis were applied to the poppy seed oil and the results were discussed. In the U.V. spectrum the maximum absorbtion was about at 250 nm. In the I.R. spectrum -OH, alkyl, alkene, ester bands were found.

1. GENEL BÖLÜM

1.1. HAŞHAŞ BITKİSİ VE TOHUMU

Haşhaş (*Papaver somniferum* L.), Papaveraceae (gelincikgiller) sınıfına dahil, tek yıllık eski bir kültür bitkisidir. Kökü Asya, Avrupa ve Afrika'ya kadar uzanır. Hindistan, Sadabad, Malaka, Çin, İran, Küçük Asya, Türkiye az olarak da Kuzey Amerika, Kuzey Afrika, Mısır, Rusya ve Güney Avrupada bulunur.

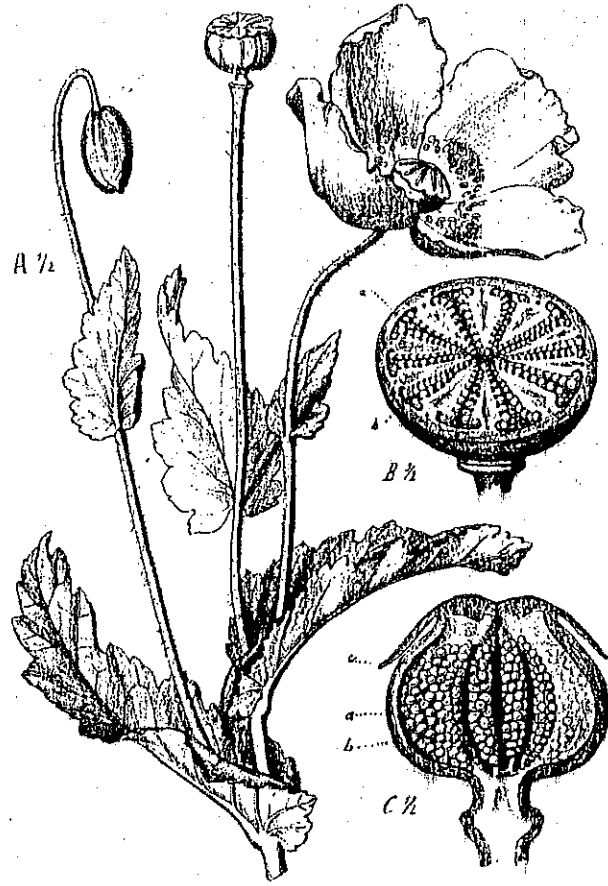
Yabani haşhaşın ana memleketinin, doğu Akdeniz olduğuna inanılmaktadır. İlk başlarda tohumları için yetiştirilen haşhaş, Neolitik çağdan itibaren Avrupa'ya doğru yayılmıştır. Eski Yunanlıların bahçe haşhaşını misafirlerine içecek olarak sundukları Odyssey adlı eserde Homer tarafından belirtilmiştir. Ayrıca Mezopotamya'da, Asurlular tarafından afyon ve haşhaşın kullanıldığına dair bilgiler bulunmuştur. Haşhaş bitkisinin Hititler devrinden beri Anadolu'da ekilmekte olduğu bilinmektedir. Boğazköy arşivinde bulunan tabletlerde haşhaş *Gış haşşikka* ismiyle geçer. Bu kelime; doyuncaya, sızincaya kadar içmek fiiliyle bağlantılıdır. Hititlerin zengin ekme çeşitleri arasında *haşşikka*'lı (yani haşhaşlı) ekme çeşidinin bulunması ve bir şehre *Haşşikasnauanta* isminin verilmiş olduğunun bilinmesi¹ Hititler döneminde *haşhaş*'a verilen önemi göstermektedir. Bugünkü Türkçede kullanılan *haşhaş* isminin Hititçe *haşşikka* kelimesi ile yakınlığı da ilgi çekicidir. Anazarba (Adana, Kozan yakınında eski bir şehir)'li meşhur hekim Pedanius Dioscorides (M.S. 20-79)'in Anadolu için pek değerli bir kaynak olan eserinde *Tarla haşhaşı* ve *Yabani haşhaş* olmak üzere iki haşhaş türü kayıtlıdır. Dioscorides afyon elde edilişi ve haşhaş bitkisinin uyutucu özelliği hakkında etraflı bilgi vermektedir.²



Sekil 1. Tarla Haşhaşı

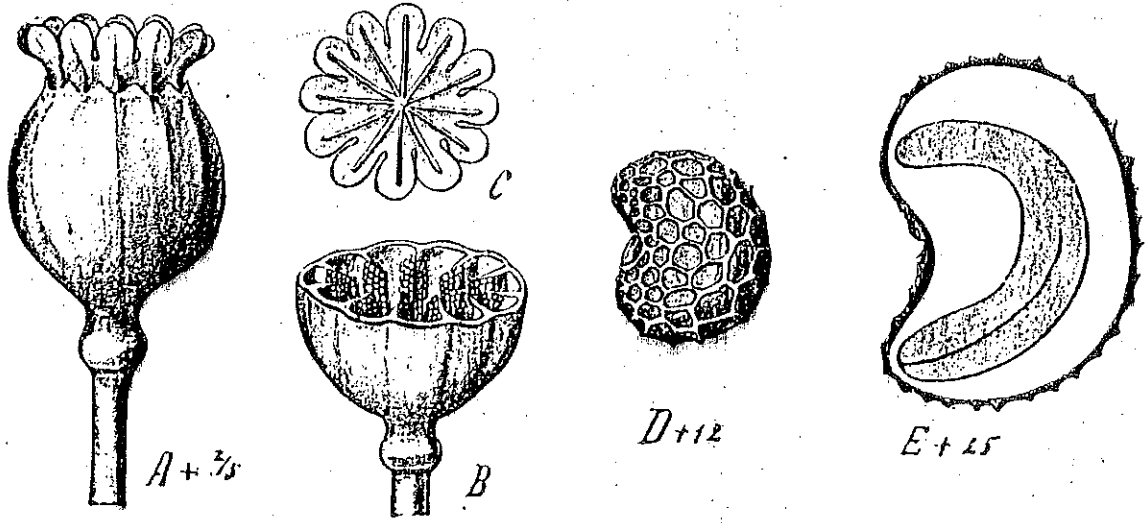


Sekil 2. Yabani haşhaş



A. Açmış çiçek B. Kapsülün kesiti
C. Kapsülün uzunlamasına kesiti
Şekil 3- Haşhaş Bitkisi

Haşhaş bitkisi 30-150 cm boyunda, tek saplıdır ve beyaz, sütsü bir sıvı içerir. Gövde üzerinde 10 cm büyüklüğünde bir çiçek, büyük bir kapsül ile kenar dallarda küçük çiçek ve kapsüller bulunur. Haşhaş bitkisi türleri, özellikle karakteristik olan yapraklarından kolaylıkla tanınabilir. Yaprakları pürüzsüz, donuk yeşil, çiçekleri ise beyaz, pembe, kırmızı, eflatun ve mor renklidir. Taç yaprakları, düz veya kesiklidir. Genellikle her taç yaprağın dip kısmında beyaz veya mor bir leke bulunur. En yaygın haşhaş türü, taç yaprağında büyük mor renkli bir leke bulunan beyaz çiçekli haşhaştır.



A. Kapsül B. Kapsülün kesiti C. Kapsülün kapağı
D. Tek tohum E Tohum kesiti

Sekil 4- Kapsülün ve tohumun kesitleri

Kapsül, 5-6 cm çapında ve küre şeklindedir. Yarı yabani haşhaşların kapsülleri küçüktür ve olgunlaştıklarında kendiliklerinden açılırlar. Tarımsal türlerin kapsülleri ise yumurta büyüklüğünde veya daha büyüktür ve olgunlaştıkları zaman kendiliklerinden açılmazlar. Haşhaş kapsülleri, tıp ve eczacılıkta çok kullanılan afyon adı verilen özsuyu içerirler. Ham afyonda yaklaşık 23 alkaloid (morfin, kodein, papaverin gibi) bulunur. Afyon henüz olgunlaşmamış kapsüllerin çizilmesiyle yada olgunlaşmış kapsüllerin işlenmesiyle elde edilir. Bu madde, keyif verici olarak da kullanıldığından haşhaş ekimi devlet denetimi altındadır. Ayrıca, kurutulmuş ve parlatılmış kapsüller süs eşyası olarak da kullanılabilir.

Tohumlar; kahverengi, siyah, gri, beyaz, sarı, pembe, mavi renklerde, 1,5 mm uzunluğunda, 1 mm çapında ve böbrek şeklindedir. Tohumun yağ içeriği %44-50 arasında değişir. Haşhaşın tohum olarak hektar başına verimi 80-120 kg'dır.

Kırmızı haşhaşın (gelincik) taç yaprakları göğüs yumuşatıcı ilaçlara, beyaz haşhaşın yaprakları ise belseme ve kavak merhemine katılır. Siyah haşhaş tohumlarından karanfil yağı çıkarılır. İçinde çok az özsu bulunan batı haşhaşının kurutulan kapsülleri özellikle gargara yapımında kullanılır.

Kleberger değişik haşhaş tohumlarıyla yaptığı bir çalışmada, tohumların kalitesini ve içerdikleri yağ asidi miktarlarını araştırmış, tohumlardaki nem ve kirlilik üzerinde durmuştur.³ Sonuçlar TABLO 1.1'de görülmektedir.

TABLO 1.1. Kleberger'in Çalışma Sonuçları

	%nem	%kabuk	%kirlilik	Doymuş yağ asitleri (% olarak)
Alman haşhaş tohumları (mavi-beyaz)	6-10	2-4	4-9	mavi tohum 34.6-40.9 beyaz tohum 35.8-48.1
İsveç haşhaş tohumları (mavi)	4-12	3-10	10-18	30.7-38.9
Macar haşhaş tohumları	7-12	8-14	12-23	36.0-38.8
Dalmaçya haşhaş tohumları	-	-	-	30.1-39.4

Kuzey Amerika'da yetişen mavi ve beyaz haşhaş tohumlarının içerdiği doymuş yağ asidi miktarı, nem ve kirlilik oranları, İsveç tohumları ile benzerlik göstermektedir.

