



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ULTRASON DESTEKLİ MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK *Tamarindus Indica* TOHUMU YAĞ ASİDİ BİLEŞENLERİNİN
BELİRLENMESİ

Özlen ÖZKURT

TEMMUZ 2020

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ULTRASON DESTEKLİ MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK *Tamarindus İndica* TOHUMU YAĞ ASİDİ
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZLEN ÖZKURT

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU

TEMMUZ 2020

Özlen ÖZKURT tarafından **Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU** danışmanlığında hazırlanan “ **Ultrason Destekli Mikrodalga Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak *Tamarindus İndica* Tohumu Yağ Asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi** ” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Kayseri Üniv.)

Üye : Doç. Dr. Yavuz SÜRME (Niğde Ömer Halisdemir Üniv.)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU (Niğde Ömer Halisdemir Üniv.)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.

Özgen ÖZSURT



ÖZET

ULTRASON DESTEKLİ MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK *Tamarindus İndica* TOHUMU YAĞ ASİDİ BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZKURT, Özlen

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU

Temmuz 2020, 90 sayfa

Bu tez çalışmasında *Tamarindus İndica* tohumunun yağ asidi bileşenleri üzerine ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemi kullanılarak bir araştırma yapılmıştır. *Tamarindus İndica*, dilimize demirhindi olarak geçmiştir. Tropik bölgelerde bulunmakla birlikte özellikle Mısır ve Hindistan'da yetiştirilmektedir. Meyveleri 12-15 cm uzunluğunda kahverengi ve baklagiller görünüşüdür. *Tamarindus* sindirim sistemi üzerinde olumlu etkilerinin yanı sıra mükemmel bir C vitamini ve zengin bir antioksidan kaynağıdır. Ayrıca kan şekerinin dengede tutulmasında faydaları ispatlanmıştır. Tez çalışmasında ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yönteminin geleneksel Soxhlet ekstraksiyon yönteminden çok daha hızlı olduğu görülmüştür. Yağ asidi bileşenleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) yöntemiyle belirlenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde en fazla ürüne çözücü olarak etil alkol ve metil alkol kullanıldığında ulaşılmıştır. En iyi ikinci çözücü asetondur. En az ürün ise hekzan çözücü olarak kullanıldığında ulaşılmıştır. Kullanılan her çözücü türünde linoleik asit ve araşidik asit tespit edilmiştir. Önemli bir yağ asidi olan kaprik asit, ligroserik asit ve nervotik asite sadece metil alkol ekstraksiyonunda saptanmaktadır.

Anahtar Sözcükler: *Tamarindus İndica*, Ultrason Destekli Mikrodalga Ekstraksiyon, Soxhlet Ekstraksiyon

SUMMARY

DETERMINATION OF *Tamarindus Indica* SEED FATTY ACID COMPONENTS USING ULTRASOUND- ASSISTED MICROWAVE EXTRACTION METHOD

Özkurt, Özlen

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Rifat BATTALOĞLU

July 2020, 90 pages

In this thesis, a research was carried out on the fatty acid components of *Tamarindus Indica* seed using the ultrasound assisted microwave extraction method. Although it is found in all tropical regions, it is especially grown in Egypt and India. It is an important tree species due to its yellow and pinkish flowers, different leaves, its impressive appearance of 20-25 m and the taste of its fruits. Both the leaf, bark, flower and fruit of the tree have very healing ingredients. Its fruits are 12-15 cm long, brown and legumes look. Besides its positive effects on the digestive system, *Tamarindus* is very important source of vitamin C and a rich antioxidant. It has been found that ultrasound assisted microwave extraction method is much faster than the traditional method of Soxhlet extraction in determining *Tamarindus Indica* seed fatty acid. Fatty acid components were determined by GC-MS method. When the analysis results were examined, the most products were reached when using ethyl alcohol and methyl alcohol as a solvent. The second best solvent is acetone. The least amount of product was reached when it was used as a hexane solvent. Linoleic acid and arachidic acid were identified in each type of solvent used. Capric acid, an important fatty acid, is detected only in the extraction of methyl alcohol to the ligameric acid and nervotic acid.

Keywords: *Tamarindus Indica*, Ultrasound Assisted Microwave Extraction, Soxhlet Extraction

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında halk arasında demirhindi ya da Hint hurması isimleri ile bilinen sindirim, kalp, dolaşım ve sinir sistemi ile ilişkili faydaları olduğu düşünülerek tüketilen *Tamarindus Indica* meyvesi tohumlarının ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemi (MDSE) ile yağ asitlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların ultrason ve mikrodalga etkisinin çözücü değişimlerine bağlı olarak karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Böylelikle güncel bir araştırma konusu olan ultrason ve mikrodalga destekli yöntemin uçucu yağ analizlerine etkisi belirlenmeye çalışılacaktır. Yağ asitleri bileşenleri GC-MS yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde en fazla sayıda ürüne etil alkol ve metil alkol çözücü olarak kullanıldığında ulaşılmıştır. İkinci olarak en iyi çözücü aseton olarak göze çarpmaktadır. En az ürün ise hegzan çözücü olarak kullanıldığında ulaşılmıştır. Kullanılan her çözücü türünde linoleik asit tespit edilmiştir. Önemli bir yağ asidi olan kaprik asit, ligroserik asit ve nervotik asite sadece metil alkol ekstraksiyonunda saptanmaktadır.

Yüksek Lisans Tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, bu tezin konusunun belirlenmesinde, çalışmalarımın yürütülmesi ve değerlendirilmesine yön veren, çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Öğrenim hayatım boyunca bana her zaman sonsuz destek olan ve sabır gösteren aileme minnet ve şükran duygularımı sunarım. GC/MS analizlerinin gerçekleşmesinde Erciyes Üniversitesi TAUM ile öğrenim hayatım boyunca emeği geçen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR	xiii
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM II	3
2.1 Yağlar	6
2.2 Yağ Asitleri	8
2.2.1 Yağ asitlerinin isimlendirilmesi	9
2.2.2 Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri	11
2.2.3 Yağ asidinin kimyasal özellikleri	13
2.2.4 Yağ asidinin sınıflandırılması	13
2.2.4.1 Doymuş (Satüre) Yağ Asitleri	14
2.2.4.2 Doymamış (ansatüre) yağ asitleri	16
2.2.4.2.1 Tekli doymamış yağ asitleri	16
2.2.4.2.2 Çoklu doymamış (poliansatüre) yağ asitleri	18
2.2.4.2.2.1 Trans yağ asitleri	20
2.2.4.2.2.2 Ek gruplu yağ asitleri	22
2.2.4.2.2.3 Halkalı yapılu yağ asitleri	23
2.2.5 Yağ asitlerinin reaksiyonları	23
2.2.5.1 Hidrolizasyon	24
2.2.5.2 Esterleşme (Esterifikasyon)	24
2.2.5.3 Sabunlaşma	26
2.2.5.4 Alkil zincirlerinin tepkimeleri	26
2.2.5.5 Alkenil zincirlerinin tepkimeleri	27
2.2.5.6 Karboksil grubunun girdiği reaksiyonlar;	27
2.2.5.7 Yağ asidi zincirinin girdiği reaksiyonlar	29

2.2.6 Yağ asitlerinin insan sağlığı açısından önemi.....	31
2.3 Yağ Asitlerinin Endüstriyel Uygulamaları.....	35
2.3.1 Tıpta yağ asitleri	35
2.3.2 Gıda endüstrisinde yağ asitleri.....	35
2.3.3 Tekstil endüstrisinde yağ asitleri	36
2.3.4 Kozmetik endüstrisinde kullanılan yağ asitleri.....	36
2.4 Analiz Yöntemleri	38
2.4.1 Destilasyon yöntemi	38
2.4.1.1 Su destilasyonu hydrodistillation - hd	39
2.4.1.2 Buhar destilasyonu steam distillation	40
2.4.1.3 Vakum destilasyonu vacuum distillation-vd.....	41
2.4.1.4 Hidrodifüzyon destilasyonu	41
2.4.1.5 Mikrodalga destekli destilasyonu (MWD)	42
2.4.1.6 Fraksiyonlu destilasyon	42
2.4.1.7 Moleküler destilasyon.....	42
2.4.2 Ekstraksiyon yöntemleri	42
2.4.2.1 Soxhlet ekstraksiyonu	43
2.4.2.1.1 Basınçlı soxhlet ekstraksiyonu	45
2.4.2.1.2 Otomatikleştirilmiş soxhlet ekstraksiyonu.....	46
2.4.2.1.3 Ultrason destekli soxhlet ekstraksiyonu.....	47
2.4.2.1.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyonu	49
2.4.2.1.5 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu	52
2.4.2.1.6 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu.....	56
2.5 Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)	57
2.6 Tamarindus indica (Demirhindi)	59
2.6.1 <i>Tamarindus indica</i> sağlıkla ilgili etkileri.....	63
BÖLÜM III.....	65
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
3.1 Materyal	65
3.1.1 Meyve Tohumu Örneği	65
3.1.2 Kimyasal maddeler	65
3.1.3 Laboratuvar malzemeleri ve cihazlar	66
3.2 Yöntem	66
3.2.1 Ham yağ tayini ve yağ asitleri analizleri.....	66

BÖLÜM IV	68
BULGULAR VE TARTIŞMA	68
4.1 Meyve Örneklerinin Yağ Analizleri.....	68
4.2 Meyve Tohumu Örneklerinin Yağ Asitleri Bileşenleri	69
4.2.1 Metil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri	69
4.2.2 Etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri	70
4.2.3 Kloroform ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri.....	72
4.2.4 n-Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri	73
4.2.5 Aseton ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri	75
BÖLÜM V	79
SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR.....	80
ÖZ GEÇMİŞ.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.2. Doymuş yağ asitleri ve özellikleri.....	15
Çizelge 2.3. Doymamış yağ asitleri.....	17
Çizelge 2.4. Ek gruplu yağ asitleri.....	23
Çizelge 2.5. Halkalı yapılu yağ asitleri.....	23
Çizelge 2.6. Analiz Yöntemleri.....	38
Çizelge 2.7. 100 g çiğ <i>Tamarindus indica</i> besin değeri.....	61
Çizelge 4.1. Metil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları	69
Çizelge 4.2. Etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları...	71
Çizelge 4.3. Kloroform ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları	72
Çizelge 4.4. n-Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları	74
Çizelge 4.5. Aseton ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları.....	75
Çizelge 4.6. Tüm çözücülere göre elde edilen yağ asitleri.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gliserol ve triaçilgliserol	7
Şekil 2.2. Yağın hidrolizi	7
Şekil 2.3. Bir doymuş yağ asidinin genel formülü.....	9
Şekil 2.4. Yağların genel yapısı	10
Şekil 2.5. Bazı tekli doymamış yağ asitlerinin yapı formülleri	10
Şekil 2.6. Asetik asitin yapısı.....	14
Şekil 2.7. Bitkisel yağların yapısında bulunan doymuş yağ asitlerinin yapı formülleri .	15
Şekil 2.8. Bazı tekli doymamış yağ asitlerinin yapı formülleri	18
Şekil 2.9. Bazı çoklu doymamış yağ asitlerinin yapı formülleri.....	19
Şekil 2.10. Oleik asit ve elaidik asit geometrik izomer yapıları	22
Şekil 2.11. Tüberkülostearik asit	22
Şekil 2.12. Halkalı yapılı yağ asitlerinin yapı formülleri r	23
Şekil 2.13. α -Halojenlerin oluşma reaksiyonu.....	27
Şekil 2.14. Alkenil zincirin verdiği tepkimeler.....	27
Şekil 2.15. Karboksilik asidin verdiği tepkimeler	28
Şekil 2.16. Basit damıtma	39
Şekil 2.17. Sabinanhidratasetat2 ta meydana gelen termal degradasyon	40
Şekil 2.18. Su buharı destilasyon düzeneği	41
Şekil 2.19. Soxhlet ekstraksiyon düzeneği	44
Şekil 2.20. Ultrason destekli soxhlet ekstraksiyon düzeneği.....	47
Şekil 2.21. Ultrason destekli ekstraksiyon düzeneği	48
Şekil 2.22. Mikrodalga destekli ekstraksiyon şematik gösterimi	51
Şekil 2.23. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma şekilleri.....	51
Şekil 2.24. Mikrodalga destekli soxhlet ekstraksiyonu (a) ve mikrodalga destekli clevenger destilasyonu (b)	52
Şekil 2.25. Saf bir madde için basınç-sıcaklık diyagramı.....	53
Şekil 2.26. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi	55
Şekil 2.27. Basınçlı sıvı ekstraksiyon sistemi	56
Şekil 2.28. GC/MS sisteminin şematik gösterimi.....	58
Şekil 2.29. GC/MS cihazının şematik gösterimi.....	58

Şekil 2.30. Tamarindus indica meyvesi	60
Şekil 2.31. Tamarindus indica çekirdeği	64
Şekil 3.1. Tamarindus indica tohumu	65
Şekil 3.2. Mikrodalga fırına modifiye edilmiş Soxhlet cihazı	67
Şekil 4.1. Metil alkol ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramı..	70
Şekil 4.2. Etil alkol ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramı....	72
Şekil 4.3. Kloroform ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramı .	73
Şekil 4.4. n-Hekzan ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramı..	75
Şekil 4.5. Aseton ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramı	76



SİMGE VE KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
MDSE	Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu
MWD	Mikrodalga destekli destilasyonu
GC/MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
CLA	Konjuge Linoleik Asit
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
MUFA	Tekli Doyunmamış Yağ Asidi (Mono Unsaturated Fatty Acid)
PUFA	Çoklu Doyunmamış Yağ Asidi (Poly Unsaturated Fatty Acid)
mL	Mililitre
L	Litre

BÖLÜM I

GİRİŞ

Bitkiler ekolojik denge içinde dünya hayatının devam etmesi için doğal bir unsur olarak canlı hayatında önemli bir yere sahiptir. Fotosentez yaparak kendi besinlerini kendileri üreten bitkiler oksijenli solunum yapan canlılar için de birinci derecede oksijen kaynağıdır. İnsanlar için bitkiler hem yiyecek olarak önemlidir hem de hayatta kalmak için gereklidir. İnsanlar bitkilerden birçok amaçla istifade ederler. Nefes alıp vererek başlayan bu hayatta kalma düzeninde yiyecek olarak da tahıl, baklagil, sebze ve meyveleri tüketirler. İnsanların hayatları boyunca nefes almak dışında da her alanında olan bitkiler tarım, gıda, hayvancılık, sanayi, ticaret, endüstri gibi alanlarda insanlığın gelişmesi için ham madde olma niteliği taşır. En temel ihtiyaçların giderilmesinde, bilim ve teknolojinin gelişmesinde bitkiler insanlar için vazgeçilmezdir. Ülkemizin, coğrafi konumu nedeniyle bitki ve iklim çeşitliliğinin farklılığı sayesinde yüksek tarım potansiyeli ve geniş yüzölçümü ile tıbbi ve aromatik bitkiler yönünden önemli ülkelerden birisidir. Geleneksel ve modern tıpta aromatik tıbbi bitkiler; sağlıklı kalınması, hastalıkların önlenmesi ve hastalıkların iyileştirilmesi için ilaç olarak kullanılmaktadır. Günümüzde modern tıptaki gelişmelere rağmen halen geleneksel tıp (alternatif tıp, destekleyici tıp, tamamlayıcı tıp) uygulamaları devam etmektedir (Kayıran ve Kırıcı, 2019). Yağ asitleri, sıvı ve katı yağlarda esterleri olarak bulunurlar ve düz zincirli çift karbon sayılı mono-karboksilik asitlerdir. Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri, genellikle düz zincir türevleridir ve iki karbonlu birimlerden sentezlendikleri için çift sayıda karbon atomları içermektedirler (Murray, 1990). Organizmada yağ asitleri, kompleks lipitler halinde hücrenin yapısında, az bir kısmı da doku ve hücrelerde serbest yağ asidi şeklinde bulunurlar. Bitki, hayvan ve mikroorganizmalarda fazla miktarda yağ asidi izole edilmiştir. Yağ asitleri bir ucunda metil grubu bulunduran uzun bir hidrokarbon zincirlerine diğer ucunda ise karboksil grubu bulundurlar. Bileşiğin karboksil grubundan dolayı asidik karakter göstermektedir. Yağ asitleri, trigliseritlerin yapı taşlarıdır. *Tamarindus indica*, halk arasında demirhindi adıyla da bilinen, sinamekigiller familyasından çiçekleri, dalların ucunda sarı ya da kırmızımsı salkımlar halinde bulunan, daha çok rutubetli ve gölgeli yerlerde yetişen 20-25 m boyunda, yaprak dökmeyen demirhindinin yaprakları ve uzun kahverengi kabukları ile karakterize baklaya benzer. Bu meyvenin yapısında; protein,

şeker, pektin, A, B1, B2, B3, B5, B6, E ve C vitaminleri, potasyum, magnezyum, fosfor, kalsiyum, sodyum, selenyum, demir ve bakır gibi mineraller mevcuttur. İçinde barındırdığı A, C ve E vitaminleri ve selenyumdan dolayı antioksidan kaynağıdır. Aynı zamanda tartarik asit, sitrik asit ve malik asit içerir. Sindirim sistemine iyi geldiği iştah acıcı olarak kullanıldığı, mükemmel bir C vitamini kaynağı, bağışıklık sistemini güçlendirici özelliklerinin olduğu ayrıca güçlü bir antioksidan içeriği ile doğal olarak kansere karşı vücudu koruduğu bildirilmektedir. Bu tez çalışmasında *Tamarindus indica* meyvesi tohumlarının, son derece güncel yöntemler olan ultrason ve mikrodalga ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak yağ asitleri bileşenleri GC-MS yöntemiyle belirlenmiştir.



BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

Bitkiler düşük maliyetleri ve sağlık için faydalı olmaları nedeniyle antioksidan, vitamin, mineral ve besin kaynağı oluşturmaktadırlar. Bitkilerin bu özellikleri nedeniyle pekçok hastalığın tedavisinde faydalanılmaktadır. Bitkiler; hastalıkların iyileştirilmesinde hastalıkları önleme ve tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır (Korkmaz ve Karakurt, 2014).

