

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**DOMATES ÇEKİRDEĞİ YAĞI EKSTRAKSİYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

Büşra ÇAKALOĞLU

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.02.00

Sunuş Tarihi: 14.01.2020

Bornova-İZMİR

2019

Büşra ÇAKALOĞLU tarafından **yüksek lisans** tezi olarak sunulan “**Domates Çekirdeği Yağı Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu**” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve **14/01/2020** tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı
Üye
Raportör Üye

Prof.Dr.Semih Ötleş

Doç.Dr.Özgül Özdestan Ocak

Dr.Öğr. Üy. V.Hazal Özyurt

İmza

.....
.....
.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Domates Çekirdeği Yağı Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu”** başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

Tarih 14.01.2020

İmza 

ÖZET

DOMATES ÇEKİRDEĞİ YAĞININ EKSTRAKSİYONU VE KARAKTERİZASYONU

ÇAKALOĞLU, Büşra

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ

14.01.2020, 164 sayfa

Gıda atıkları genellikle çok yüksek miktarlarda besleyici, sağlığa faydalı bileşenler içerir. Bunun bilinmemesinin sebebi ise bu atıklarla ilgili henüz araştırma yapılmamış olması veya o atığın nasıl değerlendirileceğine dair bir fikrin henüz oluşmamasıdır. Gıda kaynaklarının giderek azaldığı, nüfus sayısının da tam tersi oranda arttığı günümüzde atık değerlendirme büyük önem taşımaktadır. Hem çevreye atıldığında verilen ekolojik zararlar, dönüştürmek için kullanılan kimyasallar, ve yine o kimyasalların çevreye atılması ile sonuçlanan daha büyük zararlar. Ayrıca ekonomik boyut düşünüldüğünde katma değeri yüksek bir ürün, yan ürün üretimi söz konusu iken çöpe giden atıklar maliyet kaybına sebebiyet vermektedir. Nitekim bu gibi sebepler ile birlikte atık değerlendirme konusunda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

Bu çalışmada bir domates atığı olan domates çekirdeğinden yağ elde edilmesi hedeflenmiştir. Yağ eldesinde iki farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler çevre dostu, yeşil ekstraksiyon olarak da adlandırılan

yöntemlerden ikisi olan soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemleridir.

Mümkün olan en yüksek miktarda yağ elde edilebilmesi için ise Cevap Yüzey Yöntemi ile ekstraksiyonların optimum koşulları belirlenmiştir. Optimizasyon tamamlandıktan sonra belirlenen optimum koşullarda elde edilen domates çekirdeği yağları; karakterizasyonu amacıyla da fiziksel, kimyasal, ısı özelliklerinin belirlenmesi ve biyokimyasal analizlere tabi tutulmuştur. Ayrıca iki ekstraksiyon yönteminden elde edilen yağların özellikleri karşılaştırılmış ve literatüre zenginlik katılması hedeflenmiştir.

Mevcut çalışmanın atık değerlendirme ile ilgili sanayide yapılabilecek uygulamalara yol gösterici olması, ayrıca seçilen ekstraksiyon yöntemlerinin diğer gıda atıklarından da değerli bileşenlerin geri kazanılmasına, hatta diğer gıda atıklarından da en iyi şekilde yararlanılmasına ve çevresel açıdan bakıldığında atıkların değerlendirilmesinde önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Proje kapsamında üretilecek olan çekirdek yağının karakterizasyonu sonucunda üretime değer görülürse ekonomimize kazandırılmış olacaktır.

Çalışma sonucunda $189,58 \pm 1,10$ ve $201,88 \pm 0,00$ mgTE/kg yağ antioksidan aktivitesi, $2,97 \pm 0,01$ ve $3,3 \pm 0,00$ mgGAE/L fenolik bileşenleri, Fe, Mg, Cu, Zn, Na, K, Ca gibi mineralleri yüksek oranda barındırması dolayısıyla domates çekirdeği yağının diğer bitkisel yağlara alternatif olabileceği öngörülebilmektedir.

Anahtar sözcükler: Domates çekirdeği yağı, ekstraksiyon, optimizasyon, CYY, soğuk sıkım, enzim destekli sulu ekstraksiyon

ABSTRACT

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF TOMATO SEED OIL

ÇAKALOĞLU, Büşra

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ

14.01.2020, 164 pages

Food waste generally contains very high amounts of nutrient, health beneficial components. The reason for this is not known is that there is no research on these wastes yet or there is no idea about how to manage this waste. Today, as food sources are gradually decreasing and the number of population is increasing at the opposite rate, waste evaluation is of great importance. Both ecological hazards when disposed of in the environment, chemicals used to convert them, and even greater damages resulting in disposal of those chemicals in the environment. In addition, when the economic dimension is considered, a high value-added product and by-product production lead to cost loss. As a matter of fact, studies on waste assessment have accelerated due to such reasons.

In this study, it is aimed to obtain oil from tomato seed which is a tomato waste. Two different extraction methods were used to obtain oil. These methods are environmentally friendly, cold press extraction and enzyme assisted aqueous extraction methods which are two of the so-called green extraction methods.

In order to obtain the highest possible amount of oil, optimum conditions of the extractions were determined by the Response Surface Method. Tomato seed oils obtained under the optimum conditions determined after the optimization is completed; in order to characterize the physical, chemical, thermal properties and biochemical analysis were determined. In addition, the properties of oils obtained from two extraction methods were compared and it was aimed to add richness to the literature.

It is thought that the present study will guide the applications in the industry related to waste evaluation, and that the selected extraction methods will also contribute to the recovery of valuable components from other food wastes, to make the best use of other food wastes and to evaluate the wastes from an environmental point of view. If the value of production is considered as a result of the characterization of the seed oil to be produced within the scope of the project, it will be gained to our economy.

As a result of this study, tomato seed oil has $189,58 \pm 1,10$ and $201,88 \pm 0,00$ mgTE/kg fat antioxidant activity, $2,97 \pm 0,01$ and $3,3 \pm 0,00$ mgGAE/L phenolic components, high amount minerals such as Fe, Mg, Cu, Zn, Na, K, Ca so it can be predicted that tomato seed oil may be an alternative to other vegetable oils.

Key words: Tomato seed oil, extraction, optimization, RSM, cold press, enzym assisted aqueous extraction.

ÖNSÖZ

Türkiye geneline bakıldığında gıda sektörü, sahip olduğu gerek ihracat payı gerekse katma değer açısından, üretim sektörleri arasında önemli bir yeri olan ve rekabet gücü en yüksek sektörlerden biridir. Bunun yanında gıda sanayi; beraberinde önemli ve zorlu bir sorun olan atık yönetimini de getirmektedir. Gıda atıklarının değerlendirilmesi ekonomik açıdan katma değer sağlamanın yanı sıra gıdaların zenginleştirilmesi ve içerdikleri değerli bileşenlerin insan metabolizmasına kazandırılması; sağlık açısından ve beslenme bakımından da fayda sağlamaktadır.

Mevcut çalışma, domates salçası üretim atığı olan domates çekirdeklerinden sahip olduğu önemli düzeydeki yağın ekstrakte edilmesi ile başlamaktadır. Bu noktada çalışma birkaç yöne ayrılmaktadır. İki farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları, çalışmanın bir yönünü oluştururken; optimum şartlarda ekstrakte edilen çekirdek yağının karakterizasyonu ve muhtemel biyoaktivitesinin ortaya konulması çalışmanın diğer yönünü oluşturmaktadır.

Domates çekirdeğinden yağ, eldesi amacıyla yeşil teknolojiler kullanılarak en verimli ekstraksiyon yöntemi belirlenerek, sanayiye aktarımı konusunda yapılacak çalışmalara yol gösterici olacağı kanıtlanmıştır. Ayrıca, bu seçilen ekstraksiyon yöntemleri diğer gıda atıklarından da değerli bileşenler olan yağların geri kazanılmasını, hatta diğer gıda atıklarından da en iyi şekilde yararlanılmasını ve çevresel açıdan bakıldığında atıkların değerlendirilmesinde önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Proje kapsamında üretilecek olan ürünlerin kimyasal ve fonksiyonel özellikleri belirlenerek, bunların sağlık üzerine etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Üretimin gerçekleştirilerek sanayiye aktarılmasıyla beraber katma değeri yüksek ürünler ekonomiye kazandırılacaktır.

Bu çalışma TÜBİTAK 117O319 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	26
2. LİTERATÜR ÖZETİ	30
2.1 Domates	30
2.2 Domates çekirdeği	34
2.3 Domates Çekirdeği Yağı	38
2.4 Yağlı tohumlar.....	40
2.5 Yağlı Tohumlar ve Yağ Eldesinde Kullanılan Ekstraksiyon Yöntemleri.....	45
2.5.1 Çözgen ekstraksiyonu	46
2.5.2 Yüksek Basınç Ekstraksiyonu.....	49
2.5.3 Damıtma.....	50
2.5.4 Hidrolik pres.....	51
2.5.5 Soğuk sıkım.....	54
2.5.5.1 Soğuk Sıkım Yöntemi ile Yağ Eldesinde Yağ Verimine Etki Eden Parametreler.....	56
2.5.5.2 Soğuk sıkım yönteminin gıda üretiminde yağlı tohumlarından elde edilen yağdan farklı olarak rolü	61
2.5.6 Enzim destekli sulu ekstraksiyon.....	62

2.5.6.1 Enzim destekli sulu ekstraksiyon işleminde yağ verimine etki eden parametreler.....	63
3. MATERYAL VE METOT	68
3.1 Hammadde temini	68
3.2 Çalışma Planı.....	68
3.3 Domates Çekirdeği Yağının Karakterizasyonu ve Biyoaktivitesinin Araştırılması.....	76
3.3.1 Fiziksel Analizler	76
3.3.1.1 Görünür viskozitenin belirlenmesi	76
3.3.1.2 Yağın türbiditesi.....	76
3.3.1.3 Yağın renk değerlerinin belirlenmesi.....	77
3.3.2 Kimyasal Analizler	78
3.3.2.1 Serbest yağ asidi miktarının belirlenmesi.....	78
3.3.2.2 Peroksit sayısının belirlenmesi.....	79
3.3.2.3 P-Anisidin değerinin belirlenmesi	80
3.3.2.4 K_{232} ve K_{270} değerlerinin belirlenmesi	81
3.3.2.5 Fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu	82
3.3.2.6 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi.....	83
3.3.3 Isıl Özelliklerin Belirlenmesi ve Enstrümental Analizler.....	84

3.3.3.1 DSC ile termal parametrelerin belirlenmesi.....	84
3.1.3.2 Ransimat ile oksidatif stabilitenin belirlenmesi	85
3.3.3.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile mineral madde tayini	86
3.3.3.4 Gaz Kromatografisi ile yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi	87
3.3.3.5 Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile tokoferol içeriğinin belirlenmesi	88
3.3.4 Biyokimyasal Analizler	89
3.3.4.1 ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini.....	89
3.3.4.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	90
3.3.4.3 FRAP yöntemi ile antioksidan aktivite tayini.....	91
3.3.4.5 Toplam canlı sayımı	92
3.3.5 İstatistiksel Analiz	92
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	93
4.1 Soğuk Sıkım ve Enzim Destekli Sulu Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu	93
4.2 Optimum Koşullarda Elde Edilen Çekirdek Yağlarının Karakterizasyonu	118
4.3 Fiziksel Analizler	118
4.3.1 Görünür Viskozitenin Belirlenmesi.....	119

4.3.2 Renk Değerlerinin Belirlenmesi.....	119
4.3.3 Yağın Türbiditesi	120
4.4 Kimyasal Analizler	121
4.4.1 Serbest yağ asidi miktarının belirlenmesi.....	122
4.4.2 Peroksit sayısının belirlenmesi.....	122
4.4.3 P-Anisidin değerinin belirlenmesi	123
4.4.4 K232 ve K270 değerlerinin belirlenmesi	124
4.4.5 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi.....	124
4.5 Isıl Özelliklerin Belirlenmesi ve Enstrümental Analizler.....	125
4.5.1 DSC ile termal parametrelerin belirlenmesi.....	126
4.5.2 Ransimat ile oksidatif stabilitenin ve raf ömrünün belirlenmesi	129
4.5.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile mineral kompozisyonun belirlenmesi	130
4.5.4 Yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi.....	131
4.5.5 Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile tokoferol kompozisyonunun belirlenmesi	133
4.6 Biyokimyasal Analizler	133
4.6.1 ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini.....	134
4.6.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	135

4.6.3 FRAP yöntemi ile antioksidan aktivite tayini.....	135
4.6.4 Antidiyabetik etkinin belirlenmesi .Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
4.6.5 Toplam canlı sayımı	136
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	138
KAYNAKLAR.....	142
TEŞEKKÜR.....	162
ÖZGEÇMİŞ.....	163

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Domatesin ve yabancı akrabalarının anavatanı Güney Amerika'dan dünyaya yayılma yolları ve tarihleri	30
Şekil 2.2 Yağlı tohumlardan yağ eldesinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri....	45
Şekil 2.3 Soxhlet cihazı ve kısımları	48
Şekil 2.4 Hidrolik pres ve kısımları.....	53
Şekil 2.5 Soğuk sıkım cihazı (vidalı pres).....	54
Şekil 2.6 Vidalı pres yönteminin çalışma prensibi	55
Şekil 3.1 Mevcut çalışmada kullanılan soğuk sıkım cihazı	70
Şekil 3.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde santrifüj sonrası fazların görünümü	75
Şekil 4.1 Soğuk sıkım yöntemiyle yağ verimi için normal %olasılık grafikleri ..	105
Şekil 4.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyonla yağ verimi için normal %olasılık grafikleri	106
Şekil 4.3 Soğuk sıkım yöntemi ile yağ verimi için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri	106
Şekil 4.4 Enzim destekli sulu ekstraksiyonla yağ verimi için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri	106
Şekil 4.5 Soğuk sıkım yöntemiyle yağ verimi için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri	107
Şekil 4.6 Enzim destekli sulu ekstraksiyon ile yağ verimi için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri	107

Şekil 4.7 Soğuk sıkım yönteminde yağ verimi için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	108
Şekil 4.8 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde yağ verimi için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler.....	109
Şekil 4.9 Besleme hızı ve sıcaklık izohips eğrisi.....	110
Şekil 4.10 Vida hızı ve besleme hızı izohips eğrisi.....	110
Şekil 4.11 Vida hızı ve sıcaklık izohips eğrisi.....	110
Şekil 4.12 Tampon çözelti ve enzim miktarı izohips eğrileri.....	112
Şekil 4.13 Hidroliz süresi ve tampon çözelti izohips eğrileri.....	112
Şekil 4.14 Enzim miktarı ve hidroliz süresi izohips eğrileri	113
Şekil 4.15 Gallik asit standart kalibrasyon grafiği	125
Şekil 4.16 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait DSC kromatogramı.....	127
Şekil 4.17 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait DSC kromatogramı	128
Şekil 4.18 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kromatogram görüntüsü.....	131
Şekil 4.19 EDSE yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kromatogram görüntüsü.....	132
Şekil 4.20 FeSO ₄ standart kalibrasyon eğrisi.....	136

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Domatese ait besin değerleri	33
Çizelge 2.2 Domates çekirdeğinin kimyasal bileşimi	34
Çizelge 2.3. Bazı tohum yağlarının toplam fenolik madde miktarları	43
Çizelge 2.4 Bazı tohum yağlarının tokoferol kompozisyonları.....	44
Çizelge 2.5 Bazı tohum yağlarının sterol kompozisyonları	44
Çizelge 2.6 Bazı tohum yağlarının yağ asidi kompozisyonları	44
Çizelge 2.7 Soğuk sıkım yöntemi ile yağ eldesinde kullanılan işlem koşulları	57
Çizelge 2.8 Literatürde enzim destekli sulu ekstraksiyona etki eden koşullar ve parametreleri.....	64
Çizelge 2.9 bazı yağlı tohumlardan enzim destekli sulu ekstraksiyon için kullanılan enzimler	66
Çizelge 4.1 Sırasıyla soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi adına Box Behnken Deneme planı için belirlenen faktörlerin alt ve üst sınırları ile merkez noktaları.....	93
Çizelge 4.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu adına belirlenen koşullar	94
Çizelge 4.3 Soğuk sıkım yöntemi için belirlenen Box Behnken Deneme planı.....	94
Çizelge 4.4 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için belirlenen Box Behnken Deneme planı.....	95
Çizelge 4.5 Box Behnken deneme planına göre soğuk yöntemi ile elde edilen sonuçlar.....	96

Çizelge 4.6 Box Behnken deneme planına göre enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar	97
Çizelge 4.7 Soğuk sıkım yöntemi sonucu elde edilen yağ verimi için Ardışık Model Kareler Toplamı.....	98
Çizelge 4.8 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi sonucu elde edilen yağ verimi için Ardışık Model Kareler Toplamı	99
Çizelge 4.9 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen yağ verimi için Model Uygunsuzluğu Testi.....	99
Çizelge 4.10 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağ verimi için Model Uygunsuzluğu Testi.....	100
Çizelge 4.11 Tüm faktörlerin (soğuk sıkım yönteminde yağ verimine etkisi olan) cevaplar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu	100
Çizelge 4.12 Tüm faktörlerin (enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde yağ verimine etkisi olan) cevaplar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	101
Çizelge 4.13 Model Uygunluğunun Test Edilmesinde Kullanılan Terimler (Soğuk sıkım yöntemi için).....	103
Çizelge 4.14 Model Uygunluğunun Test Edilmesinde Kullanılan Terimler (Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için).....	103
Çizelge 4.15 Soğuk sıkım yöntemi için optimum koşullar	113
Çizelge 4.15 Enzim destekli sulu ekstraksiyon için optimum koşullar	114
Çizelge 4.16 Soğuk sıkım yönteminin optimizasyonun doğrulanması için yapılan denemeler.....	116
Çizelge 4.17 Tahminlenen ve deneysel sonuçların karşılaştırılması	116

Çizelge 4.18 Optimizasyonun doğrulanması için yapılan denemeler 117

Çizelge 4.19 Tahminlenen ve deneysel sonuçların karşılaştırılması 117

Çizelge 4.20 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan fiziksel analiz sonuçları .. 118

Çizelge 4.21 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan kimyasal analiz sonuçları 121

Çizelge 4.22 Domates çekirdeği yağlarının ısı özelliklerinin belirlenmesi 125

Çizelge 4.23 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan biyokimyasal analiz sonuçları

..... 134



KISALTMALAR VE SİMGELER

°C	Santigrat derece
ABTS	2,2 azinobis-(3-etilbenziazoline-6-sulfonat)
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
GAE	Gallik asit eşdeğeri
kg	Milogram
ml	Mililitre
µl	Mikrolitre
KOH	Potasyum hidroksit
KI	Potasyum iyodür
PV	Peroksit sayısı
nm	Nanometre
P-aV	p-anisidin değeri
ppm	Milyonda birlik kısım
SS	Soğuk sıkım
EDSE	Enzim destekli sulu ekstraksiyon
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GC	Gaz kromatografisi

AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
HCl	Hidroklorik asit



1. GİRİŞ

Ülkemizin tarıma elverişli arazilere ve iklime sahip olması nedeniyle, yağ üretimi amacıyla pek çok bitki yetiştirilmektedir. Fakat, fındık, ceviz, badem, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği gibi pek çok üründen de yağ elde edilmesine karşın yağlı tohumlardan yağ üretimi için yeterince yararlanılmamaktadır.

Mevcut çalışma, bu iki odak noktasını bir araya getirerek, benimsediği yaklaşım ile gıda atıklarının değerlendirilmesi ve biyoaktif gıda bileşenleri elde edilmesini hedeflemektedir. Elde edilecek sonuçların çevrenin korunması, gıda arzının devamının sağlanması ve hem gıda üreticileri ve ilaç sanayi hem de tüketiciler için daha ucuz gıda bileşeni elde edilmesi konularına katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Mekanik pres işlemi; basınç uygulaması ile katı-sıvı faz ayırım yöntemi olarak ifade edilebilir (Kiritsakis, 2002). Presleme yöntemi, ısı işlem uygulanma durumuna göre soğuk ve sıcak presleme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Genellikle yağ oranı %20'den daha düşük olan yağlı tohumların ham yağa işlenmesinde mekanik presleme yöntemi kullanılabilir (Zuorro ve ark., 2014). Presle çıkarılan yağların yemeklik kaliteleri ekstraksiyonla elde edilene göre daha yüksek olmakla birlikte verimi düşüktür; küspede %2,5-6 oranında yağ kalır.

Soğuk preslemede dışarıdan bir ısı aktarımı söz konusu değildir; hammadde doğrudan preslenir ve bu yöntemle en iyi kalitede yağ elde edilmektedir (Zuorro ve ark., 2013). Mekanik presleme işlemi sonucu esas ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak yağı alınmış küspe elde edilmektedir (Martinez ve ark., 2006).

Mekanik presleme işleminde kesikli çalışan hidrolik presler, sürekli vidalı presler ve döner presler kullanılabilir.

Vidalı pres bir örnek girişi ile birlikte yağın ve küspenin elde edildiği iki çıkışa sahip, içerisinde dönüş hızı ayarlanabilen bir veya iki vida bulunan makinadır.

Son yıllarda, çözgen ekstraksiyonu ve mekanik presleme işlemlerine alternatif olarak organik çözücülerin kullanılması güvenlik açısından sorun teşkil ettiğinden çözücü olarak su kullanımı denenmiş, ancak ilk denemeler düşük yağ verimi dolayısıyla başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Wu ve ark., 2009).

Öğütülmüş tohuma enzimle müdahale ederek hücre duvarı yıkımı ve bazı lifli maddelerin parçalanması sağlanmaktadır. Proteaz, amilaz, selüloz, hemiselüloz ve pektinaz gibi enzimlerin bitkisel yağ ekstraksiyonunda etkin şekilde kullanılabilirdiği gösterilmiştir (Ramadan ve ark., 2009; Rosenthal ve ark., 2001).

Enzimatik sulu ekstraksiyon prosesinde yağ verimi ve ürün kalitesine birçok faktör etki eder. Enzimin işlevini gerçekleştirmesi için, ekstraksiyon koşullarının enzimin tavsiye edilen kullanımına uygun olması gerekir.

Ekstraksiyonu etkileyen başlıca faktörler; kullanılan enzimin konsantrasyonu ve bileşimi, yağlı partikülün boyutu, tampon çözeltinin pH değeri, tohum miktarı: tampon çözelti oranı, çalkalamalı su banyosunun çalkalama hızı, hidroliz sıcaklığı, hidroliz süresidir (Rosenthal ve ark., 2001).

EDSE yönteminde hücre duvarının yıkılmasıyla açığa çıkan yağ ekstraksiyon ortamında, ürüne göre değişmekle birlikte, genellikle 3 faz halinde dağılmaktadır. Bu fazlar; serbest yağ fazı, emülsiyeye olmuş yağ fazı, krema tabakasındaki yağ fazlarıdır (Concha ve ark., 2004).

Bahsi geçen fazlara dağılmış olan yağların miktarlarının ayrı ayrı tespit edilmesi zordur. Bu nedenle EDSE'de 'sıvı faza geçen toplam yağ miktarı' üzerinden hesaplamalar yapılır.

EDSE yönteminde izlenen aşamalar genel olarak çekirdeğin öğütülmesi, ardından toz halindeki çekirdeklerin tampon çözeltide çözülmesi, bu çözeltinin

enzim ile hidrolizi ve hidroliz sonunda sıvı ve katı fazın santrifüj yardımıyla ayrılması, sıvı fazdan yağın çekilmesidir (Shende ve Sidhu, 2016).

Bu çalışmanın temel amacı, önemli bir gıda atığı olan domates çekirdeğini katma değeri yüksek ürünlere dönüştürecek bilimsel yöntemlerin oluşturulması ve elde edilecek ürünlerin kullanım alanlarının ortaya konmasıdır. Çalışmada domates çekirdeğinden yağ elde edilmesi hedeflenmektedir. Bu temel hedef ve sahip olunan alt hedefler doğrultusunda;

1) Farklı yağ ekstraksiyon tekniklerinin (soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon) yağ verimine etkisi incelenmiştir. Soğuk sıkımda verime etkisi olduğu bilinen ekstraksiyon sıcaklığı ve vida dönüş hızı gibi değişkenler en yüksek yağ verimi için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile optimize edilmiştir. Enzim destekli su ekstraksiyonunda ise, toz:su oranı, enzim konsantrasyonu ve hidroliz süresi CYY ile yapılacak optimizasyonda kullanılarak en yüksek verimde yağ elde edilmesi amaçlanmıştır.

2)Elde edilen yağ fraksiyonunun gıda endüstrisine uygunluğunun belirlenmesi için fiziksel, kimyasal, ısıl ve biyokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Mevcut çalışmada gıda atıklarından yeşil teknolojiler kullanılarak yağ eldesi konularında önemli bilgiler elde edilmiştir. Türkiye’de önemli miktarda ortaya çıkan bir gıda atığının içerdiği yüksek kalitedeki yağın değerlendirilmesi ve biyoaktif gıda bileşenleri literatürüne yeni bir hammadde olarak domates çekirdeğinin kazandırılması hedeflenmiştir.

Ayrıca çevresel açıdan bakıldığında atıkların değerlendirilmesi önemli bir kazanım olarak düşünülmektedir. Bu çalışma ile gıda atıklarından elde edilen yağların geri kazanımının sağlanarak hem ekonomiye hem de insan sağlığına önemli yararlar sağlayacağı ön görülmektedir.

Dünya’da, her yıl milyonlarca ton tarımsal gıda atığı açığa çıkmaktadır. Atıklar çoğunlukla biyolojik olarak parçalanabilen bileşenlerden oluşmasına karşın imha edilmeleri su kirliliği ve istenmeyen koku gibi ciddi çevre

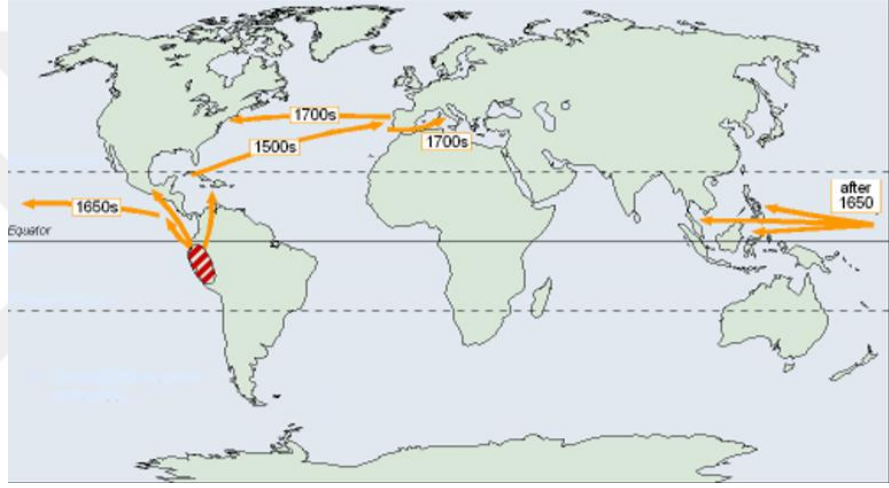
problemlerine yol açmaktadır. Atıkların değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma, atık malzemeleri gıda bileşenlerine dnüşürmeyi amaçlamaktadır (Ku ve Mun, 2008). Tarımsal atıkların yanı sıra, gıda işleme tesislerinde hammadde olarak kullanılan birçok gıdanın işlenmesi sonrası fazla miktarda katı ve sıvı atık ortaya çıkmaktadır (Shao ve ark., 2012). Bu atıklar doğrudan çevreye verildiğinde çevre kirliliğine, değerli biyokütle ve besinlerin kaybına neden olmaktadır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Domates

Domates (*Solanum lycopersicum*), patlıcangiller (*Solanaceae*) ailesinden, anavatanı Güney ve Orta Amerika olan, meyvesi yenebilen otsu bitki türü. Domatesin ilk kez kültüre alınmasının ve tarımının Meksika veya Peru’da yaşayan yerli kabileler tarafından Güney Amerika’da yapıldığı bilinmektedir (Sönmez ve Ellialtıoğlu, 2014). Şekil 2.1’de domatesin dünyaya yayılma yolları ve tarihleri görülmektedir (Anonim, 2014a).



Şekil 2.1 Domatesin ve yabancı akrabalarının anavatanı Güney Amerika’dan dünyaya yayılma yolları ve tarihleri

Aztek dilinden kökenini alan ‘xitomate’ veya ‘zitotomate’ kelimelerinden geliştirilen ismi ile birlikte 16. yüzyılda Avrupa’ya, 18. yüzyılda buradan Kuzey Amerika’ya getirildiği, daha sonra da tüm dünya üzerine yayıldığı kabul edilmektedir (Gould, 1983). Günümüzde, taze ve işlenmiş olarak tüketilir.



Dünyanın en fazla ekili sebze mahsullerinden biri olan domates, 2014 yılında 170,8 milyon ton civarında küresel bir üretim gerçekleştirdi (FAO, 2014). Çin, toplam üretimin yaklaşık %30'unu karşılarken, başlıca üretim ülkeleri olarak Hindistan, ABD ve Türkiye onu izlemektedir.

Dünya genelinde en çok üretilen, işlenen ve tüketilen gıdalardan biri olan domates ile ilgili tarım, yetiştiricilik ve ıslah çalışmaları da bu sayede önemli derece fazladır. Türkiye'de sadece 2013 yılında 189.122 ha alanda 11.820.000 ton yıllık domates üretimi gerçekleştirildiği bilinmektedir (Anonim, 2014).

Kesin olmamakla beraber Türkiye'de domates yetiştiriciliğinin öncelikle 19. yüzyılın başlarında Adana'da başladığı tahmin edilmektedir (Şeniz, 1992). Aslında Türkiye; domatesin gen merkezinde değildir ancak domatesin birçok çeşidini barındırır ve üretim açısından dünya sıralamasında Çin, Hindistan ve ABD'den sonra 4. sırada bulunmaktadır. Ülkemizde örtü altı ve açık alanda toplam 128.010 ha alanda 7.941.780 ton sofralık, 6.112 ha alanda 3.378.220 ton salçalık domates üretim yapıldığı belirtilmektedir.

Bölge bazlı inceleme yapıldığında salçalık domateslerin en çok Ege Bölgesi'nde, sofralık ve örtü altı domateslerin ise en çok Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirildiği bilinmektedir.

Anatomik olarak incelendiğinde, domates; perikarp dokusu ile çevrili dört veya beş odacığa sahiptir (UCLA, 1996). Bir domates meyvesinin tipik bir yapısı, dış kütikül (kabuk), tohumlar, perikarp (meyvenin etli kısmı) ve tohumların etrafındaki jelatinimsi parankimayı içerir. Tek bir hücrede, tek, büyük bir vakuol bulunur ve genellikle hücre hacminin %30-80'ini içerir. Vakuol; tuzları, şekerleri ve bazen de proteinleri depolar, çünkü bu çözücüler plazma zarı boyunca ozmotik bir basınç değişimine yol açarlar. Turgor basıncı, domates dokusunun ve türetilen ürünlerin dokusunu kontrol eden en önemli faktörlerden biridir (Cemeroğlu, 2016).

Genel olarak, taze domates meyvesi, hem çözünen hem de çözünmeyen bileşenleri içeren yaklaşık %94 oranında su ve %6 oranında kuru maddeye sahiptir. Serbest glukoz, fruktoz ve organik asitlerin yanı sıra yüksek miktarda çözünür karbonhidrat bünyesinde barındırır. Çözünmeyen bileşenler arasında selüloz, hemiselüloz ve pektin (kısmi, ~%70) bulunur (Janoria ve Rhodes, 1974; Rao ve ark, 1981; Tanglertpaibul ve Rao, 1987a). Çizelge 2.1'de 100 g domatese ait besin değerleri görülmektedir (USDA, 2019).

Çizelge 2.1 Domatese ait besin değerleri

İsim	Birim	Miktar
Su	g	94,52
Enerji	kcal	18
Protein	g	0,88
Toplam yağ	g	0,2
Diyet lifi	g	1,2
Toplam karbonhidrat	g	2,63
Mineraller		
Kalsiyum	mg	10
Magnezyum	mg	11
Fosfor	mg	24
Potasyum	mg	237
Sodyum	mg	5
Florid	µg	2,3
Vitaminler		
C vitamini	mg	13,7
Kolin	mg	6,7
A vitamini	µg	42
α-Karoten	µg	449
β-Karoten	µg	101
Likopen	µg	2573
Lutein + zeaksantin	µg	123
K vitamini	µg	7,9

Domates; dünyada en çok üretilen, tüketilen ve ticarete konu olan tarım ürünlerinin başında gelmesi, insan beslenmesinde vazgeçilmez gıdalardan biri olması ve gıda sanayinde dondurulmuş, konserve, salça, ketçap, turşu gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle önemlidir (TEPGE, 2018).

Domates, aynı zamanda, bazı kanser türlerinin ve katarakt oluşumunun azaltılması gibi birçok potansiyel sağlık yararına sahip olduğu kanıtlanmış olan, likopen ve bazı β-karotenlerin temel diyet kaynağıdır (Frusciante ve ark. 2007).

Genel olarak, çoğu domates; domates salçası (yani konsantre) olacak şekilde işlenir (Abu-Jdayil ve ark., 2004).

Domates gıda endüstrisinde; domates konserveleri (domates suyu, küspe, püresi ve salçası), kurutulmuş domates (domates tozu, pullar ve kurutulmuş meyveler) ve domates bazlı gıdalar (domates çorbası, soslar, ve ketçap) domates sosu, meyve suyu veya ketçap gibi süspansiyonlar olarak kullanılabilir (Costa ve Heuvelink, 2005; Rickman ve ark., 2007; Fei, 2018).

2.2 Domates çekirdeği

Bir salça üretim artığı olan domates posası; domates çekirdeği ya da diğer bir ifadeyle domates tohumu, domates kabuğu ve etli kısmından geriye kalan lifleri içermektedir. Çizelge 2.2'de domates çekirdeğinin kimyasal bileşimi yüzdelik cinsinden görülmektedir (Teh, 2016). Çizelge 2.2'de de görüldüğü gibi domates çekirdeği bünyesinde ekstrakte edilebilecek miktarda yağ barındırmaktadır.

Çizelge 2.2 Domates çekirdeğinin kimyasal bileşimi

İsim	Yüzde miktarı
Protein	%22,9-36,8
Yağ	%14,6-29,6
Lif	%14,8-41,8
Karbonhidrat	%2,9-5,4
Kül	%2,0- 9,6

Domateslerin işlenmesinde, meyvenin %30-44'ünü oluşturan, kabuk ve çekirdeklerden meydana gelen posa atık olarak nitelendirilir (Eller ve ark., 2010). Dünya çapında 163.96 milyon ton domates işlenmesinden yılda yaklaşık 13.12 milyon ton posa elde edilmektedir (Celma ve ark., 2009).



Gıda atıkları içerisinde domates atıkları hem ülkemizde hem de dünyada önemli yer kaplamaktadır. Gıda sektörü ve özellikle meyve ve sebze işleme alt sektörü, Türkiye genelinde önemli bir üretim ve ihracat payına sahip başlıca sektörlerden biridir.

Bu sektör içerisinde domates, kullanıldığı ürünler (salça, domates suyu, konserve vb.) ve insan beslenmesindeki önemi ile ayrı bir yere sahip olmaktadır.

Domates 2013 yıl verilerine göre Dünya genelinde yaklaşık 164 milyon ton üretilmekte ve Türkiye ürettiği yaklaşık 12 milyon ton domates ile bu üretimin %7.2'lik kısmını üstlenerek Dünya genelindeki önemli domates üreticileri arasında yer almaktadır (Hekimoğlu ve Altındağ, 2015).

2015 yılında domates üretimi Türkiye genelinde 12 615 000 tona ulaşmıştır. Bu miktarın 8.170.000 tonu sofralık, geri kalan 4.445.000 tonu ise salçalık olarak üretilmiştir (TÜİK, 2016).

Domates salçası üretimi konusunda ülke genelinde 44 firma yaklaşık 600.000 ton civarında üretim kapasitesi ile faaliyet göstermektedir (Ziraat Mühendisleri Odası, 2015).

Gıda sanayisi sahip olduğu yukarıda bahsi geçen bu üretim hacimleri ile Türkiye ekonomisinde çok önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte gıda sanayi; önemli ve zorlu bir sorun olan atık yönetimini de beraberinde getirmektedir.

Salça üretim teknolojisi ele alındığında hammaddenin önemli bir kısmının posa olarak ayrıldığı ve bu atığın kolayca bozular yapısı ve içerdiği yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOD) ile çevre kirliliği açısından ciddi bir sorun teşkil ettiği görülmektedir (Pfaltzgraff ve ark., 2013).

Domates salçası üretim atıklarının değerlendirilmesiyle ilgili yapılmış çalışmalar, domates çekirdeklerinin ve kabuklarının diyet lifi, mineral maddeler, yağ, fenolik bileşikler, karotenoidler ve protein açısından zengin kaynaklar olduğunu belirtmektedir. Yaş temelde domates atığı %33 çekirdek içermekteyken, kuru temelde bu değer %44'e çıkmaktadır ve domates atığının temelini yüksek besleyici değere sahip çekirdek kısmı oluşturmaktadır (Liadakis ve ark., 1995)

Domates çekirdeğinin, kuru temelde %20.2-33.9 protein, %6.4-36.9 lipit ve %34.7-40.2 toplam diyet lifi içerdiği tespit edilmiştir (Giannelos ve ark., 2005; Knoblich ve ark., 2005; Lazos ve ark.,1998; Persia ve ark., 2003).



Domates atığının gübre olarak kullanılması, yaygın olarak araştırılmıştır. Katı atıkların domates işlemeden toprağa doğrudan karıştırılması, toprak verimliliğini ve buğday büyümesini etkili bir şekilde artırabilir (Bolechowski ve ark., 2015). Domates atıkları, domates türevli karışımlarda fenolik ve metoksil karbonlarının varlığına bağlı olarak patojenik bitki mantarlarının çoğalmasını da baskılayabilir (Pane ve ark., 2013).

Domates atığı kompostlaması için havalandırma oranı ve kinetiği üzerine yapılan araştırma, uygun oksijen dağılım hızının, domates kompostunun bitki üremesi için gerekli organik materyallere dönüşümünü optimize edebileceğini göstermiştir (Kulcu ve Yaldiz, 2004).

Ayrıca içerdiği protein ve yüksek orandaki diyet lifi sayesinde domates atıklarının hayvan yemi olarak kullanımı da oldukça yaygındır.

Domates çekirdeğinin sağlık üzerine olumlu etkileri; bünyesinde barındırdığı fitokimyasal maddeler ve besleyici özelliklere sahip zengin bileşenler sayesinde. Nitekim domates çekirdekleri diyet lifi, protein, çoklu doymamış yağ asitleri, mineraller ve esansiyel aminoasitlerce oldukça zengindir (Persia ve ark., 2003).

Domates tohumları, yaklaşık %27 yağ ve yaklaşık %3,5 mumsu malzemeler ve polar lipitlerden oluşur (Al-Wandawi ve ark., 1985). Baskın yağ asidi linoleik asit olmakla beraber onu oleik asit ve palmitik asit izlemektedir, çok düşük konsantrasyonlarda da olsa linolenik ve stearik aside de rastlanmıştır (Giannelos ve ark., 2005; USDA, 2019). Domates çekirdekleri içerdiği bol miktarda linoleik ve linolenik asit miktarları sayesinde kardiyovasküler hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol üstlenmektedir.

Domates çekirdeklerinin insan sağlığı açısından olumsuz veya zararlı etkisine rastlanmamıştır (Rahma ve ark., 1986). Bu da domates çekirdeğinin geleneksel olmayan diğer besin kaynaklarından daha üst seviyede bir biyoaktif bileşik, protein, yağ ve diyet lifi olmasına imkan tanımıştır.

