

T.C
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DEFNE MEYVASI YAĞ VERİMİNİN ARTTIRILMASI VE BİLEŞİMİNİN
GAZ KROMATOĞRAFİ CİHAZI İLE BELİRLENMESİ

MAHİR TİMUR

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN İZLENİM VE KONTROL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

114519

ANTAKYA

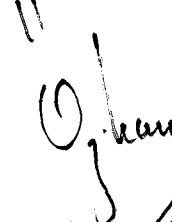
TEMMUZ-2001

Mustafa Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Yrd.Doç.Dr. Aydın ÖZKAN danışmanlığında, Mahir TİMUR tarafından hazırlanan bu çalışma 24.07.2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Aydın ÖZKAN

İmza:



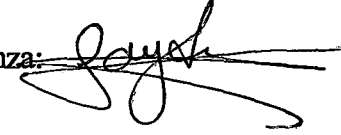
Üye : Prof.Dr. Keriman GÜNAYDIN

İmza:



Üye : Yrd.Doç.Dr. Fatma AYDIN

İmza:



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Kod No : 79

İmza

24.07.2001

Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Mustafa KAPLANKIRAN



Bu çalışma Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No : 98 K 122420

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin , çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Yağ Üretimi.....	1
1.2. Defnenin (<i>Laurus nobilis L.</i>) Botanik Özellikleri.....	2
1.3. Defnenin Tarihçesi.....	3
1.4. Defne Meyvası.....	4
1.5. Defnenin Dünya’da ve Türkiye’deki Yayılışı	4
1.6. Defnenin Türkiye Ekonomisine Katkısı	7
1.7. Defnenin Kullanım Alanları.....	8
1.8. Defneyağı Üretimi.....	10
1.9. Defneyağının Özellikleri.....	11
1.10. Defne Tohum Yağı	13
1.11. Lipitler	13
1.12. Yağ Asitleri.....	17
1.13. Yağların ve Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri	17
1.13.1. Erime ve Kaynama Noktası.....	17
1.13.2. Yoğunluk	18
1.13.3. Kırılma İndisi.....	18
1.13.4. İyot Sayısı	18
1.13.5. Sabunlaşma Sayısı.....	18
1.13.6. Viskozite.....	20
1.13.7. Çözünürlük.....	21

II

1.13.8. Asit Sayısı.....	21
1.13.9. Peroksit Sayısı	21
1.13.10. Sabunlaşmayan Madde Miktarı.....	22
1.14. Enzimler.....	22
1.14.1. Enzim Aktivitesini Etkileyen Faktörler.....	25
1.14.2. Enzimlerin İşleyişi	28
1.15. İyon Değiştirici Reçineler.....	29
1.16. Ekstraksiyon	32
1.16.1. Ekstraksiyon Kuramı ve Mekanizması.....	33
1.16.2. Katı – Sıvı Ekstraksiyon Kinetiği.....	34
1.16.3. Yağlı Tohumların Ekstraksiyona Hazırlanması.....	35
1.16.3.1. Kurutma.....	36
1.16.3.2. Yağlı Tohumların Kırılması.....	37
1.16.3.3. Isıl İşlem	37
1.16.3.4. Pullama	37
1.16.4. Ekstraksiyonda Kullanılan Başlıca Çözücüler.....	38
1.16.5. Kullanılan Çözücüler.....	39
1.16.5.1. n- Hekzan.....	39
1.16.5.2. Diklor metan.....	40
1.16.5.3. Etil ve İzopropil Alkoller.....	40
1.16.5.4. Benzin.....	40
1.16.5.5. Benzen.....	40
1.16.5.6. Etan, Propan, Bütan.....	41
1.16.6. Çözücü Ekstraksiyonunda Kullanılan Sistemler.....	41
1.16.7. Ekstraksiyon Hızına Etki Eden Faktörler.....	41
1.16.7.1. Ekstraksiyon Hızına Tohum Neminin Etkisi.....	41
1.16.7.2. Ekstraksiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	42
1.16.7.3. Ekstraksiyon Hızına Pulcuk Kalınlığının Etkisi.....	43
1.16.7.4. Ekstraksiyon Hızına Çözücü/Tohum Oranının Etkisi.....	43
1.16.7.5. Ekstraksiyon Hızına Çözücü Tipinin Etkisi.....	44

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	45
2.1. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar	45
2.2. Defneyağı Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	45
2.3. Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	49
2.4. Yağ Veriminin Arttırılması İşleminde Enzim Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	52
3. MATERYAL – METOD.....	55
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Aletler.....	55
3.1.1. Kimyasal Malzemeler.....	55
3.1.2. Aletler.....	56
3.1.3. Gaz Kromatografi Çalışma Koşulları.....	56
3.2. Defne Meyvasından Yağın Alınması Aşamaları.....	57
3.2.1. Su Miktar Tayini.....	57
3.2.2. Yağın Alınması.....	57
3.3 Serbest Yağ Asitlerinin Eldesi.....	58
3.4. BF ₃ -Metanol Yöntemi ile Serbest Yağ Asitlerinden Metil Esterlerinin Hazırlanması	58
3.5. Yağ Asitleri Miktarlarının Belirlenmesi.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	71
4.1. Nem Tayini.....	71
4.2. Ekstraksiyon İşlemlerinin Sonuçları.....	71
4.2. Defneyağı Yağ Asitleri Bileşiminin Belirlenmesi.....	84
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	96
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	103

ÖZET

DEFNE MEYVASI YAĞ VERİMİNİN ARTTIRILMASI VE BİLEŞİMİNİN
GAZ KROMATOĞRAFİ CİHAZI İLE BELİRLENMESİ

Defne Hatay bölgesinde önemli pazar potansiyeline sahip doğal yetişen bir bitkidir.

Türkiye dünya defne yaprağı pazarında % 90'ın üzerinde bir pay ile en önemli üretici ülkedir. Defne meyvalarından elde edilen defneyağı Ortadoğu ülkelerine ihraç edilmekte veya sabun üretiminde kullanılmaktadır. Defneyağı, defne meyvalarının ilkel yöntemler kullanılarak suda kaynatılması ile elde edilmektedir. Meyvadaki ortalama yağ oranı %20 iken bu yöntemle yaklaşık % 10 yağ elde edilmekte ve bu esnada meyvada %1-4 oranında bulunan eterik yağlar büyük oranda yok olmaktadır.

Bu çalışmada Hatay bölgesinin değişik yörelerinden toplanan defne meyvası örneklerinde çözücü ekstraksiyonu, soxhlet ekstraksiyonu, kaynatma yöntemleri uygulanarak ekstraksiyon yönteminin ve süresinin verime etkisi incelenmiştir. Daha kısa sürede daha yüksek verime ulaşabilmek amacıyla ortama eklenen enzim ve iyon değiştirici katkılarının verime etkisi saptanmıştır. Elde edilen defneyağı örnekleri sabunlaştırılıp BF₃- Metanol yöntemi ile metil esterlerine dönüştürüldükten sonra GC-MS analizleri yapılarak değişik yıllarda, değişik yörelerden elde edilen defneyağı örneklerinin yağ asidi bileşimleri belirlenmiştir.

2001, 113 sayfa

Anahtar Kelimeler: Defne, Defneyağı, Laurus nobilis L., Laurik asit, Yağ asitleri metil esterleri, Gaz kromatografi, Enzim, İyon değiştirici reçine, Ekstraksiyon.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF LAUREL BERRY'S OIL
WITH GAS CHROMATOGRAPHY
AND INCREASING OF THE OIL YIELD

Laurel tree (*Laurus nobilis* L.) is a native of Hatay region and has an economic interest. Turkey is the major supplier of the world laurel leaf market with a share of over 90%. Laurel berry oil is traditionally used in soap production in the Middle-East countries.

In the removal of oil from the berries it is the conventional procedure to boil the berries in water for long hours. A considerable portion of the residual oil remaining in the pulp is known to exist in the cellulare structure of the vegetable material.

The most portion of the existing essential oil (1-4 %) is lost by this procedure.

An object of this study was to determine the oil content of laurel berries of different harvesting seasons and from different regions.

A further object was to investigate and to compare different extraction methods like solvent separation on shaking water bath, soxhlet extraction and boiling water extraction.

Another object was to remove oil from berries to an extent more nearly approaching exhaustion.

A further object was to minimize the time required to extract oil by using additives such as enzymes and ion exchangers.

The obtained oil samples were analysed by GC-MS after saponification and esterification by using BF_3 – Methanol method.

2001, 113 pages

Key Words: Laurel oil, *Laurus nobilis* L., Lauric acid, Fatty acid methyl esters, Gas chromatography, Enzym, Ion exchange resin, Extraction.

ÖNSÖZ

Defneyağı Hatay bölgesinde geniş bir kullanım alanına ve önemli pazar potansiyeline sahip bir üründür. Yağın çıkarılması işlemlerinde suda kaynatma yöntemi kullanıldığından var olan yağın % 50'sinin posada kaldığı bilinmektedir. Çalışmamızda defneyağı veriminin artırılması ve Hatay bölgesi defneyağı yağ asidi bileşiminin saptanması amaçlanmıştır. Bu çalışmada Hatay bölgesinin değişik yörelerinden elde edilen defne meyvası örneklerinin bütün meyvada laboratuvar ölçekte soxhlet, kaynatmalı ve doğrudan çözücü ekstraksiyonu yöntemleri uygulanarak ekstraksiyon çeşidinin ve süresinin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Ekstraksiyon süresini azaltmak amacıyla ekstraksiyon ortamına değişik oranlarda enzim ve iyon değiştirici reçine eklenerek, enzim ve iyon değiştirici reçinenin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Değişik yörelerden toplanan defne meyvaları soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak yöreye ve yıllara göre defneyağı verimi belirlenmeye çalışıldı.

Elde edilen defneyağı örnekleri sabunlaştırılıp BF_3 -Metanol yöntemi ile yağ asidi metil esterlerine dönüştürüldükten sonra gaz kromatografi cihazında analizleri yapılarak değişik yörelerin defneyağı yağ asidi bileşimleri ve yağın yıllara göre yağ asidi bileşimi araştırılmıştır.

Tez konunun belirlenmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, değerli fikir ve katkılarıyla yönlendiren danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Aydın ÖZKAN'a (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

sayfa

Çizelge 1.1.	Türkiye'nin defne yaprağı ihracatı.....	7
Çizelge 1.2.	Türkiye'nin ham defneyağı ihracatı.....	8
Çizelge 1.3.	Defneyağının içerdiği doymuş yağ asitleri	11
Çizelge 1.4.	Defneyağının içerdiği doymamış yağ asitleri.....	11
Çizelge 1.5.	Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri.....	19
Çizelge 1.6.	Farklı katı ve sıvı yağların yoğunlukları, kırılma indisleri, iyot sayıları ve sabunlaşma sayıları.....	20
Çizelge 1.7.	Yağların değişik sıcaklıklardaki viskoziteleri.....	21
Çizelge 2.1.	Hatay defne meyvalarının muhtelif analiz sonuçları.....	46
Çizelge 2.2.	Hatay ve Silifke yöreleri defne meyvalarının çeşitli kısımlarının yağ verimleri.....	47
Çizelge 2.3.	Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların organoleptik özellikleri.....	47
Çizelge 2.4.	Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların özellikleri.....	47
Çizelge 2.5.	Yabancı defne meyvalarından elde edilen yağların özellikleri.....	48
Çizelge 2.6.	Hatay defneyağının kimyasal özellikleri	49
Çizelge 2.7.	Karadeniz bölgesi defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların yağ asitleri yüzdeleri.....	50
Çizelge 2.8.	Yabancı defne meyvalarının muhtelif kısımlarının yağ asidi bileşimleri.....	50
Çizelge 2.9.	Defneyağı yağ asitleri % bileşimi.....	51
Çizelge 2.10.	Avokado, hindistan cevizi ve zeytinden yağ eldesinde kullanılan farklı enzim ve enzim karışımlarının verime etkisi	53
Çizelge 2.11.	Enzimin yağ kalitesine etkisi.....	54
Çizelge 4.1.	Farklı bölgelerden toplanan defne meyvalarının içerdiği nem oranı.....	71
Çizelge 4.2.	Meyvanın olgunlaşması sırasında nem oranı değişimi.....	82
Çizelge 4.3.	Meyvanın olgunlaşması sırasında yağ oranı değişimi.....	82

VIII

Çizelge 4.4.	Hatay'ın değişik yörelerinden toplanan defne meyvalarının içerdiği yağ miktarı.....	83
Çizelge 4.5.	Soxhlet ekstraksiyonunda farklı çözücülerin yağ asidi bileşimine etkisi.....	84
Çizelge 4.6.	Yan yana bulunan türleri farklı iki defne ağacından farklı tarihlerde toplanan meyvaların dietil eter ile Soxhlet ekstraksiyonunda elde edilen yağın yağ asidi bileşimi.....	85
Çizelge 4.7.	Katkı maddeleri eklenerek elde edilmiş yağların yağ asidi bileşim....	88
Çizelge 4.8.	Ezilmiş meyvaların 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu ve 5 saat suda kaynatma yöntemi ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimi.....	88
Çizelge 4.9.	Soxhlet ekstraksiyonu süresince yağ asidi bileşiminin değişimi.....	89
Çizelge 4.10.	Defne meyvasında; perikarp, çekirdek, ve tüm meyvadaki yağ asidi bileşiminin ve oranının değişimi.....	90
Çizelge 4.11.	Batıyaz'dan farklı yıllarda toplanan meyvaların 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimi.....	93
Çizelge 4.12.	Hatay'ın değişik bölgelerinden toplanan meyvaların Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimi.....	94
Çizelge 4.13.	Sinop ve Bartın'dan temin edilen meyvaların yağ asidi bileşimi.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

	sayfa
Şekil 1.1.	Türkiye’de defne ağacının yayıldığı bölgeler..... 6
Şekil 1.2.	Substratın enzime bağlanma modelleri..... 25
Şekil 1.3.	Sıcaklığa bağlı olarak enzim aktivitesinin değişimi..... 26
Şekil 1.4.	Yüzde aktivitenin enzim derişimiyle değişimi..... 27
Şekil 1.5.	Enzimlerin küçük yağ zerreciklerini birleştirerek daha büyük yağ damlaları oluşturmaları..... 29
Şekil 3.1.	n-Dekanoik asit metil ester (Kaprik asit metil ester) spektrumu..... 60
Şekil 3.2.	n-Dodekanoik asit metil ester (Laurik asit metil ester) spektrumu..... 61
Şekil 3.3.	Tetradekanoik asit metil ester (Miristik asit metil ester) spektrumu... 62
Şekil 3.4.	Hekzadekanoik asit metil ester (Palmitik asit metil ester) spektrumu... 63
Şekil 3.5.	Oktadekanoik asit metil ester (Stearik asit metil ester) spektrumu..... 64
Şekil 3.6.	9-Hekzadekanoik asit metil ester (Palmitoleik asit metil ester) spektrumu..... 65
Şekil 3.7.	9-Oktadekanoik asit metil ester (Oleik asit metil ester) spektrumu.... 66
Şekil 3.8.	9,12-Oktadekadienoik asit metil ester (Linoleik asit metil ester) spektrumu..... 67
Şekil 3.9.	9,12,15-Oktadekatrienoik asit metil ester (Linoleik asit metil ester) spektrumu..... 68
Şekil 3.10.	Aykozanoik asit metil ester (Araşidik asit metil ester) spektrumu..... 69
Şekil 3.11.	11-Aykozenoik asit metil ester spektrumu..... 70
Şekil 4.1.	Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi..... 72
Şekil 4.2.	% 6 iyon değiştirici varlığında sıcaklığın verime etkisi..... 72
Şekil 4.3.	% 4 iyon değiştirici varlığında sıcaklığın verime etkisi 73
Şekil 4.4.	% 0.06 oranında enzim varlığında sıcaklığın verime etkisi 74
Şekil 4.5.	% 0.04 oranında enzim varlığında sıcaklığın verime etkisi 74
Şekil 4.6.	Yaş defne meyvasının yüzeyi genişletilerek soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi..... 75
Şekil 4.7.	Kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi..... 76

Şekil 4.8.	% 0.02 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	76
Şekil 4.9.	% 0.04 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	77
Şekil 4.10.	% 0.06 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	77
Şekil 4.11.	% 2 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	78
Şekil 4.12.	%4 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	78
Şekil 4.13.	% 6 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.....	79
Şekil 4.14	Katkı maddelerine bağlı olarak verim artışının karşılaştırılması.....	79
Şekil 4.15.	45 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.....	80
Şekil 4.16.	52 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.....	81
Şekil 4.17.	37 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.....	81
Şekil 4.18.	Kurutulmuş meyvanın 1 saat 100cm ³ dietil eter (35 °C) ile , 4 saat 100'er cm ³ n-hekzan (45°C) ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen verim değişimi.....	82
Şekil 4.19.	Laurik asit oranının aylara göre değişimi.....	86
Şekil 4.20.	Palmitik asit oranının aylara göre değişimi.....	86
Şekil 4.21.	Oleik asit oranının aylara göre değişimi.....	87
Şekil 4.22.	Linoleik asit oranının aylara göre değişimi.....	87
Şekil 4.23.	Perikarp yağı yağ asidi kromatogramı(Gümüşgöze 99).....	91
Şekil 4.24.	Çekirdek yağı yağ asidi kromatogramı (Gümüşgöze 99).....	91
Şekil 4.25.	Tüm meyva yağı yağ asidi kromatogramı (Gümüşgöze 99).....	92

1.GİRİŞ

1.1. Yağ Üretimi

İnsanlık tarihinin başlangıcından beri yağlarla sadece gıda olarak değil çeşitli ihtiyaçlarının giderilmesi konusunda da ilgilenilmiştir. İlk insanlar yağları başlıca tıbbi ve kozmetik amaçlarla, dini törenlerde, aydınlatmada ve sabun üretiminde kullanmıştır.

Dünya nüfusunun artan ihtiyaçlarının karşılanabilmesinde, geleneksel kaynakların ve bugüne kadar değerlendirilmeyen ikincil kaynakların daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilerek, mümkün olduğu ölçüde kullanılabilir şekillere dönüştürülmesi giderek artan bir önem kazanmaktadır.

Bütün yağlarda bulunabilen bazı yağ asitleri vardır ki bunlara “ Temel yağ asitleri“ denir. Bunlar, stearik, palmitik gibi doymuş ve oleik, linoleik gibi doymamış yağ asitleridir. Temel yağ asitleri yanında kaprinik, kaprillik, kaprik, laurik, miristik, araşidik, linolenik gibi yağ asitleri de vardır ki, bunlar buldukları yağları karakterize ederler. Bütün bu yağ asitleri yağlarda bir karışım halinde ve belirli miktarlarda bulunurlar (ANONİM, 1977).

Ülkemizde yağ üretiminde modern teknolojinin uygulanması, yaklaşık 40-50 yıl öncesine dayanmaktadır. Mekanik tesisat ilkönce nebati yağ sanayii'ne girmiştir. Bundan önce bütün yağlı tohum çekirdek ve meyvaların un değirmenlerine benzer döner taşlardan yapılmış basit tesislerde ezme ve bastırma yoluyla yağları alınır.

Yağlı tohumların mekanik preslerle sıkılması ilk defa Güney Anadolu'da Adana'da kurulan mükemmel bir tesiste uygulanmıştır.

Tohum ve çekirdeklerden yağların bir çözücüyle alınması ilk defa İzmir'de “ Turyağ “ firması ile başlatılmıştır (ANONİM, 1977).

Yurdumuzda yemeklik ve endüstriyel yağlı tohum ve buna bağlı olarak hamyağ üretiminin yıllardır yetersiz kaldığı ve üretim açığının dış alımlarla karşılandığı istatistiklerden anlaşılmaktadır. Yurdumuz hamyağ üretiminin % 97'si zeytin, ayçiçeği ve pamuktan, geriye kalan % 3'de haşhaş, keten, kenevir, kolza, soya, yarfıstığı ve aspir gibi yağlı tohumlardan karşılanmaktadır. Ülkemizde sabun endüstrisinin hammadde ihtiyacının bir kısmı prina vb. bitkisel, donyağı gibi hayvansal ve hamyağ rafinasyonundan elde edilen soapstock vb. kaynaklardan giderilirken, kozmetik ve tıbbi

sabunların ve şampuanların üretiminde kullanılan hindistan cevizi yağı ve palmye yağı gibi bitkisel kaynaklı yağların ve türevlerinin dışalımını gerekmektedir.

Yurdumuzdaki maki bitki örtüsü içinde, Hopa'dan Hatay'a kadar uzanan kıyı şeridinde doğal olarak yetişen defne ağacı (*Laurus nobilis L.*) yaprak ve meyvasının ulaştığı ihracat potansiyeli ile dikkat çekmektedir. Defne yaprağı özellikle Avrupa ülkelerinde kurutulmuş halde baharat olarak mutfaklarda ve işlenmiş et ürünlerinde kullanılmaktadır. Defne yaprağı % 2-3 oranındaki uçucu yağ içeriğiyle önemli bir uçucu yağ bitkisi olma özelliğine sahiptir. Yaprak uçucu yağı da hazır gıda endüstrisinde tat, lezzet verici ve koku gizleyici olarak kullanılmakla beraber, parfüm endüstrisi için de önemli bir girdi durumundadır. Defne meyvası ise İçel ve Hatay yöresindeki dağ köylerinde köylülerin suyla kaynatarak sabit yağ elde ettiği bir yağlı tohum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Defneyağı Türkiye'de daha çok garlı sabun adı verilen ve genellikle zeytinyağı veya pirina yağı ile defneyağı paçallarından imal edilen özel bir sabun çeşidi yapımında kullanılmaktadır. Defneyağı sud kostikle tepkimeye sokulunca elde edilen sabunun yapısı, olein sabununa benzer bir nitelik göstermekte yüksek laurik asit nedeniyle hem kolayca çözünmekte, hem de bol köpük vermektedir. Ancak defneli sabun imalatında özel bir hammadde konumunda olan defneyağı, bir yandan kontrol altına alınamayacak şekilde dağınık aile işletmelerinde basit yöntemlerle elde edilmesi, diğer yandan yüksek değerle fiyat bulan bir ihraç maddesi olması nedeniyle daha ucuz olan pamuk, ayçiçeği gibi tohum ham yağları ile sıkça tağış edilmektedir.

1.2. Defnenin (*Laurus nobilis L.*) Botanik Özellikleri

Laurus nobilis L. Dicotyledonae sınıfının, Ranales takımının Lauraceae familyasına dahildir. Akdeniz ülkelerinde yetişen, kışın yaprak dökmeyen yüksekliği 2–15 m arasında değişen aromatik, dioik ağaç yada ağaççıktır. Lauraceae familyasının kırk cinsi bulunmaktadır ve bu cinslerin çoğunun tropik ve subtropik bölgelerde yetişen bin kadar türü vardır. Akdeniz bölgesinde *Laurus* cinsinin en önemli türü *Laurus nobilis L.* yani Akdeniz defnesidir (KAYACIK, 1967).

Defne yaprakları özel kokulu ve kısa saplıdır. 5–7 cm boyunda ve 2–3 cm enindedir. Lamina, oval şekilli ve serttir. Kenarları dalgalı üst tarafı parlak koyu yeşil

renkte olan bu yaprakların, alt tarafı mat yeşildir ve damarları her iki taraftan da kolaylıkla görülebilmektedir. Çiçekleri sarı – yeşil renkli ve halka dizilişlidir. 4 – 6 çiçek bir arada küçük durumlar oluşturmaktadır. Her birim yaklaşık 1 cm uzunluğundaki sapa ve dört tane esmer renkli brakteye sahiptir. Bu brakteler önce durumu sararlarsa da, durum açılınca düşmektedirler. Periant sarımsı renkli ve 4 parçadan oluşmaktadır. Erkek çiçek 8- 12 tane stamen taşımaktadır. Her bir stamenin iki tekali bir anteri bulunmaktadır. Tekalar küçük birer kapak ile açılmaktadırlar. Çiçeğin ortasında bulunan stamenlerin filamentleri ortalarında koyu sarı renkli nektarlar taşımaktadır. Dişi çiçek bir karpelden yapılmış olan tek meskenli bir ovarium taşır. Dişi organın kısa bir stilusu ve her biri iki nektar taşıyan, dört tane staminotu vardır (BAYTOP, 1963).

Meyvaları bir tohumlu, zeytin veya nohut büyüklüğünde tanedir. Taze meyvalar yeşil, sonbaharda (Eylül – Ekim) olgunlaşan meyvalar ise parlak siyah renklidir. Meyva en iç kısımda çekirdek, çekirdek ve etli kısım (mezokarp) arasında endokarp ve bunları saran dış kabuk (perikarp)'tan oluşur. Yaprakları uçucu yağ, meyvaları ise sabit yağca zengindir. Türkçe'de adı Defne, Tehnel ve ğar'dır. İngilizce'de "Sweet Bay ", " True Laurel " , "Bay Laurel " ve "Laurel ", Fransızca'da " Laurier " , Almanca'da " Lorbeer"olarak adlandırılır. Defne ağacı yapraklarının hafif dalgalı, üstünün sert ve parlak oluşundan dolayı sıcağa dayanır; az su kaybeder. Erkek çiçekler bir ağaçta, dişi çiçekler başka ağaçta bulunur (PRUTHI ,1976; GRIEVE, 1982; BAYTOP, 1983; DAVIS, 1984).

1.3. Defnenin Tarihçesi

Zafer, ün ve başarı sembolü olan defne tacı müzik sanat tanrısı Apollon'a adanırdı. Ortaçağda şairlere, sanatçılara ve bilginlere de giydirilen defne tacı Thesselia ırmağı Peneius 'un güzeller güzeli kızı Daphne'den (Defne) gelmektedir. Bir su perisi (nymph) kendisini anatanrıça olan Gaia'ya adadığı için erkeklerden kaçarmış. Tanrı Apollon ona gönül vermiş, peşine düşmüş. Apollon kovalar, Daphne kaçarmış. Apollon Daphne'yi tam yakalayacağı an, Daphne ırmak tanrısı olan babasına kendisini kurtarsın diye yalvarmış yakarmış. Babası Daphne'yi orada Defne ağacı şekline sokmuş.

Bundan böyle Apollon defne ağacını kendi kutsal ağacı diye benimsemiş. Apollon sazını çalarken, korosunu yönetirken, Daphne (defne) dallarından yaptığı çelenkleri başından eksik etmezmiş (KALAYCIOĞLU, 1998).

Başka bir efsaneye göre; Bir gün lir çalgıcısı, güzel ve bakire Defne (ırmak perisi olarakta bilinir) isimli kız Asi (Orontes) kenarında gezinirken, tanrı Apollon karşısına çıkar. Defne ondan korkar ve kaçmaya başlar. Apollon kaçan Defne'yi kovalamaya başlar. Defne kaçır, Apollon kovalar. Bu kovalamaca Defne şehrine kadar sürer. Defne tam Apollon'a yakalanacağı zaman yer tanrısına “ ey toprak ana beni ört, beni sakla “ diye yalvarır. Defne'nin duası kabul olur ve o anda gövdesi iri bir defne ağacı şeklini alır. Saç ve kolları birer defne yaprağı, ayakları kök olur. Apollon ağaca sarılır. Sert defne ağacının kabukları altında halen defne'nin kalp atışlarını hisseder. O günden sonra bu koruluk Apollon'un kutsal koruluğu ve defne ağacında kutsal ağacı sayılır (KALAYCIOĞLU, 1998).

Eski Yunanlılar defneyi Apollon'un kutsal ağacı sayarlar ve şairlerin başına defne yapraklarından örülmüş çelenkler takarlardı. Eski Romalılar'da da bu ağaç cesaret ve zaferin simgesi olduğu için defne çelenkleri bu kez savaşçıların ve kahramanların başını süslemeye başladı. Romalılar ayrıca defne dalının insanları yıldırım çarpmasından koruyacağına inanır ve fırtınalı havalarda yanlarında birer defne dalı taşırlardı (TEMEL BRITANICA).

1.4. Defne Meyvası

Defne ağacının elips şeklinde 1,5 cm uzunluğunda ve 1 cm genişliğinde % 24-30 yağ içeren meyvası bulunmaktadır. Meyvanın önemli bir kısmını çekirdek oluşturmaktadır. Çekirdek ağırlığının bütün meyva ağırlığına oranı değişmekle birlikte birçok kayıtlarda bu oran % 70 olarak belirtilmektedir (ECKEY, 1954). Defne meyvası etindeki yağ oranı çekirdeğindeki yağ oranından daha fazladır. Etili kısım ve çekirdeğinden elde edilen yağlar, gliserit bileşenleri bakımından büyük farklılıklar göstermektedir.

Bazı türlerde yağ genellikle perikarpta yoğunlaşırken bazılarında çekirdekte veya hem perikarp hem de çekirdek içerisinde yoğunlaşmaktadır. Aynı meyvalardan elde edilen çekirdek ve perikarp yağları bileşenleri ve karakteristikleri açısından

birbirlerinden ayrılmaktadır. Çekirdek yağlarında genellikle yüksek oranda laurik asit bulunmaktadır. Buna karşın perikarp yağı oleik, palmitik, stearik asitler yanında az miktarlarda çekirdek yağında bulunan yağ asitlerinin molekül ağırlığından daha düşük molekül ağırlıklı asitlerin gliseritlerindeki de içermektedir. Birçok türde laurik asit miktarı farklılıklar göstermektedir. Bazılarında % 90'lara kadar ulaşırken, diğerlerinde ise laurik aside ek olarak kaprik asit ve doymamış yağ asitleri yüksek oranlarda bulunmaktadır. Belli türler bitkisel yağlarda az bulunan 10, 12, 14 karbon atomlu (kaprilik, laurik, miristik) yağ asitlerini de içermektedir (ECKEY, 1954).

1.5. Defnenin Dünyada ve Türkiye'deki Yayılışı

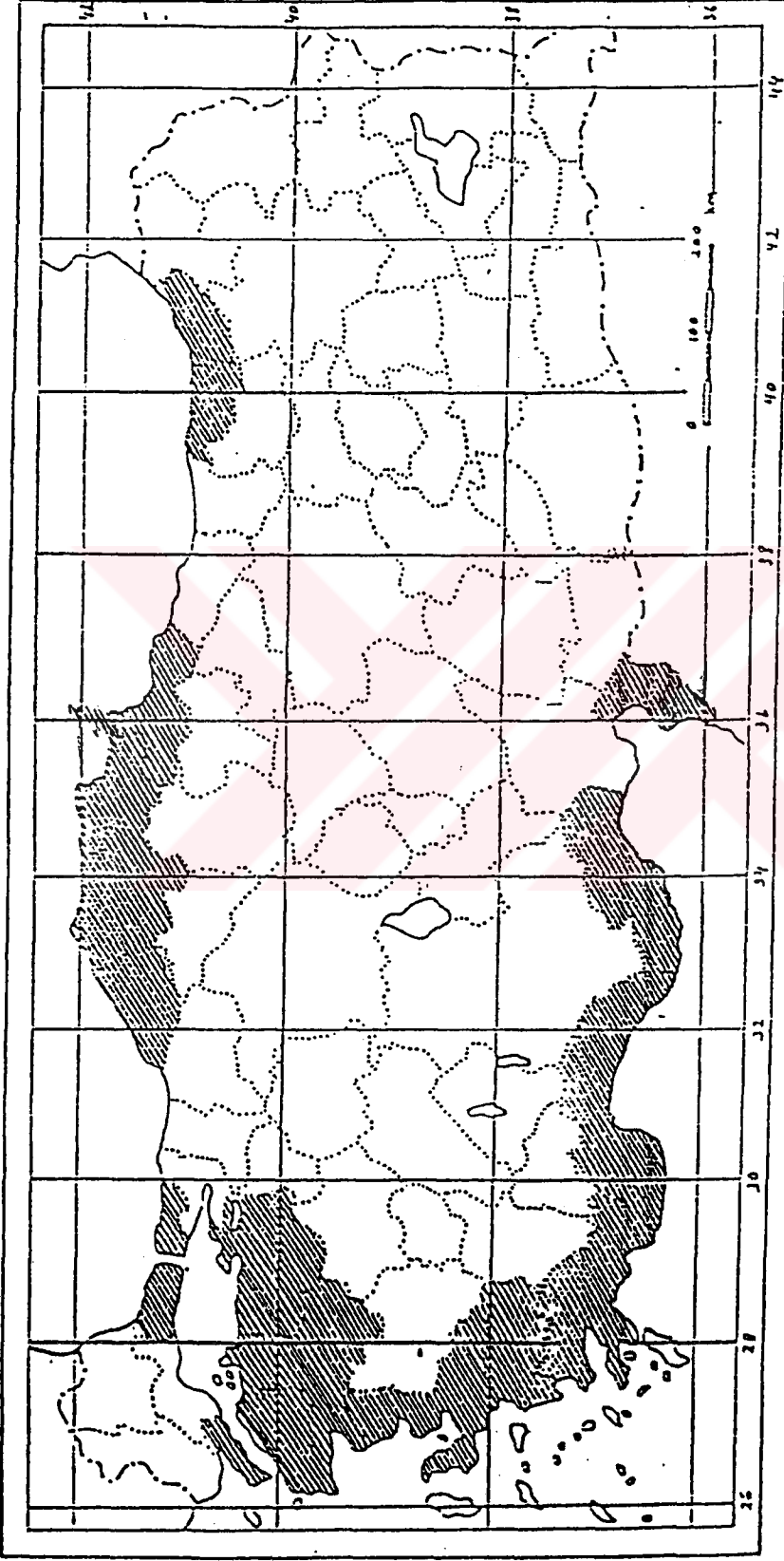
Defne ağacının anavatanı Anadolu ve Akdeniz ülkeleridir. Ayrıca İngiltere, Hindistan, Japonya, Orta Amerika ülkeleri ve Sovyetler Birliği'nde doğal olarak yetiştiği ve kültüre alındığı bilinmektedir (PRUTHI, 1976; GRIEVE, 1982).

TOPÇUOĞLU (1964), Dünyadaki yayılış alanı olarak Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü yerleri yani Portekiz, İspanya, İtalya, Yugoslavya, Yunanistan ve Afrika'nın güney bölgelerini vermektedir.

Ege ve Akdeniz bölgelerinde subtropik iklimin etkisini gösterdiği oranlarda içerilere kadar da yayılmaktadır. Böylece bazı yerlerde 600-800 metreye kadar çıkar. GÖKMEN (1973)'e göre ise ılıman yerlerde ve yazları sıcak olduğu yörelerde yetişmektedir. Toprak istekleri fazla değildir. Yurdumuzda Akdeniz kıyılarında, Ege ve Marmara çevresinde Karadeniz bölgesinin ılıman yerlerinde yerli olarak bulunur.

Türkiye'de yayılış yerlerinde meyvaların formu ve yaprakların şekil ve boyutları değişimler göstermektedir. Örneğin kuzey Anadolu'dan elde edilen örnekler de yapraklar uzunkılıç şeklinde ve meyveler küresel iken Güney Anadolu'dan elde edilen örneklerde yapraklar geniş yumurta biçiminde ve meyveler elips şeklindedir.

Akdeniz defnesinin yetiştirilmesi bugün için geçerli ve bilinen yöntem tohumla yetiştirilmedir. Yurdumuzda çelik aşı yolu ile yetiştirme olanakları üzerinde çalışılmış olup, Ege ve Akdeniz ormancılık araştırma müdürlüklerince yapılan bu çalışmalardan kitlesel üretime geçebilme bakımından yeterli sonuç alınamamıştır. Ancak bazı yörelerimizde üreticilerce tohumla üretime dönük pratik uygulamalar yapıldığı gözlenmektedir (ACAR ve GÖKER, 1983).



Şekil 1.1. Türkiye'de defne ağacının yayıldığı bölgeler

1.6. Defnenin Türkiye Ekonomisine Katkısı

Bir orman yan ürünü olarak özellikle defne yaprağı önemli bir ihracat maddesidir. Türkiye defne yaprağı ihracatında ulaştığı 2000-2500 ton / yıl değeriyle defne yaprağı ihracatı yapan diğer ülkelere göre piyasalarda önemli bir yere sahiptir. Yaprak ihracatının büyük bir kısmı Akdeniz ve Ege bölgelerinden Avrupa ve Amerika'ya yapılmaktadır. Türkiye'nin yıllara göre defne yaprağı ihracat değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1: Türkiye'nin defne yaprağı ihracatı (ANONİM, 1994).

Yıl	Miktar (ton)	Değer (\$)	Birim fiyat (\$ / kg)
1986	2326	2 900 000	1.2
1987	1912	3 983 000	2.0
1988	1980	2 990 000	1.5
1991	1889	4 131 000	2.2
1992	2453	5 686 000	2.3
1993	1795	4 217 000	2.4

Defnenin diğer ürünü olan meyvası ise yağı itibariyle özellikle Mersin ve Hatay yöresinde üretilmekte ve komşu Arap ülkelerine ihraç edilmekte ve kısmen sabun yapımında kullanılmaktadır. Çizelge 1.2'de Türkiye'nin yıllara göre defne meyvası yağı ihracat değerleri ülkeler bazında verilmiştir.

Çizelge1.2. Türkiye'nin ham defneyağı ihracatı (ANONİM, 1994).

Yıl	Irak		Lübnan		Suriye		Toplam Miktar (kg)	Toplam Değer (\$)	Birim Fiyat (\$/kg)
	Miktar (kg)	Değer (\$)	Miktar (kg)	Değer (\$)	Miktar (kg)	Değer (\$)			
1982	90 000	225 000	–	–	126 426	316 065	216 416	541 065	2.5
1983	65 000	195 000	2 000	5 500	290 500	216 000	172 700	491 000	2.8
1984	150 000	486 000	11 000	31 000	216 000	601 000	377 000	1118000	2.9
1985	115 000	342 000	7 000	20 000	336 000	941 000	458 000	1303000	2.8
1986	60 000	182 070	–	–	191 606	526 110	251 606	708 180	2.8
1987	48 000	138 600	–	–	103 099	240 851	151 099	379 451	2.5
1988	138 600	117 820	–	6 276	240 851	222 978	379 451	347 174	0.9
1989	379 711	–	10 246	–	338 447	222 103	732 643	222 103	0.3
1990	–	–	–	–	137 354	310 315	137 354	310 315	2.26
1991	–	–	197	623	147 090	416 780	147 287	417 403	2.8
1992	–	–	–	–	149 259	438 809	149 259	438 809	2.9
1993	–	–	–	–	162 348	371 984	162 348	371 984	2.3
1994	–	–	1 445	1 445	78 198	142 379	79 643	143 842	1.8

1.7. Defnenin Kullanım Alanları

Defne kullanımının M.Ö'ki yıllara kadar uzandığı, M.Ö 342 yılına ait altın Roma paralarında defne yaprağı figürlerine rastlanmasından anlaşılmaktadır (DUKE, 1987). Günümüzde kurutulmuş defne yapraklarından özellikle Fransız mutfağında, et, balık, kümes hayvanları, sebzeler ve çorbalarda baharat olarak kullanılır. Kuru yapraklar, meyan balı çubuklarının ve kuru incirlerin paketlenmesi sırasında kullanılmakla birlikte çay olarak da kullanıldığı bilinmektedir (GRIEVE, 1982). Defne meyvalarından elde edilen aromatik yağ belirli miktarda sabun yapımında, veterinerlikte, eczacılıkta ve parfümeride kullanılmaktadır. Yapraklardan destilasyonla elde edilen uçucu yağ unlu gıdalarda, şekerlemelerde, et ürünlerinde, soslar ve kutu çorbalarda lezzet verici olarak kullanılır. Parfümeride yaprak yağı, taze ve kafurlu kokularla uyum sağlar. Erkek kolonyaları, parfümleri ve aldehitik kokular ve hava

tazeleyicilerinin formüllerine girer. Meyva uçucu yağı da haşere kovucu ve baharat yağı olarak kullanılmakla birlikte, parfümeride şipre (chypre), çam ve amber bazlı kokularda iyileştirici olarak kullanılmaktadır (ARCTANDER, 1960; PRUTHI, 1976).