Bitkilerin tedavi amacıyla kullanılması ilk uygarlıklara kadar dayanır. Bitkilerden elde edilen ilk etken madde 1805'te Alman kimyacı Sertumer tarafından afyon bitkisinden elde edilen morfindir. Daha sonraları doğal ilaçların sentetik türevleri sentezlenerek insanların hizmetine sunulmuştur. Bazı doğal ilaçların laboratuvarlarda sentezi pahalı bir işlem olduğu için hala bitkisel droglardan elde edilmektedir. Sentetik olarak elde edilen ilaçların istenmeyen yan etkilerinin olması, insanların tekrar doğal kaynaklı ilaçları kullanmaya yönlendirilmiştir. Bitkisel drogların tedavide kullanılmasının başka bir üstünlüğü de birkaç etkiye sahip olmalarıdır. Oysa sentetik ilaçlar sadece tek etkiye sahiptirler. Bu nedenle yeni doğal ilaç hammaddeleri bulmak üzere bitkiler üzerinde yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır (Baytop, 1984) .

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)' in verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ki insanların yaklaşık %80'i önemli sağlık ihtiyaçları için bitkisel kökenli ilaçları kullanmaktadırlar. Buna ek olarak, günümüzde farmakolojik olarak üretilen ilaçların etken maddelerinin minimum %25'ini bitkiler teşkil etmektedir. Sentetik olarak üretilen birçok ilacın etken maddeleri de ilk defa bitkilerden izole edilen kimyasalların yapı benzerleridir. İlaç elde edilen bitkilere olan talep; toksik etkilerinin azlığı, yan etkilerinin olmaması, düşük maliyetli olması ve doğal olarak üretilmiş olması sebebiyle hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde artış göstermektedir (Sekar ve Kandavel, 2010).

Tıbbi bitkilerden yararlanarak hastalıkları tedavi etme alışkanlıkları günümüzde "alternatif tıp", "geleneksel tıp" ya da "tamamlayıcı tıp" adı altında giderek artmaktadır (Ersöz, 2012; Kırıcı, 2015).

Bitkilerden elde edilen ilaçların alternatif tıp adı altında toplanıp bilim adamlarınca araştırılması ilgi çekici bir alan olmuştur. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre metabolitlerin ekolojide değişik işlevlerin gerçekleşmesinde rol aldıkları kanıtlanmıştır (Sökmen ve Gürel, 2001).

İnsan ile bitki arasındaki ilişkisinin ilk kanıtları 60 bin yıl öncesine dayanmaktadır. İlk çağlardan kalan arkeolojik araştırma verilerinin incelenmesinden çıkarılan bilimsel sonuçlara göre insanlar, civanperçemi, ebe gümece, hatmi, sümbül gibi bitkileri besin elde etmek ve sağlık ile ilgili konularda kullanmışlardır (Kayıran ve Kırıcı, 2019).

Anadolu’da halkın bitkileri uzun yıllardan beri tedavide kullandıkları bilinmektedir. Türkiye’de yapılan etnobotanik araştırmalarda tıbbi amaçlı kullanılan bitki türlerinin 500 civarında olduğu tespit edilmiştir (Faydaoğlu ve Sürücüoğlu, 2011). Baytop, “Türkiye’de Bitkilerle Tedavi” adlı kitabında, doğal olarak yetişen bitki türlerinin 500 kadarının tedavide kullanıldığını bildirmiştir. Kodesklere kayıtlı bitki türü sayısı ise ancak 140 kadardır. Aktarlarda satılan tıbbi bitki sayısının 300 civarında olduğu belirlenmiştir (Baytop, 1999).

Türkiye coğrafi konumu, iklim ve bitki çeşitliliği, tarımsal potansiyeli, geniş yüzölçümü sayesinde tıbbi ve aromatik bitkiler ticaretinde önde gelen ülkelerden biridir. Türkiye’nin bu önemi; gelişmiş ülkelerdeki yerleşmiş bitkisel ilaç, bitki kimyasalları, gıda ve katkı maddeleri, kozmetik ve parfümeri sanayilerinin girdisini oluşturan pek çok bitkisel ürünü veren bitkilerin ülkemiz florasında bulunmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu bitkiler çoğunlukla doğadan toplanarak pazarlanmaktadır (Bayram vd., 2010).

Bitkilerin kök, kabuk, gövde, yaprak, meyve ve çiçek gibi kısımlarından farklı tekniklerle elde edilen; oda sıcaklığında sıvı halde olan, uçucu ve güçlü kokulu, çabuk kristalleşebilen, çoğunlukla açık sarı veya renksiz olan, bitkiye kendine has kokusunu ve lezzetini veren, pekçok bileşikten oluşan, su ile sürüklenme özelliğine sahip yağimsı, oksijenli terpenoid türevleri, benzoid yapıdaki bileşenler, azot veya kükürt içeren ve genel olarak terpenlerden oluşan karışımlardır (Yaman ve Kuleaşan 2016).

Tüm uçucu yağlar depolama boyunca, uzun süre hava, ışık ve ısıya maruz kaldıklarında

çoğunlukla oksidasyona, polimerizasyona ve hidrolizasyona uğrarlar. Bundan dolayı uçucu yağların muhafazası hava geçirmez, koyu renkli cam ya da alüminyum kaplarda ağzı sıkıca kapalı bir şekilde, eğer mümkünse azot altında, soğuk ve karanlık yerlerde yapılmalıdır (Kaya ve Ergönül, 2015).

Nitel ve nicel analiz, bir örnek hazırlama işlemine karar verir. Ekstraksiyon basamağı, çoğu analitik işlemlerin vazgeçilmez bir parçasıdır. 1879 yılında F. Soxhlet tarafından geliştirilen ve 1980'lerin ortalarına kadar çok popüler olan Soxhlet ekstraksiyonu günümüzde hala rutin laboratuvarların çoğunda kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişmiş ekstraksiyon tekniklerine artan bir talep olmuştur. Bunun nedeni, otomasyona uygun olması, ekstraksiyon zamanının kısalması, organik solvent tüketiminin azalması, analitik laboratuvarlarında kirliliğin önlenmesi ve örnek hazırlama maliyetindeki azalmadır (Wanve ve Wong, 1996).

Uçucu yağların elde edilmesinde; bitkilerin kök, kabuk, yaprak, çiçek, meyve ve tohumları destilasyon, ekstraksiyon veya presyon yöntemleri kullanılır, oda sıcaklığında çoğunlukla sıvı olan, kolayca kristallenebilme özelliğine sahip, çoğunlukla renksiz aromatik hidrokarbon karışımlardır. Uçucu yağlar aynı zamanda bulunduğu bitkiye karakteristik özellik sağlayıp bitkiye ait koku ve lezzeti veren, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan, oda sıcaklığında uçucu özellikte olan ve su ile sürüklenme özelliğine sahip yağimsi karışımlardır. En belirgin özellikleri ise uçucu ve kokulu olmalarıdır. Sabit yağlardan ayrılan en önemli özelliği ise sulu etanolde çözünebilmesidir (Cellat, 2011; Khosvari ve Sendi, 2013; Sosa vd., 2012; Nour vd., 2014). Bütün uçucu yağların saklanması, uzun süre hava, ışık ve ısıya maruz kaldıklarında genellikle oksidasyona, polimerizasyona ve hidrolizasyona uğrarlar. Bu yüzden uçucu yağlar hava almayan, koyu renkli cam veya alüminyum kaplarda mümkünse azot altında ağzı sıkıca kapalı, soğuk ve karanlık bir ortamda depo edilmelidirler (Kaya ve Ergönül, 2015).

Birçok kokulu bitkiden ekstraksiyon, presleme ve buhar destilasyonu yöntemleri ile elde edilen uçucu yağlar, gerek aroma kullananlar ve gerekse bu ürünleri üretenler için çok önemli bir kaynaktır. Bitkiler ürünlere, belirgin ve tanımlamada rol oynayan kokularını verirler. Bu kokular bitkinin türüne, bitki kısmına çevre koşullarına, iklim ve toprak şartlarına, hasat zamanına ve hasattan sonra destilasyona kadar ki bakım ve muhafaza ile orantılı olarak değişen organik maddelerin kompleks bir karışımıdır (Bayrak, 2006).

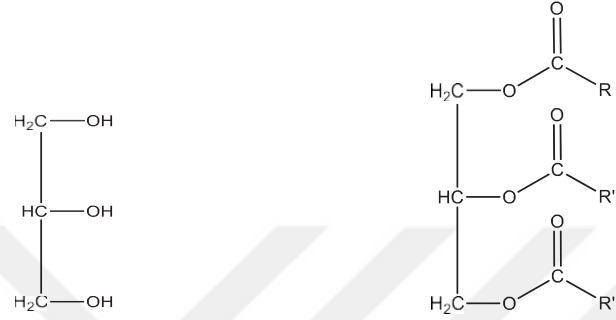
Uçucu yağ eldesin de; süperkritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu, ultrasonik destekli mikrodalga ekstraksiyonu, ohmik destekli hidrodestilasyon gibi yöntemler ise günümüzde gelişme gösteren modern tekniklerdir (Kaya ve Ergönül, 2015).

2.1 Yağlar

Yağlar, hayvanlarda, bitkilerde, genel olarak yiyecek maddelerinde ve insan vücudunda bulunur. Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Esas yapısı; hidrojen (H), karbon (C) ve oksijenden (O) meydana gelmiştir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir. Suda erimeyen; eter, benzin, aseton gibi çözücülerde eriyen kimyasal yapıdaki lipitlerin bir bölümünü yağlar meydana getirir. Yağlar diyet yaparken, önemli olup protein ve karbonhidratlarla birlikte alınması zorunlu besin unsurudur (Taşan ve Geçgel, 2007). Beslenme için gerekliliği kadar sağlık açısından da büyük önem teşkil etmektedir (Karaca ve Aytaç, 2007). Bu organik maddeler proteinlerle birleşip lipoproteinleri oluşturarak hücrenin yapı maddelerini meydana getirmekte, aynı zamanda yüksek enerji kaynağı sağlamaktadırlar. Yağda eriyen vitaminlerin (A, D, E, K) kaynağını da yine yağlar oluşturmaktadır (Mol, 2008). Suda çözünmeyen fakat eter, benzen, kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilen farklı yapıları bileşikler yağ olarak tanımlanır (Karaca ve Aytaç, 2007). Yunanca yağ anlamına gelen *lipos* kelimesinden “lipit” ismi türemiştir. Yağların tümüne organik kimyada genel olarak lipit adı verilir. Lipitler kaynakları göz önünde tutularak bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, madeni, eteri yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılır. Lipit çeşitleri basit lipitler, bileşik lipitler ve steroller olarak üçe ayrılır. Basit lipitler yağlar ve mumlardır. Bileşik lipitler ise fosfolipitler, glikolipitler, ve lipolipitlerdir. Yağlar, yağ asitleri ile gliserol moleküllerinin birleşmesinden oluşurlar. Yağların bileşimindeki karbon ve hidrojenin fazlalığı, karbonhidratlara nazaran daha zengin enerji kaynağı olmalarını sağlar.

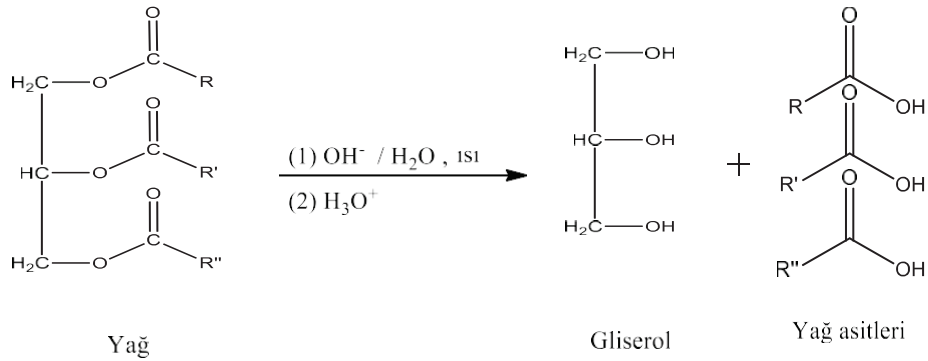
Yağ asitleri biyomoleküllerin hidrofobik ailesini oluştururlar. Polar olmayan çözücüler ile yapılan ekstraksiyondan elde edilen toplam yağın sadece küçük bir kısmı, uzun zincirli karboksilik asitlerden oluşmaktadır. Biyolojik kökenli karboksilik asitlerden çoğu, gliserolün (gliserinin) esterleri şeklinde bulunur ve bunlara triaçilgliseroller denir.

Triaçilgliseroller, bitkisel ya da hayvansal kaynaklı yağlardır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan triaçilgliserollere sıvı yağlar; katı halde bulunanlarına da katı yağlar denir. Üç açıl grubu da aynı olan triaçilgliseroller basit triaçilgliserollerdir. Açıl gruplarının farklı olduğu triaçilgliseroller ise karışık triaçilgliseroller olarak adlandırılırlar ve bunlar en yaygın olarak bulunanlardır. Gliserol (gliserin) ve triaçilgliserolün yapısı Şekil 2.1' de gösterildiği gibidir (Solomons, 2002)



Şekil 2.1. Gliserol ve triaçilgliserol

Yağ; bir molekül gliserol, üç molekül yağ asitlerinden oluşmaktadır (Fidanbaş vd., 2015). Şekil 2.2' de gösterildiği gibi bir yağın hidrolizi sonucunda yağ asitlerinin bir karışımını verir (Solomons, 2002).



Şekil 2.2. Yağın hidrolizi

Yağı oluşturan unsurlardan gliserol, yağ bitkilerinde aynıdır fakat yağ asitleri yağ bitkisinde farklı bir kompozisyonda bulunmaktadır. Yağ asitleri bileşimi yağın kullanım alanlarını belirlemektedir. Bu özelliklerine dayanarak, sıvı yağ, sabun, parfümeri ve benzeri endüstri kollarında kullanımı tercih edilmektedir (Karaca ve Aytaç, 2007).

2.2 Yağ Asitleri

Yağlar, çok geniş ve karmaşık bir grup olan lipitlerin büyük kısmını oluşturur. Yağın %95-99'unu trigliseritleri, %1-5'ini de mono ve digliseritler, fosfatitler, serbest yağ asitleri, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluşturur. Yağlar, çeşitli karboksilli asitler ve gliserit karışımı şeklindedir. Yağlarda yaygın olarak görülen serbest karboksilli asitler; laurik, miristik, palmitik, stearik ve oleik asitlerdir.

Yağ asitlerinin yapı taşı trigliseritlerdir. Doymamış yağ asitleri karbon zinciri üzerinde farklı pozisyonlarda, karbon-karbon arasında bir veya birden fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri olarak tanımlanmaktadır, bu yağ asitlerince zengin olan yağlara ise doymamış yağlar denilmektedir. Doymamış yağ asitleri, doymuş yağ asitlerine göre daha reaktiftir. Bu reaktivite yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısına bağlı olarak artmaktadır (Nas vd., 2001).

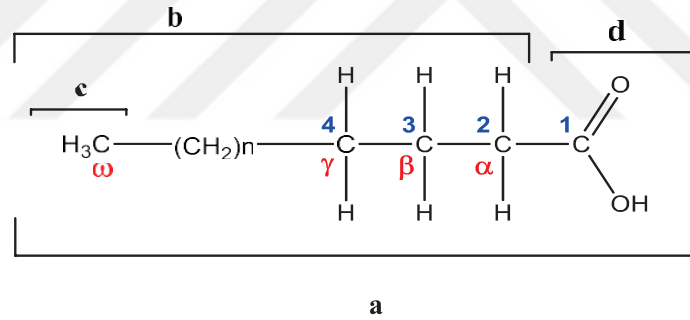
Stearik asid doymuş yağ, oleik asidin ise doymamış yağ olup, stearik asitten iki adet hidrojeni eksiktir. Linoleik ve alfa-linolenik asit, en fazla bitki ve balık yağlarında bulunmaktadır. Vücutta sentezlenemedikleri için dışardan besin yoluyla alınmaları gereklidir. Bu yağ asitleri prostaglandin adı verilen hormonumsu bileşiklerin oluşumunda yer almaktadır, prostaglandinlerin görevi enfeksiyona bağlı yangı tepkilerini kontrol etmektedir (Champe ve Harvey, 1997).

Doymuş yağ asitleri doğal yağlarda yaygın olarak bulunurlar. Genel formülleri ($C_nH_{2n}O_2$) olarak belirlenmiştir. Çift sayıda C atomu içerirler tek C' lu yağ asitleri bitkisel yağlarda bulunmazlar. Bu gruptaki en kısa zincirli yağ asidi 4C atomuna sahip bütrik asit, en uzun zincirli yağ asidi 24C içeren lignoserik asittir. Daha uzun zincirli yağ asitleri mumların yapısında yer alır. Bugüne kadar saptanmış en uzun zincirli doymuş yağ asidi ise 38C içeren oktatriakontanoik asittir. Kısa zincirli yağ asitleri 2-8 C içerenler, oda sıcaklığında sıvıdır. Yağ asitlerinin zincir uzunlukları arttıkça erime noktaları yükselir. Bu nedenle 8'den fazla C içeren yağ asitleri yapısına katıldıkları yağlara katı karakter kazandırır.

Doymuş yağ asitlerin saflığının belirlenmesindeki en önemli saflık kriteri erime noktasıdır. Bir doymuş yağ asidine ortalama molekül ağırlığını değiştirmeyecek kadar

yağ asiti ilave edildiğinde erime noktasında önemli değişikliklere neden olur. Hayvansal organizmalar yağ asitlerinin 1-9 C atomları arasında çift bağ koyamazlar bu nedenle bu yağ asitleri hayvansal organizmalar için esansiyel karakter göstermelidir. Tüm doğal, düz zincir yağ asitleri çift sayıda C atomu içerir. Aynı sayıda C atomu içeren doymuş ve doymamış yağ asitleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler.

Doymuş yağ asitindeki karbon zinciri birçok konformasyona sahiptir. Ancak zincir çoğunlukla komşu metilen gruplarındaki sterik etkiyi en aza düşürecek şekilde düzenlemiştir. Doymuş yağ asitleri çok iyi kristallenirler ve büyük Van der Waals etkileşimlerine sahip olmaları nedeniyle erime noktaları yüksektir. Molekül kütlesi artarsa erime noktası da artar. Doymamış yağ asitlerinin ikili bağlarının *cis*-konfigurasyonunda olduğu için karbon zincirindeki eğilme, kristal istiflenmeyi direk olarak etkiler ve bu nedenle moleküller arası Van der Waals etkileşimini zayıflatır. Bu yüzden doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine kıyasla düşük erime noktasına sahip olmaktadır (Solomons, 2002).