2.3 Domates Çekirdeği Yağı

Domates çekirdeği yağı ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmaların çoğunun antioksidan, hipolipidemik, antikanserojen, antimikrobiyal, likopenin dermal ve kardiyovasküler koruyucu etkileri, domatesteki karotenoid bileşiği üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir (Giovannucci ve ark., 2002; Rizwan ve ark., 2011; Stahl ve ark., 2001; Vilahur ve Badimon, 2013; Viuda-Martos ve ark., 2011; Willcox ve ark., 2003; Zhou ve ark., 2008).

Müller ve ark. (2013) hem biyokimyasal deneylerde hem de insan makrofaj kültürlerinde domates çekirdeği yağının antioksidan aktivitelerini belirlemişlerdir. Domates çekirdeği yağının, β -karoten, lutein, γ -tokoferol ve α -tokoferol gibi diğer birçok antioksidan bileşiğin varlığı nedeniyle oksidatif biyomarkerlerin üretimini saf likopenden daha iyi bastırdığını öne sürmüşlerdir.

Shao ve ark. (2013) sıcak ve soğuk ayırma işlemleri ile ticari domates posasının kimyasal ve besinsel özelliklerinin araştırılması, kabuk ve tohumlarının etkili ayırıştırma yöntemlerinin belirlenmesini hedefleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Buna göre tohum yağının yağ asidi içeriği de dahil olmak üzere elde edilen yağın kimyasal bileşimi ve yağı çıkarılmış tohumun (küspe) amino asit profili dahil olmak üzere beslenme kalitesi belirlenmiştir. Kuru ve ıslak ayırışmanın kabuk ve tohumun fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Tohum yağı, %80'e varan toplam doymamış yağ asidi içeriğine sahiptir ve yağsız domates tohumu, en baskın (%23.34) olarak bebekler için temel bir amino asit olan histidin ile birlikte altı tür esansiyel amino asit içerir. Hem kuru hem de ıslak ayırma yöntemleri, incelenen posanın ayrılması için etkilidir. Bununla birlikte, ıslak ayırma yönteminin önemli ölçüde mikrobesein kaybına neden olduğu ortaya atılmıştır.

Domates çekirdeklerinden elde edilen yağlarda da baskın olarak belirlenen linoleik ve linolenik yağ asitlerinin olumlu sağlık etkileri yeni çalışmalara ışık tutmuş ve yapılan bir çalışma sonucu günde 25 gr (iki çorba kaşığı) domates çekirdeği yağının tüketiminin, yağ asitleri açısından yetişkin diyet referans alımının önemli bir düzeyini karşıladığı gözler önüne serilmiştir (González ve

ark., 2011). Ancak burada dikkat edilmesi gereken bir nokta; işlenmesi sırasında domates çekirdeği yağının az miktarlarda da olsa trans yağ asitlerini içermesidir. Aslında umut vaadeden domates çekirdeği yağı ile ilgili yapılan çalışmalarda bu konunun da üzerinde durulması, insanların tüketimine uygun hale getirilmesi amaçlanmalıdır.



Domates çekirdeği yağı ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle bu yağın bileşiminin belirlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi çok fazla tüketilen yağlardan biri olmaması ve literatürde hakkında çok az çalışma yapılmış olmasıdır.

Lazos ve ark., (1998) tarafından gerçekleştirilen ve bahsi geçildiği üzere domates çekirdeği yağının karakterizasyonu adına yapılan çalışmada; çözgen ekstraksiyonu ile elde edilen çekirdek yağı (ham yağ) ve yine çözgen ekstraksiyonu kullanılarak elde edilen ancak daha sonra rafinasyon işlemine tabi tutulan çekirdek yağının özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Buna göre; rafinasyonun asitlik, renk, sabunlaşmayan madde miktarı, oksidatif stabilitede ve E_{232} değerlerinde azalmaya neden olduğunu, bunlarla birlikte dumanlanma noktası ve K_{270} değerinde artışa yol açtığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar; yağın temel fizikokimyasal özelliklerinde rafinasyon işleminin bir etkisi olmadığını

belirtmişlerdir. Çekirdek yağının yağ asidi profilinde bir değişim olmasa da yağ asidi kompozisyonlarında farklılıklar ortaya konulmuştur.

Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağı ile ilgili gerçekleştirilen bir çalışmada (Yılmaz ve ark., 2015) ise yağ verimine ve elde edilen yağın özelliklerine ön işlemin etkisi incelenmiştir. Ön işlem olarak domates çekirdekleri kavrulmuş ve daha sonra ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Kavrulmamış yani ön işleme tabi tutulmamış çekirdekler ise kurutulduktan sonra direkt olarak ekstraksiyona alınmıştır. Sadece çekirdek yağları değil, çekirdekler ve ekstraksiyon sonrası elde edilen küspe de analizlere tabi tutulmuştur. Araştırmacılar; domates çekirdeklerinin %3,3 kül, %17,3 yağ ve %27,2 protein içerdiğini ve soğuk sıkım yağın geri kazanım oranlarının, kavrulmamış ve kavrulmuş çekirdekler için sırasıyla %7,2 ve %10,28 olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan ölçülen 34 farklı aromatik bileşik ile birlikte yağları tanımlayan sekiz duyuşal terim ortaya koyulmuştur. Uçucu bileşikler arasından en çok furfural, heksanal, benzaldehit ve 2-izobutiltiyazol yer almıştır. On beş farklı mineral, erime ve kristalleşme sıcaklığı ve yağ örneklerinin entalpilerinin de ölçüldüğü bu çalışmada; kavrulmuş domates çekirdeği yağlarının, tüketici tarafından kabul edilebilirliğinin yüksek olduğu kaliteli, besleyici ve aromatik yağlar olduğunun altı çizilmiştir.

Westphal ve ark., (2014) tarafından yapılan bir çalışmada bir gıda atığı olarak domates çekirdeklerinin değerlendirilmesine dikkat çekilmiştir. Araştırmacılar domates çekirdeklerinin ve bu çekirdeklerden elde ettikleri yağın karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve atık değerlendirmeye uygun olduğunun, katma değerli bir ürün olarak piyasaya sürülmesinin ekolojik ve ekonomik bakımdan önemli olduğunun altını çizmişlerdir.

2.4 Yağlı tohumlar

Yağlı tohumlar fonksiyonel gıda olarak kullanılmada yüksek potansiyele sahiptirler ve temel bileşenler olan karbonhidrat, yağ ve protein içeriği bakımından zengindir. Katma değeri yüksek olan tokoferol içeren doymamış yağ asitleri açısından oldukça zengindir. Tohum yağları bebek maması ve çeşitli gıda

ürünlerine ilave edilir ve birçok ülkede nutrasötik takviyeler olarak kullanılırlar. Ayrıca yağ eldesinden sonra atık olarak nitelendirilen posa yüksek protein ve karbonhidrat içeriğine sahiptir (Naczki ve Shahidi, 2006; Oomah ve Mazza, 1999).

Tohum yağlarının yağ asidi kompozisyonları, tokoferol içerikleri gibi bileşenlerdeki küçük bir değişimden kolaylıkla etkilenebilen oksidatif stabilize yağlar için önemli bir kalite parametresidir. Oksidasyon serbest radikallerin oluşmasına neden olarak besin değerlerinde kayıplara neden olmaktadır. Tohum yağlarında önemli ölçüde bulunan tokoferoller ise doymamış yağ asitlerini dengeleyerek antioksidan görevi görür ve bozulmaların önüne geçilir (Bozan ve Temelli, 2008).

Raf ömrünü artırmak, besin değerlerini ve gıdanın lezzetini korumak gıda teknolojisi açısından karşılaşılan ana sorunlardandır. Doymamış yağ içeriği yüksek olan tohum yağlarında ise hasat zamanı veya taşıma gibi işlemler sırasında meydana gelen hasarlar tohum yağlarını oksidasyona karşı daha elverişli hale getirmektedir. Bu hasar oksidasyonla birlikte istenmeyen aroma kusurlarına sebep olan uçucu bileşenlerin salınımını hızlandırmaktadır (Wagner ve ark., 2003).

Lipit oksidasyonu; yağda, yağ içeren gıda maddelerinde ve kozmetik sektöründe kullanılan yağ içerikli ürünlerde karşılaşılan önemli sorunlardan birisi olmaktadır. Lipit oksidasyonu gıdada çeşitli tat ve koku bozulmalarına neden olmaktadır. Oksidasyon sonucunda ransit tat oluşumu, yağda çözünen vitaminlerden olan A, D ve E vitaminlerinde ve vücut için alınması gereken esansiyel yağ asitlerinin tahrip olmasından dolayı besin içeriğinde azalmalar, toksik oksidasyon ürünlerinin oluşumu, renkte açılma gibi sorunlar oluşmaktadır (Çakmakçı ve Gökçalp, 1992; Ramadan, 2013).

Karotenoidler, bitkiler tarafından sentezlenen insan diyetinde önemli gıda mikrobislerinin bir sınıfıdır. Karotenoidler antioksidan özellikleri sahip olup insan organizmasında antioksidan savunma sisteminin bir parçasıdır. β -karoten, likopen, lutein, β -kriptoksantin, zeaksantin ve astaksantin insan beslenmesinde yer alması gereken en önemli karotenoidlerdendir. Bazı olumsuz yönleri olmasına karşın olası bir tedavi olarak kullanılabilir (Müller ve ark., 2011).

Antioksidanlar oksidatif stres ile ilişkili hastalıklara karşı önlem olarak kullanılan sağlık teşvik eden bir parametredir. Antioksidan kapasitesinin belirlenmesi için çeşitli yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar şunlardır: FRAP (Ferrik indirgeyici antioksidan güç) testi, DPPH radikali (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) veya ABTS (2,2-azino-bis (3-etilbenzthiazoline-6-sülfonik asit) kullanılan spektrofotometrik yöntemler ve ORAC florometrik yöntem (Oksijen Radikali Absorbans Kapasitesi) kullanılarak indirgeyici gücün belirlenmesi yöntemleridir. Bu yöntemlerin olumlu ve olumsuz yönleri olabileceği için en az iki yöntemin uygulanması önerilmektedir (Sielicka ve Samotyja, 2013).

Bitkisel yağlar ise çoklu doymamış yağ asitlerince ve tokoferollerce yüksek içeriğe sahip olduğu için diyetinde büyük yere sahiptirler. Bu yüzden bitkisel yağların tüketimi kronik kalp hastalıklarını azaltmaktadır. Ayrıca LDL düzeyi, dönüşümlü hücre zedelenmesine bağlı olarak biçimlenen hastalıklar ve kanser arasında pozitif bir ilişkileri vardır.

Farklı yağlı bitkilerde farklı oranlarda doymuş ve doymamış yağ asidi bulunmaktadır ve bu oranın değişmesi ile sağlık üzerindeki yararlarında farklılıklar gözlenir. Kardiyovasküler sağlık yararının sağlanması için ise omega 3 ve omega 6 yağ asitlerinin oranı büyük ölçüde önem taşımaktadır (Konuskan ve ark., 2019).

Çoklu doymamış yağ asitleri ile zengin bir diyet kardiyovasküler hastalık riskini azaltır (Özcan ve Atalay, 2006).

Kekik tohumu yağı balgam söktürücü, öksürük kesici ilaçların hazırlanmasında ve mentol karıştırılan diş macunu yapımında kullanılmaktadır (Orbay, 2014).

Susam; tarım, beslenme, tıbbi, endüstriyel, tarımsal alanlarda kullanılmaktadır. Gıda sektöründe ise; birçok unlu mamülde ve yağ üretiminde ingredient olarak kullanılabilir. Susam tohum yağı margarin üretiminde ve pişirme yağı olarak çok uygundur. Susam tohumu yağı önemli bir antioksidan

içeriğine sahiptir ve içerisindeki bazı bileşikler sayesinde serum lipit düzeyleri ve karaciğer fonksiyonları üzerinde pozitif etkilere sahiptir. Susam tohumu yağları insanlarda kolesterol düşürücü, yüksek tansiyonu engelleyen ve hayvanlarda E vitamini kaynaklarını arttırıcı bir etkiye sahiptir. Susam tohum yağı melanom adı verilen deri kanserinin büyümesini ve kolon kanserine neden olan hücrelerin çoğalmasını inhibe etmektedir. Ayrıca etkili bir doğal UV koruyucusudur. Susam tohum yağı çocuklarda sıklıkla meydana gelen bit sorununun çözümünde bitleri öldürmesi nedeniyle kullanılmaktadır (Gharby ve ark., 2017).

Nigella sativa tohumu birkaç ülkede mide-bağırsak rahatsızlıkları, cilt veya solunum rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. N. Sativa tohumları ayrıca kendine özgü lezzeti ve acı tadı nedeniyle çeşitli gıdaların içeriğinde baharat olarak kullanılabilir (Gharby ve ark., 2015).

Günümüzde bitkisel yağların kullanım alanları değişmekte ve artmaktadır. Enerji sektöründe biyodizel hammaddesi olarak kullanıldığı için önemli bir öneme sahiptir. Ülkemiz yağlı bitkilerin yetiştirilmesi için uygun iklime sahip olmasına rağmen yağ ihtiyacını karşılayamamaktadır, çünkü tüketime yetecek kadar üretim yapılmamaktadır. Ülkemizde ayçiçeği, çiğit, yerfıstığı, soya, kolza, haşhaş, susam, keten ve kenevir tohumu başarıyla yetiştirilen bitkiler arasındadır (Erim, 2017).

Domates çekirdeği yağı da dahil olmak üzere çekirdek yağlarının özelliklerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6'da görülmektedir (Topkafa, 2013).

Çizelge 2.3. Bazı tohum yağlarının toplam fenolik madde miktarları

Yağlar	Toplam fenolik madde miktarları (mg/kg)
Kolza yağı	231,40
Kabak çekirdeği yağı	128,84
Pirinç kepeği yağı	56,32
Üzüm çekirdeği yağı	75,81

Çizelge 2.4 Bazı tohum yağlarının tokoferol kompozisyonları

Yağlar	α -tokoferol mg/kg	β -tokoferol mg/kg	γ -tokoferol mg/kg	δ -tokoferol mg/kg
Kolza yağı	318,2	5,2	5,0	0,7
Pirinç kepeği yağı	299,5	14,7	8,5	ND
Üzüm çekirdeği yağı	249,5	12,1	140,0	21,9
Domates çekirdeği yağı	23,4	49,0	136,9	136,5

Çizelge 2.5 Bazı tohum yağlarının sterol kompozisyonları

Yağlar	Stigmasterol (mg/kg)	β -Sitosterol (mg/kg)	Kampesterol (mg/kg)
Kolza yağı	25,4	168,3	50,0
Kabak çekirdeği yağı	1,3	182,3	2,3
Pirinç kepeği yağı	106,0	493,3	175,9
Üzüm çekirdeği yağı	24,9	145,5	39,0

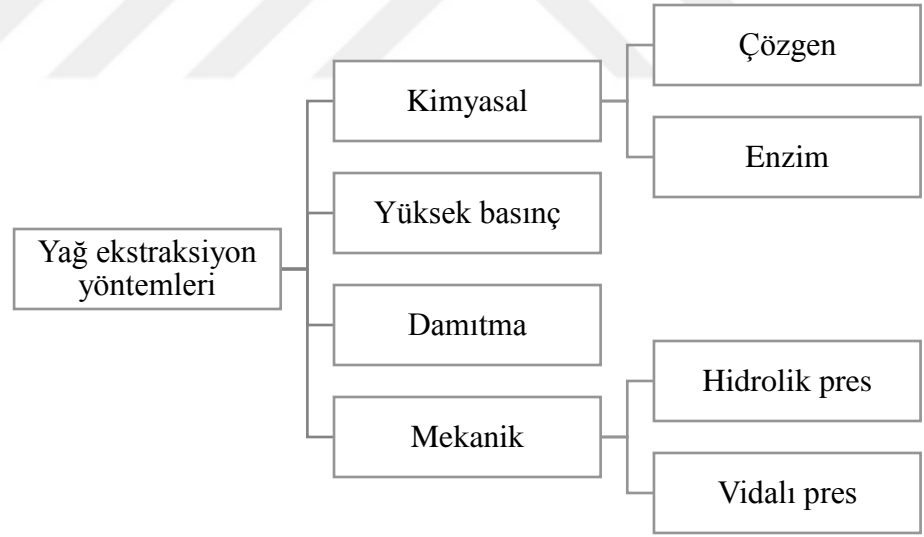
Çizelge 2.6 Bazı tohum yağlarının yağ asidi kompozisyonları

Yağlar (%)	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Kolza yağı	0,07	6,52		2,2	11,40	77,93	0,19	0,43
Kabak çekirdeği yağı	0,11	15,53		3,2	28,25	52,92		0,37
Pirinç kepeği yağı	0,22	17,00	0,10	1,52	47,22	32,65		0,39
Üzüm çekirdeği yağı	0,05	7,27	0,16	0,07	3,42	16,69	71,48	0,32
Domates çekirdeği yağı				5,21	21,79	53,70		2,13

2.5 Yağlı Tohumlar ve Yağ Eldesinde Kullanılan Ekstraksiyon Yöntemleri

Yağlı tohumlardan yağ eldesinde çözücü ekstraksiyon, mekanik presleme, sulu ekstraksiyon ve enzimatik ekstraksiyon metotları kullanılmaktadır.

Ekstraksiyon işlemleri basit kuralları içerir. Hammaddeden olabildiğince fazla yağ elde etmek için işlem sırasında yağa zarar vermemek, mümkün olan en az safsızlıkla yağ ekstrakte etmek, küspe içinde kalan yağ miktarını azaltmak gibi temel prensiplere dayalıdır (Ionesu ve ark., 2017). Bahsedilen ilkeler, teknolojileri farklı olmasına rağmen, tüm ekstraksiyon yöntemlerinde ortaktır. Aşağıdaki Şekil-2, yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu için temel metotları göstermektedir. Çalışma kapsamında, yağlı tohumlardan yağ elde etme yöntemleri, çalışma prensipleri ve bunlarla ilgili çalışmalardan bahsedilmiş ve bu incelemenin ana konularından olan soğuk pres yöntemiyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.5 Yağlı tohumlardan yağ eldesinde kullanılan temel ekstraksiyon yöntemleri

2.5.1 Çözgen ekstraksiyonu

İlk çözücü ekstraksiyonu 1855'te Fransa'da yapılmıştır, Deiss, çözücü olarak karbon disülfid kullanmıştır (Kirschenbauer, 1944). Zaman içinde çok sayıda farklı çözücü kullanılmasına rağmen, hegzan genellikle bir çözücü olarak kullanılır.

Oldukça yaygın bir şekilde kullanılan çözgen ekstraksiyon (Soxhlet) metodunda uygulanan soxhlet cihazı basit bir cihazdır. Şekil 2.6'da Soxhlet cihazı ve kısımları yer almaktadır. Birçok yönden ideal bir ekstraksiyon tekniği olmamasına rağmen 100 yılı aşkın bir zamandır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ekstraksiyon 1 saat ile 72 saat arasında gerçekleşebilmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu, 2010).

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti konsantre edilmektedir. Bunun için döner buharlaştırıcılar (rotary evaporatörler) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kayahan, 2005). Ancak, birçok durumda sokselet cihazı ile ekstraksiyon seçici değildir. Çünkü çözücünün ısıtılması esnasında istenen analitin ekstraksiyonunu engelleyen veya azaltan durumlar olabilmektedir (Luque-Garcia ve De Castro, 2004). Isıtma uçucu olan analitlerin kaybolmasına neden olabilmektedir. Yine, ekstraktın derişiminin artırılması esnasında da uçucu olan analitlere dikkat edilmelidir (De Castro ve Priego-Capote, 2010).

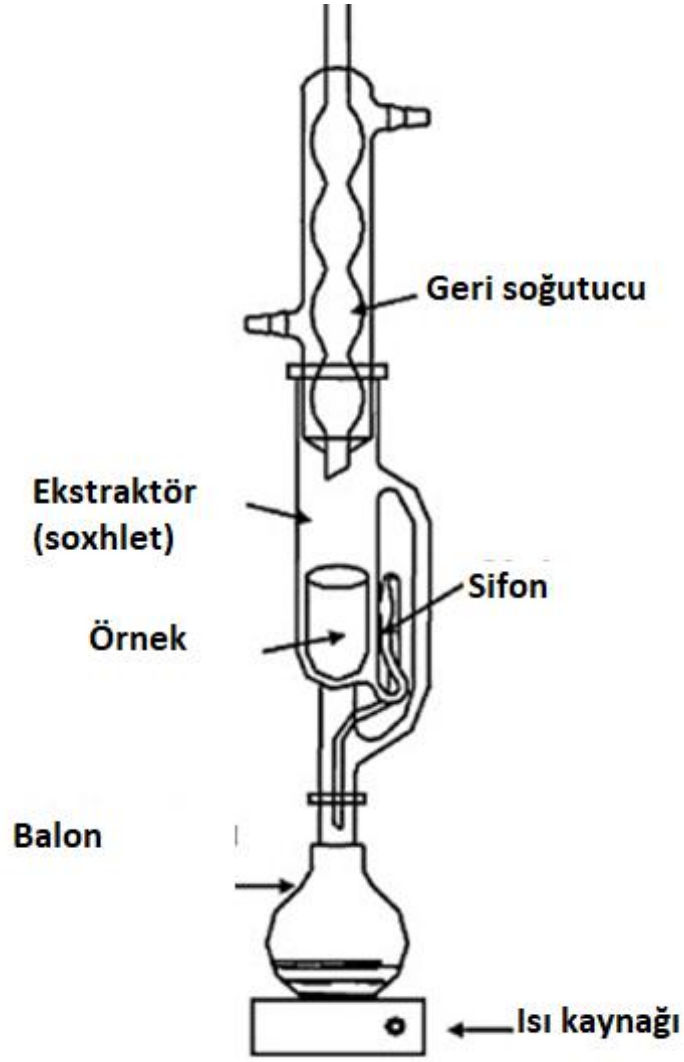
Çözgen ekstraksiyonu, ortamdaki istenen materyali çözen bir solvent olan çok bileşenli bir katıya sahiptir. Bu ekstraksiyon yönteminin prensibi yağı çözücüyle çözündürmek ve ortamdan uzaklaştırmaktır (Şekil 2.6). Katılarda difüzyon yavaştır, bu nedenle bu süreçte dengeye ulaşmak çok zordur (McCabe ve ark., 2001).

Çözgen ekstraksiyonunu etkileyen parametreler, yağın solvent ile temasıdır (yağ genellikle hücreler arasında lokalize olur, bu nedenle boyut küçültme işlemi gerçekleşir, böylece yüzey alanı artar, temas alanı da artar), kullanılan çözgenin yapısı, (düşük kaynama noktaları tercih edilir), sıcaklık (sıcaklık arttıkça difüzyon hızı artar) (Balcıoğlu, 2015).

Çözgen ekstraksiyonunun avantajları düşük maliyetli, basit ekipman kullanımınıdır, elde edilen yağın filtrasyonuna gerek yoktur ve yüksek verime sahiptir. Bununla birlikte dezavantajları da mevcuttur, çevreye çok fazla toksik çözgen bırakılır ve yüksek sıcaklık uygulamaları yağa zarar verir (De Castro ve Priego-Capote, 2010).

Çözgen ekstraksiyonunun en önemli dezavantajı ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin pahalı ve toksik olmasıdır. Bunlar genelde aseton, kloroform ve diklorometan gibi çözücülerdir.

Çözgen ekstraksiyonunun en önemli avantajları ise cihazın ucuz olması ve çoklu ekstraksiyonun yapılabilmesidir. Ayrıca ekstraksiyon yönteminin verimi yüksektir; küspede kalan yağ %0.5'e kadar düşürülmektedir (De Castro ve Garcia-Ayuso, 1998). Özellikle kantitatif çalışmalarda safsızlıkların analite karışmamasına dikkat edilmelidir (Diagne ve ark., 2002). Ayrıca çözücünün çok büyük çoğunluğu uçurularak geri kazanılmasına rağmen, güvenlik ve çevresel kirlilikle ilgili endişelerden dolayı son yıllarda bazı ekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir (Richter ve ark., 1996).



Şekil 2.6 Soxhlet cihazı ve kısımları

Pradhan ve ark., (2010) keten tohumundan elde edilen yağın süper kritik karbondioksit ekstraksiyonu, solvent ekstraksiyonu ve soğuk presleme metodu ile kimyasal bileşimini incelemiştir. Buna göre en yüksek yağ verimi, hegzan ile çözücü özütlemesinde, ardından süperkritik CO₂ özütlemesinde ve minimum verim soğuk pres yöntemiyle elde edilmiştir. Ancak, kalite kriterleri incelendiğinde, soğuk pres yöntemiyle elde edilen yağın kalitesinin diğer tekniklerden daha iyi olduğu düşünülmüştür. Çözücünün yağdan çıkarılmasının zorluğu, çözücünün elde edilen yağ içindeki varlığı ve ekolojik olarak zararlı olması çözücü özütleme kullanımını azaltır. Bunun yerine çevre dostu süperkritik CO₂ ve soğuk pres yöntemi düşünülmelidir. Bununla birlikte, verim açısından

değerlendirildiğinde, soğuk pres ve çözücü ekstraksiyonu arasında süper kritik CO₂ ekstraksiyon yöntemi kullanılabilir.

Yılmaz ve Gökmen (2013) vişne çekirdeği karakterizasyonu için yaptıkları çalışmada çözen ekstraksiyon ile yağ elde etmişlerdir. Ayrıca süperkritik akışkan özütleme yöntemi ile yağ elde etmiş ve bu özütleme yöntemlerinin kiraz çekirdeği yağı bileşimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçları, çözücü ekstraksiyonunda ekstrakte edilen karoten miktarının daha yüksek olduğunu ve fenolik bileşiklerin miktarının düşük olduğunu göstermiştir. Ek olarak, hekzan ve heksan etanol karışımının yağ bileşimi üzerindeki etkisi çözücü ekstraksiyonunda araştırılmış ve yağın fenolik bileşiklerin, antioksidan aktivite ve karoten kompozisyonunun ekstraksiyonu üzerinde olumlu bir etkisi olduğu gözlenmiştir.

Çalışmalar, düşük ve orta yağlı tohumlardaki Solvent Ekstraksiyon yönteminin, soğuk pres yöntemine kıyasla %11.5 daha yüksek yağ verimi sağladığını göstermiştir (Aguilera, 2003; Kayahan, 2006).

2.5.2 Yüksek Basınç Ekstraksiyonu

Bu çalışmada, yüksek basınçlı ekstraksiyon, belirtilen diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre nispeten yeni bir teknolojidir. Popüler inanın aksine, homojenizasyon yöntemi veya süperkritik sıvı ekstraksiyonu değildir (Shouqin ve ark., 2004).

Yüksek basınçlı ekstraksiyonda, genellikle katı materyaller kullanılır ve çözelti kısa süreli yüksek basınçlı uygulama ile kaynama noktasının üzerinde 200°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara çıkarılır. Çözücü tüketimini azaltmak için belirtilen yüksek basınç yaklaşık 1000-1500 psi'dir (Bernal ve ark., 1992; De Castro ve Priego-Capote, 2010).

Avantajları, elde edilen ürünün safsızlıklardan uzak olması, enerji tasarrufu sağlaması, güvenli bir yöntem olması ve solvent kullanımını mümkün olduğunca azaltmasıdır (Büyükcüncel, 2012; Rostagno ve ark., 2009).

Tohum hücrelerinin içindeki ve dışındaki basınç arasındaki fark, hücre duvarının kırılması ve aralarındaki lokalize yağın salınması ilkesine dayanır. Bu nedenle, yağlı tohumlardan yağ çıkarma için uygun bir yöntem olarak düşünülebilir. Çözücü ile teması bazen, gözeneklerden çözücü geçişinin, hava ve su numunesi miktarının miktarıyla bloke edilmesiyle kesilebilir, ancak bu sorun daha yüksek basınç uygulanarak çözülebilir (Adil, 2006; Bjorklund ve ark., 1999).

Önceki çalışmalar, yüksek basınçlı proteinlerin emülsiyon kapasitesinin azaltılmasının, yağ ekstraksiyon verimini arttırdığını göstermektedir. Proteinlerin yapısındaki bu değişiklik, yüksek basınçlı uygulama ile mümkün olan hidroliz ve denatürasyon ile kolaylaştırılmıştır. Protein çözünürlüğünün azalmasıyla, denatürasyonun yanı sıra, proteinlerdeki peptid bağları proteolitik enzimlerle hidroliz sağlar. Bu, yüksek basınçlı yöntemi ön işlem olarak kullanan çalışmalara yol açmıştır (Yusoff ve ark., 2017).

Jung ve Mahfuz (2009) yüksek basınçlı uygulamadan sonra enzim ekstraksiyonu gerçekleştirmiş ve soya fasulyesi yağı verimini %3'e kadar arttırmıştır.

Andreou ve ark., (2017) yüksek basınçlı ve darbeli elektrik alanlarının zeytinyağında yağ verimi ve yağ kalitesi parametreleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Buna göre, zeytinyağının yüksek basınç uygulaması yağ verimini %6 ile %8 arasında arttırmıştır (zeytin çeşidine göre değişmekle birlikte). Araştırmacılar, yüksek basınç uygulamasının, zeytinyağının duyu özellikleri ve kalite parametreleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığına, daha da iyisi, yağın oksidatif stabilitesinde bir artışa neden olduğunu belirtmiş ve bunun avantajları ile petrol endüstrisinde kullanılmasının önemini vurgulamışlardır. Düşük işlem süreleri ve düşük maliyetlerin olumlu sonuçlara yol açabileceğinden bahsetmişlerdir.

2.5.3 Damıtma

Damıtma yöntemi, uçucu yağların özütlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aromatik bitkiler yüksek oranda uçucu bileşenler içerir ve bu

nedenle diğer ekstraksiyon yöntemlerinde bu bileşenlerin büyük bir kısmı kaybolur. Damıtma işleminde, buhar ile birlikte salınan uçucu yağlar tekrar buhar yoluyla taşınır. Arka soğutucunun içinden geçtiklerinde yoğunlaşır ve sıvı forma döner. Böylece saf esansiyel yağ elde etmek mümkündür. Buhar damıtmasıyla elde edilen uçucu yağın en önemli avantajı, işlem sıcaklığının 100°C'nin altında olması, yani esansiyel yağların sıcaklığa duyarlı diğer malzemelerin damıtılabilmesidir (Sarı, 2006; Ranjitha ve Vijiyalakshmi, 2014). Bu çalışmada, yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonuna odaklanıldı, bu nedenle damıtma yöntemi hakkında sadece kısa bilgi vermenin uygun olduğu düşünülmektedir.

2.5.4 Hidrolik pres

İlk olarak 1785 yılında J. Bramah, yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu için hidrolik presi keşfetti. 1800'lerde, 16 pres kutusu ve 400 ton basınç kuvveti olan hidrolik presler kullanıldı (Kirschenbauer, 1944).

Hidrolik presin prensibi, filtreden çıkan yağın, kutuların içindeki filtre bezine doldurulan tohumlara bastırılmasıyla elde edilmesidir. Şekil 2.7'de hidrolik pres ve kısımları yer almaktadır.

Küspe filtre bezi içinde kalır, sonra manuel olarak boşaltılır. En önemli parametreler basınç ve sıcaklıktır (Lanoiselle ve Bouvier, 1994). Her ne kadar 1900'lerde filtre bezi gerektirmeyen hidrolik pres kafesleri büyük kolaylık sağlasa da, 1950'de, soğuk ekstraktörler, sürekli sistemlere uygulanabilen solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler yüksek verim sağladı; emek ve kalan yağ miktarları nispeten düşüktü. Hidrolik pres bugün zeytinyağı üretiminde hala kullanılmaktadır.

Mekanik presleme işlemi; basınç uygulaması ile katı-sıvı faz ayırımı yöntemi olarak ifade edilebilir (Kiritsakis, 2002).

Presleme yöntemi, ısı işlem uygulanma durumuna göre soğuk ve sıcak presleme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Genellikle yağ oranı %20'den daha düşük olan yağlı tohumların ham yağa işlenmesinde mekanik presleme yöntemi

kullanılabilmektedir (Zuorro ve ark., 2014). Presle çıkarılan yağların yemeklik kaliteleri ekstraksiyonla elde edilene göre daha yüksek olmakla birlikte verimi düşüktür; küspede %2,5-6 oranında yağ kalır. Soğuk preslemede dışarıdan bir ısı aktarımı söz konusu değildir; ezilmiş madde doğrudan doğruya basılmaktadır ve bu yöntemle en iyi kalitede yağ elde edilmektedir (Zuorro ve ark., 2013). Sıcaklığın kullanıldığı preslemede verim daha yüksek olsa da, istenmeyen yabancı maddeler ve serbest yağ asitleri yağa karışmaktadır.

Mekanik presleme işlemi sonucu esas ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak yağı alınmış küspe elde edilmektedir (Martinez ve ark., 2008).

Mekanik presleme işleminde kesikli çalışan hidrolik presler, sürekli vidalı presler ve döner presler kullanılabilmektedir.

Solvent kullanarak çözücü ekstraksiyon yönteminin dezavantajları göz önüne alındığında toksik ve pahalıdır ve çevreye verilen zarar oldukça fazladır, alternatif ekstraksiyon yöntemleri uygulanır. Yüksek kaliteli ham yağ elde etme isteği, ekolojik nedenler ve sistemin sürekli işlemlere uyarlanabilirliği, mekanik sistemlerin kullanım nedenleridir (Richter ve ark., 1996).

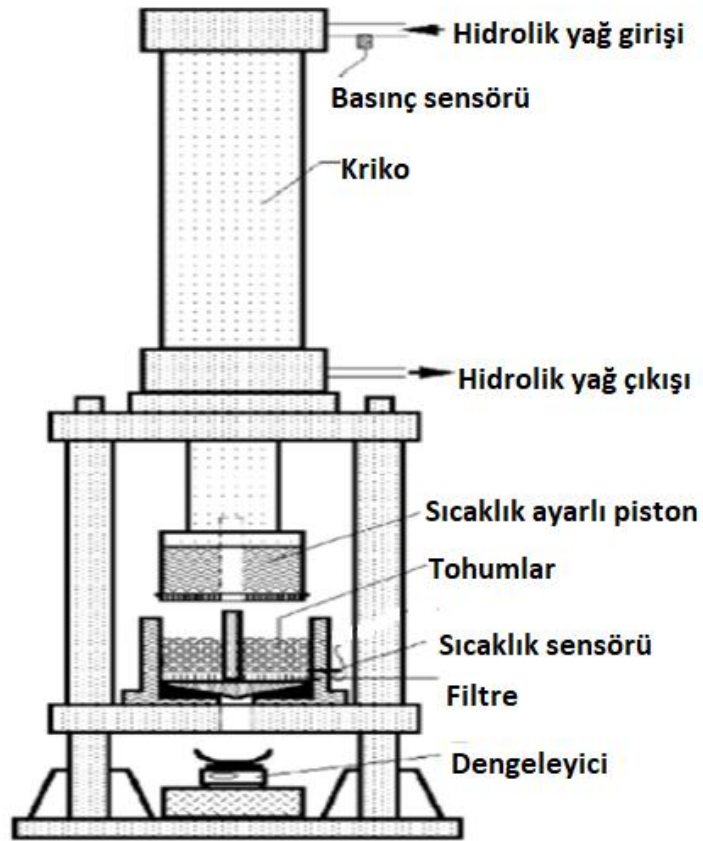
Mekanik yağ ekstraksiyonunun avantajları, basit kullanım, işlemin hızlı gerçekleştirilmesi ve işlemin kısa süresine yol açan, az miktarda ham madde kullanımı, farklı yağlı tohumların uygulanması ve düşük maliyetlidir. Ayrıca bir yan ürün proteini olarak, zengin pres keki elde edilir (Singh ve Bargale, 2000).

Dezavantajları, verimin çözücü ekstraksiyonu kadar yüksek olmamasıdır, ancak önceden ısı işlem görmüş tohumlar kullanılarak %4-6'ya kadar azaltılması mümkündür, ancak yağın yaklaşık %7'si tohumda kalır (Arslan, 2010).

Mekanik pres metodu, yağ içeriği %20'nin altında olan yağ tohumlarından yağ ekstraksiyonu için kullanılan katı-sıvı faz ayırma sistemi olarak tanımlanır (Zuorro ve ark., 2014). Söz konusu fazların ayrılmasında basınç kullanılır. Sıcaklığın uygulanıp uygulanmamasına bağlı olarak sıcak veya soğuk pres olarak adlandırılır (Kiritsakis, 2002).

Gros ve ark. (2003) çalışmalarında soğuk pres yöntemiyle keten tohumundan yağ elde etmeyi amaçlamışlardır. Yağ verimini arttırmak için, keten tohumlarını ön işleme olarak hidrolik baskı makinesine maruz bırakılmış ancak verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Owolarafe ve ark., (2002) hurma yağı ekstraksiyonunda hidrolik pres ve soğuk pres yöntemini karşılaştırdılar. Bu iki ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağların verim ve kalite parametreleri karşılaştırıldı. Buna göre, soğuk pres yönteminin hidrolik prese göre daha üstün olduğu önerilmektedir, çünkü işlem sırasında gerekli iş gücü ve maliyet daha düşüktür, yağ verimi daha yüksektir ve işlem süresi daha kısadır, başka bir deyişle, ekstraksiyon daha hızlıdır ve elde edilen yağ daha iyi kalitededir.



Şekil 2.7 Hidrolik pres ve kısımları

2.5.5 Soğuk sıkım

Soğuk pres makinesinde tohumların beslendiği bir giriş, yağ elde edilen ve yağsız küspe çıkaran iki çıkış bulunur (Şekil 2.8).

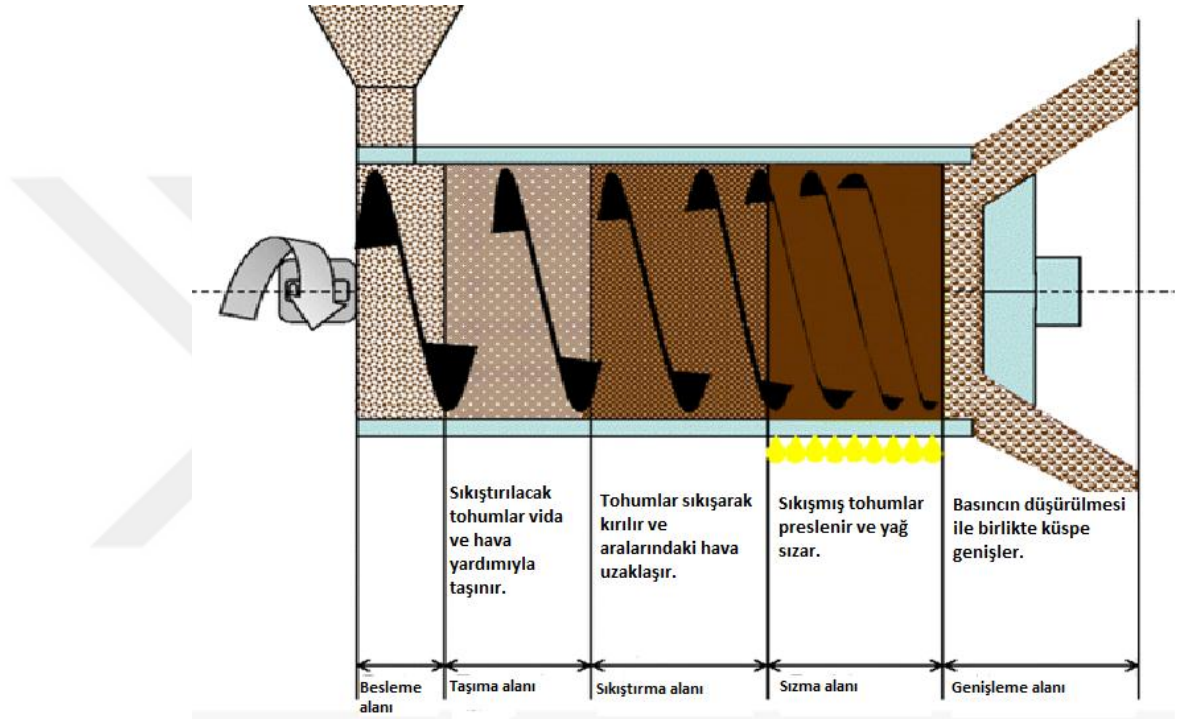


Şekil 2.8 Soğuk sıkım cihazı (vidalı pres)

Soğuk presleme yönteminde hammaddeye uygulanan ön işlem ve işlem parametreleri, yağ verimi açısından büyük rol oynar. Bahsedilen ön işlemler ham malzemenin soyulması, kurutulması, çözücüsü ya da enzimatik işlenmesi olabilir; işlem parametreleri besleme hızı, kısıtlama boyasının çapı, sıcaklık, soğuk dönüş hızıdır (Chemat ve Strube, 2015; Savoire ve ark., 2013).