Haşhaş tohumunun proteinleri üzerine yapılan bir çalışmada⁴ aşağıdaki amino asitler belirlenmiştir.

TABLO 1.2 Haşhaş Tohumunun Proteinleri

Aspartik asid	Alanin	Fenilalanin
Treonin	Valin	Histidin
Serin	Metionin	Lizin
Glutamik asid	İsolösin	Arginin
Prolin	Lösin	Triptofan
Glisin	Trozin	Sistein

1.2. HAŞHAŞ YAĞI

Haşhaş yağı, açık sarıdan altın sarısına kadar değişen renklere sahip, kuruyan bir yağdır, kendine özgü bir tadı ve çok hafif bir kokusu vardır. Sıcakta preslenmiş yağın rengi ise koyu sarıdan açık kırmızıya kadar değişir ve keskin bir kokuya sahiptir.

Rafine edilmiş yağ, kokusuz ve lezzet bakımından iyi olduğundan çoğunlukla salad yağı olarak kullanılır. Linoleik asidce zengin olan haşhaş yağı serum kolestrolünü düşürdüğü için tıbbi açıdan da önemlidir.⁵ Ayrıca, resim boyaalarında,⁶ ticari yapıştırıcılarda ve düşük kaliteli olanları da yumuşak sabun yapımında kullanılır. Preslemeden geriye kalan tohum küspesi Azotça zengin olduğundan hayvanlara besin maddesi olarak verilir.

1.2.1 HAŞHAŞ YAĞININ ÇIKARILMASI

Haşhaş kapsülleri çizilip öz suyu alındıktan sonra suyla yıkanır, süzülür ve açık havada kurutulur. Tohumlar, kuru kapsüllerden ayrılır ve kavrulur. Bu tohumlardaki yağın çıkarılmasında ekstraksiyon ve presleme yöntemleri kullanılır.

Yağ; küçük işletmelerde bez torbalar içinde soğuk presleme ile çıkarılır. Büyük işletmelerde ise tohumlar, preslemeye verilmeden önce fırçalama makinelerinden ve vantilatörlü çift elekten geçirilerek parçalanır. Parçalamada, silindirin keskin olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü tohumlar

yetersiz ufalandığında verim düşmektedir. Temizlemede kayıp %3-6 arasındadır. Preslemenin ilk basamağında elde edilen küspenin yağ içeriği %16-18 dir. Soğukta ve düşük basınç altında yapılan preslemede yağın verimi düşük fakat kalitesi yüksektir. %1,5-2,5 serbest asid içeren bu yağ doğrudan kullanılabilir. Soğuk preslemenin ardından 60-70 °C 'lere ısıtılarak yapılan sıcak preslemede ise küspenin yağ içeriği %6-7'ye kadar düşmektedir. Burada, yağ verimi yüksek olmakla beraber istenmeyen yabancı maddeler yağa karışır. Serbest asid oranı (%12-18) yüksek olan bu yağ, ancak rafine edilerek kullanılabilir.

Çözücü ile ekstraksiyon yönteminde ise, tohumlar uygun çözücülerle ekstrakte edilerek yağ çıkarılır. Genelde çözücü olarak petrol eter (40:60) ve Hexan kullanılır. Ekstraksiyon ile elde edilen yağ, kullanılmadan önce rafine edilmelidir.

1.2.2. Haşhaş Yağının Yağ Asid Bileşimi, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yapılan araştırmalar, yetiştirme şartlarına ve iklim değişikliklerine bağlı olarak haşhaş yağının yağ asid bileşiminin farklı olduğunu göstermektedir.

Eiber ve Wibelitz,⁷ çok kuru haşhaş yağı üzerine yaptıkları bir çalışmada şu verileri bulmuşlardır.

TABLO 1.3. Çok kuru haşhaş yağının yağasid bileşimi (% olarak)

α -linoleik asid	29.5
β -linoleik asid	29.0
Oleik asid	28.3
Palmitik asid	4.8
Stearik asid	2.9
Gliserin	4.2
Oksi asidler	0.8
Sabunlaşmayan kısım	0.7

Yetiştirme şartlarına bağlı olarak yağın, linoleik asid miktarı %30-70 arasında değişiklik gösterir.⁸ Hindistan kökenli haşhaş yağının yağ asid bileşiminin, İngiltere'de yetişen tohumlardan çıkarılan yağ ile çok benzer olduğu bulunmuştur.⁹

Araştırmalarda belirlenen haşhaş yağının yağ asid bileşimi, önceki araştırmalarda bulunanlarla birlikte Tablo 1.4'de verilmektedir.

TABLO 1.4 Farklı Kökenli Haşhaş Yağının Yağ asid Bileşimi (% olarak)

Bitkinin yetiştiği yer	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	16:1	18:1	18:2	18:3
Sıcak ve ⁷ astropikal	-	-	4.8	2.9	-	-	30.1	62.2	-
Rusya ¹⁰	-	-	10.0	-	-	-	25.0	65.0	-
Avrupa ¹¹	-	-	10.0	-	-	-	25.0	65.0	-
İngiltere ⁹	-	0.7	9.5	1.4	0.3	-	16.5	71.6	-
İngiltere ⁹	-	-	8.3	2.7	-	-	16.4	72.6	-
Hindistan ⁹	-	-	11.0	4.2	0.4	-	11.4	73.0	-
Arjantin ¹²	-	0.3	7.4	1.2	0.1	0.8	20.5	69.7	-
Arjantin ¹²	-	0.1	10.6	1.3	0.1	1.6	16.0	70.3	-
Hindistan ¹³	-	-	11.1	3.0	-	-	20.6	65.3	-
Türkiye ¹⁴	13.42	1.05	30.6	9.23	-	-	27.3	18.36	-
Türkiye ¹⁵	-	eser	17.3	4.4	-	0.3	25.5	49.1	-
			17.6	4.6		0.5	28.8	52.0	
Kökeni ¹³ bilinmeyen	-	-	-	-	-	-	11.0	72.0	5.0

Haşhaş yağının %0,5'ini oluşturan sabunlaşmayan kısım, phytosterol içerir. Phytosterol'un erime noktası 136-137 °C'dir. Phytosterol asetatlarının kristalleri ise 125.5-126 °C de erirler.

TABLO 1.5. HAŞHAŞ YAĞININ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Gözlemci	Sabunlaşma- yan kısım %	Sabunlaşma İndeksi	Iyod İndeksi	Asid İndeksi	R. M. I	Kırılma İndisi
Awe ¹⁶ ve Ninamiya ¹⁷	0,4-1,2	188-196	132-142	3-13	0,2	1,4770 (16 °C)
Rankov ¹⁸	0,7	193,0	139,4	2,10	0,2	1,4733
Şenelt ¹⁵	-	191,0	134	-	-	1,4604 (60 °C)
Ulubelen ¹⁴	0,5	188,0	135	4,5	-	-

Utz¹⁹ tarafından yapılan bir çalışmada, haşhaş tohumları petrol eter (40:60) ile ekstrakte edilmiş ve çıkarılan yağın çeşitli indeks tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 1.6'da görülmektedir.

Tablo 1.6 Utz'un çalışma sonuçları

	Iyod İndeksi	15 °C de Kırılma İndisi
Hindistan haşhaş yağı	153.48	1,4772
Levantin haşhaş yağı	157.52	1,4774
Alman haşhaş yağı	156.94	1,4774

Yağın iyod indeksi şimdiye kadar bulunanlardan daha yüksektir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 YAĞLI TOHUMLARDAN YAĞ ÇIKARILMASI

2.1.1 Ön İşlemler

Yağlı tohumlar, temizleme, kırma-öğütme, kabuk giderme, ısıl işlemler ve levhalama gibi ön işlemlere tabi tutulurlar. Bu işlemler, kullanılan tohuma ve ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak bazı değişiklikler gösterirler.

Temizleme

Tohumlar, ihtiva ettikleri taş, toprak, yabancı ot ve tohumlardan mekanik veya pnomatik sistemlerle temizlenirler.²⁰ Metal parçaları ise magnetik ayırıcılarla ayrılırlar.

Tohumların bu şekilde temizlenmesi ile bir taraftan cihazların yıpranması önlenmiş olurken, diğer yandan sistemin kapasitesi ve elde edilen yağın kalitesi yükselmiş olur.

Kırma-öğütme

Kırma ve öğütmede kullanılan cihazlar, yağlı tohumun cins ve büyüklüğüne göre değişir. Büyük ve sert taneli tohumlar, önce çekiçli değirmenlerde kırılırlar. Silindirleri, karşılıklı olarak ters yönde dönen silindirli değirmenlerde öğütülürler. Silindirli değirmenlerde, silindirin üstü yivli-setli veya düzdür. Küçük ve sert taneli yağlı tohumlar ise genellikle birbiri üzerinde yer alan beşli silindirli değirmenlerde kırılıp öğütülürler.²¹ Kırma-öğütme işlemi sonunda tohum hücrelerinin çatlatılması sağlanmış olur.

Kabuk Giderme

Kırılıp öğütülen tohumların bazıları kabuk giderme işlemine tabi tutulurlar. Kabuk, genellikle fazla yağ içermediği için, kabuğun ayrılması bir zarara neden olmaz; aksine işlemin kapasitesini arttırır.²⁰

Kabuk ayırma sırasında %100 ayırma yapmak ekonomik değildir ve işlem mümkün olduğu kadar çabuk yapılmalıdır. Aksi takdirde kabukların özlerle uzun teması sonucu, yağ kaybı fazla olur.²²

Isıl İşlemler

Kırılan tohumlar, yağı alınmadan önce ısıl işleme tabi tutulurlar. Çözücü ekstraksiyonundan önce uygulanan ısıl işleme genellikle şartlandırma, presleme işleminden önce yapılan da pişirme adı verilir.

Teknolojide ısıl işlem, içinde üstüste 6-8 tepsi bulunan ve etrafında buhar ceketi olan dikey silindirlerde yapılır. En üsteki tepsiye beslenen tohumlar, her tepside belirli süre kaldıktan sonra alt tepsiye dökülürler. Isıl işlemin süresi, nem miktarı ve sıcaklığı çok iyi ayarlanmalıdır. Zira bilinçsiz olarak yapılan pişirme işlemi sonucunda yağın kalitesi bozulacağı gibi küspenin besin değeride düşer.