Defne meyvası hazmı kolaylaştırıcı, diüretik, kusturucu, adet sökücü, narkotik, stimulan, midevi, terletici etkili olduğu kabul edilmektedir. Halk arasında, histeri, apse, skleroz, spazm ve iyi huylu cilt tümörlerinin tedavisinde kullanılmaktadır, meyvadan hazırlanan preparatların uterus fibroma ve skleromasına, karaciğer fibroma ve sertliklerine, eklem tutulmalarına, göz tümörlerine ve sıtmaya iyi geldiği bilinmektedir. Ham meyvalar düşük oluşturmak için kullanılmaktadır. Meyva yağı eklem tutulması, burkulma ve çıkıklarda haricen kullanılmaktadır. Veterinerlikte de kullanılan meyva yağından en fazla sabun yapımında faydalanılmaktadır. Defne sabunu içerdiği trigliseritlerden dolayı bol köpük verir ve antiseptiktir (GRIEVE, 1982; BAYTOP, 1984).

Defne meyvası yağı, saf olarak yada diğer yağlarla karıştırılarak sabun sanayiinde değerlendirilmektedir. Defneyağından yapılan sabunlar iyi bir temizleyici olduğu kadar vücut ve bakımı sivilce ve yaraları iyileştirici, saç yumuşatıcı ve kepekleri dökücü özelliklere sahiptir. Ayrıca romatizma ağrılarını giderici ve terletici özellikleri nedeniyle kimya ilaç endüstrisinde yararlanılmaktadır (BOZKURT ve ark., 1982).

İçinde defne ekstraktında bulunduğu bir antifitonsit preparat, atletlerin ayaklarının trikofitan'a karşı tedavisinde kullanılmaktadır (BEİS, 1994; MITSUMASA, 1986'dan).

Dahilen 0.5-1 g alınan defne meyvası doğumu kolaylaştırıcı ve hızlandırıcı, kan dolaşımını düzenleyici olarak kullanılmaktadır (BEİS,1994; MANFRED ve KIER, 1947; SAHA ve SAVINI, 1961'den). Çeşitli bitki ekstraktlarından hazırlanan bir karışımın böbrek ve idrar yollarında taş bulunan 300 hastaya verilmesinin sonucunda hastaların % 67'sinin taş düşürdüğü, % 18'inde taşın yürüdüğü ve idrardaki kumda %11 azalma görüldüğü, % 98'inde ağrı kalmadığı ve bu preparatın toksisitesinin LD₅₀ 7.0 cm³/ kg olduğu bulunmuştur (BEİS, 1994; MOATTAR ve ark., 1985 'den).

1.8. Defneyağı Üretimi

Oleum lauri, Laurus nobilis L. türünün olgun meyvalarından elde edilen yağdır. Halk arasında Tehnel veya Gar yağı olarak bilinmektedir.

Defne meyvaları Ekim-Kasım aylarında toplanmaktadır. Defneyağı Avrupa'da kurutulmuş ve toz edilmiş meyvaların sıcakta sıkılması ile elde edilmektedir.

Tohumu saran etli kısım içerisinde bol miktarda yağ bulunmaktadır. Olgunlaşmamış meyvada yağ yeteri kadar oluşmamaktadır. Ayrıca olgun meyveyı ağaç üzerinden toplamak daha kolay olmaktadır. Toplanan meyvaların yüksek oranda su içermesi nedeni ile küflenip bozulmadan işlenmesi gerekmektedir. Meyvanın olgunlaşması koyu parlak siyahımsı bir renk alması ile anlaşılmaktadır. Toplanan meyvaların depolanması zorunluluğu varsa, havadar, kapalı ambarlarda depo edilmeli ve meyvalar mümkün olduğunca bekletilmeden yağ eldesine geçilmelidir (BİLGEN, 1997).

Defnelik sahadan hem yaprak üretimi ve hem de yağ üretimi mümkün değildir. Defne ormanlarından yağ üretimi yapılmak isteniyorsa aynı ormandan yaprak üretimi yapılmamalıdır. Zira yaprak üretiminde 2-3 yaşlı dallar kesileceğinden bu ağaçlarda meyva olması olanaksızdır (ÖZTÜRK, 1979).

Köylerde, olgun meyvalar bir kazanda, yaklaşık meyvaların 3 katı kadar su ile çıplak ateşte 4-5 saat kaynatılmaktadır. Soğuması için yaklaşık yarım gün beklendikten sonra bu karışım, üzerinde elek olan başka bir kazana aktarılmaktadır. Elek üzerinde ovularak çekirdeğinden ayrılıp, altındaki kaba geçirilmektedir. Bu sırada defne meyvasının etli kısmı eleğin üstünden elle ovularak çekirdeğinden ayrılıp, aşağıdaki kaba daha önce kullanılan kazandaki su ile beraber geçirilmektedir. Bu sırada çekirdeğin ezilmesine izin verilmemektedir. Çünkü pişmiş ve ezilmiş çekirdek bir zambak gibi suyu ve yağı absorbe ettiğinden yağ verimini düşürmektedir. Üzerinde elek bulunan ikinci kazan daha önce defne meyvası ile birlikte kaynamış ve yağ içeren su ile tekrar kaynatılmaktadır. Bu sırada soğuk su azar azar ilave edilerek üstte biriken yağ kepçeler ile toplanmaktadır. Bu yöntemle yaklaşık % 10 verimle defneyağı elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen yağ eritilip, süzöldükten sonra tenekelere doldurulup, tenekeler içinde alıcıya sunulmaktadır (TANRIVERDİ, 1989).

1.9. Defneyağının Özellikleri

Defneyağı, tereyağı kıvamında, özel aromatik kokulu, acı lezzetli, taşıdığı klorofilden dolayı yeşil renkli, yaklaşık 32-36 °C'de eridiğinden sıcak mevsimlerde yarı katı bir yağdır (BAYTOP, 1963).

Defneyağında bulunan doymuş ve doymamış yağ asitlerinin sistematik formülleri Çizelge 1.3 ve 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.3: Defneyağının içerdiği doymuş yağ asitleri

Yağ asidinin adı	Sistematik adı	Kapalı formülü
Laurik asit	n- Dodekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik asit	n- Tetradekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	n- Hekzadekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	n- Oktadekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Çizelge 1.4: Defneyağının içerdiği doymamış yağ asitleri

Yağ asidinin adı	Sistematik adı	Formülü
Palmitoleik asit	9- Hekzadekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Oleik asit	9- Oktadekanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik asit	9,12- Oktadekadienoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenik asit	9,12,15- Oktadekatrienoik asit	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Defneyağında yağ asidi gliseritlerinden başka melissil alkol , 132-133 °C'de eriyen bir fitosterin, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ formülünde 69°C'de eriyen ve lauran adını alan bir

hidrokarbür ve ayrıca yağ kıvamında esmer renkli bir aromatik madde bulunmaktadır (BİLGEN, 1997; FRITSCH, 1931'den).

Defne meyva eti yağı % 2,7 laurik asit, % 20,3 palmitik asit, %63 oleik asit, % 14 linoleik asit içermektedir. Ayrıca önemli bir miktarı tripalmitin yapısında % 3 oranında tamamen doymuş gliseritleri de içermektedir. Defne perikarp yağı ile bununla hemen hemen aynı oranda palmitik asit içeren pamuk yağı tamamen doymuş gliseritler bakımından farklılık göstermektedir (HILDITCH ve FRIC, 1956). Perikarp yağında ayrıca eser miktarda miristik asit de bulunmaktadır. Bu yağda bulunan tamamen doymuş gliseritlerin oranı çok düşüktür.

BAYTOP (1963)'e göre Hatay bölgesinden elde edilen defne meyvalarının ortalama kimyasal ve fiziksel özelliklerini aşağıda açıkladığı şekilde vermektedir.

100 tane ağırlığı	139g
Tane uzunluğu	16,5 mm
Tane genişliği	12.0 mm
Su	%28,1
Yağ	%26,2
Protein	%3,3
N 'suz org bileşen	%37,9
Selüloz	%3,2
Kül	% 1,1

Genellikle defneyağı rengine göre 3 kaliteye ayrılmaktadır. Bunlar:

- I. kalite yağ sarımtırak yeşil renkte
- II. kalite yağ koyu yeşile yakın renkte
- III.kalite yağ kirli yeşil renktedir.

Yaklaşık olarak 10 kg meyvadan 1 kg defneyağı elde edilmektedir.başlıca alıcı ülkeler arasında Batı Almanya ve Fransa ve bazı Arap ülkeleri sayılabilir (ACAR ve GÖKER, 1983).

1.10. Defne Tohumu Yağı

Defne tohum yağı % 34-40.5 oranında tamamen doymuş yağ asitlerini içermesine karşın yağ asidi bileşenleri % 43 laurik asit, % 6 palmitik asit, % 32 oleik asit, % 19 linoleik asitten oluşmaktadır. COLIN (1929) yağın hidrojenizasyonu ve eterle fraksiyone kristalizasyonu sonucunda çok az miktarda tristearin olduğunu da ortaya çıkarmıştır. Bu araştırmanın sonucunda yağda tamamen doymamış gliserit oranının çok düşük olduğu görülmüştür. Laurik asidin doymuş yağ asitlerindeki oranı % 75 iken, palmitik asidin % 25 düzeyindedir. Çalışmalarda defne tohumunda % 31-32 oranında trilaurin bulunduğu saptanmıştır (BİLGİN, 1997). Bunun yanında % 34 oranında bulunan tamamen doymuş yağ asitlerinin % 95'inin laurik asitten oluştuğu görülmüştür (HILDITCH, 1956).

1.11. Lipitler

Lipit terimiyle; suda ve seyreltik etanolde çözünmeyen fakat petrol eteri, eter, benzen gibi polar olmayan organik çözücülerde çözünen maddeler anlaşılır. Lipitler yağ asitleri adı verilen monokarboksilli alifatik asitlerin bir alkolle meydana getirdiği esterlerdir. Bir ester yapısında olduğundan bu maddeler alkali hidroksitlerle ısıtıldıklarında sabunlaşırlar ve yağ asitlerinin suda çözünen alkali sabunları meydana getirirken alkolde serbest hale geçer.

Bitkilerde bulunan bazı uzun zincirli hidrokarbonlar, alkoller, ketonlar, floroglusinol türevi maddeler ve bazı kinonik yapıdaki maddelerde sudan fazla lipoit çözücülerde çözünebilirler ve bu maddelerde özellikle biyosentez yönünden " lipitlerden sayılırlar. Ancak bu sonuncular, ester yapısında olmadıklarından alkali hidroksitlerle sabunlaşmazlar. Bu nedenle, bu tip maddeler sabunlaşmayan lipitlerden sayılmakta ve ayrı bir grup oluşturmaktadır. Lipitler karbon ve oksijenden meydana gelmiş bileşiklerdir. Bazen fosfor ve azotta ihtiva ederler. Yalnız C, H, O,'den meydana gelmiş lipitlere basit lipitler , başka atomlarda taşıyanlara bileşik lipitler adı verilir.

Doymuş yağ asitlerinin fizyolojik bir aktivitesi yoktur. Fakat hemen hemen bütün lipitler doymuş yağ asidi esterlerini de ihtiva ederler. Bu grup yağ asitleri $C_nH_{2n}O_2$ genel formülü ile ifade edilebilir.

DOYMUŞ YAĞ ASİTLERİ	$C_nH_{2n}O_2$
Laurik Asit	n:12
Miristik asit	n: 14
Palmitik asit	n: 16
Stearik asit	n: 18
Araşidik asit	n: 20
Behenik asit	n: 22
Lignoserik asit	n: 24

DOYMAMIŞ YAĞ ASİTLERİ	$C_nH_{(2n-a)}O_2$
Oleik asit	n : 18 a : 1 (C ₉₋₁₀)
Linoleik asit	n : 18 a : 2 (C ₉₋₁₀ ; C ₁₂₋₁₃)
Linolenik asit	n : 18 a : 3 (C ₉₋₁₀ ; C ₁₂₋₁₃ ; C ₁₅₋₁₆)
Araşidonik asit	n : 20 a : 4 (C ₅₋₆ ; C ₈₋₉ ; C ₁₁₋₁₂ ; C ₁₄₋₁₅)
Erusik asit	n : 22 a : 1 (C ₁₃₋₁₄)

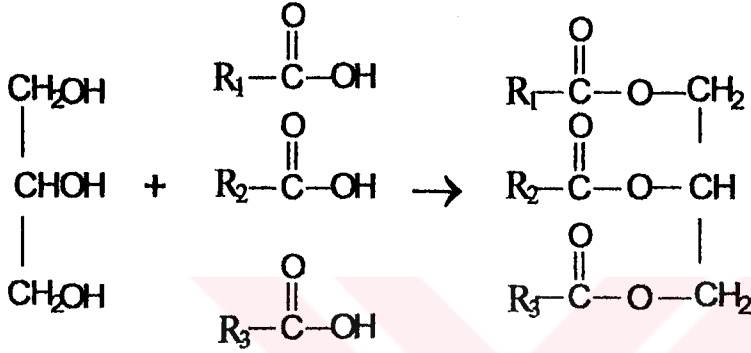
Doymamış yağ asitlerini $C_nH_{2(n-a)}O_2$ genel formülüyle göstermek mümkündür. Burada “ a “ çift bağ sayısını gösterir. Doymamış yağ asitlerinin çoğunda n = 18 dir. Oleik asit (a = 1), linoleik asit (a = 2) ve linolenik asit (a = 3) 18 karbonlu doymamış yağ asitlerindedir. Bunlardan linolenik asit, F vitamini adıyla ilaç olarak kullanılır. 20 karbonlu ve 4 çift bağlı araşidonik asidi ve bunun gliseritlerini ihtiva eden droglar da kuvvetli F vitamini aktivitesi gösterirler.

Sabit yağlar bir karışımdır. Bu karışımda başlıca gliseritlerden başka, serbest yağ asitleri ile sabunlaşmayan kısımlar da bulunur. Sabunlaşmayan kısımlar, steroller ile A, D, E vitaminleri gibi yağda çözünen vitaminlerden başka az miktarda uçucu yağlar, reçineler, hidrokarbürler ve acı maddeler de ihtiva eder.

Sabit yağlardaki gliseritler genellikle trigliseritlerdir. Yani gliserol'ün 3-OH grubu da yağ asitleriyle esterleşmiş olarak bulunur. Bu yağ asitlerinin üçü de aynı olabildiği gibi farklı da olabilir. Aynı asitle esterleşmiş olan trigliseritlere doğada ender rastlanır.

Sabit yağlar hem hayvanlarda hem de bitkilerde bulunmaktadır. Balık yağı, domuz yağı hayvanlardan; zeytinyağı, susamyacı bitkilerden elde edilen yağlara örnektir.

Yağlar, gliserinin uzun zincirli yağ asitleri ile verdiği esterleri (gliserit) bitkisel ve hayvansal kaynaklı olabilirler. Aşağıda verilen tepkimede olduğu gibi üç yağ asidi molekülü ile bir molekül gliserinin kondenzasyonu sonucu yağlar oluşur (AYDIN, 1997).



Suda çözünmezler, fakat çoğu organik çözücülerde çözünürler ve yoğunlukları sudan düşüktür (BERNARDINI, 1982).

Bu gliseritler mono ve di şekillerinde bulunmakla beraber doğada en yaygın olarak bulunan şekilleri trigliseritlerdir. Trigliseritler yüksüz moleküller olduğundan nötral lipitler olarak bilinirler ve oda sıcaklığında sıvı ve katı oluşlarına göre sırasıyla sıvı yağ (oil) veya katı yağ (fat) olarak adlandırılır (TELEFONCU, 1993).

En eski sınıflandırma yağın kıvamına göre, yani katı ve sıvı yağ olarak yapılır. Diğer bir sınıflandırma da yemeklik ve teknik yağ olarak ayrılır. Yemeklik yağlar hayvansal ve bitkisel yağlardır. Hayvansal yağlar; iç yağları (katı yağlar), tereyağı (yumuşak yağ), ve balık yağları (sıvı yağ) dır. Bitkisel yağ ; sıvı yağlar, zeytinyağı, mısır özü yağı, soya, üzüm, susam, ayçiçeği, kolza, defne vs. gibi yağlardır. Katı bitkisel yağ; hindistan cevizi yağı (kokos yağı) dır (ALPAR, 1969).

Bitkisel yağları elde etmek için kullanılan yöntem ise ufak farklarla bütün yağ içeren meyvalar için aynıdır. Bitkilerin hemen her organında yağ bulunmakla beraber genellikle tohumlar sabit yağ bakımından zengindir. Tohumun, bazen yalnız

endosperması (semen ricini) bazen yalnız kotiledonu (semen amygdali) bazende hem endosperması hem kotiledonu yağ içerir.

Bitkisel yağları elde etmek için kullanılan genel yöntem, yağ taşıyan tohum, meyva veya başka bir organın hafifçe kavrulurak suyundan kurtarılması ve sonra, sıcakta sıkılarak yağın alınmasıdır.

Yağda bulunan serbest yağ asitlerini nötralleştirmek için yağ genellikle NaOH çözeltisi ile karıştırılır. Nötralleştikten sonra birkaç defa suyla yıkanarak NaOH'in fazlasından kurtarılır. Yağ bundan sonra vakumda ısıtılarak hem suyundan hem de su buharıyla sürüklenen kokulu maddelerden kurtarılarak deodorize edilmiş olur. Bu arada yağdaki oksidan maddelerde sürükleneceğinden yağın peroksit sayısı düşer. Böylece yağ çabuk acılaşmaz ve daha uzun süre saklanabilir.

Doymuş yağ asitleri katı, doymamışlar sıvıdır. Bir yağın sıvı veya katı oluşu molekülündeki doymuş ve doymamış yağ asitlerinin miktarına bağlıdır. Doğal yağların hemen hepsi sıvı ve katı gliseritlerin karışımıdır. Katı gliseritler sıvı gliseritler içinde erimiş olarak bulunur. Normal sıcaklıkta katı olan gliseritler sıcaklık biraz yükselince sıvılaştığı gibi sıvı gliseritler de biraz düşük sıcaklıklarda katıdırlar. Bitkisel yağlarla balık yağları sıvıdır.

Yağlar organik çözücülerde (eter, kloroform, petrol eteri v.s) çözünür. Hidroksi yağ asitlerinin gliseritleri petrol eterinde az çözünür veya hiç çözünmez, fakat belirli bir oranda etanolde çözünür. Polihidroksi yağ asitleri suda kısmen erir.

Doymamış yağ asitleri ve bunların gliseritleri bir katalizör karşısında (Ni) çift bağlarına hidrojen alabilir. Bu özellikten yararlanarak ticarete bitkisel yağlardan ve balık yağlarından margarin yapımında yararlanılmaktadır. Hidrojenlemeden sonra yağın doymamışlık derecesi düşer ve acılaşma eğilimi de azalır. Birçok ülkede katı yağ kullanılması sıvı yağ kullanılmasından daha uygun görülmüştür. Fakat sıvı yağ kullanmayan topluluklarda özellikle linolenik asit eksikliği yaygınlaşmaktadır (F avitaminozu). Bu avitaminozu derinin kabuklanması, akne ve saçların dökülmesi ile kendini gösterir. Linoleik, linolenik veya araşidonik asit verilmesiyle bu belirtiler ortadan kalkar. Bu asitlere bu nedenden dolayı temel yağ faktörleri denir ve F vitamini olarak adlandırılır.

1.12. Yağ Asitleri

Yağ asitleri uzun zincirli hidrokarbon zincirleri içeren organik bileşiklerdir. Doğada 70 ' in üzerinde yağ asidi ayrılmıştır. Doğal olarak bulunan yağ asitlerinin çoğu düz zincirli ve çift sayıda karbon atomu içeren asitlerdir (TÜKEL, 1994).

Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri, doymuş, doymamış, dallanmış, zincirli ve zincir uzunluklarına göre uzun, orta, kısa zincirli şeklinde sınıflandırılabilir (TELEFONCU, 1993).

Laurik Asit

İlk olarak 1842 yılında Marsson tarafından defne çekirdeği yağlarında bulunmuştur. Bunu takiben Gorgey tarafından hindistan cevizi yağında da tespit edilmiştir.

Lauraceae familyasındaki bitkilerin içinde bulunduğu için laurik asit ismini almaktadır. Tohum yağları yüksek oralarda yağ asidi karışımlarını içermektedir. Laurik asit tohum yağları içinde ana asit olarak % 45-50 civarında bulunmaktadır. Bazen tropik bitki familyalarının tohum yağlarında major veya minor bileşen olarak bulunmaktadır. Hayvansal yağlarda ise % 4-8 oranında bulunur.

1.13. Yağların ve Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri

1.13.1 Erime ve Kaynama Noktası

Çift karbon atomlu yağ asitlerinin erime noktaları zincir uzunluğu arttıkça artar. Homolog sırada, karbon sayısı arttıkça erime noktaları arasındaki fark azalır. Doymamış yağ asitlerinin erime noktaları düşer. Gliseritlerin erime noktaları da yağ asitlerinin erime noktalarına paralel olarak değişir. Doğal yağlar saf madde olmayıp, karışım oluşturdıklarından tek bir noktada değil az veya çok geniş bölgede erirler. Bunun bir diğer nedeni de gliseritlerin polimorf yapısıdır. Yağ asitlerinin kaynama noktaları zincir uzunluğu arttıkça artar (BERNARDINI, 1983).

1.13.2. Yoğunluk

Yağların yoğunlukları zincir uzunluğu ve doymuşlukla ters orantılı olarak azalır. Yağın doymamışlık derecesindeki artışla beraber yoğunluğu artar. Ayrıca yoğunluk 1 °C sıcaklık artışında yaklaşık 0,00064 g/cm³ azalır. Yağların veya yağ asitlerin sıvı haldeki yoğunlukları katı haldeki yoğunlukları katı haldeki yoğunluklarından daha yüksektir (BERNARDINI, 1983).

1.13.3. Kırılma İndisi

Doymamış ve doymuş yağ asitleri arasındaki kırılma indislerindeki farklılıklar yağ asitlerinin ayrımı için önemli bir özelliktir. Yağ asidinin molekül ağırlığının ve çift bağ sayısının artmasıyla birlikte artar (BERNARDINI, 1983).

1.13.4. İyot Sayısı

100 gram yağın kimyasal tepkimesi sonucu bağladığı iyot miktarına iyot sayısı denir (TS 1986). Doymamışlık ölçüsüdür, iyot sayısının büyük olması yağ örneğindeki doymamış yağ asitlerinin fazlalığını gösterir (BERNARDINI, 1983).

1.13.5. Sabunlaşma Sayısı

1 gram yağın sabunlaşması için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığıdır. Sabunlaşma sabun üreticileri için önemlidir. 18 karbondan küçük zincirli yağların sabunlaşma sayıları daha büyüktür (TS, 1985).

Çizelge 1.5: Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri.

			M g mol ⁻¹	Asit sayısı	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluk g cm ⁻³ (°C)	Kırılma indisi (°C)
Bütanoik asit	Bütirik asit	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	637	-7.5	163.5 (1013)	0.9577 (20)	1.3980 (20)
Hekzanoik asit	Kapronik asit	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	483	-3.9	205.8 (1013)	0.8751 (80)	1.4170 (20)
Oktaoik asit	Kaprilik asit	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.22	389	16.3	239.7 (1013)	0.8615 (80)	1.4280 (20)
Dekanoik asit	Kaprinik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	325	31.3	270.0 (1013)	0.8531 (80)	1.4169 (70)
Dodekanoik asit	Laurik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	280	44.0	298.0 (1013)	0.8477 (80)	1.4230 (70)
Tetradekanoik asit	Miristik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38	245	54.4	202.4 (21.3)	0.8439 (80)	1.4273 (70)
Hekzadekanoik asit	Palmitik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	218	62.9	221.5 (21.3)	0.8414 (80)	1.4309 (70)
Oktaadekanoik asit	Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.49	197	69.6	240.0 (21.3)	0.8380 (80)	1.4337 (70)
Aykozanoik asit	Araşidik asit	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.54	179	75.4	203.5 (1.3)	0.8420 (100)	1.4250 (100)
Dokozanoik asit	Behenik asit	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.60	164	80.0	306.0 (80)	0.8221 (100)	1.4270 (100)
Tetrazozanoik asit	Lignoserik asit	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.65	152	84.2		0.8207 (100)	1.4287 (100)
9- dodekanoik asit	Lauroleik asit	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.31	283			0.9130 (15)	1.4535 (15)
9- Tetradekanoik asit	Miristoleik asit	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.36	248		183-186 (18.7)	0.9018 (20)	1.4558 (20)
9- Hekzadekanoik asit	Palmitoleik asit	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.42	221	0.5	218-220 (20.0)	0.9003 (15)	1.4587 (20)
9- Oktaadekanoik asit	Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	199	α :13.4 β :16.3	223 (13.3)	0.8905 (20)	1.4582 (20)
9-Aykozenoik asit	Gadolik asit	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.53	181	24-24.5		0.8882 (25)	1.4597 (25)
13-Dokozenoik asit	Erusik asit	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338.58	166	34.7	254.5 (13.3)	0.8600 (55)	1.4758 (20)
9,12-Oktaadekadienoik asit	Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	200	28-29	179-183 (1.1)		
9,12,15-Oktaadekatritenoik asit	Linolenik asit	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.44	202	-11	224.5 (13.3)	0.9157 (20)	1.4800 (20)

Çizelge 1.6: Farklı katı ve sıvı yağların yoğunlukları, kırılma indisleri, iyot sayıları, sabunlaşma sayıları (BERNARDINI 1982).

Katı ve sıvı yağı	Yoğunluk(°C)	Kırılma indisi (°C)	İyot	Sabunlaşma sayısı
Keten tohum yağı	0.931-0.938 (15)	1.477-1.482 (25)	170-204	188-196
Ceviz yağı	0.925-0.927(15)	1.469-1.471 (40)	138-162	189-197
Zeytinyağı	0.914-0.919(15)	1.466-1.468 (25)	80-88	188-196
Ayçiçek yağı	0.922-0.926(15)	1.472-1.474 (25)	125-136	188-194
Mısır yağı	0.922-0.926(15)	1.471-1.474 (25)	103-128	187-193
Susam yağı	0.920-0.925(15)	1.470-1.474 (25)	103-116	188-195
Pamuk çekirdeği yağı	0.922-0.924(15)	1.463-1.472 (25)	99-113	189-198
Kolza çekirdek yağı	0.913-0.918(15)	1.470-1.474 (25)	97-108	170-180
Palm yağı	0.921-0.925(15)	1.433-1.456 (40)	44-54	195-205
Palm çekirdeği yağı	0.900-0.913(40)	1.449-1.452 (40)	14-33	245-255
Defneyağı	0.9267 (20)	1.4694 (30)	90.7	199.5
Hindistan cevizi yağı	0.931-0.938	1.448-1.450 (40)	7.5-10.5	250-264

1.13.6. Viskozite

Moleküller arası yoğun etkileşim nedeniyle yağların viskoziteleri yüksektir. Viskozite çok az da olsa zincir uzunluğu ve doymuşlukla orantılı olarak artar. Değişik yağların viskoziteleri çizelge de verilmiştir (ÖZKAN, 1995).

Çizelge 1.7: Yağların Değişik Sıcaklıklardaki Viskoziteleri (AYDIN , 1995).

YAĞ	20°C	30°C	40°C	50°C
Hindistan cevizi yağı	–	34.34	23.58	17.0
Yerfıstığı yağı	77.38	48.83	33.12	23.7
Zeytinyağı	77.03	–	–	–
Palmiye yağı	–	–	–	24.81
Palm çekirdeği yağı	–	36.42	25.09	17.63
Hint yağı	1000.0	453.3	232.3	128.0
Soya yağı	57.89	38.82	27.52	19.85
Ayçiçek	60.80	39.69	27.86	20.22
Don yağı	–	–	42.27	29.66

1.13.7. Çözünürlük

Uzun zincirli yağ asitleri suda çözünmeyip, organik çözücülerde çözünürler. Cis çifte bağların artması çözünürlüğü artırır. Bu çözünürlük farkından yararlanarak doymuş ve doymamış yağ asitleri birbirinden ayrılabilir (TELEFONCU, 1993).

1.13.8 Asit Sayısı:

1 gram yağda esterleşmemiş serbest bulunan yağ asitlerinin nötralleşme sayısı olarak bilinir (TS , 1986).

1.13.9. Peroksit Sayısı

Peroksit sayısı tayin şartlarında potasyum iyodürü oksitleyen 1 kg yağdaki aktif oksijenin miliekivalent gram olarak ifadesidir (TS, 1986).

1.13.10. Sabunlaşmayan Madde Miktarı

Sabunlaşmayan maddeler, yağda çözülmüş olup, sabunlaştırıldıktan sonra suda çözünmeyen, tayininde kullanılan çözücüde çözünen maddeler toplamıdır (TS, 1986).

1.14. Enzimler

Enzimler canlı organizma tarafından meydana getirilen protein yapısında organik katalizörlerdir. Hayat işlemlerini yürüten kompleks birçok kimyasal olayın yürüyebilmesini sağlarlar. Canlıdan izole edildikten sonra, cansız ortamda da katalitik etkilerini sürdürebilirler.

Canlıda kontrollü olarak yürüten enzimatik olayların canlı öldükten sonra bir başka biçimde ve hızda yürümesi hücre çeperlerinin geçirgenliğinin artması ve enzimin bulunduğu hücreden diğerlerine geçerek etkimesi biçiminde açıklanmıştır. Bugün enzimlerle etki ettikleri maddelerin aynı hücrede fakat farklı düzeyde bulunduğu görüşü daha geçerli sayılmaktadır.

Enzimler, küresel proteinlerdir. Mol ağırlıkları 12.000-1.000.000 arasında olan bu proteinler özel kataliz etkileriyle benzer başka proteinlerden farklılık göstermektedirler. Her enzim (holoenzim) bir apoenzim ile bir koenzimden meydana gelmiştir. Apoenzim, ısıtmayla çabucak bozulan bir protein yapısındadır, dializ olmaz. Koenzim dializ olabilir, ısıya daha dayanıklı ve mol ağırlığı küçüktür.

Enzimler proteinlerin özelliklerini gösterirler. Bütün diğer proteinler gibi fiziksel ve kimyasal etkenlerle (ısı, asitler, alkaliler) bozulurlar. Suda ve seyreltik etanol de çözünür fakat derişik etanol eklenmesiyle çökerler.

Enzimlerin etkili olabilmesi için özellikle hidrolazlarda , az miktarda da olsa suya gereksinme vardır. Bu reaksiyonlarda enzim miktarı değişen maddeye kıyasla son derece azdır. Enzimin aktivitesi ortamın pH'sına, sıcaklığa ve ortamda bulunan kimyasal maddelere bağlıdır. Enzimler için, optimum pH genellikle 4-6 arasındadır. Optimum sıcaklık ise 30°C civarındadır.

Bazı enzimler drogların ekstraksiyonunda da kullanılmıştır. Örneğin pankreatin ve takadiastaz kullanmak suretiyle Radix Belladonnae den elde edilen alkaloid miktarını arttırmak mümkün olmuştur. Bununla beraber önceden enzimlerle muamele etmek

yoluyla yapılan bir çok ekstraksiyon denemelerinde verimi arttıran sonuçlar elde edilebilmiş değildir (TANKER ve TANKER, 1998).

Enzimler, canlı hücreler tarafından sentezlenen, protein yapısında olan ve biyolojik aktiviteye sahip moleküllerdir. Canlılar, binlerce çeşit enzim ihtiva etmeleri ve hayatsal olayları bu enzimler sayesinde düzenlemek suretiyle yaşamlarını devam ettirmektedirler.

Enzimler olağanüstü katalitik aktiviteye sahip moleküllerdir. Örneğin bir dakikada 36 milyon molekülü değişikliğe uğratmaktadırlar. Enzimler, substratlarına karşı oldukça seçici davranmakta ve bir molekülün ancak belirli bir kısmına etki etmekte ve bu bölgeden bir veya birkaç atomu fonksiyonel bir grubu almakta veya ilave etmektedirler. Enzimlerin, kimyasal tepkimeleri etkili bir şekilde ve spesifik olarak nasıl yürüttükleri hala tam anlamı ile bilinmemektedir (GÖZÜKARA, 1997).

Enzimler, yağın meyvedan ayrılması sırasında emülsiyon oluşturarak veriminin azalmasına neden olan meyvalardan yağın alınması işlemlerinde etkilidir. Enzim çözeltisi istenen pH ve sıcaklık sağlanarak meyva hamuruna eklenir. Daha sonra katı ve sıvı fazlar santrifüj yada pres ile ayrılır. Sıvı yağ, santrifüjleme ile daha iyi bir şekilde ayrılır. Enzim uygulamasından sonra yağ çözücü ile ekstrakte edildiğinde en yüksek verim elde edilmektedir. Bu işlemlerde çekirdekler öğütülerek yüzey alanı genişletilir. Meyvada bulunan enzimler öğütülmüş meyvanın pişirilmesi ile etkisiz hale getirilir. Daha sonra ortama enzim eklenerek meyva çözücü ekstraksiyonuna tabi tutularak yağ ekstrakte edilir. Enzimatik uygulamanın yağ kalitesine herhangi bir etkisi olmamaktadır. Yağ eldesinde enzimatik uygulamanın iki avantajı vardır. Bunlardan biri yüksek yağ verimi diğeri de yüksek yağ kalitesidir. Yağda ekstrakte edilmiş değerli bileşenler korunmuştur. Çünkü enzimatik işlemlerde zorlayıcı şartlar uygulanmamaktadır (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Enzimler üç önemli özelliğe sahiptirler:

1- Enzimler son derece hızlı çalışmaktadırlar.

Enzimler tepkimeleri diğer katalizörlerden çok daha hızlı bir şekilde yürütmektedirler. Bazı enzimlerin bir dakikada milyonlarca molekülü etkilediği bilinmektedir.

2- Enzimler tepkimeleri seçici olarak katalize ederler.

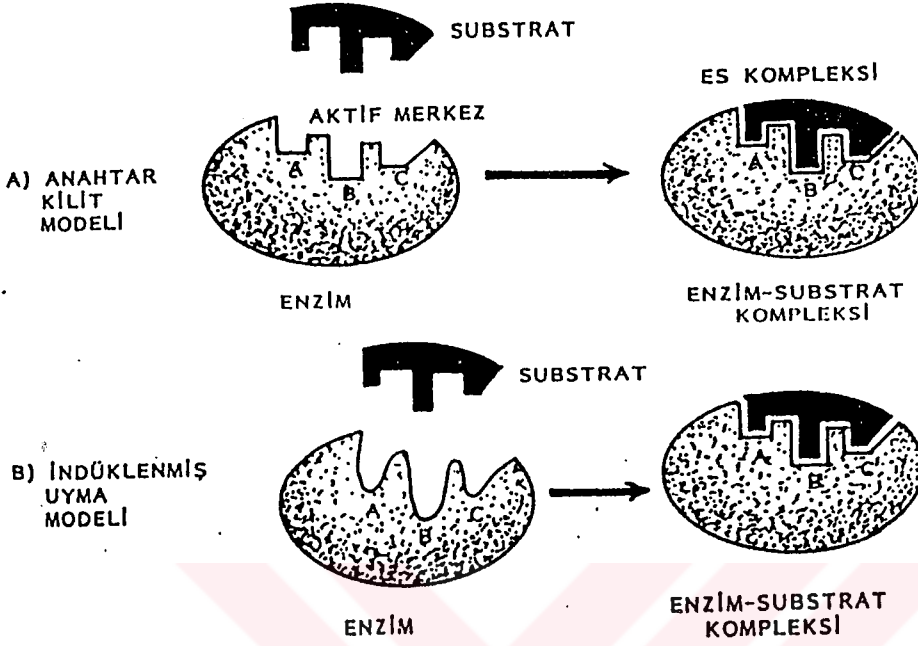
Her enzim ancak belirli bir tepkimeleri seçerek katalize etmektedir. Katalizörlerin pek çoğunun çok çeşitli kimyasal tepkimelerde katalizör olarak görev yapmalarına karşılık enzimler genellikle tek tip bir tepkimeyi seçici olarak katalize etmektedirler. Bazı hallerde bu özgüllük hayret edilecek derecededir. Bir enzim yüzlerce farklı atomlardan yapılmış olan bir kimyasal bileşiği etkilerken, bu molekülün belirli bir bölgesini seçerek buradan bir veya iki atomu veya fonksiyonel bir grubu, molekülün ana yapısını bozmadan koparır veya ilave eder. Başka bir kimyasal bileşik substrat yapısına çok benzese ve bazı grupların yerleri hafifçe değişik olsa aynı enzim bu iki maddeyi birbirinden ayırt etmektedir.

3- Enzimler, biyokimyasal tepkimeleri az enerji ve vücut ısısında başarırlar

Normal laboratuvar koşullarında çok yüksek ısılarda ve fazla enerji harcanmasını gerektiren bir çok kimyasal tepkime, enzimler sayesinde daha az enerji ve vücut ısısında başarılmaktadır (GÖZÜKARA, 1997).

Enzimler genellikle büyük moleküllerdir. Buna karşılık substratlar oldukça küçük moleküllerdir. O halde enzim – substrat kompleksini sağlayan bölge yani aktif merkez enzimin dar bir bölgesini içermektedir. Enzimin aktif merkezinde en az bir amino asit özel bir rol oynamaktadır. Aktif merkez substratın bağlandığı enzim tarafından değişikliğe uğratıldığı ve başka bileşiğe dönüştürüldüğü bölgedir.

Substratın aktif merkezde enzime bir anahtar-kilit (Şekil 1.2) gibi bağlandığı kabul edilmektedir. Diğer bir görüşe göre de enzim substratı olmadığı zaman serbest olarak bulunmaktadır. Ancak substrat ile buluşacak olursa enzim özel yapısını almakta ve substrat özel bölgeye bağlanmaktadır. Bu ikinci hipoteze indüklenmiş–uyum hipotezi adı verilmektedir.



Şekil 1.2 : Substratın enzime bağlanma modelleri.