Soğuk presler, ihracatçılar, genişleticiler ve ikiz-soğuk sistemler olarak sınıflandırılabilir. İkiz soğuk sistemler şu anda laboratuvar ve pilot ölçekte

kullanılmaktadır, optimizasyon çalışmaları ağırlık kazanmıştır. Soya fasulyesi ve pamuk tohumu yağı, yağ miktarında çok yüksek olarak kabul edilmeyen hammaddelerden yağ üretiminde de kullanılır. İhracatçılar, Anderson tarafından 1902'de yapılan ilk presin adıdır. En yaygın soğuk pres tipidir. Soğuk veya sıcak pres kullanımına uygun olarak, ısıtma sistemi uyarlanabilir olma kullanımını arttırmıştır. Topaktan ayrılan yağ, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, dönen aralıklara düzenli aralıklarla yerleştirilen metal çubuklar arasındaki yuvadan çıkarılır.



Şekil 2.9 Vidalı pres yönteminin çalışma prensibi (Uitterhaegen ve Evon, 2017)

Türk Gıda Kodeksine (TGK, 2012) göre, soğuk pres yağları, yalnızca doğrudan tüketime uygun ve ısıl işlem gerektirmeyen mekanik yollarla elde edilen yağlar olarak tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle, soğuk preslenmiş yağ, rafine, yüksek kaliteli yağa ihtiyaç duyulmadan tüketime hazırdır. Sıcaklığa duyarlı fenolik bileşiklerin çoğu kaybolmaz ve daha yüksek kalitede bir yağ olarak adlandırılan ısıl işlemle birlikte meydana gelen oksidasyon reaksiyonları yoktur. Soğuk pres yağlarının arıtılmasında sadece su ile yıkama, filtreleme ve santrifüjleme yapılabilir.

Bitkisel yağların insan metabolizmasındaki ana fonksiyonlara ek olarak, biyoaktif bileşenleri yoluyla insan sağlığına olumlu katkıları hakkında daha fazla bilgi edindikleri gerçeği, soğuk presleme ile üretilen ve tüketilen bitkisel yağlara tüketicilerin artan ilgi göstermesine neden olmuştur. rafine edilmeden. Kendine has yoğun tadı, rengi ve özel aroması olan soğuk pres yağlar tüketicilerin beğenisini kazanıyor. Soğuk pres yağı üretim teknikleri basittir, ekolojiktir ve çok fazla yatırım yapmazlar, ancak hammaddeden elde edilen yağ verimi düşüktür ve ürün standardını yakalamak çok zordur (Gürpınar ve ark., 2011; İmer ve Taşan, 2018; Matthaus ve Brühl, 2003).

2.5.5.1 Soğuk Sıkım Yöntemi ile Yağ Eldesinde Yağ Verimine Etki Eden Parametreler

Soğuk pres ile ekstraksiyonda kritik parametreler; hammaddenin özellikleri (kabuk miktarı, nem içeriği, yağ içeriği ve hammadde türü), besleme hızı, sıcaklık (sıcak veya soğuk), soğuk dönüş hızı, kısıtlama boya çapı, ön işlemdir. Devam eden paragraflarda, soğuk pres yönteminde yağ verimini etkileyen parametreleri inceleyen çalışmalar yer almaktadır.

Dalgıç ve ark., (2011) menengiç yağının kalitesine uygulanan kavurma sıcaklığının etkisini incelemiştir. Bu amaçla, 3 farklı menengiç türü kabuklarından temizlenmiş ve homojen olarak karıştırılıp gece boyunca 60°C'de ön işlem adına kurutulmuştur. Ardından, 100, 120 ve 140°C'de kavurulmuş menengiç meyve tohumlarından yağları çıkarılmıştır. Sonuçlar yağ ekstraksiyon veriminin α , β ve α -tokoferol miktarları, palmitik ve palmitoleik yağ asidi bileşenleri, toplam fenolik madde ve toplam klorofil, karotenoid ve feofitin-kavurma sıcaklığındaki artışa bağlı olarak arttığını göstermiştir. Ayrıca, oleik ve linoleik asit miktarlarında bir düşüş ve asitlikte, K_{232} , K_{270} peroksit sayısında bir artış gözlenmiştir. Başka bir deyişle, yüksek kavurma sıcaklığından kalite parametreleri olumsuz yönde etkilenmiştir.

Soğuk sıkım yöntemi ile yağ ekstraksiyonunda kullanılan sıcaklık, dönüş hızı, kullanılan cihazın kapasitesi ve yağ elde edilen materyal gibi işlem koşulları Çizelge 2.7'de görülmektedir.

Çizelge 2.7 Soğuk sıkım yöntemi ile yağ eldesinde kullanılan işlem koşulları

Ürün	Ekstraksiyon koşulları	Kaynak
Biber çekirdeği yağı	20 rpm dönüş hızında, 40°C sıcaklıkta ekstraksiyon	Arsunar ve ark., 2015
Kanola yağı	300 kg ürün/gün kapasiteli cihazda, 60°C'de ekstraksiyon ancak yağ çıkış sıcaklığı 16°C	Güler, 2009
Üzüm, domates, nar çekirdeği	3-4-5kg tohum/saat kapasiteli cihazda, 23-36-50-66-77-95-106-120 rpm dönüş hızlarında ekstraksiyon	Teh, 2016
Jatropha curcas L.	25 kg tohum/saat kapasiteli cihazda 220-290-355 rpm dönüş hızlarında 35-100°C aralığında ekstraksiyon	Karaj ve Müller, 2011
Ceviz yağı	20 rpm dönüş hızında, 25-50-70°C sıcaklıklarda ekstraksiyon	Martinez ve ark., 2008
Ayçiçek yağı	10-16 kg tohum/saat kapasiteli cihazda, 125-200 rpm dönüş hızlarında, 60-120°C aralığında ekstraksiyon	Dufaire ve ark., 1999
Ayçiçek yağı	50-150 kg tohum/saat kapasiteli cihazda, 15-100 rpm dönüş hızı aralığında ekstraksiyon	İsobe ve ark., 1991

Rabadan ve ark., (2018) çalışmada, soğuk sıkma ekstraksiyon sıcaklığının badem, ceviz ve yer fıstığı yağlarının kalite parametreleri üzerindeki etkisini belirlemeyi amaçlamaktadır. Hammaddelerin dokusu ile ilgili olarak, soyulması ve kurutulması halinde ön işlem yapılması gerekir. Soğuk pres koşullarının (cihazın sıcaklığı ve vida dönüş hızı) elde edilen yağların sıcaklığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar 50, 100, 150 ve 200°C sıcaklıkta ve 17, 49, 96 rpm soğuk dönüş hızlarında ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde (çalışma koşulları 100°C ve üzeri olduğunda) elde edilen yağın sıcaklığının, dönüş hızı arttıkça azaldığı gözlemlendi. Araştırmacılar, dönme hızı arttıkça, ısıtma halkasına maruz kalma süresinin azalmasına neden olabileceğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca, halka 200°C'ye yükseltilmiş olsa bile elde edilen yağ sıcaklığının 84°C'yi geçmediğini, böylece ısıtma halkasının sıcaklığının yağ çıkış

sıcaklığı üzerinde bir etkisi olabileceğini ancak dönme hızının belirleyici faktör olduğunu bulmuşlardır. .

Rombaut ve ark., (2015) soğuk pres ekstraksiyonunun üzüm çekirdeği yağlarının toplam fenolik içerik üzerindeki etkilerini araştırmayı ve yağ verimini optimize etmeyi amaçlamıştır. Farklı hasat zamanlarından elde edilen üzüm çekirdeği, 40°C'de %7 nem içeriğine kadar kurutulmuştur. Taguchi deney tasarımı optimizasyon için kullanılmıştır. Değişkenler bir üzüm çekirdeği, ön ısıtma sıcaklığı, dönme hızı (20-110 rpm) ve çıkış vidasıdır (8, 10, 12 ve 15 mm). Elde edilen yağlar 3000 g'de 10 dakika santrifüj edilmiş ve nem, kül, toplam fenolik içerikler belirlenmiştir. Araştırmacılar, üzüm çekirdeği yağı fenoliklerinin belirlenmesinden kaynaklanan en etkili parametrenin, tohumların türü olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, cihaz koşullarını optimize ederek, fenolik bileşiklerin sayısının artacağı, ancak hammaddedeki nem içeriğindeki artışın performans üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu belirtildi.

Burg ve ark., (2017) 3 beyaz (Welschriesling, Green Veltliner, Hiberna) ve 2 kırmızı (Zweigelt ve Saint Laurent) üzüm çekirdeğinden üzüm çekirdeği yağı elde etmeyi ve bu yağların özelliklerini değerlendirilmeyi amaçlamıştır. Tüm tohumların nem ve yağ içeriği, 1000 tane ağırlığı, yoğunluğu belirlenmiştir. Tohumlar 40°C'de yaklaşık %5-8 nem içeriğinde kurutulmuştur. Soğuk pres ekstraksiyonu için değişkenler üzüm çeşitleri, dönme hızı (20, 40 60 80 rpm), pres performansı ve yağ verimidir. Dönme hızı arttıkça pres performansı artar ancak yağ verimi düşer. Bu çalışmanın sonuçları, 1000 gr tohumdan 67,5- 98,5 gr tohum yağı üretebileceğini ve bu onaylanmış yağ veriminin tohum çeşitleri ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

Fındık, fıstık, ceviz, kayısı, caju, yer fıstığı, badem, cevizli ceviz örnekleri kurutuldu ve analize kadar +4°C'de bekletilmiştir. Ekstraksiyon 2-6 litre/saat kapasiteli soğuk pres cihazında yapılmıştır. Elde edilen yağ, 1 hafta boyunca çökmeye bırakılmış ve filtrasyon uygulanarak yabancı maddelerden arındırılan yağ hermetik kapalı kahverengi bir şişede, azot gazı altında +4°C'de muhafaza edilmiştir. Solvent ekstraksiyonunda 5 saat ekstraksiyon süresi belirlendi ve döner buharlaştırıcıda 50°C sıcaklıkta evapore edilmiştir. Elde edilen yağ, kahverengi

cam şişelerde -18°C 'de saklandı. Elde edilen yağlara karotenoid, flavonoid, antosiyanin, yağ asidi bileşimi, tokoferol içeriği, toplam fenolik içerik, fenolik içerik bileşimi, antioksidan aktivite analizi uygulanmıştır. Farklı ekstraksiyon yöntemlerine ek olarak, yağların kalitesini ve verimini etkileyen parametrelerin; hammadde türü, menşei, hasat süresi, tarımsal teknik önlemler olduğu sonucuna varılmıştır (Al Juhaimi ve ark., 2018).

Araştırmacılar, soğuk pres ekstraksiyonu ile ön işlemin, yem tohumu yağı üzerine pişirme ve nem içeriği olarak etkisini araştırdı. Crambe, ticari olarak sanayide kullanılan bir bitki türüdür. Tohumdaki yüksek oranda erusik asit içeren endüstriyel yağ ticari olarak önemlidir. Bitki ABD, Kanada, İtalya ve İspanya'da üretilir ve turp sınıfına dahil edilir. Crambe tohumları 4°C 'de kuru ağırlıkta ve %9.9'luk bir nem değerinde tutulur. Numunelerin bazıları önce pişirilir ve sonra istenen nem içeriğine kadar kurutulurken, diğerleri sadece pişirme işlemi uygulanmadan önce kurutulur. Soğuk sıkıştırmada, ısıtma halkası 120°C 'ye ayarlanır ve dönme hızı 20 rpm'dir. Soğuk pres operasyonu yaklaşık dört beş dakika sürdü. Tohumların nem ve yağ değerlerini belirlemek için analiz yapıldı ve yağlara uygulanan analiz sedimentasyon ve yağ geri kazanımlarının hesaplanmasıdır. Sonuçlar, pişirme ön işleminin yağ verimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu ancak nem içeriğinin olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir (Singh ve ark., 2002).

Akın ve ark., (2018) tarafından yapılan bu çalışmada, yağ asitleri, fitosteroller, skualen, fenolik bileşikler ve asitler, karotenoidler ve fenolik biyoaktif maddeler ve serbest radikal temizleyici antioksidan aktivitelerinin içeriği, dört farklı Orta Anadolu'da yetişen çiğ kabak tohumlarından belirlenmiştir. Türkiye'nin bölgeleri. Soğuk pres çıkarma yöntemi ile 40 rpm'de ve 40°C 'de ekstre edilen yağlar boşaltıldı ve kahverengi şişelerde 15°C 'nin altındaki sıcaklıkta (çökeltme) 1 gün boyunca çökmeye bırakıldı, daha sonra çökeltme çıkarıldı ve 10°C 'de 20 dakika santrifüjlendi. C ve analize kadar $+4^{\circ}\text{C}$ 'de (buzdolabında) tutulur. Sonuçlar, soğuk pres ekstraksiyonunun, kalite ve solvent içermeyen kabak çekirdeği yağı elde etmek için en iyi yöntemlerden biri olduğunu gösterdi.

Badem ve ceviz yağı ekstraksiyonu için 32 faktörlü deneysel tasarım kullanılmıştır. Deneysel tasarımlar, Tohum Nemi İçeriği (SMC) ve kısıtlama kalıbı (Rd) parametre olarak içerir. Tepki değişkenlerinin yağ verimi (OY), ince katı madde içeriği (FC) ve yağ kalitesi parametrelerinin analizi. Badem ve ceviz nemi ve yağ miktarları belirlenir. Tüm denemeler 35-40°C'de 20 rpm dönme hızında gerçekleştirildi. Uygulanan analizler; peroksit değeri, serbest yağ asidi içeriği, K_{232} ve K_{270} katsayıları, yağ asidi bileşimi, ransimat ile oksidatif stabilitenin belirlenmesidir. Yağ ekstraksiyonunda RSM kullanılmıştır. Sonuçlar, kısıtlama kalıbı yağ verimi üzerinde negatif bir etkiye sahipken SMC'nin yağ verimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir (Martinez ve ark., 2007).

Singh ve ark., (2012), ön işlemin, soğuk pres yardımı ile, keten tohumu yağı ekstraksiyon etkinliği üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu bağlamda, keten tohumlarından bazıları yalnızca kurulmuş ve bazıları buhar ön işlemine ve bazıları da enzim ön işlemine tabi tutulmuştur. Yağ verimi, topakta kalan yağ, dönme hızı ve tortu içeriği, ön işlemlerin bir fonksiyonu ve keten tohumunun soğuk preslenmesi için nem içeriğinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, ön işlemlerin kalıntı yağ ve pres oranı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu, yağ geri kazanımı ve tortu içeriği üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Araştırmacılar, düşük nem içeriğine sahip tohumun enzim ve buhar ön işlemlerinden daha iyi yağ geri kazanımı sağladığını bulmuşlardır.

Teh (2016) çalışmasında, domates, üzüm ve nar taneleri, soğuk ekstraksiyon yöntemiyle yağ ekstraksiyonunu etkileyen parametreleri incelemiştir. Çalışmada incelenen parametreler; ön ısıtma koşulları, partikül ebatları, soğuk dönüş hızı, tohumların nem içeriği ve çıkış vidası çaplarıdır. Yağın ön ısıtma olmadan tohumlardan zar zor ayrıldığı ve cihazın ısıtıldığı ve belirli bir süre beklenirken yağ çıkışını kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır. Parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde, bir bütün olarak tohumların işlenmesinde en iyi sonuç elde edildi. Soğuk dönme hızı arttıkça. Pres kapasitesi ve hız artar. Bununla birlikte, yağ veriminin düşük soğuk dönme hızlarında, cihazla temas süresinin daha fazla olması nedeniyle daha yüksek olduğu bulunmuştur. Farklı boyutların yağ verimi üzerindeki etkisi kısıtlama boyası kullanılarak incelendiğinde, düşük çaplı

kalıpların tohum yapısındaki (yüksek basınçlı) yağ üretimini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Nem içeriği yağ verimini olumsuz yönde etkilemiştir.

2.5.5.2 Soğuk sıkım yönteminin gıda üretiminde yağlı tohumlarından elde edilen yağdan farklı olarak rolü

Soğuk sıkma yöntemi yağ ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılmasına rağmen, hafife alınamayacak kadar çok kullanıldığı bir alan vardır, meyve suyu üretimi. Meyve suyu üretmek için difüzyon yöntemi veya farklı pres tipleri gibi farklı yöntemlerin kullanımı da mümkündür. Ancak, çalışmamızın bu başlığı altında yalnızca soğuk preslerin kullanımını incelemeye karar verdiğimizden, meyve suyunun üretim aşamasında vidalama yeri hakkında bilgi vermeyi uygun bulduk.

Doğrama yoluyla parçalanan meyve kütlesi mayşe veya kek adını alır. Mayşenin preslenmesi ile berrak ve bulanık meyve suları üretmek mümkündür.

Meyve suyu üretiminde vidalı presler, paketlenmiş presler, şerit presler, pnömomatik presler kullanılır. Kek ve pres yardımcı malzemesi (yalnızca gerekliyse) eleksiz meyve suyu yaprakları yardımı ile bu aşamada pres besleme girişine girer ve kalan kek dönen vidayla preslenmeye başlar. Yağlı tohumlardan elde edilen yağdan çok daha yumuşak bir malzeme vardır ve vidanın bir araya gelmesi için bir olasılık vardır. Bunu önlemek için, baffle yerleştirilir. Böylece, bu işlemin verimliliğinin artması sağlanmıştır (Cemeroğlu, 2013).

Ayrıca pekmez üretimi, şarap üretimi, pestil üretiminde ya da başka bir deyişle meyve derisi üretiminde kullanılır. Bu ürünler meyvenin kesme ve presleme işlemlerini elde eden ve meyve suyundan konsantre (pekmez), mayalama (şarap), konsantre ve kurutmadan (meyve derisi/pestil) elde edilen meyve suyuyla üretilir (Batu ve ark., 2007; Genç, 2017; Özdemir, 2017).

Pres aşamasında meyvenin fiziksel yapısına bağlı olarak farklı pres tipleri kullanılabilir; vidalı preslerin kullanılması yaygındır, çünkü elma gibi sert meyveler için uygundur ve birçok meyvenin preslenmesine izin verir.

2.5.6 Enzim destekli sulu ekstraksiyon

Son yıllarda, çözügen ekstraksiyonu ve mekanik presleme işlemlerine alternatif olarak organik çözücülerin kullanılması güvenlik açısından sorun teşkil ettiğinden çözücü olarak su kullanımı denenmiş, ancak ilk denemeler düşük yağ verimi dolayısıyla başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Wu ve ark., 2009).

Buna rağmen çevresel açıdan daha güvenilir bir yöntem olduğu için sulu ekstraksiyon çalışmalarına devam edilmektedir. Ayrıca sulu ekstraksiyon yöntemiyle yağ ekstrakte edilebildiği gibi protein de ekstrakte edilebilmektedir (Amarasinghe ve ark., 2009).

Sulu ekstraksiyon yöntemi iş güvenliği ve çevre açısından mekanik presleme ve geleneksel çözücü ekstraksiyonu yöntemlerine göre avantajlıdır; yangın ve patlama tehlikesi içermez, hava kirletici olarak atmosfere uçucu organik bileşik salınımına sebebiyet vermez.

Ayrıca, farklı tohumlarla çalışılabilmesi açısından esnek bir çözümdür (Sineiro ve ark., 1998). Ilımlı işletme koşulları kimi zaman rafine edilmeyi gerektirmeyen yağ eldesini ve sağlıklı gıda üretimini mümkün kılmaktadır (Latif ve Anwar, 2011).

Çözügen ekstraksiyonu ve mekanik preslemede yüksek ilk yatırım maliyeti vardır; sulu ekstraksiyon ile işlem maliyeti ve enerji gereksiniminin düşmesi sağlanabilmektedir. Ancak su ekstraksiyonunu zenginleştirmek için enzim destekli yağ eldesinde ise, enzimler hücre duvarını parçalar ve hücre zarının yağ geçirgenliğini artırarak yağ çıkışını kolaylaştırır (Ramadan ve ark., 2009). Bu durum hücre içerisindeki bileşenlerin daha kolay salınımına imkan sağlamaktadır. Burada; yağ suda çözünmediğinden su hücrelerden salınan yağın yukarı çıkmasını sağlayan ortamı oluşturur. Böylece yağın ekstraksiyon verimi, hücre duvarına etkiyen enzimlerin hidrolitik müdahalesi ile artırılabilir (Moura ve ark., 2008).

Öğütölmüş tohuma enzimle müdahale ederek hücre duvarı yıkımı ve bazı lifli maddelerin parçalanması sağlanmaktadır. Proteaz, amilaz, selölaz, hemiselölaz ve pektinaz gibi enzimlerin bitkisel yağ ekstraksiyonunda etkin şekilde kullanılabilirdiği gösterilmiştir (Ramadan ve Moersel, 2009; Rosenthal ve ark., 2001).

2.5.6.1 Enzim destekli sulu ekstraksiyon işleminde yağ verimine etki eden parametreler

Enzim destekli sulu ekstraksiyon işleminde yağ verimi ve ürün kalitesine birçok faktör etki eder. Enzimin işlevini gerçekleştirmesi için, ekstraksiyon koşullarının enzimin tavsiye edilen kullanımına uygun olması gerekir. Birçok araştırmacı tarafından bildirilen ekstraksiyonu etkileyen başlıca faktörler; enzim bileşimi ve konsantrasyonu, yağlı partikül boyutu, tampon çözelti pH'ı, katı-sıvı oranı, çalkalama hızı, sıcaklık ve inkübasyon zamanıdır (Rosenthal ve ark., 2001).

Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde verime etkisi bulunan parametreler ve bu çalışmalarda kullanılan materyaller Çizelge 2.8'de yer almaktadır.

Çizelge 2.8 Literatürde enzim destekli sulu ekstraksiyona etki eden koşullar ve parametreleri

Ürün	Toz-Su Oranı	Enzim Konsantrasyonu	Hidroliz Süresi	Kaynak
Pamuk Yağı	30 ml	0,25-1.25 ml/g tohum	4-8 saat	Saraç, 2011
Kayısı Çekirdeği Yağı	1:7 (ağırlık: hacim)	0,25-1 ml/g tohum	4-24 saat arası	Nehir-Demir, 2011
Kabak Çekirdeği Yağı	1:7 (ağırlık: hacim)	0,25-1,5 ml/g tohum	4-8-12-18-24-36 saat	Balcıoğlu,2015
Üzüm Çekirdeği Yağı	30 ml tampon	0,25-1,25 ml/g tohum	6-12-18-24 saat	Arslan, 2010
Kaju Yağı	1:5 1:7 1:9 1:11 (ağırlık: hacim)	%0,5-1,0-1,5 ml/ g tohum	1-2-3-4 saat	Nguyen ve Dang, 2016
Hodan Yağı	su oranı %20-30-40	%0,25 enzim/tohum	3-6-9-12 saat	Soto ve ark., 2007
Jatropha Curcas	30 ml	sabit 250 mg enzim	2-4-6-8 saat	Shah ve ark., 2005
Fıstık Yağı	1: 2 (ağırlık: hacim)	50-100-250-500 mg	3-6-9-12-15-18-21-24 saat	Sharma ve ark., 2002
Ayçiçek Yağı	1: 2 (ağırlık: hacim)	0,5-2,0 g 100 g ⁻¹	1-3 saat	Sineiro ve ark., 1998
Kolza Yağı	1:3-1:4-1:5-1:6-1:7-1:8 (ağırlık: hacim)	% 1-2-3-4-5 v/w	1-7 saat	Zhang ve ark., 2007
Kalahari Kavunu Yağı	30 ml	20-50 g kg ⁻¹	12-36 saat	Nyam ve ark., 2009
Çam Çekirdeği Yağı	1:2-1:4-1:6-1:8-1:10-1:12 (ağırlık: hacim)	%0,5-1,0-2,0-2,5-3,0-3,5	1-2-3-4-5 saat	Li ve ark., 2011
Karpuz Çekirdeği Yağı	1:4-1:5-1:6-1:7 (ağırlık: hacim)	% 1,5-2-2,5-3,0	7-8-9-10 saat	Sui ve ark., 2011

Enzimatik sulu ekstraksiyonda izlenen adımlar genelde yağ elde edilecek tohumun öğütülmesi, sulu tampon çözeltisiyle karıştırılması, enzimle inkübasyonu, katı ve sıvı fazların santrifüjle birbirlerinden ayrılması ve sıvı fazdan yağın elde edilmesidir.

Ekstraksiyon sonrası çıkan yağı alabilmek için birçok araştırmada santrifüj kullanılması gerektiği belirtilmiştir (Shende ve Sidhu, 2016). Genelde ekstraksiyon sonrasında karışımlar santrifüj edilince yağ, krema, sulu ve katı faz tabakaları olmak üzere toplam dört faza ayrılmaktadır.

Karşılaşılan en büyük zorluklardan birisi oluşan emülsiyonun yağ verimini düşürmesidir. Emülsiyon giderme, sulu ve enzimatik ekstraksiyonun uygulanabilirliğini belirlemektedir. Bu yüzden ekstraksiyon sırasında emülsiyon oluşursa, yağı ayırmak için emülsiyon kırılmalıdır.

Emülsiyonlar n-hekzan yardımıyla ekstrakte edilebileceği gibi, dondurma-eritme gibi yöntemlerle de kırılabilmektedir (Concha ve ark., 2004).

Enzimatik sulu ekstraksiyonla elde edilen yağın kalitesinin yüksek olduğu araştırmalarda ortaya konmuştur (Shende ve Sidhu, 2016).

Denemeler enzimatik sulu ekstraksiyon ile edilen ham yağın renginin endüstriyel yöntem olan çözücü ekstraksiyonu ile edilen yağın renginden daha açık olduğunu göstermiştir (Moreau ve ark., 2006).

Geleneksel çözen ekstraksiyonu yönteminde glukosinolat, tanin, sinapin ve fitik asit gibi maddeler yağın içinde kalmaktadır (Dominguez ve ark., 1993). Enzimatik sulu ekstraksiyonda ise bu istenmeyen maddeler yağın içinde oldukça düşük miktarda bulunmaktadır (Lee ve ark., 2015). Bu proses ile bazı toksin maddelerin ve besleyici olmayan bileşimlerin yağdan uzaklaştırılması sağlanabilmekte ve detoksisiteye gerek kalmadan yüksek kalitede yağ elde edilmektedir.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde kullanılan enzimler; selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin bileşikleri gibi hücre duvarını oluşturan bileşenlerden

kendi yapıları üzerindeki etkiye sahiptir (Wu ve ark., 2009). Literatürde konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalarda kullanılan enzimler ve yağın elde edildiği hammaddeler Çizelge 2.9'da yer almaktadır.

Çizelge 2.9 Bazı yağlı tohumlardan enzim destekli sulu ekstraksiyon için kullanılan enzimler

Hammadde	Kullanılan enzim	Referans
Yerfıstığı	Alkalaz	Jiang ve ark., 2010
	As1398	
	Prozim	
	Papain	
	kimotripsin	
	Nutrias	
	Protameks	
	Tripsin	
Susam	Alkalaz 2.4L	Latif ve Anwar, 2011
	Proteks 7L	
	Viskozim L	
	Natuzim	
	Kemzim	
Sarıboynuz çekirdeği kabuğu	Selülaz	Li ve ark., 2013
	Hemiselülaz	
	Pektinaz	
Jatropa çekirdeği kabuğu	Prozim	Shah ve ark., 2005
	Selülaz	
	Pectineks Ultra SP-L	
	Promozim	
Karpuz çekirdeği	Proteks 6L	Sui ve ark., 2011

Arslan (2010) üzüm çekirdeği yağını elde etmek için enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi kullandı. Buna göre, enzim tipi, enzim konsantrasyonu,

hidroliz süresi ve çözücünün yağ verimine etki ettiği ve yağ verimini en üst düzeye çıkarmak için optimum koşullara ulaşıldığı kanıtlanmıştır.

Jung (2009), soya fasulyesinden soğuk sıkım yöntemi ile yağ elde etmiştir. Burada ekstraksiyon verimine ön işlemin etkisini belirlemeyi hedefleyen araştırmacı sulu ekstraksiyon yöntemi ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemini soğuk sıkım yönteminin verimine etkisini belirleyeceği ön işlemler olarak kullanmıştır. Buna göre enzim destekli ekstraksiyon ile soğuk sıkımın yağ verimi %62.8'den %95.7'ye yükseltilmiştir.

Szydłowska-Czerniak ve ark., (2010) keten tohumu yağı ekstraksiyonunda soğuk pres yönteminin etkinliğini artırmak için enzim desteğine başvurmuşlardır. Enzim desteğinin soğuk sıkım ile yağ verimini %5'ten %16.4'e çıkardığı sonucuna varılmıştır.

Soğuk pres yöntemi; kullanımı basit, çevre dostu ve yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu alanında en yaygın kullanılan yöntemdir, ancak enzim destekli sulu ekstraksiyon yüksek maliyet ve işlem aşamaları açısından zor olmakla birlikte verimliliği düşüktür. Bu nedenlerden dolayı, enzim ekstraksiyonu bir ön işlem olarak uygulanabilir (Passos ve ark., 2006; Rosenthal ve ark., 1996; Szydłowska-Czernia ve ark., 2010; Sineiro ve ark., 1998).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Hammadde temini

İzmir ili civarında bulunan bir salça fabrikasından temin edilen şasta tipi domates küspeleri Ege Üniversitesi bünyesinde bulunan pilot tesiste suda çöktürme yöntemi ile kabuk ve çekirdeklerine ayrıldı.

Elde edilen domates çekirdekleri tepsili kurutucuda 40°C'de yaklaşık %10 nem içerecek şekilde kurutuldu.

Kurutulmuş çekirdekler yağ ekstraksiyonuna kadar çift kilitli poşetlerde -20 C'de muhafaza edildi.

3.2 Çalışma Planı

Mevcut çalışmada, domates çekirdeğinden yağ ekstraksiyonun soğuk sıkım ve enzim destekli su ekstraksiyon ile yapılması planlanmıştır. Araştırmada, domates atıklarının maksimum düzeyde geri kazanılması amaçlanmaktadır.

Bu nedenle ilk olarak farklı ekstraksiyon teknikleri kullanılarak domates çekirdeklerinden yağın maksimum verimle ekstraksiyonlarına yönelik işlem parametrelerin optimizasyonunda Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmıştır.

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile domates çekirdeklerinden yağın ayrılmasında CYY kullanılmasına yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Çalışmanın bir gıda atığından biyoaktif gıda bileşenlerinin geri kazanım sürecinde yeşil teknolojilere odaklanması ve özellikle ekstraksiyon aşamalarında organik çözügen kullanımının bertaraf edilmesi üzerine çalışılması projenin en önemli özgünlük değeridir.

Yağ verimi üzerine ekstraksiyon değişkenlerinin etkileri CYY kullanılarak belirlenmiştir. Soğuk sıkım ekstraksiyon için seçilen bağımsız değişkenler:

besleme hızı, vida dönüş hızı ve ekstraksiyon sıcaklığı, enzim destekli sulu ekstraksiyon için ise toz:su oranı, enzim miktarı ve hidroliz süresidir.

Her iki ekstraksiyon yöntemi için de bağımsız değişkenlerin seviyeleri literatüre göre belirlenmiştir. Bu seviyeler ön denemelerle de test edilmiştir. CYY yöntemi kullanılarak değişkenlerin yağ verimine lineer, kuadratik ve interaksiyon etkileri belirlenerek oluşturulan model yardımıyla bağımsız değişkenlerin en yüksek yağ verimi sağlayan optimum seviyeleri belirlenmiştir.

Modelin oluşturulması amacıyla Design-Expert 7.0 (STAT-EASE, 2005) istatistik paket programından yararlanılmış ve programın verdiği deneme planı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak bir matematiksel model oluşturulmuş ve belirlenen seviyelerde en yüksek yağ verimi elde edilmesi için gerekli olan optimum koşullar belirlenmiştir.



Şekil 3.1 Mevcut çalışmada kullanılan soğuk sıkım cihazı

Çalışmada, soğuk sıkım ile yağ eldesi için 3 deneysel 17 noktadan farklı kombinasyona sahip ve merkezde 5 tekrarlı oluşan, üç değişken ile oluşturulan Box-Benkhen deneme planı kullanılmıştır.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi için ise 3 deneysel noktadan (17 farklı kombinasyona sahip ve merkezde 5 tekrarlı) oluşan, üç değişken ile oluşturulan Box-Benkhen deneme planı kullanılmıştır.

Oluşturulan bu modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün lineer, quadratik ve interaksiyon etkilerinin yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde Fischer (F-testi) testi uygulanarak bulunmuştur.

Bir modelin sistemin gerçek yanıtına uygun bir yaklaşım olup olmadığına, uyum eksikliğinden (lack of fit) kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun %95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşuluyla karar verilmiştir.

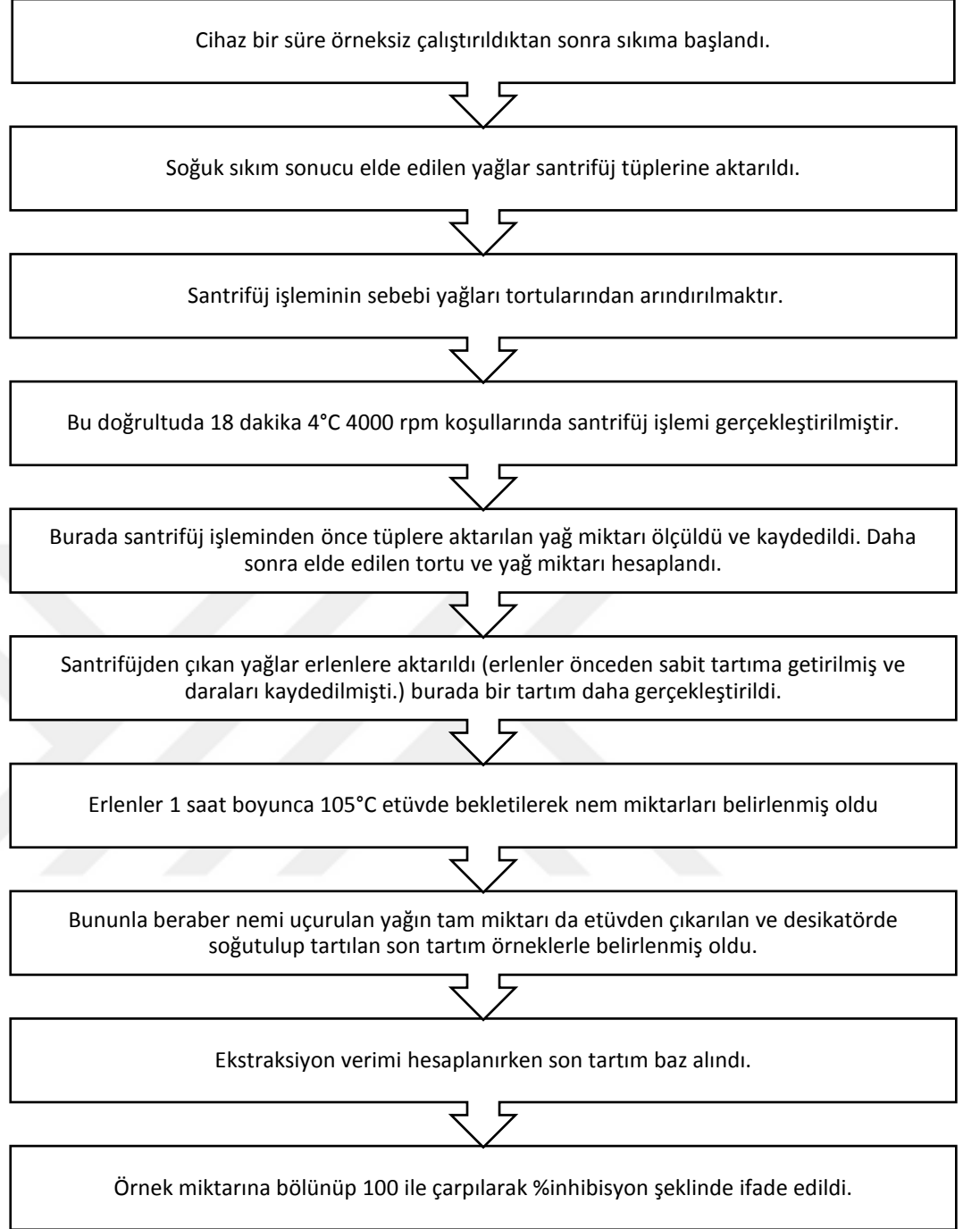
Ayrıca, modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2) düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj R^2), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ve tahminlenmiş çoklu belirleme katsayısı (Pre R^2) kullanılarak test edilmiştir.

Domates çekirdeğinden yağ ekstraksiyonu işleminin için soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon olmak üzere 2 farklı yağ ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Domates çekirdeği aşağıda belirtilen akım şemasına uygun olarak işlenerek +4°C'de depolanmıştır.

Her iki ekstraksiyonda da en yüksek yağ verimini elde etmek için ayrı ayrı Cevap yüzey yöntemi (CY) ile optimizasyon yapılmıştır.