Isıl işlemlerle şu faydalar sağlanır;²³ fiziksel işlemler sırasında çatlamadan kalmış hücre duvarları genişerek çatlarlar. Proteinlerin pıhtılaşması sağlanarak yağın akışı için geçirgen bir yapı sağlanmış olur. Küçük yağ damlacıkları bir araya toplanır ve yağın akıcılığı artar. Fosfatid ve diğer arzu edilmeyen yabancı maddelerin çözünürlüğü azalır. Bakteri ve enzimlerin yapacağı olumsuz etkiler önlenir. Tohum uygun bir nemlik derecesine getirilir ve tohumların levhalama işlemi sırasında geniş yüzeyli levhalar haline getirilmesi kolaylaşır.

Levhalama

Çözücü ekstraksiyonunda tohumun, geniş yüzeyli, ince levhalar halinde olması istenir. Bunun için, ısıl işlemlerle nemlendirilen tohumlar, üstleri düz silindir çiftlerinden geçirilerek levha şekline getirilir. Levha kalınlıkları tohumun cinsine göre değişir.^{24,25,26}

2.1.2 Pres İle Yağ Çıkarılması

İki cins yağ presi kullanılır.²⁷ Bunlar;

- a) Hidrolik presler
- b) Ekspeller presler

Hidrolik presler : Hidrolik baskıdan yararlanılarak imal edilen preslerdir. Bu preslerde sabit sütunlara bağlı bir başlık ve bunun altında hidrolik baskı ile hareket eden bir piston bulunmaktadır. Sütunlar üç veya dört tane olabilir. Üçlüsü tercih edilir., çünkü baskıyı her bir sütun üzerine daha uygun dağıtır. Genellikle hidrolik preslerde 300 kg/cm² baskı uygulanır. Hidrolik presler açık, raflı yada kapalı, süzgeçli olabilir.

Ekspeller presler : Hidrolik preslerin sakıncası küspede oldukça fazla yağın geride kalması ve kesintili çalışmasıdır. Ekspeller preslerinde sonsuz bir vidanın hareketi ile yağlı madde sıkıştırılır ve yağ dışarıya atılır. Ekspeller presleri ile pres edilmiş yağlı tohumun küspesinde ancak %5 kadar yağ geri kalır.

2.1.3 Ekstraksiyon ile yağ çıkarılması

Yağlı tohumlar, uygun organik çözücülerle muamele edildikleri zaman, hücreler içinde bulunan yağ çözücü fazına geçer. Bu olay, çözünürlük, difüzyon, ozmoz ve dializ olaylarının kombinasyonudur.^{28,29}

Yağlı tohumlarda bulunan yağ, geçirgen olmayan bir hücre zarı ile çevrili olduğundan, yağın alınabilmesi için, hücre zarının fiziksel işlemlerle parçalanması gerekir. Bu fiziksel işlemler sonucunda levha veya tanecik yüzeyine çıkarak zayıfça tutulan yağ, kullanılan çözücüye kolayca geçer. Bu olay tamamlandıktan sonra, oluşan kılcal boşluklara ve kısmen çatlamış olan hücreler içine çözücü dolmaya başlar ve buralarda hücre misellası adı verilen çözücü-yağ karışımı oluşur. Hücre misellasındaki yağ konsantrasyonu ile hücre

dışında bulunan çözücüdeki yağ konsantrasyonu arasındaki farktan dolayı, yağ hücre dışına difüze olmaya başlar. Difüzyon hızı, konsantrasyon farkına bağlı olarak zamanla azalır ve dolayısıyla ekstraksiyonun bu kademesi uzun zaman alır.^{28,30} Fiziksel işlemler neticesi çatlamadan kalabilmiş hücrelerden yağın ekstraksiyonu olanaksız kabul edilir.

Yağlı tohumların ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerin bazı özelliklere sahip olmaları gerekir ki bunlar şu şekilde sıralanabilir:³¹

a- Çözücü, yağları çok iyi çözerken, yağ dışındaki maddeleri hiç çözmemeli yada çok az çözmelidir.

b- Çözücü, teneffüs edildiğinde zararlı olmamalı, yanma ve patlama eğilimi çok düşük olmalıdır.

c- Su ile karışmamalı, birim fiyatı ucuz olmalı ve her zaman kolayca temin edilebilmelidir.

d- Kaynama sıcaklığı çok yüksek olmamalı, donma sıcaklığı düşük olmalı, buharlaşma gizli ısısı ve ısınma ısısı da düşük olmalıdır.

e- Ekstraksiyon sistemleri üzerinde korrozif etkisi olmamalıdır.

f- Çözücü, yağ ve küspenin kalitesini bozmamalı ayrıca yağ ve küspeden uzaklaştırıldıktan sonra geride bakiye bırakmamalıdır.

Yağlı tohumların ekstraksiyonunda kullanılan en önemli çözücüler alifatik hidrokarbonlardır.^{32,33} Heksan en çok kullanılan çözücüdür ve ucuzluğu yanısıra kolaylıkla temin edilebilmesi gibi avantajları vardır. Pentan ve heptan daha az kullanılırlar. Siklohidrokarbonlar içinde bilhassa siklopentan, sikloheksan, metilsiklopentan, metil sikloheksan avrupada oldukça fazla kullanılırlar.³⁴ Trikloretilen, kloroform, tetrakloretilen, dikloretilen, petrol eteri, karbon sülfür, benzen, etil alkol ve izopropil alkol de yağ ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerdir.^{35,36,37,38}

Genellikle %20'ye kadar yağ içeren tohumlar doğrudan çözücü ekstraksiyonuna, %20'den fazla yağ içerenler

ön presleme-çözücü ekstraksiyonuna tabi tutulurlar.

Doğrudan çözücü ekstraksiyonunda; ön hazırlık işlemleri tamamlanmış yağlı tohumlar bir ekstraktör içinde, uygun bir çözücü ile ekstraksiyona tabi tutulurlar.³⁹ Ekstraksiyon sonunda elde edilen ve misella adı verilen çözücü-yağ karışımındaki çözücü, uygun buharlaştırıcılarda geri kazanılır. Bu yöntemin sabit yatırım masraflarının düşük olması, uygulanan işlemlerin basitliği, iyi kalitede yağ ve küspe vermesi gibi üstünlükleri yanında, üretim kapasitesinin düşük olması ve küspede fazla yağ kalması gibi sakıncaları vardır.

Ön presleme-çözücü ekstraksiyonu yönteminde;³⁹ genellikle %20'den fazla yağ içeren tohumlar, ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra ön preslemeye tabi tutulurlar. Böylece içerdikleri yağ miktarı %10-20'ye düşürülür. Ele geçen küspe, uygun bir ekstraktörde uygun bir çözücü ile ekstraksiyona tabi tutulur. Bu yöntemde, sabit yatırım, işçilik, bakım ve onarım masrafları yüksek olmakla birlikte, yöntemin günlük kapasitesinin yüksek olması ve küspede kalan yağ miktarının az olması gibi üstünlükleri vardır.

2.2 YAĞLARIN İNCELENMESİ

Yağların cinsi, saflığı ve ne maksatlar için kullanılacağı özel kimyasal ve fiziksel standart deneylerle anlaşılır. Bu suretle elde edilen sonuçlar *Yağ İndeksleri* adı verilen sayılarla bildirilir. Bu indeksler özellikle besin yağlarının incelenmesinde büyük rol oynar.

Fiziksel Yöntemler

a) Yoğunluk; Bir maddenin yoğunluğu, o maddenin birim hacminin tartısıdır. Yoğunluk hidrometre, piknometre ve westphal terazisi ile ölçülür.

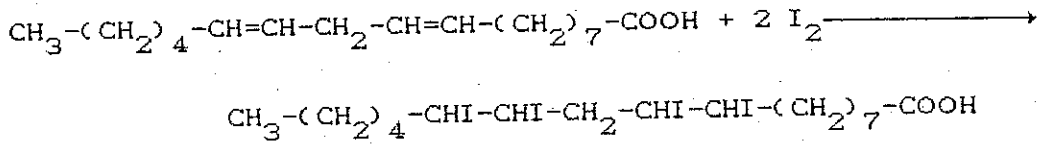
b) Kırılma indeksi; Belirli sıcaklık ve basınç şartlarında saf bir maddenin kırılma indeksi sabittir. Kırılma indeksi (n), bir ışık ışınının havadaki hızı (c)'nin bir ortamdaki hızına olan oranına eşittir.

$$n=c/v$$

Bir ışık ışını eğik olarak, yoğunlukları farklı bir ortamdan diğerine geçtiği zaman ayırma yüzeyinin doğrultusu değişir. İkinci ortam birinciden daha yoğun ise ışın, ayırma yüzeyine daha dik olacak şekilde kırılır. Birinci ortamdaki ışının ayırma yüzeyinin normali ile yaptığı açı, giriş açısı i ve ikinci ortamdaki kırılma açısı r ile gösterilirse, $\sin i$ ve $\sin r$ iki ortamdaki ışının hızı ile orantılıdır ve $\sin i / \sin r = n$ kırılma indeksi'ni verir. Kırılma indeksi refraktometre ile ölçülür. Katı yağların kırılma indeksi 40°C'de sıvı yağların kırılma indeksi ise 20 °C'de ölçülür.

Kimyasal Yöntemler

a) İyod indeksi; Yağlar hakkında doğru fikir edinmek için yapılan tayinlerin en önemlilerindendir. Bu, yağın 100 gramının katabileceği iyodun gram miktarıdır ve yağların doymamışlığının bir ölçüsüdür. Çifte bağlara halojen bağlama hızı doymamış asidin yapısına bağlıdır. Linoleik asid için reaksiyonu şu şekilde gösterebiliriz.



İyod indeksi tayininde Hanus ve Wijs yöntemleri kullanılır

Hanus Yöntemi

Bu yöntemle göre iyod indeksi tayini aşağıda belirtildiği şekilde yapılır.

Gereken çözeltiler

İyod monobromür

% 10'luk KI

0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Kloroform

İyod monobromür çözeltisinin hazırlanması:

13 gr ince toz edilmiş iyod bir litrelik balon joje'de bir miktar buzlu sirke ile karıştırılır. Üzerine 8 g brom ($d=3,12$) ilave edildikten sonra iyod çözününceye kadar

çalkalanır ve buzlu sirke ile bir litreye tamamlanır.