1.14.1. Enzim Aktivitesini Etkileyen Faktörler

Enzimler tarafından katalizlenen tepkimelerin hızını etkileyen faktörleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

- 1- Ortam pH'sı
- 2- Sıcaklık
- 3- Enzim derişimi
- 4- Substrat derişimi
- 5- Zaman
- 6- Tepkimenin ürünü
- 7- Çeşitli iyonların derişimleri ve özellikleri
- 8- Işık ve diğer fiziksel faktörlerin etkisi

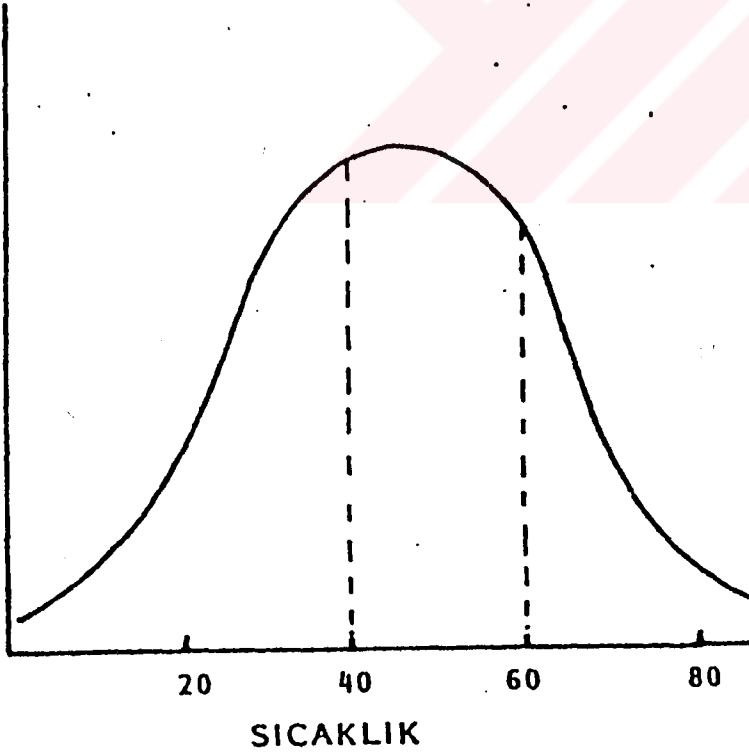
1-Ortam pH'sı

Enzim tepkime hızı farklı hidrojen iyonu derişimine bağlı olarak değişmektedir. Optimum pH 'nın her iki yanında enzim tepkimesi yavaşlamaktadır. Bu nedenle enzim çalışmalarında pH'yı optimumda sabit tutmak veya en azından hidrojen iyonu derişimini elverişli durumda tutmak için tamponlar kullanılmaktadır.

Enzimatik işlemlerde pH çalışma aralığı 4,5 ile 5,5 arasında olup bu pH aralığı 3-8 arası olarak genelleştirilebilir (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

2-Sıcaklık

Enzim tepkimelerinde sıcaklığın her 10 °C artmasına karşılık enzimin tepkime hızı bir kat veya üç katı kadar artmaktadır. Bazı enzimlerde bu artış daha fazla olmaktadır. Hayvansal kaynaklı enzimler genellikle optimum ısıya ancak 40 –50 °C arasında erişirken bitkisel kaynaklı enzimlerde bu değer biraz daha yüksek ve genellikle 50–60 °C arasındadır. Bu derecelerin üstünde enzimlerin ısıya bağlı olarak bozulma hızı enzimin tepkime hızı artışından daha süratli olduğu için enzim aktivitesi azalmaktadır.(Şekil 1.3)

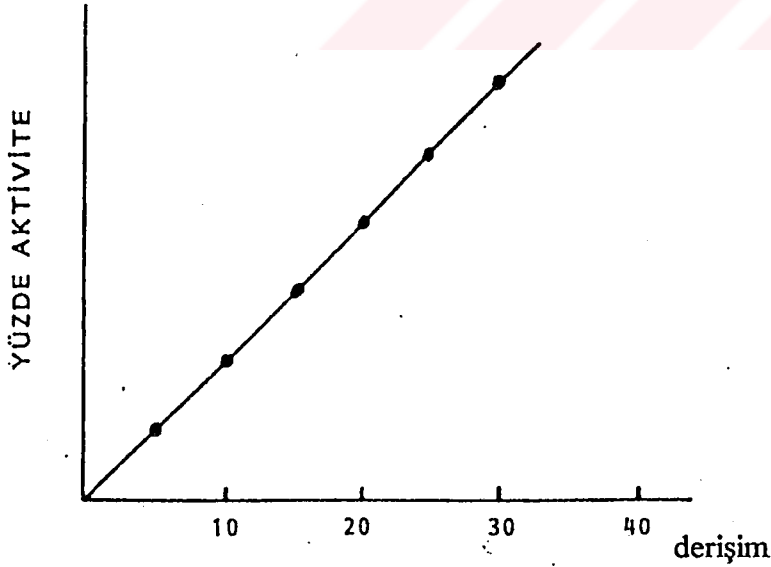


Şekil 1.3: Sıcaklığa bağlı olarak enzim aktivitesinin değişimi

3-Enzim derişimi

Enzim tepkimesinin hızı, enzimin substratına doygun olduğu koşullarda enzim derişimine bağlı olarak lineer bir şekilde artmaktadır. Buna nedende her enzim molekülünün diğerinden bağımsız olarak işlev görmesidir. O halde ortamda ne kadar çok enzim molekülü varsa tepkime o kadar hızlı yürüyecektir. Yalnız enzimin hücrede lokalize olduğu yerde her zaman yeteri kadar substrat bulunmadığı için, enzim miktarının yüksek olmasına rağmen tepkime o derece yüksek düzeyde meydana gelmez. Substratın bol olduğu koşullarda tepkime hızı enzim derişimi ile şekil 1.4'de görüldüğü gibi lineer bir şekilde artmaktadır (TANKER ve TANKER, 1998).

Yüksek yada düşük derişimlerdeki enzim verimi oldukça azaltmaktadır. Enzim derişimindeki artış kararsız emülsiyonlar oluşturur (DOMINGUEZ ve ark., 1994).



şekil 1.4: Yüzde aktivitenin enzim derişimiyle değişimi

1- Substrat derişimi

Belirli bir miktardaki enzimin reaksiyon hızı başlangıçta substrat derişimine bağı olarak artmaktadır. Başlangıçta bu ilişki doğrusal olarak devam ederken daha sonra şekil 1.4'de görüldüğü gibi hiperbolik bir şekil almaktadır. Bu durum tepkime kinetiklerinin iki fazlı olduğunu göstermektedir. Başlangıç fazında tepkime lineer bir şekilde ilerlemekte ve tepkime hızı substrat derişiminin artışına paralel olarak artmaktadır. Enzim tepkimesi bu durumda birinci dereceden bir kinetik göstermektedir. İkinci fazda ise bir platoya erişmekte ve tepkime hızı değişmeden devam etmektedir. Enzim tepkimesi bu durumda sıfırıncı dereceden bir kinetik göstermektedir. Hız substrat derişiminin artması ile bir maksimuma yaklaşmıştır.

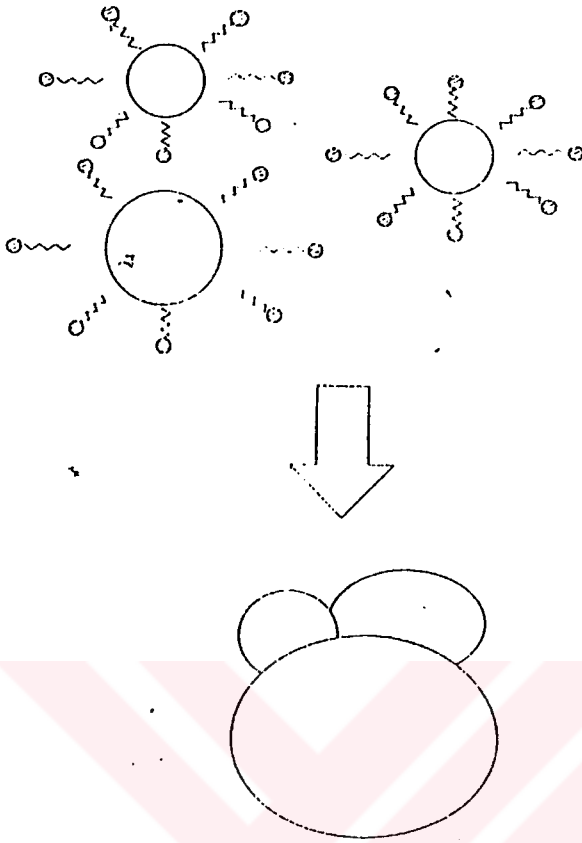
2- Zaman etkisi

Bir enzim tepkimesinin hızı belirli bir zamanda üretilen ürünün miktarı ile belirlenmektedir. Bazı kimseler bir enzimin tepkime hızını çalışırken bu zamanı uzatabilirler. Hızın azalmasına çeşitli faktörler neden olabilir. Ortamda enzim tarafından kullanılan substrat miktarı azalmış olabilir. Ürünün ortamda fazla birikmesinden tepkime dengesi sola kayar ve üründen substrat oluşabilir. Ürünün ortamda birikmesi enzim için zararlı olup enzimi bozabilir. Ortam pH 'sını değiştirerek optimum koşulların bozulmasına neden olabilir.

1.14.2. Enzimlerin İşleyişi

Avokado, hindistan cevizi ve zeytin'den yağın elde edilmesi sırasında hamurun enzim ile muamele edilmesi hem laboratuvar hem de endüstriyel alanda yağın daha kısa sürede ve daha ekonomik bir şekilde elde edilmesine olanak sağlamıştır (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Yağların eldesinde küçük yağ zerreciklerinin su- yağ emülsiyonu ortamından ayrılması oldukça güçtür. Enzimler bu küçük yağ zerreciklerini birleştirerek daha büyük yağ damlacıkları haline getirerek ortamdaki ayrılmasını kolaylaştırır. (Şekil1.5)



Şekil 1.5:Enzimlerin küçük yağ zerreciklerini birleştirerek daha büyük yağ damlaları oluşturmaları

1.15. İyon Değiştirici Reçineler

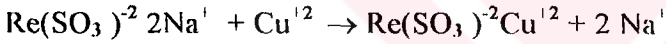
Yapısında metal iyonu bulunan killerde, bu metal iyonu ile başka metal iyonları yerdeğiştirebilir. Bu eskiden beri bilinen bir olaydır. Bu gözlemden sonra doğal ve yapay zeolitler sudan kalsiyum ve magnezyum iyonlarının arıtılmasında önemli ölçüde kullanılmaya başlamıştır (su sertliğinin giderilmesinde). Bugün kil veya zeolitler (sodyum alüminyum silikatlar) yerine polimere bazı etkin grupların (işlevsel grupların) katılmasıyla meydana getirilen iyon değiştiriciler daha çok kullanılmaktadır. Bunlar anyon değiştirici ve kation değiştirici olmak üzere iki türde üretilir ve genel olarak iyon değiştirici reçineler olarak bilinirler.

Katyon değiştirici reğinelerdeki etkin gruplar genellikle bir asittir. Örneğin bir sülfolama tepkimesi ile bir reğinedeki bütün benzen halkalarına $-SO_3H$ grubu katılabilir. Bu şekilde hazırlanan bir iyon değiştirici reçine $ReSO_3H$ şeklinde gösterilir. Benzer şekilde karboksilik asit grubunun katılmasıyla da $ReCOOH$ şeklinde gösterilen reçineler elde edilebilir. Reçine içinden, içinde başka bir iyon bulunan çözelti geçirilirse hidrojen iyonları ile bu iyonlar yer değiştirir.



Gereğince sodyum iyonları tutulur, hidrojen iyonları çözeltilere geçer.

Hemen hemen bütün metal iyonları uygun bir reçine ile yer değiştirebilir. Bu şekilde metal iyonlarının bir çözeltilerden arıtılması sağlanabilir. Reğinedeki etkin grupta H^+ iyonları bulunuyorsa buna reçinenin asit şekli, H^+ iyonu yerine örneğin sodyum iyonu bulunuyorsa buna da sodyumlu şekli denir. Örneğin sodyumlu bir reçine ile bir çözeltildeki Cu^{+2} iyonları

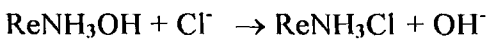


tepkimesi gereğince arıtılabilir.

Katyon ve anyon değiştirme yöntemi ekstraksiyon yöntemleri içinde uzun zamandır bilinen bir yöntem olup çözelti içindeki bileşenleri daha saf ve duyarlı bir şekilde elde etmek için uygulanmaktadır. İyon değiştirici yöntemi ile ekstraksiyon işlemlerinde ekonomik yönden ve zaman tasarrufu bakımından birçok avantajlar sağlanmıştır (ERIKSEN, 1952).

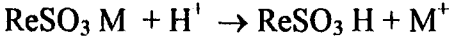
Bitkisel materyal yeterli miktarda iyon değiştirici ile uygun sıcaklık ve sürede karıştırılarak mineral bileşiklerdeki mineral iyonlar, reğinedeki hidrojen iyonlarıyla yer değiştirerek suda çözünebilir hale getirilirler (ERIKSEN, 1952).

Bir çözeltildeki anyonlar da aynı kurala göre anyon değiştirici reçineler kullanarak uzaklaştırılabilir. Bunlarda etkin gruplar genellikle aminlerin amonyum tuzlarıdır. Bunlar $ReNH_3OH$ şeklinde gösterilebilirler. Bir çözeltildeki klorür iyonları



gereğince bu reğinelerle uzaklaştırılabilir.

İyon değiştirici reçinelerin en önemli kullanım alanlarından biride organik bileşiklerin uygun reğinelerle ayrılmasıdır. Kullanılan reçinelerin tekrar kazanılması kolaylıkla sağlanabilir. Örneğin metal iyonları ile doymuş bir katyon değiştirici kolona kuvvetli bir asit eklenirse bu defa metal iyonları ile hidrojen iyonları yer değiştirir ve metal iyonlarını içeren çözelti alttan alınır (DEMİR ve TARKAN, 1990).



Bütün standart iyon değiştirici reçineler az miktarda çözünebilir materyallerde içerir. Bunlar düşük moleköl ağırlıklı polimer yada anorganik atıklar olabilir. Bunları temizlemek için asit ve alkalilerle etkinleştirilirler.

Katyon Değiştiricilerin koşullandırılması :

1-Reçine içinden iki defa 2M HCl çözeltisi geğirilerek yıkanır.

2-Ortamdaki asit kalıntıları reçinenin 5 defa saf su ile yıkanmasıyla uzaklaştırılır (ANONYMOUS, 1969)

Bir reçinenin toplam kapasitesi genellikle reçinenin bir ayıraçla etkinleştirilmesiyle reçine fazında tutulan miktarın hesaplanmasıyla belirlenir. Bu miktar reğinede yer değiştiren iyonların miktarının hesaplanmasıyla bulunur.

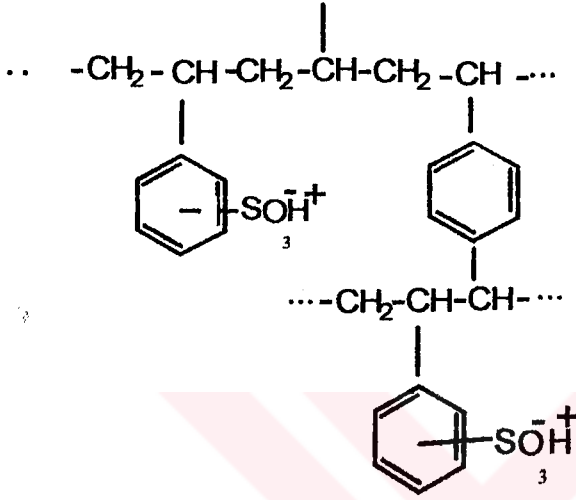
Kuvvetli asit katyon değiştiriciler NaCl 'ün aşırısı ile muamele edilerek ortamda değişebilen hidrojenlerle Na⁺ yer değiştirir. Oluşan reçine sodyum tuzunun kuvvetli asit ile titrasyonuyla reçinenin bağladığı metal miktarı belirlenir.

Çoğu iyon değiştirici reçine bazik yada asidik grup içeren yanmaz ve çözünmöz yapıda olan birer polimerden ibarettir. Bu polimerler birçok fiziksel ve kimyasal zorluklara dayanabilmekte ve her iki durumda iyon değiştirme işlemini başarı ile geręekleřtirmektedir (ANONYMOUS, 1969).

Polistiren

Kaplanabilen termoplastik maddelerin içinde en ucuz olanı polistirendir. Saydam kolay işlenen bir polimerdir. 100°C'nin üstünde yumuşar, mekanik ve termal özellikleri oldukça iyidir. Alkalilere, halojenli asitlere, oksitleyici ve indirgeyici maddelere oldukça dayanıklıdır. 100°C'de derişik sülfirik asitle sülfolanır. Böylece suda

çözünabilir iyon değiştirici reçine olarak kullanılır. Katyonik tipte iyon değiştirici reçineler, stirenin % 5-10 divinilbenzen ile süspansiyon polimerizasyonundan elde edilir. Elde edilen polimer ürtünü boncuk formunda hazırlanır. Ürün bir benzen halkası başına bir SO₃H grubu bulunduracak şekilde sülfolanarak kuvvetli asit katyon değiştiriciye dönüştürülür. Anyonik iyon değiştiriciler ise stirenin divinilbenzen ve vinil etilbenzen ile kopolimerizasyonundan elde edilir (AKOVALI, 1984).



şekil.7 : Kuvvetli asit katyon değiştirici reçine (DOUGLAS ve ark., 1991)

Burada -SO₃H grubu yerine -COOH, -NH₃OH ve -N(CH₃)₃OH bağlanarak değişik kuvvette asit ve bazik iyon değiştirici reçineler elde edilebilir.

1.16. Ekstraksiyon (Özütleme)

Sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon (özütleme) denir.

Mekanik yağ ekstraksiyonu yağlı tohumların bir çuval yada torba içine konularak vidalı yada hidrolik sistemlerle sıkıştırılmak suretiyle yağın alındığı yöntemdir. Günümüzde eski tekniklerin yerini sürekli vidalı pres sistemleri almıştır.

İlk sürekli pres sistemleri esas olarak tam presleme amacıyla kullanılmışlardır. Günümüzde tam presler hala kullanılmakla birlikte birçok tam pres tesisi ya ön presleme üniteleri haline dönüştürülmüş ya da yeni ön- presleme sistemleri kullanılmaya başlamıştır. Yeni ön presleme sistemleri yağlı tohumdaki yağın % 60- 70 'ni alırken, küspede kalan yağda çözücü ekstraksiyonuyla alınmaktadır. Bu yöntem

özellikle yüksek oranda yağ taşıyan ayçiçeği ve kanola gibi tohumların ekstraksiyonu için çok uygundur. Günümüzde yüksek oranda yağ taşıyan tohumlar için kapasiteleri 400 ton/gün olan sürekli vidalı ön pres sistemleri kullanılmaktadır.

Ön presleme ve çözücü ekstraksiyonunun birlikte kullanılması sonucunda yağlı tohum işleme kapasiteleri önemli ölçüde artmış, yağ ve posa kalitesi yükselmiş, posada kalan yağ önemli ölçüde azaltılmış, daha düşük basınçta gerçekleşen ön presleme daha az enerji kullanılmasını sağlamıştır.

1.16.1. Ekstraksiyon Kuramı ve Mekanizması

Günümüzde çözücü ekstraksiyonu modern bir ekstraksiyon tekniği haline almıştır. Ekstraksiyon prosesindeki bazı mekanik değişikliklere rağmen temel kavramlarda bir değişiklik olmamıştır.

Bir yağlı materyalden çözücüler yardımıyla yağ eldesinde, işlemin etkinliğini ortaya koyan en önemli ölçüt materyaldeki mevcut yağ miktarı ile, ekstrakte edilerek alınabilen yağın oranlanması sonucu elde edilen "ekstraksiyon derecesi"dir. Ancak bu ölçütün tam olarak belirlenebilmesi için, işlem süresince önemli bir değişken olarak karşımıza çıkan yağ miktarı değişiminin hammaddedeki en stabil bir bileşene göre belirtilmesi gerekir. Bunun içinde hammadde ekstraksiyon işlemi sonucu küspeye dönüşürken içerdiği yağ miktarındaki değişimin suya kıyasla daha sabit olması nedeni ile yağsız ve susuz kuru maddeye göre belirtilmesi esası kabul edilmiştir. Çünkü ekstraksiyonda kuramsal olarak su ile yağ ve yağı çözen çözücülerin birbirlerinde çözülmediği kabul edilirse de, uygulamada materyalin küspeye dönüşümü sırasında ortamdaki su miktarının kuru maddeye göre değiştiği görülmektedir (KAYAHAN, 1984).

Ekstraksiyon işlemine tabi tutulan bir hammaddedeki yağın çözücüye geçiş mekanizmasını şu şekilde açıklamak mümkündür. Ekstraksiyon işlemi için pulcuklar veya granüller halinde boyutu küçültülmüş hammadde poröz bir yapı göstermekte yağ hava ve genellikle tek bir bileşen olarak kabul edilen kuru madde ve su içermektedir. Bu durumda ekstraksiyona hazırlanmış bir hammaddenin esas yapısı yanında; hacimsel bileşimi de ekstraksiyon tekniğinde önem taşımaktadır.

Ekstraksiyon işleminin başlangıcındaki miktarı ezmedeki poröz yapıya bağlı olarak değişim gösteren hava, ortama giren çözücünün basıncı ile dışarı atılır ve çözücü ezme tarafından emilir. Ancak emilen bu çözücü bir ayırma veya yerçekimi etkisinde damlamaya bırakarak tekrar ezme bünyesinden almak mümkün değildir. Çözücünün ezme yapısına bu denli kuvvetle emilmesinden sonra işlemin ilerlemesi ile materyaldeki yağ çözücü içinde eriyerek misella oluşmaya başlar .Ancak misellanın oluşumunun ezmedeki tüm hücrelerin parçalanması sonucu serbest kalan yağın çözücüde doğrudan erimesi sonucu mu, yoksa yağın hücre cidarlarını difüzyon yoluyla geçerek yağda çözünmesi sonucu mu oluştuğu hakkında kesin bir kanı belirtmek mümkün olmamaktadır. Bununla birlikte öğütülmüş veya ezilmiş yağlı tohumlardaki hücrelerin kimi araştırmacılara göre % 15–30'unun, kimi araştırmacılara göre ise daha fazlasının parçalanmadan kaldığı düşünülürse, çözücünün misellaya dönüşümünde hem serbest yağın, hem de difüzyon yolu ile hücre cidarını geçen yağın çözücüde çözünmesinin rol oynadığı anlaşılır. Ancak nem ve sıcaklık etkisinde geçirgenlik kazandırılmamış hücre zarlarının yağ difüzyonuna olanak vermediği de kesinlikle belirlenmiş diğer bir bilimsel gerçektir (BİLGİN, 1997).

Ekstraksiyonun ilerlemesi ile ezme tarafından emilen çözücüyle ezmeyi saran serbest çözücü arasında içerdikleri yağ miktarları açısından bir denge oluşur. Oluşan serbest misellanın alınıp yerçekimi etkisinde damlamanın sona ermesinden sonra geride kalan yarı yağlı küspenin bileşiminde su içeren kuru madde, kuru madde tarafından emilmiş çözücü ve yağ bulunur. Ancak bu yağın bir kısmı emilen çözücü içinde erimiş, bir kısmı ise henüz hücreler içinde bulunup çözücüde erimemiş durumdadır..

Yağlı tohumlar ekstraksiyona hazırlanırken boyut küçültme işlemi uygulanmaktadır. Bunun sonucunda yağlı tohum hücrelerinin yaklaşık % 50–70'i parçalanmakta ve protoplazmadaki yağ zerrecikleri serbest hale gelmektedir. Bu hücrelerle çözücü temas edince, serbest hale gelen yağ çözücü tarafından kolaylıkla alınmaktadır.

1.16.2.Katı – Sıvı Ekstraksiyon Kinetiği

Katı-sıvı ekstraksiyonu; çözen, çözünen (yağ) ve inert katı (yağ dışı unsurlar) arasında gerçekleşen bir işlemdir. İşlem süresince; çözünen bileşeni oluşturan yağ, başlangıçta inert katı tarafından tutulurken; işlem ilerledikçe çözücü ile birleşerek

misellayı oluşturur. Çözücüdeki yağ derişimi ile yağ dışı unsurlar tarafından tutulan misellanın konsantrasyonu dengeye ulaşınca kadar işlem devam eder (ULLMANN, 1956; CHARM, 1971; COULSON ve RICHARDSON, 1983).

Tanecik boyutunun, nemin ve sıcaklığın etkileri ekstraksiyon veriminde en önemli faktörlerdir. Ekstraksiyon olayında temel hedef ekstraksiyon işleminin son aşamalarında elde edilen yağın kalitesini dikkate almaksızın posada mümkün olan en düşük kalıntı yağ değerine ulaşılmaktadır. Ayrıca bu ekstraksiyon verimini en kısa sürede sağlayacak ekstraksiyon hızına da ulaşmak bir diğer kriterdir. Ekstraksiyon verimine etkiyen temel faktörler yağlı tohumun fiziksel özellikleri, yağlı tohumun hazırlanma metodu ve uygulanan ekstraksiyon metodu olarak üç grupta değerlendirilebilir.

Hazırlama metodu yağlı tohumun doğasına bağlıdır. Ekstrakte edilecek malzemenin büyüklüğü, nemi ve ihtiyaç duyulan ısı işlem hazırlama aşamasında önemli kriterlerdir. Çözücü ekstraksiyonu sırasında çözücü hammaddedeki yağ çözünmek ve katıdan alıp uzaklaştırmak durumundadır. Ekstraksiyonda olaylar aşağıdaki şekilde gerçekleşir (MILLIGAN, 1984).

- 1- Çözücü ile katı yüzeyinin teması
- 2- Çözücünün katıya difüzyonu ve yağı çözmesi
- 3- Misellanın katı yüzeyine geri difüzyonu
- 4- Misellanın akımla katıdan uzaklaşması

Ekstraksiyonun ilk anlarında yüksek olan ekstraksiyon hızı katıda kalan yağ azaldıkça yavaşlar. Bu nedenle posada hedeflenen kalıntı yağ seviyesine ulaşmak uzun sürelere ihtiyaç gösterebilir.

1.16.3. Yağlı Tohumların Ekstraksiyona Hazırlanması

Yağlı tohumun içerdiği yağ miktarı, tane büyüklüğü vb. özellikler yağlı tohumun doğasını gösterir. Yağlı tohumlar arası tür farklılıkları hatta aynı tür tohumun iklim, toprak, hasat metodu ve zamanı, depolama ve taşıma şartları tohumun özelliklerinde farklılıklara neden olabilir (BİLGİN, 1997).

Yağlı tohumun ekstraksiyon işlemine hazırlanması genellikle aşağıdaki işlemlerle gerçekleştirilir.

- 1- Kırma ve boyutlandırma
- 2- Kabuk ayırma (seçimli)
- 3- Kırılmış tohumların ısıl işlemi (pişirme ve şartlandırma)
- 4- Pullama (flaking)
- 5- Presten çekme (seçimli)
- 6- Ön presleme

1.16.3.1. Kurutma

Nem, ekstraksiyon işleminin tamamında önemli bir etmendir. Ancak ekstraksiyon hızına etkisi tamamıyla açıklığa ulaşmamıştır. Nem, taşıma, depolama, yağlı tohum işlenmesinde doğrudan veya ısı ile birlikte dolaylı olarak etki yapar. Nemin doğrudan etkileri, tohumların depolanabilirliği, yağın serbest asit değeri, kırma ve kabuk ayırma verimliliği, ön pres, pulların geçirgenliği ve pul yatağının perkolasyonunda açık olarak kendisini gösterir. Isı ve nemin birlikte etkisi, pullama ve sonrasındaki çözücü ekstraksiyonunun etkileyen şartlandırma aşamasının sonuçlarını etkiler.

Genellikle en yüksek ekstraksiyon verimi orta seviyedeki nemde elde edilir. Düşük nem, fosfatidlerin çözünürlüğünün az olması nedeniyle düşük ekstraksiyon verimine neden olabilir. Aşırı nem ise proteinlerin fazla şişmesine bağlı olarak çözücünün difüzyon yollarının kapanmasına, neden olabilir (BEİS, 1994; ARNOLD ve PATEL, 1953'den).

Yağlı tohumların işlenmesi ve depolanmasında, yağlı tohumun nem miktarı kritik bir rol oynar. Kurutma, gerekli olduğu durumlarda özel kurutma ortamlarında hasadın hemen arkasından veya daha sonra yapılabilir. Yağlı tohumun içerdiği nemin kırma, kabuk ayırma, ön- presleme yada çözücü ekstraksiyonu için istenen değere getirilmesi amacıyla da kurutma yapılır.

Kurutmanın temel nedeni yağlı tohumun bozunmasına engel olarak güvenli bir depolanmanın sağlanmasıdır. Kurutma yağlı tohumun hazırlanması işleminden tamamen ayrı bir işlemdir ve ısının, doğrudan yanmış gazlardan yada dolaylı olarak buhar serpantininden sağlandığı özel sistemlerde gerçekleştirilir. Kurutmanın sınırı, kurutmanın amacına ve kurutulan yağlı tohumun cinsine bağlıdır.

1.16.3.2. Yağlı Tohumların Kırılması

Yağlı tohumlar daha sonraki işlemlerde kolaylık sağlaması bakımından birkaç parçaya kırılırlar. Kullanılan kırma makinası, tohum ve kırma amacına göre farklılıklar gösterir. Kırmanın temel amacı, tanecik boyutunun küçültülerek pişirme veya şartlandırılmanın ve pullamanın daha iyi yapılmasını sağlama, kabuk-iç ayırımını sağlayarak ekstraksiyon kapasitesini artırmaktır. Çoğu yağlı tohumların kabukları ya hiç yada çok az yağ taşır. Kolaylıkla ve ekonomik olarak ayrılabilirdiği durumlarda kabuklar ekstraksiyon işlemine dahil edilmeyebilirler.

Yağ hücrelerini parçalamadan ne kadar yüksek baskı uygulanırsa uygulansın yağ çıkmaz. Onun için gerek preslemede, gerekse ekstraksiyonda yağ elde etmek için daima ufaltma işlemi yapılmalıdır (ALPAR, 1969).

1.16.3.3. Isıl İşlem

Yağlı tohumların kırılmasından sonra uygulanan ısıl işleme pişirme veya şartlandırma adı verilir. Sıcaklık, nem ve süre şartlandırmayı etkileyen en önemli etmenlerdir. Şartlandırmanın temel amacı protein koagülasyonunu ve ısı etkisi ile yağın viskozitesinin azaltılarak aglomere olmuş yağ damlalarının parçalanmış hücre duvarlarından dışarıya kolayca akışını sağlamaktır (BEİS, 1994; KARNOFSKY, 1949'dan).

1.16.3.4. Pullama

Ön presleme ve özellikle çözücü ekstraksiyonunda taneciklerin boyutlarının küçültülmesi önemli bir rol oynar. Bu nedenle tohumların çapına birim kütle başına daha fazla yüzey alanı vererek katının çözücü ile temas yüzeyini artıran pullama işlemi uygulanır.

Pullar ve pullama işlemi, çözücü ekstraksiyonunda bir çok yönden önemlidir. Tohumlar pullanarak ekstraksiyon sırasında çözücünün, tohumun içine ve dışına difüzyonu için alacağı mesafenin bir yönde yeterince kısaltılması ve çözücünün hücre içine difüzyonuna en büyük direnci gösteren hücre zarlarının tahrip edilmesi sağlanır (MUSTAKAS, 1980).

1.16.4. Ekstraksiyonda Kullanılan Başlıca Çözücüler

Çözücünün yağlı maddeleri tuttukları katıdan çözebilme kapasitesi öncelikle çözücü tipine bağlıdır. Birbirlerine göre farklı çözme kapasitesinde olan çözücülerden elde edilen misellanın bileşimleri de farklı olacaktır.

Yağlı tohumlardaki yağ ekstrakte etmede yararlanılabilecek pek çok çözücü ilk anda akla gelebilirse de bu bileşiklerden amaca en uygun olanının seçiminde işletmede çalışanların sağlığından kullanılan cihazlar üzerine etkisine kadar değişen pek çok faktörün dikkate alınması gerekir. Bu nedenle bir yağ işletmesinde çözücü olarak yararlanılacak çözücünün seçiminde dikkate alınması gereken tüm faktörlerin bilinmesinde yarar vardır ve bunları ideal bir çözücüde bulunması gereken özellikler olarak şu şekilde özetlemek mümkündür.

- 1- Kullanılacak çözücü ve buharları zehirleyici olmamalıdır.
- 2- Çözücünün tümü gerek yağdan gerekse küspeden kolaylıkla uzaklaştırılabilmeli ve geride zehirleyici kalıntı bırakmamalıdır.
- 3- Çözücü yağ ve küspedeki bileşenlerle hiçbir kimyasal tepkimeye girmemelidir.
- 4- Çözücü mümkün olduğunca trigliseritlere yönelik seçici bir çözücülük göstermelidir.
- 5- Kaynama sıcaklığı 100 °C 'nin altında ve dar sınırlar arasında olmalıdır.
- 6- Donma noktası mutlaka suyun donma noktasından daha aşağı derecelerde olmalıdır.
- 7- Ekstraktörlerin yapıldığı materyal üzerine yıpratıcı etkisi olmamalıdır.
- 8- Yanıcı ve patlayıcı olmamalıdır.
- 9- Seçilecek çözücünün her zaman ucuz ve işletme gereksinimini karşılayacak miktarda bulunması gerekir (KAYAHAN, 1984).

Ancak uygulamada sayılan tüm bu özelliklere sahip bir çözücü bulmak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle özellikle yemeklik yağ sanayii için ve daha çok sağlığa ilişkin faktörler dikkate alınarak, petrolden benzin üretimi sırasında elde edilen ve kaynama noktası 62-72 °C sıcaklık dereceleri arasında değişen hidrokarbon fraksiyonları kullanılmaktadır. Bu suretle bir yandan çözücü kaybı sınırlı kaynama sıcaklığı nedeniyle mümkün olduğunca düşürülürken, diğer yandan da miselladan çözücünün uzaklaştırılması sırasında, özellikle yüksek sıcaklığa bağlı olarak yağda ortaya çıkabilecek bozulma tepkimeleri önlenmiş olur.

1.16.5 Kullanılan Çözücüler

1.16.5.1. n-Hekzan

Yağlı tohum endüstrisinin nadir olarak gerçekleşen n-Hekzan fiyatlarında artış ve n-Hekzan darlığı, ekstraksiyon tesislerindeki yangın ve patlamalar ve yürürlükteki kısıtlamalar nedeniyle n-Hekzanın yerine başka bir çözücü bulma çabaları başarısızlıkla sonuçlanmıştır. n-Hekzanın yerini alacak başka bir çözücü bulunamayışının nedenleri uzun vadede fiyatının daha ucuz olması, çözücü değişikliği için pahalı tesis modifikasyonları gerekmesi, güvenlik ya da toksisite problemleri, petrol endüstrisinin yeniden piyasalara uygun fiyatlı ve düzenli n-Hekzan akışını sağlaması olarak özetlenebilir.

Bugün yemeklik yağ sanayiinde, n-Hekzan içeriği % 45-95 oranları arasında değişen n-hidrokarbon karışımları yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu fraksiyonlarda diğer yağ çözücüleri gibi yanıcı ve buharları ile havanın oluşturduğu karışım patlayıcı ise de, diğer çözücülerin aksine yağdan ve küspeden alınmalarından sonra geride toksik karakterde kalıntı bırakmazlar veya yağ ve küspe ile tepkimeye girerek zehirli maddeler oluşturmazlar. Metil pentanların kaynama noktaları ve buharlaşma ısılarının daha düşük olması, çözücü geri kazanımında daha az buhar gerekmesi, kaçakların daha kolay bulunabilmesi ve rafinasyon kayıplarının n-Hekzan'a göre % 2.5 daha az olması nedenleriyle n-Hekzan yerine kullanılabilacağı önerilmektedir (BEİS, 1994; AYERS ve SCOTT, 1951'den). Saf n-Hekzan'ın en iyi

kalitede soya fasulyesi ve pamuk tohumu yağı verimine rağmen düşük ekstraksiyon hızı gösterdiği belirlenmiştir (BEİS, 1994; ARNOLD ve CHOUDRY, 1960'dan).

1.16.5.2. Diklor metan

n-Hekzanın bilinen riskleri nedeniyle daha önceden kullanılmakta olan parlayıcı olmayan çözücülerin çoğu, toksisite vb. nedenlerle yasaklanmıştır. Diklor metanın belirli gıda ürünlerinde kullanılmasına ise bir sınırlama getirilmemiştir (LUSAS ve ark., 1990).

1.16.5.3. Etil ve İzopropil Alkoller

Etil ve izopropil alkol yağlı tohum ekstraksiyonunda hekzana alternatif olarak en eski ve üzerinde en çok çalışılan çözücülerdir. Etanol ve izopropil alkollerin absolut formlarında yağ çözünürlüğü en yüksek değerdedir. Ancak saf olarak bu alkollerin kullanılması fiyat yüksekliği ve su ile azeotrop oluşturmaları nedeniyle uygun değildir. Alkollerin daha polar yapıları nedeniyle ekstraksiyon sırasında n-hekzan tarafından ekstrakte edilemeyen şekerler ve diğer bileşikler de yağla birlikte çözeceği ve bunun rafinasyon aşaması için daha fazla yük getireceği ortaya konmuştur (BEİS, 1994).

1.16.5.4. Benzin

n-Hekzan ve n-heptan karışımı, kaynama sınırı 68-98 °C olup fiyatı ucuzdur. Yağdan kolay çıkar ve suda çözünmez. Yağı çözme yeteneği iyidir ve yağdan başkasını çözmez (ALPAR, 1969).

1.16.5.5. Benzen

Ekstraksiyonda %90'lık benzen kullanılır. Fiyatı ucuzdur, yağı iyi çözer, yağdan başkasını çözmez. Buna karşılık sinir ve kan zehiridir. Kan kanserine neden olduğu için bir çok ülkelerde çözücü olarak kullanılması kanunla yasaklanmıştır (ALPAR, 1969).

1.16.5.6. Etan, Propan, Bütan

Düşük sıcaklıklarda ekstraksiyonlarda kullanılan çözücülerdir. Bütan ile basınç altında, 40-60 °C'de yağ ekstrakte edilirse, baskının kaldırılması ile çözücü uçacaktır ve yağdan ve küspeden kolayca ayrılacaktır. Bu uygulama Avrupa ve Amerika'da her ne kadar yaygınlaşmamışsa da Japonya'da bütan ile soya fasulyesinden yağ ekstrakte edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için vitaminler de bozulmamaktadır (ALPAR, 1969).