Şekil 2.3. Doymuş yağ asidi genel formülü; Yağ asidi (a), Alifatik karbon zinciri (hidrofobik) (b), Metil grubu (hidrofobik) (c) ve Karboksil grubu (hidrofilik) (d)

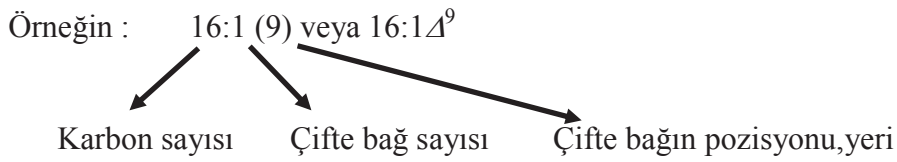
2.2.1 Yağ asitlerinin isimlendirilmesi

Yağlar isimlendirilmesi sırasında karbon atomları karboksil ucundan başlayarak numaralandırılır. Yunan harflerine göre isimlendirme yapılırken ise numaralandırmada karboksil grubundaki karbon atomundan sonra başlanarak α , β , γ sembolleri ile işaretlenir. Zincirin diğer ucundaki metil karbonu omega (ω) veya “n” sembolü ile gösterilir. Karbon atomu sayısına göre isimlendirilen yağ asitleri kısa (2-6), orta (6-10), uzun (12-20) ve çok uzun (>22) zincirli olarak adlandırılırken yapılarında çift bağ bulunuyorsa doymamış yağ asitleri, çift bağ bulunmuyorsa doymuş yağ asitleri olarak

Sistematik adlandırmada

- Doymuş yağ asitlerinde karbon sayısının sonuna –anoik eki,
- Doymamış yağ asitlerinde ise karbon sayısının sonuna –enoik eki getirilir.

18 karbonlu (C18) doymuş bir yağ asidi olan stearik asit, oktadekanoik asit olarak adlandırılır. 18 C'lu, 1 çifte bağ içeren oleik asit ise, oktadekenoik asit olarak adlandırılır. 18 C'lu, 2 çifte bağ içeren linoleik asit ise, oktadekadienoik asit olarak adlandırılır. Yağ asitleri genelde kısa sembollerle ifade edilir:



Çifte bağın konfigürasyonu cis ise belirtilmez, ama trans ise, Δ^9 'un yanına trans/t yazılarak belirtilir. Yaygın adıyla linoleik asit, yani cis-9, cis-12- oktadekadienoik asit kısaca 18:2 (n-6) şeklinde de gösterilir. Bu bileşik 18 karbonludur, 2 çifte bağ içerir ve 18:2 ω -6 şeklinde de gösterilir. Sadece tek bir çift bağ varsa: Tekli doymamış yağ asidi (Mono Unsaturated Fatty Acid; MUFA) birden fazla sayıda çift bağ içeriyorsa: Çoklu doymamış yağ asidi (Poly Unsaturated Fatty Acid; PUFA) olarak adlandırılır. Doğal olarak bulunan yağ asitleri çift sayıda karbon atomu içerir. Moleküldeki çift bağların sayısı arttıkça erime noktası düşer. Yağ asitlerindeki çift bağlar genellikle cis konfigürasyonundadır.

2.2.2 Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri

Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri, viskoziteleri, yüzey aktiviteleri, erime-kaynama noktaları ve çözünürlükleri bilinmelidir. Yağ asitleri karbon sayılarına göre katı veya sıvı halde olabilirler. Katı ve sıvı hal özellikleri birbirinden farklıdır.

Erime Noktası: Doymuş yağ asitlerinin erime noktası karbon sayısına bağlıdır. Karbon sayısı arttıkça erime noktası artar. Doymamış yağ asitlerinde ise bir genelleme yoktur. Doymuş yağ asitlerinin karbon sayısı arttıkça komşu iki yağ asidi arasındaki erime noktası farkı azalır.

Polimorfizm: Katı haldeki yağ asitleri en azından üç polimorfik formda bulunur. Bu

formları birbirinden ayırmak oldukça zordur ve ayırmada fiziksel özelliklerden yararlanır. Tek sayıda karbon içeren yağ asitleri en kararlı polimorfik yapıya çift sayıda karbon içeren yağ asitlerinden daha çabuk gelirler.

Kristalizasyon Isısı: Doymuş yağ asitlerinde mol başına kristalizasyon ısısı molekül ağırlığının artışıyla artar.

Yoğunluk: Yağ asitlerinin yoğunluk bilgilerine nadiren rastlanır. Genellikle çift sayıda karbon içeren yağ asitleri tek sayıda karbon içeren yağ asitlerine göre daha yoğundur.

Kaynama Noktası: Yağ asitlerinin kaynama noktaları molekül ağırlığının artışıyla artar. Yağ asidi metil esterlerinin kaynama noktaları ise normal yağ asidi kaynama noktasından yaklaşık 30 °C daha düşüktür.

Viskozite: Genellikle molekül ağırlığının artışıyla viskozite de artar. Fakat bu artış molekül ağırlığı arttıkça azalır. Yağ asidi metil esterlerinin viskozitesi ise yağ asitlerinininkinden daha düşüktür.

Kırılma İndisi: Doymuş yağ asitlerinde kırılma indisi molekül ağırlığının artışıyla artar. Bu indis saflık derecesini gösterir ve indisin büyümesi yağ asidindeki doymamışlığın arttığını belirtir.

Yoğunluk: Sıvı hal yağ asitlerinin yoğunluğu sıcaklık artışıyla azalır. Küçük molekülü yağ asitleri daha yoğundur ve yoğunluklar seri boyunca azalır. Doymamış yağ asitlerinin yoğunluğu doymuş yağ asitlerine göre daha fazladır.

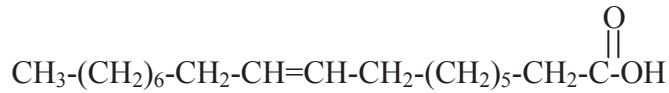
Çözünürlük Özellikleri: Yağ asitleri düşük sıcaklıklarda heptan gibi nonpolar organik sıvılarda limit çözünürlük özelliği gösterirler. Erime noktalarının üzerindeki sıcaklıklarda organik çözücülerin çoğunda çözünürler. Bazı ayarlanmış sıcaklıklarda suda da çok sınırlı çözünme gösterirler. Örneğin laurik asit 25 °C'de % 0,0055, stearik asit % 0,00029 oranında çözünür. Bazı yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1 de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri

Yağ Asidi	Karbon Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (cP) (70°C)	Erime Nok. (°C)	Kaynama Nok. (°C) (1mm'de)	Kırılma İndisi (80 °C)
Kaprik	10	172,3	2,88	31,3	110,3	1,4130
Laurik	12	200,3	4,43	43,5	130,2	1,4191
Miristik	14	228,4	5,83	54,4	149,2	1,4236
Palmitik	16	256,4	7,8	62,9	167,4	1,4272
Stearik	18	284,5	9,87	69,6	183,6	1,4299
Arakidik	20	312,5	-	75,4	200,0	1,4250
Behenik	22	340,6	-	80,0	213,0	1,4270
Palmitoleik	16	254,4	-	0,5	-	1,4110
Oleik	18	282,5	9,41	14	176,5	1,4582
Linoleik	18	280,5	-	-5	200,0	1,4699
Linolenik	18	278,5	-	-11	199,0	1,4800

2.2.3 Yağ asidinin kimyasal özellikleri

Yağ asitlerinin kimyasal yapısını bir karboksil grubu ve düz zinciri meydana getiren metilen grubu (-CH₂-) oluşturur. Doymamış yağ asitlerinde metilen grubu çift bağlı olup (-CH=CH-) şeklindedir. Doymuş yağ asitlerinde reaktif grup karboksil grubu ve α-metilen grubudur. Doymamış yağ asitlerinde ise reaktif gruplar karboksil grubu, α - metilen grubunun yanındaki çift bağın bulunduğu karbonlar ve komşu iki karbon grubu da aktif merkezlerdir. Örneğin, oleik asitte altı reaktif merkez vardır.



Oleik asitte sadece karboksil asit ve α-metilen grubu değil çift bağın olduğu 9. ve 10. karbonlar ile komşu iki karbon atomu da reaktiftir. Linoleik ve linolenik asitte olduğu gibi birden fazla çift bağ bulunduran yağ asitlerinin reaktiviteleri daha fazladır. Yağ asitlerinin karboksil grubu reaksiyonları, α-metilen grubu reaksiyonları ve doymamış yağ asitlerinde çift bağ grubu reaksiyonları vardır.

2.2.4 Yağ asidinin sınıflandırılması

Düz zincirli yağ asitleri; doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak tanımlanır. Doymamış yağ asitleri ise monoen yağ asitleri ve polien yağ asitleri olarak ikiye ayrılır. Polien yağ

asitleri kendi içinde izolen yağ asitleri ve konjuge yağ asitleri olarak ikiye ayrılır.

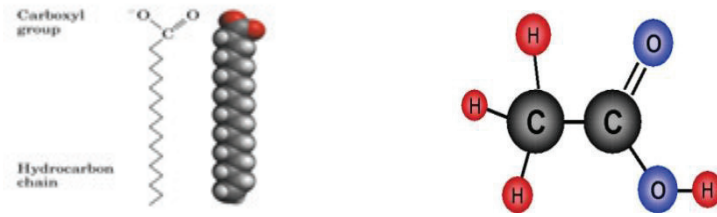
- Substitue olmuş yağ asitleri
- Halka içeren yağ asitleri
- Dallanmış yağ asitleri

Zincir uzunluğuna göre yağ asitleri ise 3'e ayrılır:

- Kısa zincir uzunluğundaki yağ asitleri: 2-4 karbon atomu
- Orta zincir uzunluğundaki yağ asitleri: 6 –10 karbon atomu
- Uzun zincir uzunluğundaki yağ asitleri: 12 – 26 karbon atomu

2.2.4.1 Doymuş (Satüre) Yağ Asitleri

Hidrokarbon zincirleri çift bağ içermeyen ve dallanmamış olan yağ asitleridirler. En basit doymuş yağ asidi, 2 karbona sahip asetik asittir.



Şekil 2.6. Asetik asitin yapısı

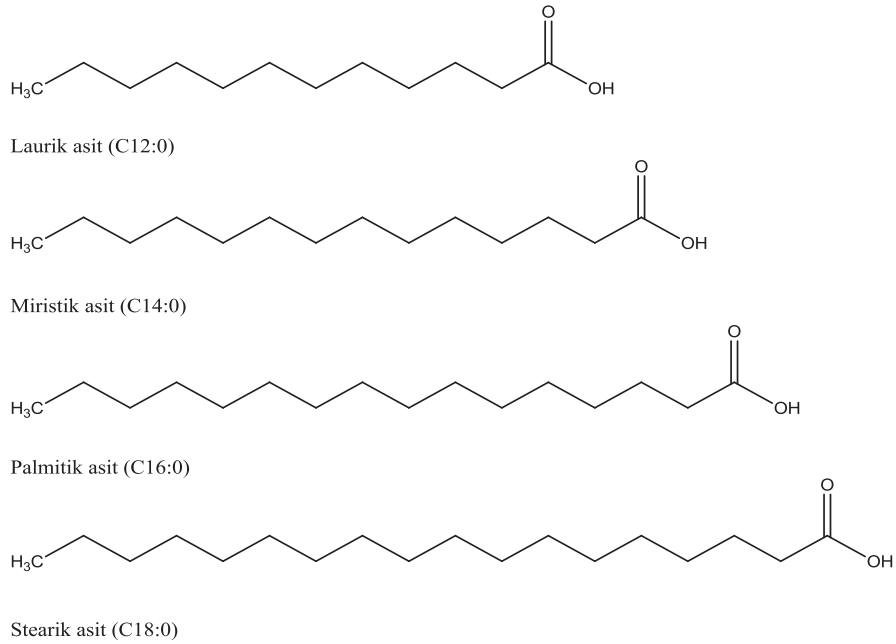
Doymuş yağ asitleri, iki karbonlu monokarboksilik asit olan asetik asit üzerine tasarlanabilirler. Doymuş yağ asitlerinin 2-6 karbonluları kısa zincirli, 8-12 karbonluları orta zincirli, daha fazla karbonluları uzun zincirli olarak tanımlanırlar.

Hayvansal yağlarda en çok bulunan doymuş yağ asitleri, 16 karbonlu palmitik asit ile 18 karbonlu stearik asittir. Doymuş yağ asiti zincirleri çift bağa sahip değildir. Karbon bağlarının hepsi hidrojenle doyurulduğu için çok kararlı bir yapıya sahiptirler. Fonksiyonel grup olarak karboksil grubundan başkaca grup içermediğinden yağ asitleri içerisinde kimyasal olarak en az reaktif özellikte olanlardır. Oda sıcaklığında, karbon sayısı 10'a kadar olan doymuş yağ asitleri sıvı ve uçucu niteliktedir. Doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında katı, doymamış yağ asitlerini içeren yağlar ise sıvıdır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a).

Pekçok bitkisel yağın yapısında bulunan Laurik, Miristik, Palmitik, Stearik, Araşidik ve Behenik gibi asitler önemli doymuş yağ asitleridir. Palmitik ve stearik asit, bitkisel yağlarda bulunan doymuş yağ asitleridir. Doymuş yağ asitleri vücutta sentezlenemediği için önemlidir. Beslenmede yağ tüketilmese de doymuş yağ asitleri karbonhidrat metabolizması ile oluşan moleküllerden sentezlenebilirler (Karaca ve Aytaç, 2007).

Çizelge 2.2. Doymuş yağ asitleri ve özellikleri

Kapalı Formül	Sistematik Adı	Yaygın Adı	Molekül Ağ. (g)	Erime nok.(°C)	Viskozite	Yoğunluk
C ₄ H ₈ O ₂	Bütanoik asit	Bütirik asit	88	-8	↓ artar	↑ azalır
C ₆ H ₁₂ O ₂	Heksanoik asit	Kapronik asit	116	-3		
C ₈ H ₁₆ O ₂	Oktanoik asit	Kaprilik asit	144	16		
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Dekanoik asit	Kaprinik asit	172	31		
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodekanoik asit	Laurik asit	200	44		
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradekanoik asit	Miristik asit	228	54		
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Heksadekanoik asit	Palmitik asit	256	63		
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oktadekanoik asit	Stearik asit	284	70		
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Eikosoik asit	Araşidik asit	312	76		
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Dokosanoik asit	Behenik asit	340	80		
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	Tetrakosanoik asit	Lignoserik asit	368	84		



Şekil 2.7. Bitkisel yağların yapısında bulunan doymuş yağ asitlerinin yapı formülleri

2.2.4.2 Doymamış (ansatüre) yağ asitleri

Doymamış yağ asitleri hidrokarbon zincirinde bir veya birden fazla çift bağa sahip yağ asitleridir. Doymamış yağ asitleri hidrokarbon zincirinde eğer bir çift bağa sahip ise, monoansatüre yağ asitleri denir. İki yada daha çok çift bağ içeriyor ise poliansatüre yağ asitleri denir. Poliansatüre yağ asitleri kendi içerisinde, sahip oldukları çift bağ sayısına göre dienoik, trienoik, tetraenoik yağ asitleri olarak adlandırılırlar.

Doymuş yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri hayvan ve insan vücudunda sentezlenebilmektedir. Buna karşılık çoklu doymamış yağ asitleri hayvan ve insan vücudunda sentezlenemezler bu yüzden esansiyeldirler. Doymamış yağ asitlerinin zeytinyağı, fındık, kanola, soya, mısır, ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlar ve özellikle soğuk sularda yaşayan canlılarda yoğun olarak bulunduğu belirtilmektedir (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a). Doymuş yağ asidi hidrokarbonlarının tekli C-C bağları arasında serbest dönme hareketi vardır. Doymamış yağ asitlerindeki çift bağ karbonlarında bu serbest dönme hareketi gerçekleşemez. Dolayısıyla, her bir çift bağ hareketinde, molekül zincirinde bir kırılma-eğilme ile sonuçlanır. Doymamış yağ asitleri çizelge 2.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Doymamış yağ asitleri

Yaygın adı	Sistemik adı	Karbon iskeleti	Yapı formülü
Kaproleik asit	(Z)-9-desenoik asit	C10:1 Δ^9	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Lauroleik asit	(Z)-9-dodesenoik asit	C12:1 Δ^9	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Miristoleik asit	(Z)-9-tetradesenik asit	C14:1 Δ^9	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Palmitoleik asit	(Z)-9-hekzadesenoik asit	C16:1 Δ^9	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Petroselinik asit	(Z)-6-oktadesenoik asit	C18:1 Δ^6	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -COOH
Oleik asit	(Z)-9-oktadesenoik asit	C18:1 Δ^9	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Vaksenik asit	(E)-11-oktadesenoik asit	C18:1 Δ^{11}	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₉ -COOH

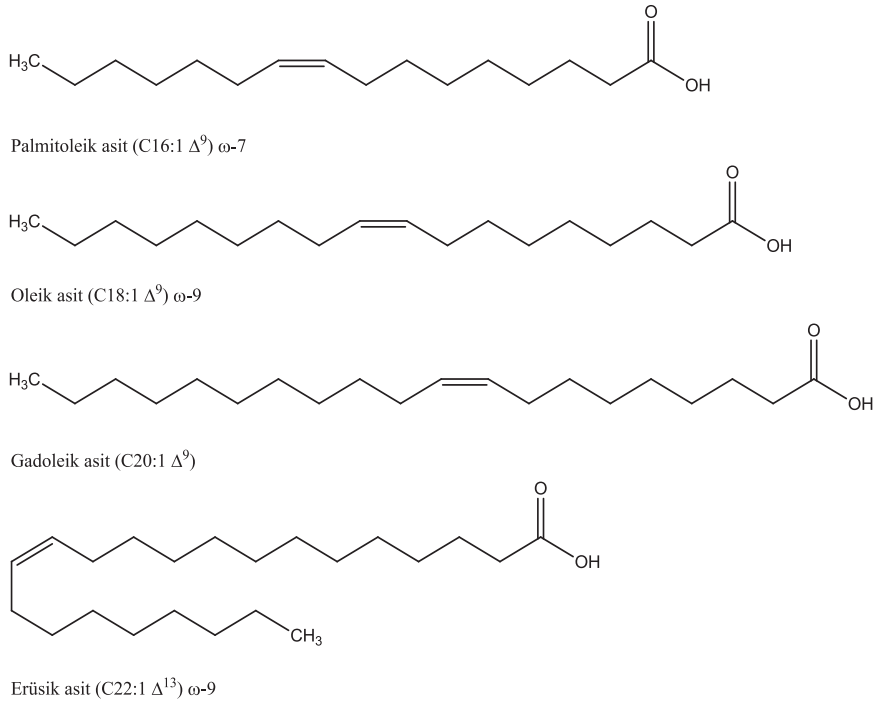
Çizelge 2.3. (Devam) Doymamış yağ asitleri