Iyod indeksi tayini için 2 yağlı ve bir boş deneme aynı zamanda yapılır. Yağ, çapı ve boyu 1 cm olan küçük beherciklerde hassas olarak 0,1 g kadar tartılır. İçinde yağ tartılan beherler 250 ml'lik cam kapaklı erlenmayerler içine yan tutularak kaydırılır. Behercikler içindeki yağı çözmek için erlenmayer içine 15 ml kloroform ilave edilir. Yağ kloroformda tamamen çözündürüldükten sonra üzerine pipetle hassas olarak ölçülmüş 25 ml iyodmonobromür çözeltisi ilave edilir. Aynı zamanda boş deneme için, 250 ml'lik kapaklı erlenmayere 15 ml kloroform ve 25 ml iyodmonobromür çözeltileri ilave edilir. Erlenmayerler arasına döndürülerek karıştırılır ve bir saat karanlıkta bekletilir. Bundan sonra 20 ml % 10'luk KI ve 50 ml su ilave edilir. Nişasta indikatörlüğünde ayarlı 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilerek, iyod indeksi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Iyod İndeksi (I.I.)} = \frac{1,269 (a - b) \cdot f}{s}$$

a = 25 ml iyod monobromür için boş denemede sarfedilen ayarlı 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı

b = Geri titrasyonda sarf edilen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml sayısı

s = Gram cinsinden tartılan yağ miktarı

f = 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin ayar faktörü.

b) Sabunlaşma İndeksi: 1 gram yağda bulunan gliserid veya serbest halde bulunan toplam yağ asidini potasyum tuzuna çevirmek için gerekli olan mg cinsinden KOH miktarına denir. Bu indeksten yağın yaklaşık molekül tartısı hesaplanabilir.

Gereken çözeltiler :

(0,5-0,0) N %95'lik alkolü KOH çözeltisi

0,5 N HCl

5 g civarında yağ dikkatle, kabın kenarına bulaştırılmaksızın 200 ml'lik bir balon içine tartılır. Pipetle tam olarak ölçülen 50 ml alkolü KOH çözeltisi balona

ilave edilir. Kaynama taşı konularak bir saat geri soğutucu altında ufak alevde kaynatılır. Aynı zamanda başka bir balonla boş deneme yapılır. Boş denemede 50 ml alkollü KOH çözeltisi aynı müddet kaynatılır. Balonlar soğutulduktan sonra, 4-5 damla fenolftalein indikatörlüğünde, kalevi fazlası ayarlı 0,5 N HCl ile titre edilir. Sabunlaşma indeksi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Sabunlaşma İndeksi (S.I)} = \frac{(a-b) \times 28,05}{c}$$

a= Boş denemede 50 ml alkollü KOH çözeltisi için sarfedilen ayarlı 0,5 N HCl'in ml sayısı,

b= Sabunlaşmadan sonra geri titrasyonda sarfedilen HCl'in ml sayısı,

c= Gram cinsinden tartılan yağ miktarı.

c) Asid İndeksi : Doğal yağlar her zaman az miktarda da olsa serbest yağ asidlerini içerirler. 1 gram yağda serbest halde bulunan yağ asidlerini nötralleştirmek için sarfedilen mg cinsinden KOH miktarı o yağın asid indeksi veya nötralleşme sayısıdır.

Asidlik derecesi ise, 100 gram yağda serbest halde bulunan yağ asidlerini nötralleştirmek için gereken N KOH çözeltisinin ml sayısıdır.

Yaklaşık 5 g yağ, fenolftalein indikatörlüğünde kalevi ile nötralleştirilmiş eşit miktardaki alkol-eter karışımının 25 ml'sinde çözündürülür ve birkaç damla %1'lik fenolftalein ilave edilerek ayarlı 0,1 N NaOH ile titre edilir.

$$\text{Asid İndeksi (A.D)} = \frac{5,61 \times a \times f}{T}$$

$$\text{Asid derecesi} = \frac{10 \times a \times f}{T}$$

a= harcanan 0,1 N NaOH

f= alkali hacimsel çarpanı

T= Gram cinsinden tartılan yağ miktarı

d) Sabunlaşmayan kısım tayini : Bu, alkollerle sabunlaşmayıp genel yağ çözücülerinde çözünen kısmın yüzde miktarıdır. Sabunlaşmayan kısımda parafinler, steroller, yüksek yağ alkolleri ve A,D,E vitaminleri bulunur.

1-2 g kadar yağ, 20 ml alkollü KOH çözeltisi ile geri soğutucu altında bir saat sabunlaştırılır. Sabun çözeltisi 40 ml su ile ayırma hunisine aktarılarak 50-100 ml eter ile çalkalınır. Eterli çözelti 3 defa su ile yıkanarak susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Kurutulan eterli çözelti sabit tartıma getirilmiş 100 ml'lik balona süzülür. Eter destile edilir. Balonda kalan artık yarım saat 103-105 °C de etüvde kurutulur. Desikatörde soğutularak tartılır ve buradan sabunlaşmayan kısmın miktarı hesaplanır.

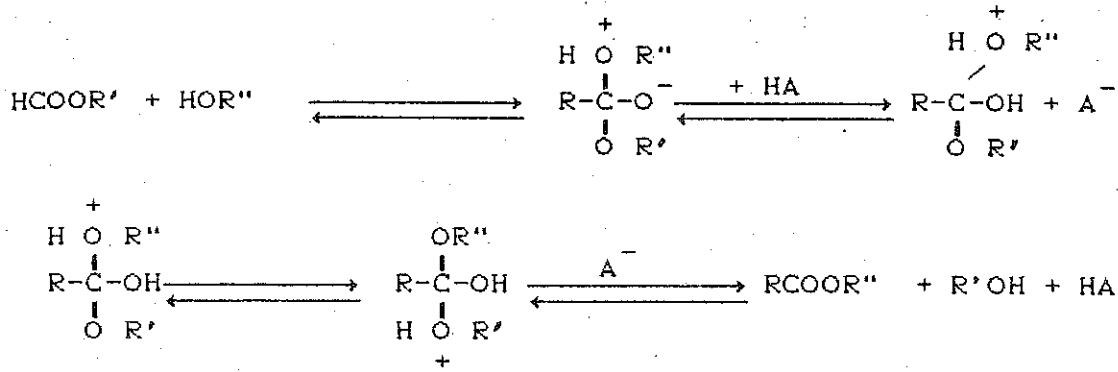
2.3 YAĞLARDAN METİL ESTER HAZIRLANMASI

Yağlar kaynama noktaları yüksek olduğundan bozunmadan buhar haline geçemezler. Bunun için bileşimlerindeki yağ asitleri önce metil esterlerine çevrildikten sonra gaz likit kromatografisinde incelenebilir. Yağların metil esterlerine çevrilmeleri için ya gliseridler doğrudan ester değişimine uğratılırlar, ya da yağlar hidroliz edildikten sonra açığa çıkan serbest yağ asitleri metil esterlerine çevrilir.

2.3.1 GLİSERİDLERİN ESTER DEĞİŞMESİ

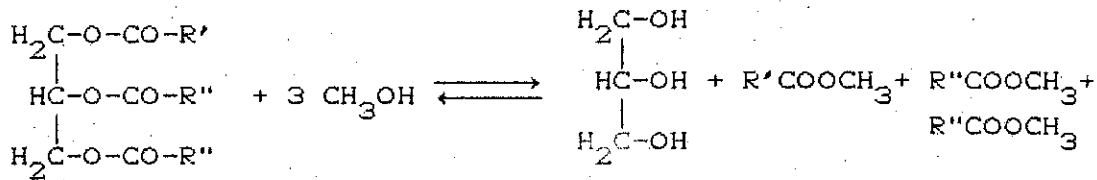
Esterin alkol, karboksilikasid veya başka bir esterle muamelesi sonucunda yeni bir ester elde etme metodudur. Ester değişmesi alkoliz⁴⁰ asidoliz⁴¹ ve ester-ester⁴² değişimi yöntemlerine göre yapılır.

Bu çalışmada, alkoliz yöntemi uygulanarak, esterin asid katalizörler içeren alkollerle ısıtılması sonucunda, ester değişmesi yapıldı. Ester değişmesinde, başlangıç maddesi olarak kullanılan esterdeki alkil grubu yerine alkolün alkil grubu girer :



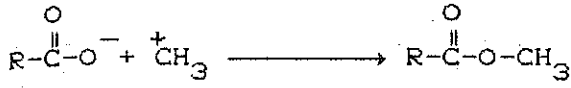
Denge karışımındaki R'OH ortamdan uzaklaştırılırsa denge sağa kayar, ayrıca esterleşme reaksiyonunda dengesi ester lehine çevirmek ve dengedeki metil ester yüzdesini arttırmak için R''OH aşırı miktarda alınmalıdır.

Katalizörler: Ester değişimi reaksiyonları için uygun katalizörün seçilmesi kullanılan başlangıç maddelerinin cinsi, reaksiyon şartları gibi faktörlere bağlıdır. Esterleşme reaksiyonlarında genellikle katalizör olarak klorür asidi, sülfat asidi gibi kuvvetli asitler kullanılır.



2.3.2 SERBEST YAĞ ASİDLERİNDEN METİL ESTER HAZIRLANMASI

Nötral yağların alkali ile sabunlaşmasıyla yağ asidlerinin suda çözünen alkali tuzları ve gliserin meydana gelir. Sabunlaşmayan madde polar olmayan çözücüler ile sulu fazdan uzaklaştırılır. Sulu faz asidlendirilir, eterle çekilir ve eter buharlaştırılarak serbest yağ asidleri elde edilir.

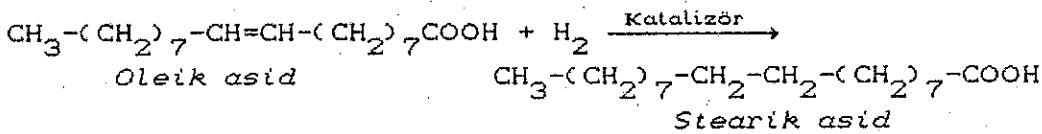


Analizi yapılacak yağın yapısına ve bileşimine bağlı olarak bu metodlardan biri seçilerek metil esterlerine çevrilen yağlar, gaz-likit kromatografisinde analiz edilir.