1.16.6. Çözücü Ekstraksiyonunda Kullanılan Sistemler

Çözücülerle yapılan ekstraksiyonda, ekstraktör denilen cihazlardan yararlanılmaktadır. Bir ekstraktör 30 dakika ile 2 saat arasındaki bir periyotta, yüksek miktarda tohum pulcukları ile çözücü bir arada tutabilmeli, söz konusu fazlara yeterli bir temas alanı sağlayarak, oluşan küspe ile misellanın birbirinden ayrılmasına imkan tanıyabilmelidir (MILLIGAN, 1976).

1.16.7. Ekstraksiyon Hızına Etki Eden Faktörler

Ekstraksiyon işleminin hızı üzerine tohum pulcuklarının nemi, ekstraksiyon sıcaklığı, tohum pulcuklarının kalınlığı, kullanılan çözücü miktarı/tohum oranı ve kullanılan çözücü tipi etkili olmaktadır.

1.16.7.1. Ekstraksiyon Hızına Tohum Neminin Etkisi

Tohum ekstraksiyonunda mekanik pulcuklarının ideal nem oranı, yağ ekstraksiyonunda kullanılacak yöntemle göre değişmektedir. Yağ ekstraksiyonunda mekanik presleme yöntemi kullanılacaksa nemin yaklaşık %5, çözücü ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilecekse, yaklaşık %3 düzeyinde olması önerilmektedir. Bununla beraber en uygun nem oranı; yağlı tohumun çeşidine, kullanılan çözücüye ve ekstraktör tipine göre değişmektedir (STEIN VE GLASSER, 1976; GÜMÜŞKESEN, 1993).

Kavurma işlemi sırasında yükselen ortam sıcaklığı tohumdaki mevcut nemi azaltırken hücre zarının geçirgenliğini artırmakta, proteinlerin denatürasyonunu sağlamakta, küçük yağ moleküllerini bir araya getirerek daha büyük moleküllerin oluşmasını kolaylaştırmakta, dolayısıyla yağın viskozitesini düşürmektedir (SWERN, 1979; TANG ve TEOH ,1985; AGUILERA ve LUSAS, 1986).

Nemin çözücü ekstraksiyonu üzerindeki olumsuz etkisi yağ moleküllerinin çözücüyle temas alanını daraltmasından kaynaklanmaktadır. Bu ise, ekstraksiyon ile elde edilen yağ miktarının azalmasına neden olmaktadır. Böylece, aynı pulcuk kalınlığına sahip tohumlardan daha yüksek nem içerikli olanların ekstraksiyonu sırasında çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağ miktarı daha azdır (SWERN, 1979). Ekstraksiyon işleminin hızı üzerinde asıl etkili olan kısım ekstraksiyonun daha yavaş gerçekleştirildiği difüzyon ekstraksiyonudur (ULLMANN, 1956).

Tohum pulcuklarının içerdikleri nemin ekstraksiyon hızına etkisi, kullanılan çözücü tipine bağlı olarak da değişmektedir. Alkoller azeotrop özellik gösterdiklerinden ortamın neminden diğer çözücülere kıyasla daha fazla etkilenir (ABRAHAM ve ark., 1991).

1.16.7.2. Ekstraksiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi

Sabit çözücü debisi ile belirli bir süre boyunca aynı nem düzeylerine sahip farklı tohum çeşitleri ile yapılan çalışmalar, sıcaklığın yükselmesinin tohumda kalan yağ miktarını düşürdüğünü göstermektedir (BERNARDINI, 1973).

İşlem sıcaklığının ekstraksiyon hızı üzerine etkisinin araştırılması sonucunda bu etkinin sıcaklığın, işlem sırasında işlevsel olarak pek çok öğeyle olan etkileşimlerinin bir bileşkesi olduğu belirtilmiştir.

Bu öğeler arasında çözücü ve yağın viskozitesi yer almaktadır. İşlem sıcaklığının yükselmesiyle çözücünün ve yağın viskozitesi düşmekte, çözücü pulcuklar arasından kolaylıkla ilerleyerek yağı daha kısa sürede çözebilmektedir (COULSON ve RICHARDSON, 1968; TREYBAL, 1968; CHARM, 1971; BECKER, 1978).

İşlem sıcaklığının yükselmesi, yağın çözücüdeki çözünürlüğünü de yükseltmektedir (HELDMAN, 1975).

Sıcaklığın ekstraksiyon hızına ve süresine bir diğer etki şekli de tohum pulcuklarının nem düzeyinin etkisini azaltmasından kaynaklanmaktadır (CHARM, 1971).

1.16.7.3. Ekstraksiyon Hızına Pulcuk Kalınlığının Etkisi

Yağlı tohumlara uygulanan ön işlemler arasında pulcuklandırma işlemi de yer almaktadır. Pulcuklandırma ile tohum gözenekli bir yapı kazanmakta, çözücünün tohum pulcuklarıyla temas ettiği yüzey alanı artmakta, çözücünün yağa ulaşması için katetmesi gerekli difüzyon uzaklığı kısalmaktadır. Tohumdaki bu yapısal değişiklikler ekstraksiyon hızını da yükseltmektedir (BECKER, 1978; SWERN, 1979). Bunun yanında çok ince pulcuklar özellikle püskürtmeli ekstraktörlerde önemli teknolojik problemlere neden olmaktadır. Misellanın çok ince yapıdaki pulcuklardan elde edilen küspeden alınması oldukça zordur (HELDMAN, 1981; NIEH ve SNYDER, 1991).

1.16.7.4. Ekstraksiyon Hızına Çözücü / Tohum Oranının Etkisi

Ekstraksiyon hızı üzerine çözücü/tohum oranının etkisi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda çözücü / tohum oranının (cm^3/g) 18/1 değerine kadar küspede kalan yağ miktarını önemli ölçüde azalttığı, ancak oranın yükselmesi ile küspede kalan yağ miktarındaki azalmanın önemsiz olduğu belirlenmiştir. Çözücü miktarının artması, miselladaki yağ derişiminin düşmesine ve buna bağlı olarak destilasyon işleminde kullanılan buhar miktarının artarak işletme giderlerinin yükselmesine ve yağın destilasyon sırasında uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalmasına neden olmaktadır (BERNARDINI, 1973; BECKER, 1978).

Çözücü miktarının artması, anında tohumda bulunan yağ miktarı ile misella derişimi arasındaki fark olarak tanımlanabilen ekstraksiyon işleminin itici gücünü artırmakta ve böylelikle işlemin hızını da yükseltmektedir (DIOSADY ve ark., 1983).

1.16.7.5. Ekstraksiyon Hızına Çözücü Tipinin Etkisi

Tohum çeşidine ve ekstraksiyon koşullarına bağlı olmakla beraber çözücülerin çözücülük güçleri birbirlerinden önemli farklılıklar göstermektedir. Sabit sıcaklıkta ve sürede değişik tohumlarla yapılan denemelerde n-hekzan ve benzenin çözücü güçleri yaklaşık olarak eşitken; karbondisülfid daha güçlü bir çözücü olarak belirtilmiş; trikloretilenin ise hekzan ve benzenden iki kat daha fazla çözme gücüne sahip olduğu vurgulanmıştır (BERNARDINI, 1973).



2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar

ROCHLEDER (1846), katı ve sıvı yağlardan doğrudan alkolizle ester elde etmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

MITCHELL ve ark. (1940), yağ asitlerinin metil esterlerinin hazırlanmasında bortriflorürün kimyasal tepkimesini açıklamışlar ve bu reaktifle kaynatılmış yağ asitlerinin iki dakikada esterleştiğini ve bu esterlerin gaz kromatografik analizlerinin yapılabileceğini bildirmişlerdir (SHEPPARD ve IVERSON , 1975).

STOFFEL (1975), HCl-Metanol yöntemi ile metil esterlerinin hazırlanmasını ve ayrıca içesterleşme ile esterlerin oluşumunun diazometanolizden daha kuantatif ve daha basit bir yöntem olduğunu açıklamıştır (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

CHRISTIE (1982), BF_3 'ün toksik ve kullanma süresinin sınırlı olmasını BF_3 -Metanol yöntemi için bir dezavantaj olarak göstermiştir. Kullanım süresi dolmuş ve çok değişik reaktifin kullanımının doymamış yağ asitlerinin kaybına neden olacağını bildirmiştir. Ayrıca yağların yağ asitleri bileşimlerinin bu yöntemle esterleştirilerek gaz kromatografi cihazında rutin olarak analizlerinin yapılabileceğini bildirmiştir (EDER, 1995).

2.2. Defneyağı Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Defneyağı üzerine birçok araştırmalar yapılmıştır. Bu bölümde yapılan araştırmalardan bir kısmına değinilmektedir.

YAZICIOĞLU (1952)'nun Hatay defne meyvalarının üzerinde yaptığı çalışmalardan elde ettiği sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hatay defne meyvalarının muhtelif analiz sonuçları

%	Havada kurutulmuş meyvada				Meyvanın kuru maddesinde			
	Bütün tane	Et	kabuk	İç	Bütün tane	Et	Kabuk	İç
Su	28.1	32.1	15.7	30.1	–	–	–	–
Yağ	26.2	37.7	8.3	18.1	36.5	55.6	9.9	25.6
Protein	3.3	2.4	3.5	5.2	4.6	3.6	4.2	7.4
N'suz madde	37.9	16.1	35.6	44.4	52.8	23.7	42.2	63.6
Selüloz	3.2	9.6	32.6	1.3	4.5	14.1	38.6	1.9
Kül	1.1	2.4	4.2	0.8	1.5	3.0	5.0	1.1

FACHINI (1920), tarafından yapılan araştırmada meyva etinde % 26 yağ, % 27 su, çekirdeğinde ise % 12 yağ, % 32 su bulunmuştur. Yabancı defne meyvalarındaki yağ oranı % 24-30 arasında değişmektedir (BİLGEN, 1997). FACHINI (1920), tarafından verilen oranlar kuru maddeye çevrilip Türk defne meyvalarıyla kıyaslanınca Türk defne meyvalarının et, kabuk ve çekirdek kısımlarında % 8 oranında bir fazlalık görülmektedir (BİLGEN, 1997).

	<u>Hatay</u>	<u>Yabancı</u>
Et +kabuk % yağ	44,1	35,6
Çekirdekte % yağ	25,9	17,5

TANRIVERDİ (1989), ise Silifke ve Hatay yörelerinden elde ettiği defne meyvalarının yağ verimlerini incelemiş ve Çizelge 2.2'deki sonuçları elde etmiştir.

Çizelge 2.2. Hatay ve Silifke yöreleri defne meyvalarının çeşitli kısımlarının yağ verimleri

Materyal	Silifke	Hatay
Bütün meyva (%)	24	22
Perikarp (%)	34	34
Çekirdek (%)	16	13

YAZICIOĞLU (1952), defne meyvasının organoleptik özellikleri üzerine de araştırmalar yapmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 2.3'de görülmektedir.

Çizelge 2.3. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların organoleptik özellikleri.

	Perikarp	Meyva	Çekirdek
Renk	Koyu Yeşil	Açık Yeşil	Sarı
Görünüm	Berrak Sıvı	Yarı Katı	Katı
Koku	Az Aromatik	Aromatik	Çok Aromatik
Tat	Hafif Aromatik	Az Acımsı	Acımsı

YAZICIOĞLU (1952), defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağları ayrıca kimyasal açıdan incelemiş ve bu çalışmalar sonucunda Çizelge 2.4'de verilen sonuçları elde etmiştir.

Çizelge 2.4. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların özellikleri

	Hatay yağı	Bütün tane yağı	Et yağı	Çekirdek yağı
Yoğunluk(20°C)	0,9267	0,9214	0,911	0,9363
Kırılma indisi(30°C)	1,4694	1,4642	1,4628	1,4662
Donma noktası	37,0	19,6	12,6	26,6
İyot sayısı	61,2	55,8	68,4	42,5
Sabunlaşmayan Madde	1,13	1,25	0,82	1,98

(ECKEY, 1954; HEIMAN, 1969) Yabancı defne meyvaları sabit yağları üzerinde yapılan çalışmalar ile Çizelge 2.5' deki verileri elde etmişlerdir.

Çizelge 2.5. Yabancı defne meyvalarından elde edilen yağların özellikleri

	Tüm tane	Çekirdek	Perikarp
% Yağ verimleri	20-34	13-30	24-55
Yağ özellikleri			
Asit sayısı	5-34	1-6	45'in üzeri
Sabunlaşma sayısı	188-216	217-223	195-198
İyot sayısı	75-99	66-77	79-87
Sabunlaşmayan maddeler (%)	1-6	0,7-5	0,8-1,4
Kırılma indisi 40 °C	1,460-1,465	1,4662	1,4628
Yoğunluk 25 °C	0,921-0,941	0,9363	0,9111
Erime noktası (°C)	30-34	33-34	
Donma noktası (°C)	20-23	10-27	13

ANONİM(1975), tarafından Hatay defne yağı ve esansı fizibilite raporu hazırlanmıştır. Bu rapor kapsamında elde edilen defne yağı kimyasal özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Hatay defneyağının kimyasal özellikleri

Özellikler	Perikarp yağı	Çekirdek yağı
Renk	Kirli-Yeşil-Sarı	Sarı
Görünüş (oda sıcaklığında)	Viskoz bir sıvı ve içinde dibe çöken katı parça	Viskoz bir sıvı, dibinde birikmiş katı bir kütle
Koku	Özel	Özel
Tat	Özel	Özel
Yoğunluk (gcm ⁻³ , 20 °C)	0.9118	0.9374
Kırılma indisi (30°C)	1.4637	1.4678
Donma noktası °C	12.5	26.4
Erime noktası °C	17.0	32.0
Asit indisi	43.4	1.82
Sabunlaşma sayısı	192	232
Sabunlaşmayanlar (%)	0.91	2.1
İyot sayısı	72.2	44.4
Alkolde çözünürlük (%96'lık alkol 20 °C)	32	38
Ester sayısı	6.8	38.4
Eterik yağ	1.2	2.4

Defne meyvasında yağ yoğunluğu bazı türlerde perikarpta, bazı türlerde çekirdekte ve bazı türlerde de hem perikarp hem de çekirdekte bulunmaktadır. Çekirdek yağları büyük oranda laurik asit içerirler. Perikarp yağlarında ise oleik, linoleik, linolenik, palmitik ve stearik asit ve çok az miktarda düşük molekül ağırlıklı asitleri içerir (ECKEY, 1954).

BEİS (1994), defneyağı oranını % 34 ve su oranını % 60-70 olarak belirlemiştir.

2.3. Defneyağı Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar

YAZICIOĞLU (1952), bütün meyvadan elde edilen yağın % 35,4 doymuş yağ asitleri, % 32,9 Oleik asit, % 31,7 linoleik asit içerdiğini belirtmektedir. PRUTHI (1976) ve DUKE (1987), ise meyva yağının % 30-35 laurik asit, % 10-11 palmitik asit olmak üzere % 40- 46 doymuş asitler, %33-40 oleik asit, % 18- 32 linoleik asit içerdiğini bildirmektedir (TANRIVERDİ, 1989).

HEGNAUER (1966), defne meyvası perikarpının % 24-55 yağ içerdiğini ve perikarp yağının % 0-2,7 laurik asit, % 19-24 palmitik asit, % 56-63 oleik asit, %14 –22 linoleik asit, % 2,5 linolenik asit taşıdığını belirtmektedir.

RIAZ ve ASHRAF (1987) ise perikarp yağının % 1 laurik asit, %19,3 palmitik asit, % 56,5 oleik asit, % 21 linolenik asit, % 2,5 linolenik asit, çekirdek yağının % 45,1 laurik asit, % 3,8 palmitik asit, % 28,0 oleik asit, %23,1 linoleik asit taşıdığını bildirmektedir (BEİS, 1994).

YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)'nin Karadeniz bölgesinden sağladıkları defne meyvalarının çeşitli kısımlarından elde ettikleri yağların yağ asidi yüzdeleri Çizelge 2.7' de görülmektedir.

Çizelge 2.7. Karadeniz Bölgesi defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen sabit yağların yağ asitleri yüzdeleri

	Tüm tane yağı	Etlı kısım yağı	Çekirdek yağı
Laurik asit	11,10	-	38,70
Miristik asit	1,82	eser	2,20
Palmitik asit	17,45	21,38	9,14
Palmitoleik asit	1,61	2,04	-
Stearik asit	1,91	1,73	0,64
Oleik asit	40,57	50,10	28,54
Linoleik asit	23,21	22,86	19,40
Linolenik asit	1,91	1,91	1,40
Doymuş yağ asitleri toplamı	32,28	23,11	50,68
Doymamış yağ asitleri toplamı	67,30	76,91	49,34

DUKE (1987) ise meyva yağının % 30-35 laurik asit, % 10-11 palmitik asit olmak üzere % 40-46 doymuş asitleri, % 33-40 oleik asit, % 18-32 linoleik asit içerdiğini belirtmektedir. ECKEY (1954)'in elde ettiği sonuçlar Çizelge 2.8 'de görülmektedir.

Çizelge 2.8. Yabancı defne meyvalarının muhtelif kısımlarının yağ asidi bileşimleri.

Yağ Asidi Bileşimleri	Tüm Tane	Çekirdek	perikarp
Doymuş asitler	35-45	38-51	20-24
Laurik asit	30-35	43,1	0,2-7
Palmitik asit	10-11	6,2	20,3-24,3
Doymamış Asitler			
Oleik asit	33-40	9-32	56-63
Linoleik asit	18-32	18-40	14-22

BEİS (1994), defne meyvası sabit yağının başlıca %17,2 laurik asit % 13,7 palmitik asit, % 1,7 stearik asit, % 39 oleik asit ve % 25,6 linoleik asit içerdiği, yağın %33,4'ünü doymuş yağ asitlerinin, % 66,8'ini ise doymamış yağ asitlerinin oluşturduğunu belirlemiştir.

HAFIZOĞLU ve REUNAEN (1983), Tarsus'dan temin edilen defne meyvası yağı üzerine yaptığı çalışmada bilinen miktarlardaki iki iç standartla sabunlaşan ve sabunlaşmayan kısımları incelemiştir. Alkollü KOH çözeltisi ile yağ örneğini sabunlaştırarak, serbest yağ asitlerini ve sabunlaşmayan maddeleri çözücü ekstraksiyonu ile ayırmışlardır. Serbest yağ asitlerini diazometan ile esterleştirmişlerdir. Elde ettikleri analiz sonuçları TUĞTEPE (1965), CHIARLO (1966) ve YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)'nin çalışmalarına ait analiz sonuçları ile karşılaştırmışlardır (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9.Defne yağı yağ asitleri % bileşimi (farklı kaynakların bulguları)

Yağ Asitleri	Hafizoğlu (1993)	Chiarlo (1966)	Tuğtepe (1965)	Yazicioğlu (1983)	Jamiession (1943)
Kaprik asit	3.3	-	0.9	-	-
Laurik asit	52.4	25.6	48.1	11.1	35.0
Mauroleik asit	0.4	-	-	-	-
Miristik asit	1.5	-	1.6	1.8	-
Palmitik asit	4.9	13.1	5.7	17.5	9.7
Palmitoleik asit	0.1	-	0.2	1.6	-
Stearik asit	0.7	-	0.7	1.9	-
Oleik asit	15.1	30.2	20.7	40.6	36.6
C _{18:1} , □ ¹¹	0.4	-	-	-	-
C _{18:2} , □ ^{5,9}	0.1	-	-	-	-
Linoleik asit	17.2	20.0	21.9	23.2	18.7
+C _{18:3} , □ ^{5,9,12}	0.2	-	-	-	-
Linolenik asit	0.3	-	-	1.9	-
Araşidik asit	0.1	-	-	-	-
Gadoleik asit	1.0	-	-	-	-

AYDIN (1997), Hatay bölgesinden toplamış olduğu defne meyvalarında % 9,58-11,23 oranında laurik asit olduğunu belirtmiştir.

2.4. Yağ Veriminin Arttırılması İşleminde Enzim Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Enzim uygulamaları meyvanın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Enzim uygulamasında avokado'da en iyi verim meyvanın 1/5 (hamur /su) oranında sulandırılması ile elde edilirken hindistan cevizinde en iyi verim meyvanın 1/4 oranında sulandırılması ile gerçekleşmiştir. Zeytinde bu işlemler meyvanın % 10 nem içerecek şekilde kurutulduktan sonra ortama enzimin eklenmesiyle toplam su oranının % 35 veya daha fazla olduğu ortamlarda enzimlerin en yüksek etkinliği göstererek verimi arttırdığı gözlenmiştir.

Kullanılan enzim oranları meyvanın çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Kolza çekirdeğinde maksimum yağ verimi % 3'lük enzim oranı ile elde edilirken ayçiçek çekirdeğinde maksimum yağ verimi % 2'lik enzim oranıyla elde edilmekte ve enzim oranının arttırılması ile verimin artmadığı gözlenmiştir.

Enzim maliyeti kadar kurutma maliyeti de prosesler için önemli birer faktördür; bu nedenle işlemler boyunca nem miktarıyla birlikte enzim derişiminin de en iyi şekilde belirlenmesi gerekir. En iyi bir şekilde meyvanın enzim ile etkinleştirilmesi ile yağ eldesinde nem % 30 ve enzim oranı % 0.125 olarak belirlenmiştir.

Enzimatik etki çekirdeğin yapısına ve çekirdeğin içerdiği bileşenlerin türüne bağlı olup, bunun yanında bu etki yağın alınmasında kullanılan prosese ve prosesin ekstraktif etkisine bağlıdır. Şöyle ki kolza çekirdeğinden yağın alınması sırasında belli bir oranda nemin azaltılması ile kolza çekirdek yağı verimi daha önceleri % 56.0 iken bu oran % 98.1'e ulaşmış olup enzimin verime etkisi % 44.5 oranında olmuştur. Yağlı tohumlar bilindiği gibi etli kısım ve çekirdek kısmı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Etli kısımda pektinler, yarı selülozlar, proteinler ile selülozik lifler; çekirdekte ise selüloz ve yarı selülozik madde en fazla oranda bulunmaktadır. Çekirdeklerden yağ eldesinde çekirdeğin büyük oranda selüloz içermesinden dolayı selülozik yapıdaki enzimlerin kullanımı verimi diğer enzimlere oranla daha fazla arttırmaktadır. Bunun yanında pektinaz enzimi de kullanılmaktadır. Çünkü meyvada pektin maddesi de büyük oranda mevcuttur (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Aynı meyvanın enzim uygulamalarında farklı enzimlerin yağ verimine etkilerinde farklılık gözlenmektedir. Bu da enzimin yapısından kaynaklanmaktadır. Enzim uygulamalarında tek bir çeşit enzim kullanıldığı gibi enzim karışımları da kullanılmaktadır. Enzim karışımları avokado, hindistan cevizi ve zeytinden yağ eldesinde daha elverişlidir.

Çizelge 2.10. Avokado, hindistan cevizi ve zeytinden yağ eldesinde kullanılan farklı enzim ve enzim karışımlarının verime etkisi (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Meyva	Enzim (Ticari Adı)	Yağ verimi artışı	
Avokado	α -amilaz (TANASE)	68.0	
	Proteaz (PAPAIN)	49.0	
	Selülaz (CELLUFERM)	40.0	
	α -amilaz ve proteaz karışımı	65.0	
Hindistan cevizi	Pektinaz (CLAREX)	28.1	
	α -amilaz (TANASE)	19.2	
	Proteaz (HT PROTEOLITIC)	7.0	
	Pektinaz ve α -amilaz karışımı	46.9	
	Pektinaz ve proteaz karışımı	37.0	
	Pektinaz, α -amilaz ve proteaz karışımı	68.0	
Zeytin	Pektinaz, α -amilaz ve proteaz karışımı	62.7 ^b	
	Pektinaz (PECTINEX)	1.8	7.4 ^b
	Pektinaz (PECTINEX)	0.9	3.8 ^c
	Pektinaz – selülaz	1.8	7.0
	Pektinglikosidaz – selülaz – hemiselülaz(RÖHAMENT O)	1.1	3.7
	Pektinglikosidaz – selülaz – hemiselülaz(RÖHAMENT O)	1.1	4.2 ^c
	Pektinglikosidaz – selülaz – hemiselülaz(RÖHAMENT O)	0.5	1.8 ^c
	Pektinglikosidaz – selülaz – hemiselülaz(RÖHAMENT O)	1.7	8.3
	Pektinaz – hemiselülaz – polisakkaridaz (OLIVEX)	1.3	4.4
	Pektinaz – hemiselülaz – polisakkaridaz (OLIVEX)	2.0	9.9 ^c
	Pektinaz – Selülaz (ULTRAZYM SE 604)	3.8	15.0
	Selülaz (CCG 20385)+pektinaz (CGA 20408)	2.1	8.0
	Mantar selülazı (CCG 20385)	2.6	10.1
	Pektinaz (ULTRAZYM 100) + pektinmetil esteraz + selülaz + papain (MERCK)	3.1	11.7 ^b
	Selülaz (CCG 20385)+pektinaz (CGA 20408)	2.1	8.0 ^c
	Selülaz (CCG 20385)	1.8	7.1
	Hemiselülaz (CGA 20393)	1.4	5.6
	Selülaz (CCG 20385) ve pektinaz (CGA 20408) karışımı	2.1	8.0
	Selülaz (CCG 20385) ve proteaz asit (CG 23352) karışımı	2.0	7.7

Not:1- yağ verimleri toplam yağ verimi üzerinden verilmiştir.

2- zeytinin birinci sütununda yağ verimi artışı (kg yağ/ 100kg meyva), ikinci sütununda ise toplam yağ üzerinden hesaplama yapılmıştır.

3- X^b pilot yada yarı pilot tesislerde yapılmış uygulamalar

4- X^c endüstriyel tesislerde yapılmış uygulamalar

Zeytinden yağın eldesinde uygulanan enzimin derişimi enzime göre değişmektedir. Zeytinde en yüksek verim, (25-30 g/100 kg zeytin) oranında selüloz enzimi ilavesiyle % 1.8-1.9 , (50g/100kg) oranında proteaz asit ilavesiyle % 1.6-1.7, (50-80 g/100 kg) oranında hemiselüloz enzimi ilavesiyle % 1.4-1.5 ve 40g/100kg oranında pektinaz enzimi ilavesiyle %0.8-0.9 oranında toplam yağ üzerinden bir verim artışı gözlenmiştir (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Zeytin üzerinde yapılan çalışmalarda pektolitik ve selülozik enzimler kullanılarak, enzimsiz de % 76.6 verim elde ederken enzim katkısıyla % 81.1 verim elde edilmiştir. Enzim eklenmesiyle % 4.5'lik bir verim artışı gözlenmiştir (BOSKOW, 1996).

Enzim uygulamasının yağ kalitesine herhangi bir etkisi olmamaktadır. Yağ eldesinde enzimatik uygulamanın iki avantajı vardır. Bunlardan biri yüksek yağ verimi diğeri de yüksek yağ kalitesidir. Yağda ekstrakte edilmiş değerli bileşenler korunmuştur (DOMINGUEZ ve ark., 1994).

Çizelge 2.11. Enzimin yağ kalitesine etkisi (BOSKOW, 1996).

	Enzimsiz		Enzimli	
	Perkolasyon	Santrifüj	Perkolasyon	Santrifüj
Serbest yağ asidi %	0.26	0.21	0.21	0.20
Peroksit sayısı(meg O ₂ /kg	3.3	3.7	3.0	3.7
Toplam polifenoller (mg/L)	80	53	89	65
Klorofil pigmentler (ppm)	9.1	9.9	12.1	12.3

3. MATERYAL VE METOD

Çalışmamız kapsamında Hatay bölgesinin değişik yörelerinden [Samandağ (99*), Yayladağı (99*), Harbiye (98*, 99*), Dört Yol (99*), Batıyaz (96, 97, 98, 99, 2000), Gümüşgöze (99), Yukarı Döver (99-1, 99-2, 99-3), Küçükalyan (99, 2000), Kuruyer (99), Tosunpınarı (98), Samankaya (98), Sinanlı (98, 99), Değirmenyolu (98), Gözcüler (98)] toplanan defne meyvalarından, laboratuvar koşullarında meyvada var olan yağın tamamına yakınıni elde etmek amacıyla çeşitli yöntemlerle yağ verimi arttırılmaya çalışılarak defneyağı elde edildi.

- 1- Bu yağ örnekleri sabunlaştırılarak yağ asitleri elde edilmiştir.
- 2- Bu yağ asitleri BF₃-Metanol yöntemi ile esterleştirilerek gaz kromatografi cihazında analizleri yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Aletler

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Sodyum hidroksit	(NaOH, Merck, 1.06495.1000)
Potasyum hidroksit	(KOH, Merck, 1.05012.1000)
Sodyum klorür	(NaCl, Merck, 1.06404.1000)
Hidroklorik asit	(HCl, Merck, 1.00317.2500)
Metil oranj	(C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S, Merck, 1.01322.0025 9)
Sodyum sülfat	(Na ₂ SO ₄ , Merck, 1.06649.1000)
Dietil eter	(C ₄ H ₁₀ O, Merck, 1.00921.5000)
Dietil eter	(Teknik)
% 20 BF ₃ -Metanol Kompleksi	(Merck, 8.011663.0500)
n-Hekzan	(C ₆ H ₁₄ Merck, 1.04367.2500)
n-Hekzan	(C ₆ H ₁₄ Teknik)
Etil alkol	(C ₂ H ₅ OH)
Metil alkol	(CH ₃ OH)
Ksilen	(Merck)

*Not: Sayılar materyalin toplandığı yılı belirtmektedir. (99= 1999)

Enzim (OLIVEX)
İyon değiştirici reçine (Amberlite – 120)

3.1.2. Aletler

Gaz kromatografi cihazı (HP – 6890)
Rotary evaporatör (Büchi, R- 3000 Model)
Xlylol su tayin cihazı (İldam)
Soxhlet cihazı (Gerhardt, Bonn 472178)
Isıtıcı (Nüve, MK 390 Model)
Çalkalamalı su banyosu (Memmert)
Blender (Arçelik, ARK 51 HB El mikseri)
Nem tayin cihazı (Sartorius MA 30)

3.1.3. Gaz Kromatografi Çalışma Koşulları

Gaz kromatograf : Hewlett Packard, HP 6890,

Otomatik Enjektör : Hewlett Packard, HP 18593B

Dedektör : Mass Selective Detector (MSD) ve Flame Ionization Detector (FID)

Gaz akışı : He : 45 cm³ /dak

H₂ : 40 cm³ /dak

Hava : 450 cm³ /dak

Kolon : Kapiler kolon (HP-INNOWAX Polietilen glikol, HP-19091N-113), 30 m x
0.25 mm x 0.25 µm

Enjeksiyon Bloğu

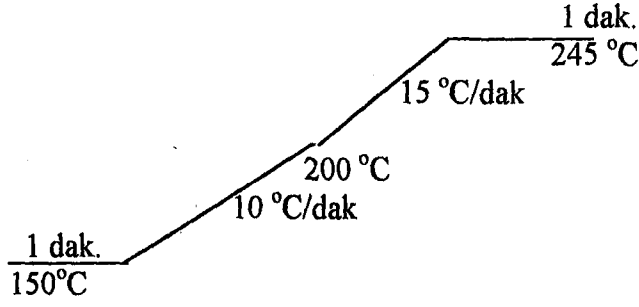
Mod : Split

Sıcaklık: 250°C

Split oranı : 20:1

Split akışı : 36 cm³/dak

Sıcaklık Programı:



3.2. Defne Meyvasından Yağın Alınması Aşamaları

3.2.1. Su miktar tayini

1-Yaş meyvalar ezilerek 250 cm³'lik balonlara hassas bir şekilde tartılıp üzerine 100 cm³ ksilen eklendi. Balon su tayin düzeneğinde yerine konularak 4 saat süre ile yağ banyosunda kaynatıldı. Her meyvadan farklı oranlarda su elde edildi.

2-Yaş meyvalar ezilip 60 dakika süre ile 110°C'deki nem tayin cihazında bekletilerek içerdikleri nem oranı hassas bir şekilde belirlenmiştir.

3.2.2. Yağın Alınması

1-Yaş meyvalar (Harbiye 1998) ezilip sırasıyla 30, 38, 45, 52, 60 °C'deki, çalkalamalı su banyosunda ekstraksiyon sıcaklığının verime etkisi ve optimum sıcaklığın belirlenmesi amacıyla 5 saat (her saat başında çözücü değiştirilerek) süreyle 100'er cm³ hekzanla yağı ekstrakte edildi.

2-Ezilmiş meyvalara sırasıyla 30, 38, 45, 52, 60 °C'deki, çalkalamalı su banyosunda %2, %4, %6 oranında iyon değiştirici, % 0.02, % 0.04, % 0.06 oranında enzim eklenerek 5 saat (her saat başında çözücü değiştirilerek) süre ile 100'er cm³ hekzanla yağı ekstrakte edildi. Bu işlemlerle enzim ve iyon değiştirici reçinenin optimum çalışma sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

3-Ezilmiş meyvalar 24 saat süre ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak dietil eter ile yağı ekstrakte edildi.

4-Ezilmiş meyvaların yüzeyi genişletilerek 24 saat süre ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak dietil eter ile yağı ekstrakte edildi.

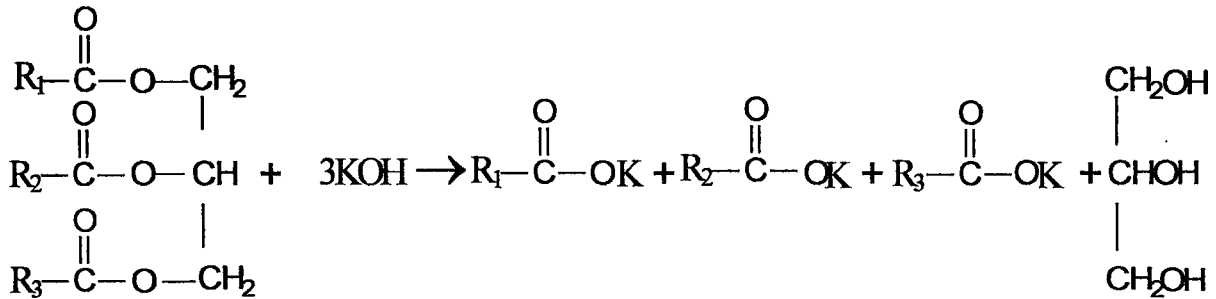
5-Ezilmiş meyvalar 110 °C 'deki etüvde 1 saat süre ile kurutulduktan sonra katkısız, enzimli ve iyon değiştiricili olmak üzere 24 saat süre ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak yağı alındı.

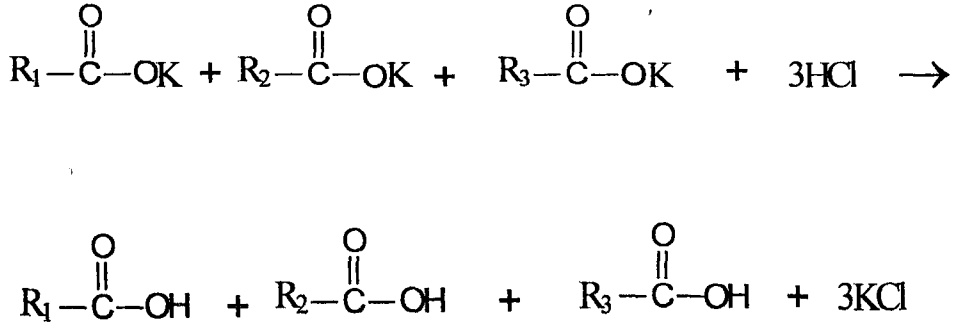
6-Ezilmiş meyvalar suda kaynatılarak yağı alınmaya çalışıldı.

7-Ezilmiş meyvalar etüvde kurutulduktan sonra suda kaynatılarak yağı alındı.

3.3.Serbest Yağ Asitlerinin Eldesi

250 cm³'lük balona 1 g yağ tartılıp üzerine % 10'luk etanollü KOH çözeltisinden 15 cm³ eklenir. Geri soğutucu altında sabunlaşma tamamlanana kadar kaynatılarak yağ sabunlaştırılır. İşlem sonunda geri soğutucunun tepesinden 50 cm³ saf su eklenir ve balon çıkarılarak sabun çözeltisi 250 cm³'lük ayırma hunisine boşaltılır. Çözeltiye 2 damla metil oranj eklenerek % 20' lik HCl'den, önce çözeltinin rengi kırmızı oluncaya kadar damla damla ve sonra 10 cm³ aşırısı eklenir. Yağ asitleri fazı toplam 50 cm³ dietil eter ile ekstrakte edilir. Daha sonra eter fazını nötrleştirmek için % 10'luk Na₂CO₃ özeltisi ile birkaç kez yıkanır. Eter fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü kurutucudan süzülerek ayrılır. Eter döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak serbest yağ asitleri elde edilir (TS, 1985).