Yaygın adı	Sistemik adı	Karbon iskeleti	Yapı formülü
Linoleik asit	(Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit	C18:2 $\Delta^{9,12}$	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
α -Linolenik asit	(Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienoik asit	C18:3 $\Delta^{9,12,15}$	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
γ -Linolenik asit	(Z,Z,Z)-6,9,12-oktadekatrienoik asit	C18:3 $\Delta^{6,9,12}$	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -COOH
Gadoleik asit	(Z)-9-eikosenoik asit	C20:1 Δ^9	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
Araşidonik asit	(Z,Z,Z,Z)-5,8,11,14-eikosatetraenoik asit	C20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₃ -COOH
Eikosapentaenoik asit	(Z,Z,Z,Z,Z)-5,8,11,14,17-eikosapentaenoik asit	C20:5 $\Delta^{5,8,11,14,17}$	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₃ -COOH
Erüsik asit	(Z)-13-dokosenoik asit	C22:1 Δ^{13}	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₁₁ -COOH
Dokosaheksaenoik asit	(Z,Z,Z,Z,Z,Z)-4,7,10,13,16,19-dokosaheksaenoik asit	C22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₂ -COOH
Nervonik asit	(Z)-15-tetrakosenoik asit	C24:1 Δ^{15}	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₁₃ -COOH

2.2.4.2.1 Tekli doymamış yağ asitleri

Tekli doymamış yağ asitleri yapılarında bir çift bağa sahip yağ asitleridir. Tekli doymamış yağ asitlerinin genel formülü $C_nH_{(2n-2)}O_2$ ' dir. Zincir uzunluğu, çift bağın zincirdeki yeri ve gösterdiği yerel veya geometrik izomeriye bağlı olarak pekçok farklı yapıda monoen yağ asidini formüle edilebilmektedir. Tekli doymamış yağ asitlerinin yüksek yoğunluklu lipoproteini kısaca HDL kolesterol artırıcı özellikleri vardır. Tekli doymamış yağ asitleri kalp ve damar hastalıklarının azaltılmasında rol oynamaktadır. Bu nedenle doymuş yağların kullanımının azaltılması, buna karşılık olarak da tekli doymamış yağ asitlerinin kullanımının artırılması gereklidir. Şu var ki, bu olumlu etkilerine rağmen tekli doymamış yağ asitleri miktarının toplam enerjinin %20'sini geçmemesi gerektiği bildirilmektedir. (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a).

Tipik ve en yaygın bilinen iki tekli doymamış yağ asidi, heksadesenoik (palmitoleik) asit (C16:1) ile oktadesenoik (oleik) asittir (C18:1). Bunlardan palmitoleik asit sıklıkla deniz hayvanları yağları için karakteristik bir bileşen olduğu halde, oleik asit bugüne dek bilinen bütün doğal yağların yapısında yer bulmaktadır. Zeytin ve kolza yağları, fındık, fıstık, ceviz gibi kabuklu yemişleri ve kabuklu yemişlerin yağları ile avokado; tekli doymamış yağ asitlerini yüksek oranda içermektedirler (Karaca ve Aytac, 2007). Tekli doymamış yağ asitleri ω -9 yağ asitleri olarak da tanımlanmaktadır (Öztürk, 2014).

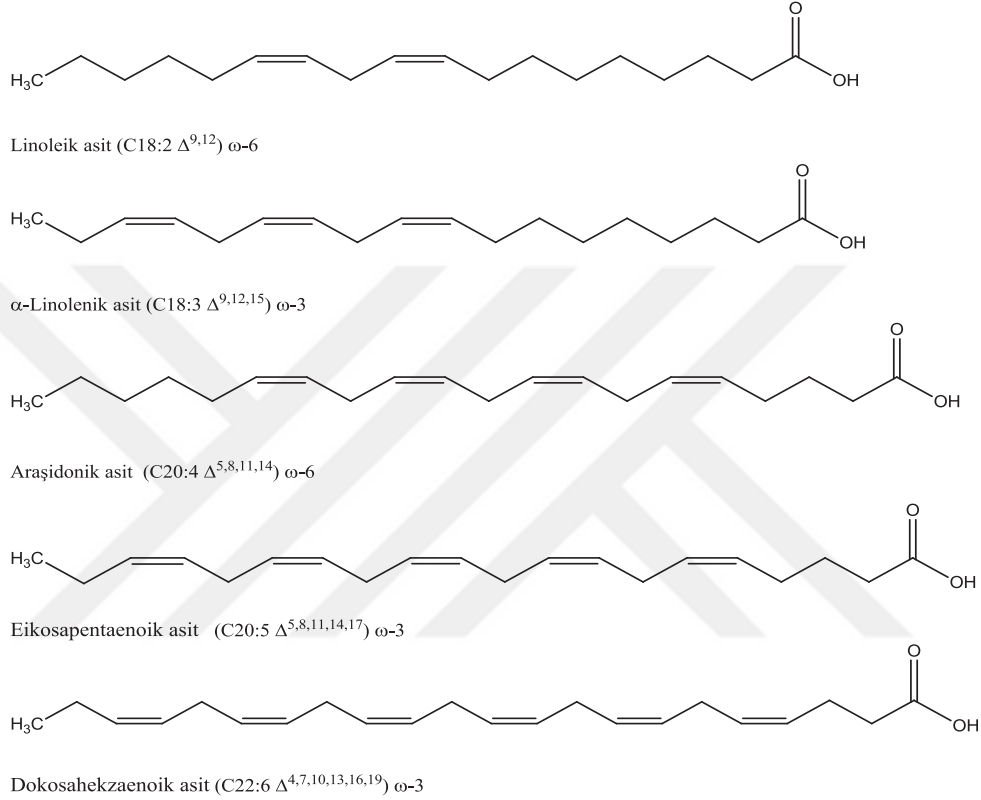


Şekil 2.8. Bazı tekli doymamış yağ asitlerinin yapı formülleri

2.2.4.2.2 Çoklu doymamış (poliansatüre) yağ asitleri

Yapısında iki veya ikiden fazla sayıda çift bağa sahip düz zincirli yağ asitleri poliansatüre yağ asitleri olarak tanımlanır. Doğada oldukça yüksek miktarda bulunabilmektedir. Sadece bitkiler veya kara hayvanları söz konusu olduğunda bu asitlerin büyük bir çoğunluğu, 18 karbon atomundan oluşan seriye aittir. Buna karşın soğukkanlı hayvanların yağlarında ise daha uzun zincirli polienoik yağ asitleri yer almaktadır. Uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitlerinin bilinen en önemlileri aşağıda sıralanmıştır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a);

- Linoleik asit [C18:2 (n-6 omega); 18 C atomlu 2 çift bağı],
- α -Linolenik asit [C18:3 (n-3 omega); 18 C atomlu ve 3 çift bağı],
- Araşidonik asit [C20:4 (n-6 omega); 20 C atomlu ve 4 çift bağı],
- Eikosapentaenoik asit [C20:5 (n-3 omega); 20 C atomlu ve 5 çift bağı],
- Dokosahekzaenoik asit [C22:6 (n-3 omega); 22 C atomlu ve 6 çift bağı].



Şekil 2.9. Bazı çoklu doymamış yağ asitlerinin yapı formülleri

Metil (CH₃) kökünden başlayarak bu yağ asitleri, çift bağı bulunduğ il karbona göre ω -3 veya ω -6 olarak iki alt kategoriye ayrılmaktadır. α -linolenik asit [C18:3 (ω -3)], ω -3 yağ asitlerinin kaynağını oluşturur. Metil grubuna en yakın üçüncü karbondan ilk çift bağı bulunur. Bu nedenle omega-3 (ω -3) adı verilir. ω -6 yağ asitlerinde ise metil grubuna en yakın ilk çift bağı altıncı karbondadır. Dolayısıyla bunlara omega-6 (ω -6) adı verilir. ω -6 yağ asitlerinin kaynağını linoleik asit [C18:2 (ω -6)] oluşturur.

ω -3 ve ω -6 yağ asitleri insan vücudunda sentezlenemediğinden temel yağ asitleri olarak isimlendirilir. Bu yağ asitlerinin dışarıdan besin yoluyla alınması metabolizma bakımından önem taşımaktadır. Omega-3 yağ asitleri deniz ürünleri dışında ceviz,

findık, susam, soya fasulyesi, keten tohumu, kanola ve zeytinyağı gibi bitkisel yağlarda fazla miktarda bulunmaktadır. Omega-6 yağ asitleri ise soya, mısır, pamuk ve ayçiçeği yağında yüksek oranda bulunmaktadır (Öztürk, 2014).

Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin yağlar oda sıcaklığında sıvı veya yumuşak formdadır. Mısır, soya ve ayçiçeği yağlarının çoklu doymamış yağ asidi içerikleri oldukça yüksektir. Deniz ürünlerindeki yağların oldukça büyük bir kısmı da çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a).

2.2.4.2.2.1 Trans yağ asitleri

Trans yağ asitleri, çok eski çağlardan günümüze insan beslenmesinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Çünkü inek ve koyun gibi geviş getiren hayvanların sütlerinde ve yağlarında az miktarlarda bulunurlar. Buna karşılık, trans yağ asidi içeriği yüksek olan yağların büyük çaptaki ticari üretimleri, gelişen margarin endüstrisiyle başlamıştır. Margarinler genellikle kısmi hidrojenasyon yöntemleriyle elde edilen bitkisel kaynaklı yağlardan üretilmektedir. Hidrojenasyon işlemleri boyunca, doymamış yağ asitlerinin trans izomerleri oluşmaktadır. Oluşan trans yağ asitlerinin büyük bir bölümünü de trans C18:1 oluşturmaktadır. Kısmi hidrojenasyonla elde olunan yağlardaki trans izomerleri günümüz insan beslenmesinde yer alır hale gelmiştir. Doymuş ve trans yağ asitlerinin insan sağlığı ve beslenme üzerindeki etkileri tartışmalara yol açan konulardır. Çeşitli bilimsel çalışmalarda, trans izomerlerinin insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu tespit edilmiştir. (Taşan ve Dağlıoğlu, 2005). Geometrik izomerler; çift bağlar, ucundaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının yapılarına göre şekillenerek *cis* ve *trans* olarak iki izomer oluşur. Hidrojen atomları eğer karbon zincirinin aynı tarafında ise *cis*, hidrojen atomları aksi yönlerde ise *trans* izomerler ortaya çıkar. *Cis* yapısındaki yağ asitlerinin erime noktaları düşük olup *trans* yağ asitlerinin erime noktaları ise oldukça yüksektir. En yaygın olarak, bitkisel yağlarda bulunan doymamış ve balık yağındaki çoklu doymamış yağ asitleri *cis* formundadır. Pozisyon izomerizmi ise, molekül içinde çift bağların yer değiştirmesidir. Doğal yağlarda çift bağlar genellikle *cis* konfigürasyonunda bulunur. *Trans* yağ asitleri, *trans* konfigürasyonda en az bir çift bağa sahip olan yağ asitleridir (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a). *Trans* yağ asitleri üç yolla oluşur; a) Biyokimyasal hidrojenizasyon, b) Yüksek sıcaklık uygulamaları, c) Kısmi hidrojenizasyon

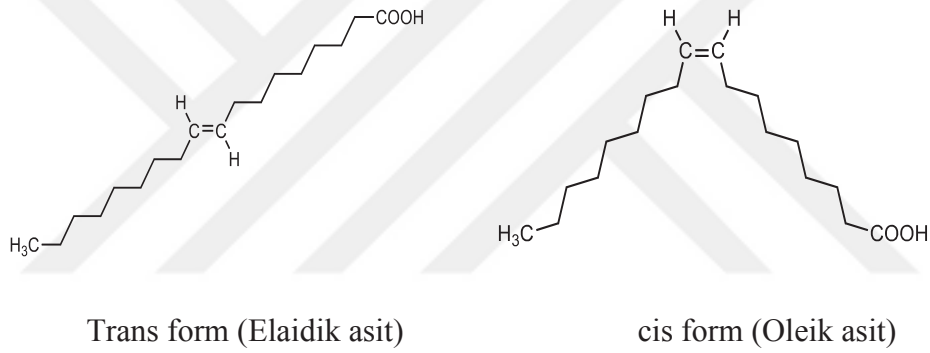
Biyokimyasal hidrojenizasyon inek ve koyun gibi geviş getiren hayvanların rumen bölgelerinde rumen bakterileri tarafından sentezlenir ve süt ürünleri ile hayvansal ürünlerde takribi %3–8 oranında toplam *trans* yağ asidi oluşur (Tekin, 2007).

Kimyasal hidrojenizasyon, yağ asitlerinin karbon zincirleri üzerinde bulunan doymamış kısımlara hidrojen atomları ekleyerek çift bağ sayısını azaltma prosedürüdür. Oda sıcaklığında katı halde bulunan hidrojenize nebati yağları elde etmek için 1911 yılında ABD’de ilk olarak pamuk çekirdeği yağı hidrojenize edilmiştir. Kısmi hidrojenizasyon işlemi 1930’lu yıllarda margarinin geliştirilmesi ile önemli hale gelmiştir. Reaksiyon, gıda endüstrisinde hidrojen ve metalin katalizörlüğünde, ısıtılan bitkisel yağlara kısmi hidrojenizasyon olarak uygulanır. Hidrojenizasyon işlemi, erime noktasını artırmakta, sıvı yağları katı veya yarı katı forma dönüştürmekte faydalı olmakta, doymamış yağ asitlerinin depolama süresi ve aroma kararlılığı artmaktadır. Hidrojenizasyon işlemi sayesinde aspir, soya, pamuk tohumu yağı gibi doymamış yağ asitlerince zengin yağlar, margarin ve bitkisel shorteninglere dönüştürülmektedir. (Semma, 2002).

Yağ üretiminde kullanılan yüksek sıcaklık uygulamaları, sıcaklığın yaklaşık 240°C’ye kadar çıktığı buhar distilasyonu yada fiziksel rafinasyon işlemleridir. Rafinasyon uygulamalarında buhar distilasyonu aşamasında uygulanan sıcaklık ve uygulamanın süresi, basınç miktarı ve kullanılan buhar oranı *trans* yağ asidi oluşumunda etkilere sahiptir. Precht ve arkadaşları, yüksek sıcaklık uygulamalarının *trans* yağ asidi miktarlarında artışa neden olduğunu tespit etmiştir. Pişirme işlemi sırasında kızartma yağlarında çoklu doymamış *trans* yağ asidi oluştuğu bilinmektedir. *Trans* yağ asidi alımının artması ile esansiyel yağ asitlerine olan ihtiyaçta artırmaktadır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012a).

Trans yağ asitlerinin doymuş yağ asitleri gibi düşük yoğunluklu lipoprotein yani LDL kolesterol, kötü kolesterol seviyesini yükselttiği, yüksek yoğunluklu lipoprotein seviyesini ise düşürdüğü, buna bağlı olarak da koroner kalp hastalığı riskinin yükseldiği pek çok farklı araştırmada gösterilmiştir. *Trans* yağ asidi kullanımının zararlı olduğu, düşük doğum ağırlığına sebep olduğu, anne sütü, bağışıklık sistemi ve şeker hastalığı üzerine olumsuz etkileri belirtilmektedir. *Trans* yağ asitleri anneden süt yoluyla bebeklere geçtiği belirtilmektedir. *Cis* formuna göre, *trans* yağ asidinin erime noktası çok yüksek olduğundan sindirilebilme süresi uzamaktadır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu,

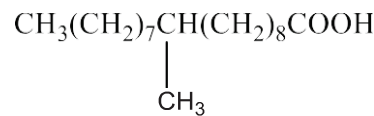
2012b). *Cis* formu molekülde bükülmeye yol açarken, *trans* formu doymuş yağ asitlerinin düz zincirine benzerlik göstermektedir (Şekil 2.10). *Trans* yağ asitlerinin çift bağ açısı daha küçük, açıl zinciri daha doğrusaldır. Böylece aynı sayıda karbon, hidrojen ve oksijen atomlarına sahip olan iki izomer farklı üç boyutlu yapıya sahip olmaktadır. Bu durum, farklı fiziksel özelliklere sahip (örneğin erime noktası ve termodinamik stabilitesi daha yüksek) daha sert bir molekül oluşumuna yol açmaktadır. Oleik asit (*cis*-C18:1 ω-9) ve elaidik asit (*trans*-C18:1 ω-9) geometrik izomerlerdir. Her iki molekülde de 18 karbon atomu, 34 hidrojen atomu, 2 oksijen atomu ve (ω-9) pozisyonunda bir tek çift bağ bulunmaktadır. Oleik asidin erime noktası 13°C, elaidik asidin 44°C ve C18 serisinden doymuş bir yağ asidi olan stearik asidin (C18:0) erime noktası 70°C'dir. Bu oldukça yüksek erime noktası, *trans* izomerlerini yarı-katı yağlar ve margarin/şortening üretimi için cazip hale getirmektedir (Taşan ve Dağlıoğlu, 2005).



Şekil 2.10. Oleik asit ve elaidik asit geometrik izomer yapıları

2.2.4.2.2.2 Ek gruplu yağ asitleri

Hidrokarbon zincirlerinde hidroksil grubu veya metil grubu gibi ek gruplar içeren yağ asitleridirler (Şekil 2.11, Çizelge 2.4) (Ortaköy, 2013).