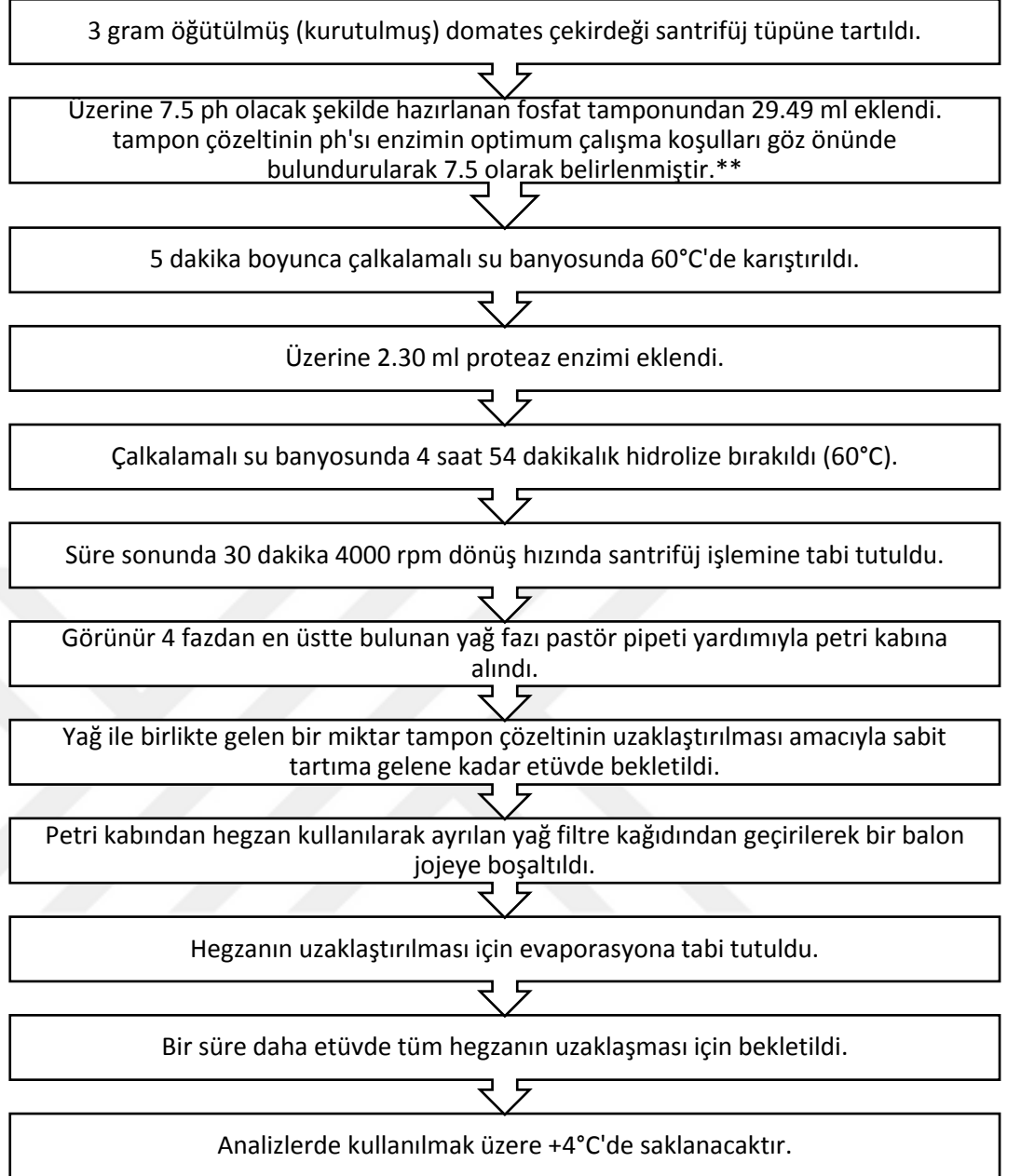
Kurutulmuş domates çekirdeklerine soğuk sıkım öncesinde herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Soğuk sıkım işlemi hız ve sıcaklık kontrollü laboratuvar ölçekli soğuk sıkım makinesiyle (Dikmaksan, Antalya, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Soğuk sıkım yöntemi ile domates çekirdeği yağı ekstraksiyonunun ayrıntıları Şekil-de görüldüğu gibidir.

Sıkım sonrasında, berrak bir yağ elde etmek için 10°C'de 10 dakika 4000 rpm dönüş hızında santrifüj (Universal 320 R Hettich Santrifüj) işlemi uygulanmıştır. Elde edilen yağlar koyu renkli cam şişelerde +4°C'de muhafaza edilmiştir.



Enzim destekli sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi için ise kurutulmuş örnekler önce öğütücü ile toz haline getirilip işleme kadar muhafaza edilmiştir. Toz:su oranı, ön denemelerle belirlendikten sonra CYY nin belirlediği deneme planındaki koşullara göre ayarlanarak hidroliz edilmiştir. Alkalaz enzimi hücre duvarını parçalamak için kullanılmıştır. Oda sıcaklığına ayarlanan karışımın pH değeri kullanılan enzimin optimum çalışma değeri olan 7,5 olarak seçilmiştir. Enzim konsantrasyonu, literatürdeki veriler kullanılarak yapılan ön denemeler

sonucunda ml enzim/g örnek olacak şekilde CYY nin belirlediği deneme planındaki koşullara göre ayarlanmıştır. Enzimin hidroliz süresi ön denemelerle belirlenmiştir ve CYY nin belirlediği deneme planındaki koşullara göre ayarlanmıştır ve çalkalamalı su banyosunda hidrolize bırakılmıştır. alkalama sonrasında tüpler 30°C sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosundan alınarak enzimlerin aktivitesini durdurmak için 95°C sıcaklıktaki etüvde 15 dakika bekletilmiştir. Tüpler, soğutulduktan sonra, 5000 rpm de 25 dakika boyunca santrifüj (Universal 320 R Hettich Santrifüj) işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası üstte toplanan yağ fazy pastör pipeti yardımıyla toplanacaktır. Toplanan yağdaki suyu uzaklaştırmak için, 30 dakika 70°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile domates çekirdeği yağı eldesinin ayrıntıları akım şemasında görüldüğü gibidir.



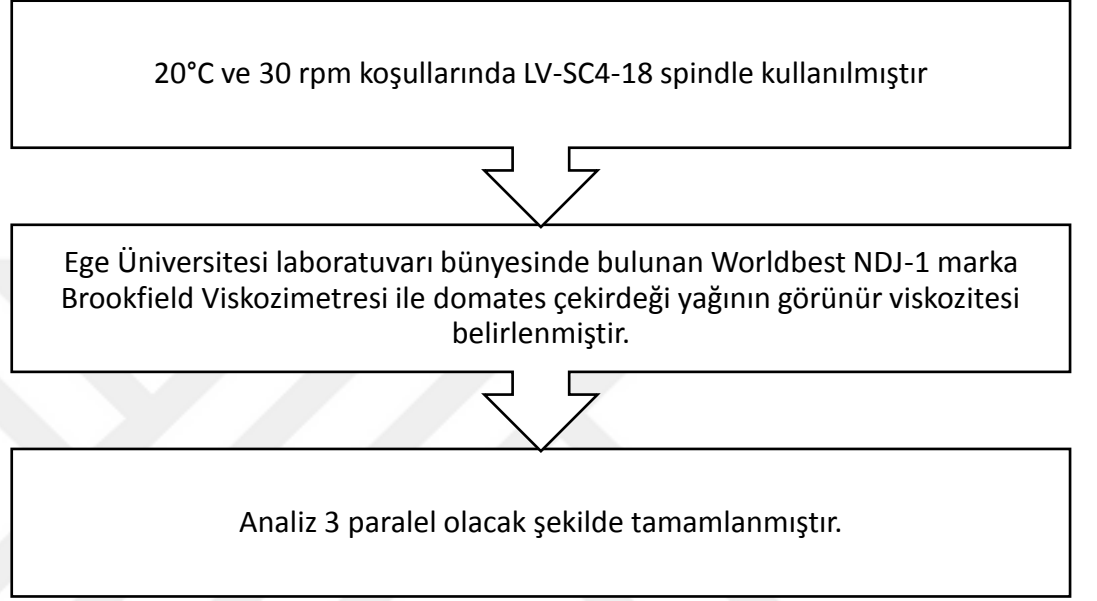


Şekil 3.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde santrifüj sonrası fazların görünümü

3.3 Domates Çekirdeği Yağının Karakterizasyonu ve Biyoaktivitesinin Araştırılması

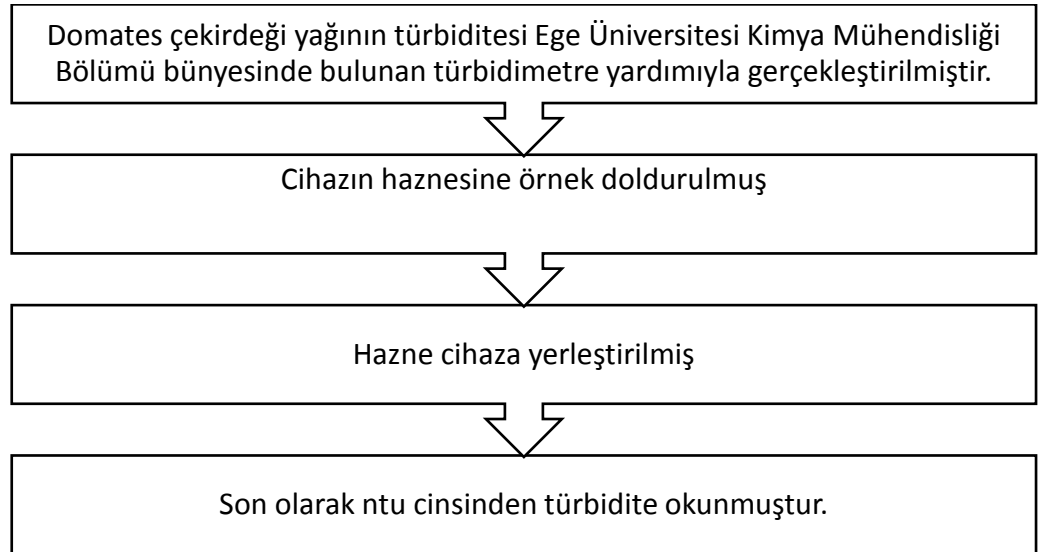
3.3.1 Fiziksel Analizler

3.3.1.1 Görünür viskozitenin belirlenmesi



3.3.1.2 Yağın türbiditesi

Okuma 3 paralel 3 tekrar şeklinde gerçekleştirilmiştir.



3.3.1.3 Yağın renk değerlerinin belirlenmesi

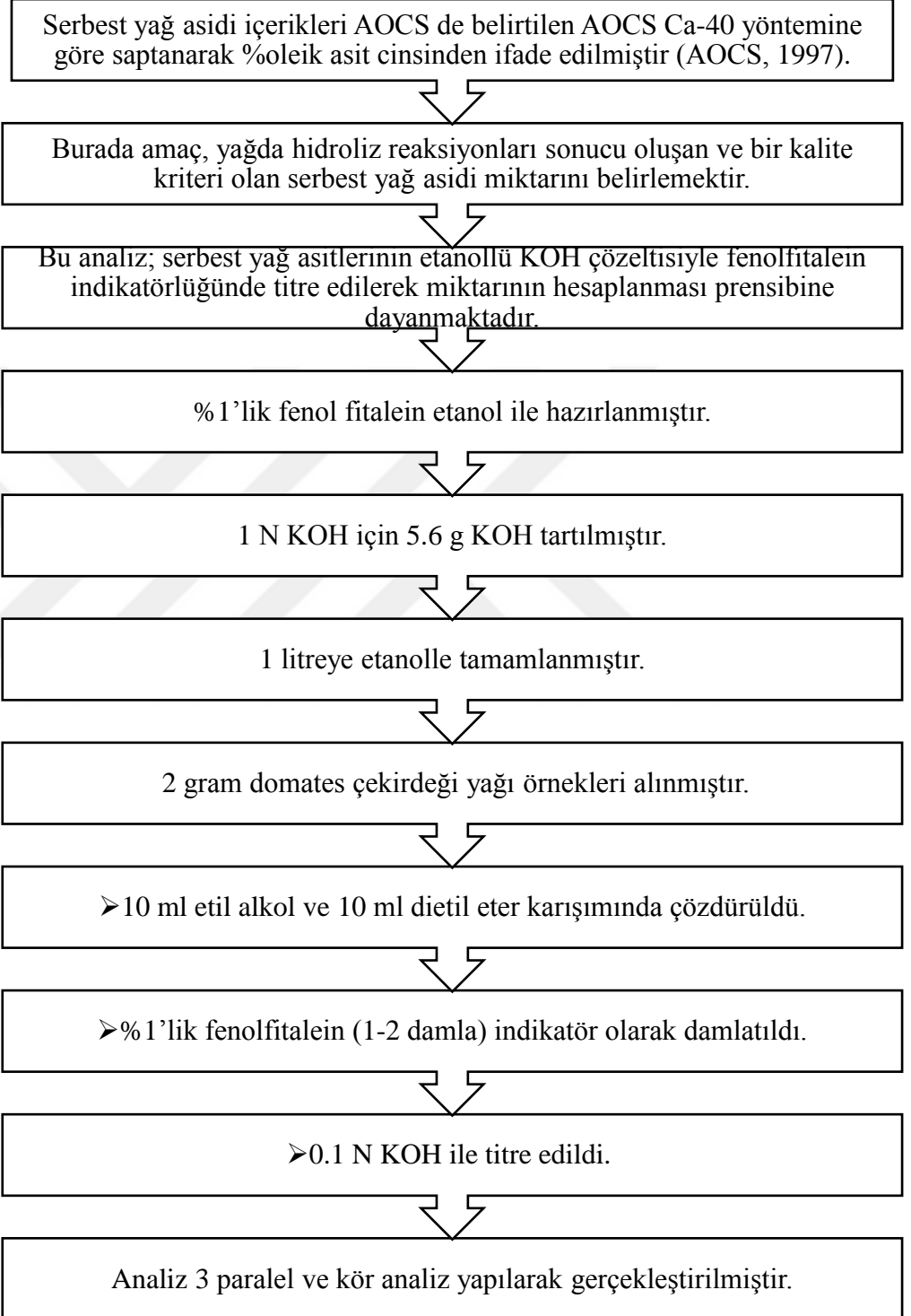
Domates ekirdeği yağının renk değerleri L, a ve b (CFLX 45-2 Model Colorimeter; HunterLab, Reston, VA) ile belirlenmiştir.

Analiz 3 paralel ve 3 okuma şeklinde gerçekleştirilmiştir.



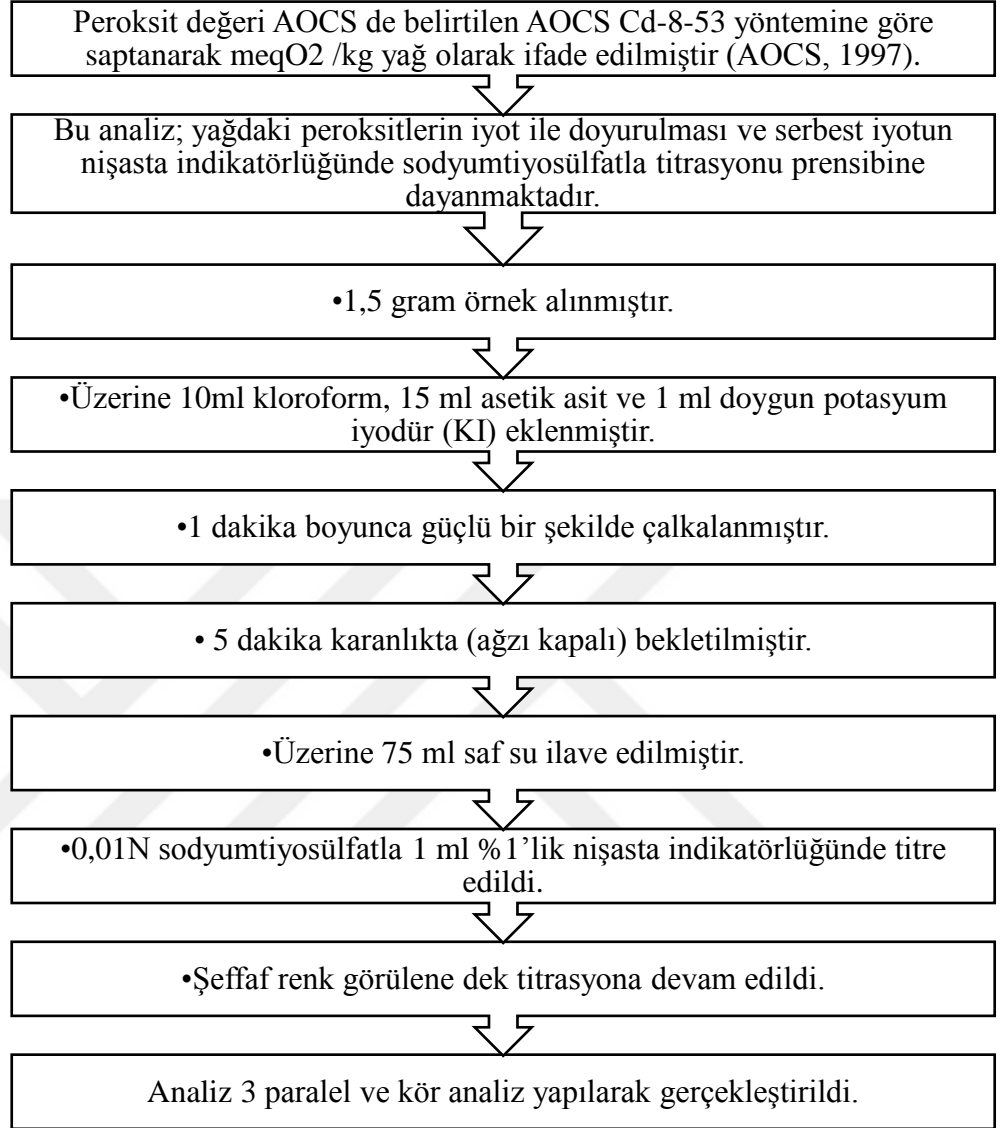
3.3.2 Kimyasal Analizler

3.3.2.1 Serbest yağ asidi miktarının belirlenmesi



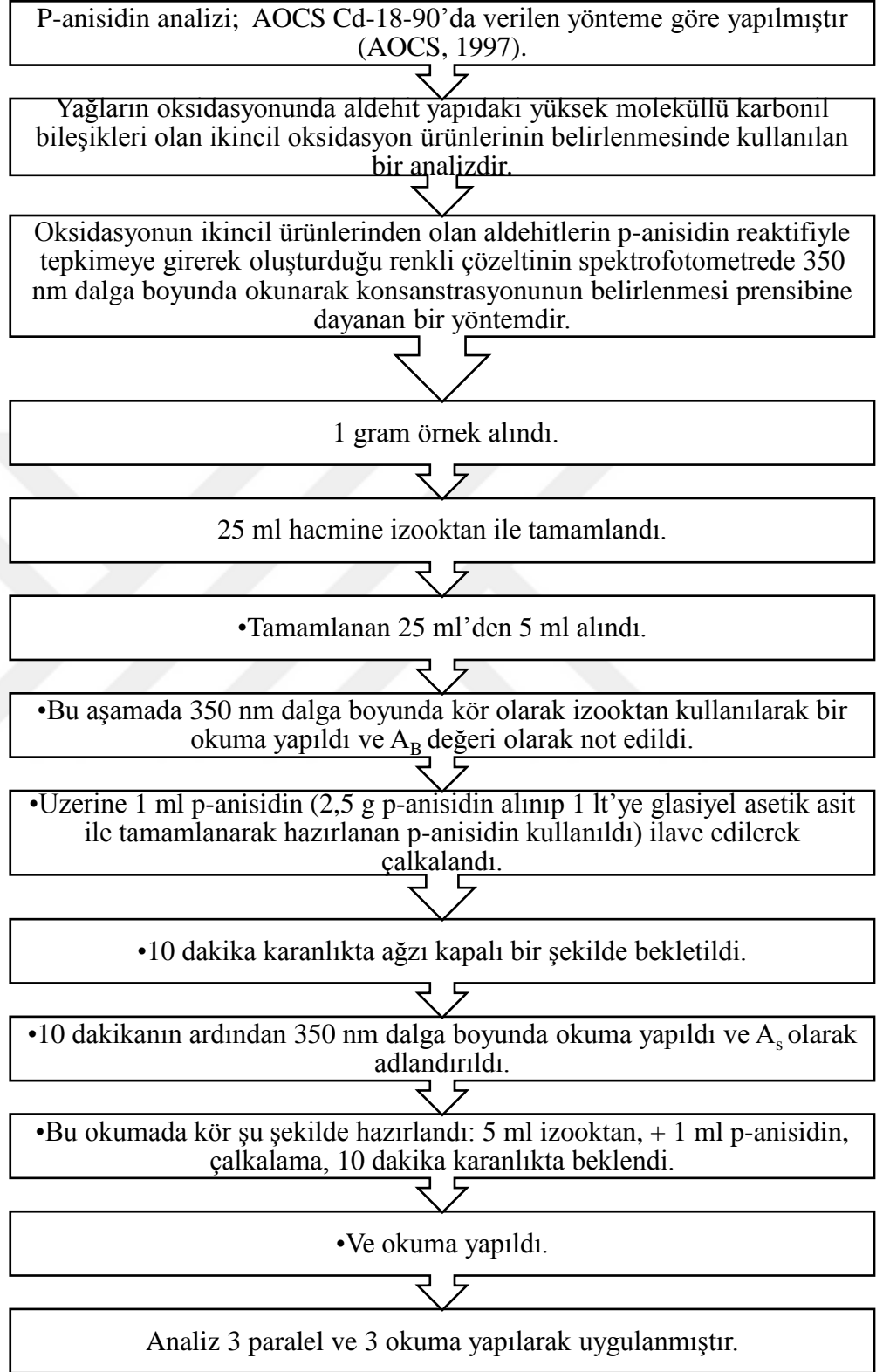
$$\%oleik\ asit\ cinsinden\ serbest\ yağ\ asidi = \frac{V * N * 28.2}{m}$$

3.3.2.2 Peroksit sayısının belirlenmesi



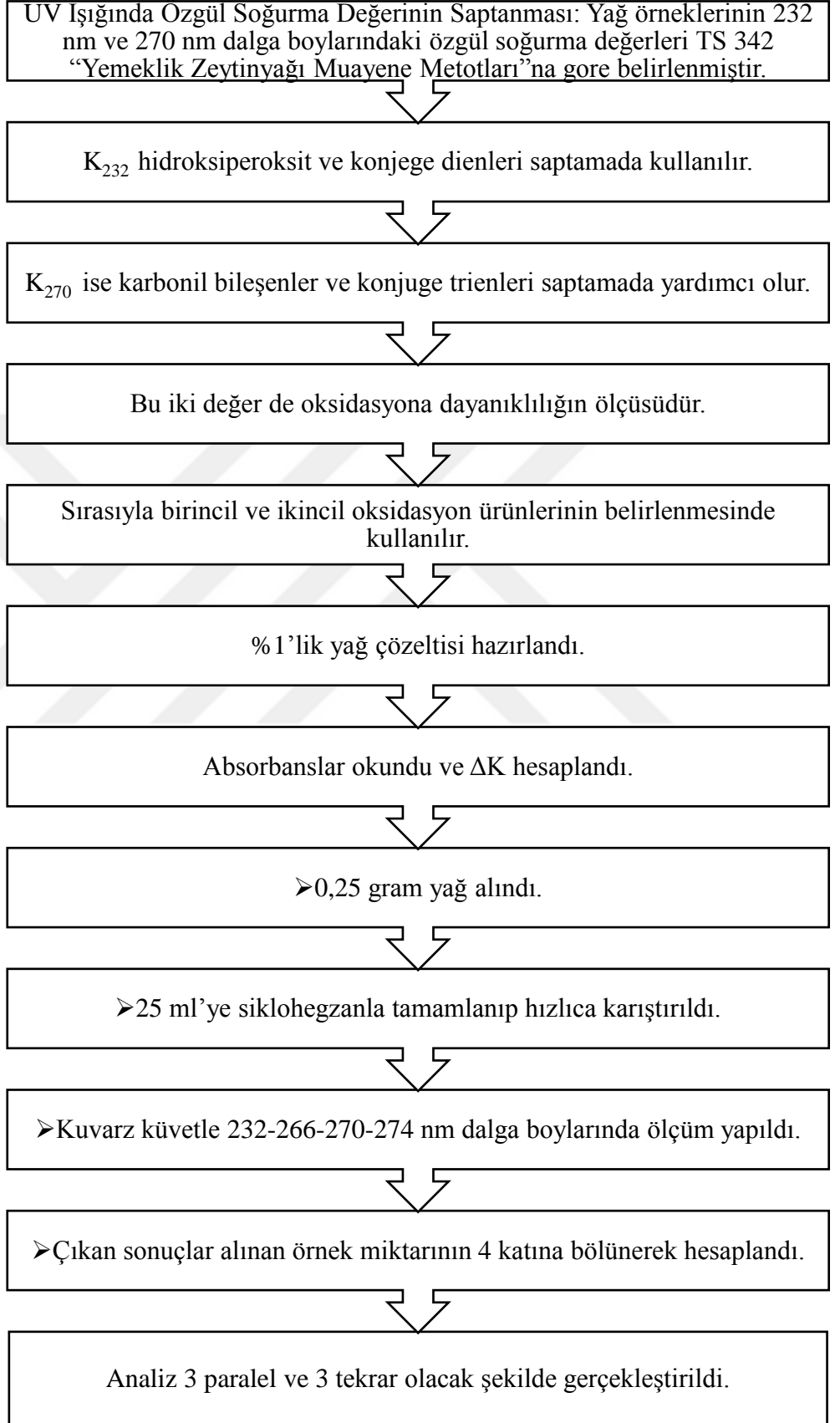
$$\text{Peroksit sayısı} = \frac{(V_1 - V_{\text{kör}}) * N * 1000}{m}$$

3.3.2.3 P-Anisidin değerinin belirlenmesi



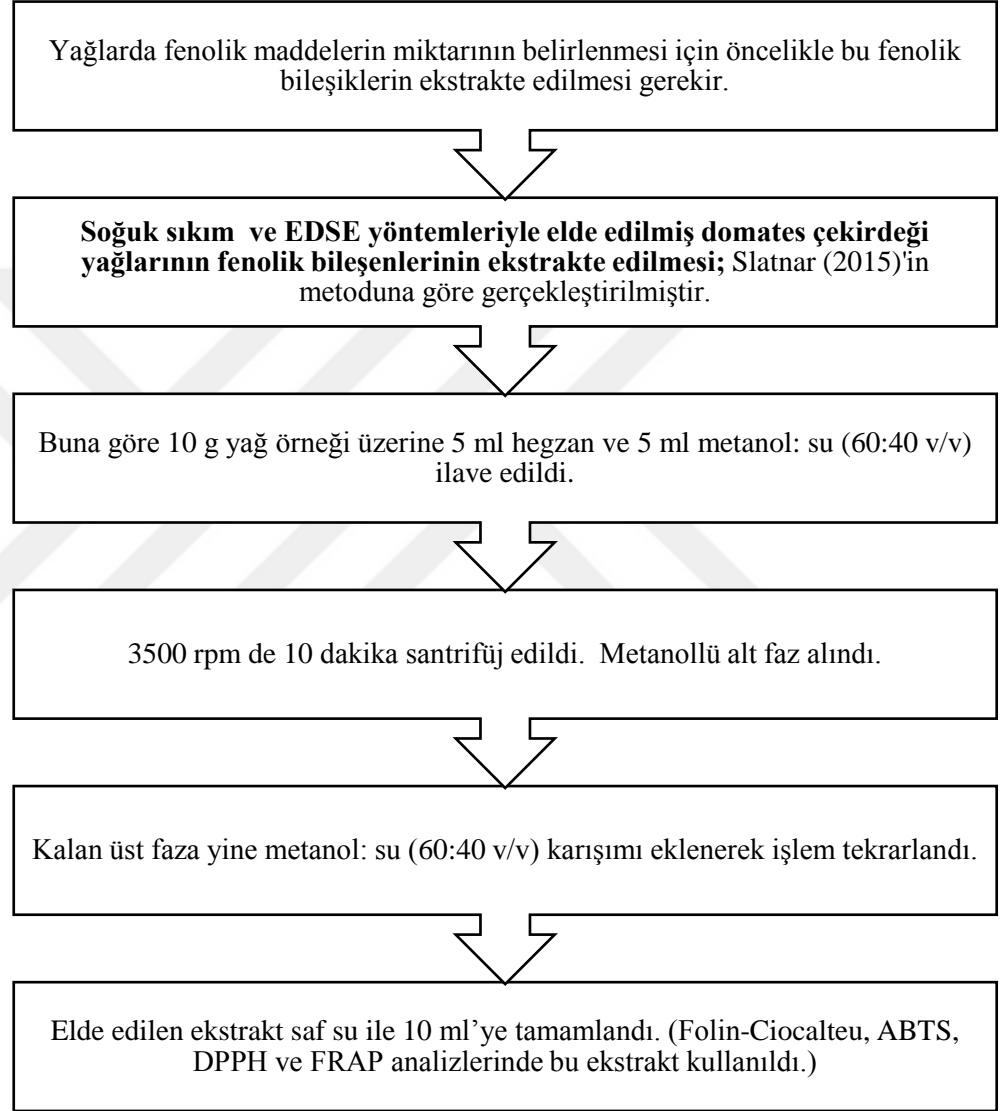
$$P - anisidin değeri = \frac{10 * 1,2 * (A_s - A_B)}{m}$$

3.3.2.4 K_{232} ve K_{270} değerlerinin belirlenmesi

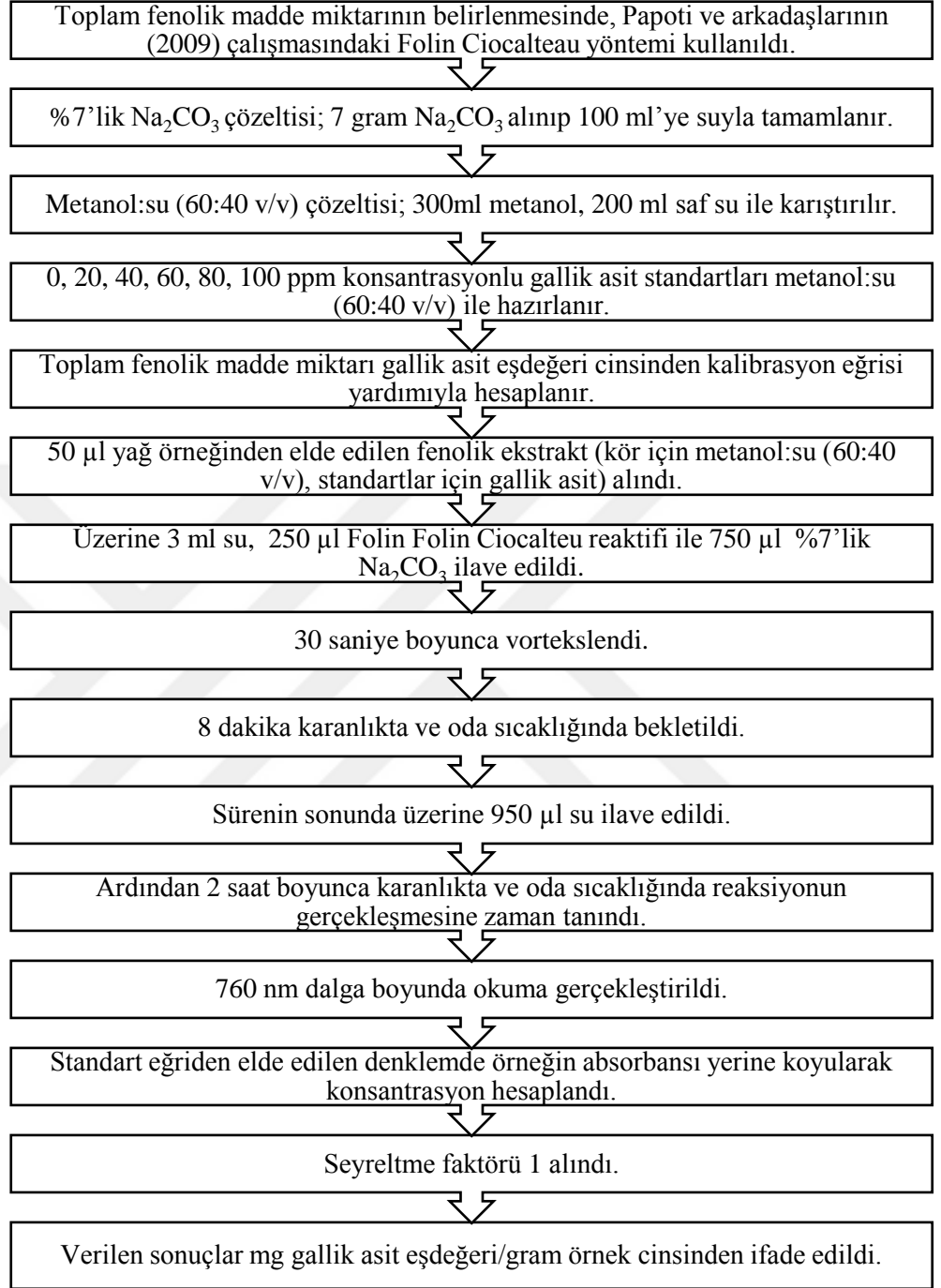


$$\Delta K = K270 - \frac{(K274 + K266)}{2}$$

3.3.2.5 Fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu

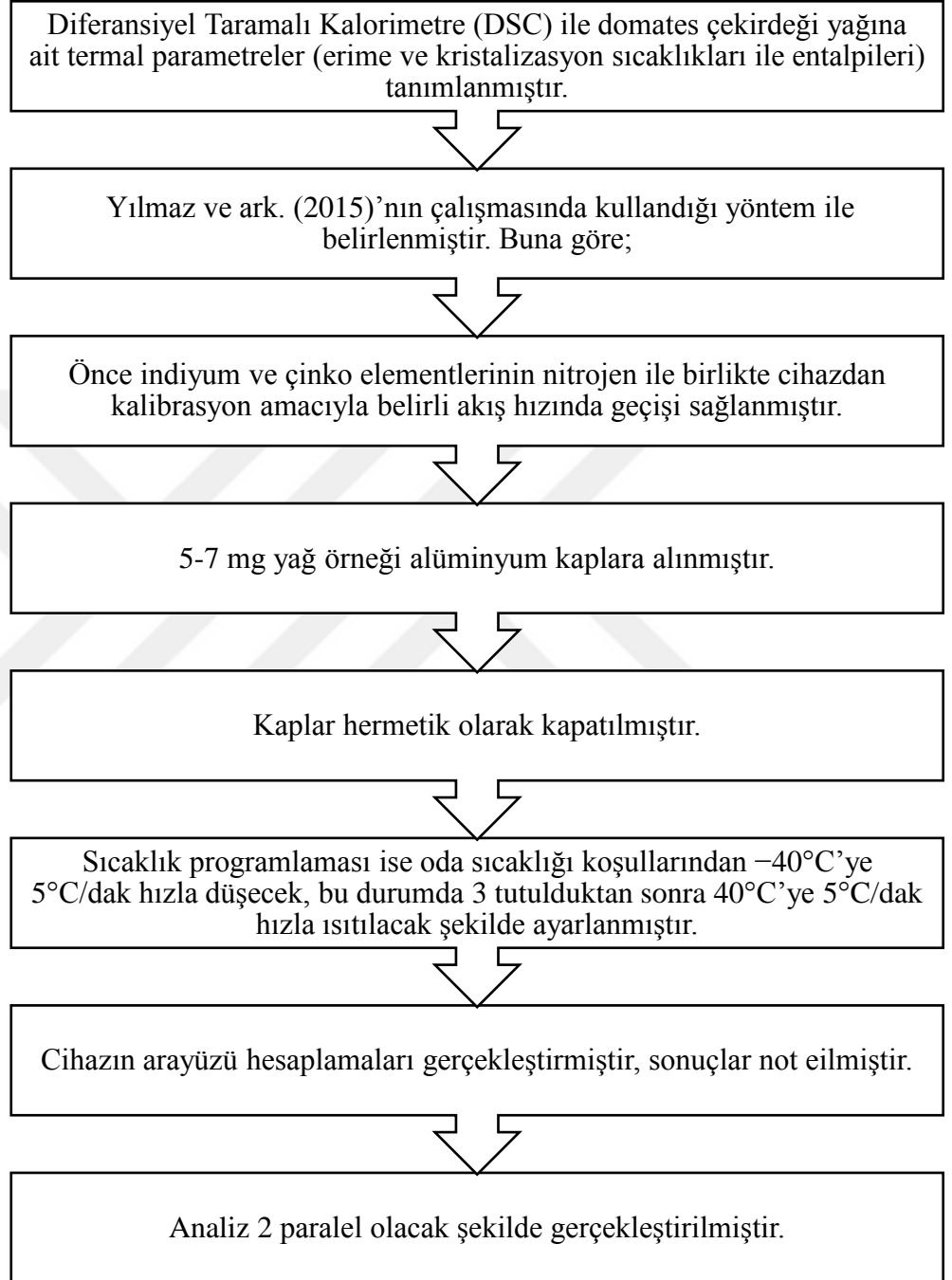


3.3.2.6 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi



3.3.3 Isıl Özelliklerin Belirlenmesi ve Enstrümental Analizler

3.3.3.1 DSC ile termal parametrelerin belirlenmesi



3.1.3.2 Ransimat ile oksidatif stabilitenin belirlenmesi

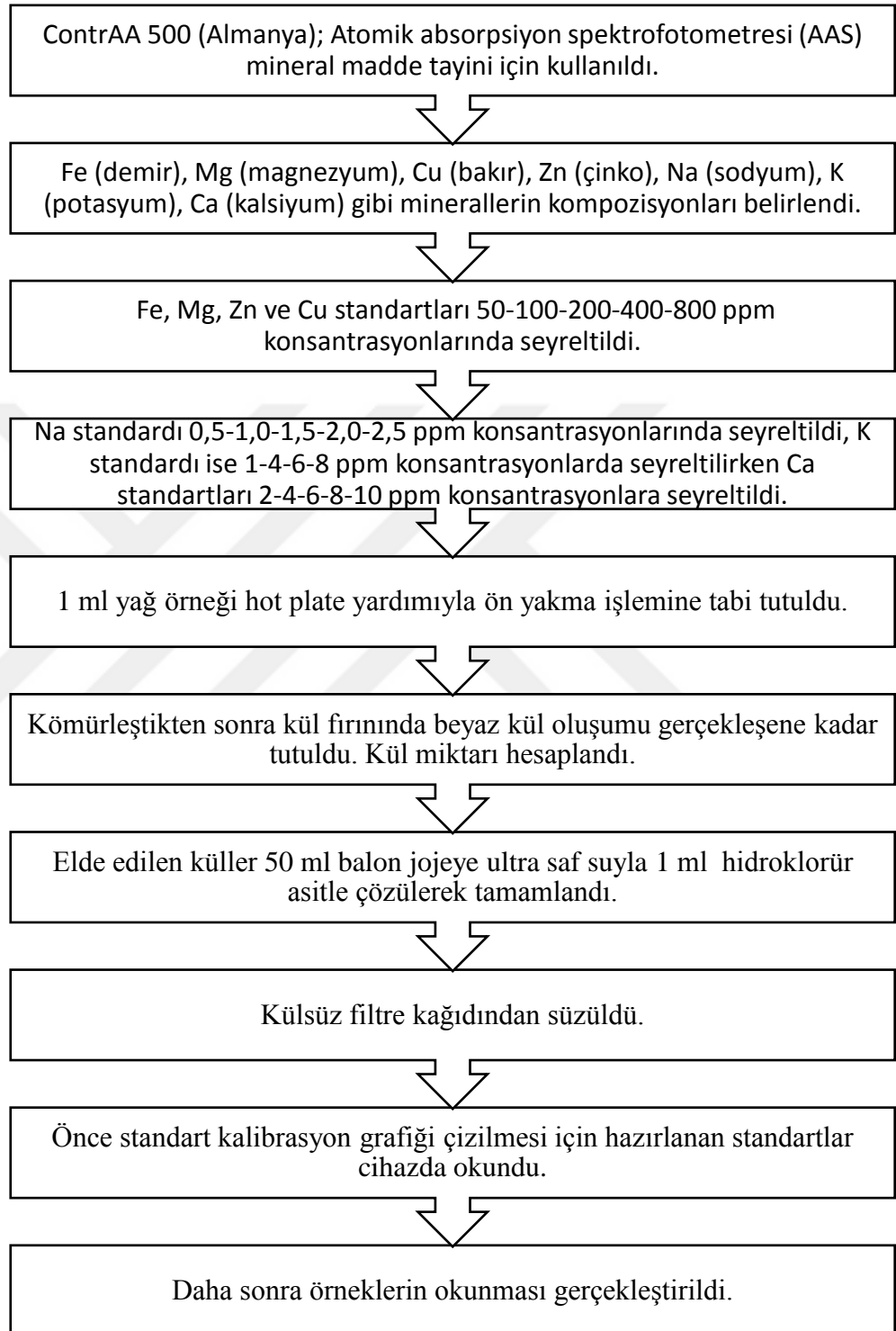
Yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde Zeytincilik Araştırma İstasyonu bünyesindeki Ransimat 743 (Metrohm Ltd., Herisau, İsviçre) cihazı kullanılmıştır.

Ransimat ile oksidatif stabilitenin belirlenmesi; sabit bir hava akımı varlığında yüksek sıcaklık yardımıyla yağ örneklerinde meydana gelen uçucu organik asitlerin cihazdaki saf suya geçmesi ve bu suyun iletkenliğindeki artışın cihaz tarafından indüksiyon periyotları şeklinde algılanması esasına dayanır.