3.4. BF₃-Metanol Yöntemi ile Yağ Asitlerinden Metil Esterlerinin Hazırlanması

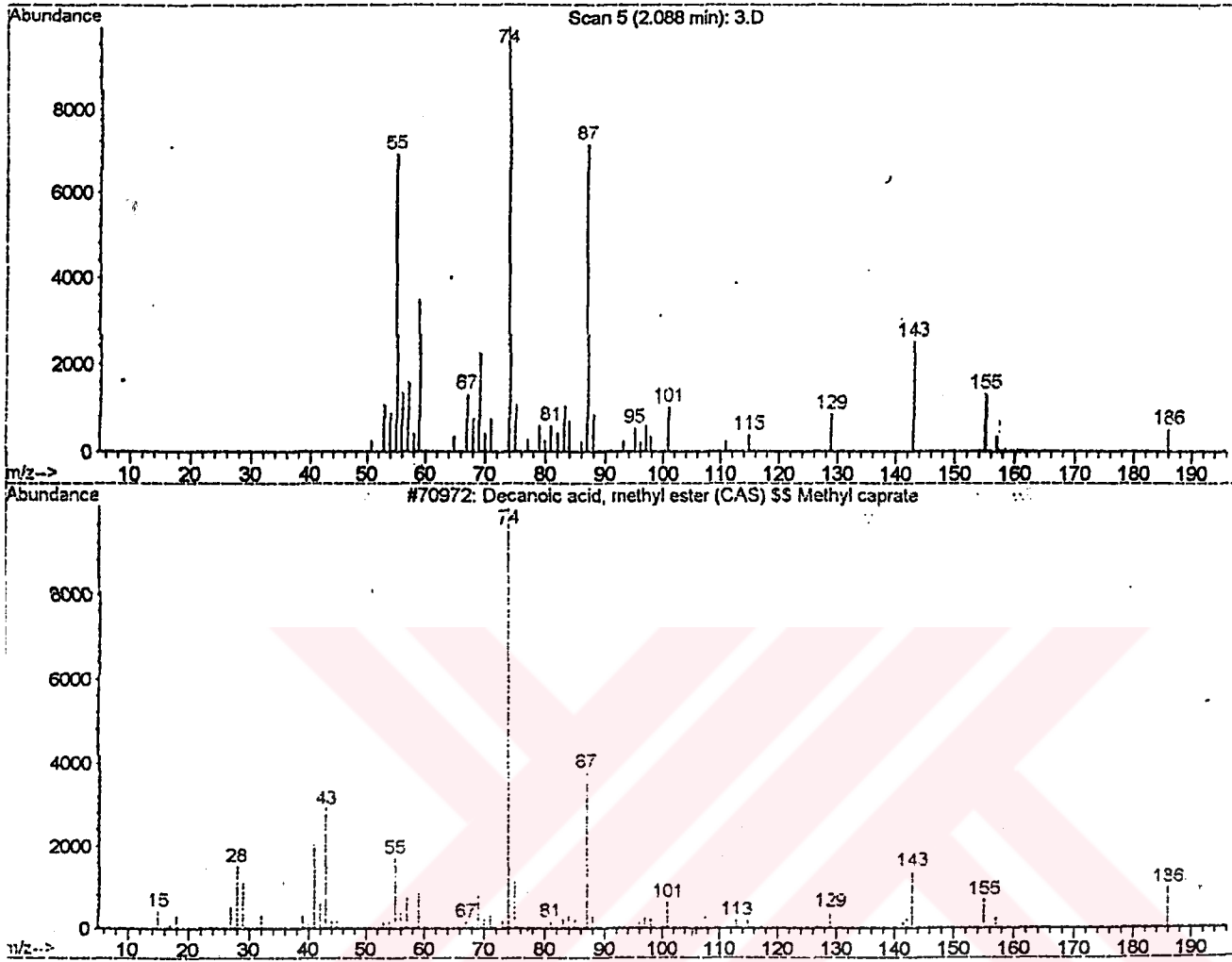
Elde edilen yağ asitleri üzerine 10 cm³, % 20'lik BF₃-Metanol kompleksi eklenerek geri soğutucu altında iki dakika kaynatılır. Daha sonra karışıma geri soğutucunun tepesinden 10 cm³ n-hekzan ilave edilir ve bir dakika daha kaynatılır. Isıtma işlemi durdurularak balon oda sıcaklığına kadar soğutulur. Fazların ayrılması için çözelti NaCl ile doyurulur. Üstteki n-hekzan fazından 1 cm³ alınarak gaz kromatografi cihazında analizi yapılır (TS, 1985).



3.5. Yağ Asitleri Miktarlarının Belirlenmesi

Gaz kromatografi cihazında çalışılan örneklerin miktar tayininde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Çalışmamızda gaz kromatografi- kütle spektrometresinde (GC -MSD) elde edilen bütün yağ asidi metil esterlerinin analizleri yapıldı. GC -MSD 'nin kütüphanesindeki (WILLEY) bulunan yağ asitleri metil esterleri verileri ile örneklerimizdeki yağ asitleri metil esterleri karşılaştırılarak tanımlandı.

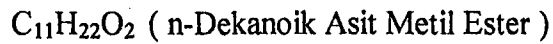
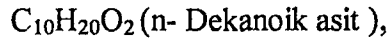
GC/MSD'den alınan defneyağı yağ asitleri metil esterlerine ve kütüphanedeki referans yağ asitleri metil esterlerine ait spektrumlar Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.1. n-Dekanoik Asit Metil Ester

Diğer adları:Metil kaprat, Metil dekanolat, Kaprik asit metil ester, Uniphat A30, Metholene 2095.

Formül:



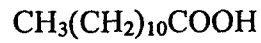
Molekül kütlesi:

(n- Dekanoik asit) 172,27

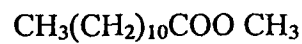
(n-Dekanoik Asit Metil Ester) 186,27

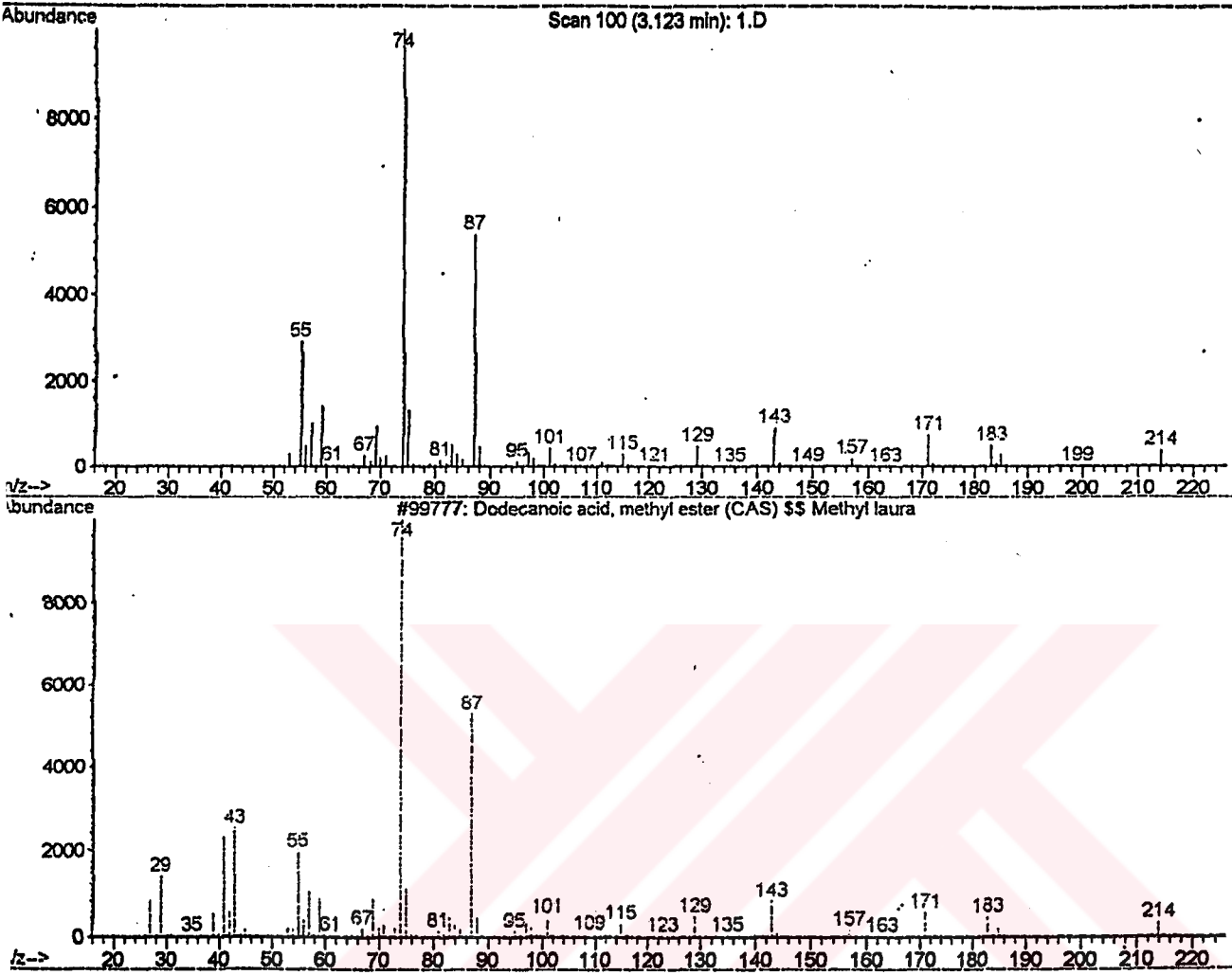
Kimyasal yapısı:

(n- Dekanoik asit)



(n-Dekanoik Asit Metil Ester)





Şekil 3.2. n-Dodekanoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil laurat, Metil dodekanoat, Metil n-dodekanoat, Laurik asit metil ester.

Formül:



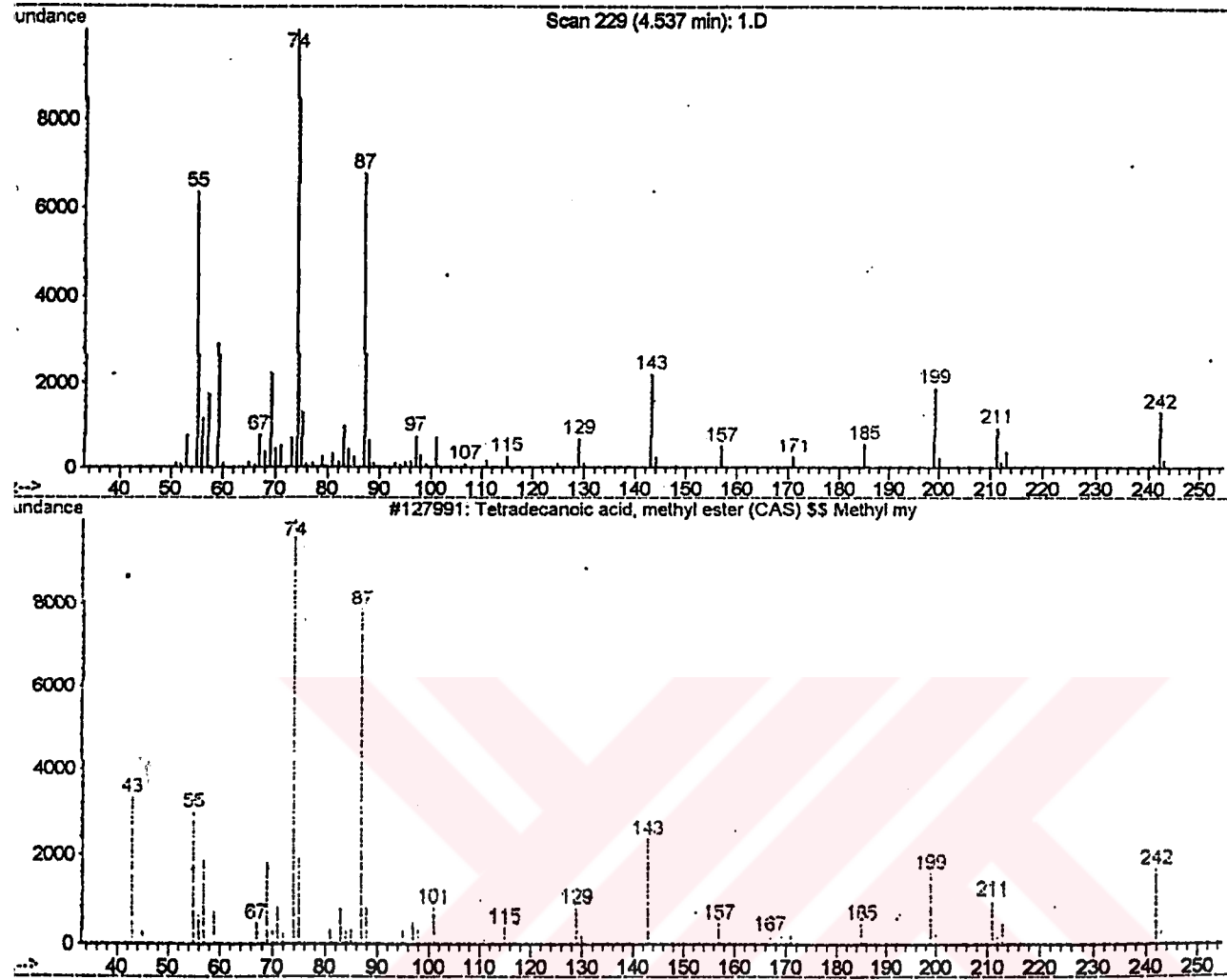
Molekül kütlesi:

(n- Dodekanoik asit) 200.32,

(n-Dodekanoik Asit Metil Ester) 214.32

Kimyasal yapısı:

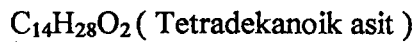




Şekil 3.3. Tetradekanoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil miristat, Metil tetradekanoat, Metil n-tetradekanoat, Miristik asit metil ester.

Formül:



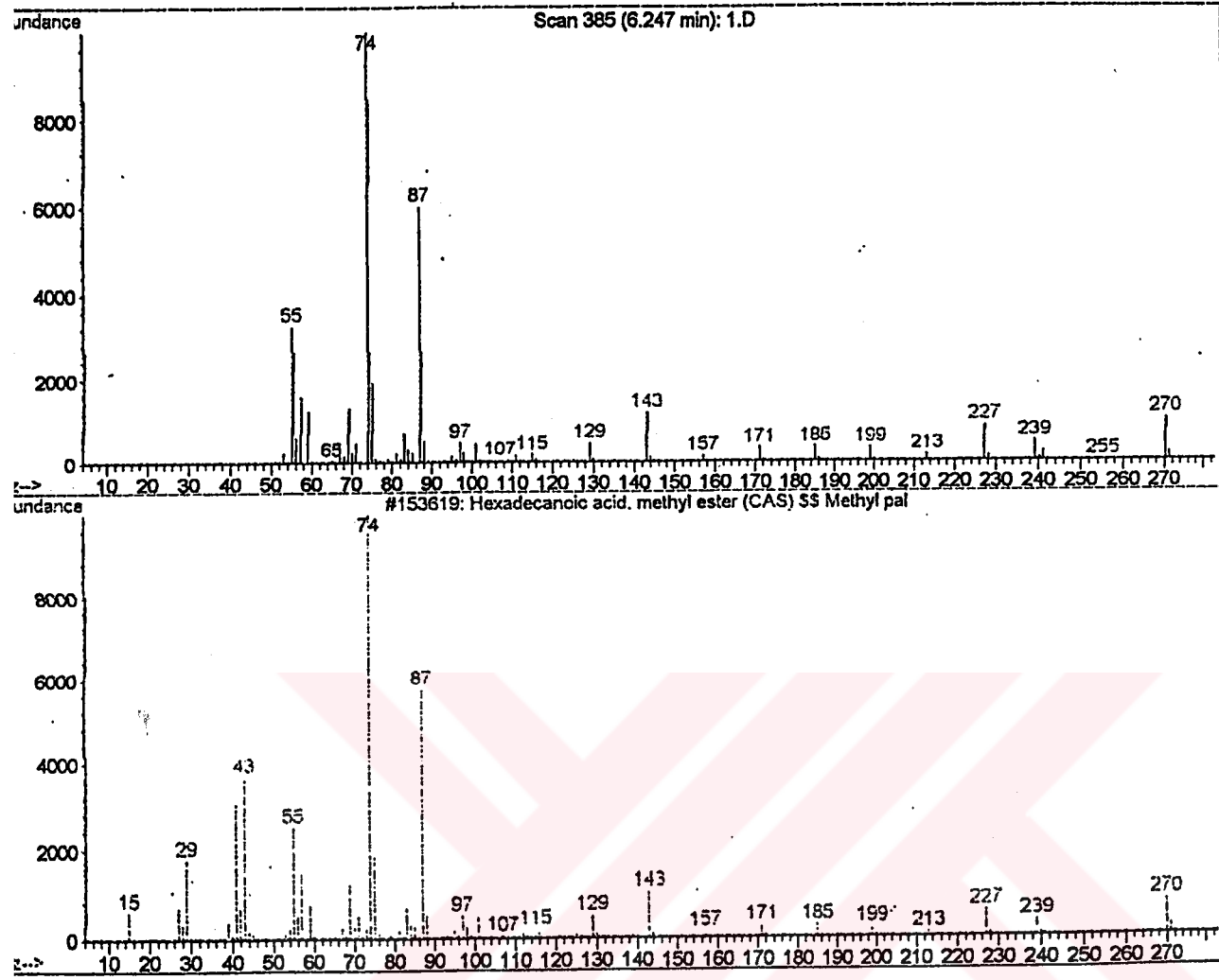
Molekül kütlesi:

(Tetradekanoik asit) 228.38

(Tetradekanoik Asit Metil Ester) 242.32

Kimyasal yapısı:





Şekil 3.4. Hekzadekanoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil palmitat, Metil hegzadekanoat, Metil n-hegzadekanoat, Uniphat A60, Methol.

Formül:



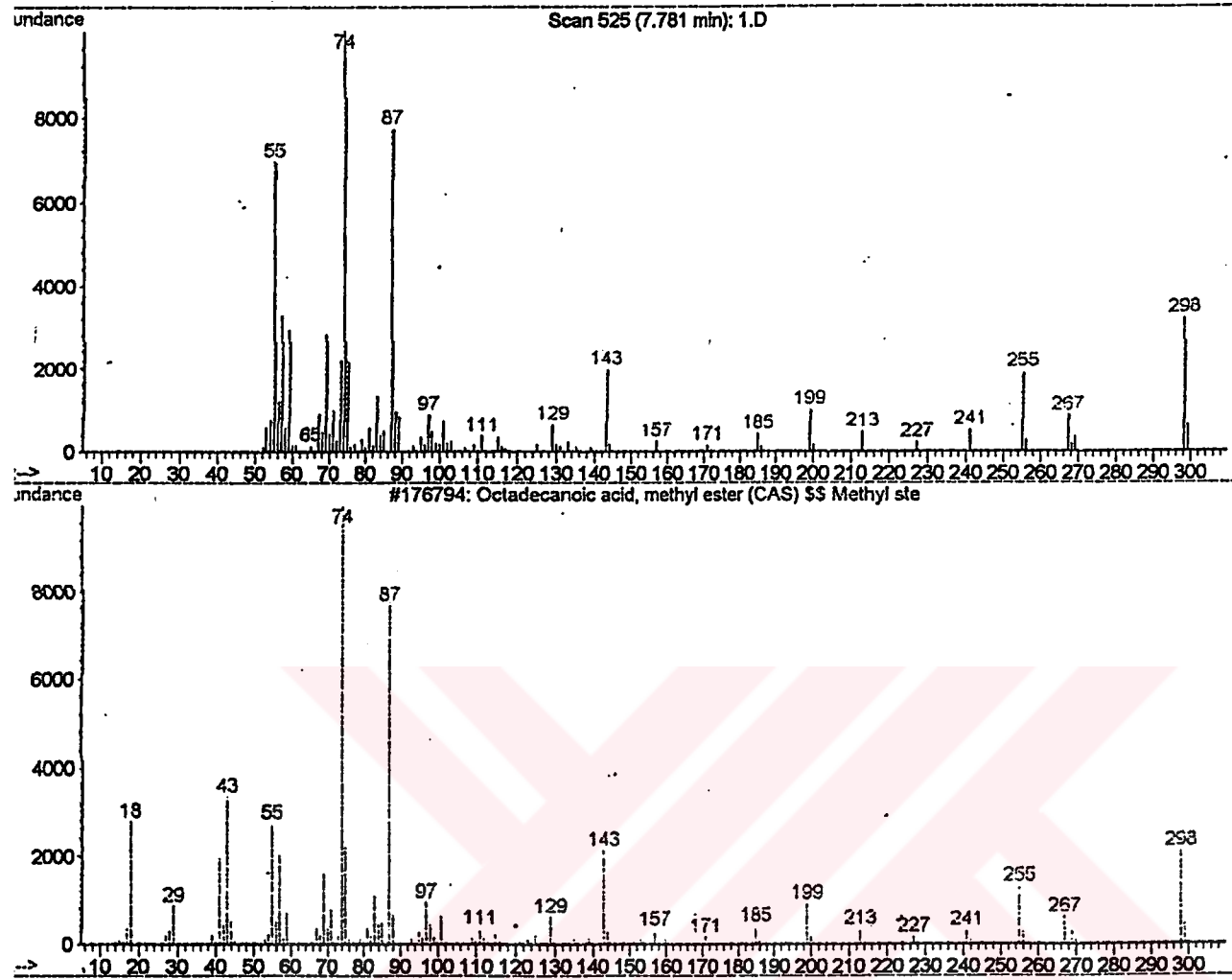
Molekül kütlesi:

(Hekzadekanoik asit) 256.43

(Hekzadekanoik Asit Metil Ester) 270.43

Kimyasal yapısı:





Şekil 3.5. Oktadekanoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil stearat, Metil oktadekanoat, Metil n-oktadekanoat, Stearik asit metil ester.

Formül:



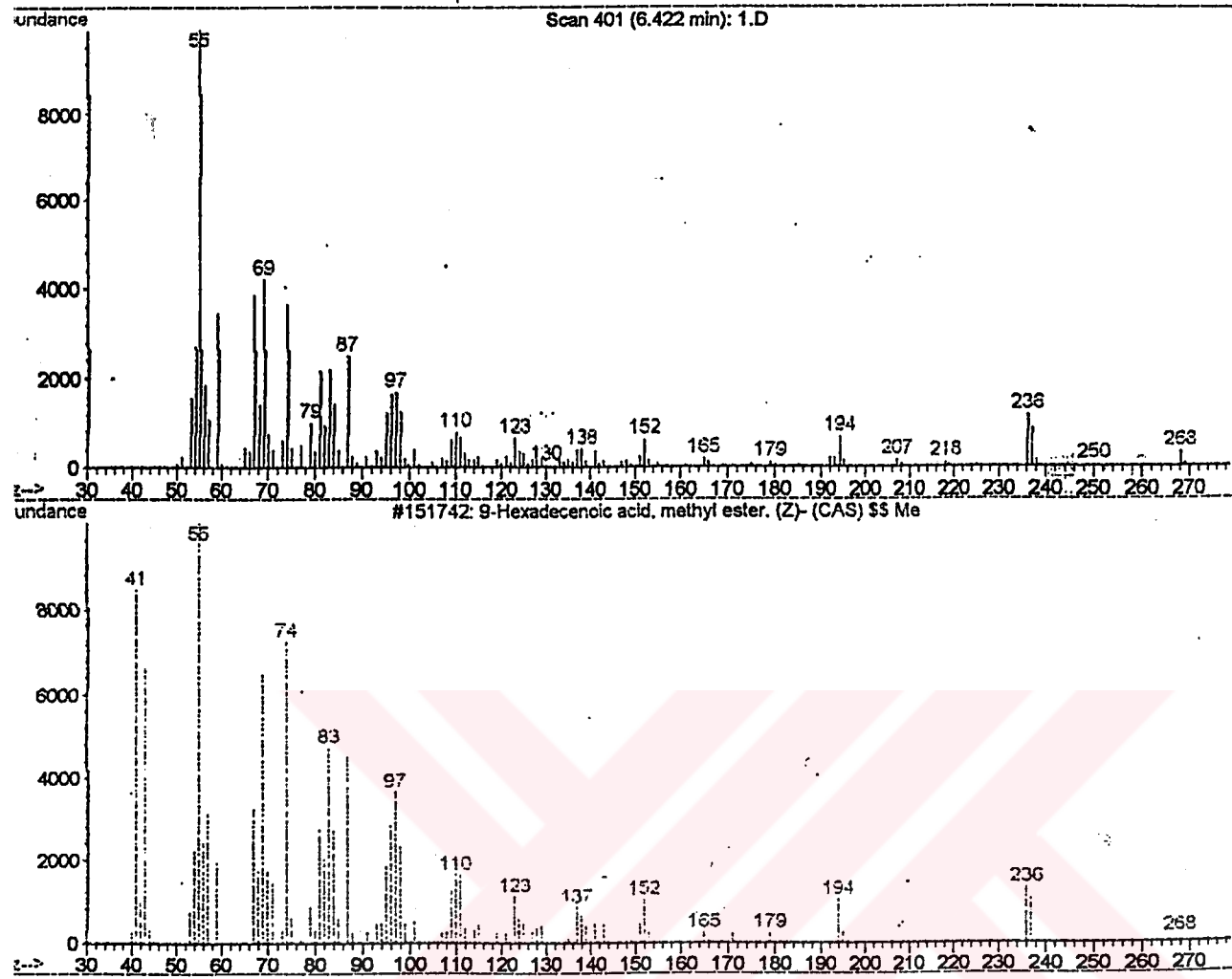
Molekül kütlesi:

(Oktadekanoik asit) 284.49

(Oktadekanoik Asit Metil Ester) 298.49

Kimyasal yapısı:





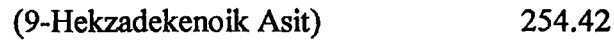
Şekil 3.6. 9-Hekzadekenoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil palmitoleinat, Palmitoleik asit metil ester.

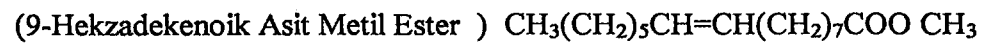
Formül:

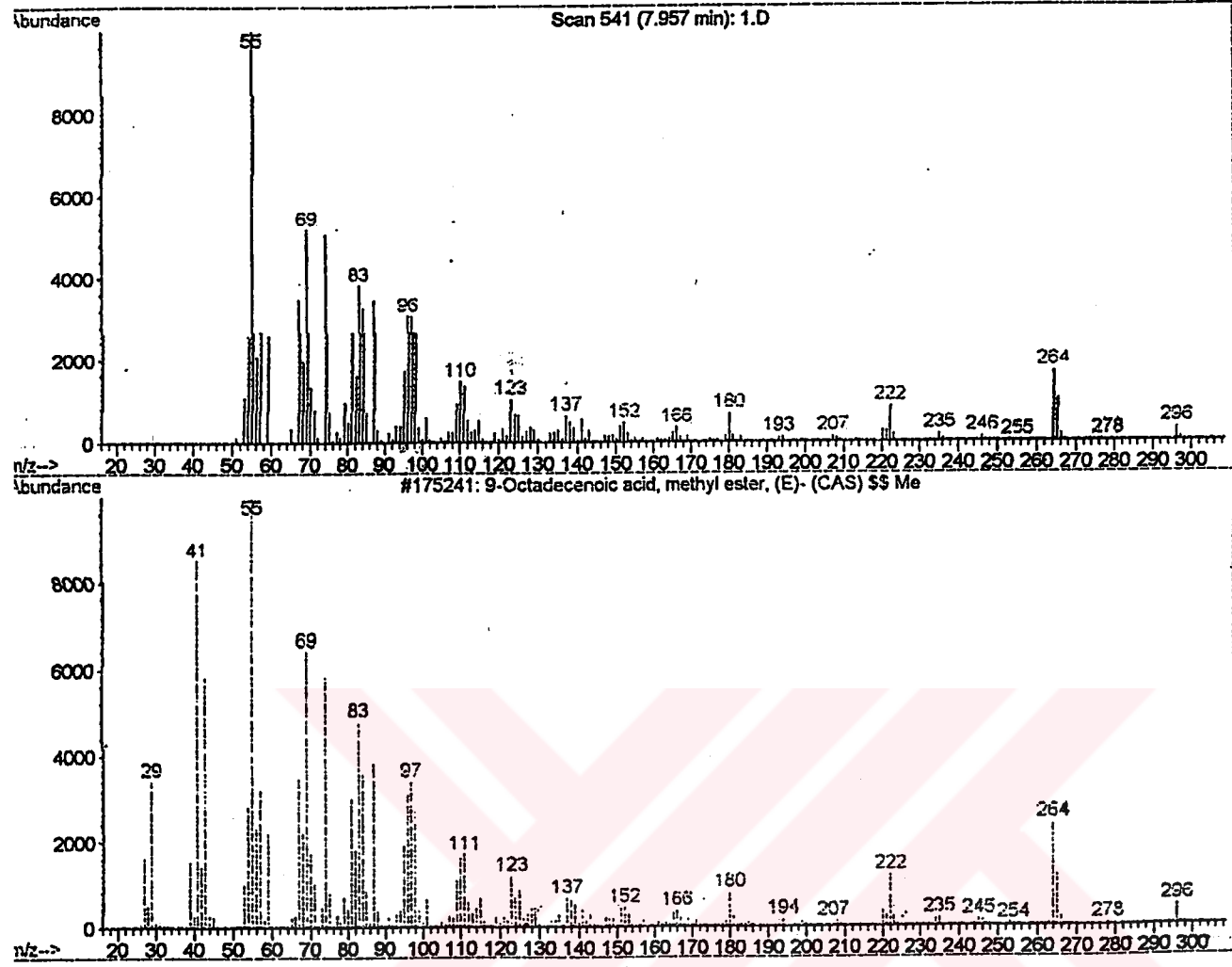


Molekül kütlesi:



Kimyasal yapısı:

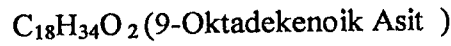




Şekil 3.7. 9-Oktadekenoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil – cis 9- Oktadekenoat, Oleik asit metil ester, Metil oleat.

Formül:

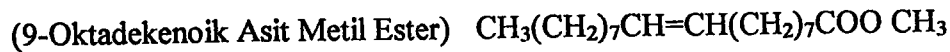


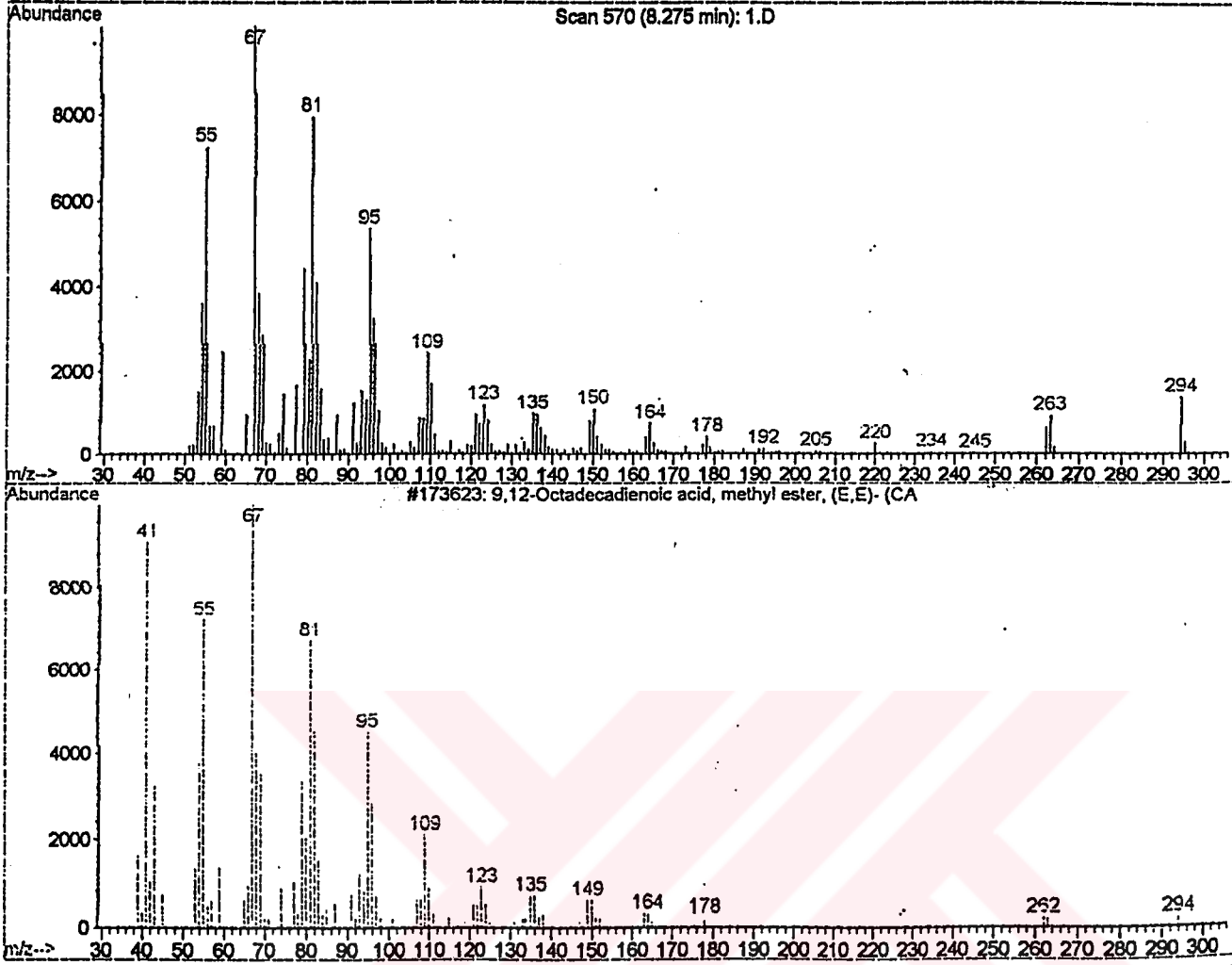
Molekül kütlesi:

(9-Oktadekenoik Asit) 282.47

(9-Oktadekenoik Asit Metil Ester) 296.47

Kimyasal yapısı:

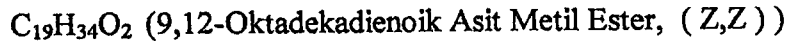




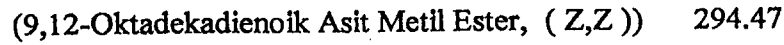
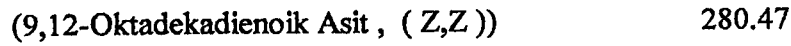
Şekil 3.8. 9,12-Oktadekadienoik Asit Metil Ester, (Z,Z)

Diğer adları: Metil linoleat, Metil cis 9, cis 12 linoleik asit metil ester.

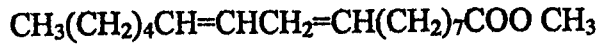
Formül:

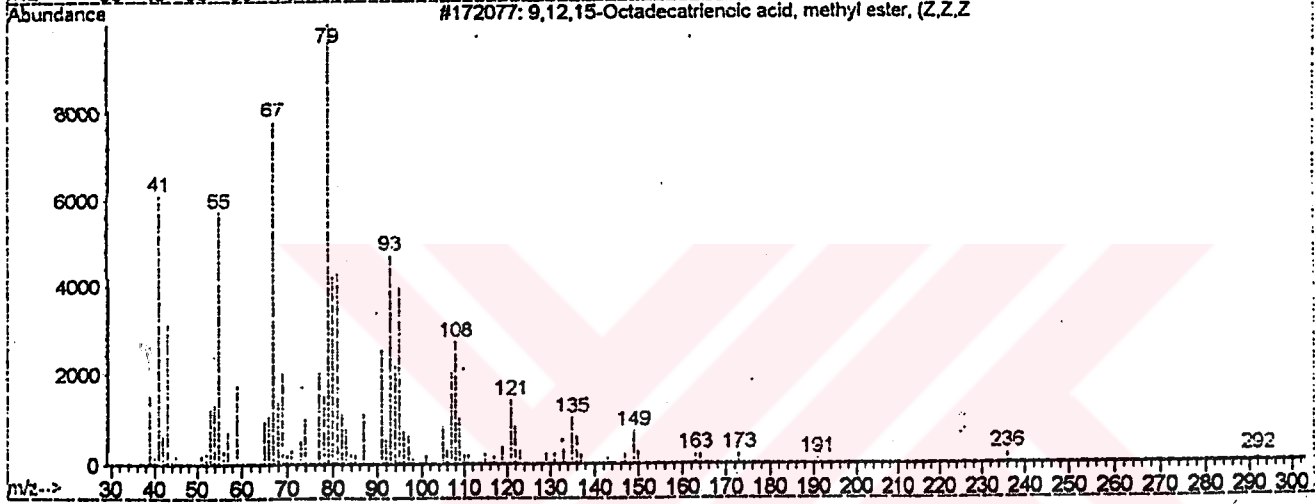
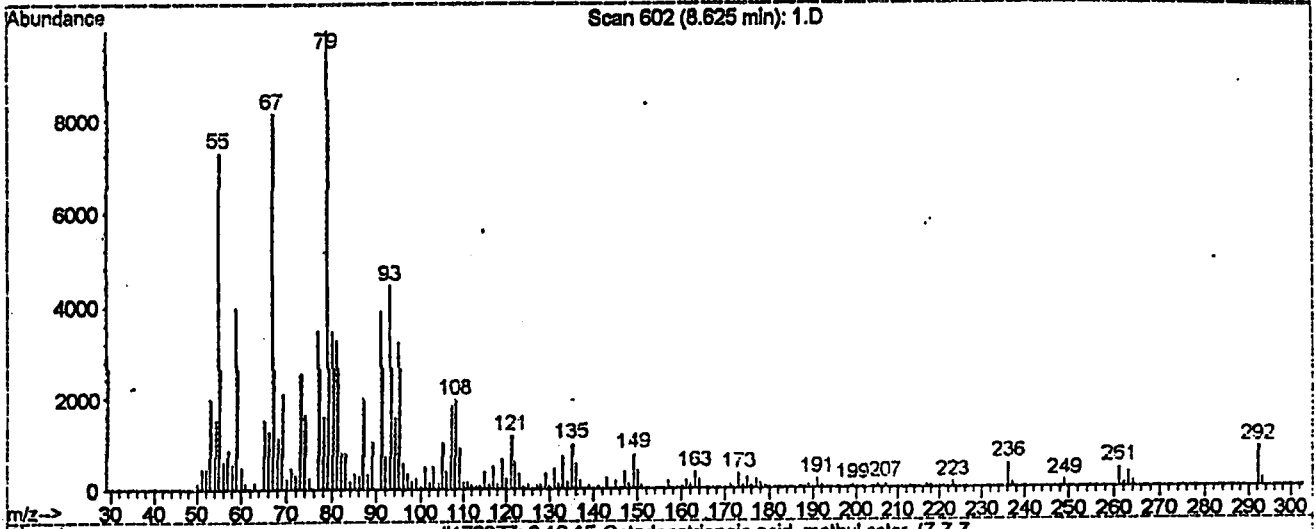


Molekül kütlesi:



Kimyasal yapısı:





Şekil 3.9. 9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester, (Z,Z,Z)

Diğer adları: Metil linolenat, Linolenik asit metil ester.