2.4. YAĞLARIN HİDROJENLENMESİ

Doymamış yağ asidlerinin çifte bağlarına bir katalizör eşliğinde hidrojen bağlanması ile, karşılığı olan doymuş yağ asidlerinin meydana gelmesine yağların hidrojenlenmesi denir.

İlk olarak doymamış bileşiklerin hidrojenlenmesi, 1897 yılında, Sabatier tarafından yapılmıştır. Hidrojenleme işlemi, hidrojen ve katalizör eşliğinde yapılır. Katalizör olarak platin, palladyum ve nikel kullanılır. Sanayide doymamış yağların hidrojenlendirilmesinde daha çok nikel tercih edilir. Hidrojenleme reaksiyonu doymamış yağ asidi veya trigliseriddeki çifte bağların sayısını tayine yarayan bir metoddur; örneğin 18 karbonlu doymamış bir yağ asidi olarak oleik asid hidrojenleme sonucu karşılığı olan doymuş yağ asidine, stearik aside dönüşür :



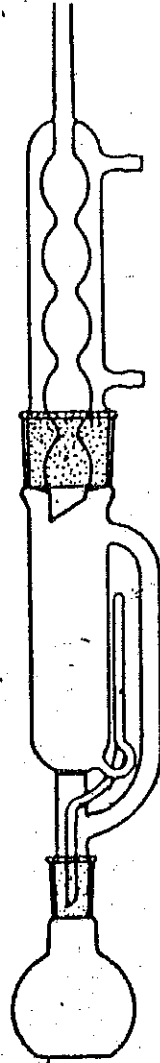
Bazı doğal yağlar ve deniz ürünleri hidrojenleme sırasında katalizör zehirleri içerdiklerinden katalizörün fazlası alınır, yada hidrojenleme birkaç kere tekrar edilir. Hidrojenlemenin tamamlanıp tamamlanmadığı kromatografik yöntemlerle kontrol edilir.

3. DENEL BÖLÜM

3.1. HAŞHAŞ YAĞININ ÇIKARILMASI

Çalışmamızda; haşhaş tohumlarından ekstraksiyon yöntemine göre yağ çıkarıldı. Çözücü olarak petrol eter (40:60) kullanıldı.

Ekstraksiyondan önce, tohumlar porselen kapsül içinde bek alevinde 10-15' ısıtılarak çatlatıldılar. Sonra Soxhlet cihazında 2 gün ekstrakte edildiler. Yaklaşık %45-50 verimle yağ elde edildi.



Şekil 3.1. Soxhlet Cihazı

3.2. HAŞHAŞ YAĞININ İNCELENMESİ

Laboratuvarda ekstraksiyon yöntemine göre çıkarılan haşhaş yağı ile presleme ile çıkarılan ticari haşhaş yağının iyod, asid, sabunlaşma ve kırılma indeksi gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi.

Presleme ile çıkarılan ticari yağ açık sarı renkli ve hafif bir kokuya sahip olmasına rağmen, laboratuvarda ekstraksiyon ile çıkardığımız yağ, koyu sarı renkli ve keskin kokuludur. Bu yağlara Kreis acılık denemesi yapıldığında ticari yağın acılık göstermediği, yağımızda ise hafif bir acılaşma olduğu bulundu.

Her iki yağın asid, iyod ve sabunlaşma indeksleri incelendiğinde ticari yağın sadece iyod indeksinde farklılık gözlemlendi. Bunlara ek olarak, kahverengi ve gri renkli 1990 yılı ürünü haşhaş tohumlarından ekstraksiyon yöntemi ile ayrı ayrı çıkarılan yağların da fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi. Yağ indeksleri, yeni mahsul tohumlardan çıkarılan yağın indekslerinden daha farklı bulundu. Özellikle iyod indeksinin literatürdeki değerlerden çok düşük olduğu görüldü. (Tablo 3.1.) İki farklı renkteki 1990 yılı ürünü tohumlarla yapılan çalışmada indekslerin aynı değerleri vermesi, bize tohum renginin indeks tayininde önemli bir unsur teşkil etmediğini gösterdi.

Tablo 3.1. Haşhaş Yağı Yağ İndeksleri

	Literatür değerleri	Ticari Yağ	Ekstraksiyon ile çıkarılan yağ	
			1991 ürünü	1990 ürünü
Iyod İndeksi	132-157	143	130	127
Asid İndeksi	2-13	2,5	2,5	3
Sabunlaşma İn.	188-196	193	193	198
Sabunlaşmayan Kısım (%)	0,4-1,2	0,5	0,2	0,3
Kırılma İndeksi	1,473-1,477	1,4747	1,477	1,477

Ticari yağ ile laboratuvarında çıkardığımız 1991 yılı ürünü tohum yağının U.V ve I.R spektrum analizleri yapıldı. U.V. spektrumu için; kloroform içinde %0,5'lik solüsyon hazırlanarak 220A model Hitachi cihazı kullanıldı. Görülen absorpsiyon bandları: 250 nm (max) ve 280 nm (omuz) (şekil 3.2.)

I.R. spektrumu ise NaCl plakları arasında Shimadzu FTIR-8101 cihazında alındı. Önemli absorpsiyon bandları; (şekil 3.3-3.4)

3490 cm^{-1} (OH)

3010,2930,2850 cm^{-1} (alken ve alkanlara ait -CH bağları)

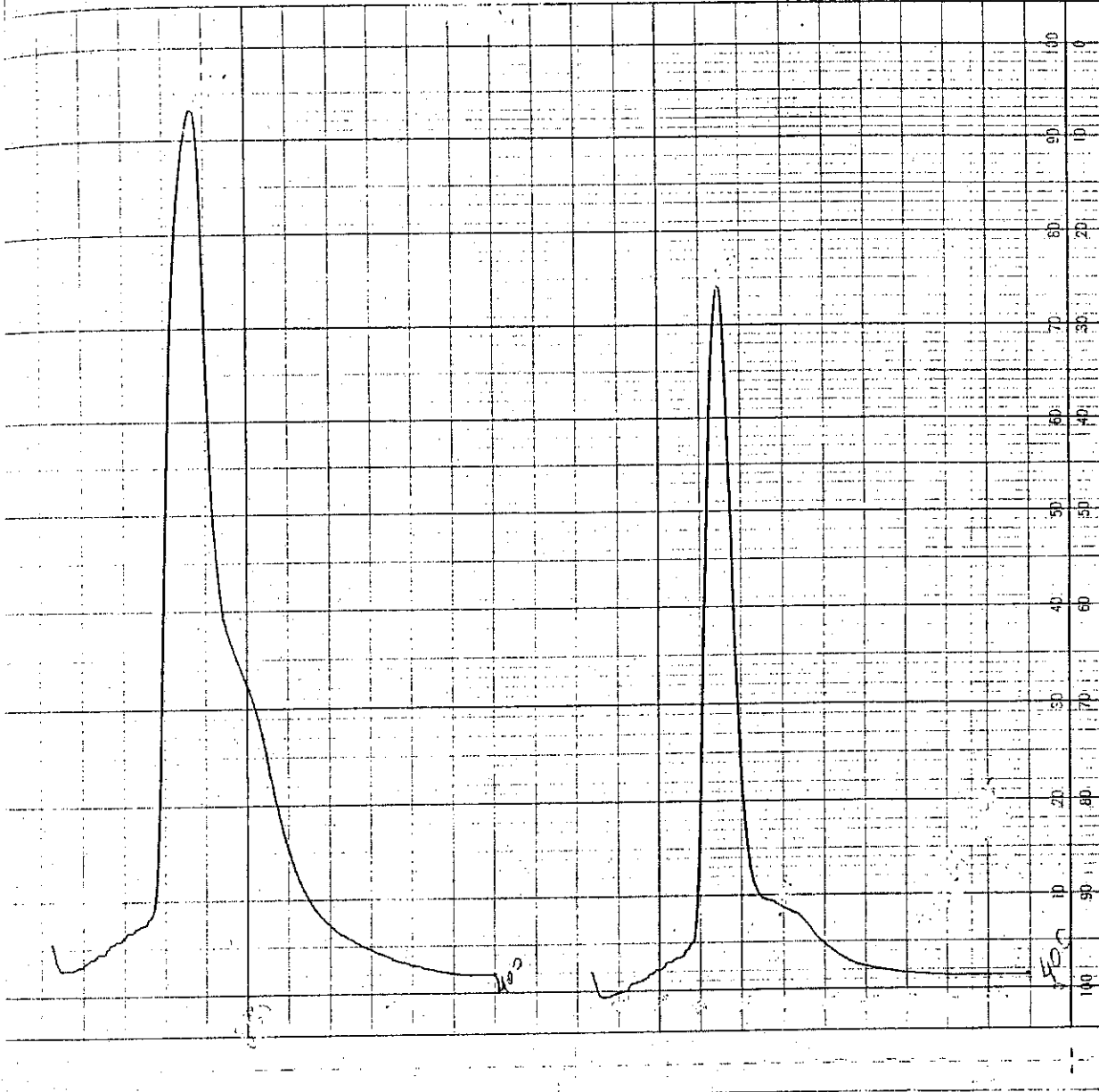
1735 cm^{-1} (C=O , ester karbonilleri)

1650 cm^{-1} (C=C)

1470 cm^{-1} (CH₂-C=C, CH₂-C=O)

1100,1180,1230 (C-O , ester bağları)