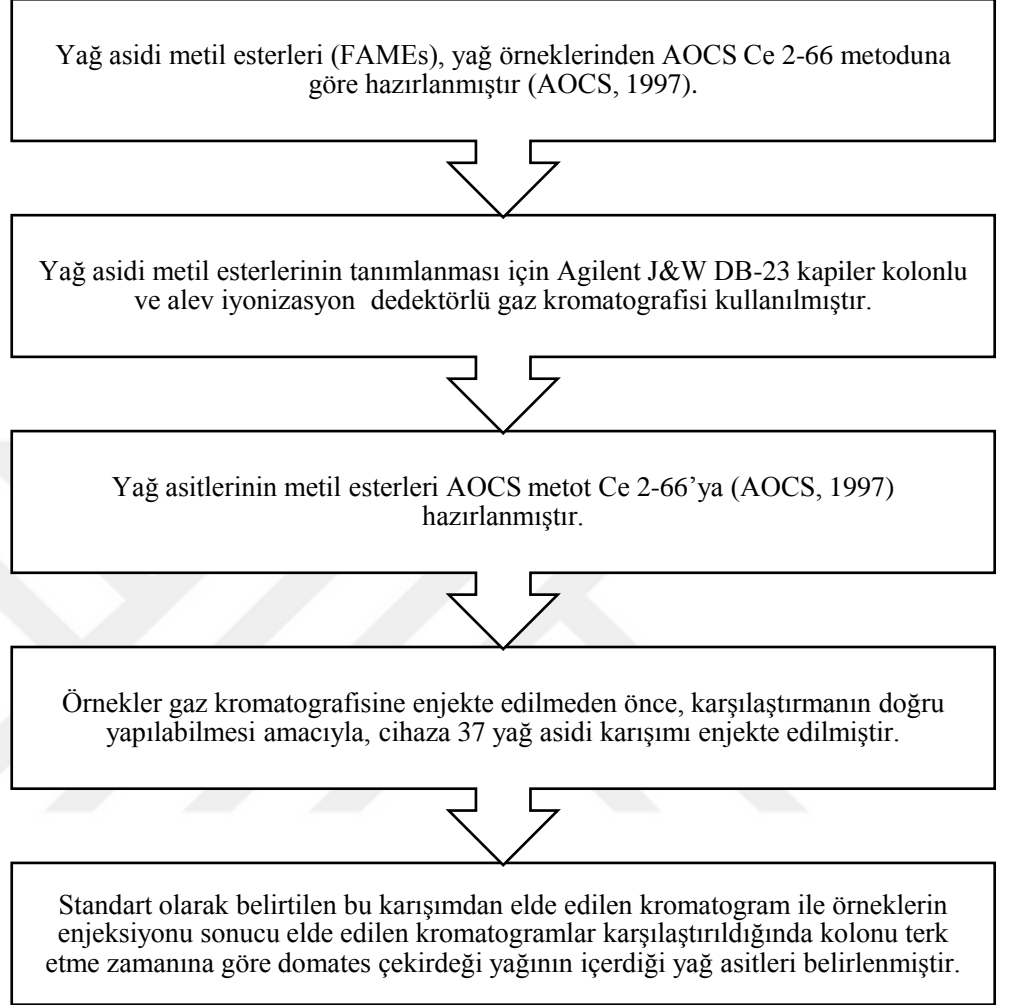
Buna göre domates çekirdeği yağlarının oksidatif stabilitesi 3 g yağ örneği alınıp 20 L/saat hava akımında 120°C blok sıcaklığına maruz bırakılarak belirlenmiştir.

Elde edilen indüksiyon periyotları da saat cinsinden ifade edilir. Analiz 2 paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

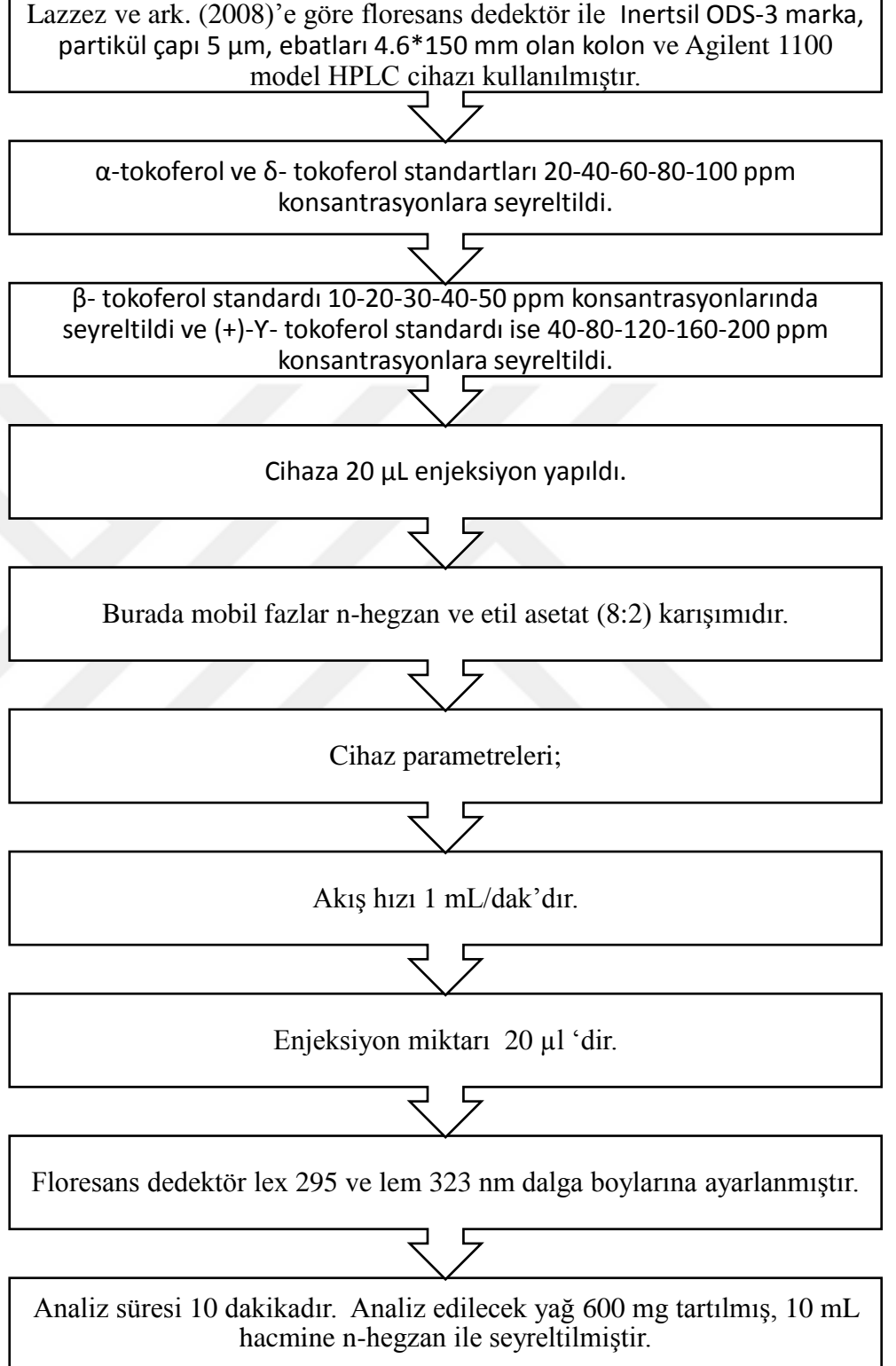
3.3.3.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile mineral madde tayini



3.3.3.4 Gaz Kromatografisi ile yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi

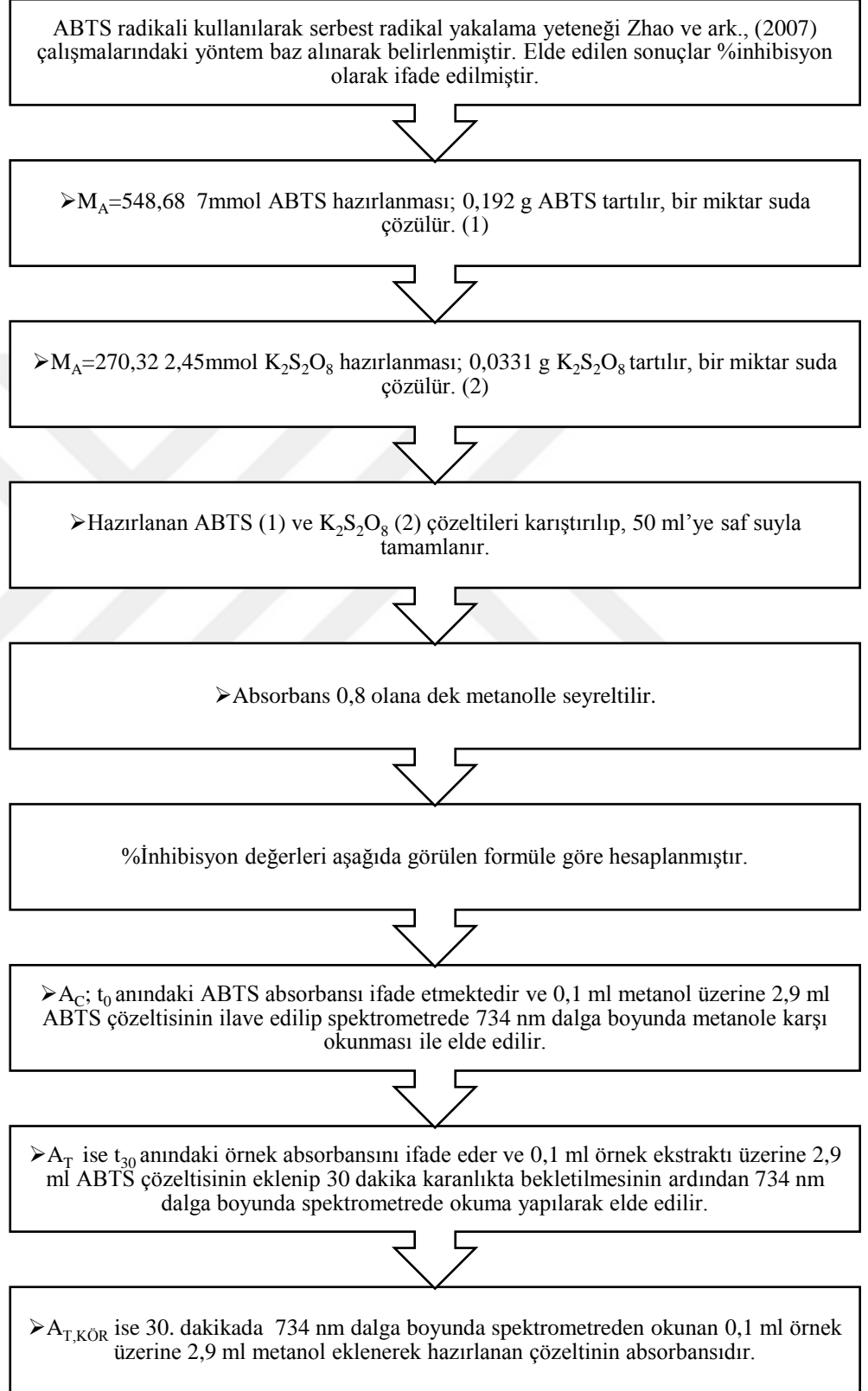


3.3.3.5 Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile tokoferol içeriğinin belirlenmesi



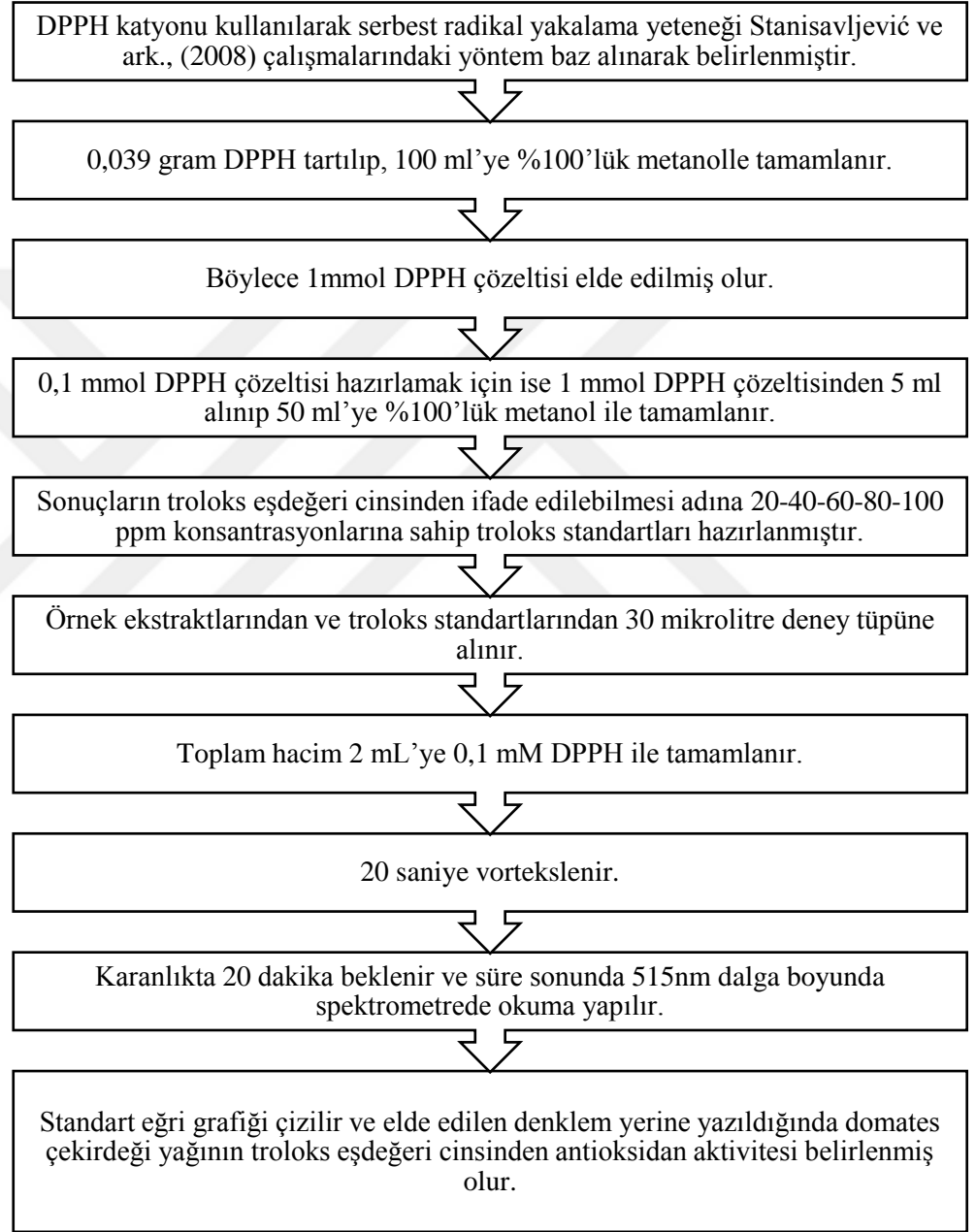
3.3.4 Biyokimyasal Analizler

3.3.4.1 ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

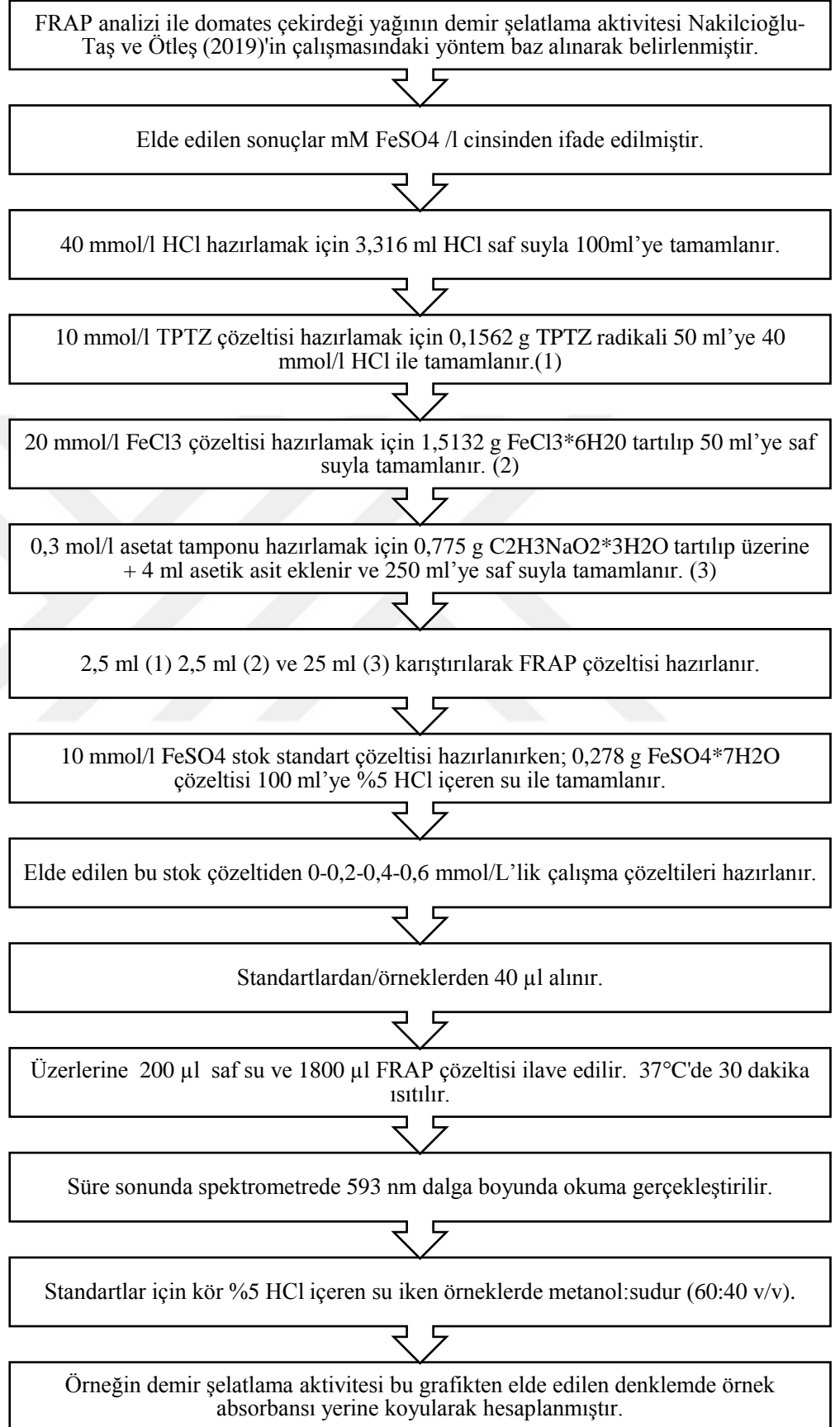


$$\%İnhibisyon = \frac{\text{kontrolün absorbansı} - \text{örnek absorbansı}}{\text{kontrol absorbansı}} * 100$$

3.3.4.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini



3.3.4.3 FRAP yöntemi ile antioksidan aktivite tayini



3.3.4.4 Toplam canlı sayımı

Dökme plak yöntemi ile soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yoluyla elde edilen domates çekirdeği yağları üzerinde toplam canlı sayımı gerçekleştirilmiştir (Gündüz et. al, 2019). Hazır besiyeri PCA kullanılmıştır ve inokulum miktarı her dilüsyon için 1 ml değerindedir.

3.3.5 İstatistiksel Analiz

İki farklı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının karakterizasyonu ve biyoaktivitelerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen analizlerin sonuçları; aralarında istatistiksel derecede önemli bir farkın olup olmadığının belirlenmesi amacıyla SPSS paket programında tek örneklem t-testine tabi tutulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Soğuk Sıkım ve Enzim Destekli Sulu Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemleri ile domates çekirdeği yağı eldesinde yağ veriminin en fazla olduğu koşulların bulunması amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Yağ verimi üzerine etkili olduğu literatür araştırmaları sonucunda bilinen soğuk sıkım yöntemi için; besleme hızı, vida dönüş hızı ve sıcaklık, enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için tampon çözelti miktarı, enzim miktarı ve hidroliz süresi olmak üzere 3'er faktör belirlenmiştir. Bu faktörler ve yanıtın (yağ verimi) optimize edilebilmesi için Box Behnken deneme planı (2^3 faktöriyel tasarım) uygun bulunmuştur. Buna göre faktörler için alt ve üst sınırlar yine literatürdeki çalışmalar göz önüne alınarak belirlenmiş ve programa aktarılmıştır (Çizelge 4.1 ve 4.2). Deneme planı oluşturulurken alt ve üst sınırlar ile birlikte orta noktalar diğer bir deyişle bu sınırların ortalama değerlerinde yani merkez noktalarda da denemeler program tarafından oluşturulmuştur. Box Behnken, bahsi geçen bu merkez noktada 5 deneme ile birlikte 17 deneme içeren bir tasarımdır (Çizelge 4.3 ve 4.4).

Çizelge 4.1 Sırasıyla soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi adına Box Behnken Deneme planı için belirlenen faktörlerin alt ve üst sınırları ile merkez noktaları

Faktörün Simgesi	Faktörün Adı	Alt Sınır (-1)	Merkez Nokta (0)	Üst Sınır (1)
A	Besleme Hızı	0,3	0,4	0,5
B	Vida Hızı	20,0	35,0	50,0

C	Sıcaklık	80,0	130,0	180,0
---	----------	------	-------	-------

Çizelge 4.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu adına belirlenen koşullar

Faktörün Simgesi	Faktörün Adı	Alt Sınır (-1)	Merkez Nokta (0)	Üst Sınır (1)
A	Tampon çözelti	15	22,5	30
B	Enzim miktarı	0,75	2,25	3,75
C	Süre	4	8	12

Çizelge 4.3 Soğuk sıkım yöntemi için belirlenen Box Behnken Deneme planı

Deney Kodu	Besleme Hızı (kg/sa)	Vida Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
1	0,3	20	130
2	0,5	20	130
3	0,3	50	130
4	0,5	50	130
5	0,3	35	80
6	0,5	35	80
7	0,3	35	180
8	0,5	35	180
9	0,4	20	80
10	0,4	50	80

11	0,4	20	180
12	0,4	50	180
13	0,4	35	130
14	0,4	35	130
15	0,4	35	130
16	0,4	35	130
17	0,4	35	130

Çizelge 4,4 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için belirlenen Box Behnken Deneme planı

Deney Kodu	Tampon çözelti miktarı (ml)	Enzim miktarı (ml)	Süre (sa)
1	15,00	0,75	8,00
2	30,00	0,75	8,00
3	15,00	3,75	8,00
4	30,00	3,75	8,00
5	15,00	2,25	4,00
6	30,00	2,25	4,00
7	15,00	2,25	12,00
8	30,00	2,25	12,00
9	22,50	0,75	4,00
10	22,50	3,75	4,00
11	22,50	0,75	12,00
12	22,50	3,75	12,00
13	22,50	2,25	8,00
14	22,50	2,25	8,00
15	22,50	2,25	8,00
16	22,50	2,25	8,00
17	22,50	2,25	8,00

Soğuk sıkım yöntemine ait faktörlere (besleme hızı, vida hızı ve sıcaklığa) ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemine ait faktörlere (tampon çözelti

miktarı, enzim miktarı ve hidroliz süresi) bağlı ikinci dereceden polinomial denklemler regresyon analizi sonrası cevaplar için, bu çalışmada tek cevap olan yağ verimi için, aşağıda görülmektedir.

$$Y_1 = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k B_{ij} x_{ij} \quad (k=1,2,3)$$

Deneysel veriler ile modelin birbirleriyle uyum içerisinde olup olmadığı ANOVA (varyans analizi) ile belirlenmiştir. Beklenen yanıt için; belirlenen modelin uygun olup olmadığı lack of fit değeri ile tahminlenebilir. Buna göre lack of fit değerinden kaynaklanan hatanın önemsiz (not significant), regresyondan sonucu ortaya çıkan varyasyonun %95 güven aralığında önemli (significant) durumda görülmesi ile modelin uygunluğu sağlanmış olur. Yine modelin uygunluğunun belirlenmesinde faydalanılan testler arasında; regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj- R^2), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ve tahminlenmiş çoklu belirleme katsayısı (Pre- R^2) bulunmaktadır. Kalıntı hata değerlerinin birbirlerinden bağımsız olduğu varsayılmıştır, bu varsayımı geçerli kılmak adına kalıntıya karşı normal olasılık ile öngörülen değerlere karşı kalıntı hata grafikleri oluşturulmuştur. Optimum işlem koşullarının (yağ veriminin maksimize edildiği) belirlenmesinde bahsi geçen testlerle ve çizilen cevap yüzey eğrileri, izohips eğrileri ile birlikte istenilebilirlik (desirability) fonksiyonu metodundan yararlanılmıştır. Regresyon analizi, istatistiksel analizler, izohips ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 7.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Box Behnken deneme planı uygulanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.5 Box Behnken deneme planına göre soğuk yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Deney Kodu	Besleme Hızı (kg/h)	Vida Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	Yağ Verimi (%)
1	0,3	20	130	8,94

2	0,5	20	130	8,65
3	0,3	50	130	9,75
4	0,5	50	130	9,62
5	0,3	35	80	12,33
6	0,5	35	80	10,85
7	0,3	35	180	6,36
8	0,5	35	180	6,74
9	0,4	20	80	13
10	0,4	50	80	10,86
11	0,4	20	180	5,01
12	0,4	50	180	6,41
13	0,4	35	130	10,3
14	0,4	35	130	10,67
15	0,4	35	130	10,99
16	0,4	35	130	9,51
17	0,4	35	130	11,17

Çizelge 4.6 Box Behnken deneme planına göre enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Deney Kodu	Tampon çözelti miktarı (ml)	Enzim miktarı (ml)	Süre (sa)	Yağ Verimi (%)
1	15,00	0,75	8,00	4,95
2	30,00	0,75	8,00	8,36
3	15,00	3,75	8,00	7,82
4	30,00	3,75	8,00	8,10
5	15,00	2,25	4,00	7,20

6	30,00	2,25	4,00	9,61
7	15,00	2,25	12,00	8,78
8	30,00	2,25	12,00	8,82
9	22,50	0,75	4,00	7,96
10	22,50	3,75	4,00	8,83
11	22,50	0,75	12,00	6,75
12	22,50	3,75	12,00	8,30
13	22,50	2,25	8,00	7,65
14	22,50	2,25	8,00	7,21
15	22,50	2,25	8,00	7,61
16	22,50	2,25	8,00	8,23
17	22,50	2,25	8,00	7,47

Sonuçlar incelenerek faktörlerin cevaba etkileri varyans analizi (ANOVA) çizelgesi göz önüne alınarak bulunmuştur. Çoklu lineer regresyon analizi uygulanarak faktörler ve cevap arasındaki ilişki matematiksel modellerle ortaya koyulmuştur. Buna göre modellere faktörlerin başta lineer etki terimleri, ardından kuadratik ve interaksiyon etki terimleri birlikte eklenmiştir. Model uyumsuzluğu (lack of fit) ve kareler toplamındaki artış değerleri analize tabi tutulmuştur. Çizelge 4.7, 4.8 ve Çizelge 4.9, 4.10'da sırası ile Yağ verimi için Ardışık Model Kareler Toplamı ve Yağ verimi için Model Uygunsuzluğu Testi sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.7 Soğuk sıkım yöntemi sonucu elde edilen yağ verimi için Ardışık Model Kareler Toplamı

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Ortalama vs Toplam	1527,797	1	1527,80		
Linear Ortalama vs	63,8178	3	21,27	17,93	< 0,0001
2FI vs Linear	4,0042	3	1,33	1,17	0,3696

Quadratic vs 2FI	8,13672	3	2,71	5,79	0,0261
Cubic vs Quadratic	1,5478	3	0,52	1,19	0,4194
Kalıntı	1,73408	4	0,43		
Toplam	1607,037	17	94,53		

Çizelge 4.8 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi sonucu elde edilen yağ verimi için Ardışık Model Kareler Toplamı

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Ortalama vs Toplam	1050,72	1	1050,72		
Linear vs Ortalama	7,99	3	2,66	3,74	0,0388
2FI vs Linear	3,97	3	1,32	2,51	0,1186
Quadratic vs 2FI	3,72	3	1,24	5,57	0,0286
Cubic vs Quadratic	1,00	3	0,33	2,36	0,2124
Kalıntı	0,56	4	0,14		
Toplam	1067,96	17	62,82		

Çizelge 4.9 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen yağ verimi için Model Uygunsuzluğu Testi

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Linear	13,69	9	1,52	3,51	0,1195
2FI	9,68	6	1,61	3,79	0,1120
Quadratic	1,55	3	0,52	1,19	0,4194
Cubic	0,000	0			
Saf Hata	1,73	4	0,43		

Çizelge 4.10 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağ verimi için Model Uygunsuzluğu Testi

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Linear	8,69	9	0,97	6,86	0,0397
2FI	4,72	6	0,79	5,59	0,0588
Quadratic	1,00	3	0,33	2,36	0,2124
Cubic	0,000	0			
Saf Hata	0,56	4	0,14		

Bulgular incelendiğinde başlangıçta varsayıldığı gibi yağ veriminin tahminlenmesi için ikinci dereceden polinomiyal modellerin uygun olduğu desteklenmektedir. Çizelge 4.11 ve 4.12’de deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesi ile ilgili varyans analizi verilmiştir. Faktörlerin cevaplar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik etkilerinin istatistiksel olarak ne ölçüde önemli olduğu Çizelge 6’da ifade edilmiştir. Etkilerin istatistiksel anlamda model açısından önemliliği F ve p -değerlerinden yola çıkılarak belirlenmiştir. Yine bahsi geçen çizelgede kalıntı hata, deneysel tasarımın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanması ile saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) olarak ayrılmıştır. Burada hedeflenen; modelin matematiksel olarak uygunsuzluğunu ifade eden lack of fit değerinin önemsiz olması, regresyon modeli için anlamlı olmasıdır (Myers ve Montgomery,1995). Çalışmadaki sonuç da bunu sağlamaktadır.

Çizelge 4.11 Tüm faktörlerin (soğuk sıkım yönteminde yağ verimine etkisi olan) cevaplar üzerindeki lineer, interaksiyon ve kuadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Model	75,96	9	8,44	18,00	0,0005

A-A	0,29	1	0,29	0,62	0,4583
B-B	0,14	1	0,14	0,29	0,6079
C-C	63,39	1	63,39	135,21	< 0,0001
AB	6,400E-003	1	6,400E-003	0,014	0,9103
AC	0,86	1	0,86	1,84	0,2165
BC	3,13	1	3,13	6,68	0,0362
A ²	1,13	1	1,13	2,42	0,1638
B ²	2,49	1	2,49	5,31	0,0546
C ²	3,71	1	3,71	7,92	0,0260
Kalıntı	3,28	7	0,47		
Model uyumsuzluğu	1,55	3	0,52	1,19	0,4194
Saf Hata	1,73	4	0,43		
Toplam	79,24	16			

Çizelge 4.12 Tüm faktörlerin (enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde yağ verimine etkisi olan) cevaplar üzerindeki lineer, interaksiyon ve quadatik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	P değeri
Model	15,68	9	1,74	7,82	0,0064

A-A	4,71	1	4,71	21,15	0,0025
B-B	3,16	1	3,16	14,20	0,0070
C-C	0,11	1	0,11	0,51	0,4997
AB	2,45	1	2,45	10,99	0,0128
AC	1,40	1	1,40	6,30	0,0404
BC	0,12	1	0,12	0,52	0,4947
A ²	0,11	1	0,11	0,47	0,5143
B ²	0,99	1	0,99	4,44	0,0732
C ²	2,77	1	2,77	12,41	0,0097
Kalıntı	1,56	7	0,22		
Model uyumsuzluğu	1,00	3	0,33	2,36	0,2124
Saf Hata	0,56	4	0,14		
Toplam	17,24	16			

Regresyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak modellerin deneysel veriyi hangi ölçüde karşıladığı ortaya koyulmuştur. Modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.13 ve 4.14'te özetlenmiştir. Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2 > 0.95$) modeller tarafından açıklanabilmektedir. Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa da R^2 'de bir artışa sebep olmaktadır. Düzeltilmiş

regresyon katsayısı R^2_{adj} değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması daha doğru sonuçlar almayı sağlar (Myers ve Montgomery, 1995). Tüm modeller için düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} değeri; 0.9053 olarak hesaplanmış ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin birbirlerine yakın olması (%5) modellerin istatistiksel anlamda önemsiz terimleri içermediğini anlatmaktadır. Tüm modeller için varyasyon katsayısı (C.V.) değeri; soğuk sıkım yöntemi için yağ verimi %7.22, enzim destekli sulu ekstraksiyon için %6.00 olarak saptanmıştır. Bir regresyon modelinden tahminleme modeli olarak yararlanılabilmesi için Adequate Precision, PRESS ve Pred- R^2 istatistikleri kullanılır. Adequate Precision değerinin 4'ten büyük olması istenir (Myers ve Montgomery, 1995).

Çizelge 4.13 Model Uygunluğunun Test Edilmesinde Kullanılan Terimler (Soğuk sıkım yöntemi için)

	Yağ Verimi
R-Squared	0,9586
Adj R-Squared	0,9053
C.V. %	7,22
PRESS	27,47
Pred R-Squared	0,6533
Adeq Precision	14,377

Çizelge 4.14 Model Uygunluğunun Test Edilmesinde Kullanılan Terimler (Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için)

	Yağ Verimi

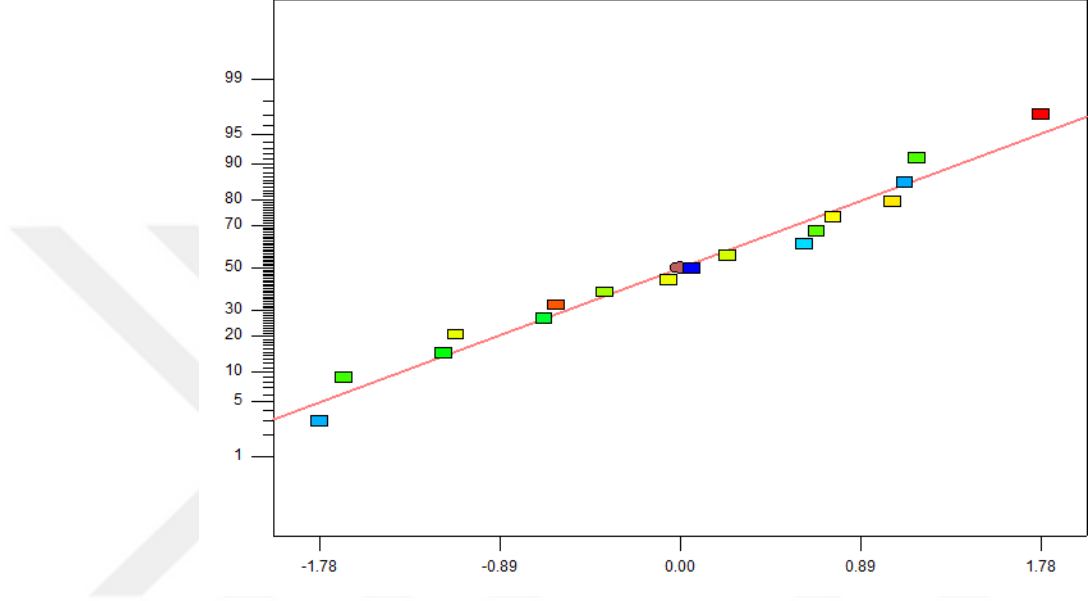
R-Squared	0,9095
Adj R-Squared	0,7932
C.V. %	6,00
PRESS	16,83
Pred R-Squared	0,0238
Adeq Precision	13,680

Adequate Precision değeri; soğuk sıkım yöntemi ile yağ verimi için 14.37, enzim destekli sulu ekstraksiyonla yağ verimi için 13.68 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, Pred- R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin birbirine yakın olması fit edilen modelin tahminleme açısından uygun olduğunu göstermektedir.

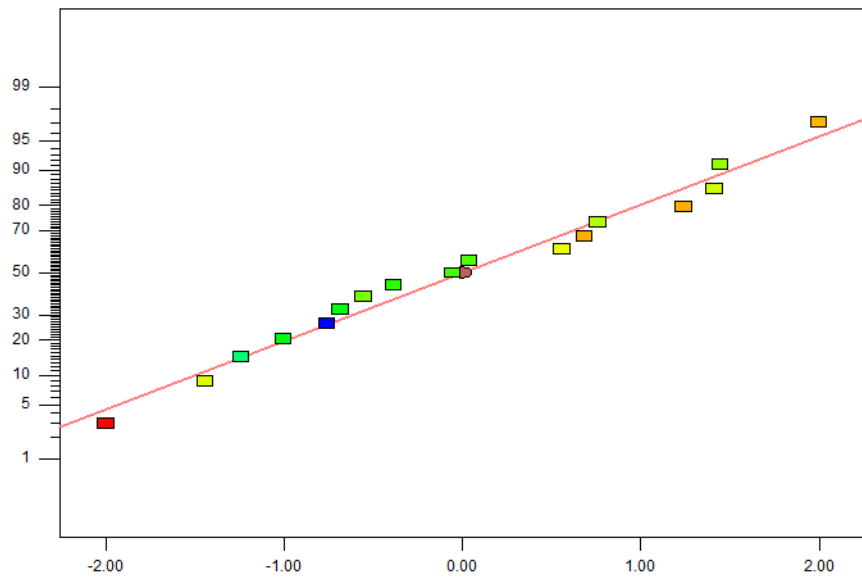
Model parametreleri en küçük kareler yöntemi ile, bu parametrelerin ve modelin önemliliğinin test edilmesi ise varyans analizi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların, istatistiksel olarak bir anlam ifade edebilmesi ve modelin uygunluğunun test edilmesi aşağıda bahsi geçen varsayımlara bağlı olarak gerçekleştirilmiştir: seçilen modelin matematiksel formu uygundur.

Kalıntılar, rasgele hata teriminin (E_i) davranışını yansıttığı için bu varsayımların test edilmesinde ve modelin uygunluğunun belirlenmesinde önemlidir. Kalıntı analizi; kalıntıların normal olasılık grafiği, kalıntıların model tahminlerine karşı çizildiği grafik, kalıntıların deneme sırasına karşı çizildiği

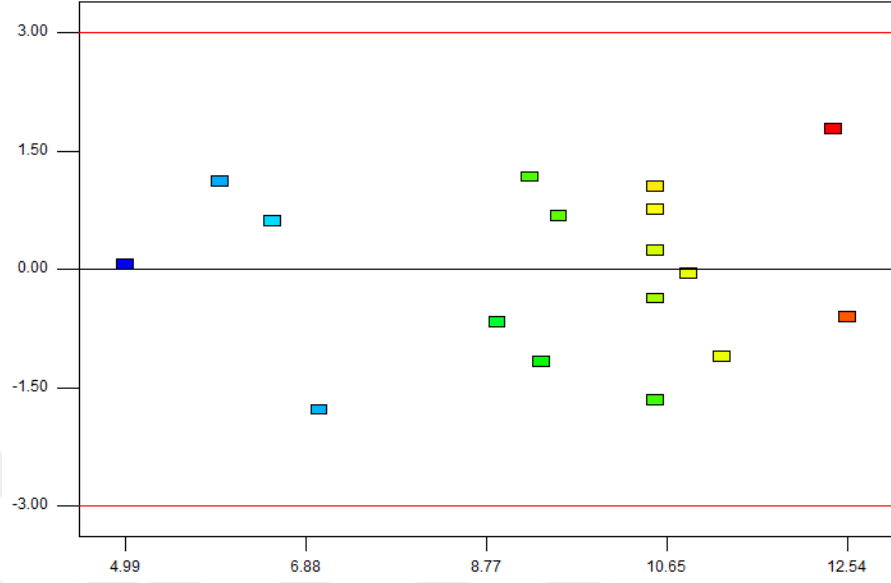
grafik gibi grafiksel yöntemler yardımıyla belirlenmiştir. Yağ verimi için, normal olasılık grafiği soğuk sıkım yöntemi için Şekil 4.1’de, enzim destekli sulu ekstraksiyon için Şekil 4.2’de, kalıntıya karşı model tahminleri grafiği bahsi geçen iki ekstraksiyon için sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te, deneme sırasına karşı kalıntı grafiği ise Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerden bu varsayımların karşılandığı ortaya koyulmuştur.