Formül:

$C_{18}H_{30}O_2$ (9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester, (Z,Z,Z))

$C_{19}H_{32}O_2$ (9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester, (Z,Z,Z))

Molekül kütlesi:

9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester, (Z,Z,Z) 278.44

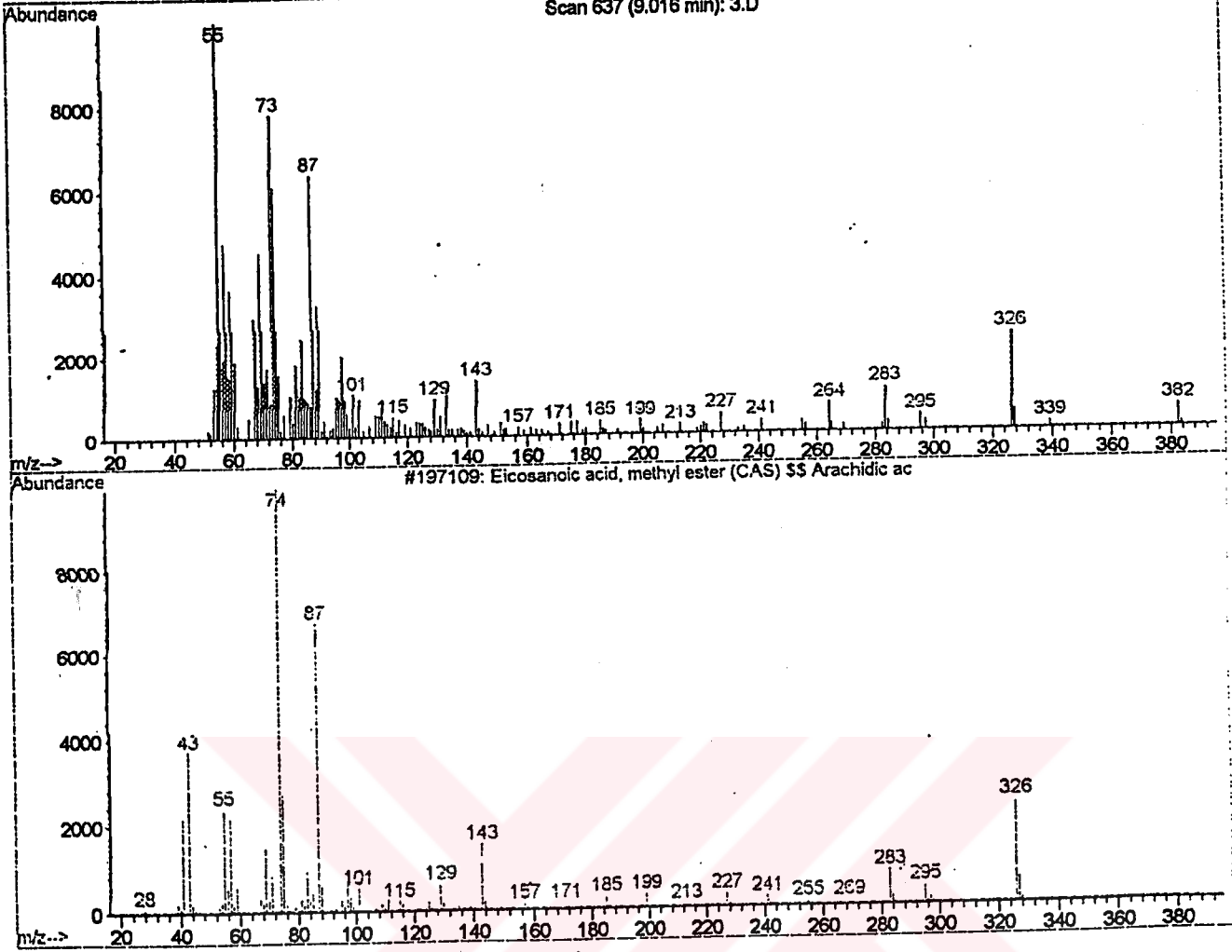
9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester, (Z,Z,Z) 292.44

Kimyasal yapısı:

9,12,15-Oktadekatrienoik Asit, (Z,Z,Z) $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2=CH(CH_2)_7COOH$

9,12,15-Oktadekatrienoik Asit Metil Ester (Z,Z,Z)

$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COO CH_3$



Şekil 3.10. Aykozanoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Araşidik asit metil ester, Metil araşidat, Metil aykozanoat, Metil n-aykozanoat.

Formül:

$C_{20}H_{40}O_2$ Aykozanoik Asit

$C_{21}H_{42}O_2$ Aykozanoik Asit Metil Ester

Molekül kütlesi:

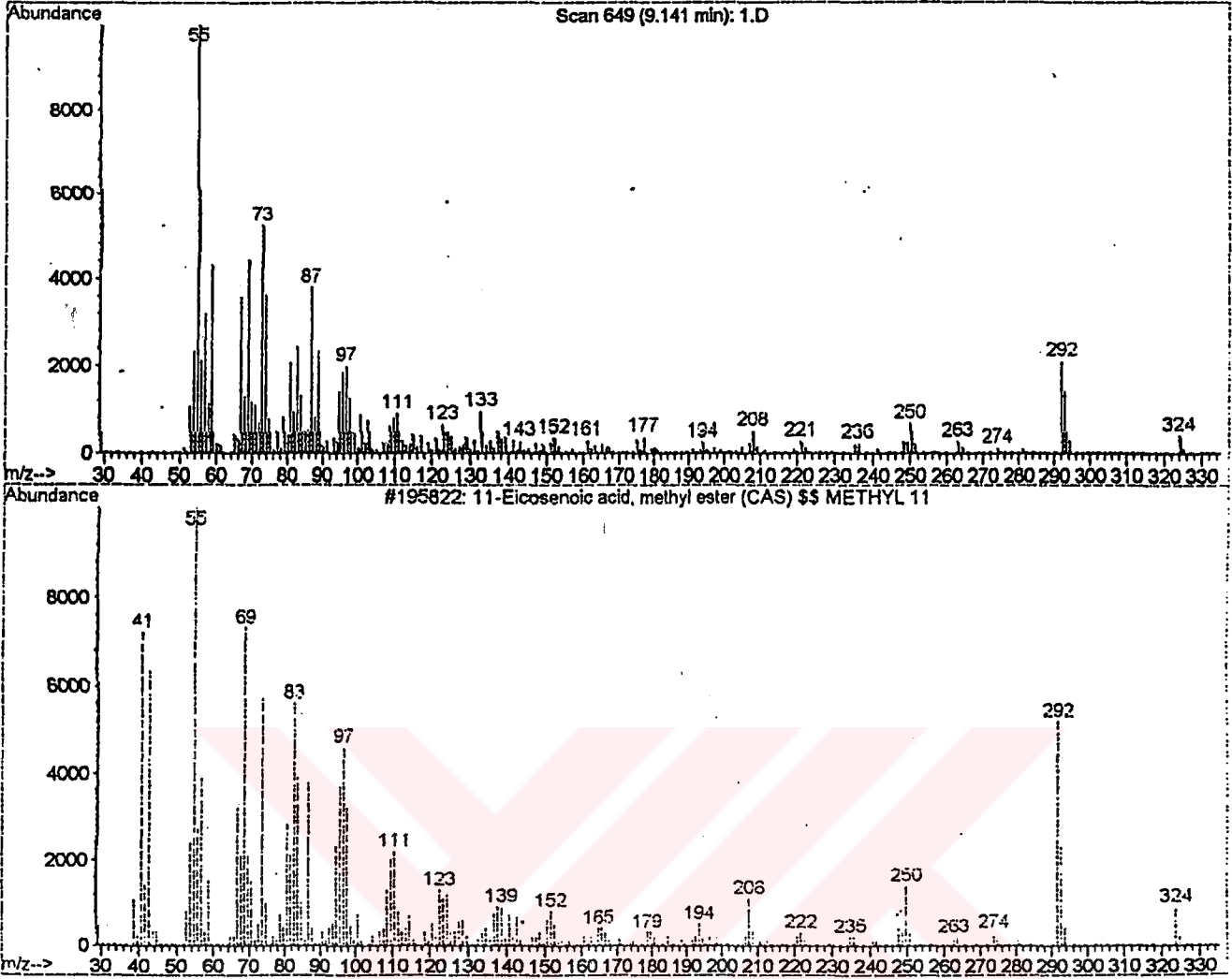
Aykozanoik Asit 312.54

Aykozanoik Asit Metil Ester 326.54

Kimyasal yapısı:

Aykozanoik Asit $CH_3(CH_2)_{18}COOH$

Aykozanoik Asit Metil Ester $CH_3(CH_2)_{18}COOCH_3$



Şekil 3.11. 11-Aykozenoik Asit Metil Ester

Diğer adları: Metil 11- aykozenoat.

Formül:

$C_{20}H_{38}O_2$ 11-Aykozenoik Asit

$C_{21}H_{40}O_2$ 11-Aykozenoik Asit Metil Ester

Molekül kütlesi:

11-Aykozenoik Asit 310.54

11-Aykozenoik Asit Metil Ester 324.54

Kimyasal yapısı:

11-Aykozenoik Asit $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$

11-Aykozenoik Asit Metil Ester $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COO CH$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde Hatay'ın değişik yörelerinden temin edilen defne meyvalarından farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen yağın verimi ve yağ asidi bileşimleri çalışmalarının sonuçları verilmiştir.

4.1. Nem Tayini

Volumetrik yöntemle ve nem tayin cihazı ile yapılan nem tayinlerinde taze meyvaların içerdikleri ortalama nem oranı % 38–39 olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.1.)

Çizelge 4.1.Farklı bölgelerden toplanan defne meyvalarının içerdiği nem oranı

Bölge ve Yıl	% Nem Oranı
Samandağ 99	38.51
Yayladağı 99	37.90
Harbiye 99	37.52
Batiayaz 99	39.48
Dört Yol 99	40.10
Kuruyer 99	39.70

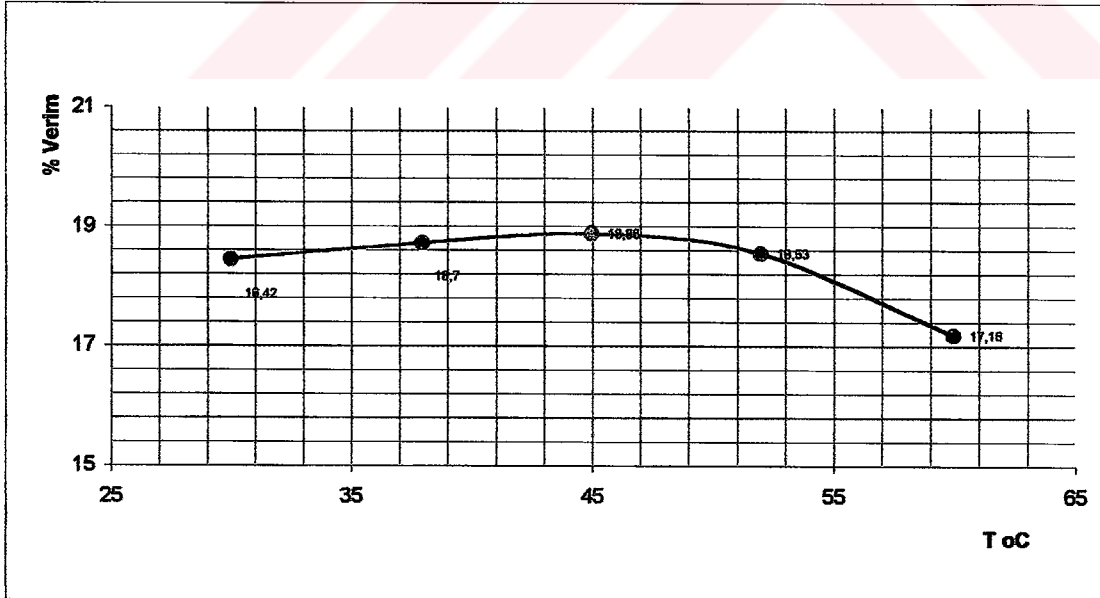
4.2. Ekstraksiyon İşlemlerinin Sonuçları

Yağ meyvalar ezilip sırasıyla 30, 38, 45, 60 °C'deki, çalkalamalı su banyosunda 5 saat (100 cm³/saat) süreyle n-hekzanla yağı ekstrakte edildi. Bu işlemler Harbiye (1998) defne meyvaları ile optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla yapıldı. Yağ verimleri kuru madde üzerinden hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

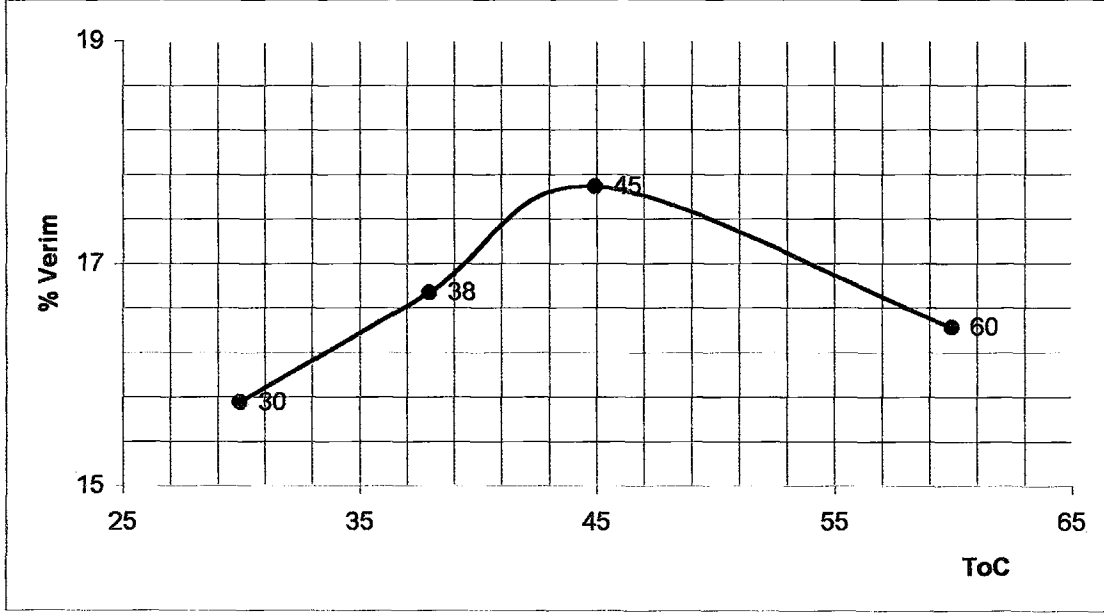


Şekil 4.1. Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi

Ezilmiş meyvalara sırasıyla 30, 38, 45, 52, 60 °C'deki, çalkalamalı su banyosunda % 2, % 4, % 6 oranında iyon değiştirici, % 0.02, % 0.04, % 0.06 oranında enzim eklenerek 5 saat (100cm³/saat) süre ile n-hekzanla yağı ekstrakte edildi. Burada farklı enzim ve farklı iyon değiştirici oranlarında sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi saptanmaya çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmiştir.



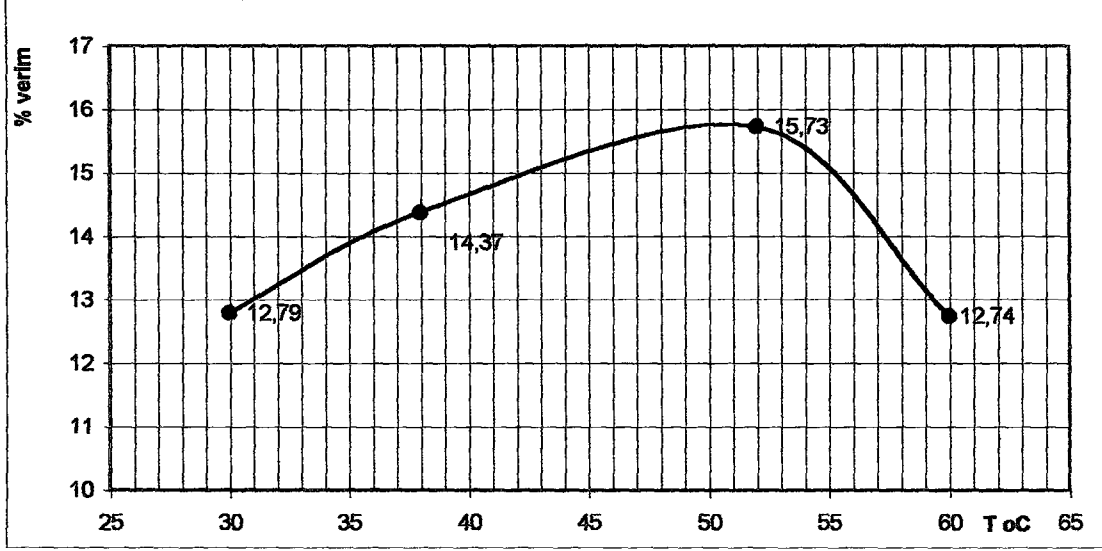
Şekil 4.2 % 6 iyon değiştirici varlığında sıcaklığın verime etkisi



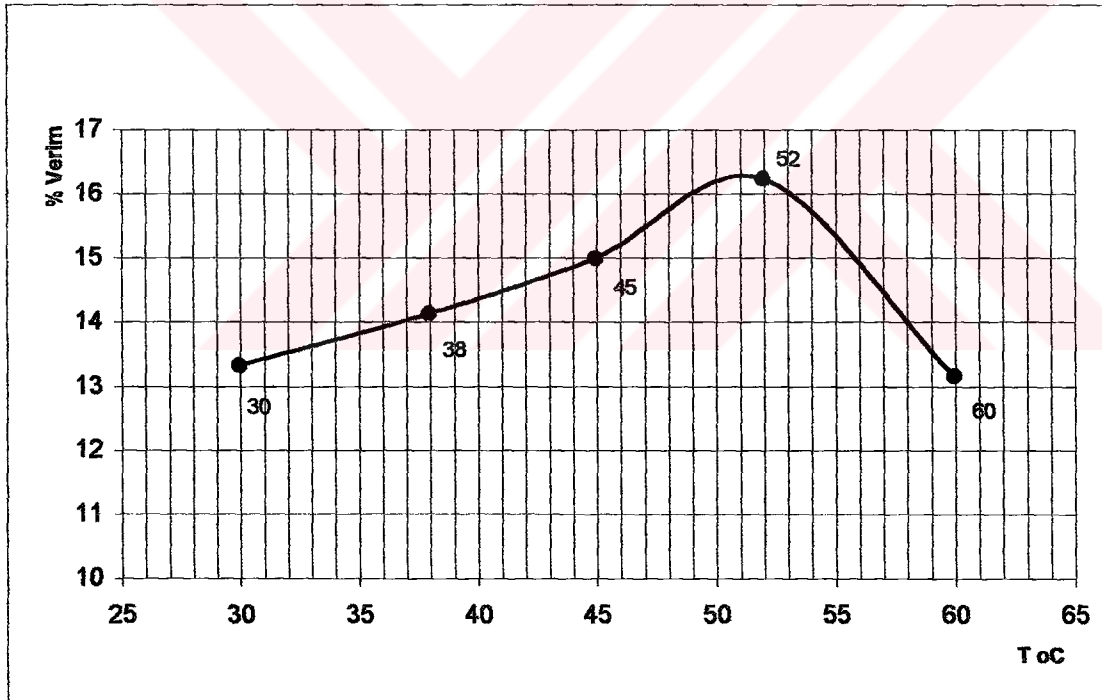
Şekil 4.3. % 4 iyon değıştirici varlığında sıcaklığın verime etkisi

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' den görüleceği gibi sıcaklığın 40-50 °C arasında ve iyon değıştirici miktarının artırılmasıyla verimin daha açık bir şekilde arttığı gözlenmektedir.

Yaş meyva üzerine farklı oranlarda enzim eklenerek yapılan ekstraksiyon sonucu Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'da görüldüğü gibi verim en çok 45-55 °C arasındaki sıcaklıkta elde edilmiş olup TANKER (1998)'in belirtmiş olduğu enzimin çalışma sıcaklığı aralığının 40-60 °C arası olduğunu doğrulamakta ve enzim oranının artırılmasıyla verimin artması da enzimin verimi arttırıcı bir etkisi olduğunu doğrulamaktadır. Enzimin verimi arttırmasına rağmen iyon değıştiriciye oranla verimin daha az olduğu gözlenmektedir. Bu da yaş meyvenin yapısından ileri gelmektedir. Çünkü yaş meyve öğütüldüğünde içinde bulundurduğu su ile zamksı viskoz bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapının içine çözücünün etkimesi zor olmakla birlikte enzimde bu yapıyı bozamamaktadır. İyon değıştirici reçine meyva ortamında bulunan mineral iyonları bağlayarak yağın daha fazla çözücü ile etkileşime girmesini sağlayarak verimini arttırmaktadır.

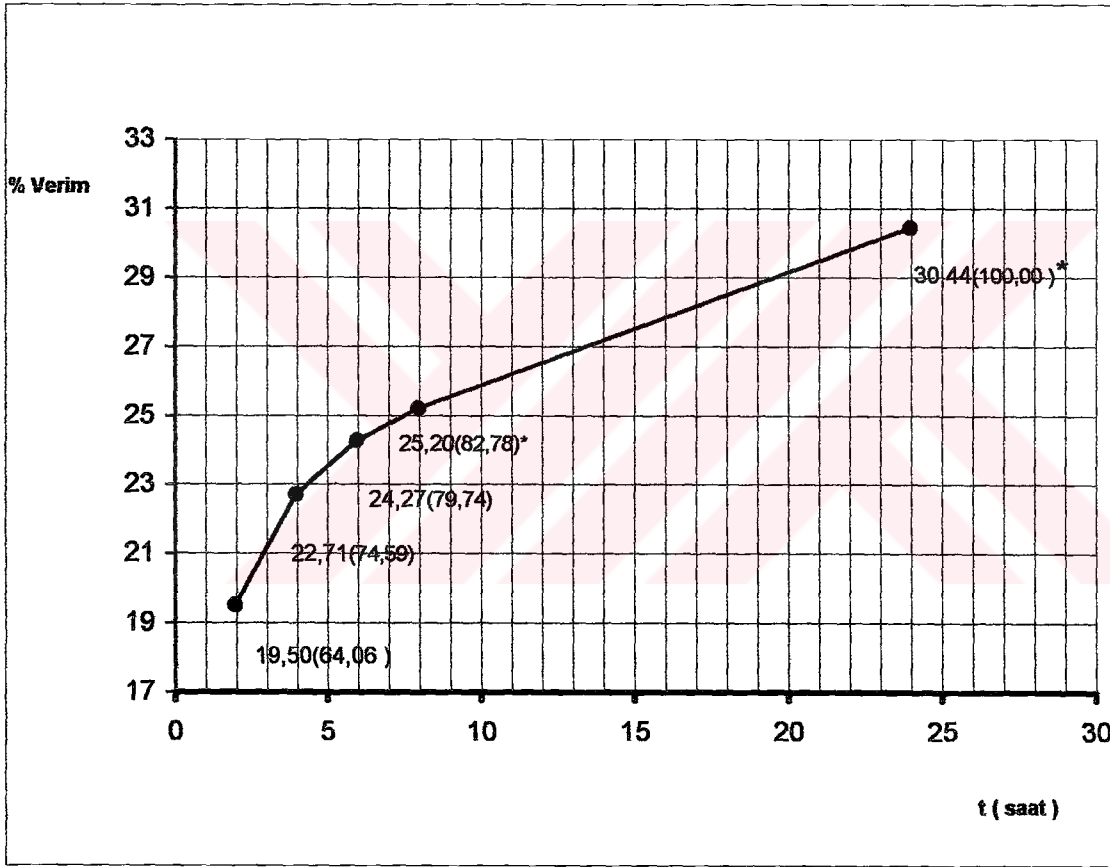


Şekil 4.4. % 0.06 oranında enzim varlığında sıcaklığın verime etkisi.



Şekil 4.5. % 0.04 oranında enzim varlığında sıcaklığın verime etkisi

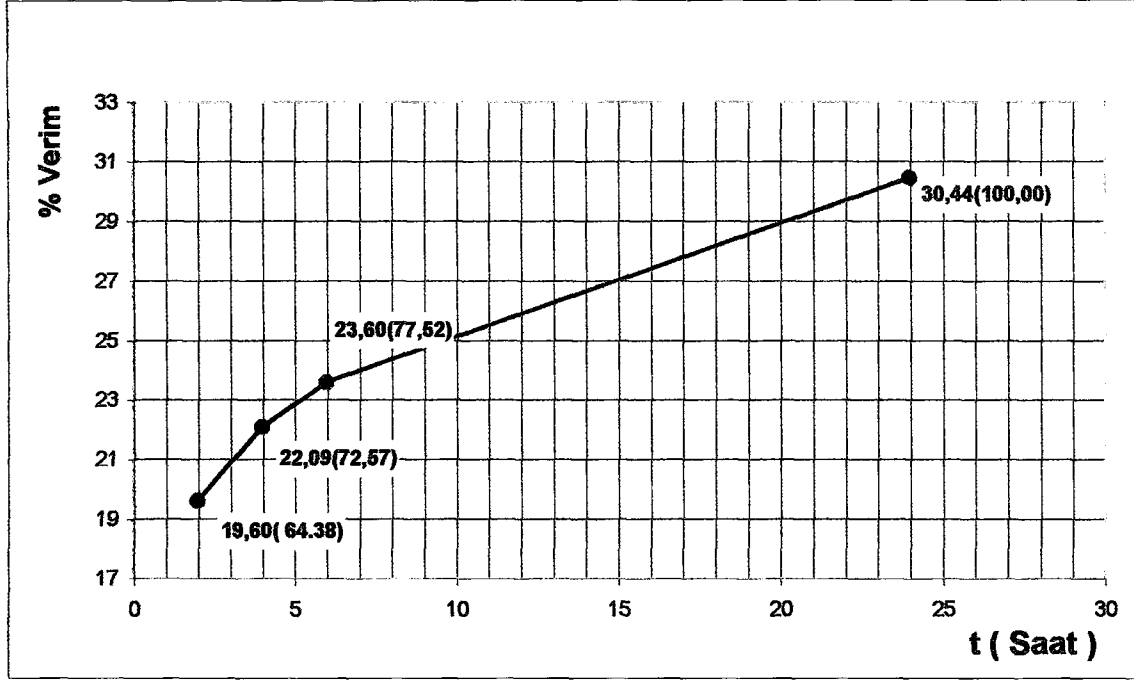
Yaş meyvanın öğütüldükten sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu ile yağı alındığında meyvanın yapısından kaynaklanan jelimsi yapıdan dolayı yağ veriminin kuru meyva üzerinden % 22.6 ile sınırlı kaldığı gözlenmiştir. Bu jelimsi yapıyı bozmak için öğütülmüş meyvenin yüzeyi genişletilerek 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu yapılmış ve sonuç olarak meyvada bulunan yağın tamamı başarıyla elde edilmiştir. Bu işlem sırasında meyvada bulunan yağın % 64,06'sı ilk 2 saat içinde elde edilmiştir. Şekil 4.6



Şekil 4.6: Yaş defne meyvasının yüzeyi genişletilerek Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.

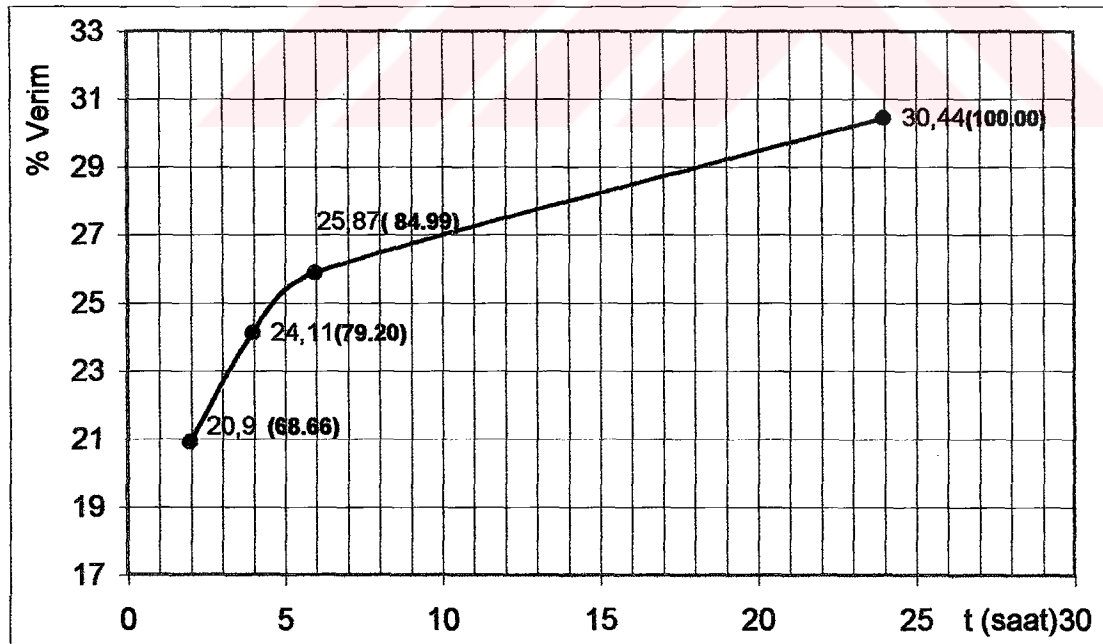
Öğütülmüş meyvada jelimsi yapıya neden olan su kurutularak uzaklaştırıldığında jelimsi yapı bozulmuş olur dolayısıyla çözücü meyva ile tamamen etkileşime girerek meyva içinde bulunan yağın tamamı alınabilmektedir. Şekil 4.7

*Not : Meyvada bulunan toplam yağ üzerinden % verim

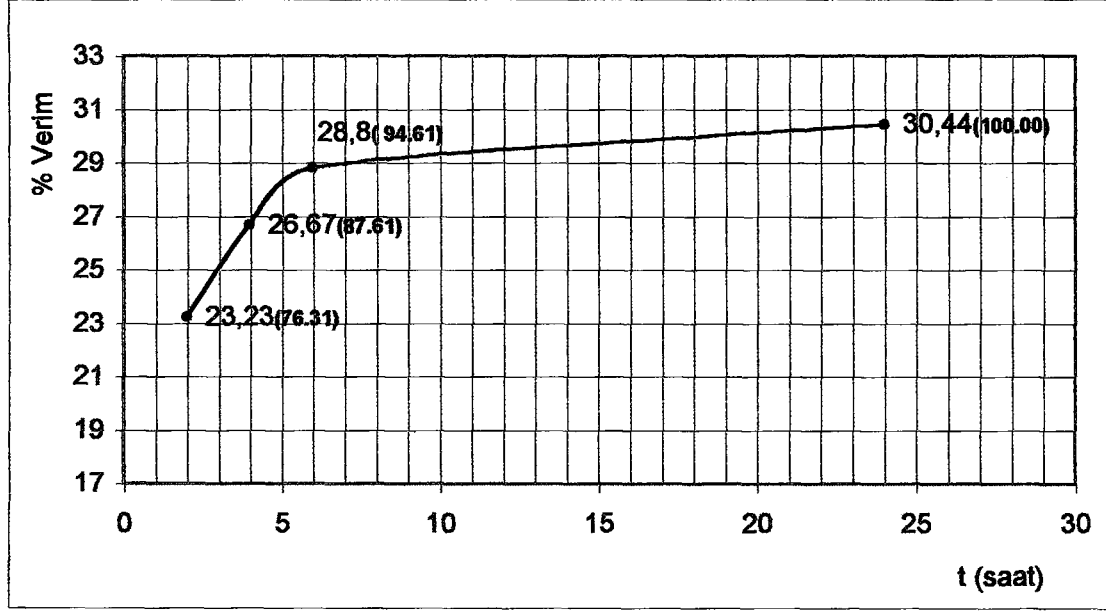


Şekil 4.7. Kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.

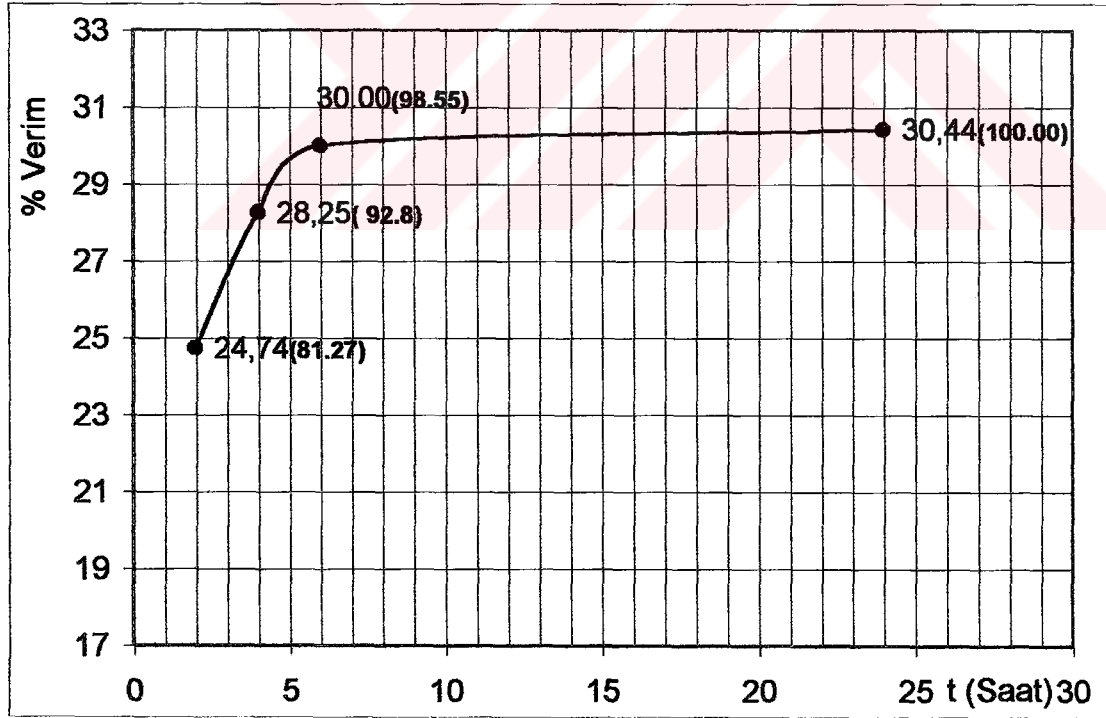
Kurutulmuş meyvaya farklı oranlarda enzim eklenerek 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu uygulandığında verimin arttığı gözlemlendi. Şekil 4.8, 4.9, 4.10



Şekil 4.8. %0.02 Oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi

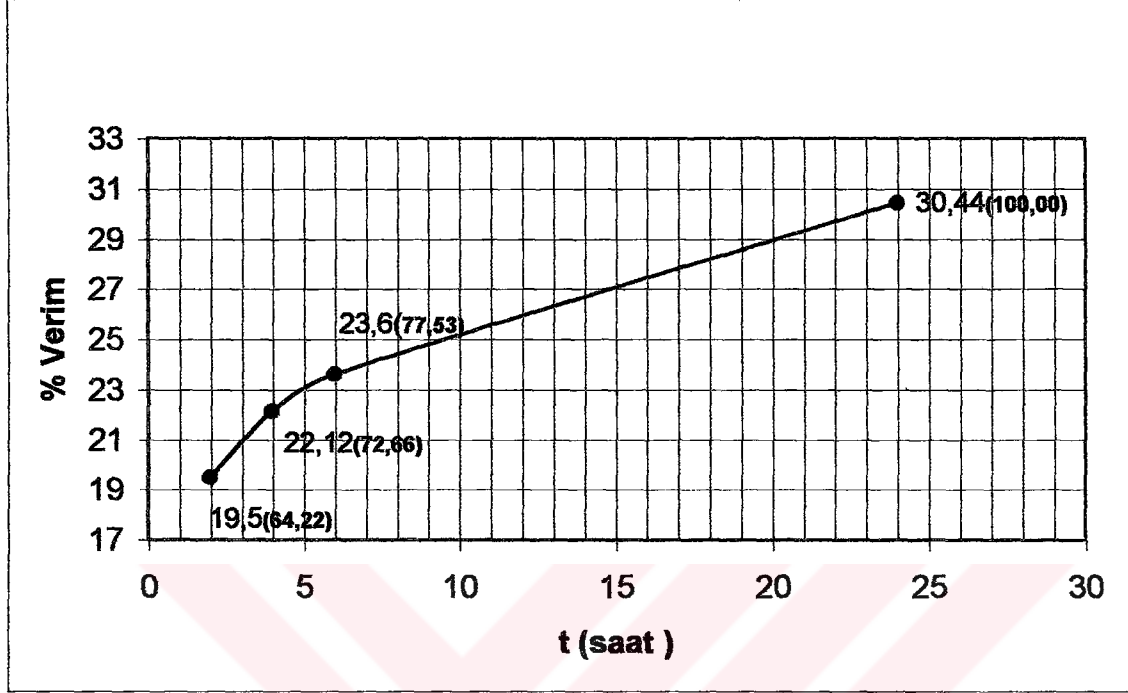


Şekil 4.9. % 0.04 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.