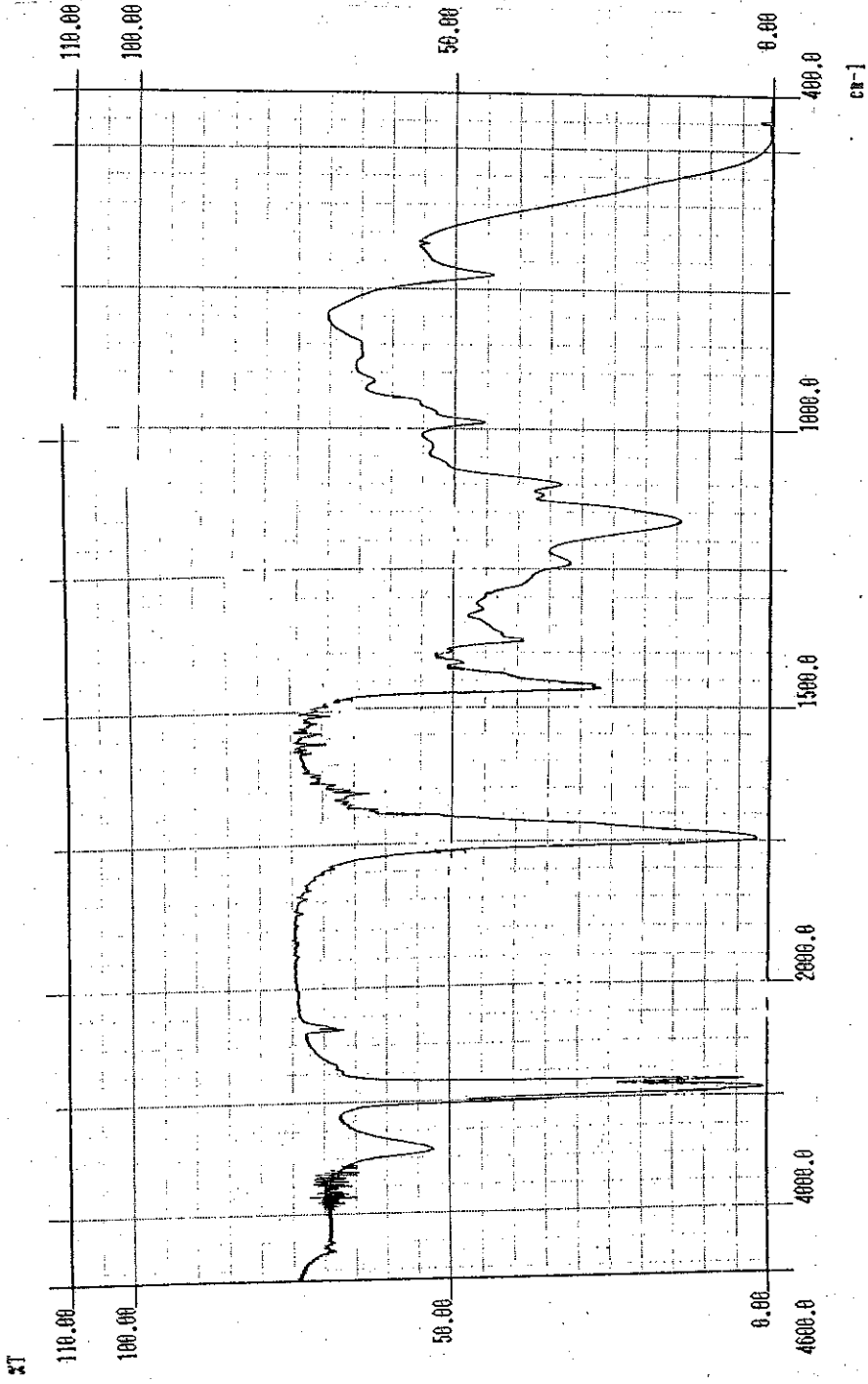
980 cm^{-1} (C=C-C=O, C=C-OR)



Ekstraksiyon ile çıkarılan haşhaş yağı

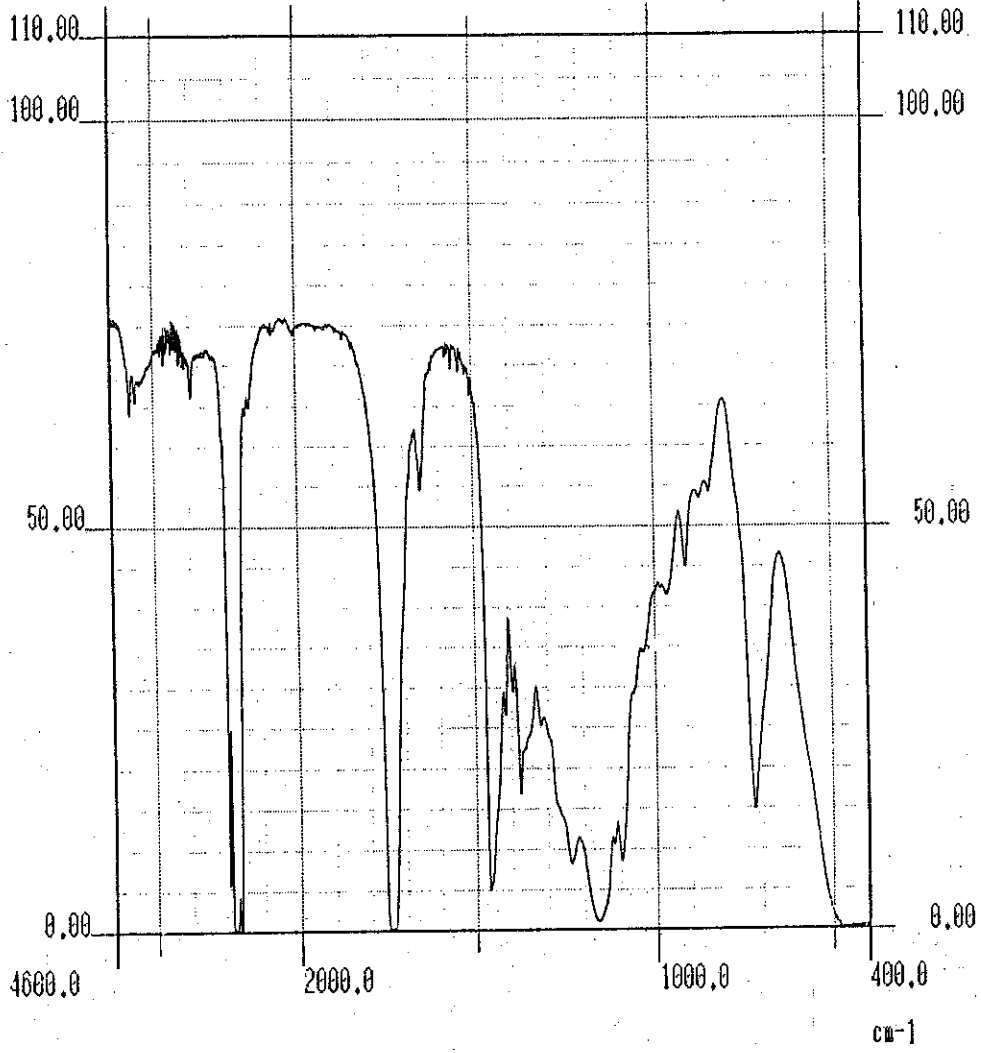
Ticari Haşhaş Yağı

Şekil 3.2. Haşhaş Yağının U.V. Spekrumu



Sekil 3.3. Ekstraksiyon ile çıkarılan yağın I. R Spektrumu

xT



Şekil 3.4. Ticari Haşhaş Yağının I. R. Spektrumu

3.3. HAŞHAŞ YAĞI YAĞ ASİDLERİNİN KALİTATİF VE KANTİTATİF ANALİZİ

Haşhaş yağının gaz-likit kromatografik analizinin yapılabilmesi için, yağın bileşimindeki asidlerin metil esterleri hazırlandı. Bu amaçla, H_2SO_4 katalizörlüğünde metanol ile ester değişimi yöntemi kullanıldı.⁴⁴

Esterleşme karışımı; 1 hacim benzen, 3 hacim susuz metanolden ibaret olan 230 ml çözeltiye 2 ml derişik H_2SO_4 ($d=1,84$) ilave edilerek hazırlandı.

Uzerine geri soğutucu ve $CaCl_2$ borusu yerleştirilmiş reaksiyon balonu içine, 1 gr haşhaş yağı ve 60 ml esterleşme reaktifi konarak azot akımı altında 2,5 saat kaynatıldı, soğutuldu ve 250 ml'lik ayırma hunisine aktarıldı. Uzerine 100 ml destile su ilave edilerek, petrol eter ile ekstrakte edildi. Petrol eter fazı asidik reaksiyon göstermeyinceye kadar su ile 3-4 kez yıkanarak susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve evaporatörde azot akımı altında çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen metil esterler gaz kromatografisine hazırdır.

Standart olarak gerekli saf yağ asidleri metil esterlerinin hazırlanmasında da yukarıdaki yöntemden yararlanıldı.

Gaz Kromatografik Analiz :

Hazırlanan metil esterler %15 OV-275(Siyanopropil-fenil) kolonunda analiz edildi. Kolon 2 metre uzunluğunda, 1/8 inch çapında paslanmaz çelikten, 80/100 CWAW üzerinde %15'lik OV-275 ile doldurulmuştur.

Ticari haşhaş yağı ve laboratuvarında çıkarılan 1991 yılı ürünü haşhaş yağı yağ asidi metil esterleri aşağıda belirtilen çalışma koşullarında kolonlara enjekte edildiler. Elde edilen kromatogramlardan yağ asidi piklerinin belirlenmesi için, aynı şartlar altında haşhaş yağı yağ asidi metilesterleri içine sırası ile standart olarak hazırlanan 8,10,12,14,16,18,20,22,24 karbonlu doymuş ve 18:1, 18:2, 18:3 karbonlu doymamış yağ asidleri metil esterleri ilave edilerek piklerin hangi yağ asidlerine ait olduğu saptandı.

Analizde Kullanılan Kromatografi Aleti :

MODEL : Varian aerograph series 1400
DEDEKTÖR : Alev iyonizasyon dedektörü (FID)
JENERATÖR : Varian aerograph Model 9225
INTEGRATÖR : Camag SP 4270

Analiz, aşağıdaki çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

ENJEKTÖR SICAKLIĞI : 200 °C

DEDEKTÖR SICAKLIĞI : 230 °C

KOLON SICAKLIĞI : 100 $\xrightarrow{2 \text{ } ^\circ\text{C/dakika}}$ 200 °C

ATTENUATÖR : 8

HASSASİYET : 10^{-10} amp/mv

YAZICI KAĞIT HIZI : 0,1 cm/dakika

AZOT HIZI : 20 ml/dakika

Haşhaş yağı yağ asidlerinin kromatografik analiz sonuçları Tablo 3.2 ve 3.3'de görülmektedir.