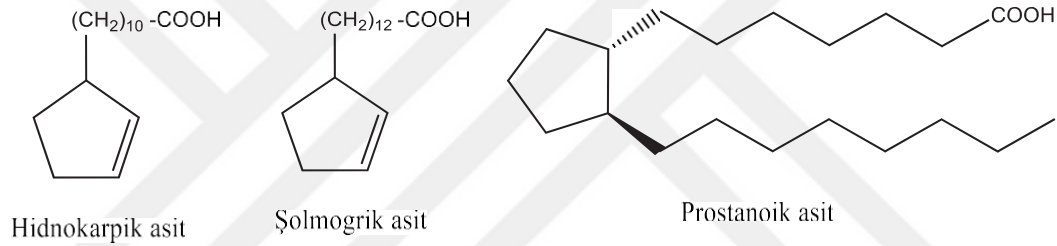
Şekil 2.11. Tüberkülostearik asit

Çizelge 2.4. Ek gruplu yağ asitleri

Yağ asidinin adı	Karbon iskeleti
Dioksistearik asit	C18:0 (9,10-dioksi)
Risinoleik asit	C18:1 Δ^9 (12-monooksi)
Serebronik asit	C24:0 (2-monooksi)
Oksinervonik asit	C24:1 Δ^{15} (12-monooksi)
Tüberkülostearik asit	C18:0 (10-monometil)

2.2.4.2.2.3 Halkalı yapılı yağ asitleri

Hidrokarbon zincirlerinin halkalı yapı oluşturmuş ile meydana gelen yağ asitleridirler. Hidnokarpik asit ve şolmogrik asidin etil esterleri ve sodyum tuzları, cüzzam hastalığının tedavisinde kullanılır (Şekil 2.12, Çizelge 2.5) (Ortaköy, 2013).



Şekil 2.12. Halkalı yapılı yağ asitlerinin yapı formülleri

Çizelge 2.5. Halkalı yapılı yağ asitleri

Yağ asidinin adı	Karbon iskeleti
Hidnokarpik asit	C16:1 Δ^{13}
Şolmogrik asit	C18:1 Δ^{15}
Prostanoik asit	C20:0

2.2.5 Yağ asitlerinin reaksiyonları

Yağ asitlerinin kimyasal tepkimeleri; Hidrolizasyon, esterleşme, karşılıklı esterleşme (interesterifikasyon), iç esterleşme (inesterifikasyon) ve sabunlaşmadır. Karboksil grubunun girdiği reaksiyonlar ise; metal sabunları, hidrojenasyon, asit klorürler, azot türevleridir. Yağ asidi zincirinin girdiği reaksiyonlar; halojenasyon, oksidasyon, polimerizasyon, izomerizasyondur. Birde bunlara ek olarak hidroksil gruplarının reaksiyonları vardır. Lipidlerde oluşan bozulmalar temelde koku çekici özellikleri

nedeniyle, içinde bulunduğu ortamdaki tat ve koku maddelerinden kolaylıkla etkilenmeleri dikkate alınmadığı takdirde, enzimatik ve/veya kimyasal yolla okside ya da hidroliz olmaları şeklinde iki grupta toplanabilir

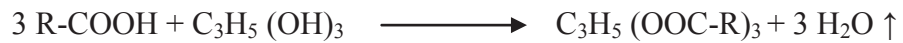
2.2.5.1 Hidrolizasyon

Belirli koşullar altında yağlar (trigliseridler) hidrolize olarak yağ asitleri ve gliserole parçalanırlar. Bu, geriye dönüşümlü bir tepkimedir.



Yağların hidrolizi, ortamda su bulunması durumunda; asitler, metalik yağ asidi sabunları ve lipolitik enzimlerce katalizlenir. Yağların hidrolizinde etkili olan önemli bir etmen de sıcaklıktır. Hidrolizasyon, sıcaklık artışı ile hızlanır. Normal atmosferik sıcaklık derecelerinde oluşan enzimatik karakterli hidrolizasyonlarda 12 ile 18 karbonlu, yani orta uzunluktaki yağ asidi zincirleri daha uzun ve daha kısa zincirli yağ asitlerine oranla tepkimeye girmeye daha çok eğilim gösterirler. Polimerize olmayan yağlar polimerize olanlardan daha çabuk hidrolize olurlar. Hidrolizasyon olayı; yağların bozulma şekillerinden birini oluşturmasının yanısıra, pratikte trigliseridlerden mono ve digliserid üretimi, özellikle gliserol üretimi için kullanılan bir yöntemdir.

2.2.5.2 Esterleşme (Esterifikasyon)



Esterleşme; yağ asitleri ile gliserolün yüksek sıcaklıkta ve sürekli vakum altındaki reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Reaksiyon ortamında sürekli vakum oluşturulmasındaki amaç reaksiyonda oluşan suyun buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ancak, buharlaşan bir kısım gliserolün de ortamdan uzaklaşmasını önlemek için vakum sistemine kısmi bir kondensör konulması gereklidir.

Dekarboksilasyon; Yağ asitleri, karboksil grupları vasıtasıyla metallerle tuzları oluştururlar. Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan etilen bağı (–CH=CH–),

platin, nikel veya bakır varlığında kolaylıkla hidrojenle doyurulabilir. İki hidrojen çift bağı girer ve doymamış yağ asidi doymuş hale geçer.



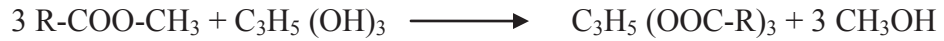
Karşılıklı esterleşme (İnteresterifikasyon) Küçük moleküllü mono alkollerin, örneğin metil ve etil alkolün yağ asidi esterleri; doğrudan yağlarla reaksiyona girmesi ve gliserolle yer değiştirmesiyle elde edilebilir.



Aynı tip reaksiyon sonucu, yağ asitindeki küçük moleküllü asitler liseridlerdeki büyük moleküllü yağ asitleri ile yer değiştirebilirler.



Diğer taraftan reaksiyon yüksek sıcaklıkta ve nispeten uçucu olan küçük moleküllü alkollerle sürekli buharlaştırılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılırsa reaksiyon aksi yönde gelişerek küçük moleküllü alkollerin esterlerinden gliseridler üretilir.



Uygun bir katalizatörle gliseridlerin gliserolle reaksiyona sokulmasıyla mono ve digliseridler elde edilir. Gliseride kendi ağırlığının %25-40'ı kadar gliserol katılması, %0.05-0.20 kadar NaOH ya da benzeri bir alkalinin katalizatör olarak kullanılması ve 210-245 °C'lik bir sıcaklık uygulanırsa reaksiyon bir kaç saat içinde tamamlanır. Mono ve digliseridler iyi kaliteli emülgatörlerdir (yüzey aktif maddelerdir).

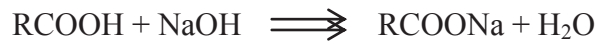


İç esterleşme (İnesterifikasyon) Yağlarla çok az miktarda gliserol reaksiyona sokulur ise az miktarda meydana gelen mono ve digliseridlerin yanısıra yağ asidi köklerinin büyük ölçüde göçü ve yer değiştirmeleri sonucunda değişik diziliş ve kompozisyonda

trigliseridler oluşur. Uygun bir katalizatör kullanılması durumunda dışarıdan gliserol katılmaksızın da gliseridlerin yağ asidi kompozisyonları değişebilir, buna “iç esterleşme (inesterifikasyon)” denilir.

2.2.5.3 Sabunlaşma

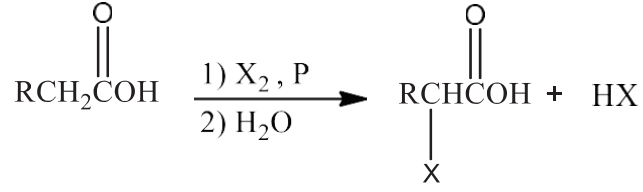
Yağın parçalanması su yerine toprak alkali yardımıyla oluyorsa, reaksiyon ürünleri; gliserol ve toprak alkali metal tuzları ya da sabunları meydana gelir. Bu tür reaksiyonlar için sabunlaşma terimi kullanılır. Yağlar, sulu NaOH çözeltisinde, hidroliz olayı tamamlanmaya kadar kaynatılır, karışıma NaCl ilave edilerek sabun çöktürülür. Sabun ayrıldıktan sonra gliserin sulu fazdan damıtma yolu ile ayrılır ve ham sabun saflaştırılmış olur. Uzun zincirli karboksilik asidin sodyum tuzları olan sabunların tamamı su ile karışabilir fakat tek tek iyonlar halinde çözünmezler. Çok seyreltik iyonlar hariç sabunlar miseller halinde bulunurlar. Sabun miselleri, sulu fazda dağılmış bulunan karboksilat iyonlarının oluşturduğu küresel kümelerdir. Sabunun polar olmayan (hidrofobik) alkil zinciri polar olmayan çevrede yani miselin iç kısmında yer alırken; polar (hidrofilik) karboksilat grupları ise polar çevrede yani sulu fazda bulunurlar. Sabunlar, serbest yağ asitlerinin bir alkali ile reaksiyonuyla su çıkması ile de oluşabilir.



Yağ ya da yağ asitleri ile alkali arasında gerçekleşen bu reaksiyonlar, sanayide yağların asitliğinin giderilmesi ve sabun üretim tekniğinin yanısıra iki önemli analitik ölçümün (asitlik ve sabunlaşma sayısı) de temelini oluştururlar. %serbest yağ asitleri; 1 gram yağda bulunan serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli olan potasyum hidroksitin miligram cinsinden miktarıdır.

2.2.5.4 Alkil zincirlerinin tepkimeleri

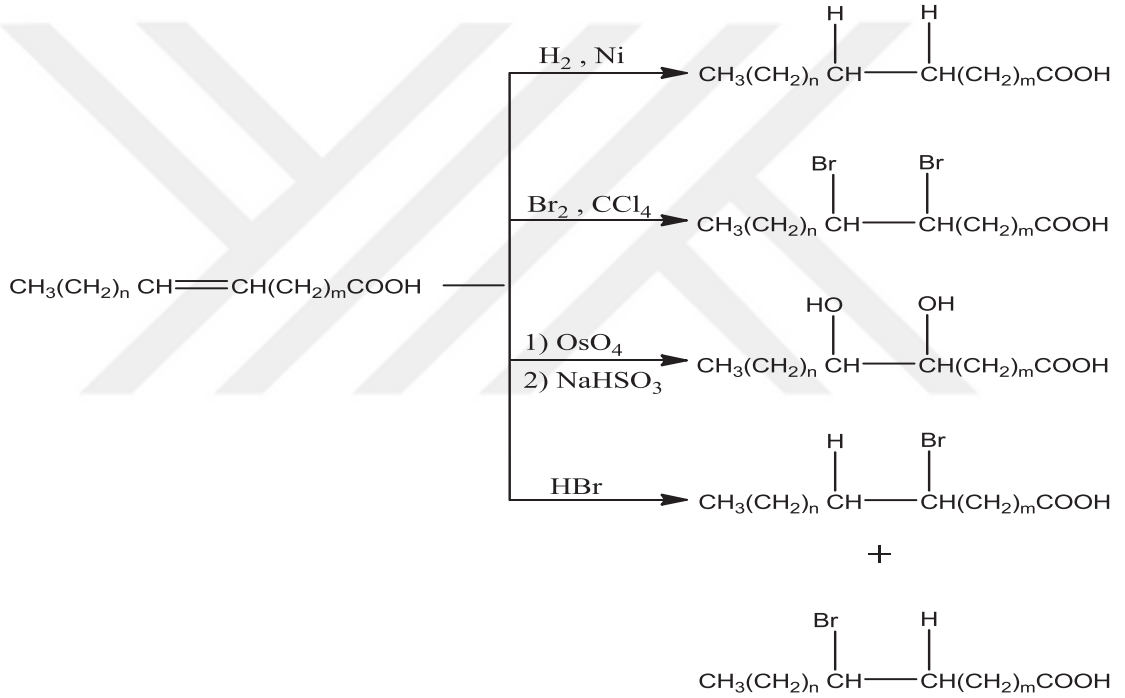
Yağ asitleri, fosfor varlığında brom ya da klorla etkileştirildiklerinde kendilerine özgü α -halojenleme tepkimesini verirler (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. α -Halojenlerin oluşma reaksiyonu

2.2.5.5 Alkenil zincirlerinin tepkimeleri

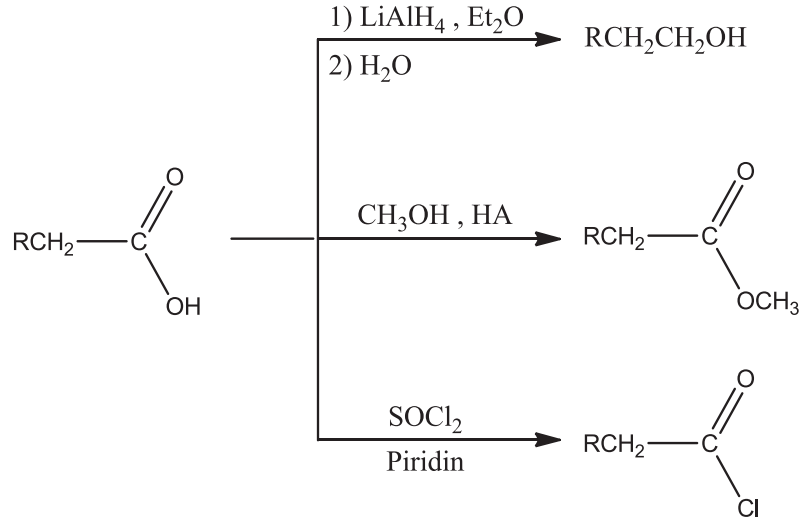
Yağ asitlerinin karbon zincirindeki doymamış bağlar karakteristik alken katılma tepkimeleri verirler (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Alkenil zincirin verdiği tepkimeler

2.2.5.6 Karboksil grubunun girdiği reaksiyonlar;

Yağ asitleri, karboksilik asitlerin verdiği tepkimeleri verirler. LiAlH_4 ile alkolleri, alkoller ve mineral asitleri ile tepkimeye girerek esterleri, tanyonil klorür ile tepkimeye girerek açıl klorürleri oluştururlar (Şekil 2.15) (Solomons, 2002).

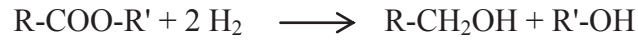


Şekil 2.15. Karboksilik asidin verdiği tepkimeler

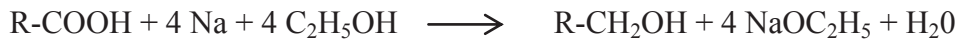
Hidrojenasyon; Belli şartlarda, uygun bir katalizator yardımıyla gerçekleşen reaksiyon ile yağ asitlerinin karboksil gruplarına hidrojen katılarak yağ alkolleri oluşabilir.



Ayrıca gliseridlerin veya diğer esterlerin hidrojenasyonu ile yağ alkolleri hazırlanabilir.



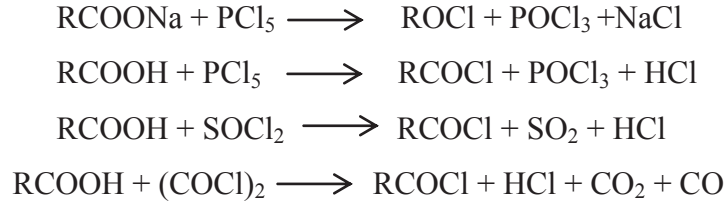
Yağ alkolleri, etil alkol çözeltisinde yağ asitlerinin sodyumla indirgenmesiyle hazırlanır.



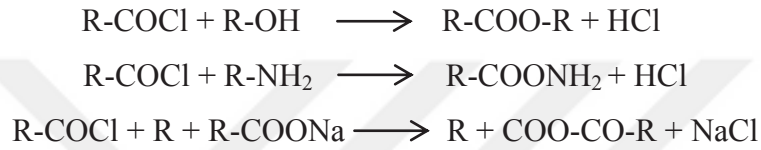
Bu reaksiyonlar yağ alkollerinin ticari olarak hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Asit Klorürler; Yağ asitlerinin, başlıcaları fosfortriklorür (PCl_3), fosforpentaklorür (PCl_5), oksalil klorür (COCl_2), tionil klorür (SOCl_2) olan çeşitli kimyasal maddelerle girdiği reaksiyonlar sonucunda oluşabilir.





Asitli klorürler, teknikte büyük ölçüde üretilmemekle birlikte, sentetik gliseridler, mumlar ve diğer çeşitli yağ asidi türevlerinin üretimi sırasında ara ürünler olarak görev yapan ve yağ kimyası açısından önemli bileşikleridir. Klor atomu çok oynak olup çok sayıdaki diğer gruplarla kolayca yer değiştirir.



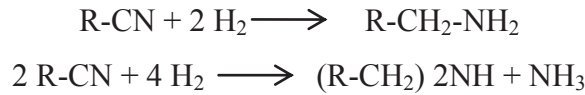
Azot türevleri: Amonyum klorür ve diğer belirli katalizatörlerin mevcut olması durumunda yağ asitleri sıvı amonyakla reaksiyona girerek amidleri oluştururlar.



Amidler yüksek sıcaklıklarda dehidratasyona uğrayarak nitrilleri oluştururlar.



Katalitik hidrojenasyonla nitriller karşılıkları olan primer ve sekonder aminlere dönüştürülürler



Bu reaksiyonların hepsi azot içerikli yağ asidi türevlerinin hazırlanmasında kullanılırlar.

2.2.5.7 Yağ asidi zincirinin girdiği reaksiyonlar

Hidrojenasyon: Uygun bir katalizatörün bulunması durumunda, gaz halindeki hidrojen

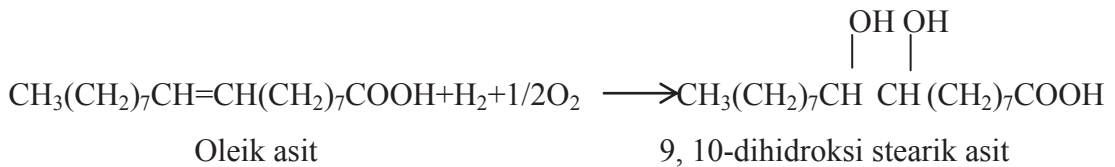
kolaylıkla doymamış yağ asitlerinin çift bağlarına eklenerek bu asitler karşılıkları olan doymuş yağ asitlerine dönüştürülebilir ya da doymamışlık dereceleri azaltılır. Katalitik hidrojenasyon ticarete, özellikle, sıvı bitkisel yağların katılaştırılması amacıyla, büyük ölçüde uygulanmaktadır. Teorik olarak, hidrojen absorpsiyonu yağların doymamışlık derecesi hakkında en iyi gösterge olmakla beraber, zorluğu nedeniyle pratikte uygulanmamaktadır.