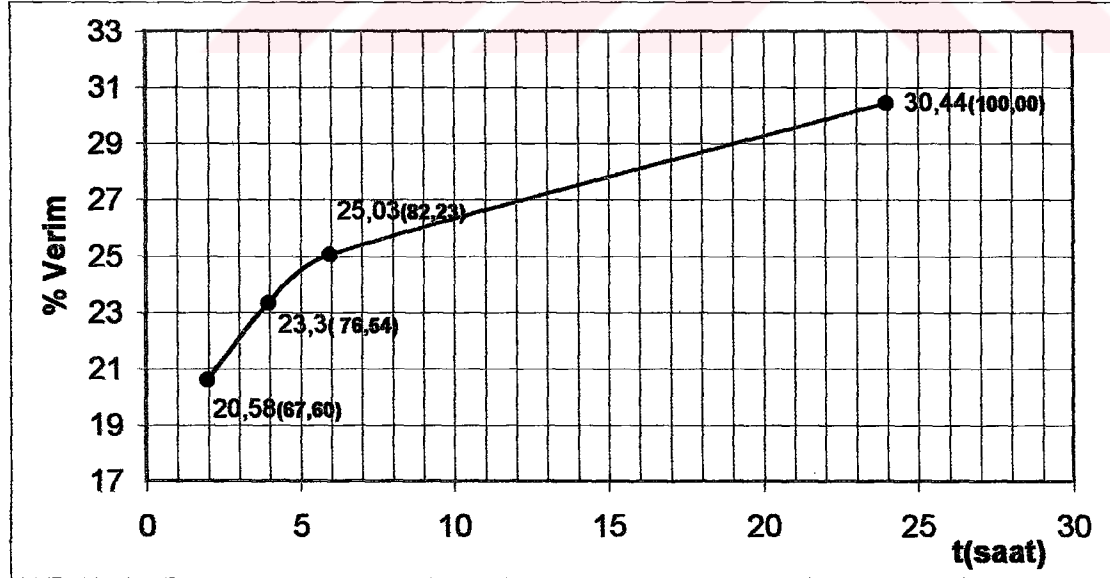


Şekil 4.10. % 0.06 oranında enzim içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi

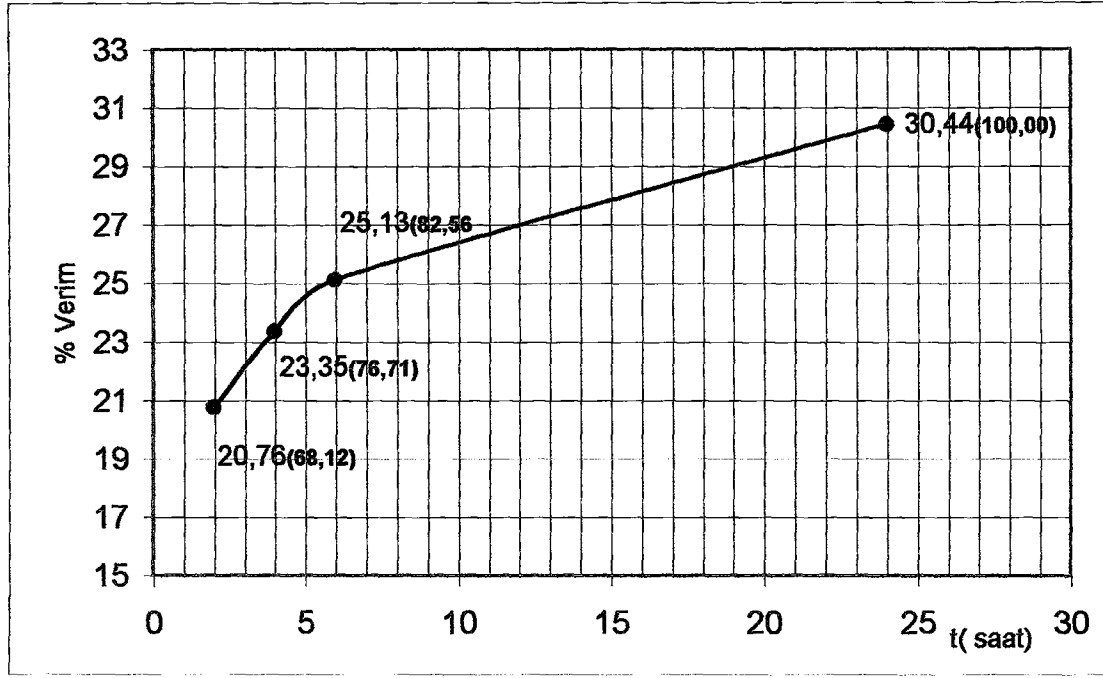
Kurutulmuş meyveya farklı oranlarda enzim eklenerek 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu uygulandığında verimin az miktarda arttığı gözlemlendi. Şekil 4.11, 4.12, 4.13



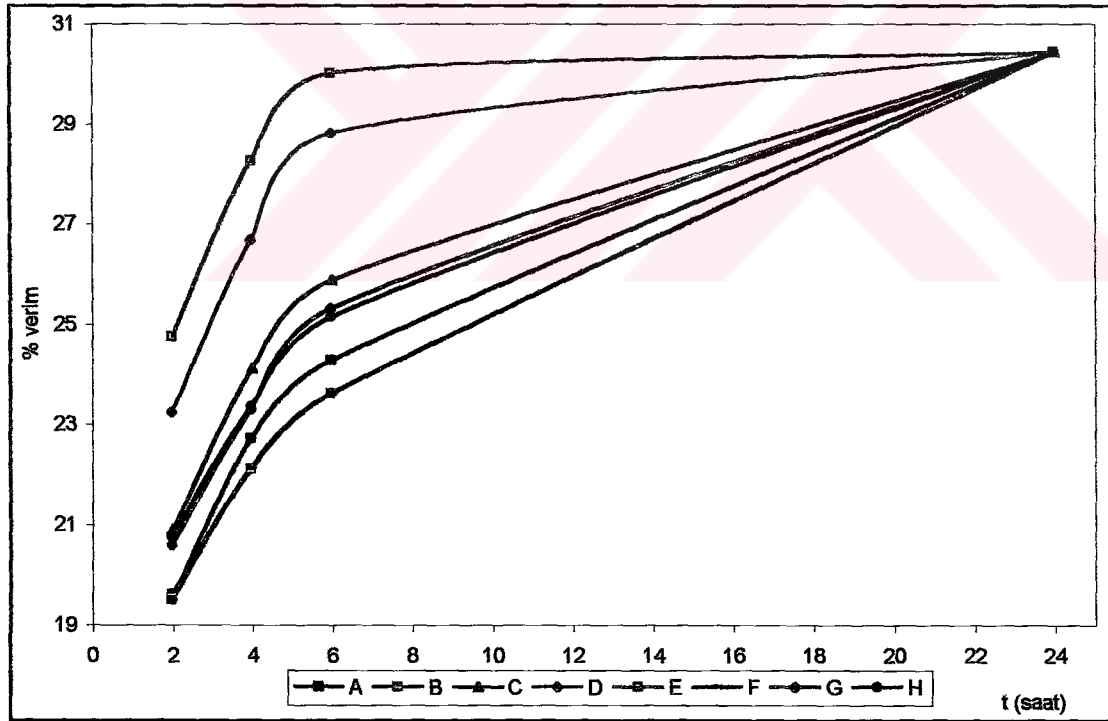
Şekil 4.11. % 2 oranında iyon değiştirici içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.



Şekil 4.12 %4 oranında iyon değiştirici içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.



Şekil 4.13. %6 oranında iyon değiştirici içeren kurutulmuş defne meyvalarının Soxhlet ekstraksiyonunda, ekstraksiyon süresinin yağ verimine etkisi.

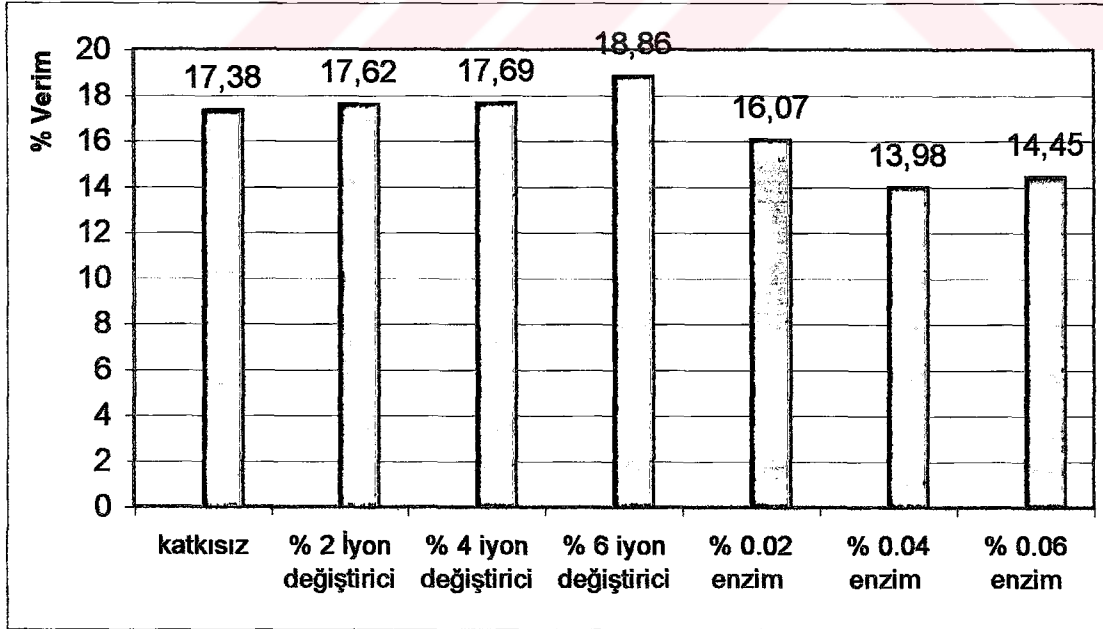


Şekil 4.14. Katkı maddelerine bağlı olarak verim artışının karşılaştırılması

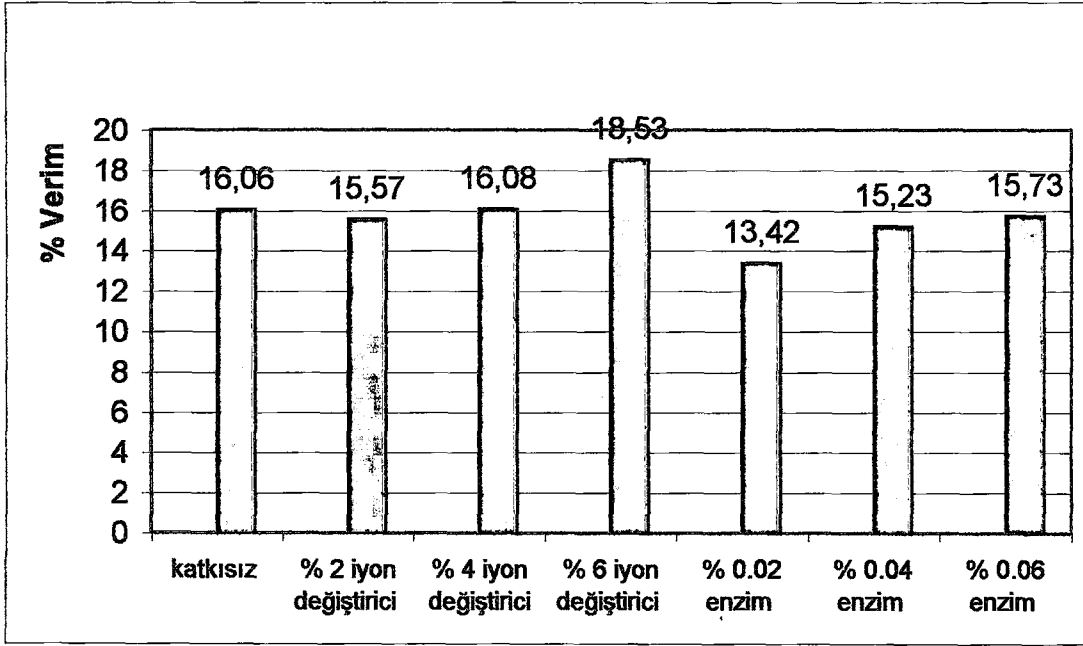
Not:A:yaş defne meyvasının yüzeyi genişletilerek soxhlet ekstraksiyonu , B: kurutulmuş defne meyvalarının soxhlet ekstraksiyonu, C: %0.02 enzim katkı, D: %0.04 enzim katkı E: %0.06 enzim katkı, F: %2 iyon değiştirici katkı, G: %4 iyon değiştirici katkı, H: %6 iyon değiştirici katkı

Yaş meyvalar öğütüldükten sonra köylerde uygulanan suda kaynatma yöntemi ile yağ elde edilmeye çalışıldı. Fakat meyva çekirdeğinin meydana getirdiği jelimsi yapı yağı tutarak ortamdan ayrılmasını engellediğinden yağ posada kalarak herhangi bir verim elde edilemedi. Bundan dolayı meyvalar öğütüldükten sonra jelimsi yapıdan kurtulmaları için kurutulup suda kaynatma yöntemi uygulandığında bir saat süre sonunda, köylerdeki 7-8 saat kaynatma süresinde elde edilen yaş meyva üzerinden % 10,5'lik ve kuru madde üzerinden % 17'lik verim elde edilmiştir. Suda kaynatma yönteminde çalışma sıcaklığı 100 °C civarında bir sıcaklıktır. Enzimlerin çalışma sıcaklığının 45-55 °C olduğu kabul edildiğinde kaynatma yönteminde enzimin verimi artırıcı etkisinin olmaması beklenir. Çalışmamızda kaynatma yönteminde ortama enzim eklendiğinde verimde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Önceki çalışmalarımızda iyon değiştiricilerin çalışma sıcaklığını 40-50°C olarak belirledik nitekim kaynatma yönteminde ortama iyon değiştirici eklendiğinde ortam sıcaklığının iyon değiştiricinin çalışma sıcaklığından daha yüksek olmasından dolayı bu işlemlerde iyon değiştiricinin verimi arttırmadığı gözlemlendi.

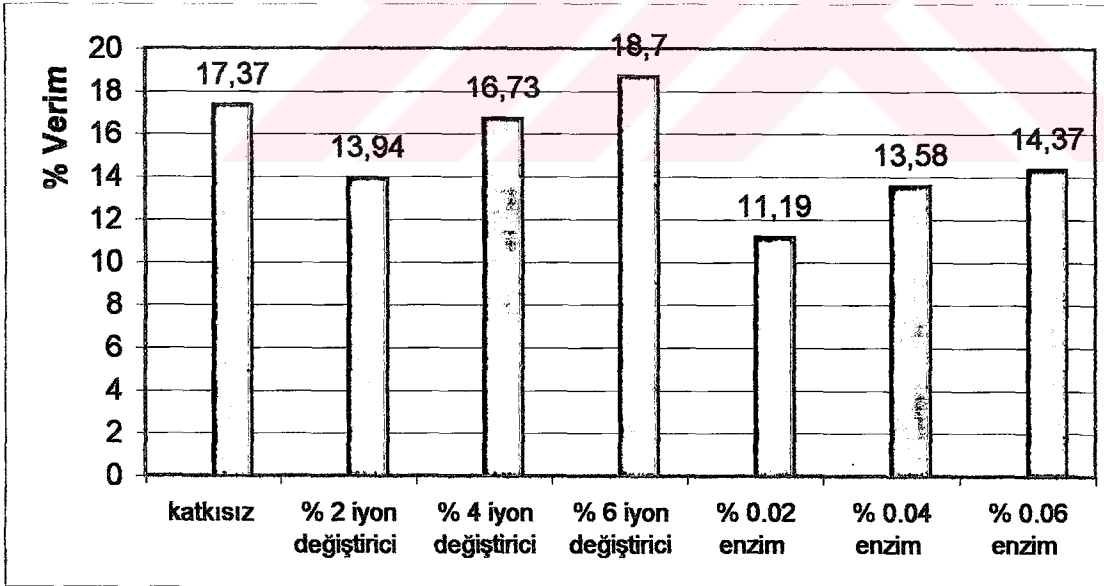
Yaş meyvalar öğütülerek doğrudan n-hekzan ile farklı sıcaklıklardaki su banyosunda ve ortama farklı katkı maddeleri eklenerek 5 saat süre ile yağ elde edilmeye çalışıldığında verimin katkı maddesinin miktarına ve çeşidine bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Şekil 4.15, 4.16, 4.17.



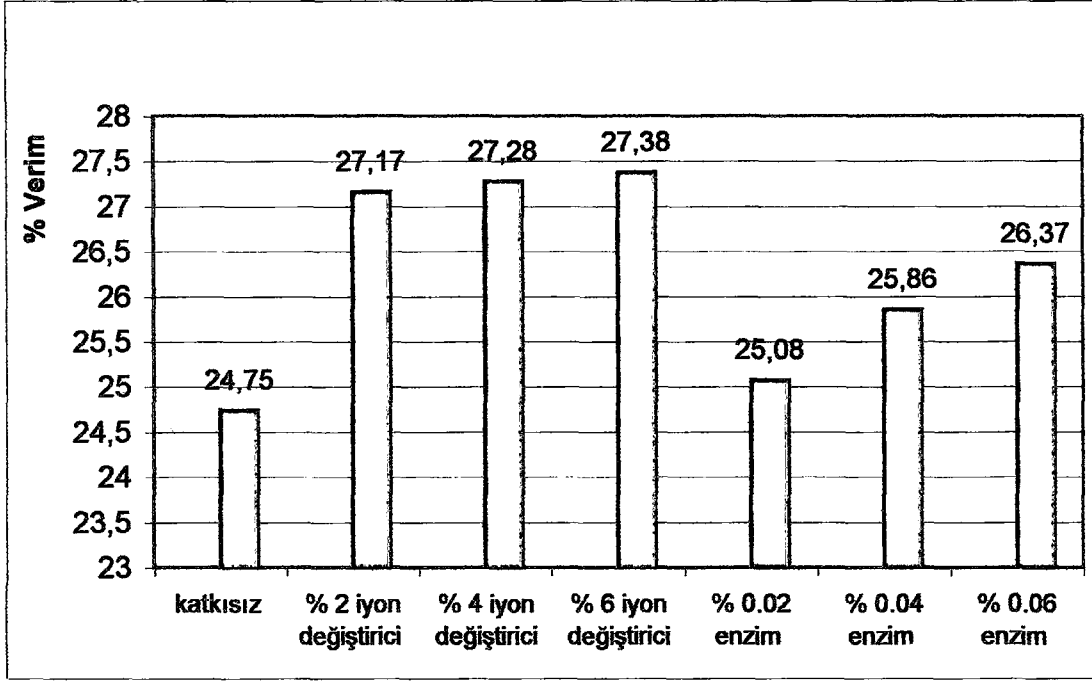
Şekil 4.15. 45 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.



Şekil 4.16. 52 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.



Şekil 4.17. 37 °C'de farklı katkı maddelerine bağlı olarak verim değişimi.



Şekil 4.18. Kurutulmuş meyvanın 1 saat 100cm³ Dietil eter (35°C) ile, 4saat 100'er cm³ n-hekzan (45°C) ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen verim değişimi.

Defne meyvasının olgunlaşması sırasında nem oranı ile birlikte yağ oranı ve yağ acidi bileşimi de değişmektedir.(Çizelge 4.2, Çizelge 4.3.ve Çizelge 4.6)

Çizelge 4.2. Meyvanın olgunlaşması sırasında nem oranı değişimi.

Bölge		18.7.2000	9.8.2000	18.9.2000	3.10.2000
%Nem oranı	Küçükdalyan I	65,2	51.59	35.96	31.87
	Küçükdalyan II	63.17	54.02	37.94	32.41

Çizelge 4.3. Meyvanın olgunlaşması sırasında yağ oranı değişimi. (yağ meyvada)

Bölge		18.7.2000	9.8.2000	18.9.2000	3.10.2000
% yağ oranı	Küçükdalyan I	3.5	6.9	17.24	20.73
	Küçükdalyan II	4.17	6.03	15.42	16.66

Hatay'ın değişik bölgelerinden toplanan defne meyvalarına kurutulduktan sonra meyvada bulunan yağın tamamının elde edildiği süre olarak belirlenen 24 saatlik soxhlet ekstraksiyonu uygulandığında Çizelge 4.4'de verilmiş olan kuru madde üzerinden hesaplanmış yağ verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Hatay'ın değişik bölgelerinden toplanan defne meyvalarının içerdiği yağ oranı.(kuru meyvada)

Bölge ve yıl	% Yağ
Samandağ 99	31,22
Yayladağı 99	35,34
Harbiye 99	32,78
Harbiye 98	38,72
Battayaz 96	28,47
Battayaz 97	33,6
Battayaz 98	28,2
Battayaz 99	35,77
Battayaz 2000	35,30
Dört Yol 99	31,13
Kuruyer99	34,59
Küçük Dalıyan99	28,58
Gözcüler 98	29,29
Gümüşgöze 99	30,44
Yukarı Döver 99-1	36,14
Yukarı Döver 99-2	30,31
Yukarı Döver 99-3	26,47
Sinanlı 99	29,95

Çizelgede de görüleceği gibi farklı yörelerden elde edilen meyvaların yağ oranları birbirinden farklı olarak bulunmuştur. Farklı bölgeler dışında aynı bölgede ve yan yana bulunan ağaçlardan toplanan farklı türdeki meyvaların yağ oranlarının da farklı olduğu gözlenmiştir. Bu farklılık Hatay bölgesinde defne ağaçlarının ıslahına yönelik herhangi bir çalışmanın yapılmadığını göstermektedir.

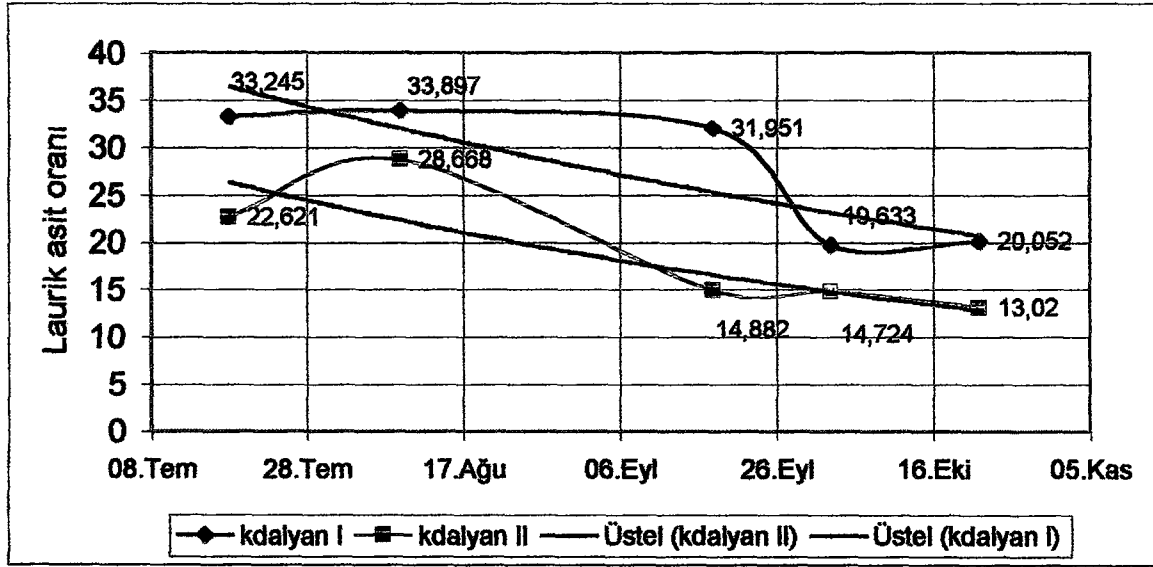
4.3.Defne Yağı Yağ Asitleri Bileşiminin Belirlenmesi

Çizelge 4.5.Soxhlet ekstraksiyonunda farklı çözücülerin yağ asidi bileşimine etkisi.

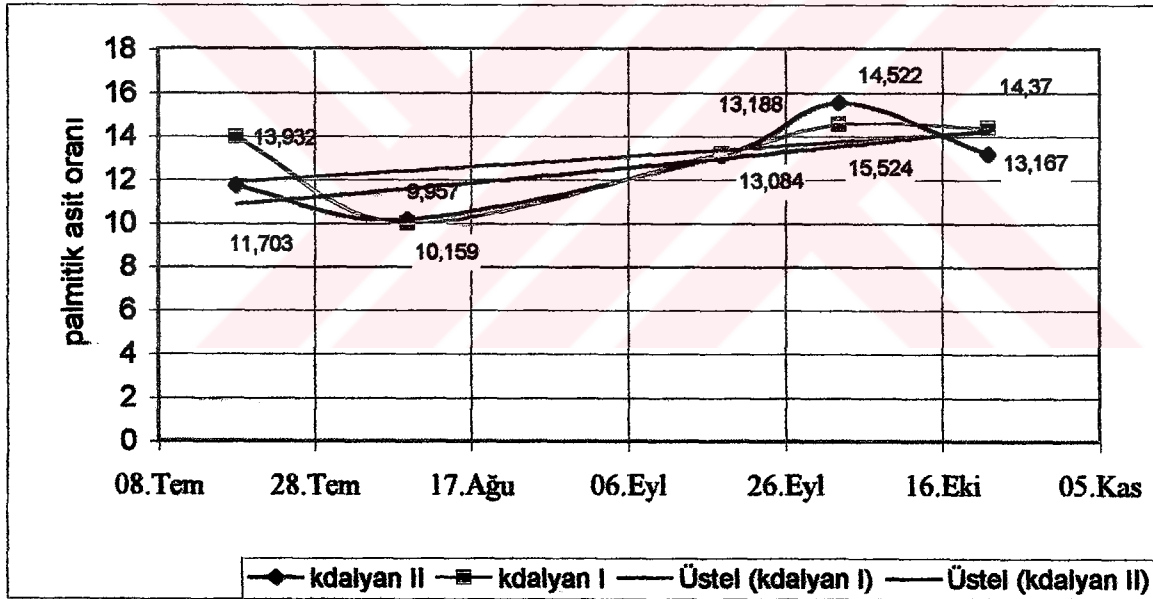
Çözücü	Dietil eter	n- Hekzan	Ter-bütül metil eter
Dekanoik asit metil ester	-	-	0,762
Dodekanoik asit metil ester	13,631	14,212	12,938
Tetradekanoik asit metil ester	0,761	1,033	1,099
Hekzadekanoik asit metil ester	18,338	18,059	18,602
9- hegzadekanoik asit metil ester	0,511	-	-
Oktadekanoik asit metil ester	1,363	1,587	1,935
9- oktadekanoik asit metil ester	40,699	42,296	41,754
9,12-oktadienoik asit metil ester	23,216	22,018	22,911
9,12,15- oktatrienoik asit metil ester	0,573	-	-
Aykozanoik asit metil ester	-	-	-
11-Aykozenoik asit metil ester	0,908	0,794	-

Çizelge 4.6. Yan yana bulunan türleri farklı iki defne ağacından farklı tarihlerde toplanan meyvaların dietil eter ile Soxhlet ekstraksiyonunda elde edilen yağın yağ asidi bileşimi

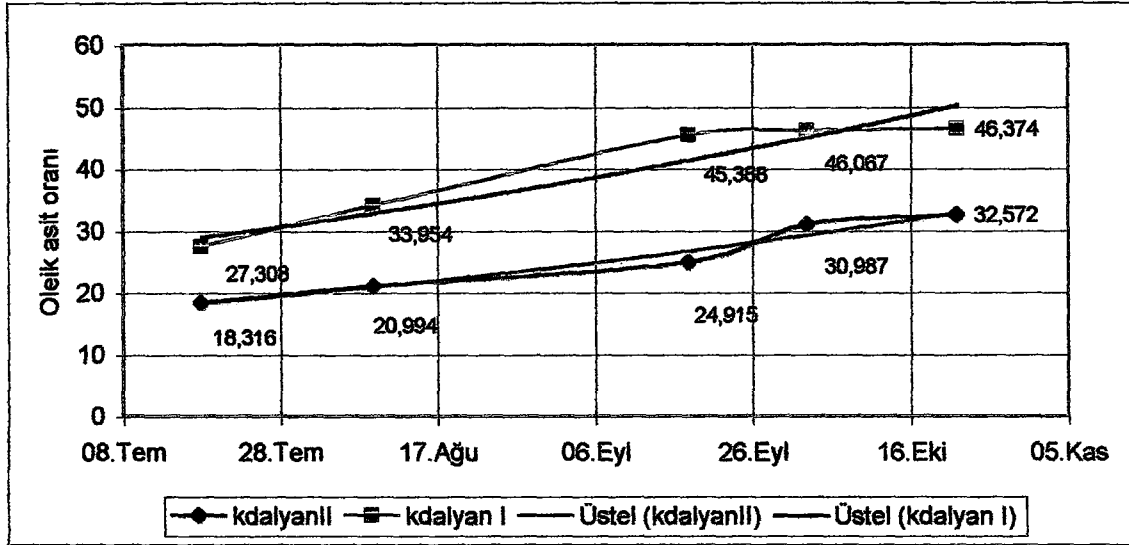
	22.10.2000		3.10.2000		18.9.2000		09.8.2000		18.7.2000	
	Küçük Dalyanı	Küçük DalyanıII	Küçük Dalyanı	Küçük DalyanıII	Küçük Dalyanı	Küçük DalyanıII	Küçük Dalyanı	Küçük DalyanıII	Küçük Dalyanı	Küçük DalyanıII
Dodekanoik asit metil ester	13,020	20,052	14,724	19,633	14,882	31,951	28,668	33,897	22,621	33,245
Tetradekanoik asit metil ester	0,675	0,670	0,586	0,783	0,685	1,068	1,168	1,009	-	-
Heksadekanoik asit metil ester	14,370	13,167	14,522	15,524	13,188	13,084	9,957	10,159	13,932	11,703
9-Heksadekanoik asit metil ester	-	0,655	-	0,768	-	0,611	-	-	-	-
Oktadekanoik asit metil ester	1,935	1,650	2,059	1,600	2,040	1,410	1,614	1,411	-	-
9- oktadekenoik asit metil ester	46,374	32,572	46,067	30,987	45,388	24,915	33,954	20,994	27,308	18,316
9,12-oktadekadienoik asit metil ester	21,744	28,754	20,080	29,603	20,230	25,363	22,105	29,536	31,515	33,264
9,12,15- oktadekatrienoik asit metil ester	0,637	1,119	0,621	1,404	1,923	0,611	1,065	1,966	4,624	3,471
11-Aykozenoik asit metil ester	1,244	1,361	1,342	0,698	1,666	0,987	1,468	1,028	-	-



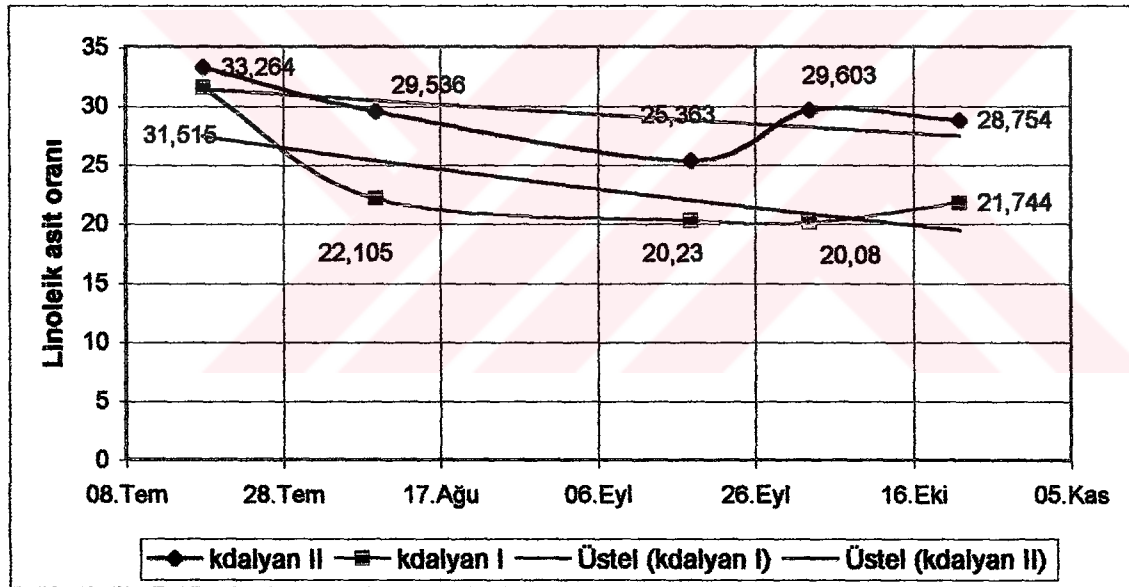
Şekil 4.19. Laurik asit oranının aylara göre değişimi.



Şekil 4.20. Palmitik asit oranının aylara göre değişimi.



Şekil 4.21. Oleik asit oranının aylara göre değişimi.



Şekil 4.22. Linoleik asit oranının aylara göre değişimi

Defne meyvasının ilk oluşumundan olgunlaşmasına kadar geçen süre içinde bünyesinde bulundurduğu yağ asidi çeşitleri aynı olup sadece yağ asidi oranlarının çok büyük farklılıklar gösterdiği görülmektedir. (Çizelge 4.6) 09.08.2000 tarihinde küçükdalyan I defneyağı yağ asidi bileşiminde laurik asit oranı % 28 iken 18.09.2000'de %14, 09.08.2000'de oleik asit oranı % 33 iken 18.09.2000'de %45 ve

09.08.2000'de linoleik asit oranı % 22 iken 18.09.2000'de %20 olarak değiştiği gözlenmektedir. Bunun nedeni olarak meyvanın gelişimi sırasında çekirdek ve perikarpın orantılı olarak gelişmemesinden kaynaklanıyor diyebiliriz.

Aynı örneğin dietil eter ile ekstraksiyonunda farklı katkı maddeleri eklenerek elde edilen yağın yağ asidi bileşimi Çizelge 4.7'deki gibidir.

Çizelge 4.7. Katkı maddeleri eklenerek elde edilmiş yağların yağ asitleri bileşimi (Y. Döver 1998)

Katkı maddeleri	Enzim	İyon değiştirici	katkısız
Dodekanoik asit metil ester	2,643	3,658	4,318
Tetradekanoik asit metil ester	-	0,3	-
Hekzadekanoik asit metil ester	24,173	23,424	21,449
9- Hekzadekanoik asit metil ester	0,804	0,767	0,705
Oktadekanoik asit metil ester	1,657	1,620	1,930
9- Oktadekanoik asit metil ester	47,078	45,118	46,927
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester	22,328	23,658	22,987
9,12,15-Oktadekatrienoik asit metil ester	0,983	1,108	0,888
11-Aykozenoik asit metil ester	0,334	0,347	0,795

Çizelge 4.8.Ezilmiş meyvaların 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu ve 5 saat suda kaynatma yöntemi ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimi

Yöre	99-Samandağ		98-Battayaz		99-Yayladağı	
	Soxhlet	kaynatma	Soxhlet	kaynatma	Soxhlet	kaynatma
Dekanoik asit metil ester	-	-	-	-	-	3.110
Dodekanoik asit metil ester	12,294	20,547	8,512	30,493	8,768	39,966
Tetradekanoik asit metil ester	0,572	2,021	0,513	1,123	0,637	2,230
Hekzadekanoik asit metil ester	14,765	21,99	19,338	33,960	15,802	18,48
9- Hekzadekanoik asit metil ester	0,501	-	0,409	-	0,379	-
Oktadekanoik asit metil ester	1,527	3,228	2,029	3,477	1,700	2,926
9- Oktadekanoik asit metil ester	44,632	46,008	40,395	22,191	46,346	27,901
9,12- Oktadekadienoik asit metil ester	23,610	4,923	26,979	5,783	24,298	2,072
9,12,15-Oktadekatrienoik asit metil ester	0,785	-	0,829	-	0,979	
11-Aykozenoik asit metil ester	1,314	1,283	0,998	2,973	0,855	3,314

Yağların elde edilme miktarlarına bağlı olarak yağ asidi bileşimleri değişmektedir. Çözücü ekstraksiyonu ile yağ eldesinde yağın tamamına yakını elde edilirken kaynatma yönteminde varolan yağın ancak % 50-60'ı elde edilmektedir.

Çizelge 4.9. Soxhlet ekstraksiyonu süresince yağ asidi bileşiminin değişimi
(Gümüşgöze99)

Gümüşgöze 99	İlk 4 saat	4-6'ncı saatler arası	24 saat
Dodekanoik asit metil ester	7.672	22.805	13.631
Tetradekanoik asit metil ester	0.444	1.321	0.761
Hekzadekanoik asit metil ester	19.807	12.551	18.338
9- Hekzadekanoik asit metil ester	0.656	-	0.511
Oktadekanoik asit metil ester	1.420	1.811	1.363
9- Oktadekanoik asit metil ester	45.296	36.046	40.699
9,12-Oktadekadienik asit metil ester	23.218	24.360	23.216
9,12,15-Oktadekatrienik asit metil ester	0.811	-	0.573
Aykozanoik asit metil ester	-	-	-
11-Aykozenoik asit metil ester	0.676	1.106	0.908

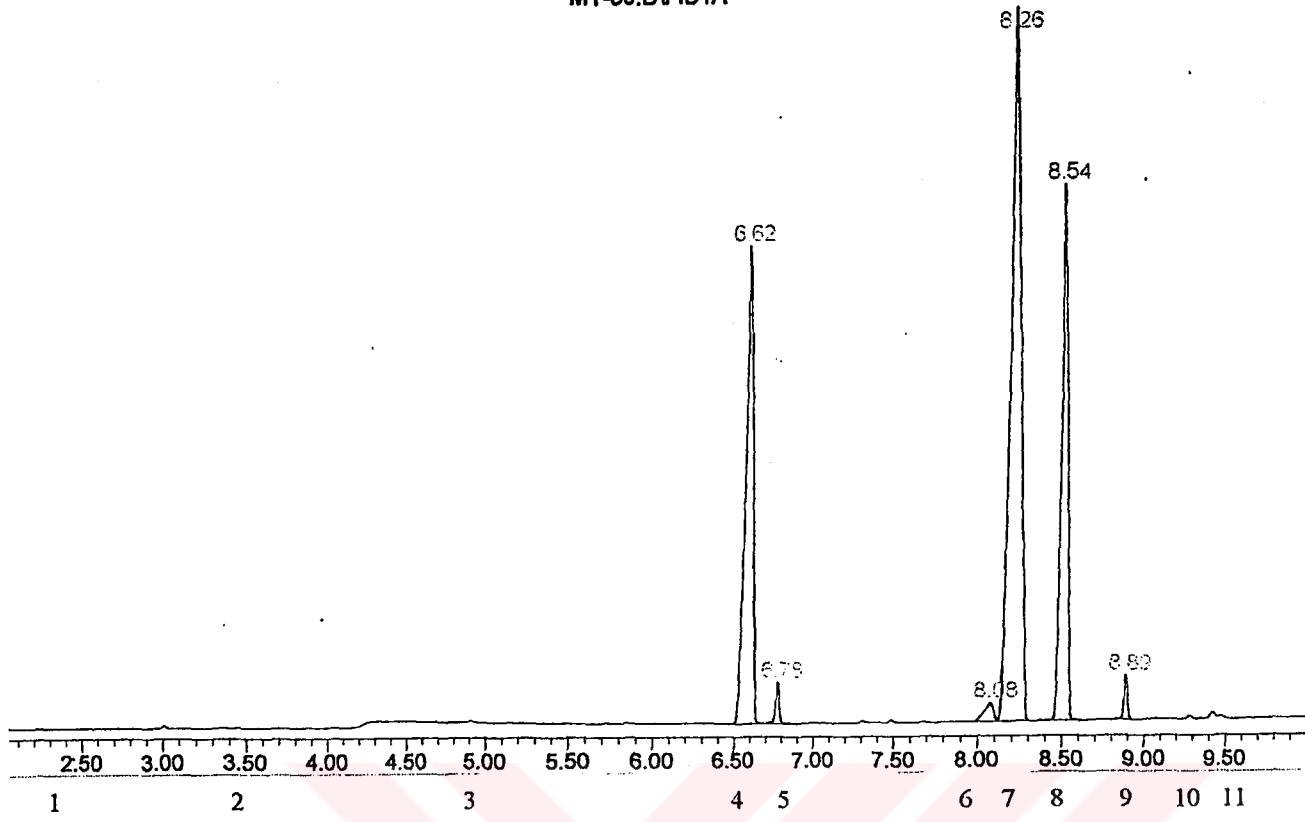
Gümüşgöze defne meyvası ile perikarp ve çekirdek ayrı ayrı çalışılmış ve bu çalışma sonucunda meyvadaki perikarp oranı % 32, çekirdek oranında % 68 nem oranı perikarpte % 49, çekirdekte %31 olarak belirlenmiştir. Toplam meyvada yağ madde üzerinden perikarpten elde edilen yağ verimi %7.9 iken kaynatma yönteminde toplam yağ meyvada verim % 10 olmaktadır. Dolayısıyla bu iki değer arasındaki % 2'lik fark kaynatma işlemleri sırasında çekirdekten elde edilen yağ miktarıdır diyebiliriz. Yağ meyva üzerinden yapılan hesaplamalarda perikarpın %7.9 ve çekirdeğin %11.46 oranında yağ içerdiği belirlenmiştir. Bu veriler sonucunda soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen % 10'luk verim artışı çekirdekten kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.10. Defne meyvasında; perikarp, çekirdek ve tüm meyvadaki yağ asidi bileşiminin ve oranının değişimi(Gümüşgöze99)

Gümüş göze 99	perikarp	Çekirdek	Tüm meyva
Dekanoik asit metil ester	-	0.440	
Dodekanoik asit metil ester	-	30.207	13.631
Tetradekanoik asit metil este	-	1.557	0.761
Hekzadəkanoik asit metil ester	26.015	7.464	18.338
9- hegzadəkanoik asit metil ester	1.039	-	0.511
Oktadəkanoik asit metil ester	1.133	1.618	1.363
9- oktadəkanoik asit metil ester	48.303	30.830	40.699
9,12-oktadəkadienik asit metil ester	22.482	25.726	23.216
9,12,15-oktadəkatrienik asit metil ester	1.028	0.247	0.573
Aykozanoik asit metil ester	-	0.248	-
11-Aykozenoik asit metil ester	-	1.663	0.908