Tablo 3.2. Ticari haşhaş yağı yağ asidleri metil esterlerinin kromatografik analiz sonuçları

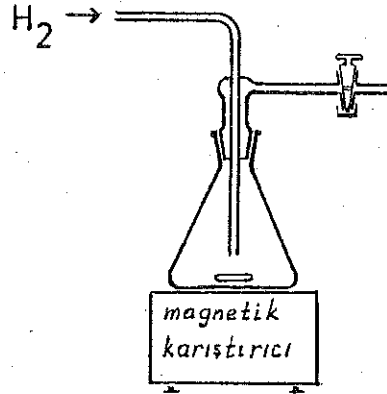
Yağ asidleri karbon sayısı	Alıkonma zamanları cm	Alıkonma zamanları dakika	Yağ asidlerinin % miktarı
14	3,45	34,5	0,0091
16	5,7	57	8,687
16:1	6,4	64	eser
18+18:1	8	80	18,75
18:2	8,5	85	72,54

Tablo 3.3. 1991 yılı ürünü tohumlardan ekstraksiyon ile çıkarılan haşhaş yağı yağ asidleri metil esterlerinin kromatografik analiz sonuçları

Yağ asidleri karbon sayısı	Alıkonma zamanları cm	Alıkonma zamanları dakika	Yağ asidlerinin % miktarı
14	5,33	53,3	0,0373
16	7,15	71,5	12,90
16:1	7,6	76	eser
18+18:1	8,25	82,5	33,52
18:2	8,55	85,5	53,534

Haşhaş yağındaki doymamış yağ asitlerinin tam olarak teşhis edilebilmesi için gerekli hidrojenleme işlemi aşağıda belirtilen yöntemle yapılmıştır.

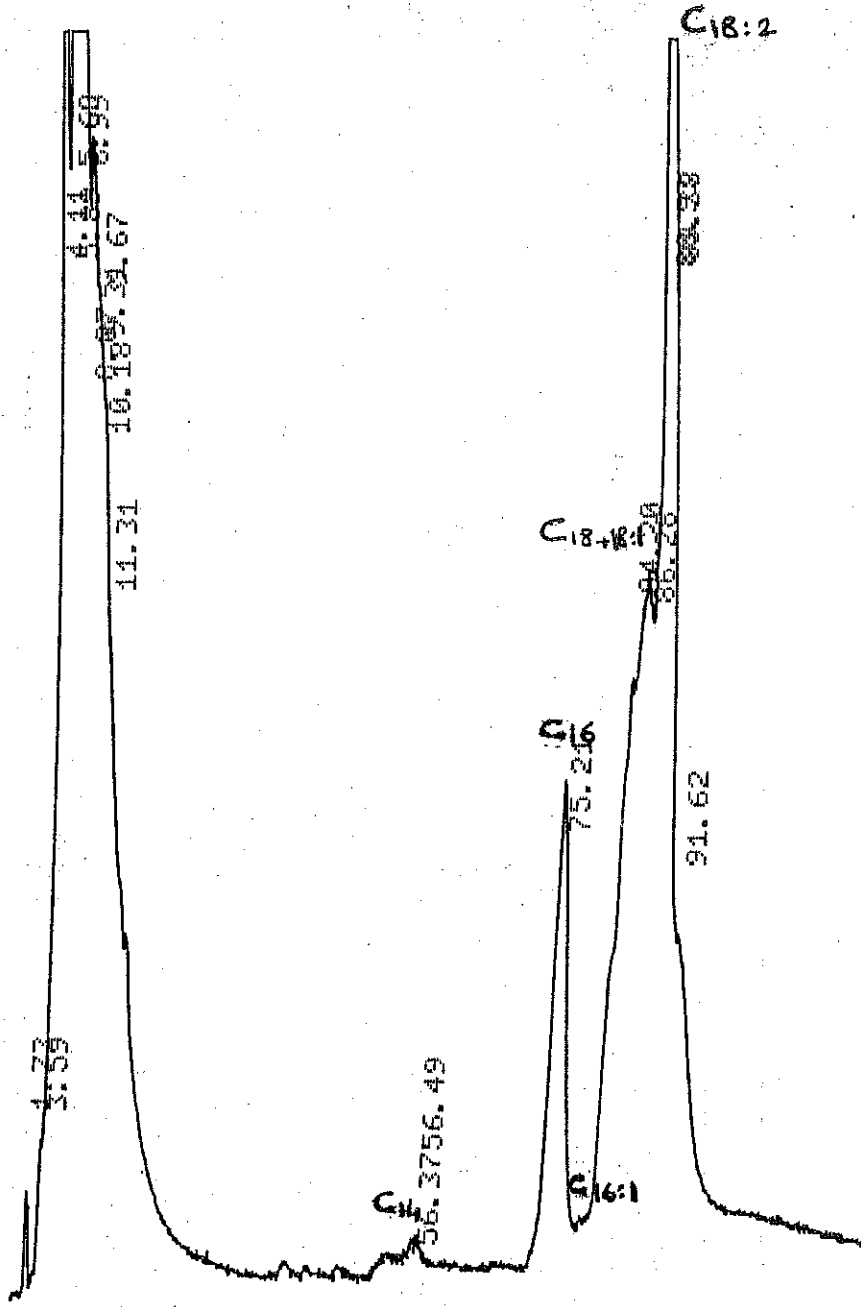
Bir erlenmayere 10 ml metanol ve 10 mg platin IV oksid katalizörü konuldu ve 1 saat süre ile azot akımında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı.



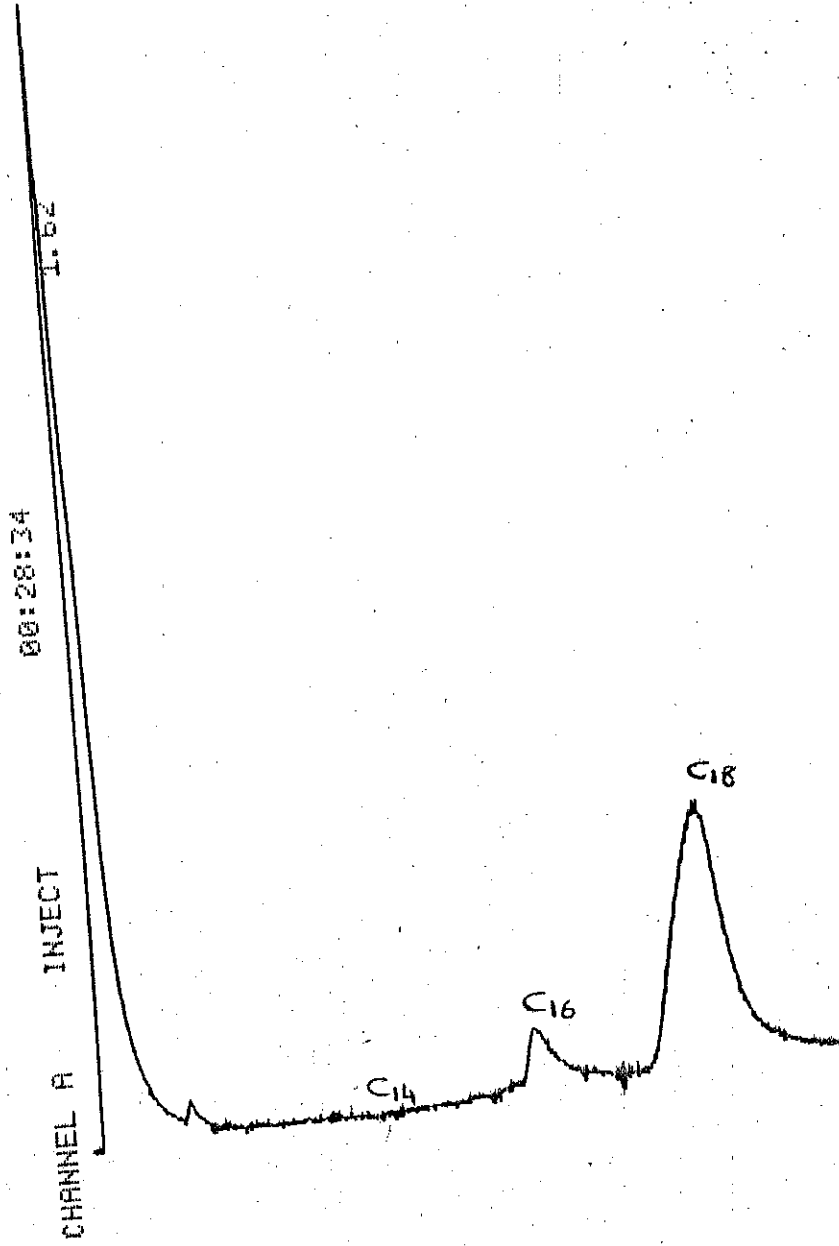
Şekil 3.5. Haşhaş yağı metil esterlerinin hidrojenlenmesinde kullanılan aygıt

Azot gazı geçirilme işlemi tamamlandıktan sonra erlenmayerin içine şırınga ile 10 ml haşhaş yağı metil esterleri ilave edildi ve sistemden 5-6 saat süre ile hidrojen gazı geçirildi. İşlemin bitiminden sonra katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırıldı ve metanol uçuruldu.

Hidrojenleme işlemine tabi tutulan haşhaş yağı metil esterleri gaz kromatografisinde % 15 OV-275 kolonunda analiz edildi. Elde edilen kromatogramlarda doymamış yağ asitleri piklerinin tamamen kayboldukları ve doymuş yağ asidi piklerinin boylarının yükseldiği görüldü. (Şekil 3.8)



Şekil 3.6. Ekstraksiyon ile çıkarılan haşhaş yağı yağ asidi metil esterlerinin kromatogramı



Sekil 3.8. Hidrojenlendirilmiş Ticari yağ metil esterlerinin kromatogramı

Hidrojenlenmiş haşhaş yağları metil esterlerinin kromatografik analiz sonuçları Tablo 3.4. de görülmektedir.