Halojenasyon: Doymamış yağ asitlerinin çift bağlarına Cl₂, Br₂, I₂ ile ICl ve IBr eklenebilir. Çift bağlara halojenlerin bağlanması kolay gerçekleşir. Fakat bağlanmanın kantitatif ya da kantitatif yakın olması, halojenin eksik bağlanma ya da hidrojen atomu ile yer değiştirmeye eğimli olması nedeniyle ancak özel koşullar altında olur.



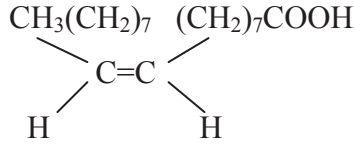
Oksidasyon: Serbest ya da esterleşmiş haldeki doymamış yağ asidi zincirlerinin girdikleri başlıca reaksiyon gruplarından biri olan oksidasyon reaksiyonları, reaktif oksijenin niteliğine, ortam koşullarına, reaksiyonda görev yapan katalitik maddeye ve/ya da reaksiyon sonu ürünlerine bağlı olarak değişik şekillerde sınıflandırılırlar. Buna göre oksidasyon reaksiyonları: Kimyasal oksidasyon, biyokimyasal (enzimatik) oksidasyon, atmosferik oksidasyondur.

Doymamış yağ asitlerinin ve bunların esterlerinin kontrollü şartlardanitrik asit, kromik asit, ozon, potasyum permanganat ve hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyici maddeler ve perbenzoik, persülfürik, performik ve perasetik asit gibi perasitlerle oksitlenmesiyle sanayide özel amaçlarla kullanılan yeni ürünler elde edilmesinin yanısıra bu tip reaksiyonlar analitik amaçlarla da kullanılırlar.

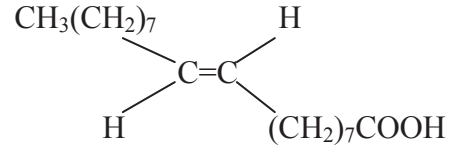


Benzer reaksiyonla linoleik ve diğer iki çift bağlı asitler tetrahidroksi asitleri, üç çift

bağlı asitler ise hexahidroksi asitleri meydana getirirler. Bu reaksiyonlar "hidroksilasyon" reaksiyonları adıyla anılırlar. Eğer, bu tip oksitlenme reaksiyonları perlaurik, monopersüksinik, mono perfitatik, m-kloroperbenzoik asit gibi zayıf perasitlerle ve dikkatle tamponlanarak gerçekleştirilirse doymamış yağ asitlerinden doymuş epoksitleri elde edilir.



Oleik asit (cis)



Elaidik asit (trans)

Bu reaksiyonların dışında doymamış yağ asitlerinin aromatik bileşen katılma, Diels-Alder, Ritter reaksiyonları, oksidasyon, otooksidasyon, sülfürlenme, fosforilasyon ve Koch reaksiyonları da vardır (Pattison, 1968).

2.2.6 Yağ asitlerinin insan sağlığı açısından önemi

Temel gıda bileşeni ve insan beslenmesinde önemli olan yağlar, yüksek enerji kaynağı olmaları, yağda çözünebilen vitaminleri içermeleri, proteinlerle biraraya gelerek lipoproteinleri oluşturmaları nedeniyle çok önemlidirler (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012).

Günümüzde yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular insanların sağlıklı bir yaşama sahip olmaları için tüketilen yağlardan daha çok tüketilen yağ asitlerinin çeşit ve miktarının önemli olduğunu belirtmiştir (Çelebi ve Karaca, 2006). Yağ asitlerinin sağlık ve buna bağlı olarak beslenme üzerinde pek çok olumlu ve olumsuz etkileri bulunmaktadır. Doymuş yağ asitlerinin başta kalp-damar hastalıkları olmak üzere yağ birikimi sebebiyle kilo alımına neden olmaktadır. Doymamış yağ asitlerinin etkisi çoğunlukla olumlu olduğu; bununla beraber yeterli ve dengeli yağ tüketimi ve yağ asitlerinin belirlenen değerlerde ve birbiriyle orantılı tüketilmesi gerektiği tesbit edilmiştir. Trans yağ asidi bakımında zengin gıdalarla beslenme sonucu LDL kolesterolde artış, HDL kolesterolde azalma meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak kalp-damar hastalıkları görülmektedir. Omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin tüketim

olumlu etkilere neden olmaktadır. Ancak bu iki yağ asidi tüketilirken dikkat etmek gereken ne önemli husus birbirleriyle orantılı tüketilmelidir. Konjuge linoleik asitin kansere karşı koruyucu özelliğe olabildiği, bağışıklık sistemi ayrıca kalp damar hastalıklarına karşı olumlu etkileri bulunduğu, vücutta yağ birikimini bunun sonucu olarak obeziteyi önlemede etkili olduğu belirlenmiştir. Yağların muhafaza edilmesinde ışık geçirmeyen ambalajlar kullanılmalı, ısı ve güneşe maruz bırakılmamalıdır. Fazla doymamış yağ asidi tüketiminin vücutta serbest radikallerin oluşumunu artırdığı, bu sebeple omega-3 ve konjuge linoleik asitin kararlılığı için mikroenkapsülasyon ve antioksidan ilavesi gibi tekniklerin gerekli olduğu tesbit edilmektedir. Omega-3 yağ asitlerinin önemli olduğu ve yaşam kalitesini olumlu etkilediği, yapılan araştırma sonucu ortaya konulmuştur. Besinlemeye ek olarak Omega-3 takviyesi alanlarda en büyük yan etki olarak balık tat ve kokusu hissedilebileceği belirtilmektedir. Omega-3 bakımından zengin balık yağlarını balık tadı ve kokusu olmaksızın gıdalara eklemenin yolunun yüksek rafinasyon veya mikroenkapsüle edilmiş balık yağlarının kullanılmasıyla mümkün olduğu anlaşılmıştır. Balık yağının diyet de tüketilmesinin güvenli olduğu belirtilmekte ancak, kanama riski olanlarda doktor denetimi tavsiye edilmektedir.

Sağlıklı bir hayat için; yeterli ve dengeli beslenmenin önemi bilinmektedir. Önemli yağ asitlerinin tüketilmesi için balık tüketiminin yararları konusunda tanıtım ve eğitim faaliyetleri yapılarak insanların bilinçlendirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012)

Memeliler ω -3 ve ω -6 doymamış yağ asitlerini sentezleyememe nedenleri, omega-1 metil grubu ile omega-7 metil grubu karbon atomu arasında çift bağ oluşturan enzim bulunmamasıdır. Linoleik asit ve α -linolenik asidin dışardan gıdalarla alınması durumunda, memeliler tarafından sentezlenemeyen linoleik asitten (C18:2 ω -6) karbon zincirinin uzatılması ve çift bağ sayısının artırılması sonucu araşidonik yağ asidi (C20:4 ω -6), α -linolenik asitten (C18:3 ω -3) ise eikosapentaenoik asit (C20:5 ω -3), dokosapentaenoik asit (C22:5 ω -3) ve dokosaheksaenoik asit (C22:6 ω -3) gibi ω -3 serisi yağ asitleri sentezlenebilmektedir (Çelebi vd., 2017).

Sağlıklı bir vücut linoleik asitten γ -linolenik asit (C18:3 ω -6) oluşturabilmektedir. γ -Linolenik asitin olumlu etki gösterdiği durumlar; romatoid artrit, kardiyovasküler sistem

hastalıkları, diabetik nöropati, kansere yol açan kötü huylu tümör oluşumu, egzama, sedef gibi deri hastalıkları sayılabilir. Araşidonik asit hücre membranında bulunur ve fosfolipidlerin %5-15'inden sorumludur. İnfantlarda (bebeklerde) beyin gelişimi için gereklidir. α -Linolenik asitin olumlu yönde etki gösterdiği durumlar; yüksek kan kolesterolü, hipertansiyon, immün sistem bozuklukları, erkek infertilitesi (kısırlık), malignite sayılabilir. Eikosapentaenoik asit; retina, serebral korteks, testis ve spermde yüksek konsantrasyonda bulunur. Eikosapentaenoik asit, vücutta birçok yararlı etkileri olan eikosanoidleri üretir (Erkan, 2013). Eikosanoid; 20 karbonlu aşırı doymamış yağ asitlerinden homo γ -linolenik asit (C18:3 ω -6), araşidonik asit (C20:4 ω -6) ve eikosapentaenoik asit (C20:5 ω -3) oksijenli metabolitleri için kullanılan bir terim olup; prostaglandinler, epoksieikosatrienoik asitler, hidroksieikosatetraenoik asitler, lökotrienler, lipoksinler ve hepoksilinleri kapsamaktadır (Çakmak vd., 2005). Eikosapentaenoik asit ve dokosaheksaenoik asidin yararlı olduğu durumlar arasında romatoid artrit, yüksek kan trigliseridi, kardiyak aritmiler, infant (bebek) beyin gelişimi, malignite sayılabilir (Erkan, 2013).

α -linolenik asitce zengin bitkiler; kanola yağı, keten tohumu yağı, ceviz, soya fasulyesi yağı, kenevir tohumu yağı, balkabağı çekirdeği ve semizotu gibi yeşil yapraklı sebzeler, kuru baklagiller ve kolza tohumudur. Mısır yağı, ayçiçek yağı, soya fasulyesi yağı, ceviz, aspur (yalancı safran) yağı, keten tohumu yağı ve balkabağı çekirdeği ω -6 yağ asitlerinin önemli kaynaklarıdır. İnsan sütünde ω -3 yağ asitleri önemli miktarda bulunur. Anne sütünün γ -linolenik asit içeriği oldukça zengindir. Siyah kuş üzümü, çuha çiçeği yağı ve kenevir tohumu yağı bol miktarda γ -linolenik asit içerir. Rafine edilmemiş ham zeytinyağı, avokado, yer fıstığı, fındık yağ, antep fıstığı, badem, susam yağı, fındık, kanola yağı, zeytin ve keten tohumu yağı başlıca ω -9 kaynaklarıdır. Oleik asit, kalp krizi ve damar sertliği riskini düşürür ve kanserden korunmaya yardımcı olur (Konukoğlu, 2008).

Esansiyel yağ asitleri vücuttaki hücrelerin zarının yapısında bulunmakta ve hücre zarının görevini yapmasını sağlamaktadır. Yapılan çeşitli araştırmaların sonuçları, ω -3 yağ asitlerinin sağlığın sürdürülmesi, kalp damar hastalıklarının önlenmesi, romatoid artrit ve alzheimer gibi hastalıklara karşı korunmada, hamilelik döneminde beyin ve göz gelişiminin desteklenmesinde katkı sağladığı belirlenmiştir (Şahingöz, 2007).

Çoklu doymamış yağ asitleri insan sağlığı için kan basıncını düzenlediği, trigliserid ve kolesterol seviyesini düşürdüğü ve buna bağlı kalp krizi riskini azalttığı belirlenmiştir. İnsan vücudunda beyin, yağ asitleri bakımından en zengin olan organdır. Çoklu doymamış yağ asitlerin beyin fonksiyonlarında önemli rol oynadıkları bildirilmiştir. Sinir hücrelerinde uyarıların iletilmesinde önemli oldukları, çoklu doymamış yağ asitleri eksikliğinde öğrenme kabiliyetinde azalma olduğu, yaşlı insanlarda buna bağlı olarak hatırlama güçlükleri olduğu tespit edilmiştir (Kaya vd., 2004).

Özellikle Omega-6 çoklu doymamış yağ asitleri, cilt sağlığını koruyarak esnek ve pürüzsüz cilt oluşumu sağlamaktadır. Bunun sonucunda deri, yaralanmalardan ve enfeksiyonlardan korunarak vücut ısı ve su kaybı düzenlenmektedir. Aynı zamanda esansiyel yağ asitlerinin bebeklerin pişik rahatsızlıklarının da meydana gelen yangıya karşı olumlu etki gösterdikleri belirlenmektedir (Karabulut ve Yandı, 2006).

Esansiyel yağ asitlerinin hücre membranındaki miktarı, membran akışkanlığında çok önemli bir yer tutmaktadır. Gen ekspresyonu ve hücre içi haberleşme açısından önem arz eden omega-3 yağ asitleri, aynı zamanda hücrenin enerji ihtiyacını karşılar ve vücut ısısının stabilizasyonuna katkıda bulunur. Omega-3 yağ asitlerinin antiinflamatuvar, antioksidan, antihiperlipidemik, antihipertansif, antiaritmik, antiagregan ve antiaterojenik etki gösterdiği ortaya konulmuştur. Meme kanseri ve akciğer kanseri tedavisine omega-3 yağ asitlerinin de ilave edilebileceği ortaya konulmuştur. Omega-3 yağ asidi ağırlıklı gıda tüketilmesi kolon kanseri riskini düşürmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda omega-3 yağ asitlerinin kanser, kardiovasküler hastalıklar, immün sistem, siroz ve nöral sistem üzerinde faydalı etkileri olduğu gösterilmiştir. Bu bilgilere ek omega-3 esansiyel yağ asitlerinin oksidatif stresi azaltan antioksidan özelliklere sahip olduğu ve reaktif oksijen türlerinin üretilmesini önlediği rapor edilmiştir. Omega-3 yağ asitleri takviyesinin karaciğer hasarını ve karaciğerde yağlanmayı azalttığı son çalışmalarda gösterilmiştir. Uzun zincirli omega-3 yağ asitlerinin aynı zamanda karaciğerde yağ birikimi ile ilişkili karaciğer inflamasyonunun tedavisinde de yararlı olduğu ortaya konulmuştur. Yine yapılan bir diğer çalışmada omega-3 yağ asitlerinin güçlü antioksidanlar olduğu düşünülmüş ve çoğu insan kanserinde, antikanser ajan olarak rol aldıkları yaygın olarak onaylanmıştır (Gülçen vd., 2016).

2.3 Yağ Asitlerinin Endüstriyel Uygulamaları

2.3.1 Tıpta yağ asitleri

Yağ asitlerinin tıpta kullanımı,

- Proseslerde yardımcı madde
- İlaç yapımında bileşen
- Aktif ilaçlar şeklinde sınıflandırılabilir.

Etil oleat, sodyum stearat, gliseril monostearat, oleik asit, stearik asit, sorbitan monooleat, sorbitan monostearat ve sorbitan trioleattır. Proseslerde yardımcı madde olarak kullanılan yağ asitleri antibiyotiklerin ve çeşitli virüslerin üretiminde tam başarıyla kullanılamamakla birlikte aktivitelerini artırdıkları bilinmektedir. Doymamış yağ asidi olan oleik asit, penisilinin üretiminde köpüğü azaltır ve de antibiyotiğin verimini artırır. İlaç yapımında yağ asitleri çözmeye yardımcı, dağıtıcı ve kararlılık verici olarak kullanılır. Polioksietilen sorbitan monooleat, vitamin, steroid hormonu ve antiseptikler gibi suda çözünmeyen maddeleri çözmeye yardımcı olur. Stearik asit ve oleik asitlerin mono gliseritleri suda dağıtıcı özelliindedir. Aktif ajan olarak yağ asitlerinin bakterisid, germicid, fungusid ve nematoksik ajanlar gibi uygulamaları vardır. Laurik, palmitik ve stearik asit gibi yağ asitlerinin neomycin tuzları insan derisindeki bakterilerin azalması için gerekli özellikleri sağlar. C8 ve C10 doymuş yağ asitleri gram pozitif ve negatif organizmaların inhibisyonunda kullanılmaktadır (Pattison, 1968).

2.3.2 Gıda endüstrisinde yağ asitleri

Ekmek yapımında yumuşaklığı sağlamak amacıyla yağ asitlerinin mono- ve digliseritleri ve diasetiltartarik asit esterleri kullanılmaktadır. Hazır keklerin yapımında stearik ve palmitik asit türevleri, dondurma ve kremalarda poligliserol yağ asidi esterleri, margarinlerde yağ asitlerinin poligliserol esterleri, sorbitol esterleri kullanılmaktadır. Sakızlarda stearik asit, şekerleme ve reçellerde ise gliserol monooleat kullanılır. Yağ asitlerinin gıda endüstrisinde giderek yaygınlaşan bir kullanımı vardır. Yaygınlaşan diğer bir kullanımı da şekerlerin yağ asidi esterleridir (Pattison, 1968).

2.3.3 Tekstil endüstrisinde yağ asitleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan tekstil kimyasallarının yaklaşık %40'ını yağ asitleri oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde en çok kullanılan bileşiklerden birisi deterjanlardır. Kompleks yağlar, mumlar ve proteinler gibi istenmeyen maddelerin giderilmesinde deterjanlar kullanılır. Islatma ve yüzeye nüfuz etme ajanları olarak sülfat yağ asidi esterleri, sülfatlanmış isopropil oleat, sülfatlanmış bütil oleat ve laurik asit alkileri kullanılmaktadır (Karakaş, 2003). Örneğin oleik asit sabunları yünden doğal yün gresini ayırmak için kullanılır (Pattison, 1968). Tekstil endüstrisinde kullanılan diğer önemli maddelerde, yumuşatıcılarda, boyalarda, su uzaklaştırıcı maddelerde, yüzey yağlayıcılarında ve çeşitli ajanlarda yağ asitleri kullanılmaktadır.

2.3.4 Kozmetik endüstrisinde kullanılan yağ asitleri

Kozmetik sektöründeki ürünlerin hemen hemen hepsinde yağ asitleri ve türevleri kullanılmaktadır. Yağ asidi türevlerinin kozmetik teknolojisine sağladığı yararlılardan faydalanarak kullanıldığı başlıca yerler,

- El ve vücut temizleyicileri, duş jelleri
- Emülsiyon ürünleri, losyonlar ve kremler
- Diş temizlik ürünleri
- Tıraş ürünleri
- Şampuanlar

Kozmetik sektörde kullanılan yağ asidi türevleri üç ana kategori oluşturur. Bunların ilki, ürünlerin kendisi ve esterleridir. Yağ asitlerinin etoksilasyonu ve esterleştirilmesiyle elde edilen noniyonik yüzey kimyasalları bu kategoridedir. İkinci kategori yağ asitlerinin azotlu bileşenlerinin oluşturduğu gruptur. Anyonik, noniyonik, katyonik ve amfoterik yüzey kimyasalları bu gruptadır. Son grup ise yağ asitlerinin sülfür içeren bileşikleridir. Kozmetikte kullanılan başlıca yağ asidi kaynakları, soya fasulyesi yağı, hindistan cevizi yağı, iç yağı ve lanolindir. Yağ asitlerinin ve türevlerinin dış kullanımının bir ana avantajı, canlandırıcı bir yapıya sahip olmalarıdır. Yağ asitleri kozmetikte kullanılacaksa, güvenilir olmalı ve şu şartları sağlamalıdır:

- Tahriş etmemeli
- Fiziksel kararlı olmalı
- Mikroplardan arınmış olmalı

- Kimyasal kararlı olmalı
- Zehirleyici olmamalı (Johnson ve Fritz, 1989).