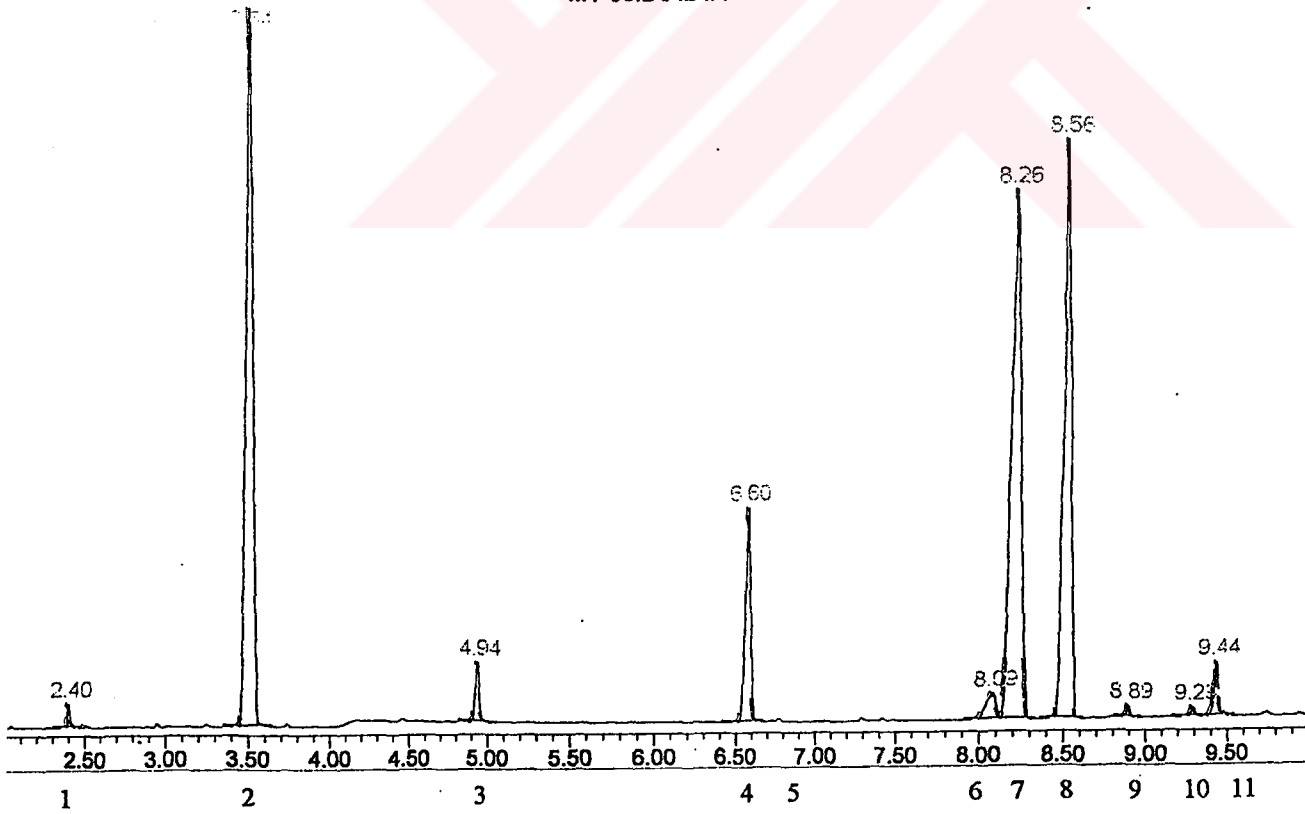
Çekirdek yağları laurik asit bakımından zengin olup perikarp yağında Dekanoik asit (Kaprik asit), Dodekanoik asit (Laurik asit), Tetradekanoik asit (Miristik asit), Aykozanoik asit (Araşidik) ve 11-Aykozenoik asit çok az yada hiç bulunmamaktadır (Çizelge 4.10, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23). Yağ, suda kaynatma yönteminde ve soxhlet ekstraksiyonunda ilk önce perikarpten elde edilir. Zaman ilerledikçe; suda kaynatma yönteminde çekirdekte bulunan yağın bir kısmı (suda kaynatma yönteminde çekirdeğin zamksı bir yapı meydana getirip yağın ayrılmasını engellediğinden çekirdeğin ezilmesine izin verilmez.), soxhlet ekstraksiyonunda ise yağın tamamı elde edilmektedir. Kaynatma işlemlerinde meyva ezilerek yağ elde edilmeye çalışıldığından yağ verimi çok düşük çıkmıştır. Kaynatma yönteminde Dodekanoik asit (laurik asit) miktarının düşük olması beklenirken, yağ asitleri içinde laurik asidin kaynama noktasının diğer yağ asitlerine oranla daha düşük olması ve çekirdeğin ortamda ezilmiş olarak bulunmasından dolayı yağın yüksek oranda laurik asit içerdiği bulunmuştur. (Çizelge 4.9 ve 4.10)

MT-89.D\FID1A

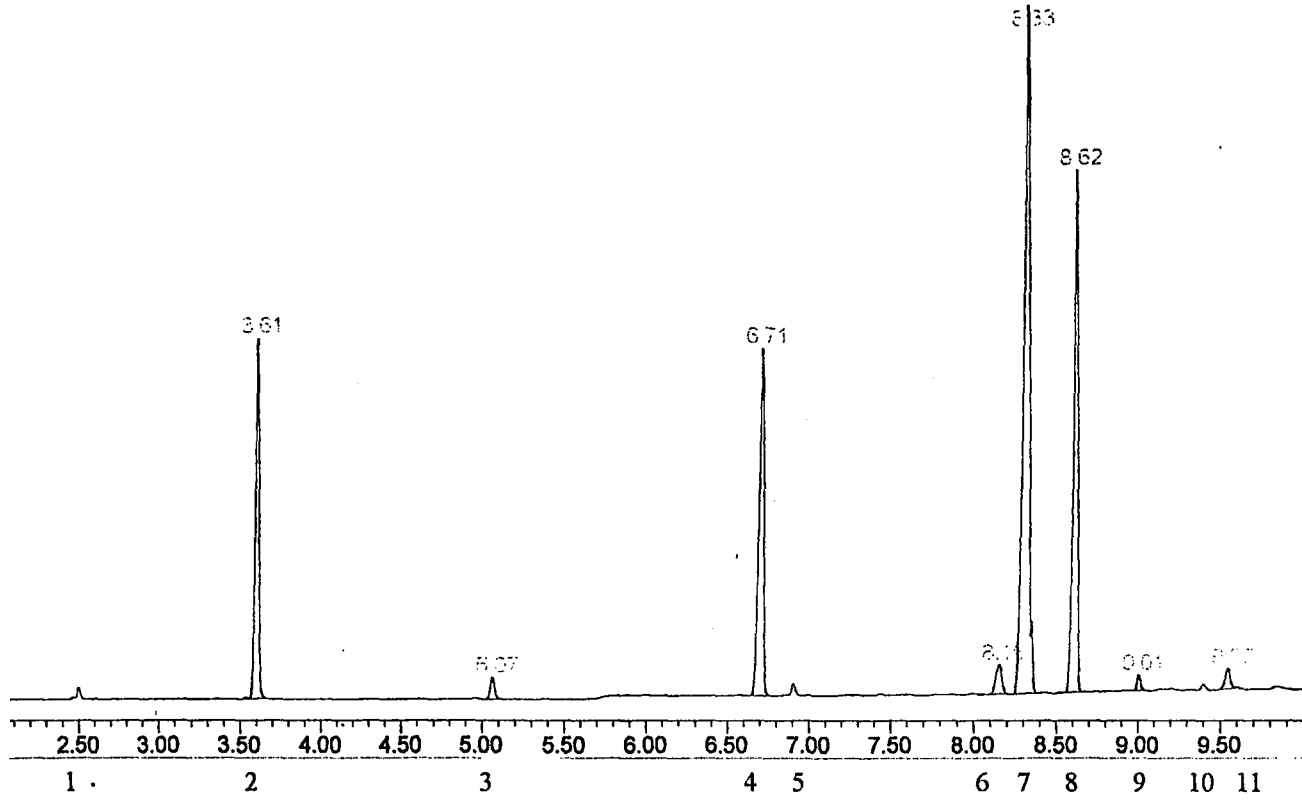


Şekil 4.23. Perikarp yağı yağ asidi kromatogramı (Gümüşgöze 1999)

MT-90.D\FID1A



Şekil 4.24. Çekirdek yağı, yağ asidi kromatogramı (Gümüşgöze 1999)



Şekil 4.25. Tüm meyva yağı, yağ asidi kromatogramı (Gümüşgöze 1999)*

Çizelge 4.9 'da görüldüğü gibi soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağda laurik asit oranı ilk 4 saatte % 7.672 , 4-6'ncı saatler arası % 22.805 ve ekstraksiyon sonunda da bu oran %13.631 olarak belirlenmiştir. YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)'ün değerlerine göre laurik asit defne meyvasının çekirdeğinde bulunan yağ asitlerinin % 38.70 'ini oluşturmaktadır. Bu verilere göre ekstraksiyon işlemi süresince yağ ilk aşamada perikarp'ten , ekstraksiyon işlemi ilerledikçe de çekirdekten elde edilmektedir diyebiliriz.

Bazı örneklerde yağ asitleri bileşimleri bakımından büyük farklılıklar gözlenmiştir. bu farklılıklar meyvanın çeşidine bağlı olarak değişmektedir. ECKEY (1954)'ün belirttiği gibi yağ bazı türlerde perikarpte, bazı türlerde çekirdekte ve bazı türlerde de hem çekirdek hem de perikarpte bulunmaktadır. Çekirdek ve perikarp değişik yağ asitlerini içerdiğinden elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri farklılıklar göstermiştir diyebiliriz.

*Not: 1:Dekanoik asit (Kaprik asit), 2:Dodekanoik asit (Laurik asit), 3: Tetradekanoik asit (Miristik asit), 4: Hekzadekanoik asit (Palmitik asit). 5: 9-Hekzadekanoik asit (Palmitoleik asit), 6: Oktadekanoik asit (Stearik asit), 7: 9-Oktadekanoik asit (Oleik asit), 8:9,12-Oktadekadienoik asit (Linoleik asit), 9:9,12,15-Oktadekatrienoik asit (Linolenik asit), 10: Aykozanoik asit (Araşidik asit), 11: 11-Aykozenoik asit

Çizelge 4.11. Batıyaz'dan farklı yıllarda toplanan meyvelerin 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri

Yıl	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Dodekanoik asit metil ester	11,469	12,694	9,500	8,512	12,359	10,818
Tetradekanoik asit metil ester	0,744	0,628	-	0,513	0,719	0,610
Hekzadekanoik asit metil ester	15,549	19,085	20,006	19,338	13,129	18,420
9- hegzadekanoik asit metil ester	0,474	-	-	0,409	-	0,417
Oktadekanoik asit metil ester	1,428	1,846	1,775	2,029	2,029	1,940
9- Oktadekanoik asit metil ester	38,620	38,567	41,003	40,395	41,841	38,690
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester	29,917	25,603	26,170	26,979	28,300	26,987
9,12,15-Okta dekatrienoik asit metil ester	1,074	0,664	0,862	0,829	0,967	0,884
11-Aykozenoik asit metil ester	0,724	0,913	0,685	0,998	0,656	1,235

Çizelge 4.12. Hatay'ın değişik bölgelerinden toplanan meyvaların soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri.

Yöre	Dekanoik asit metil ester	Dodekanoik asit metil ester	Tetradekanoik asit metil ester	Hekza dekanolik asit metil ester	9- Hekza dekenoik asit metil ester	Oktadekanoik asit metil ester	9- Okta dekenoik asit metil ester	9,12-Okta dekadienoik asit metil ester	9,12,15-Okta dekatrienoik asit metil ester	Aykoz anoik asit metil ester	11-Aykozenoik asit metil ester
Samandağ 99	-	12,294	0,572	14,765	0,501	1,527	44,632	23,610	0,785	-	1,314
Yayladağı99	-	8,768	0,637	15,802	0,379	1,700	46,346	24,298	0,979	-	0,855
Harbiye 99	-	10,984	0,587	17,286	1,049	1,399	39,750	27,381	0,924	-	0,640
Harbiye 98-1	-	10,318	0,593	20,793	0,650	1,649	38,686	25,559	0,879	-	0,874
Harbiye 98-2	0,157	11,015	0,713	20,139	0,543	1,748	36,298	27,387	1,080	0,230	0,690
Batıyaz95	-	11,469	0,744	15,549	0,474	1,428	38,620	29,917	1,074	-	0,724
Batıyaz96	-	12,694	0,628	19,085	-	1,846	38,567	25,603	0,664	-	0,913
Batıyaz97	-	9,500	-	20,006	-	1,775	41,003	26,170	0,862	-	0,685
Batıyaz98	-	8,512	0,513	19,338	0,409	2,029	40,395	26,979	0,829	-	0,998
Batıyaz99	-	12,359	0,719	13,129	-	2,029	41,841	28,300	0,967	-	0,656
Batıyaz00	-	10,818	0,610	18,420	0,417	1,940	38,690	26,987	0,884	-	1,235
Dörtöyl99	-	9,299	0,455	18,049	0,716	1,110	39,151	29,309	1,283	-	0,630
Kuruy99	-	6,057	0,466	17,610	0,897	1,619	46,564	25,046	0,908	-	0,838
Kütükdalyan99-1	-	8,475	0,506	16,139	0,470	2,130	46,905	23,394	0,897	0,247	0,837
Kütükdalyan99-2	-	13,540	0,783	13,166	-	2,645	45,735	21,622	0,531	0,424	1,555
Kütükdalyan00-1	-	13,020	0,675	14,370	-	1,935	46,374	21,744	0,637	-	1,244
Kütükdalyan00-2	-	20,052	0,670	13,167	0,655	1,650	32,572	28,754	1,119	-	1,361
Gözcüler98	-	11,043	0,493	17,259	0,719	1,327	44,225	23,228	0,780	-	0,906
Gümüşgöze99	0,281	15,632	0,937	16,659	0,558	1,222	38,080	25,235	0,723	-	0,673
Yukarı döver99-1	-	9,770	0,551	15,983	0,338	2,167	48,301	20,780	0,726	0,260	1,124
Yukarı döver99-2	-	10,105	0,626	18,232	0,365	2,041	43,725	22,863	0,919	0,289	0,834
Yukarı döver99-3	0,132	10,757	0,650	19,792	0,463	1,864	38,832	25,656	0,904	0,250	0,698
Yukarı döver98	-	6,189	-	19,996	0,617	1,995	44,488	24,657	0,920	-	1,137
Sinanlı99	-	11,097	0,473	18,083	1,040	1,118	41,068	25,372	1,097	-	0,652
Sinanlı98	-	8,533	0,482	17,167	0,447	1,955	44,444	24,806	0,948	0,356	0,862
Samankaya-98	-	9,973	0,626	17,218	0,673	1,498	41,572	26,567	1,110	-	0,764
Değirmen yolu98	0,115	11,435	0,655	14,877	0,350	2,242	41,807	26,435	0,870	0,266	0,947
Tosunpinarı 98	-	9,154	0,500	17,145	0,914	1,799	42,480	26,086	1,037	0,181	0,703

Çizelge 4.13. Sinop ve Bartın'dan temin edilen meyvaların yağ asidi bileşimleri.

	Sinop 98	Bartın 99
Dodekanoik asit metil ester	11.453	12.839
Tetradekanoik asit metil ester	0.600	0.696
Hekzadekanoik asit metil ester	17.799	13.045
1- Hekzadekanoik asit metil ester	0.578	0.429
Oktadekanoik asit metil ester	1.329	1.616
1- Oktadekanoik asit metil ester	41.820	44.691
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester	24.699	24.816
9,12,15-Oktadekatrienoik asit metil ester	0.787	0.992
1-aykozanoik asit metil ester	-	-
1-Aykozanoik asit metil ester	0.936	0.877

5.SONUÇ ve ÖNERİLER

1-Hatay defne meyvasında var olan defneyağı meyvanın çeşidine, bölgeye ve o yılki iklim değişikliklerine bağlı olarak bütün meyvada kuru madde üzerinden % 29-35 arasında değişmekte olup daha önceki çalışmalarda bu oran YAZICIOĞLU (1952), % 26.2, ECKEY (1954) % 20-34, TANRIVERDİ (1989) % 22, BEİS (1994) % 34, olarak belirlemişlerdir. Hatay yöresinden elde edilen 96, 97, 98, 99, 2000 yıllarına ait % yağ verimleri ECKEY (1954) ve BEİS (1994) tarafından belirlenen değerlerle uyum içerisindedir.

2-Çalışmamızda ağaçtan yeni koparılmış Hatay defne meyvasının bütününde elde ettiğimiz su miktarı % 38-40 oranında olup daha önceki çalışmalarda su oranını YAZICIOĞLU (1952) % 28, TANRIVERDİ (1989) % 10-13, BEİS (1994) % 60-70 olarak belirlemişlerdir. Bu değerler bulmuş olduğumuz değerlere uymamaktadır. Bu farklılık meyvanın toplanması ile nem miktarının belirlenmesi arasında geçen zaman aralığına bağlayabiliriz. BEİS (1994)'in vermiş olduğu meyvadaki % 60- 70 nem oranı doğru gözükmemektedir.

3-ECKEY (1954)'ün belirttiği gibi defne meyvasında yağ bazı türlerde perikarpde bazı türlerde çekirdekte ve bazı türlerde de hem perikarp hem de çekirdekte bulunmaktadır. Toplanmış olduğumuz meyvaların büyüklük ve şekil açısından farklı olması yanında perikarp kalınlığının meyva çeşidine bağlı olarak değiştiği, bunun sonucunda da aynı işlemler sonucunda toplanan bazı örneklerin yağ verimi % 29 iken bazı örneklerin yağ verimi %35'lere kadar çıkmıştır. Hatay bölgesinde defne ormanlarda kendiliğinden yetişen veya bahçelerin çevresini çevreleyen bir ağaç, bu ağaçtan elde edilen defneyağına bir ek gelir, odununa da bir yakacak gözü ile bakılmaktadır. Dolayısıyla günümüze kadar bu ağacın ıslahına yönelik veya tarıma elverişli olmayan alanların defne ağacı ile ağaçlandırılmasına yönelik herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Defnenin Hatay ekonomisindeki katkı payını arttırmak için yağ oranı yüksek türlerin geliştirilerek Hatay bölgesindeki defne ağaçlarının aşılınması ve yöre insanının bu ağaç hakkında bilinçlendirilmesi ile mümkün olabilecektir.

4-Defne meyvasından yüksek verim elde etmek için çekirdekteki yağın da elde edilmesi gereklidir. Meyvanın yüzeyinin genişletilmesi için meyvanın öğütülmesi sonucunda meyvada var olan su ile çekirdeğin yapısından kaynaklanan jelimsi yapının bozularak

hamurun çözücü ile etkileşimini sağlamak amacıyla öğütülmüş meyvanın yüzeyinin genişletilmesi veya öğütülmüş meyvanın yeterli bir kuruluğa getirdikten sonra çözücü ile varolan yağın alınması gereklidir.

5-Çalışmamızda Gümüşgöze 1999 defne meyvasının öğütülüp Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmasında verim % 22,6 ile sınırlı kaldı. Nitekim meyvanın yüzeyi genişletildiğinde verim % 30,44 ve meyvanın nemi uzaklaştırılarak Soxhlet ekstraksiyonunda verim % 30,44 olarak elde edilmiştir. Bu % 30,44'lük verim Gümüşgöze defne meyvasında var olan yağın % 100'ü olup aynı süre ve işlemler sonunda farklı yörelerin verimleri % 35 lere kadar değişmiştir.

6-Meyvada bulunan yağın elde edilmesi işlemlerinde zamandan tasarruf etmek ve maliyeti azaltmak amacıyla ekstraksiyon ortamlarına enzim ve iyon değiştirici reçine eklenmiş ve bu katkı maddelerinden enzimi ile 40-60 °C arasındaki ekstraksiyon sıcaklığında yağ daha kısa sürede elde etmeyi başardık. İyon değiştirici reçine eklenerek tekrarlanan işlemlerde iyon değiştirici reçine ortamda bulunan mineral tuzları tutarak yağın daha kısa sürede elde edilmesine yardımcı olmuştur. Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18 karşılaştırıldığında meyva nemi uzaklaştırılmadan yapılan çözücü ekstraksiyonlarında katkısız defne meyvası örneklerinden elde edilen yağ oranı enzim ve iyon değiştirici reçine katkı maddeleri katılmış defne meyvalarından elde edilen yağ oranından daha düşük ya da yaklaşık aynı orandadır. Bu işlemlerde iyon değiştirici reçine oranı arttıkça verimin bir miktar arttığı gözlenmiştir. Burada defne meyvasının kendi bünyesinde bulundurduğu suyun ezilmiş çekirdekle oluşturduğu jelimsi yapı enzimin meyvaya etkimesini engellemekte fakat iyon değiştirici reçine ortamda bulunan mineralleri bağlayarak bu yapıyı bir ölçüde kırabilmiştir. Farklı verimlerden bu sonucu çıkarmak olasıdır. Bu jelimsi yapının meydana gelmesine yardımcı olan ortam suyu uzaklaştırıldığında enzim ve iyon değiştirici reçine meyva ile daha iyi etkileşime girdiklerinden Şekil 4.18'de görüldüğü gibi katkısız örneğe oranla enzim ve iyon değiştirici reçine oranı arttıkça meyvadan elde edilen yağ oranı artmıştır. Yapılan Soxhlet ekstraksiyonlarında katkısız örnekte ilk 2 saatte meyvada bulunan yağın % 64,38'i, % 2 iyon değiştirici reçine katılmış örnekte % 64,22'si, % 4 iyon değiştirici reçine katılmış örnekte % 67,60'ı, % 6 iyon değiştirici reçine katılmış örnekte % 68,12'si, %0,02 enzim katılmış örnekte % 68,66'sı, % 0,04 enzim katılmış örnekte % 76,31'i ve % 0,06 enzim katılmış örnekte % 81,27'si elde edilmiştir (Şekil 4.7, 4.8, 4.9,

4.10, 4.11, 4.12, 4.13). Kaynatma yöntemiyle çekirdekten alınamayan çekirdek yağının ve posada çekirdeğin meydana getirdiği jelimsi yapıdan dolayı kaybolan toplam % 50'lik yağ kaybının önlenmesi önemli bir verim artışı sağlayacaktır. Meyvadaki bu yağ kaybının önlenmesi, meyvanın kurutulması veya yüzeyinin genişletilmesi sonrası çözücü ekstraksiyonuyla mümkün olacaktır. Bu arada işletme giderlerini en aza indirmek ve zaman açısından ekonomi sağlamak amacıyla bu ekstraksiyon işlemleri sırasında enzim ve iyon değiştirici reçinelerin kullanımı fayda sağlayacaktır.

7-Defneyağı içindeki laurik asit oranı yöreye, iklim koşullarına ve meyva türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Hatay bölgesinin değişik yörelerinden toplanan meyvalardan elde edilen yağların bileşiminde % 8,5-13,0 oranında laurik asit olduğu belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda laurik asit oranını ECKEY (1954) % 30-35, YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983) % 11,1 BEİS (1994) %17,2ve AYDIN (1997) % 9,58-11,23 olarak belirlemişlerdir. Elde ettiğimiz sonuçlar YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983) ve AYDIN (1997) tarafından belirlenen değerlerle uyum içindedir. Bazı örneklerde laurik asit oranındaki büyük farklılıklar meyva türlerinin ıslahı ile giderilebilir.

8-Gümüşgöze 1999 meyvasında yaş meyva üzerinden yapılan hesaplamalarda toplam meyva üzerinden meyvanın % 32 perikarp ve % 68 çekirdekten meydana geldiği belirlenmiştir.ECKEY (1954) çekirdek ağırlığının tüm meyva ağırlığına oranını %70 olarak belirtmiştir.

9-Çalışmamızda perikarpte % 25 yağ ve %49 su, çekirdekte %17 yağ ve %31 su bulunmuştur. Bu değerler kuru madde üzerinden perikarpte %49 ve çekirdekte % 25 yağ olarak belirlenmiştir.

		FACHINI (1920) Yaş meyva üzerinden	YAZICIOĞLU (1952)(Kuru meyva üzerinden	YAZICIOĞLU (1952) Yaş meyva üzerinden	TANRIVERDİ (1989) Yaş meyva üzerinden	Sonuçlarımız Yaş meyva üzerinden	(Kuru meyva üzerinden
Perikarp	%Yağı Oranı	<u>26</u>	<u>55,6</u>	<u>37,7</u>	34	25	49
	%Nem Oranı	27	0	32,1	-	49	0
Çekirdek	% Yağ Oranı	12	<u>25,6</u>	<u>18</u>	<u>16</u>	17	25
	%Nem Oranı	<u>32</u>	0	<u>30</u>	-	31	0

Belirtilen bu değerlerin bir kısmı bulduğumuz değerlerle uyum içinde bulunurken bir kısmı değerlerimizle çelişmektedir.

10-Yağ meyva üzerinden tüm meyvadan elde edilen % 19,36'lık yağ veriminin % 7,9'u perikarpten ve % 11,46'sı çekirdekten elde edilmektedir. Kuru madde üzerinden ise elde edilen % 30,5'lik yağ veriminin % 12,5'i perikarpten ve % 18'i çekirdekten elde edilmektedir.

11-Yağ asidi bileşimi bakımından perikarpte; Palmitik asit, Palmitoleik asit, Stearik asit, Oleik asit, Linoleik asit ve Linolenik asit bulunurken çekirdekte; Kaprik asit, Laurik asit, Miristik asit, Palmitik asit, Stearik asit, Oleik asit, Linoleik asit. Linolenik asit, 11-Aykozenoik asit, Aykozanoik asit bulunduğu belirlenmiştir. Çekirdekte Laurik asit oranı % 30,2 olarak bulunmuştur. Laurik asidin doymuş yağlar arasındaki oranı tüm meyvada % 40 iken çekirdekte bu oran % 73 olarak bulunmuştur. YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983) Laurik asidin perikarpte bulunmadığını, çekirdekte ise % 38,7 oranında bulunduğunu, RIAZ ve ASHRAF (1987) Laurik asidin perikarp yağında % 1 ve çekirdek yağında % 45,1 oranında bulunduğunu, defneyağının %33,4'ünün doymuş ve %66,8'inin doymamış yağ asitlerinden ve çekirdek yağında % 51 Laurik asit içerdiğini belirtmişlerdir. Meyva türünün farklı olabileceği düşünüldüğü zaman YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)'nin vermiş olduğu değerler ile bulduğumuz değerlerin uyum içinde olduğu söylenebilir. RIAZ ve ASHRAF (1987) ve BEİS (1994)'ün vermiş olduğu Laurik asit değerleri bulduğumuz değerlere uymamaktadır.

Sonuç olarak Hatay defne meyvasında % 28-35 oranında yağ ve % 38-39 oranında su bulunmaktadır. Bu yağın % 12,5'i perikarpte ve %18'i çekirdekte bulunmaktadır. Yağ asidi bileşimini de % 8,5-13,0 Laurik asit (Dodekanoik asit), % 0,4- 0,8 Miristik asit (Tetradekanoik asit), % 13,1-20,8 Palmitik asit (Hekzadekanoik asit), % 0,3-1,0 Palmitoleik asit (9-Hekzadekanoik asit), % 1,1-2,6 Stearik asit (Oktadekanoik asit), % 36,3-48,3 Oleik asit (9-Oktadekanoik asit), % 20,8-29,9 Linoleik asit (9,12-Oktadekadienoik asit), % 0,5-1,3 Linolenik asit (9,12,15-Oktadekatrienoik asit), % 0,6-1,6 (11-Aykozenoik asit), eser miktarda Kaprik asit (Dekanoik asit) ve eser miktarda Aykozanoik asit oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- ABRAHAM, G., DECOSSAS, KM., HRON, R.J., KUK, MS.,1991. Process Engineering Economic Evaluation of the Ethanol Extraction of Cotton Seed : Preliminary Analysis. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 68 (6): 418-421.
- AGUILERA, J.M., LUSAS, E. W., 1986. Laboratory and Pilot Solvent Extraction of Extruded High Oil Corn. **J. Am.Oil Chem. Soc.**, 63 (2):239-243.
- AKOVALI, G., 1984. **Temel ve Uygulamalı Polimer**. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Basımevi, 442s, Ankara
- ALPAR, S.R.,1969. **Organik Sınai Kimya**. İstanbul Üniversitesi Yayın No: 1505, 464 s,İstanbul.
- ANONİM, 1977. **Sınai Yağlar ve Yağ Asitleri**. D.P.T.Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı. Sınai Yağlar ve Yağ Asitleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT Yayın No :1579, Ankara
- ANONİM, 1986. **İhracatı Geliştirme Merkezi**. (İGEME).Başbakanlık Dış Ticaret İstatistikleri, 1994.
- ANONİM, 1994. Mersin İhracatçılar Birliği. **Özel Yazışma**, Mersin.
- ANONYMOUS, 1969.**Duolite Ion Exchange**. 2nd ed. Diamond Shamrock Chem. Co. 210s, California.
- ARCTANDER, S., 1960. **Perfume and Flavor Materials of Natural Origin**. Det Hoffensbergske Etablissement, Elizabeth, 736s, USA.
- AYDIN, E., 1997. **Sabunlarda ve Yağ Karışımlarında Defneyağı Oranının Saptanması**. Mustafa Kemal Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 66s, Antakya.
- BAYTOP, A., 1983. **Farmasötik Botanik**. İstanbul Üniversitesi Yayın No: 3158, 416 s, İstanbul.
- BAYTOP, T., 1963. **Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri**. İstanbul Üniversitesi Yayın No: 1039, 143-145s, İstanbul.
- , 1984. **Türkiyede Bitkiler ile Tedavi**. İstanbul Üniversitesi Yayın. No: 3255, 520 s, İstanbul.
- BECKER, W.,1978. Solvent Extraction of Soybeans. **J.Am.Oil Chem.Soc.**, 11: 754-761.
- BEİS,S.H.,1994. **Defne Çekirdek Yağının Çözücü Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu**. Osman Gazi Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 81s, Eskişehir.
- BERNARDINI, E.,1973. **Oil and Fat Technology**. II Revised Ed. Technologie. S.R. I. s.227-277.
- , 1982.**Oil Seeds, Oil and Fats**. Vol.I.,B.E.Oil, 642s,Roma.
- , 1983. **Oil Seeds, Oil and Fats**. Vol.II.,B.E.Oil, 616s,Roma.
- BİLGİN, M., 1997. **Defne Meyvalarından Sabit Yağ Üretiminde Yararlanılabilecek Bir Teknoloji Belirlenmesi**. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 61s, Ankara.
- BOSKOW, D., 1996. **Olive Oil Chemistry and Technology**. AOCS Press , USA.
- BOZKURT, A., YALTIRIK, F., ÖZDÖNMEZ, M., 1982. **Türkiye'de Orman Yan Ürünleri**. İstanbul Üniversitesi Yayın No 2845, Orman Fak. Yayın No 302, 190s, İstanbul.

- CHARM, S.E., 1971. **Fundamentals of Food Engineering**. 2nd. Ed. Pergamon Press, 278-314s , Newyork.
- COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., 1983. **Chemical Engineering**. Vol. 2. Unit Operations.3th. Ed. Pergamon Press, 278-314s, New York.
- DAVIS, P.H.,1982.**Flora of Turkey**. 535 s, Edinburg.
- DEMİR, M., TARKAN, Y., 1990. **Analitik Kimya**. Milli Eğitim Basımevi Yayın No:1130, 204 s, İstanbul.
- DIOSADY, L.L., RUBIN, L.J., TING, N., TRASS, O., 1983. Rapid Extraction of Canola Oil. **J. Am. Oil Chem.Soc.**, 60(9): 1953-1661.
- DOMINGUEZ, H., NUNEZ, M.J., LEMA, J.M., 1994. Enzymatic Pretreatment to Enhance Oil Extraction from Fruits and Oilseeds: a Review. **Food Chem.**, 49 :271-286.
- DUKE.A.J.,1987. **CRC Handbook of Medicinal Herbs**. CRC Press Inc. 271,677s, USA.
- ECKEY, E. W.,1954. **Vegetable Fats and Oils**. the Maple Press Co., Newyork.
- EDER, K., 1995. Gas Chromatographic Analys of Fatty Acid Methyl Esters. **J.Chromatog B: Biomedical Applications.**, 671 : 113-131
- ERIKSEN, A.E., 1952. **Removing Oil from Vegetable Material**. U.S. 2,589,238
- GÖKER, Y., ACAR, İ., 1983. Orman Yan Ürünlerinden (Laurus nobilis L.) Akdeniz Defnesi. **İstanbul Üniversitesi Orman Fak. Dergisi**. Seri: B. 33(1) İstanbul.
- GÖKMEN, H., 1973. **Kapalı tohumlular . Angiospermae**. Orman Bakanlığı O.G.M. Yayınları No:564. Seri No: 53, Ankara
- GÖZÜKARA, E.M.,1997. **Biyokimya**, Cilt 2. 3. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.
- GRIEVE, M., 1982. **A Modern Herbal**.(C.F. LEYEL Editör). Penguin Books Ltd. 464,912p, Middlesex. England.
- GÜMÜŞKESEN, S.A., 1993. **Yağ Teknolojisi**. I. Baskı. Ege.Üniversitesi Müh. Fak.Çoğaltma Yayın No:94, İzmir.
- HAFIZOĞLU, H., REUNANEN, M., 1993. Studies on the Components of Laurus nobilis from Turkey with Special Reference to Laurel Berry Fat. **Fat Sci. Technol**, 95 (8) : 304-308
- HEGNAUER, R., 1966. **Chemotaxonomie der Pflanzen**. Band 4. Birkhauser Verlag, 363s, Stuttgart
- HELDMAN, D.R., 1981. **Food Process Engineering**. 2nd. Ed. The Av Pub. Com. Inc. 343-359s Westport..
- HILDTCH, T.P., FRIC, F.R.S., 1956. **Chemical Constitution of Naturel Fats**. 3th ed., Newyork.
- KALAYCIOĞLU, M., 1998. **Hatay Halk Bilimi**. İhsan Ofset, 167s, Hatay.
- KARNOFSKY, G.,1986. Design of Oilseed Extractors. I.Oil Extraction. **J. Am.Oil Chem. Soc.**, 63(8):1011-1014.
- KAYACIK. H., 1967.**Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği**. Cilt 2 . Angiospermae (Kapalı Tohumlar), Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
- KAYAHAN, M., 1984. Bitkisel Yağ Eldesinde Seçici Çözücüler Yardımı ile Ayırma Teknikleri. **Gıda Sanayiinde Teknolojik Gelişmeler Sempozyumu**. 16-18 Mayıs. 1984. 88-105s, İzmir.
- LUSAS, E.W., WATKINS, L.R., RHEE, K. C., 1990. Separation of Fats and Oils by Solvent Extraction. Proceedings of the World Conference on Edible Fats and Oils Processing. (D.R. ERICKSON, Editör.). **J.Am. Oil Chem Soc.**, 442s, USA.
- MILLIGAN, E.D., 1976.Survey of Current Solvent Extraction Equipment. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, .53:286-290.

- MILLIGAN , E.D., TANDY, D.C., 1984. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 61: 1383.
- MUSTAKAS, G.C., 1980. **Handbook of Soybean Oil Processing and Utilization.** (ERICKSON, D.R., PRYDE. E.H., BREKKE, O.L., MOUNTS, T.L. and FALB, R.A. Editör.). American Soybean Association and American Oil Chem. Soc.
- NIEH, C.D., SNYDER, H.E., 1991. Solvent Extraction of Oil from Soybean Flour II Pilot Plant and Two – Solvent Extractions. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 68(4): 250-253.
- ÖZKAN, A., 1995. Yağ Teknolojisi. **Yüksek Lisans Ders Notları.** Antakya.
- ÖZTÜRK, S., 1979. Defne Yaprağı ve Yağı Üretim ve Satışı. **Orman Mühendisliği Dergisi**, Yıl 16. Sayı 4, Ankara.
- PRUTHI, I.S., 1976. **Spices and Condiments National Book Trust.** 269s, New Delhi. India.
- SHEPPARD, L., IVERSON, L., 1975 Esterification of Fatty Acids for Gas – Liquid Chromatographic Analysis. **J. Chromatog. Sci.**, 13 : 448-452
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., 1991. **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 7th. Ed., Florida.
- STEIN, W., GLASSER, F.E., 1976 Continuous Solvent Extraction of Sunflower Seed Groundnuts, Palmkernels, Rapeseed and Copra. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 53:83-285.
- SWERN, D., 1979. **Baileys' Industrial Oil and Fat Products.** 4th. Ed. A. Division of John Wiley and Sons, USA.
- TANG, T.S., TEOH. P.K., 1985 Palm Kernel Oil Extraction- the Malaysian Experience. **J. Am. Oil Chem.Soc.**, 62(2) :254-258.
- TANKER, M.,TANKER, N., 1998. **Farmakognozi.** Ankara Üniversitesi Eczacılık Fak. Yayın No: 66, Cilt 1 284-289s, Ankara.
- TANRIVERDİ, H., 1989. **Defne Meyvası Sabit Yağının Ekstraksiyonu ve Kalitesinin Belirlenmesi Konusunda Analitik Çalışmalar.** Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- TEMEL BRITANICA . Cilt 5.100s. Ana Yayıncılık.
- TREYBAL, R.E., 1981. **Mass Transfer Operations.** 3th. Ed. Mc. Graw-Hill Book Co. 784s, Singapore.
- TELEFONCU, A., 1993. **Besin Kimyası.** Ege Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 149, 216s, İzmir.
- TOPÇUOĞLU, A., 1964. **Defne Yaprağı İstihali, İstihsal Tekniği ve Kıymetlendirilmesi.** Teknik Haberler Bülteni, Yıl 3. Sayı 11, Ankara
- TÜKEL, S.S., 1984. **Biyokimya'ya Giriş.** Çukurova Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 62, 217s, Adana.
- TÜRK STANDARTLAR ENSTİTÜSÜ, 1985. **Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşma Sayısı (TS 4962),** Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları, 5s, Ankara.
- ,1986. **Hayvansal ve Bitkisel Yağlar- Peroksit Sayısı (TS 4964),** Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları, 9s, Ankara.
- ,1986.**Hayvansal ve Bitkisel Yağlar- Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini (TS 1605).**Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları, 3s, Ankara.
- ULLMAN, 1956. **Encyclopedia der Technische Chemie.** Fette und Fettsaeuren, 45-552s, München. Berlin.
- YAZICIOĞLU. T., 1952. **Türk Defne Meyvelerinin Terkibi ve Bu Meyvalardan Elde Olunan Yağlar Üzerinde Araştırmalar.** Ankara Üniversitesi Ziraat Fak. Yıllığı, 2: 51-58.
- YAZICIOĞLU, T., KARAALİ, A., 1983. **Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşenleri.** TÜBİTAK Yayın No: 70.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Hatay-Antakya'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Antakya'da tamamladım. 1994 yılında girdiğim Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinden, 1998 yılında kimyager ünvanı ile mezun oldum. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.