Tablo 3.4. Hidrojenlenmiş Ticari haşhaş yağı yağ asitleri metil esterlerinin kromatografik analiz sonuçları

Yağ asitleri karbon sayısı	Alıkonma zamanları cm	Alıkonma zamanları dakika	Yağ asitlerinin % miktarı
14	3,5	35	0,009
16	5,8	58	8,7
18	8,7	87	91,0

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Anadolu'da yemeklik yağ olarak geniş bir kullanım alanı olan haşhaş yağı; laboratuvarımızda ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntemde, 1990 yılı ürünü kahverengi ve gri renkli haşhaş tohumları ile, 1991 yılı ürünü kahverengi haşhaş tohumları kullanılmıştır. Yağ verimi, yaklaşık %45-50 olarak bulunmuştur. Ayrıca, kıyaslama yapabilmek için presleme ile elde edilen ticari haşhaş yağı Kütahya'dan hazır olarak getirilmiştir. Bu yağların, fiziksel ve kimyasal özelliklerini saptamak için yaptığımız indeks tayinlerinin sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Kimyasal tayin yöntemlerinden biri olan iyod indeksi, yağın doymamışlığının bir ölçüsüdür. İyod indeksi 130'un üzerinde olan yağlar "kuruyan yağlar", 90-130 arasındakiler "yarı kuruyan yağlar", 90'a kadar olanlar ise "kurumayan yağlar" sınıfına girmektedir. Haşhaş yağının Hanus yöntemine göre tayin edilen iyod indeksinde, Ticari yağ için; 143, Ekstraksiyon ile çıkarılan yağ için ise; 130 olarak bulunan değerler, haşhaş yağının kuruyan bir yağ olduğunu göstermektedir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla bazı yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5. Bazı Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

	İyod İndeksi	Sabunlaşma İndeksi	Sabunlaşmayan Kısım (%)
Haşhaş yağı	130-158	188-197	0,4-1,2
Ayçiçeği yağı	122-136	188-194	0,2 veya 1,5
Soya yağı	127-141	189-195	1,0-1,5
Susam yağı	104-118	187-195	1,5-2
Pamuk yağı	99-115	189-198	1,5
Zeytin yağı	79-90	190-196	1,0-1,8

U.V. ve I.R. analizleri yardımıyla her iki yağın yapıları aydınlatılmıştır. (Şekil 3.2-3.3-3.4) U.V spektrumunda, 250 nm de görülen maksimum doymamışlığa aittir. I.R. spektrumunda ise, hidroksil, alken, alkil ve ester grupları tespit edilmiştir.

1991 yılı ürünü tohumlardan ekstraksiyonla çıkardığımız haşhaş yağı ile ticari haşhaş yağının yağ asidi bileşenleri de gaz kromatografisi yöntemi ile incelenmiştir. (Şekil 3.6-3-7) Piklerin hangi yağ asidlerine karşılık geldiği, referans maddeler yardımıyla saptanmıştır. Analize göre; haşhaş yağında bulunan yağ asitleri 14:0, 16:0, 16:1, 18:0 + 18:1, 18:2 dir. Yağ asitleri miktarları incelediğimiz yağlarda değişiklik göstermektedir. (Tablo 3.3 ve 3.4) Her iki yağda da, miktarları farklı olmasına rağmen, en fazla bulunan doymuş yağ asidi palmitik asid, en fazla bulunan doymamış yağ asidi ise linoleik asiddir. Bu değerlere göre ticari yağın linoleik asidce daha zengin olduğu görülmektedir. Ticari yağın iyod indeksinin, ekstraksiyonla çıkarılan yağın iyod indeksinden daha yüksek çıkması da bunu desteklemektedir.

Yağlarımızda acılaşma olup olmadığını belirlemek için de Kreis acılık denemesi ve peroksid indeksi (POI) tayini yapılmıştır. Arıtılmamış yağlarda peroksid indeksi sınırları 5-20 arasındadır. Kaynaklara göre; POI değeri 12'den yüksek olan yağlar, arıtılmadan tüketilemezler. 1990 yılı ürünü tohumlardan çıkarılan yağın POI değeri 39; 1991 yılı ürünü tohumlardan çıkarılan yağın POI değeri ise 13 bulunmuştur. Bilindiği gibi; tohumlar ışık, sıcaklık, nem gibi faktörlerden kolayca etkilenip otoksidasyona maruz kalabilmektedirler. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla tohumlarda bulunan lipaz enzimi aktifleşerek aldehid ve ketonları oluşturur. Bütün bunlar POI değerinin yüksek olmasına yani acılaşmaya neden olur.

LITERATUR

- 1- Ertem. H. ; *Boğazköy metinlerine göre Hititler devri Anadolu'sunun florası*, 16, Ankara (1974)
- 2- Gunther, T. R. ; *The Greek herbal of Dioscorides*, 456, 2.baskı London-Newyork (1968)
- 3- Kleberger ; *chem. Umschau*, 1923, s.200
- 4- Srinivas, H. and Narasinga Rao, M. S. ; *Journal Agricultural Food Chemistry*, 1986,34(2) P.225-9; 1987, 35(1) P.12-14
- 5- Steiner, A ; Varson, S ; Rudmon, D; *Circulation* 1957,16,496
- 6- Lotter ; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1895, 168
- 7- Eibner und Wibelitz ; *Chem. Umschau*, 31, 1924, s.114
- 8- Hilditch, T. P. ; Williams, P. N. ; *The Chem. Constitution of Natural Fats* 1964 4th ed. pp.456, 459, 697, Chapman and Hall
- 9- Bridge, R. E. ; Chakrabarty, M. M. ; Hilditch, T. P. ; *J. oil col. chem. Assocn* 1951, 34, 354-60
- 10- Juchnowski, G. Maslob, Shir. Dela ; No. 6-7, 1931, 36
- 11- Iselin, E. , Mill, *Lebensmitt Hyg.* 1945, 36, 377
- 12- Cattaneo, P. ; de suttan, G. K. ; Pantolini, J. C. *Anales Div. Nac Quim*, No.2 1953, 6
- 13- Sengupta, A. ; Mazumder, U. K. ; *Journal Science Food Agriculture* 1976, 3, 27, s.214-8
- 14- A. Ulubelen ; M. Tanker ; N. Tanker; *Planta Medica* 1977 32(1) 76-80
- 15- Serpil Senelt, *Türk. Hkj. Tecrubı Biyol. Dergisi*1977, 37(3), 266-86
- 16- Awe, W. ; *Dtsch. Apoth. Ztg.* 52, 750, 1937
- 17- Ninomiya, M. ; *Rept. Inst. Sci. Research Manchaukuo*, 4, 69-74 (1940) ; CA. 34, 7129
- 18- G. Rankov and G. Georgiev (*Chem. Inst. Bulgartsche Acad. Wissenschaften Sofia*) *Compt. rend. acad. bulgare sci.* 9, 55-8 (1956)
- 19- Utz ; *Chemiker Zeitung* 1903, 1177 : 1904, 257

- 20- Galloway, J. P. , *Cleaning, Cracking, Dehulling, Decorticating and Flaking Oil-Bearing Materials*, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol. 53,6 (1976), 271-274
- 21- Stein, W. Glaser, F. W. , *Continuous Solvent Extraction of Sunflower Seed, Groundnuts, Palmkernels, Rapeseed and Coora*, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* Vol.53,6 (1976) 283-285
- 22- Arentz, T., Lund, J. , *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukt* 1.Band, H. Schönfeld, ed., Springer, Vienna, (1936)
- 23- Swern, D. , *Bailey's Industrial Oil Fat Products*, New York, 3rd. Ed., John Wiley and Sons, (1964), 656
- 24- Decossas, K. M. , Molaison, H. J. , Pollard, E. F. , *A New Batch Solvent Extraction Plant*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.31,8 (1954), 338-341
- 25- Clark , S. P. , Wamble, A. C. , *A Laboratory Apparatus for Determining the Rate of Extraction oil From Oil-Bearing Materials*, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.29,2 (1952), 56-59
- 26- Hutchins, R. P. , *Solvent Extraction Including seed Pretreatment*, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, Vol.33,10 (1956), 457-462
- 27- Dr. S. R. Alpar, *Organik Sinai Kimya*, Istanbul Universitesi Yayinlari, Kimya Fakültesi
- 28- Karnofsky, G. , *The Theory of Solvent Extraction*, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, Vol.26,10 (1949), 564-569
- 29- Bernardini, E. , *Batch and Continuous Solvent Extraction*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, Vol.53,6 (1976), 275-278
- 30- King, C. O. , Katz, D. L. , Brier, J. C. , *The Solvent Extraction of soybean Flakes*, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, Vol.40 (1949), 533-555
- 31- Kaufmann, H. P. , *Die Ölgewinnung durch Lösungsmittel Extraction, Fette Seifen Anstrichmittel*, 64. Jahrgang, 7 (1962), 647-648

- 32- Mac Gee, A.E., *Vegetable Oil Extraction Solvents*, *Oil Mill Gas*, Vol.52,2 (1947), 17-21, 35-43
- 33- Mac Gee, A. E., *Some Physical and Chemical Properties of Extraction Naphthas*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, Vol.26 (1949), 176-179
- 34- Pardun, H., *Boiling Range Determination of Petroleum Ether for Extraction*, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 52. Jahrgang, (1950), 402-405
- 35- Duncan, J. J., *Commercial Extraction of Vegetable Oils by Trichloroethylene*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.25 (1948), 277-278
- 36- Arnold, L. K., Sweeney, O. R., *Extraction of Wheat Germs, Milkweed Seeds and Cottonseed*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.26 (1948), 697-700
- 37- Kaufmann, H. P., Guldenpfenning, R., *Die Ölgewinnung Durch Lösungsmittel Extraction*, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 64. Jahrgang, Nr.8., (1962), 754-758
- 38- Rao, R. K., Arnold, L. K., *Extraction of Soybean and Cottonseed Oil by Four Solvents*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.33 (1956), 82-84
- 39- Wingard, M. R., *Extraction Methods for Drying Oils*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol.36,10 (1959), 483-490
- 40- Purdie, T., Marshall, W., *J. Chem. Soc.* 53 (1888), 391
- 41- Berkenbus, C., Rosewell, C. A., Mitts, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940), 1251
- 42- Reid, E. E., *Am. Chem. J.*, 45 (1911), 479
- 43- Stoffel, W., Chu, F., Ahrens, E. H., Jr., *Anal. Chem.*, 31 (1959), 307
- 44- *Biochem. J.* 90 (1964) 518
- 45- Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A., *Anal. Chem.* 33 (1961) 363
- 46- Quinn, L. D., Hobbs, M. E., *Anal. Chem.* 30 (1958) 1400