Yağ asitleri ve türevleri kozmetik sektörünün oluşumunda çok geniş ve yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Hayvansal ve bitkisel yağlar, yağ asitlerinin en çok elde edildiği hammaddelerdir. Yağlardan elde edilen ve kozmetik sektöründe kullanılan kozmetik ana maddeleri

- **Trigliserit esterleri:** Susam, fındık, soya fasulyesi ve hindistan cevizi yağları
- **Yağ asitleri:** Laurik, palmitik, miristik, stearik, oleik, linoleik, linolenik, arakidik, behenik ve arakidonik asitler
- **Sabunlar:** Yağ asitlerinin sodyum, potasyum, amonyum, mono-, di- ve trietanolamin ve aminoglikol tuzları
- **Deterjanlar:** Hindistan cevizi yağı, yağ asitlerinin alkil sülfatları, amid sülfonatlar, ester sülfonatlar, alkiloamidler ve aminler
- **Katyonik antiseptikler ve yumuşatıcılar:** Kuaterner amonyum bileşikleri, morfolinyum bileşikleri ve piridinyum bileşikleri
- **Alkil yağ asidi esterleri:** İsopropil ve bütül miristat, palmitat, stearat, oleat ve linoleat
- **Polihidrik alkol esterleri:** Propilen glikol, gliserol, sorbitol ve sorbitan yağ asidi esterleri
- **Etoksi edilmiş yağ asitleri:** Polietilen glikol mono-, di- yağ asidi esterleri
- **Etoksi edilmiş yağ alkolleri:** Setil, stearil, oleil ve lanolin alkollerinin polietilen glikol eterleri
- **Etoksi edilmiş sorbitan, esterler:** Tweens
- **Dallanmış zincirli yapıda yüksek molekül ağırlıklı alkil esterleri:** Hekzadesil miristat
- **Lanolin türevi yağ asitleri ve alkolleri**
- **Lanolin türevleri**

Kozmetikte kullanılan ana yağ asitleri, stearik, linoleik, linolenik ve palmitik asitlerdir. Günümüzde kozmetikte kullanılan diğer bir yağ asidi oleik asittir. Oleik asit yaygın olarak şampuanlarda kullanılmaktadır. Bu yağ asitleri kozmetikte deterjanlarda, sabun ve sıvı sabunlarda, tıraş köpüklerinde, çeşitli cilt kremlerinde, rujlarda, kolonya ve

deodorantlarda, losyonlarda, saç şekillendiricilerde ve boyalarında, şampuanlarda, göz kremleri ve maskaralarda ve bebek bakım ürünlerinde kullanılmaktadır.

2.4 Analiz Yöntemleri

Çizelge 2.6'da de klasik ve gelişmiş analiz yöntemleri özetlenmektedir. (Yaman ve Kuleaşan, 2016).

Çizelge 2.6. Analiz yöntemleri

Destilasyon	Ekstraksiyon	Mekanik Yöntemler	Gelişmiş Ekstraksiyon Yöntemi
Su Destilasyon	Maserasyon	Sıkma Yöntemi	Basınçla Ekstraksiyon (BSE)
Buhar Destilasyonu	İnfüzyon	Çizme Yöntemi	Mikrodalga destekli Solvent Ekstraksiyonu (MAE)
Hidrodifüzyon Destilasyonu	Perkolasyon		Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE)
Vakum Destilasyonu	Anfloraj		Ultrason Destekli Ekstraksiyon (SAE)
Fraksiyonel Destilasyonu	Dekoksasyon		
Su Buhar Destilasyonu			
Mikrodalga Destekli Destilasyonu			
Destilasyon, Fermantasyon			

2.4.1 Destilasyon yöntemi

İki veya daha çok sıvı bileşeni kaynama noktası ya da uçuculuk farkına dayanarak karışım içerisinde ayırma prosedürüne destilasyon denir. Kaynama noktaları farklı bileşiklerin oluşturduğu karışımı kaynama noktasına kadar ısıtarak kaynama noktası düşük olan maddeyi buhar haline geçirme ve buharı soğutarak yoğunlaştırmaya dayanır (Cellat, 2011). Amaç; farklı uçuculuktaki sıvıları, uçucu olmayan bir madde içerisinde ayırmaktır (Florido vd., 2014). Bu metod sonucunda edilen uçucu yağlar;

- Yüksek miktarda kaynama noktası düşük bileşikler,
- Az oran da kaynama noktası yüksek ve de suda çözünen bileşikler içermektedir.

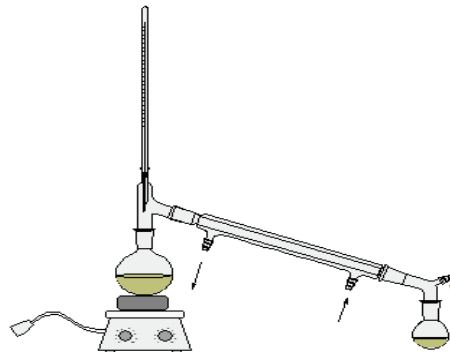
Tıbbı amaçlı kullanılan tüm uçucu yağlar (limon essansı ve ardiş katranı hariç), destilasyon yoluyla elde edilirler Destilasyon yöntemleri 3'e ayrılır bunlar; su destilasyonu, buhar destilasyonu ve vakum destilasyonudur (Kılıç, 2008).

2.4.1.1 Su destilasyonu hydrodistillation - hd

Su içerisinde bulunan malzemelere ısı uygulanarak bileşenlerinin buharlaştırılması ve sonrasında da soğutulurak kondense edilmesidir. Bu metod toz halindeki materyallerde çok daha iyi sonuç vermektedir. Bu metodla elde edilen uçucu yağlar diğerlerine göre daha koyu renkli ve farklı kokuya sahiptirler. (Kaya ve Ergönül, 2015).

Uçucu bileşiklerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Küçük çaplı üretimlerde Clevenger tipi bir araçla yapılan destilasyon işlemleri, endüstriyel uygulamalarda daha büyük destilasyon kazanlarında gerçekleştirilmektedir (Kılıç, 2008).

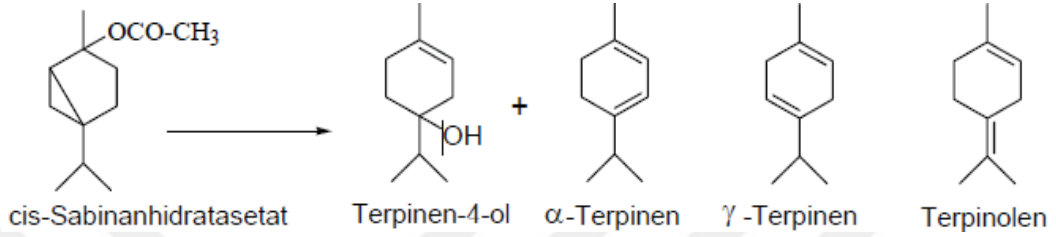
Kullanılan yöntem; soğutucuya bağlı bir cam balon içerisinde su ve kaynatılınca yapısı bozulmayan taze ve kuru bitkisel materyal ile 2-8 saat arasında kaynatılır, kaynama sırasında su buharıyla hareket eden yağ molekülleri soğutucuda yoğunlaşarak toplama kabında yoğunluğuna göre suyun üstünde veya altında birikerek sudan ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Elde edilen uçucu yağ miktarı hacimsel olarak tanımlanabilir. Su destilasyonu toz halindeki materyallerde daha iyi sonuç vermektedir (Linskens ve Jackson, 1997b).



Şekil 2.16 Basit damıtma

Elde edilen yağ miktarı fazla olmakla birlikte suyun kaynatılması sırasında uygulanan

yüksek sıcaklık, termal reaksiyonlara neden olabilmektedir. Bunun sonucun daartifak oluşumu, hidroliz ve isomerizasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Şekil 2.17 'de sıcaklığın etkisi ile meydana gelen destilasyon yöntemlerinde çokça karşılaşılan bir termal degradasyon görülmektedir. Uçucu yağların bileşimi pH'a bağlı olarak değişse de su destilasyonu yönteminde genellikle sıvının pH değeri kontrol edilmemektedir (Fakhari vd, 2005).



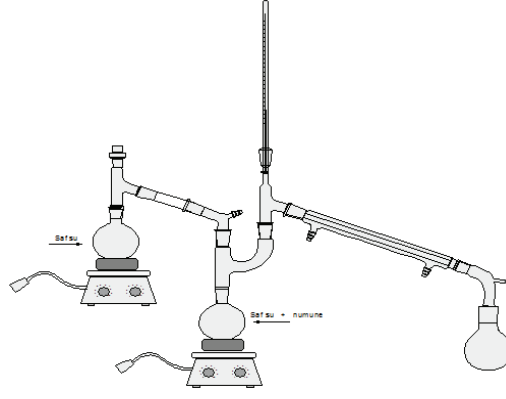
Şekil 2.17. Sabinanhydratasetat' ta oluşan termal degradasyon (Rowe., 1989).

2.4.1.2 Buhar destilasyonu steam distillation

Uçucu organik maddeleri su buharı yardımıyla ayırmaya dayalıdır. Bu yöntem ısıya karşı hassas olan tarçın, kekik gibi maddeler için uygundur. Bu yöntemde buharın hızı ve ısıyı kontrol edilebilir. Çoğunlukla büyük ölçekli uçucu yağ üretimi için tercih edilir (Kaya ve Ergönül, 2015).

Buhar destilasyonu metodunda bir cam kap içerisine yerleştirilen taze bitki materyaline basınç ile uygulanan buhar, sistemdeki yağ damlacıklarını da sürükleyerek toplama kabına getirmekte ve sonra yağ burada yoğunlaştırılarak sudan ayrıştırılmaktadır (Linskens ve Jackson, 1997b).

Buhar Distilasyonu en uçucu yağları ayırmak için kullanılır. Gardenia, Gül, Lily ve Sümbülteber gibi en hassas çiçeklerinden uçucu yağlar elde etmek için kullanılmaktadır ve en sık narenciye (portakal, limon, greyfurt, vb.) uçucu yağları ayırmak için kullanılır.



Şekil 2.18. Su buharı destilasyon düzeneği

2.4.1.3 Vakum destilasyonu vacuum distillation-vd

Bazı bileşiklerin kaynama noktaları çok yüksektir. Bu bileşikleri elde etmek için sıcaklığı artırmaktansa basıncı düşürmek daha etkilidir. Basıncı bir defa bileşiğin buhar basıncının altına indirilince, kaynama ve destilasyon işlemi başlamaktadır. Kaynama noktasına geldiğine bozulan ve kaynama noktası çok yüksek olan bileşikler elde etmekte kullanılan bir destilasyondur. Düşük basınç uygulamak için vakum pompası ve su trompu kullanılır. Bir sıvı ısıtılınca buhar basıncı dış basınçla eşit olunca kaynar. Dış basınç düşürülürse bileşiğin daha düşük sıcaklıkta kaynaması sağlanır. Bir maddenin atmosfer basıncından daha düşük bir basınç altındaki bir sıcaklıkta kaynama noktası kesin olarak hesaplanamaz. Ancak aşağıdaki formülle yaklaşık bir değer bulunabilir.

$$\log \left(\frac{760}{P} \right) = 5.468 \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) \quad (2.1)$$

P: Uygulanan dış basınç

T: P basıncında sıvının kaynama noktası (K)

T1: Sıvının kaynama noktası (K)

2.4.1.4 Hidrodifüzyon destilasyonu

Materyalin bulunduğu kazana alttan değil üstten buhar gönderilerek ayırım yapılmasına dayanır. Burada difüzyon olayı ozmotik basınç prensibiyle gerçekleşir. Kullanımı kolay, kapasitesi düşüktür (Kaya ve Ergönül, 2015).

2.4.1.5 Mikrodalga destekli destilasyonu (MWD)

Mikrodalga enerjisi kullanılarak destilasyon yapılmasına dayanır. Burada önemli olan materyalin ve sıvının mikrodalga enerjisini almasıdır. Materyal ve su bu şekilde ısıtılır (Kaya ve Ergönül, 2015).

2.4.1.6 Fraksiyonlu destilasyon

Kaynama noktaları birbirine yakın olan maddelerin ayırımına dayanır. Bu işlem buhar fazı ile sıvı fazın birçok defa dengeye getirilmesine imkân veren kademelerden oluşur (Kaya ve Ergönül, 2015).

2.4.1.7 Moleküler destilasyon

Kaynama noktası yüksek olan materyallerin destilasyonu ve ayrılması için, bileşenlerin buharlaşmasına dayanlı moleküler destilasyonda, buhar fazındaki moleküller kondansörün soğuk yüzeyine yapışarak ayrılır (Kaya ve Ergönül, 2015).

2.4.2 Ekstraksiyon yöntemleri

Bileşiklerin ayrılma ve saflaştırılmasında tercih edilen en eski yöntemlerden biri de ekstraksiyondur. Ekstraksiyon, bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi, solvent fakat çözelti ya da süspansiyondaki solvent ile karışmayan bir başka organik çözügen yardımıyla ayırmaktır. Kimyada bilinenin aksine bir saflaştırma değil ayırma yöntemi olarak kullanılır.

Klasik ekstraksiyon yöntemlerinden farklı olarak, ekstraksiyon süresini kısaltan, organik çözücü kullanımını azaltan ve çevre kirliliğini önleyen özelliklerinden dolayı enstrümental ekstraksiyon yöntemlerine olan alaka artmaktadır (Yaman ve Kuleaşan, 2016). Bu yöntemlerin bazılarında aşağıda yer verilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu ve maserasyon yöntemi geleneksel yöntemler arasındadır, fakat işlem süresi uzundur ve büyük oranlarda çevreyi kirlenici çözücüler kullanılmaktadır (Kılıç, 2008). Süperkritik sıvı ekstraksiyonu ile mikrodalga ekstraksiyonu son yıllarda geliştirilen etkin, hızlı ve modern yöntemler arasındadır (Moyler, 1993). Yeni ekstraksiyon tekniklerine olan

istem organik çözücü tüketiminin azaltması, ekstraksiyon süresini kısaltması ve çevre kirliliğini önlemesi nedeniyle artmaktadır. Yeni ekstraksiyon tekniklerinde yüksek basınç ve/veya yüksek sıcaklıklarda deneylerin gerçekleştirilebilmesi ekstraksiyon süresini ve çözücü ihtiyacını büyük oranda azaltmaktadır (Wang ve Weller, 2006).

Etkin bir ekstraksiyon için sıcaklık önemli bir faktördür. Uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin meydana geldiği sıcaklık değerleri 40-60 °C ve 80-100 °C arasındadır. Sıcaklığın artması artıfak oluşumlarına neden olmaktadır. Ekstraksiyon önemli olan ne kadar hacimle kaç defada ekstraksiyonun gerçekleştirileceğidir. Bazik, asidik ve nötral organik bileşiklerin saflaştırılmasında veya ayrılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Bazik madde uygun bir asit ile asidik bir maddede uygun bir baz ile tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır.

Ekstraksiyon işleminin temelini Nerst tarafından öne sürülen ‘‘Dağılma Yasası’’ oluşturur. Buna göre belirli bir sıcaklıkta; bir madde, sistemde yer alan ve birbiriyle karışmayan iki faz içerisinde de çözülmüş ise, sistem dengededir ve maddenin her iki fazdaki konsantrasyonu arasında sabit bir oran vardır, buna ‘‘Dağılma Yasası’’ denir.

$$K = CA / CB \quad (2.2)$$

K: Dağılma sabiti

CA: A çözücüsündeki derişim

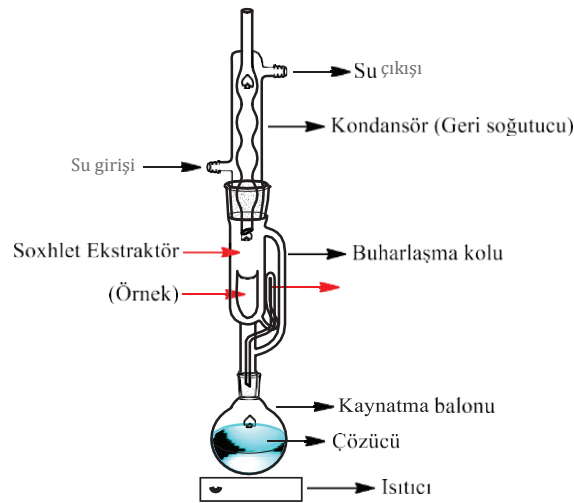
CB: B çözücüsündeki derişim

2.4.2.1 Soxhlet ekstraksiyonu

Bu metod katı veya yarı-katı numuneler için uygundur. Alman kimyager Franz Ritter von Soxhlet tarafından 1879 yılında tasarlanan Soxhlet ekstraktörü ilk olarak süt yağının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Organik yapının miktarı ekstrakte edilecek materyalde çok az çözücü ile ekstraksiyonu verimli değil ise, en etkili yollardan birisi de soxhlet ekstraktörü kullanılmaktadır. Soxhlet ekstraktör sistemi, selüloz soxhlet kartuşu, balon, bir sıvı akış borusu (sifon), yoğunlaştırucu (geri soğutucu) ve ısıtma sisteminden meydana gelmektedir (Şekil 2.19) (Luque de Castro ve Priego-Capote, 2010). Ekstrakte edilecek katı, çok ince toz haline getirildikten sonra kâğıttan yapılmış bir kartuş

içerisine konur. Damıtma balonuna kaynama taşı atılır ve çözücü damıtma balonuna eklenir. Ekstraktörün üst kısmına ise soğutucu konulur. Soxhlet ekstraktörü, içinde organik çözücü bulunan balon ve geri soğutucu arasına yerleştirilir. Isıtıcının sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığı üzerine getirilir. Balonun ısıtılması ile oluşan çözücü buharları kondenserde (geri soğutucu) yoğunlaşarak toz haline getirilmiş ve kartuşun içerisinde bulunan materyali ekstrakte eder. Örnek çözücü ile ıslanır ve çözücü seviyesi sifonun tepesine ulaşır ulaşmaz, çözücü tüm örnek bölmesini boşaltarak, çözücü balonuna geri akmaya başlar. Bu işleme sifon yapma denir ve sıcak çözücü birkaç kere örnek içerisinde sirküle olur (İlbay, 2016). Bu sayede organik materyal katı fazdan sıvı faza geçer. Soxhlet ekstraksiyonunda katı faz sabit tutulup sıvı faz bunun üzerinden hareket ettirilir ve bu işlem defalarca tekrarlanır.