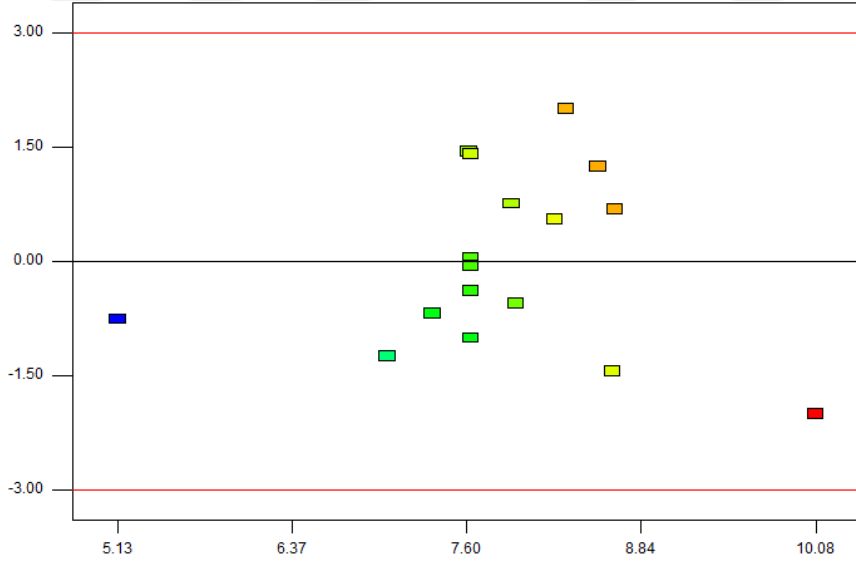
Şekil 4.1 Soğuk sıkım yöntemiyle yağ verimi için normal %olasılık grafikleri



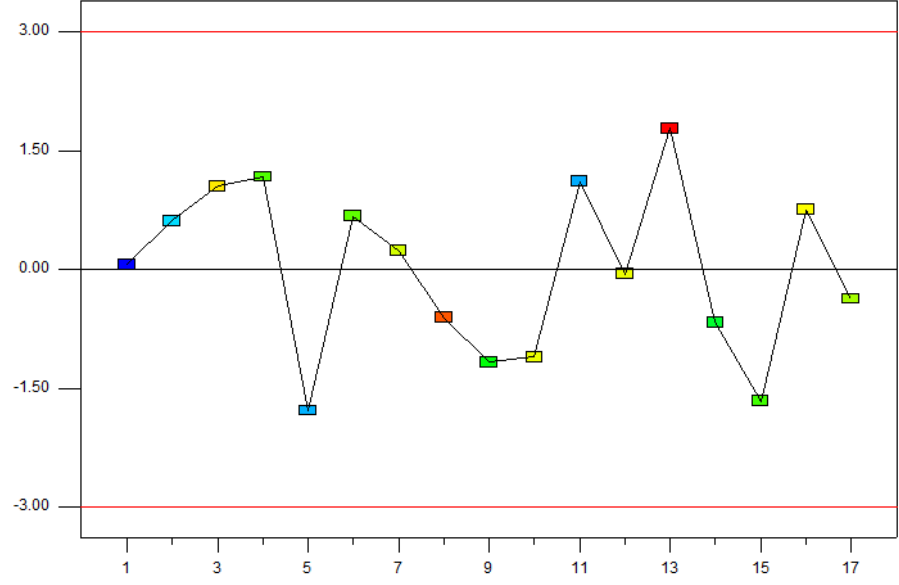
Şekil 4.2 Enzim destekli sulu ekstraksiyonla yağ verimi için normal %olasılık grafikleri



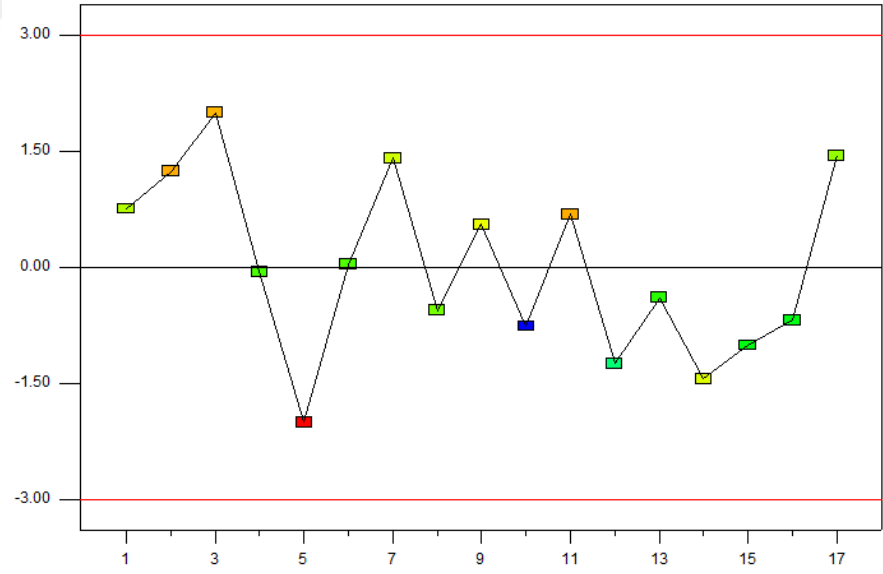
Şekil 4.3 Soğuk sıkım yöntemi ile yağ verimi için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri



Şekil 4.4 Enzim destekli sulu ekstraksiyonla yağ verimi için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri



Şekil 4.5 Soğuk sıkım yöntemiyle yağ verimi için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri



Şekil 4.6 Enzim destekli sulu ekstraksiyon ile yağ verimi için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri

Optimizasyon aşamasında kullanılan, yağ verimine etkisi olan değişkenler için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik 1 ve 2'de verilmiştir. Yağ verimi için

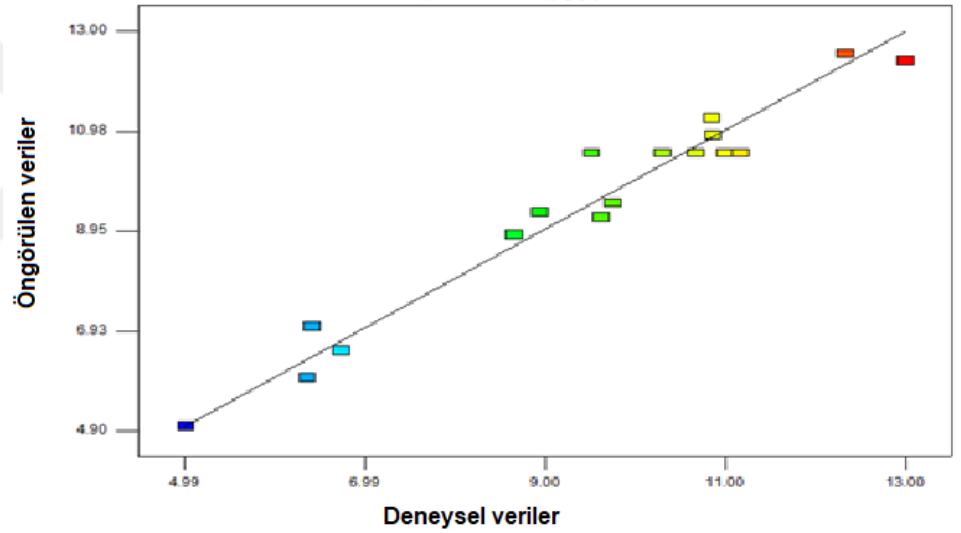
Eşitlik 1 ve 2'den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir.

Eşitlik 1 Yağ verimi (soğuk sıkım yöntemi) =

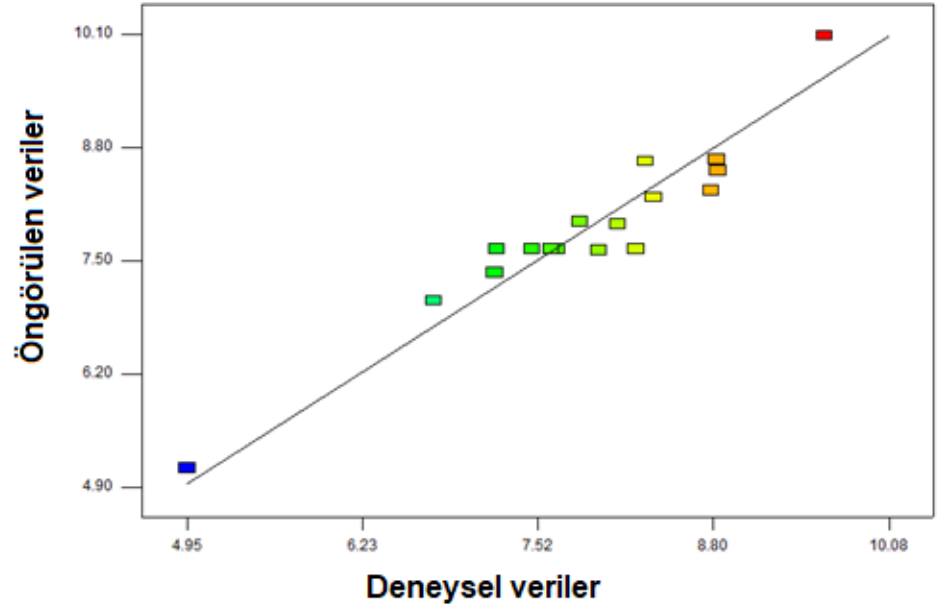
$$+10.53-0.19*A+0.13*B+2.82*C+0.040*A*B+0.47*A*C+0.89*B*C-0.52*A^2-0.77*B^2-0.94*C^2$$

Eşitlik 2 Yağ verimi (enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi)=

$$+7.63+ 0.77*A+ 0.63*B- 0.12*C- 0.78*A*B- 0.59*A*C+ 0.17*B*C+ 0.16*A^2- 0.48 *B^2+ 0.81*C^2$$

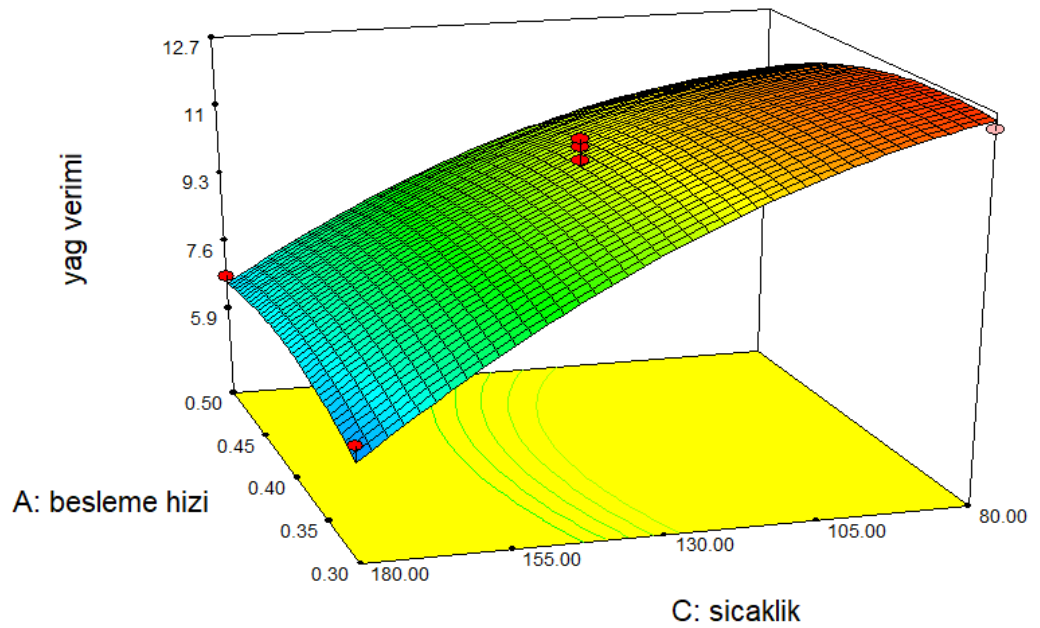


Şekil 4.7 Soğuk sıkım yönteminde yağ verimi için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



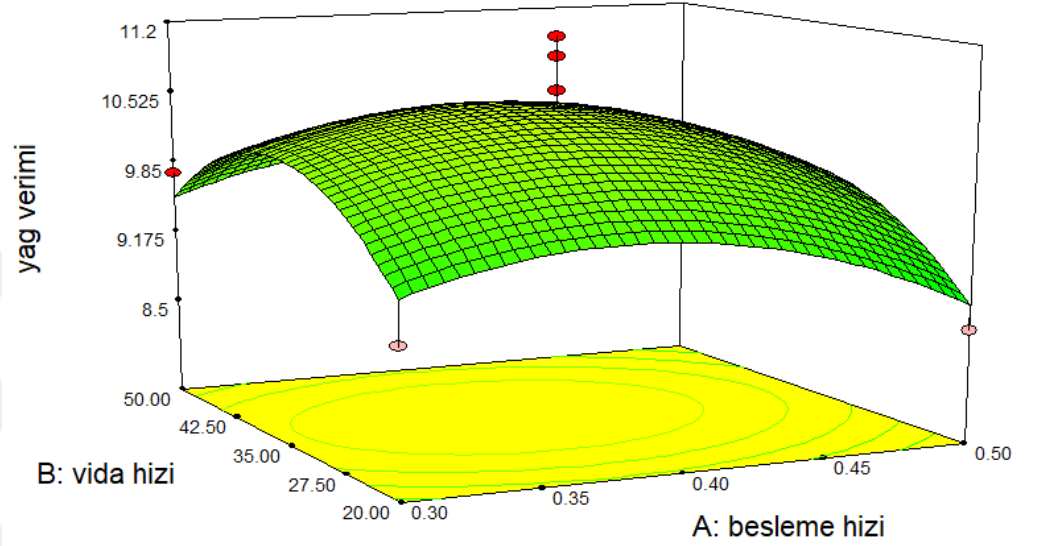
Şekil 4.8 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde yağ verimi için modelden tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Görsel anlamda kolaylık sağlanması amacıyla elde edilen sonuçlar cevap yüzey grafikleri ve izohips eğrileri şeklinde ifade edilmiştir. Bu grafikler, faktörlerden birinin deneysel dizaynının merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıda kombinasyonlarını ifade etmektedir.



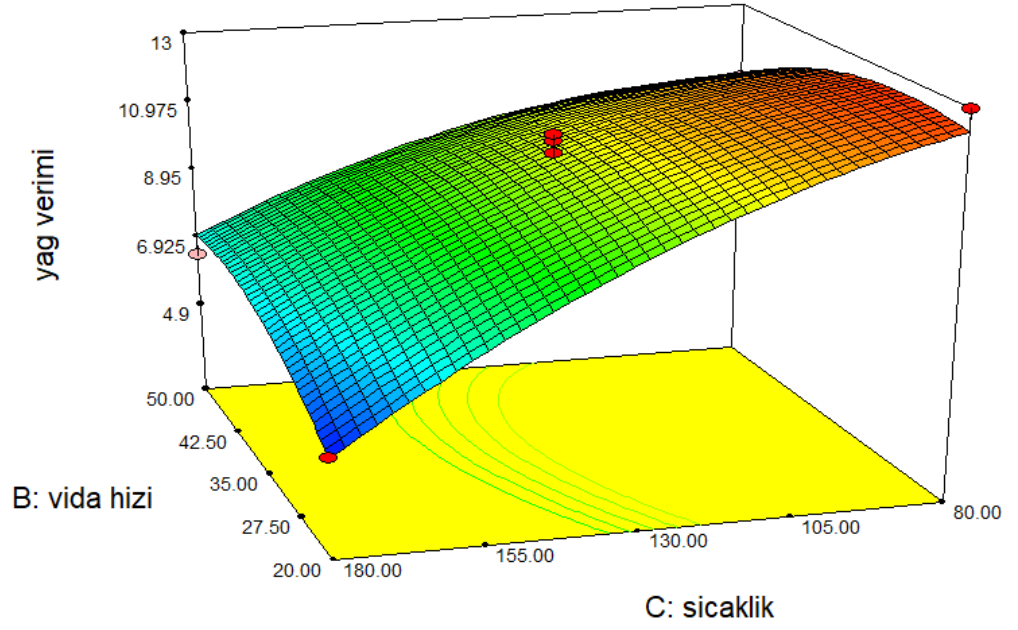
Şekil 4.9 Besleme hızı ve sıcaklık izohips eğrisi

Merkez noktada vida hızı 35 rpm iken besleme hızının ve sıcaklığın yağ verimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.10 Vida hızı ve besleme hızı izohips eğrisi

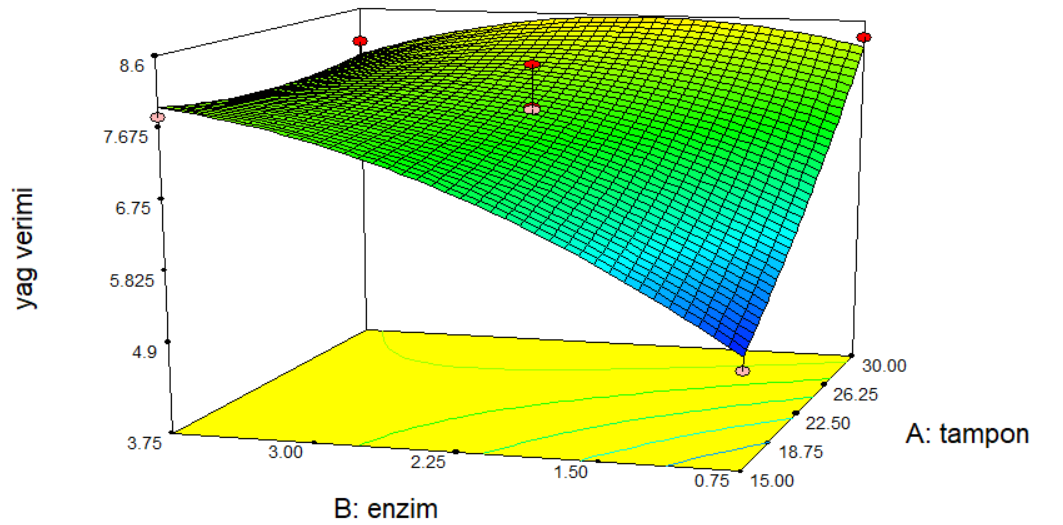
Merkez noktada sıcaklık 130°C iken besleme hızının ve vida hızının yağ verimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.11 Vida hızı ve sıcaklık izohips eğrisi

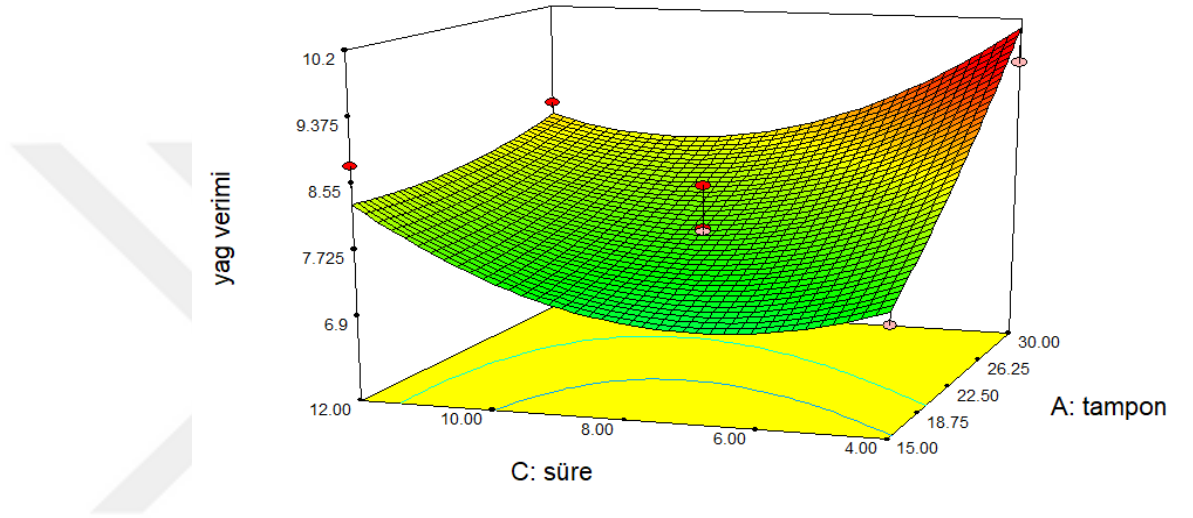
Merkez noktada besleme hızı 0.4 kg/h iken besleme hızının ve sıcaklığın yağ verimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil 4.11’de görülmektedir.

Grafikler incelendiğinde soğuk sıkım yönteminde sıcaklığın artışıyla beraber yağ veriminin azaldığı, vida dönüş hızının merkez noktada en iyi sonuç verdiği ve besleme hızının etkisinin oldukça az olduğu anlaşılmaktadır.



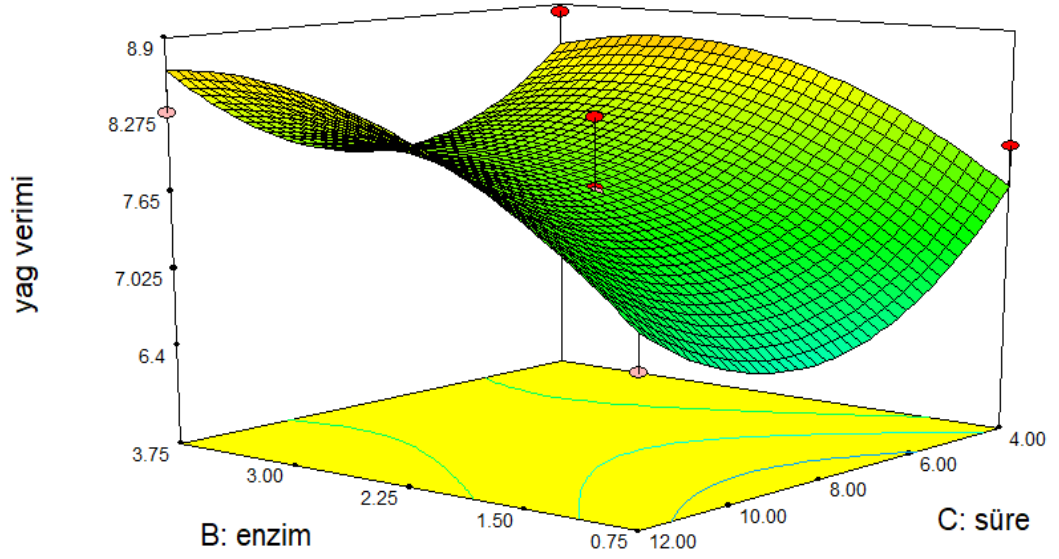
Şekil 4.12 Tampon çözelti ve enzim miktarı izohips eğrileri

Merkez noktada hidroliz süresi 8 saat iken enzim miktarının ve tampon çözelti miktarının yağ verimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.13 Hidroliz süresi ve tampon çözelti izohips eğrileri

Merkez noktada enzim miktarı 2.25 ml iken hidroliz süresinin ve tampon çözelti miktarının yağ verimine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil-13’te görülmektedir.



Şekil 4.14 Enzim miktarı ve hidroliz süresi izohips eğrileri

Merkez noktada tampon çözelti miktarı 22.5 ml iken enzim miktarının ve hidroliz süresinin yağ verimi üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri Şekil 4.14’de görülmektedir.

Grafikler incelendiğinde enzim miktarının artışıyla beraber yağ veriminin arttığı, yine tampon çözelti miktarındaki artışın yağ verimini önemli ölçüde artırdığı, hidroliz süresinin ise merkez noktada bir dalgalanma ile beraber yağ verimini olumlu etkilediği görülmektedir.

Yapılan çalışma sonunda CYY’nin önerdiği optimum koşullar istenilebilirlik koşulunu da sağlamakla beraber soğuk sıkım yöntemi için 0.34 besleme hızı, 27.41 rpm vida dönüş hızı ve 80°C sıcaklıktır (Çizelge 4.15). Öngörülen yağ verimi ise %12.8’dir. Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi için ise optimum koşullar 29.49 ml tampon çözelti, 2.30 ml enzim ve 4.54 saat hidroliz süresini işaret etmektedir. Öngörülen yağ verimi ise %9.66’dır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 Soğuk sıkım yöntemi için optimum koşullar

Numara	Besleme Hızı	Vida Hızı	Sıcaklık	Yağ verimi	İstenilebilirlik
1	0,34	27,41	80,00	12,8087	0,9761
2	0,33	27,42	80,00	12,8087	0,9761
3	0,34	27,31	80,00	12,8087	0,9761
4	0,34	27,57	80,00	12,8086	0,9761
5	0,33	27,44	80,00	12,8086	0,9760
6	0,33	27,57	80,00	12,8084	0,9760
7	0,33	27,02	80,00	12,8083	0,9760
8	0,34	27,06	80,00	12,8081	0,9760
9	0,34	27,54	80,00	12,8080	0,9760
10	0,33	28,28	80,00	12,8051	0,9756
11	0,32	27	80,00	12,8032	0,9754
12	0,37	25,96	80,00	12,7431	0,9678
13	0,33	21,98	80,00	12,7089	0,9636

Çizelge 4.15 Enzim destekli sulu ekstraksiyon için optimum koşullar

Numara	Tampon çözelti (ml)	Enzim miktarı (ml)	Hidroliz süresi (sa)	Yağ verimi (%)	İstenilebilirlik
1	29,49	2,30	4,54	9,66525	1,000
2	29,70	2,85	4,35	9,62636	1,000
3	28,80	2,70	4,07	9,67529	1,000
4	29,44	1,79	4,03	9,97449	1,000
5	29,79	3,25	4,00	9,61789	1,000
6	29,94	2,02	4,30	9,93176	1,000
7	30,00	0,88	4,59	9,62286	1,000
8	28,62	2,39	4,03	9,74117	1,000
9	28,84	2,69	4,05	9,69985	1,000
10	28,57	2,27	4,10	9,71053	1,000
11	29,25	3,06	4,01	9,63567	1,000
12	29,24	2,26	4,47	9,65655	1,000
13	29,76	2,18	4,72	9,64595	1,000
14	29,93	2,44	4,52	9,73186	1,000
15	29,65	1,34	4,66	9,62542	1,000
16	29,47	3,04	4,10	9,63185	1,000
17	29,44	1,10	4,11	9,80732	1,000
18	29,99	3,30	4,00	9,61113	1,000
19	28,88	1,82	4,40	9,63186	1,000
20	15,01	3,75	12,00	9,40453	0,956
21	15,12	3,75	12,00	9,3905	0,953
22	15,24	3,75	12,00	9,37593	0,950
23	15,00	3,48	12,00	9,28049	0,929
24	15,00	2,86	12,00	8,87254	0,842
25	30,00	2,27	12,00	8,65887	0,796
26	29,87	2,37	12,00	8,64974	0,794

Domates çekirdeği yağı eldesinde kullanılan soğuk sıkım yöntemine etkisi olduğu bilinen besleme hızı, vida dönüş hızı, sıcaklık ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ verimine etkisi olduğu bilinen tampon çözelti miktarı, enzim miktarı, hidroliz süresi gibi faktörler optimize edilerek en yüksek yağ verimini karşılayan koşulların ortaya koyulması hedeflenmiştir.

İstenilebilirlik değeri de dikkate alınarak soğuk sıkım yöntemi adına programın sunduğu 13 çözümden (Çizelge 4.16) ilki yani sırasıyla besleme hızı, vida dönüş hızı ve sıcaklık değerlerinin 0.34 kg/h, 27.41 rpm, 80°C olduğu çözüm ele alınmıştır. Buna bağlı olarak öngörülen yağ verimi %12.8'dir. Optimum koşulların doğrulanması amacıyla bu koşullarda 5 deneme gerçekleştirilip öngörülen yağ verimi ile SPSS programında tek örneklem t-testine tabi tutulmuştur. Çizelge 8, optimizasyonun doğrulanması adına gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçları ifade etmektedir.

Çizelge 4.16 Soğuk sıkım yönteminin optimizasyonun doğrulanması için yapılan denemeler

Deneme no	Yağ verimi (%)
1	12,0147
2	12,0297
3	11,9787
4	12,1538
5	12,3196
Ortalama	12,0993

Tek örneklem t-testi SPSS (16.0 for Windows) paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yanıt için tek örnek T –testi sonuçları Çizelge 4.17'de görülmektedir.

Çizelge 4.17 Tahminlenen ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

Yanıt	Tahminlenen Değer	Ortalama Deneysel Sonuç	Standart Hata	Fark	P-değeri
Yağ verimi (%)	12,8	12,09	0,13	0,43	0,013

Sonuçlar incelendiğinde öngörülen yağ verimi ile deneysel sonuçlar arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlar teorik sonuçtan daha düşük çıkmıştır.

Domates çekirdeği yağı eldesinde kullanılan enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemine etkisi olduğu bilinen faktörler tampon çözelti miktarı, enzim miktarı ve hidroliz süresi olarak belirlenmiş ve optimize edilerek en yüksek yağ verimini karşılayan koşulların ortaya koyulması hedeflenmiştir.

Desirability değeri de dikkate alınarak programın sunduğu 26 çözümden (Çizelge 4.18) ilki yani sırasıyla faktörler tampon çözelti miktarı, enzim miktarı ve hidroliz süresi değerlerinin 29.49 ml, 2.30 ml ve 4.54 saat olduğu çözüm ele alınmıştır. Buna bağlı olarak öngörülen yağ verimi %9.66'dır. Optimum koşulların doğrulanması amacıyla bu koşullarda 5 deneme gerçekleştirilip öngörülen yağ verimi ile SPSS programında tek örneklem-t testine tabi tutulmuştur. Çizelge 4.19, optimizasyonun doğrulanması adına gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçları ifade etmektedir.

Çizelge 4.18 Optimizasyonun doğrulanması için yapılan denemeler

Deneme no	Yağ verimi (%)
1	8,57
2	8,78
3	8,95
4	8,56
5	8,73
Ortalama	8,72

Tek örneklem T –testi SPSS (16.0 for Windows) paket programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek T –testi sonuçları Çizelge 4.19'da görülmektedir.

Çizelge 4.19 Tahminlenen ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

Yanıt	Tahminlenen Değer	Ortalama Deneysel Sonuç	Standart Hata	Fark	P-değeri
Yağ verimi (%)	9,66	8,72	0,50	-0,58	0.013

Sonuçlar incelendiğinde öngörülen yağ verimi ile deneysel sonuçlar arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçların teorik sonuçtan daha düşük olduğu görülmektedir.

4.2 Optimum Koşullarda Elde Edilen Çekirdek Yağlarının Karakterizasyonu

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen domates çekirdeği yağına uygulanan analizlerin metotları, sonuçları ve iki ekstraksiyon yöntemi başta kendi aralarında daha sonra literatürdeki benzer çalışmalarla olmak üzere, elde edilen analiz sonuçların yorumlanması ifade edilmiştir.

4.3 Fiziksel Analizler

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen domates çekirdeği yağına uygulanan fiziksel analizlerin sonuçları Çizelge 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.20 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan fiziksel analiz sonuçları

Analiz	SS	EDSE	P değeri
Görünür viskozite (Mpas)	0,1570±0,04	0,0494±0,00	0,00
Türbidite (ntu)*	67,87±2,26	21,4±0,02	0,10
Renk değerleri			
L değeri	5,90±0,04	3,43±0,01	0,03
a değeri*	4,3±0,05	1,74±0,02	0,991
b değeri*	3,82±0,06	1,67±0,07	0,612

* İstatistiksel açıdan aralarında önemli bir farklılık yoktur ($p>0,05$)

4.3.1 Görünür Viskozitenin Belirlenmesi

İki farklı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının görünür viskoziteleri sırasıyla soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon olmak üzere; $0,1570 \pm 0,04$ ve $0,0494 \pm 0,00$ Mpas olarak belirlenmiştir.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen çekirdek yağının görünür viskozitesinin soğuk sıkımla elde edilene göre daha düşük olduğu ve istatistiksel açıdan aralarında anlamlı bir fark olduğu ($p > 0,05$) görülmektedir. Bunun sebebi enzim destekli sulu ekstraksiyon sonucu elde edilen örneğin, enzim aktivitesini durdurmak ve bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için etüvde yüksek sıcaklıkta bekletilmesi olabilir.

Yılmaz ve ark., (2015) domates çekirdeği yağının viskozite değerini $0,048$ mpa olarak belirlemişlerdir. Zhao ve ark. (2014) ayçiçeği yağı ile yaptıkları çalışmada viskozite değerlerini $0,075$ mpa.s olarak elde etmiş, Aydeniz ve ark. (2014) aspir yağı ile yaptıkları çalışmada viskozite değerini $0,042$ mpa.s olarak belirlemişlerdir. Literatürdeki bu çalışmalar mevcut çalışmadaki enzim destekli sulu ekstraksiyon değerleri ile örtüşmektedir, soğuk sıkım ile elde edilen yağın viskozitesi ise bu çalışmalardan yüksektir. Bunun sebebinin de literatürdeki çalışmaların sıcak pres olması ve çözen ile ekstrakte edilmesi olabileceği akla gelmektedir.

4.3.2 Renk Değerlerinin Belirlenmesi

L değeri aydınlığı, a değeri kırmızılığı ve b değeri ise sarılığını belirtir. Çalışmamızda soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağının sırasıyla L, a, b değerleri $5,90 \pm 0,04$, $4,3 \pm 0,05$ ve $3,82 \pm 0,06$ iken enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağda bu değerler $3,43 \pm 0,01$, $1,74 \pm 0,02$ ve $1,67 \pm 0,07$ olarak belirlenmiştir.

Soğuk sıkım ile elde edilen yağın kırmızılığının, EDSE ile elde edilen yağa göre anlamlı bir fark ile ($p > 0,05$) daha fazla olduğu görülmektedir.

Buna göre sonuçların literatürde yine domates çekirdeği yağının karakterizasyonunun ve kompozisyonunun incelendiği çalışmada bulunan a ve b değerleri 22,0 ve 10,0 (Lazos ve ark., 1998) ile uyumlu olduğu, yağda kırmızılığın öne çıktığı belirlenmiştir. Ancak Yılmaz ve ark., (2015) çalışmalarında elde ettikleri domates çekirdeği yağının renk değerlerini incelediklerinde sarı-yeşil bir yağ olduğunu belirtmişlerdir. Aradaki farklılığın ise domatesin türünden veya ayırma yönteminden ileri gelebileceği düşünülmektedir. Giuffrè ve ark., (2016) ise domates çekirdeği yağının L, a ve b değerlerinden yalnızca ölçüm hassasiyeti açısından ufak farklılık içeren L*, a*, b* değerlerini sırasıyla 26,95, 3,55 ve 5,04 olarak belirlemekle birlikte farklı tür domates çekirdeği yağlarının da renk değerlerini karşılaştırmıştır. Araştırmacılar rengin türe bağlı olarak istatistiksel açıdan da önemli derecede değiştiğini ortaya koymuşlardır.

4.3.3 Yağın Türbiditesi

Türbidite; ışığın parçacıklar yolu ile dağılmasından oluşan gözle görülebilen bir bulanıklıktır. Yağlarda türbidite bir kalite kriteri olarak karşımıza çıkar, bulanıklık renk üzerinde de oldukça etkilidir. Tüketiciler daha parlak ve berrak yağları tercih ederler. Bu nedenle türbiditenin azaltılması amacıyla naturel sızma, soğuk sıkım yağlara filtrasyon işlemi uygulanır. Şişelere dolumdan önce uygulanan bu işlem yetersiz kalırsa (çok hızlı şişelere dolum gerçekleşirse) bulanıklık geri dönebilir. Yağda bozulma ürünleri, yağda çözünmemiş durumda olan fenolik bileşenler veya polimerizasyon ürünleri bulanıklığa sebep olmaktadır (Gordillo ve ark., 2011; Hosseini ve ark., 2015)

Buna göre soğuk sıkım ve EDSE ile elde edilen çekirdek yağlarının türbiditesi sırasıyla $67,87 \pm 2,26$ ve $21,4 \pm 0,02$ ntu olarak belirlenmiştir. EDSE yöntemi ile elde edilen yağın istatistiksel açıdan anlamlı bir fark ile ($p > 0,05$) daha berrak olduğu belirlenmiştir.

Yılmaz ve ark., (2015) tarafından yapılan çalışmada domates çekirdeği yağının türbiditesi 1.0 olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda ölçülen türbidite değeri literatürdeki bu çalışmanın çok üstündedir. Yılmaz ve Aydeniz (2014) çalışmasında yer fıstığı yağına bazı fenolik ve antioksidan bileşenler ilave etmiş

ve yağın özelliklerini karşılaştırdıklarında bu bileşenlerin türbiditede büyük bir artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen türbidite değeri literatürde görülen değerlerin üzerindedir. Çalışmamızda yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmamıştır; soğuk sıkım yöntemi ile domates çekirdeğinden yağ elde edilmiştir. Bu nedenle herhangi bir termo-oksidasyon ürününün meydana gelip bulanıklığı bu derece artıramayacağı düşünülmektedir. Türbidite değerinin literatürdeki çalışmalardan yüksek olmasının sebebi çalışmamızda yağ eldesinde herhangi bir filtrasyon aşamasının gerçekleştirilmemiş olmasıdır. Literatürdeki çalışmalar yağı filtre ederek bulanıklık unsurlarından arındırdıktan sonra türbidite ölçümü gerçekleştirmişlerdir.

4.4 Kimyasal Analizler

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen domates çekirdeği yağlarına uygulanan kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 4.21de görülmektedir.

Çizelge 4.21 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan kimyasal analiz sonuçları

Analiz adı	SS	EDSE	P değeri
Serbest yağ asidi miktarı (%)*	0,19±0,08	1,08±0,04	0,17
Peroksit değeri (meq O ₂ /kg yağ)	17,52±0,34	16,66±0,71	0,00
P-anisidin değeri	1,33±0,13	2,04±0,36	0,00
K ₂₃₂ değeri	2,38±0,01	1,85±0,02	0,00
ΔK değeri	0,03±0,00	0,03±0,00	0,00

Toplam fenolik madde miktarı (mgGAE/L)*	2,97±0,01	3,3±0,00	0,17 3
---	-----------	----------	-----------

* İstatistiksel açıdan aralarında önemli bir farklılık yoktur ($p>0,05$)

4.4.1 Serbest yağ asidi miktarının belirlenmesi

Soğuk sıkım ve EDSE yöntemi ile elde edilen örneklerin % serbest yağ asidi miktarı oleik asit cinsinden sırasıyla 0,1876±0,0814 ve 1,0760±0,0377 olarak belirlenmiştir. EDSE yöntemi ile elde edilen yağın serbest asitliğinin soğuk sıkım yağa göre istatistiksel açıdan önemli düzeyde bir farkla ($p>0,05$) daha yüksek miktarda olduğu görülmektedir. Bunun sebebi EDSE yönteminde elde edilen yağın son aşamada çözgen ekstraksiyonu ile elde edilmesi ve burada soğuk sıkımdan farklı olarak evaporasyon işleminde belirli bir sıcaklığa maruz kalmasıdır.

Yapılan çalışmalarda domates çekirdeği yağının serbest yağ asidi içeriğinin %1,71-7,77 arasında (Giuffrè ve ark., 2016) domatesin türüne bağlı olarak değiştiği, ayrıca yağ elde etme yöntemine göre de soğuk sıkım ile ekstrakte edilen domates çekirdeği yağlarının diğer yöntemlere göre nispeten daha az serbest yağ asidine (%0.22) sahip olduğu belirlenmiştir (Shao ve ark., 2015). Demirbas (2010) ise çalışmasında domates çekirdeği yağının serbest yağ asidi içeriğini %0.24 olarak analiz etmiştir. Anwar ve ark. (2013) keten yağı ile yaptıkları çalışmada serbest yağ asidi değerini %1.00 olarak belirlemiştir. Literatürdeki bu çalışmalar mevcut çalışmayı destekler niteliktedir.

4.4.2 Peroksit sayısının belirlenmesi

Elde ettiğimiz domates çekirdeği yağının peroksit değerleri soğuk sıkım ve EDSE yöntemi ile elde edilen sırasıyla 17,5199±0,3385 ve 16,6595±0,7150 meq O₂/kg yağ olarak belirlenmiştir. Peroksit değerleri açısından ekstraksiyon yöntemleri arasında önemli bir fark meydana gelmemiştir ($p<0,05$). Bu durum da 4.4.1 kısmında bahsi geçen EDSE yönteminin son aşamasında domates çekirdeği

yağının maruz kaldığı sıcaklığın ileri bir oksidasyona neden olmayıp kaliteyi önemli ölçüde etkilemediğini kanıtlar niteliktedir.

Lazos ve ark., (1998) çalışmalarında domates çekirdeği yağının peroksit değerini 9.3 meq O₂/kg yağ olarak belirlemişken, Demirbas (2010) domates çekirdeği yağının peroksit değerinin 15 ile 36,2 meq O₂/kg yağ arasında, ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterebildiğini ortaya koymuş; Yılmaz ve ark., (2015) ise soğuk sıkım domates çekirdeği yağının peroksit değerini 3,93 meq O₂/kg yağ olarak belirlemiştir. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliğine (Tebliğ No: 2012/29) göre soğuk sıkım ve naturel yağlarda peroksit sayısı en çok 15 meq O₂ /kg yağ olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda Lazos ve ark. (1998) ile Yılmaz ve ark. (2015)'nin sonuçlarından yüksek, ancak Demirbaş (2010)'ın bildirdiği sonuçları destekleyen değerler elde edilmiştir.

4.4.3 P-Anisidin değerinin belirlenmesi

Soğuk sıkım ve EDSE yöntemleri ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının P-anisidin değeri sırasıyla 1,3582±0,1136 ve 2,0392±0,3598 değer aralığında belirlenmiştir. EDSE ile elde edilen örneğin p-anisidin değeri soğuk sıkım ile elde edilen örneğe göre aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yoktur ($p < 0,05$). Bu durum yine 4.4.1'de bahsedilen nedenden kaynaklanır. Ancak 4.4.2'de değinildiği üzere yağın kalitesi kabul edilebilir sınırlardadır.

P-anisidin değeri yağlarda bulunan karbonil bileşiklerinin belirlendiği ve yağın geçmişi ile ilgili bilgi veren bir analizdir. Giuffrè ve ark., (2016) domates çekirdeği yağına ait p-anisidin değerlerini 1.21- 3.93 arasında belirlemiştir. Kabak çekirdeği yağı ile yapılan bir çalışmada (Jiao ve ark., 2014) ise ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak 1.07-1.37 arasında değişen p-anisidin değerleri ortaya atılmıştır. Latif ve ark., (2007) ise soğuk sıkımla elde ettikleri pamuk yağlarında bu p-anisidin değerini yaklaşık 1.82 olarak belirlemişlerdir. Dimić ve ark. (2012) ayçiçeği yağının p-anisidin değerini 1.53 olarak belirlemiştir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuç literatürdeki bahsi geçen çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir.

4.4.4 K₂₃₂ ve K₂₇₀ değerlerinin belirlenmesi

K₂₃₂ ve K₂₇₀ değerleri belirlenerek yağ örneklerinin UV Işığında Özgöl Soğurma Değeri saptanmıştır. K₂₃₂ hidroksiperoksit ve konjuge dienleri saptamada, K₂₇₀ ise karbonil bileşenler ve konjuge trienleri saptamada yardımcı olur. Bu iki değerin hesaplanması ile oksidasyona dayanıklılığın ölçüsünün belirlenmesidir. Sırasıyla birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde kullanılır.

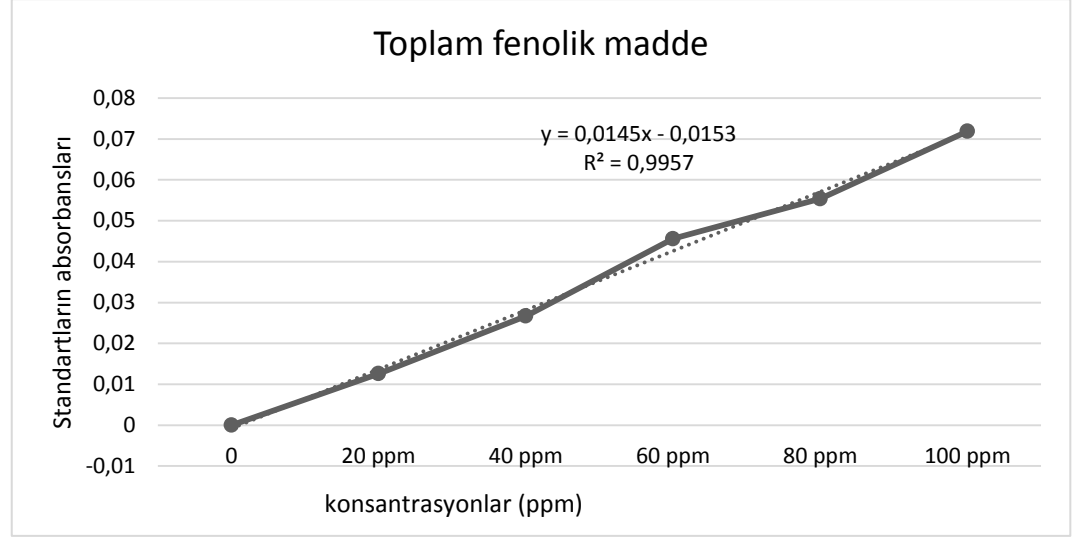
Domates çekirdeği yağının (sırasıyla soğuk sıkım ve EDSE) K₂₃₂ değeri 2,3819±0,0114 ve 1,8522±0,016, ΔK değeri ise 0,0339±0,0049 ve 0,0359±0,0018 olarak ölçülmüştür. Her iki ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağların ΔK değerlerinin istatistiksel olarak farklı olmadığı ($p < 0,05$) görülmektedir.

Türk Gıda Kodeksi-Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği Ek'lerinde belirtildiğine göre K₂₃₂ değeri naturel sızma zeytinyağı için 2,5 ve altındaki değerlerde olmalı. ΔK değeri ise 0,22 ve altında olmalıdır (TGK, 2017). Çalışmamız bu kriterleri sağlamaktadır. Giuffrè ve ark., (2016) da domates çekirdeği yağı ile yaptığı çalışma sonucunda K₂₃₂ değerini 1.615 ve K₂₇₀ değerini 1,25 bulurken ΔK değerini 0,34 olarak belirlemiştir.

4.4.5 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Sonuçlara göre domates çekirdeği yağının fenolik bileşen miktarı (soğuk sıkım ve EDSE yöntemi ile elde edilen örnekler sırası ile) 2,97±0,01 ve 3,3±0,00 mgGAE/L örnek olarak belirlenmiştir. Hesaplama da kullanılan üzere hazırlanan gallik asite ait standart kalibrasyon eğrisi Şekil 4.15'te görülmektedir.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağının fenolik bileşen miktarı soğuk sıkımla elde edilen yağa göre istatistiksel açıdan önemli bir fark ile ($p > 0,05$) daha yüksek belirlenmiştir. EDSE ile fenolik bileşenlerin daha başarılı bir şekilde korunabildiği görülmektedir.



Şekil 4.15 Gallik asit standart kalibrasyon grafiği

Domates çekirdeği yağı ile yapılan bir çalışmada (Teh, 2016) toplam fenolik madde miktarı 6,85-11,94 mg GAE/kg yağ olarak belirlenmişken diğer bir çalışmada (Yılmaz ve ark., 2015) 0,17-0,22 mg/kg örnek olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen değerler literatürdeki bu iki çalışmanın arasındadır.

4.5 Isıl Özelliklerin Belirlenmesi ve Enstrümental Analizler

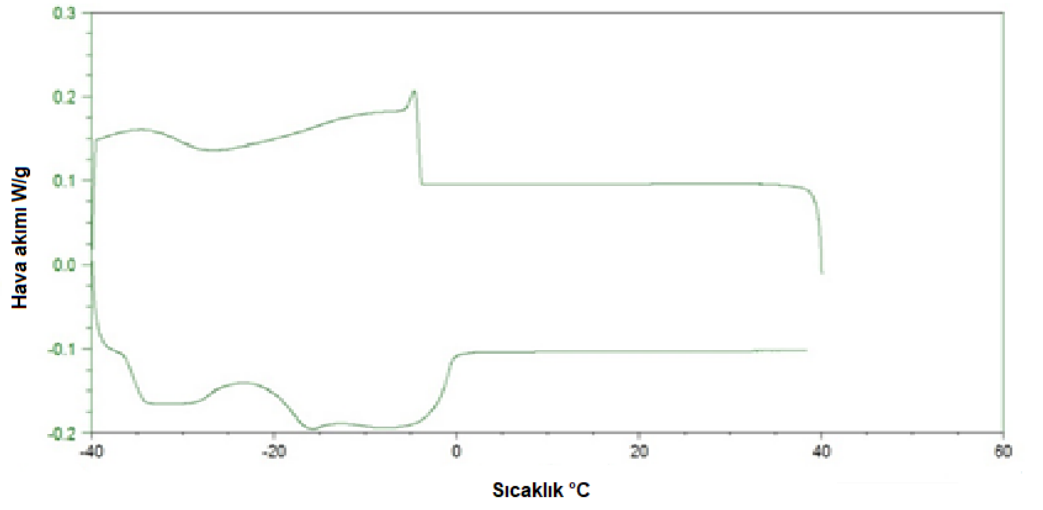
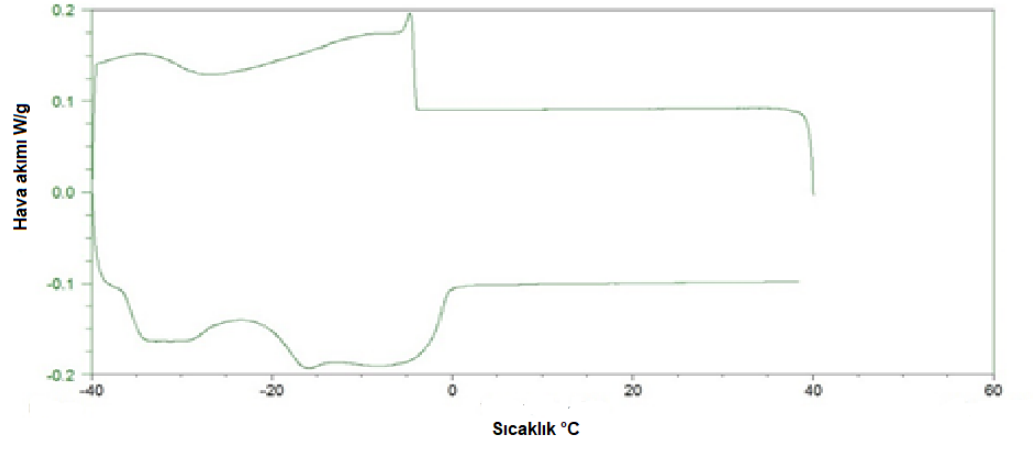
Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen domates çekirdeği yağlarına ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygulanan analizlerin sonuçları Çizelge 4.22’de görülmektedir.

Çizelge 4.22 Domates çekirdeği yağlarının ısıl özelliklerinin belirlenmesi

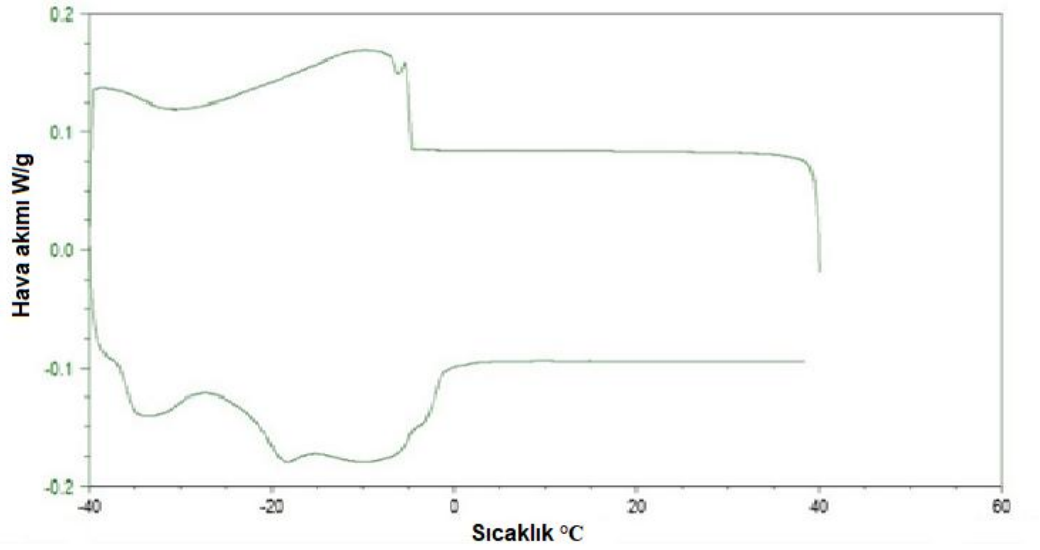
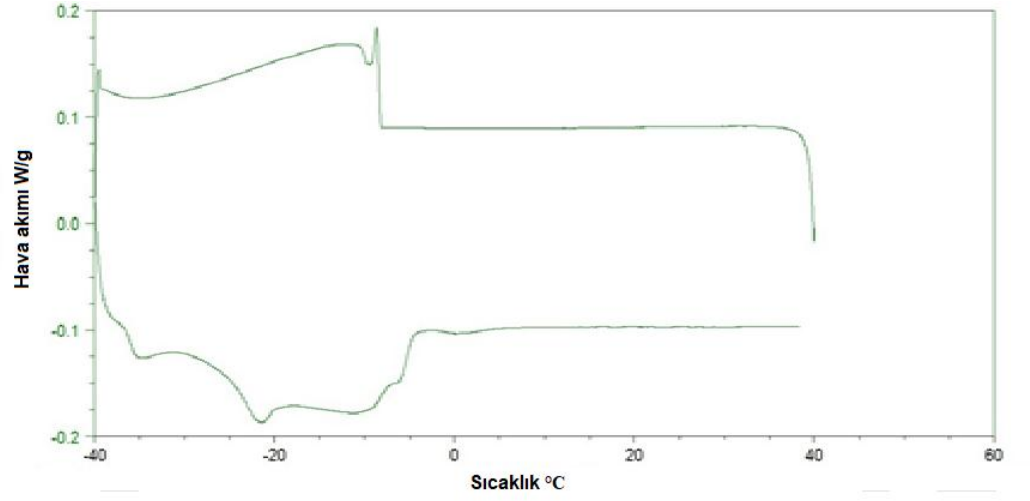
Analiz adı	SS	EDSE	P değeri
DSC (J/g)			
onset erime	-4,195±0,43	-8,475±1,27	0,008
pik erime	-8,675±0,45	-15,195±1,44	0,005
onset kristalizasyon	-3,945±0,00	-6,55±0,25	0,006
pik kristalizasyon	-4,43±0,11	-6,93±0,24	0,005

Ransimat ile oksidatif stabilite (saat)	4,87± 1,08	2,98± 0,54	0,038
Mineral madde kompozisyonu (ppm)			
Fe	216,97±1,15	130,21±0,57	0,00
Mg	110,92±2,88	30,65±0,11	0,00
Cu	68,36±1,73	35,51±0,57	0,001
Zn	273,31±0,23	306,28±1,14	0,00
Na	82,40±2,9	99,62±5,77	0,00
K	139,45±0,55	61,30±1,3	0,003
Ca	110,93±2,8	30,65±0,11	0,013
Yağ asidi bileşimi (%)			
Tridekanoik asit	7,76±0,46	7,975±0,44	0,00
Miristoleik asit*	25,305±0,60	6,86±0,02	0,0770
Pentadekanoik asit	65,96±0,31	25,29±0,35	0,0340
Palmitik asit*	1,95±0,00	57,77±0,28	0,1840
Palmitoleik asit	-	2,115±0,23	-
Tokoferol kompozisyonu (ppm)			
α-tokoferol	47,11±1,15	79,24±0,57	0,00
β-tokoferol	68,50±1,73	128,51±1,14	0,001
δ-tokoferol	30,61±2,88	209,88±0,5	0,033
Υ-tokoferol	109,84±2,30	33,16±1,54	0,01

4.5.1 DSC ile termal parametrelerin belirlenmesi



Şekil 4.16 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait DSC kromatogramı



Şekil 4.17 Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait DSC kromatogramı

Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kristalizasyon onset, pik, entalpi değerleri sırasıyla -3,94, -4,51, 0,9436 J/g iken; erime onset, pik ve entalpi değerleri -3,89°C, -8,35°C, 1,533 J/g olarak elde

edilmiştir. Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kristalizasyon onset, pik, entalpi değerleri sırasıyla $-4,78^{\circ}\text{C}$, $-5,23^{\circ}\text{C}$, $0,4396 \text{ J/g}$ iken; erime onset, pik ve entalpi değerleri $-7,57^{\circ}\text{C}$, $-14,17^{\circ}\text{C}$, $1,476 \text{ J/g}$ olarak elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen istatistiksel analiz sonucunda elde edilen p değerleri çizelgede görülmektedir. $P < 0,05$ ise bu analiz edilen gruplar arasında anlamlı bir farklılığın varlığına işaret eder. Tüm değerler $0,05$ değerinin altında olduğu için soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait DSC cihazı yardımıyla tanımlanan ısıl özellikler (erime ve kristalizasyona ait onset ve pik değerleri) enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen yağlardan farklıdır.

Yılmaz ve ark. (2015) çalışmalarında domates çekirdeği yağının termal parametrelerini belirlemişlerdir. Burada referans olarak soğuk sıkım yöntemi ile ekstrakte ettikleri yağ ile ön kavurma uyguladıkları domates çekirdeklerinden elde ettikleri yağın özelliklerini karşılaştırmayı ve böylece kavurma ön işleminin yağın fiziksel, termal parametrelerinde oluşturduğu farkları göz önüne koymayı hedeflemişlerdir. Buna göre kontrol örneğinin sırası ile onset, pik ve entalpi değerleri; $-6,40$, $-8,91$, $-11,19$ (kristalizasyon); $-20,59$, $-16,13$, $12,57$ (erime) iken kavurulmuş çekirdeklerden elde edilen yağ örneğinin onset, pik ve entalpi değerleri $-5,92$, $-8,90$, $-11,73$ (kristalizasyon); $-20,46$, $-15,96$, $13,18$ (erime) olarak belirlenmiştir. Domates çekirdeği yağının erime, kristalizasyon sıcaklıkları ve entalpi değerlerinin belirlendiği bahsi geçen çalışmadan farklı bir çalışma araştırmalarımızda karşımıza çıkmamıştır. Bu nedenle çalışmamızın literatürü zenginleştireceği düşünülmektedir.

4.5.2 Ransimat ile oksidatif stabilitenin ve raf ömrünün belirlenmesi

Enzim destekli sulu ekstraksiyon (EDSE) ve soğuk sıkım (SS) yöntemleri ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının oksidatif stabilite ve raf ömrü ransimat cihazı ile belirlenmiştir. Sonuçlar saat cinsinden ifade edilmiştir. Buna göre soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen çekirdek yağlarının oksidasyona

dayanıklılığı enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen çekirdek yağından fazladır.

Lazos ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada domates çekirdeği, zeytin ve ayçiçeği yağlarının oksidatif stabilitesi ve raf ömrü ransimat cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre sırasıyla 4,9-5,15 saat (ham-safılaştırılmış yağ), 7,22 ve 3,40 saat indüksiyon periyotları belirlenmiştir. SS ile elde edilen çekirdek yağımız Lazos ve ark.nın çalışmasındaki domates çekirdeği yağının indüksiyon periyodu ile örtüşürken EDSE ile elde edilen çekirdek yağlarımız ayçiçeği yağına benzer şekilde oksidasyona daha elverişlidir.

4.5.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile mineral kompozisyonun belirlenmesi

İki farklı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının mineral madde kompozisyonu belirlenmiştir. Buna göre Fe, Mg, Cu, Zn, Na, K, Ca minerallerinin kompozisyonları soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağları için sırasıyla; 216,97±1,15, 130,21±0,57, 110,92±2,88 30,65±0,11, 68,36±1,73, 35,51±0,57, 273,31±0,23, 306,28±1,14, 82,40±2,9, 99,62±5,77, 139,45±0,55, 61,30±1,3, 110,93±2,8, 30,65±0,11 ppm olarak belirlenmiştir.

İstatistiksel açıdan iki ekstraksiyon yönteminin mineral madde kompozisyonu analiz edilen her mineral için farklıdır ($p<0,05$).

Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen yağdaki Fe, Mg, Cu, K, Ca miktarı enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağdan fazladır. Bununla birlikte Zn ve Na minerallerine en çok EDSE yöntemi ile elde edilen yağda raslanmıştır.

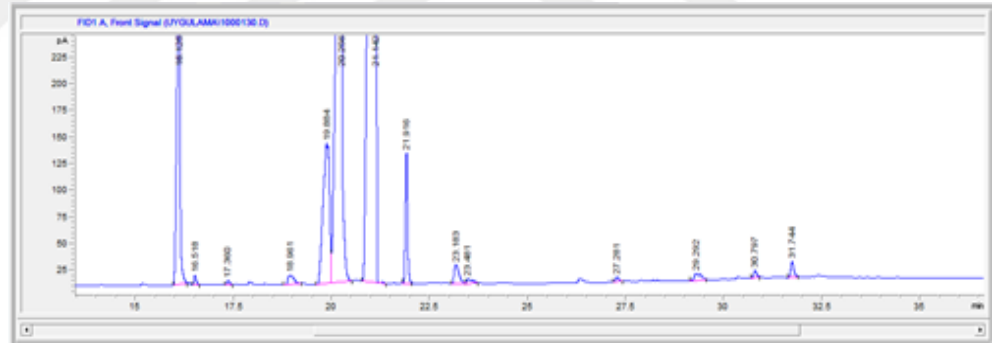
Domates çekirdeği yağı ile gerçekleştirilen bir çalışmada (Yılmaz ve ark., 2015) mineral madde içeriği sırasıyla Fe, Mg, Cu, Zn, Na, K, Ca mineralleri için 110,70, 1301,90, 59,67, 678,22, 2232,40, 397,90, 3091,30 ppm olarak belirlenmiştir. Ayçiçeği, aspir ve kabak çekirdeği yağlarının mineral

kompozisyonlarının araştırıldığı bir çalışmada (İmer, 2016) Fe, Mg, Zn, Na, K, Ca minerallerinin 1,02, 0,74, 3,73; 10,16, 2,30, 20,07; 0,58, 0,34, 0,31; 4,46, 6,97, 13,27; 7,10, 1,99, 28,63; 54,16, 16,84, 47.69 ppm olarak belirlendiği görülmüştür. Mevcut çalışmadaki sonuçlar ayçiçeği, aspir ve kabak çekirdeği yağından çok daha yüksek miktarlarda mineral maddenin domates çekirdeği yağında bulunduğunu kanıtlar niteliktedir. Öte yandan Yılmaz ve ark.'nın (2015) çalışmasında elde ettiği sonuçlarla uyumludur.

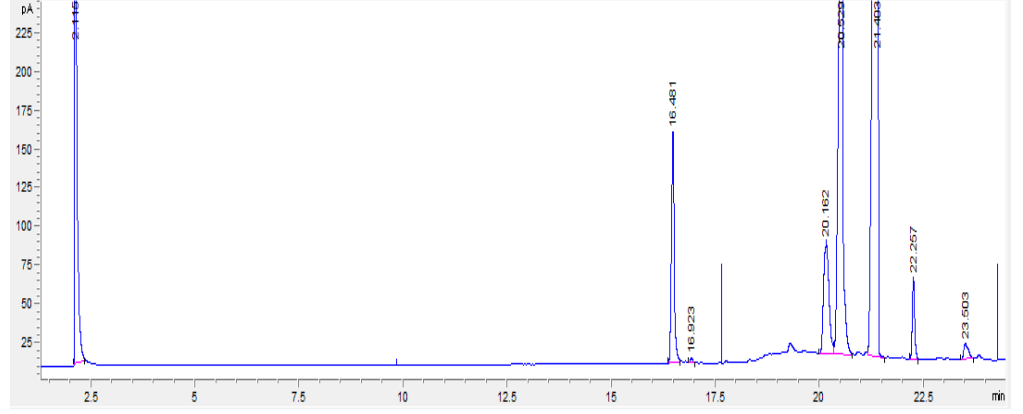
4.5.4 Yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi

Yağ asidi metil esterleri (FAMES), yağ örneklerinden AOCS Ce 2-66 metoduna göre hazırlanmıştır. Yağ asidi metil esterlerinin tanımlanması için Agilent J&W DB-23 kapiler kolonlu ve FID li Gaz kromatografisi kullanılmıştır.

Yağ asitlerinin metil esterleri AOCS metot Ce 2-66'ya (AOCS, 1997) hazırlanmıştır. Elde edilen kromatogram Şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.18 Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kromatogram görüntüsü



Şekil 4.19 EDSE yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağına ait kromatogram görüntüsü

Örnekler gaz kromatografisine enjekte edilmeden önce, karşılaştırmanın doğru yapılabilmesi amacıyla, cihaza 37 yağ asidi karışımı enjekte edilmiştir. Standart olarak belirtilen bu karışımdan elde edilen kromatogram ile örneklerin enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogramlar karşılaştırıldığında kolonu terk etme zamanına göre soğuk sıkım domates çekirdeği yağı tridekanoik asit, miristoleik asit, pentadekanoik asit, palmitik asit içerirken; enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağı tridekanoik asit, miristoleik asit, pentadekanoik asit, palmitik asit yanında palmitoleik yağ asidini de içermektedir.

İstatistiksel analiz sonuçları incelendiğinde tridekanoik asit, miristoleik asit, pentadekanoik asit değerlerinin arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark olduğu ($p < 0,05$) ancak; palmitik asit değerleri arasında anlamlı bir farkın olmadığı ($p > 0,05$) görülmüştür. Gaz kromatografisi ile yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesinde soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağında palmitoleik aside rastlanmamıştır. Bu yağ asidine enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen çekirdek yağında rastlanmıştır.

Literatürde domates çekirdeği yağının yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda da (Botineştean ve ark., 2012; Zuorro ve ark., 2013; Teh, 2016) benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.5.5 Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile tokoferol kompozisyonunun belirlenmesi

İki farklı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağlarının tokoferol içeriği HPLC cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Buna göre sırasıyla SS ve EDSE yöntemlerine ait α -tokoferol miktarları $47,11 \pm 1,15$ ve $79,24 \pm 0,57$, β -tokoferol miktarları $68,50 \pm 1,73$ ve $128,51 \pm 1,14$, δ -tokoferol miktarları $30,61 \pm 2,88$ ve $209,88 \pm 0,5$, γ -tokoferol miktarları $109,84 \pm 2,30$ ve $33,16 \pm 1,54$ ppm olarak belirlenmiştir.

İstatistiksel olarak incelendiğinde iki örneğin de tüm tokoferol standartları için anlamlı bir farklılık gösterildiği belirlenmiştir ($p < 0,05$).

Domates çekirdeği yağının α -tokoferol ve γ -tokoferol miktarlarının araştırıldığı bir çalışmada (Yılmaz ve ark., 2015) elde edilen sonuçlara göre mevcut çalışmada belirlenen değerler α -tokoferol için daha yüksek γ -tokoferol için ise daha düşük olarak belirlenmiştir. Nar çekirdeği yağının araştırıldığı bir çalışmada (Topkafa, 2013) α -tokoferol, β -tokoferol, δ -tokoferol, γ -tokoferol miktarları sırasıyla 32, 19, 935, 57 ppm olarak belirlenmiştir. Farklı yağların tokoferol miktarının araştırıldığı bir çalışmada (Gosh, 2009) ise pirinç kepeği yağı, ruşeym yağı ve soya yağının tokoferol kompozisyonları şöyledir; α -tokoferol 324, 1119, 101 ppm, β -tokoferol 18, 398, δ -tokoferol, 53, 493, 593 ve γ -tokoferol 118, 264 ppm. Tokoferol kompozisyonları elde edilen yağın hammaddesine, ekstraksiyon şekline ve koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Mevcut çalışmadaki tokoferol kompozisyonları bahsi geçen çalışmalar ile karşılaştırıldığında literatürü destekler niteliktedir.

4.6 Biyokimyasal Analizler

Soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen domates çekirdeği yağlarına uygulanan biyokimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 4.23'te görülmektedir.

Çizelge 4.23 Domates çekirdeği yağlarına uygulanan biyokimyasal analiz sonuçları

Analiz adı	SS	EDSE	P değeri
ABTS ile antioksidan aktivite (%)	7,11±0,12	46,25±0,35	0,00
DPPH ile antioksidan aktivite (mg TE/kg)	189,58±2,10	201,88±0,00	0,00
FRAP ile antioksidan aktivite (mM FeSO ₄ /L)	1,44±0,00	3,43±0,01	0,02

4.6.1 ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

ABTS radikali kullanılarak serbest radikal yakalama yeteneği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar %inhibisyon olarak ifade edilmiştir.

Buna göre soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağının ABTS radikalini inhibe etme yeteneği %7,11±0,12 olarak belirlenmiştir. Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağın ise %46,25±0,35 olarak belirlenmiştir. Aralarındaki istatistiksel açıdan önemli bir düzeyde fark ile beraber EDSE yağının ABTS radikalini inhibe etme yeteneği SS yağından oldukça fazladır.

Susam yağı, soya yağı gibi farklı yağların antioksidan aktivitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada (Christodouleas ve ark., 2015) ABTS radikalini inhibe etme yetenekleri sırasıyla %7,76- %7,24 olarak belirlenmiştir. Elde edildiği materyalin cinsine ve ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak antioksidan aktivitenin değiştiği bilinse de çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz değerler literatürle uyumludur. Dionysios (2014) sızma zeytinyağı ile yaptığı çalışmada ABTS değerini %13.16±0.41 olarak belirlemiştir. Soğuk sıkım ile elde edilen yağın

inhibisyon değeri literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumlu iken diğer yöntem ile elde edilen yağın inhibisyon değeri oldukça fazladır. Enzim desteğinin ve sulu ortamın ABTS radikalini inhibe etmeye yardımcı olduğu görülmektedir.

4.6.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

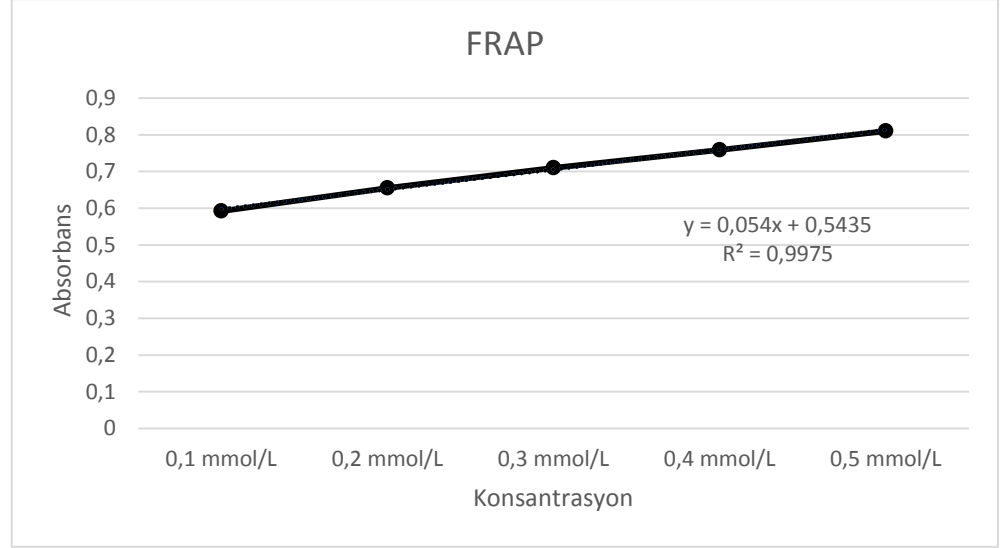
DPPH katyonu kullanılarak serbest radikal yakalama yeteneği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar troloks eşdeğeri cinsinden ifade edilmiştir.

Buna göre soğuk sıkım yağ örneğinin DPPH katyonu kullanılarak serbest radikal yakalama yeteneği $189,58 \pm 1,10$ ve enzim destekli sulu ekstraksiyon örneğinin ise $201,88 \pm 0,00$ mg TE/ kg yağdır. İstatistiksel açıdan önemli bir fark ile EDSE rneğinin DPPH antioksidan aktivitesi daha yüksek bulunmuştur.

Yılmaz ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada domates çekirdeği yağının antioksidan aktivitesini 283.66 ppm TE olarak belirlemişlerdir. Domates ekirdeği, nar çekirdeği ve üzüm çekirdeği yağlarının antioksidan aktivitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada (Teh, 2016) sırasıyla 313, 975, 160 ppm TE olarak belirlenmiştir. Bahsi geçen çalışmalara yakın değerler mevcut çalışmada elde edilmiştir.

4.6.3 FRAP yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

FRAP analizi ile domates çekirdeği yağının demir şelatlama aktivitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar mM FeSO₄ /L cinsinden ifade edilmiştir. Hesaplama kullanılan FeSO₄ standart kalibrasyon eğrisi Şekil 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.20 FeSO₄ standart kalibrasyon eğrisi

Buna göre soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağının demir şelatlama aktivitesi $1,44 \pm 0,00$ iken EDSE ile elde edilen yağ için bu değer $3,2230 \pm 0,00$ mmol FeSO₄/L olarak belirlenmiştir. EDSE ile elde edilen yağın demir şelatlama aktivitesi soğuk sıkım ile elde edilen yağa göre istatistiksel açıdan da anlamlı bir farkla ($p < 0,05$) fazladır. Tıpkı DPPH ile antioksidan aktivitede olduğu gibi yine EDSE yönteminin FRAP ile antioksidan aktivite üzerinde olumlu etkisi olduğu göze çarpmaktadır.

Yapılan bir çalışmada (Fuentes ve ark., 2013) domates çekirdeklerinden etanol yardımıyla elde edilen ekstraktın FRAP demir şelatlama aktivitesi 4.7 mmol Fe⁺²/g olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen sonuç daha düşüktür ancak bunun sebebi bahsi geçen çalışmanın çekirdek ekstraktını analiz etmesi, bizim çalışmamızda ise örneğimizin domates çekirdeği yağı olmasıdır.

4.6.4 Toplam canlı sayımı

Dökme plak yöntemi ile gerçekleştirilen toplam canlı sayımında tespit edilir limitlerde bir mikroorganizmaya rastlanmamıştır.

Bu beklenen bir sonuçtur. Sebebi ise mikroorganizmaların üreyebilmeleri için birçok dış faktöre bağlı olması ve su aktivitesinin bunlardan biri olmasıdır. su

aktivitesi düşük olan ortamlarda mikroorganizmalar yaşayamaz. Yağlar da bilindiği üzere su aktivitesi oldukça düşük olan gıdalardandır. Bu nedenle mikroorganizmaların yaşayabilmesi için elverişsiz bir ortamdır.

Mevcut çalışmada iki farklı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağları mikrobiyolojik açıdan herhangi bir sorun teşkil etmemektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde çevreye verilen zararları en aza indirmek, gıda israfını önlemek ve katma değeri yüksek yan ürünler elde etmek adına yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Atık değerlendirme de bunlardan biridir. Mevcut çalışma kapsamında yukarıdaki hedefler doğrultusunda bir salça fabrikası atığı olan domates posasından domates çekirdeği yağı elde edilmiştir.

Çekirdek yağı eldesinde yeşil teknolojiler olarak da anılan çevre dostu ekstraksiyon yöntemlerinden ikisi kullanılmıştır. Mümkün olan en fazla yağı ekstrakte edebilmek adına soğuk sıkım ve enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemleri RSM (Cevap Yüzey Yöntemi) kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimum ekstraksiyon koşullarında da çekirdek yağları üretilmiştir.

Optimum koşullarda ekstrakte edilen çekirdek yağları; hem ekstraksiyon yöntemlerinin birbiri ile kıyaslanması hem de çekirdek yağının karakterizasyonu adına fiziksel, kimyasal, ısıl özellik ve biyokimyasal analizlere tabi tutulmuştur.

Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen örnekler enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen yağlara göre görünür viskozitesi, türbiditesi ve renk değeri olarak daha kırmızımsı olarak belirlenmiştir. Soğuk sıkım yönteminin fiziksel özelliklerde öne çıktığı göze çarpmaktadır.

Ransimat yardımı ile belirlenen oksidatif stabilitede ise soğuk sıkım ile elde edilen çekirdek yağının oksidasyona enzim desteği ile elde edilen örnekten daha dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca mineral kompozisyonu incelendiğinde Na ve Zn mineralleri hariç analiz edilen diğer tüm mineralleri önemli derecede fark ile bünyesinde barındıran soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağıdır.

Bitkisel yağlarda bir kalite kriteri olan serbest yağ asidi miktarlarında iki ekstraksiyon yönteminin de istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermediği saptanmıştır. Aynı durum toplam fenolik madde miktarlarında da görülmektedir. Yine aynı şekilde istatistiksel açıdan önemli bir fark yoktur.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen çekirdek yağlarında tokoferol kompozisyonunun oldukça yüksek olduğu ayrıca antioksidan aktivite bakımından soğuk sıkım ile elde edilen yağa göre oldukça üstün olduğu gözler önüne serilmiştir. Mevcut çalışma kapsamında antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmakta olan 3 farklı yöntem kullanılmıştır (ABTS, DPPH, FRAP yöntemleri) ve enzim desteği ile üretilen çekirdek yağı tüm yöntemlerde soğuk sıkım yağa göre daha yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir.

İki farklı enzim inhibe etme yetenekleri ile antidiyabetik etki belirlendiğinde ise yine enzim desteği ile üretilen örneğin oldukça yüksek bir farkla biyoaktivitesinin soğuk sıkım ile elde edilen örneğe göre yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

Sonuç olarak fiziksel ve ısıl özellikler açısından soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen domates çekirdeği yağı daha üstün iken tüm biyokimyasal özelliklerde enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile üretilen örnekler öne çıkmıştır.

Yüksek biyoaktivitesi, antioksidan aktivitesi, antidiyabetik etkisi ve mineral kompozisyonu göz önünde bulundurulduğunda domates çekirdeği yağının yapılacak çalışmalar ile güçlendirilerek sanayiye kazandırılması önem arz etmektedir.

Çevreye daha az zarar verilmişken katma değerli bir ürün elde edilmesi, özellikle ülkemizin dünya çapında önemli bir sırada olduğu domates ve salça söz konusu olduğunda, süphesiz ülkemizin ekonomisine katkı sağlayacaktır.

İleride yapılacak olan çalışmalar için öneriler ise aşağıda maddelenmiştir:

- Domates posasından çekirdek ayıklanması meşakkatli bir işlem olup suda yüzdürme yöntemi çalışmamızda en uygun yöntem olarak görülmüştür. Buna rağmen harcanılan su ve zaman hat safhadadır. Bununla birlikte su ile temas eden çekirdeklerin suda çözünen vitamin, mineral ve fenolik bileşenleri önemli ölçüde kayba

uğramıştır. Dahası, bu suyu uzaklaştırmak için çekirdekler kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Ancak soğuk sıkım ile ekstraksiyon gerçekleştirilmek istendiğinden bu sıcaklık 40°C'yi aşmayacak şekilde ayarlandığında kurutma süresi çok uzamıştır. Bu da enerji ve zaman kaybına yol açmıştır. Suda yüzdürme yönteminden farklı bir ayırma yönteminin denenmesi önerilir, böylece hem kurutma masrafları hem de suda çözünen bileşiklerin kaybı en aza indirilmiş olacaktır.

- Soğuk sıkım yöntemi ile ekstraksiyonda cihazın ısıtma halkasının sıcaklığı, ekstraksiyon sıcaklığı ile karıştırılabilmektedir. Literatürde bulunan çoğu çalışmada görülen tek sıcaklık genellikle kafa karıştırıcıdır. Isıtma halkasının sıcaklığı, cihazı ısıtmaya yaradığı için yüksek olur, ancak soğuk sıkımda önemli olan cihazın sıcaklığı ve yağın çıkış sıcaklığıdır. Yapılacak olan çalışmalarda buna dikkat edilmesi önerilir.
- Enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde, her hammaddenin hücre duvarının bileşenleri önceden araştırılmalı/belirlenmeli ve enzim seçimi buna göre yapılmalıdır. Aksi halde enzim aktivitesini gösteremeyebilir.
- Yine enzim destekli sulu ekstraksiyon yönteminde santrifüj aşaması ve çalkalamalı su banyosu işlemleri bulunduğu için hem optimizasyon işlemleri hem de üretim işlemleri santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken bu tüplerin bu işlemler için yeterli olup olmadığıdır. Çalışmamızda 50 ml hacimli santrifüj kullanmayı uygun gördük, optimizasyon denemelerinde herhangi bir probleme rastlanmadı ancak analizler için üretim aşamasına geçildiğinde tek büyük bu işlem için uygun olacak bir ekipmanın eksikliği görüldü. Ancak yine de sonraki santrifüj aşaması düşünüldüğünde santrifüj tüpünden büyük bir ekipman kullanılmadı. Bu yöntem ile ekstraksiyon yapılan çalışmalarda tüpün hacmi, tampon çözelti miktarı ve tohum miktarına dikkat edilmesi önerilir. Optimizasyon koşulları belirlenirken kesinlikle ön denemeler ile sınırlar belirlenmelidir.

- Çalışma kapsamında domates çekirdeği yağı incelenmiştir. Aslında domates çekirdeği yaklaşık %44 civarında diyet lifini bünyesinde barındırmaktadır. İleriki çalışmalarda diyet lifi içeriğinin ve kalitesinin incelenmesi konusu göz önünde bulundurulabilir.
- Aynı şekilde çalışma kapsamında domates kabukları uzaklaştırılıp çekirdekler ayrılmıştır. Domates kabukları likopen, renk maddeleri ve fenolik bileşenler açısından zengindir. Domates posasının bir gıda atığı olarak değerlendirilmesi konusunda diyet lifi ve likopen ekstraksiyonunu da içeren araştırmaların yapılması literatüre zenginlik katması açısından önerilmektedir.



KAYNAKLAR

Abu-Jdayil, B., Banat, F., Jumah, R., Al-Asheh, S., Hammad, S. 2004. A comparative study of rheological characteristics of tomato paste and tomato powder solutions. *International Journal of Food Properties*, 7(3), 483-497.

Ademiluyi, A.O., Oyeleye, S.I., Oboh, G., 2016. Biological activities, antioxidant properties and phytoconstituents of eSSential oil from sweet basil (*Ocimum basilicum L.*) leaves. *Comp Clin Pathol*, 25:169–176.

Adil, I.H. 2006, Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from fruit pomaces. Doctoral dissertation, Middle East Technical University, Ankara.

Aguilera, J.M. 2003. Solid-Liquid Extraction. Extraction optimization in Food Engineering. Tzia, C. and Liadakis, G. (eds.), Marcel Dekker Inc, New York, USA. pp. 35-55.

Akin, G., Arslan, F. N., Elmasa, S. K., Yilmaz, I. 2018, Cold-pressed pumpkin seed (*Cucurbita pepo L.*) oils from the central Anatolia region of Turkey: Characterization of phytosterols, squalene, tocopherols, phenolic acids, carotenoids, and fatty acid bioactive compounds. *Grasas y Aceites, International Journal of Fats and Oils*, 69(1), 232.

Al Juhaimi, F., Özcan, M. M., Ghafoor, K., Babiker, E. E., Hussain, S. 2018, Comparison of cold-pressing and soxhlet extraction systems for bioactive compounds, antioxidant properties, polyphenols, fatty acids and tocopherols in eight nut oils. *Journal of food science and technology*, 55(8), 3163-3173.

Al-Wandawi H, Abdul-Rahman M, Al-Shaikhly K, 1985. Tomato processing wastes as essential raw materials source. *J Agric Food Chem* 33:804–807

Amarasinghe, B.M.W.P.K., Kumarasiri, M.P.M., Gangodavilage, N. C. 2009. Effect of method of stabilization on aqueous extraction of rice bran oil. *Food and Bioproducts Processing*, 87(2), 108-114.

Andreou, V., Dimopoulos, G., Alexandrakis, Z., Katsaros, G., Oikonomou, D., Toepfl, S., Taoukis, P. 2017, Shelf-life evaluation of virgin olive oil extracted from olives subjected to nonthermal pretreatments for yield increase. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 40, 52-57.

Anonim, 2014a. Natural History Museum. <http://www.nhm.ac.uk>. Erişim tarihi: 1 Ekim 2018.

Anonim, 2014b. Agriculture Production Data. <http://faostat.fao.org>. Erişim tarihi: 1 Ekim 2018

AOCS, 1997. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 5th edn. AOCS, Champaign.

Arslan, M. 2010, Üzüm çekirdeklerinden enzim destekli sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesi. Doctoral dissertation, İstanbul Technical University.

Arsunar, E., Yılmaz, E., Aydeniz, B., Güneşer, O. 2015. Cold pressed capia pepperseed (*Capsicum Annuum* L.) oils: composition, aroma, and sensory properties. *European journal of lipid science and technology*, 117(7), 1016-1026.

Atik, İ., Geçgel, Ü., Yılmaz, İ., Taşan, M., Karasu, S. 2015. Domates Çekirdeği Yağının Kimyasal Bileşimi ve Gıda Sanayiinde Değelendirilmesi. Yabited 2. Bitkisel Yağ Kongresi, Tekirdağ.

Bail, S., Stuebiger, G., Krist, S., Unterweger, H., Buchbauer, G. 2008, Characterization of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols, and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 108(3), 1122-1132.

Balcioğlu, K., 2015, Kabak çekirdeğinden enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi ve yanıt yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Masters thesis. İstanbul Technical University.

Batu, A., Kaya, C., Çatak, J. ve Şahin, C. 2007, Pestil üretim tekniği, Teknolojik Araştırmalar, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 1; 71-81.

Bernal, J. L., del Nozal, M. J., Jimenez, J.J. 1992, Use of a high-pressure Soxhlet extractor for the determination of organochlorine residues by gas chromatography. *Chromatographia*, 34(9-10), 468-474.

Bjorklund, E., Bowadt, S., Nilsson, T., Mathiasson, L. 1999, Pressurized fluid extraction of polychlorinated biphenyls in solid environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 836(2), 285

Bolechowski, A., Moral, R., Bustamante, M.A., Bartual, J., Paredes, C., Perez-Murcia, M.D., Carbonell-Barrachina, A.A. 2015. Winery-distillery composts as partial substitutes of traditional growing media: Effect on the volatile composition of thyme essential oils. *Scientia Horticulturae (Amsterdam)*, 193, 69-76. doi: 10.1016/j.scienta.2015.07.001

Botineştean, C., Gruia, A. T., Jianu, I. 2015. Utilization of seeds from tomato processing wastes as raw material for oil production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17(1), 118-124.

Bozan, B., Temelli, F., 2008, Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. *Bioresource Technology*, 99(14), 6354-6359.

Burg, P., Mašán, V., Rutkowski, K. 2017, Evaluation of the pressing process during oil extraction from grape seeds. *Potravinarstvo*, 11(1).

Büyüküncel, E. 2012, Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri I. Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32(2), 209-242.

Celma, A.R., Cuadros, F., López-Rodríguez, F. 2009. Characterisation of industrial tomato by-products from infrared drying process. *food and bioproducts processing*, 87(4), 282-291.

Cemeroğlu, B. S. 2013, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. 1. Cilt, 5. Baskı. Ankara.

Chemat, F., Strube, J. (Eds.). 2015, Green extraction of natural products: theory and practice. John Wiley & Sons. 108-113.

Choo, W. S., Birch, J., Dufour, J.P. 2007, Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed flaxseed oils. Journal of Food Composition and Analysis, 20(3-4), 202-211.

Christodouleas, D.C., Fotakis, C., Nikokavoura, A., Papadopoulos, K., Calokerinos, A.C., 2015, Modified DPPH and ABTS assays to assess the antioxidant profile of untreated oils. Food Analytical Methods, 8(5), 1294-1302.

Concha, J, Soto, C, Chamy, R., Zuniga, M. E. 2004, Enzymatic pretreatment on Rose-Hip oil extraction: hydrolysis and pressing conditions. J Am Oil Chem Soc. 81:549–552

Cushman, D.W., Cheung, H.S. 1971. Spectrophotometric assay and properties of the angiotensin-converting enzyme of rabbit lung. Biochem Pharmacol 20,1637–1648.

Çakmakçı, S., Gökalp, H. Y., 1992, Gıdalarda kısaca oksidasyon; antioksidantlar ve gıda sanayiinde kullanımları. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 23(2).

Dalgıç, L., Sermet, O. S., Özkan, G. 2011, Farklı kavurma sıcaklıklarının menengiç yağ kalite parametreleri üzerine etkisi. Academic Food Journal/Akademik GIDA. 9(3), 26-36.

De Castro, M. L., Priego-Capote, F. 2010, Soxhlet extraction: Past and present panacea. Journal of Chromatography A, 1217(16), 2383-2389.

Demir, K.N. 2011. Kayısı Çekirdeği Yağının Ekstraksiyonunda Enzim Etkisi: Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Di Stefano, E., Tsopmo, A., Oliviero, T., Fogliano, V., Udenigwe, C.C. 2019. Bioprocessing of common pulses changed seed microstructures, and improved dipeptidyl peptidase-IV and α -glucosidase inhibitory activities. Scientific reports, 9(1), 1-13.

Dimić, E., Premović, T., Takači, A., 2012, Effects of the contents of impurities and seed hulls on the quality of cold-pressed sunflower oil. Czech Journal of Food Sciences, 30(4), 343-350.

Do, L.D., Sabatini, D.A. 2010, Aqueous extended- surfactant based method for vegetable oil extraction: proof of concept. Journal of the American Oil Chemists' Society, 87(10), 1211-1220.

Dominguez, H., Nunez, M.J., Lema, J.M. 1993. Oil Extractability from Enzymatically Treated Soybean and Sunflower: Range of Operational Variables, Food Chemistry, 46, 277–284.

Eller, F. J., Moser, J.K., Kenar, J. A., Taylor, S.L. 2010. Extraction and analysis of tomato seed oil. Journal of the American Oil Chemists Society, 87(7), 755-762. doi: 10.1007/s11746-010-1563-4

Erim, E., 2017, Farklı dozlarda uygulanan azot ve fosforun yabani hardal (*Sinapis arvensis* L.) bitkisinin verim ve verim unsurlarına etkisi. Yüksek lisans tezi. Atatürk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum

FAO, 2014. Food and Agriculture Organization of United Nations Statistics. Retrieved Aug, 2017, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>

Fei, X. 2018. Plant cell wall modification during tomato processing and its effects on the physical and rheological properties of end products (Order No. 10747145). Available from ProQuest Dissertations & Theses Global).

Frusciante, L., Carli, P., Ercolano, M.R., Pernice, R., Di Matteo, A., Fogliano, V., Pellegrini, N. 2007. Antioxidant nutritional quality of tomato. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51(5), 609-617. doi: 10.1002/mnfr.200600158.

Fuentes, E., Carle, R., Astudillo, L., Guzmán, L., Gutiérrez, M., Carrasco, G., Palomo, I. 2013. Antioxidant and antiplatelet activities in extracts from green and fully ripe tomato fruits (*Solanum lycopersicum*) and pomace from industrial tomato processing. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013.

Genç, S. 2017, Endüstriyel Pekmez Üretim Sürecinde Enerji Analizi. *Akademik Gıda*, 15(1), 51-59.

Gharby, S., Harhar, H., Bouzoubaa, Z., Asdadi, A., El Yadini, A., Charrouf, Z., 2017, Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(2), 105-111.

Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Roudani, A., Boulbaroud, S., Ibrahimi, M., Charrouf, Z., 2015, Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 14(2), 172-177.

Ghosh S.P. Jensen. M.H. ve Kumar K.S. 2009. Tocotrienols Vitamin E Beyond Tocopherols. Part C. Chemistry of Tocotrienols. AOCS Press. CRC Press Taylor & Francis Group. United States of America.

Giannelos, S. Sxizas, E. Lois, F. Zannikos, G. Anastopoulos, 2005. Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines. *Ind. Crop Prod.* 22: 193–199.

Giovannucci, E., Rimm, E. B., Liu, Y., Stampfer, M.J., Willett, W.C. 2002. A prospective study of tomato products, lycopene, and prostate cancer risk. *Journal of the National Cancer Institute (Bethesda)*, 94(5), 391-398.

Giuffrè, A. M., Capocasale, M. 2016. Physicochemical composition of tomato seed oil for an edible use: the effect of cultivar. *International Food Research Journal*, 23(2), 583.

González, M., Cid, M.C., Lobo, M.G. 2011. Usage of tomato (*Lycopersicum esculentum* Mill.) seeds in health. In *Nuts and seeds in health and disease prevention* (pp. 1123-1132). Academic Press.

Gould, W.A. 1983. *Tomato production, processing, and quality evaluation*: AVI Pub. Co, 445.

Gros, C., Lanoisellé, J. L., Vorobiev, E. 2003, Towards an alternative extraction process for linseed oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(9), 1059-1065.

Güler, G. 2009. Soğuk presyon ve kimyasal rafinasyon yöntemleri ile üretilen kanola (kolza) yağlarının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması (Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi).

Gündüz, G.T., Akgül, Ö., Demir, Ş.B. 2019. Investigation of Microbiological Status of Shopping Carts. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7(8), 1132-1137.

Gürpınar G.Ç., Geçgel Ü., Taşan, M. 2011, Soğuk presyon tekniği ile üretilen bitkisel yağların özellikleri ve sağlık üzerine etkileri. 7. Gıda Mühendisliği Kongresi, Ankara.

Hekimoğlu, B., Altındağ, M. 2015. Samsun ilinde sebze üretim sektörü. Samsun Valiliği, Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü, 20.

Heuvelink, J.M. Costa, E. 2005. Introduction: the tomato crop and industry. In E. Heuvelink (Ed.), *Tomatos*. Cambridge, MA: CABI Publishing.

Ionesu, M., Vladut, V., Ungureanu, N., Dinca, M., Zabava, B. S., Stefan, M. 2017, Methods for oil obtaining from oleaginous materials. *Annals of the University of Craiova-Agriculture, Montanology, Cadastre Series*, 46(2), 411-417.

İmer, Y., Taşan, M., 2018, Çeşitli soğuk pres yağların bazı mikro ve makro element içeriklerinin belirlenmesi, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15 (01), 15.

Janoria, M.P., Rhodes, A.M. 1974. Juice Viscosity as Related to Various Juice Constituents and Fruit Characters in Tomatoes. *Euphytica*, 23(3), 553-562.

Jiang, L., Hua, D., Wang, Z., Xu, S. 2010, Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates. *Foods and Bioproducts Processing*, 88, 233e238.

Jiao, J., Li, Z.G., Gai, Q.Y., Li, X.J., Wei, F.Y., Fu, Y.J., Ma, W. 2014. Microwave-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from pumpkin seeds and evaluation of its physicochemical properties, fatty acid compositions and antioxidant activities. *Food chemistry*, 147, 17-24.

Jung, S. 2009, Aqueous extraction of oil and protein from soybean and lupin: a comparative study. *Journal of food processing and preservation*, 33(4), 547-559.

Jung, S., Mahfuz, A.A. 2009, Low-temperature dry extrusion and high-pressure processing prior to enzyme-assisted aqueous extraction of full-fat soybean flakes. *Food Chemistry*, 114(3), 947-954.

Karaj, S., Müller, J. 2011. Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 1010-1016.

Kayahan, M. 2006, Yağlı tohumlardan ham yağ üretim teknolojisi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, kitaplar serisi:7, Ankara, 244p.

Khoddami, A., Man, Y.B.C., Roberts, T.H. 2014, Physico- chemical properties and fatty acid profile of seed oils from pomegranate (*Punica granatum* L.) extracted by cold pressing. *European journal of lipid science and technology*, 116(5), 553-562.

Kim, I. H., Kim, C. J., You, J. M., Lee, K. W., Kim, C. T., Chung, S. H., Tae, B. S. 2002, Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(5), 413-418.

Kiritsakis, A.K. 2002. Virgin olive oil composition and its effect on human health, *Inform.*, 13, 237-241.

Kirschenbauer, H. G., 1944, *Fats and Oils*, Reinhold Publishing, New York, pp. 122–123.

Knoblich, B. Anderson, D. Latshaw, 2005. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. *J. Sci. Food Agric.* 85, 1166–1170.

Konuskan, D. B., Arslan, M., Oksuz, A., 2019, Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(2), 340-344.

Kulcu, R., Yaldiz, O. 2004. Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. *Bioresource. Technology*, 93(1), 49-57. doi: 10.1016/j.biortech.2003.10.007

Lanoiselle, J.L., Bouvier, J.M., 1994, Le pressage hydraulique des ole'agineux, *Mise au point, Rev Franc, Corps Gras*, 41(3): 61–72.

Latif, S., Anwar, F. 2011, Aqueous enzymatic sesame oil and protein extraction. *Food Chemistry*, 125, 679-684.

Latif, S., Anwar, F., Ashraf, M. 2007. Characterization of enzyme-assisted cold-pressed cottonseed oil. *Journal of food lipids*, 14(4), 424-436.

Lazos, E. S., Tsaknis, J., Lalas, S. 1998. Characteristics and composition of tomato seed oil. *Grasas y aceites*, 49(5-6), 440-445.

Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M. A., Khlif, M., CoSSentini, M. 2008. Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the Chemlali variety. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 982-988.

Lee, Y. Y., Tang, T. K., Phuah, E.T., Karim, N. A. A., Alwi, S. M. M., Lai, O. M. 2015. Palm-based medium-and-long-chain triacylglycerol (P-MLCT): production via enzymatic interesterification and optimization using response surface methodology (RSM). *J Food Sci Technol* 52(2):685–696.

Li, J., Zu, Y. G., Luo, M., Gu, C. B., Zhao, C. J., Efferth, T. 2013, Aqueous enzymatic process assisted by microwave extraction of oil from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) seed kernels and its quality evaluation. *Food Chemistry*, 138, 2152e2158.

Liadakis, G. N., Tzia, C., Oreopoulou, V., Thomopoulos, C.D. 1995. Protein isolation from tomato seed meal, extraction optimization. *Journal of Food Science*, 60(3), 477-482.

Persia, M.E., Parsons, C.M. Schang, M., Azcona, J. 2003. Nutritional evaluation of dried tomato seeds. *Poultry Sci.* 82, 141–146.

Martínez, J. J., Melgarejo, P., Hernandez, F., Salazar, D. M., Martínez, R. 2006. Seed characterisation of five new pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties. *Scientia Horticulturae* (Amsterdam), 110(3), 241-246. doi: 10.1016/j.scienta.2006.07.018

Martínez, M. L., Bordón, M. G., Bodoira, R. M., Penci, M. C., Ribotta, P. D., Maestri, D. 2017a, Walnut and almond oil cold-press extraction at industrial scale: Effects of process parameters on oil yield and quality. Instituto de la Grasa; Grasas y Aceites; 68-4.

Martínez, M. L., Bordón, M.G., Lallana, R. L., Ribotta, P. D., Maestri, D.M. 2017b, Optimization of sesame oil extraction by cold-pressing at low temperature. Food and Bioprocess Technology, 10(6), 1113-1121.

Mašán, V., Burg, P., Rutkowski, K., Burgová, J., Lampíř, L., Višacki, V. 2017, Seed oil content and selected qualitative parameters of oils from grape seeds. Potravinárstvo Slovak Journal of Food Sciences, 11(1), 629-633.

Mateos, R., Uceda, M., Aguilera, M.P., Escuderos, M.E. and Maza, G. 2006, Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils, Eur Food Res Technol, 223, 246–252.

Matthaus, B. and Brühl, L. 2003, Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. Nahrung/Food, 47(6):413-419.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. 2001, Unit operations of chemical engineering (6th Edition), McGraw-Hill, Singapore.

Moreau, R.A., Johnston, D.B., Powell, M.J., Hicks, K.B. 2006. A Comparison of Commercial Enzymes for the Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Oil from Corn Germ, Journal of The American Oil Chemist' Society, 81, 1071-1075.

Moura, J. M., Campbell, K., Mahfuz, A., Jung, S., Glatz, C. E., 2008. Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from soybeans and cream de-emulsification, Journal of The American Oil Chemist Society, 85, 985–995.

Moure, A., Sineiro, J., Domínguez, H., Parajó, J. C. 2006. Functionality of oilseed protein products: a review. Food Res Int 39, 945-963.

Müller, L., Catalano, A., Simone, R., Cittadini, A., Fröhlich, K., Böhm, V., Palozza, P. 2013. Antioxidant capacity of tomato seed oil in solution and its redox properties in cultured macrophages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(2), 346-354.

Müller, L., Fröhlich, K., Böhm, V., 2011, Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (α TEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. *Food Chemistry*, 129(1), 139-148.

Naczk, M., Shahidi, F., 2006, Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical.*

Nakilcioğlu-Taş, E., Ötles, S. 2019. Polyphenols from olive stones: extraction with a pilot scale pressurized water extractor, microencapsulation by spray-dryer and storage stability evaluation. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 1-13.

Nguyen, P.H.N., Dang, T.Q. 2016. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction Of Cashew Nut (*Anacardium occidentale* L.) Oil. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 6(2), 175-179.

Niranjan, K., Hanmoungja, P. 2004, Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing, Chapter 5- Enzyme-Aided Aqueous Extraction, AOCS Press, USA.

Nyam, K.L., Tan, C.P., Lai, O.M., Long, K., Che Man, Y.B. 2009. Enzyme-assisted aqueous extraction of Kalahari melon seed oil: optimization using response surface methodology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1235e1240.

Ojeda-Amador, R. M., Salvador, M. D., Gómez-Alonso, S., Fregapane, G. 2018, Characterization of virgin walnut oils and their residual cakes produced from different varieties. *Food Research International*, 108, 396-404.

Oomah, B. D., Mazza, G., 1999, Health benefits of phytochemicals from selected Canadian crops. Trends in food science & technology, 10(6-7), 193-198.

Orbay, A. E., 2014, Konya çevresinde yetişen içilebilir bazı tıbbi bitkilerin yağ asit kompozisyonlarının belirlenmesi ve karşılaştırılması (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Owolarafe, O.K., Faborode, M.O., Ajibola, O.O. 2002, Comparative evaluation of the digester-screw press and a hand-operated hydraulic press for palm fruit processing. Journal of food engineering, 52(3), 249-255.

Özcan, M. M., Atalay, Ç., 2006, Determination of seed and oil properties of some poppy (*Papaver somniferum* L.) varieties. Grasas y aceites, 57(2), 169-174.

Özdemir, S. 2017, Farklı maya suşlarının narince ve papazkarası (*vitis vinifera*) üzüm çeşitlerinden üretilen şarapların kaliteleri üzerine etkileri. Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.

Papoti V.T., Tsimidou, M.Z., 2009. Looking Through the Qualities of a Fluorimetric ASSay or The Toplam Phenol Content Estimation in Virgin Olive Oil, Olive Fruit Or Leaf Polar Extract. Food Chemistry, 112: 246-252)

Parry, J., Hao, Z., Luther, M., Su, L., Zhou, K., Yu, L. 2006, Characterization of cold- pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin, and milk thistle seed oils. Journal of the American oil chemists' society, 83(10), 847-854.

Passos, C. P., Yilmaz, S., Silva, C.M., Coimbra, M.A. 2009, Enhancement of grape seed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail. Food Chemistry, 115(1), 48-53.

Pfaltzgraff, L. A., Cooper, E. C., Budarin, V., & Clark, J. H. 2013. Food waste biomass: a resource for high-value chemicals. Green Chemistry, 15(2), 307-314.

Pradhan, R.C., Meda, V., Rout, P.K., Naik, S., Dalai, A.K. 2010, Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. *Journal of Food Engineering*, 98(4), 393-397.

Rabadán, A., Pardo, J. E., Gómez, R., Álvarez-Ortí, M. 2018, Influence of temperature in the extraction of nut oils by means of cold pressing. *LWT*, 93, 354-361.

Rahma, E.H., Moharram, Y.G., Mostafa, M.M. 1986. Chemical characterization of tomato seed protein (var. Pritchard). *Egyptian Journal of Food Science*, 14, 221e230.

Ramadan, M. F., Moersel, J., Moersel T. 2009. Oil Extractability from enzymatically treated goldenberry (*Physalis peruviana* L.) pomace: range of operational variables. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 435-444.

Ranjitha, J., Vijiyalakshmi, S. 2014, Facile methods for the extraction of essential oil from the plant species-a review. *International Journal for Pharmaceutical Sciences and Research*, 5(4), 1107-1115.

Rao, M. A., Bourne, M. C., Cooley, H.J. 1981. Flow Properties of Tomato Concentrates. *Journal of Texture Studies*, 12(4), 521-538.

Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., Pohl, C. 1996, Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68, 1033.

Rickman, J.C., Barrett, D.M., Bruhn, C.M. 2007. Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(6), 930-944.

Rizwan, M., Rodriguez-Blanco, I., Harbottle, A., Birch-Machin, M. A., Watson, R. E., Rhodes, L. E. 2011. Tomato paste rich in lycopene protects against cutaneous photodamage in humans in vivo: a randomized controlled trial. *Br J Dermatol*, 164(1), 154-162.

Rombaut, N., Savoie, R., Thomasset, B., Castello, J., Van Hecke, E., Lanoisellé, J.L. 2015, Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grape seed cold cold pressing. *Industrial Crops and Products*, 63, 26-33.

Rosenthal, A., Pyle, D. L., Niranjana, K. 1996, Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme and Microbial Technology*, 19(6), 402-420.

Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjana, K., Gilmour, S., Trinca, L. 2001. Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean, *Enzyme and Microbial Technology*, 28, 499–509

Rostagno, M.A., Villares, A., Guillamon, E., Garcia-Lafuente, A., Martinez, J.A. 2009, Sample preparation for the analysis of isoflavones from soybeans and soy foods. *Journal of Chromatography A*, 1216(1), 2.

Ruiz Celma, A., Cuadros, F., López-Rodríguez, F. 2009. Characterisation of industrial tomato by-products from infrared drying process. *Food and Bioproducts Processing*, 87(4), 282-291

Saraç, M. 2011. Enzimatik Ekstraksiyon Yöntemi İle Pamuk Yağı Eldesi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sarı, P., 2006, Preliminary design and construction of a prototype canola seed oil extraction machine, Doctoral dissertation, Middle East Technical University, Ankara.

Savoire, R., Lanoisellé, J. L., Vorobiev, E. 2013, Mechanical continuous oil expression from oilseeds: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 1-16.

Saygın-Gümüşkesen, A., Yemişçiöğlü, F. 2010. Bitkisel Sıvı ve Katı Yağ Üretim Teknolojisi (3. Baskı). İzmir: Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri

Sesso, H. D., Liu, S., Gaziano, J. M., Buring, J.E. 2003. Dietary lycopene, tomato-based food products and cardiovascular disease in women. *Journal of Nutrition*, 133(7).

Shah, S., Sharma, A., Gupta, M.N. 2005, Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by the combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. *Bioresource technology*, 96(1), 121-123.

Shao, D., Bartley, G. E., Yokoyama, W., Pan, Z., Zhang, H., Zhang, A. 2013. Plasma and hepatic cholesterol-lowering effects of tomato pomace, tomato seed oil and defatted tomato seed in hamsters fed with high-fat diets. *Food Chemistry*, 139(1-4), 589-596.

Sharma, A., Khare, S.K., Gupta, M.N. 2002. Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(3), 215e218.

Shende, D., Sidhu, G. K., 2016. Response surface methodology to optimize enzyme-assisted aqueous extraction of maize germ oil. *J Food Sci Technol.*, 53:3282–3295.

Shouqin, Z., Junjie, Z., Changzhen, W. 2004, Novel high-pressure extraction technology. *International Journal of Pharmaceutics*, 278(2), 471-474.

Sielicka, M., Samotyja, U., 2013, Solvent influence on antioxidant activity assay of selected cold-pressed plant oils. *PhD Interdisciplinary Journal*, 1, 67-74.

Siger, A., Nogala- Kalucka, M., Lampart- Szczapa, E. 2008, The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold- pressed plant oils. *Journal of Food Lipids*, 15(2), 137-149.

Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M. J., Lema, J.M. 1998, Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds. *Food Chemistry*, 61(4), 467-474.

Singh, J., Bargale, P. C. 2000, Development of a small capacity double stage compression cold press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, 43(2), 75-82.

Singh, K. K., Jhamb, S. A., Kumar, R. 2012, Effect of pretreatments on a performance of cold pressing for flaxseed. *Journal of Food Process Engineering*, 35(4), 543-556.

Singh, K. K., Wiesenborn, D. P., Tostenson, K., Kangas, N. 2002, Influence of moisture content and cooking on cold pressing of crambe seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(2), 165-170.

Soto, C., Chamy, R., Zuniga, M.E. 2007. Enzymatic hydrolysis and pressing conditions effect on borage oil extraction by cold pressing. *Food Chemistry*, 102, 834:840.

Sönmez, K., Ellialtıoğlu, Ş.Ş. 2014. Domates, karotenoidler ve bunları etkileyen faktörler üzerine bir inceleme. *Derim*, 31(2), 107-130.

Stahl, W., Heinrich, U., Wiseman, S., Eichler, O., Sies, H., Tronnier, H. 2001. Dietary tomato paste protects against ultraviolet light-induced erythema in humans. *J Nutr*, 131(5), 1449-1451.

Stanisavljević, I.T., Stojićević, S.S, Velićković, D.T., Lazić, M.L., Veljković, B.L., 2008, Screening the Antioxidant and Antimicrobial Properties of the Extracts from Plantain(*Plantago Major L.*) Leaves, *Separation Science and Technology*, 43:14, 3652-3662

Sui, X., Jiang, L., Li, Y., Liu, S. 2011, The research on extracting oil from watermelon seeds by aqueous enzymatic extraction method. *Procedia Engineering*, 15, 4673-4680.

Szydłowska-Czerniak, A., Karlovits, G., Hellner, G., Szlyk, E. 2010, Effect of enzymatic and hydrothermal treatments of rapeseeds on quality of the pressed rapeseed oils: part II. Oil yield and oxidative stability. *Process Biochemistry*, 45(2), 247-258.

Şeniz, V. 1992. Domates, biber ve patlıcan yetiştiriciliği. Tarımsal Araştırmaları Destekl. ve Gel. Vakfı.

T.G.K., 2012, Türk Gıda Kodeksi Bitki Adıyla Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ no: 2012/29.

Tanglertpaibul, T., Rao, M.A. 1987. Flow Properties of Tomato Concentrates: Effect of Serum Viscosity and Pulp Content. *Journal of Food Science*, 52(2), 318-321

Teh, H. E. 2016, Extraction and characterization of functional components from fruit and vegetable processing waste. Ph.D. thesis, University of California, Davis.

TEPGE, 2018, Tarımsal Ürün ve Politika Geliştirme Enstitüsü, <https://arastirma.tarim.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2018-Ocak%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/2018-Ocak%20Domates.pdf> (Erişim tarihi 22 Ağustos 2018).

TGK, 2017. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Tebliği. Tebliğ no: 2017/26

Topkafa, M. 2013. Yenilebilir nar çekirdeği yağının rafinasyon özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

UCLA. 1996. Tomato anatomy. USDA. 2012. Economic Research Service, October 09, 2012. Vegetables & Pulses, Tomato. from <http://www.ers.usda.gov/topics/crops/vegetables-pulses/tomatoes.aspx#processing>

Uitterhaegen, E., Evon, P. 2017, Twin-cold extrusion technology for vegetable oil extraction: A review. *Journal of Food Engineering*, 212, 190-200.

Ünal, G. 2008. Kazeinat veya Peynir Suyu Protein Konsantresi İle Zenginleştirmenin Yoğurdun Duyusal, Biyokimyasal ve Reolojik Özellikleri İle Yoğurt Bakterilerinin Gelişimi Üzerine Etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 180s, İzmir.

Vilahur, G., Badimon, L. 2013. Antiplatelet properties of natural products. *Vascular Pharmacology*, 59(3-4), 67-75.

Viuda-Martos, M., Sanchez-Zapata, E., Sayas-Barbera, E., Sendra, E., Perez-Alvarez, J. A., Fernandez-Lopez, J. 2014. Tomato and tomato byproducts. Human health benefits of lycopene and its application to meat products: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 54(8), 1032-1049.

Wagner, K. H., Isnardy, B., Elmadfa, I., 2003, Effects of seed damage on the oxidative stability of poppy seed oil. *European journal of lipid science and technology*, 105(5), 219-224.

Westphal, A., Bauerfeind, J., Rohrer, C., Ernawita, Boehm, V. 2014. Analytical characterisation of the seeds of two tomato varieties as a basis for recycling of wastematerials in the food industry. *European Food Research and Technology*, 239(4), 613-620. doi: 10.1007/s00217-014-2257-1

Willcox, J. K., Catignani, G. L., Lazarus, S. 2003. Tomatoes and cardiovascular health. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 43(1), 1-18.

Wu, J., Johnson, L., A., Jung, S. 2009. Demulsification of oil-rich emulsion from enzyme-assisted aqueous extraction of extruded soybean flakes, *Bioresource Technology*, 100, 527-533.

Xuanji, X., Zengjun, G., Hui, Z., Xia, L., Jun, L., Dandan, L., Jun, L. 2016. Chemical composition, in vitro antioxidant activity and α -glucosidase inhibitory effects of the essential oil and methanolic extract of *Elsholtzia densa* Benth. *Natural product research*, 30(23), 2707-2711.

Yılmaz, C., Gökmen, V. 2013, Compositional characteristics of sour cherry kernel and its oil as influenced by different extraction and roasting conditions. *Industrial crops and products*, 49, 130-135.

Yusoff, M. M., Gordon, M. H., Ezeh, O., Niranjan, K. 2017, High-pressure pre-treatment of *Moringa oleifera* seed kernels prior to aqueous enzymatic oil extraction. *Innovative food science & emerging technologies*, 39, 129-136.

Zhang, S.B., Wang, Z., Xu, S.Y. 2007. Optimization of the aqueous enzymatic extraction of rapeseed oil and protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84: 105.

Zhao, H., Fan, W., Dong, J., Lu, J., Chen, J., Shan, L., Lin, Y., Kong, W., 2008, Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. *Food Chem.* 107, 296-304.

Zhou, C., Han, W., Zhang, P., Cai, M., Wei, D., Zhang, C. 2008. Lycopene from tomatoes partially alleviates the bleomycin-induced experimental pulmonary fibrosis in rats. *Nutr Res*, 28(2), 122-130.

Zuorro, A., Lavecchia, R., Medici, F., Piga, L. 2014. Use of cell wall degrading enzymes for the production of high-quality functional products from tomato processing waste. *Chemical Engineering Transactions*, 38, 355-360.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, sadece eğitimime değil hayatıma da destek ve yardımlarını esirgmeden her zaman yanımda olan, çıktığım bu uzun yolda bana inanan ve güvenen çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ'e cân-ı gönülden teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimde benden akademik bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, mesafe olarak uzakta olsa da desteğini her zaman yanımda hissettiğim hocam Sayın Dr. Vasfiye Hazal ÖZYURT'a çok teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana destek olan, umutsuzluğa kapıldığım anda yıldız gibi parlayan, her zaman yol göstericim olan canım hocam Dr. Emine NAKİLCİOĞLU-TAŞ'a, hayatımın her anında benim için ellerinden gelenin en iyisini yaptıklarını bildiğim, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, bugüne gelmemde en büyük şanslarım olan başta annem, babam ve bana ablalık duygusunu tattıran, sayesinde yalnızlığı hiç hissetmediğim, büyüdüğünü hala kabullenemediğim kardeşime teşekkür ederim.

Tanıdığım en güçlü kadınlardan birisi olan, onu tanımadan önceki zamanımdan pek bir hatıramın olmadığı, ilk sıralarımızı paylaştığımız, canım arkadaşım Hilal Berfu İNAÇ'a, lisans eğitimimden beri benden önde giden ve bu yüzden kısa yolları bana öğreten, hayatımda gördüğüm en sabırlı insanlardan biri olan, desteklerini her zaman hissettiğim sevgili arkadaşım Aysu GÜRMAN'a, çok kısa zamanda bana sevgisi ve hiç bitmeyen neşesi ile hayat enerjisi veren canım arkadaşım Oya DÖNDER'e, yardımlarını benden esirgemeyen, anabilim dalı teknikeri Zeynep ACER, Pembe SERTEL'e ve yardımları için arkadaşım Ebru ORMANLI'ya teşekkür ederim.

1170319 proje numarası ile bu çalışmayı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımdaki en büyük şansım, destekçim bitmek bilmeyen sabrını bana da bulaştıran Erdem EBCİM'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

Büşra ÇAKALOĞLU, 07.08.1994 tarihinde İZMİR’de doğmuştur. 2012 yılında İzmir Karşıyaka Lisesi’nden mezun olmuştur. 2017 yılında yılında Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’nden başarıyla mezun olmuştur. Aynı yıl Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Kimyası Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

Çakaloğlu, B., Özyurt, V. H., & Ötleş, S. (2018). Cold press in oil extraction. A review. *Ukrainian Food Journal*, 7(4), 640-654.

Taş, E. N., Çakaloğlu, B., & Ötleş, S. (2018). The Determination of Some Physical, Chemical and Sensory Properties of Pestil Containing Carob Flour at Different Ratio. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(8), 945-952.

Çakaloğlu, B., Ötleş S., (2018). Gıdalarda Su ile Antiplastikleştirme. *Drinktech İçecek ve Teknolojileri Dergisi*, 122, 60-62.

Çakaloğlu, B., Ötleş S., (2018). Su Aktivitesi ve Moleküler Hareketlilik. *Dünya Gıda Dergisi*. (6), 94-98.

Çakaloğlu, B., Ötleş S., (2018). Ginseng ve Önemi. *Dünya Gıda Dergisi*. (11), 16-23.

2. Ulusal Sütçülük Kongresi Poster Sunumu: (1. Poster) Süt Reçeli , (2. Poster) Soya Sütünün Fenolik Bileşenlerinin Ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi (Nisan 2019)

9. Gıda Mühendisliği Kongresi: Dinleyici (Kasım 2015)

Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi Poster Sunumu: Biyoaktif Bir Bileşen Olan Oleuropeinin Sağlık Üzerine Etkileri (Mayıs, 2018)

2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences
Poster Sunumu: Nutrasötik Bir Gıda: Noni Meyvesi ve Özellikleri (Haziran,
2019)

2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences
Sözlü Sunum: Su ve süt kefirlerinin polifenol içeriklerinin ve antioksidan
kapasitelerinin araştırılması (Haziran, 2019)

International Congress of Agriculture, Environment and Health Sözlü
Sunum: Çayların Fenolik İçeriğinin Belirlenmesi (Ekim, 2018)