Ekstrakte olan analitler çözücü balonunun içinde kalırken sadece temiz çözücü buharlaştığından, her dolaşımında taze çözücü kullanılır. Böylece çözünürlüğü az olan materyal az bir miktarda çözücü kullanılarak ekstrakte edilmiş olur. Ekstraksiyon zamanı 6 ile 24 saate kadardır ve fazla miktarda çözücü hacimleri gereklidir. Ekstraksiyon çözücülerini çoğunlukla saf organik çözücüler ya da bunların karışımlarıdır. Bileşikler, çözücünün kaynama sıcaklığında ısıl olarak kararlı olmalıdır. Yöntemin kullanılması sırasında karşılaşılan problemler kartuş bölmesinin temizliğinden kaynaklanır. Kullanmadan önce, temiz bir çözücüyle ekstrakte ederek temizlemek en iyisidir (Büyüktuncel, 2012). İşlem süresi çok uzatılırsa çözünürlüğü çok az olan kısımların da ekstraksiyonuna neden olur.



Şekil 2.19. Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

Temel prensibi, belirli bir süre de yarı sürekli bir şekilde ısıtılıp kaynatılan ve tekrar yoğunlaştırılan bir çözücünün selülozik bir yapı içerisinde bulunan katı materyalden yağı bünyesine hapsedip daha sonra elde edilen yağ-çözücü karışımından çözücünün uçurulması suretiyle yağın ekstrakte edilmesidir (Sevindik ve Selli, 2017).

Soxhlet ekstraksiyonu bitki matriksin karakterine ve tanecik boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Soxhlet ekstraksiyon tekniğinin avantajlarından biri çözücünün transfer dengesinin katı matriks ile tekrarlanan bir şekilde etkileşmesi nedeniyle sürekli değişmesidir. İkinci avantajı ise, ekstraksiyondan sonra filtreleme işlemine gerek olmamasıdır. Bir diğer avantajı ise, metodun ucuz ve basit olmasıdır. Dezavantajları ise ekstraksiyon zamanının çok uzun olması ve çok miktarda çözücü kullanılmasıdır. Bir diğer dezavantajı ise, prosesi hızlandırmak için balonun çalkalanamaması ve termal olarak bozulmaya duyarlı bileşiklerin yüksek sıcaklıkta ekstrakte edilememesi gösterilebilir. Genel olarak iyi uygulanan bir metottur ve endüstriyel proseslerde daha etkili ve daha iyi tekrarlanabilirlik göstermesi, ekstrakta daha az manipülasyon olması diğer metotlara kıyasla üstün özellikleridir (Wang ve Weller, 2006).

2.4.2.1.1 Basınçlı soxhlet ekstraksiyonu

Katı ve yarı katı örneklerin ekstraksiyonu için geliştirilmiş bir yöntemdir. Örnekler çoğunlukla toprak, tortu veya gıda örnekleridir (Büyüktuncel, 2012). Polifenollerin ekstraksiyonu, lipit ekstraksiyonu, esansiyel yağların ekstraksiyonu gibi birçok alanda kullanılmıştır (Çam ve Hışıl, 2006). Yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu, organoklorür pestisitleri izole edilmesinde, patates, havuç, zeytinyağı ve liyoflize edilmiş balık doku örneklerinin belirlenmesinden önce poliklorlü bifeniller (PCB'ler) izole edilmesinde kullanılmaktadır. Kaya ve arkadaşları narenciye kabuklarından uçucu yağ eldesinde soxhlet ve BSE yöntemini karşılaştırmış, BSE tekniğinde düşük enerji sarfiyatı, kısa sürede ekstraksiyon ve oldukça yüksek verim saptamışlardır (Kaya ve Ergönül, 2015).

Yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu, organoklorür pestisitleri izole edilmesinde, patates, havuç, zeytinyağı ve liyoflize edilmiş balık doku örneklerinin belirlenmesinden önce poliklorlü bifeniller (PCB'ler) izole edilmesinde kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulaması olmayan bu yöntem özellikle laboratuvar ölçekli içerik belirleme

çalışmalarında yüksek sıcaklık ve basınçta daha az solvent kullanımı, ekstraksiyon süresinin kısa fakat buna karşılık ekstraksiyon veriminin yüksek olması, ekstraksiyon etkinliği, otomasyon ve tekrarlanabilirlik açısından geleneksel soxhlet ekstraksiyonuna, maserasyona ve perkolasyon yöntemine alternatif olarak kullanılan bir katı-sıvı ekstraksiyon tekniğidir (Yaman ve Kuleaşan, 2016).

Basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu yönteminde yüksek sıcaklığın avantajı, ekstraksiyonun çözücünün kaynama sıcaklığının üzerinde gerçekleşmesine neden olarak, artan sıcaklıkla analitin çözünürlüğün ve yayılma hızının artmasını sağlamaktır. Buna bağlı olarak da hızlı ve etkin bir ekstraksiyonun gerçekleşmesine olanak tanınmasıdır (Büyüktuncel, 2012).

Artan sıcaklıkla birlikte solventin vizkozitesi azalırken ortamı ıslatma kapasitesi artmaktadır. Bu durum analitin ekstraksiyonunu kolaylaştırmakla birlikte, ayrıca sıcaklık, analit-ortam bağını kırma ve ortam yüzeyine analit difüzyonunu artırmaktadır (Carabias-Martinez vd., 2005). Bir diğer avantajı ise sıcaklık kaynama noktasının üzerine çıkmış olsa bile solventin sıvı kalmasıdır. Ayrıca yüksek basınç, matrikste bulunan ve solventin analite ulaşmasını engelleyen hava kabarcığı problemlerini kontrol eder. Tüm bu süreçler analitin çözünürlüğünü artırır buna bağlı olarak da ekstraksiyon hızı artar (Büyüktuncel, 2012).

Yöntem statik, dinamik veya her iki mod birlikte yapılabilir. Statik modda örnek ve solvent belli bir zaman boyunca sabit sıcaklık ve basınçta tutulur. Dinamik modda ise örnek içinden sürekli bir solvent akışı söz konusudur (Çam ve Hışıl, 2006). Yöntemin dezavantajlarından biri ise yüksek basınç olduğundan, deneysel zorluk yaratmaktadır. Yüksek basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu 1000-1500 psi basınçta gerçekleştirilir.

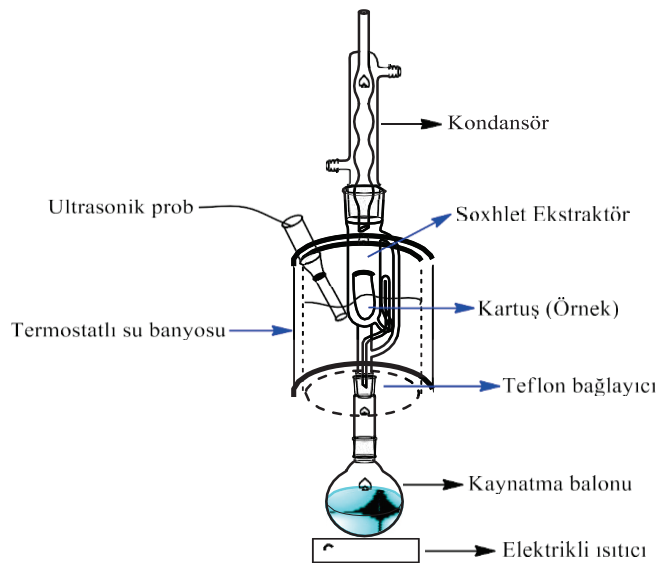
2.4.2.1.2 Otomatikleştirilmiş soxhlet ekstraksiyonu

Kullanılan farklı özellikteki ekstraktörlerin ortak özelliği ekstraksiyon süresini kısaltma, çözücü hacmini azaltma ve birden fazla örneğin eş zamanlı ekstraksiyonu sağlanmasıdır. Bu cihazların en önemli dezavantajı yüksek maliyet ve çok yönlü olmamasıdır (Büyüktuncel, 2012).

2.4.2.1.3 Ultrason destekli soxhlet ekstraksiyonu

Geleneksel Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresini hızlandırmak ve çevre kirliliğini azaltmak için Ultrason destekli Soxhlet yönteminde örneğe 20 kHz daha büyük frekanslarda titreşimler gönderilir. Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyonunda ultrasonik bir prob ile termostatlı su banyosunda bulunan örnek kartuşuna ultrason uygulanarak titreşimler gönderilerek sıvının içinden geçtiğinde boşluk oluşturarak çözücünün katı örnekle daha kolay temas etmektedir. Ultrasonik enerji sonucu oluşan kavitasyon etkisiyle sıvı ortamda fazla miktarda küçük kabarcıklar oluşur bu sayede katıların mekanik olarak hareketine neden olarak partiküllerin kopmasını sağlanmaktadır. Ses dalgaları, hem katı hem de sıvı örnek hazırlamada kullanılır. Bu sayede hem ekstraksiyon süresi hem de çözücü hacmi düşmektedir. Kolza, soya fasülyesi, ayçiçek yağı gibi yağlı tohumlarından toplam yağın ekstraksiyonunda Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ultrason Destekli Soxhlet aparatı Şekil 2.20'de gösterilmektedir (Luque-Garcia ve Luque de Castro, 2004).

Ekstraksiyon verimini artırmak için sıcaklık, çözücünün türü ve sonikasyon genliği koşulları gibi etkileri optimize etmek gereklidir. Ekstraksiyon veriminde; sonikasyon zamanı, örneğin parçaçık boyutu, miktarı ve kullanılan cihaz etkilidir. Son zamanlarda, çözücü miktarını azaltmayı sağlamak için analitik örnek hazırlama işlemlerine özel önem verilmektedir (Büyüktuncel, 2012).

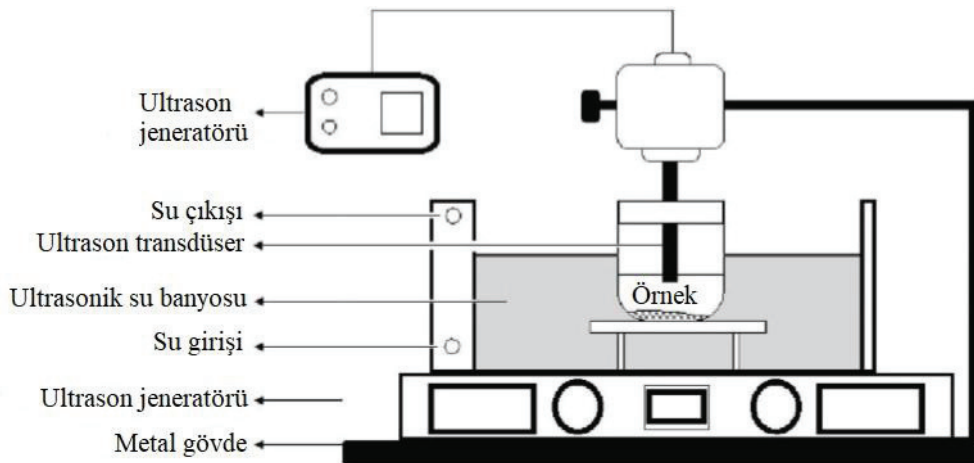


Şekil 2.20. Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

Ultrason destekli Soxhlet ekstraksiyon yöntemi statik ve dinamik sistem olarak ikiye ayrılır. Örnekler katı matriksten çözücüye geçer geçmez uzaklaştığından, dinamik ekstraksiyon kullanımı daha avantajlıdır. Ayrıca dinamik sistemde örneğin sürekli olarak taze çözücüye maruz kalması nedeniyle analitlerin örnek matriksinden çözücüye transferini artırır. Ekstraksiyon da 20-200 mL çözücü gereklidir ve ekstraksiyon zamanı 2 - 20 dakika arasındadır.

Ultrasonik dalgalar bitkinin hücre duvarlarını parçalayabilmektedir. Son zamanlarda bundan dolayı yağ ekstraksiyonlarında da sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Ultrason destekli yağ ekstraksiyonunun geliştirmesinin nedeni, düşük hacimde çözücü kullanımı, yüksek verimde ve yüksek kalitede yağ elde edilebilmesidir. Ultrason destekli yağ ekstraksiyonunda önemli olan esas etkenler; dokunun doğal yapısı, ekstrakte edilecek yağ bileşiklerinin doku yapısında bulunduğu yer, ekstraksiyonun olacağı hücrelerdeki ön işlemler, ultrason ekstraksiyonunun dokular üzerindeki etkisi ve son olarak artan ekstraksiyon verimi olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.21'de ultrason destekli ekstraksiyon düzeneği şematik olarak gösterilmektedir (Sevindik ve Selli, 2017).

Ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi geleneksel ekstraksiyon tekniklerin arasında; ucuz, basit ve verimli olması nedeniyle önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Katı- sıvı ekstraksiyonunda ultrasonun kullanılmasının en önemli sebebi, ekstraksiyon kinetiği ve verimde artışıdır.



Şekil 2.21. Ultrason destekli ekstraksiyon düzeneği (Sevindik ve Selli, 2017)

Ayrıca ısıya duyarlı bileşiklerin ekstraksiyonunun yapılabilmesini mümkün kılan bir metottür. Diğer yeni ekstraksiyon teknikleriyle Mikrodalga destekli ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, ultrason cihazının daha ucuz ve kullanımının daha kolay olması nedeniyle daha avantajlıdır (Wang ve Weller, 2006).

Bu ekstraksiyon tekniğinde yapılmak zorunda olan kısıtlamaların üstesinden gelinerek geleneksel Soxhlet ekstraksiyonunun olumlu yanları sabit kalmaktadır (Luque de Castro ve Priego- Capote, 2010).

2.4.2.1.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyonu

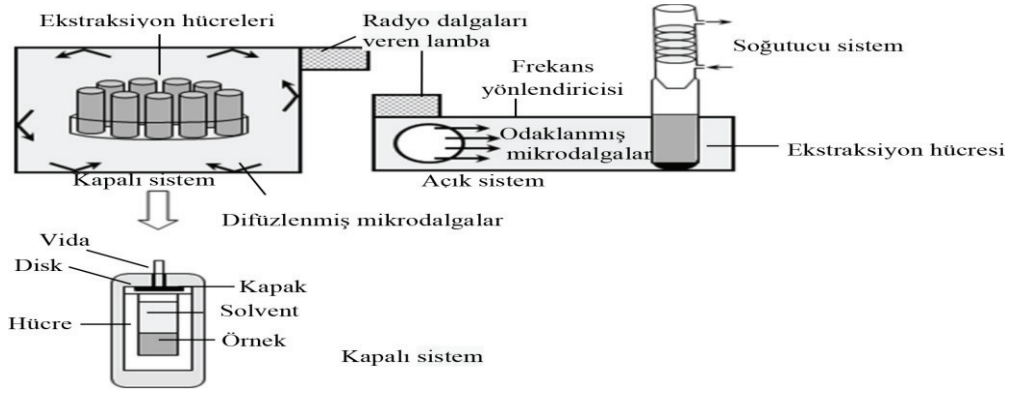
Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda 1 mm ile 1 m dalga boylarında ve 300 MHz ile 30000 MHz frekans aralığında, iyonize olmayan elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalgalar kızılötesi ışınlar ile radyo dalgaları arasında bulunmaktadır. Mikrodalgalar, magnetron denilen özel elektron tüpleri içerisinde elektrik enerjisini belirli dalga boyundaki elektromanyetik radyasyona dönüştürülerek elde edilmektedir. Mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın prensibi, iyonların iletimi ve dipol rotasyonu yoluyla molekül üzerine mikrodalganın doğrudan etkisi temeline dayalıdır. Bu iki mekanizm pek çok uygulamada eş zamanlı meydana gelir. İyonik iletim, iyonların bir manyetik alan uygulandığında elektroforetik göçüdür. Çözeltinin oluşan bu iyon akışına direnci sürtünmeyle sonuçlanır ve böylelikle çözelti ısınır. Diğer taraftan dipol rotasyonu ise, uygulanan manyetik alan ile dipollerin yeniden düzenlenmesidir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda, polar kimyasalların dielektrik sabitine bağlı olarak mikrodalga enerjisini absorblama yeteneği prensibi etkilidir. Klasik ısıtmadan farklı olarak mikrodalgada ısıtmada örneğin tamamı aynı anda homojen bir şekilde hızla ısıtılmaktadır.

Başarılı bir ekstraksiyon prosesinde uygun çözücü seçimi oldukça önemlidir. Seçilen çözücülerde mikrodalga ışımasını absorplaması, çözücünün matriksle etkileşimi ve analitin çözücüdeki içinde ısınacaktır. Eğer ekstraksiyonda nonpolar olan hekzan ve toluen çözücüler çözünürlüğü göz önüne alınmalıdır. Dipol momenti büyük olan çözücüler, mikrodalga ışıması altında çok daha hızlı ısınır. Örnek olarak nonpolar bir çözücü olan hekzanın dipol moment < 0.1 olduğu için ısınmayacak, buna karşılık dipol momenti 2.69 olan aseton saniyeler kullanılması gerekiyorsa çözücülerini yüksek dipol

momente sahip su, metanol ve aseton gibi polar çözücülerle karıştırmak uygun olur. Kullanılan çözücü çok kuvvetli bir ısınmaya neden olursa, bileşikler degradesyona uğrar. Bu yüzden yaygın olarak yapılan uygulama, yalnızca bir tanesi mikrodalga ışımayı absorplayan ikili karışımların (hekzan-aseton, 1:1 gibi) kullanımınıdır (Büyüktünel, 2012). Önemli bir diğer faktör ise, ekstraksiyon solventi ile ekstraktın analizi için kullanılacak analitik metodun uygunluğudur. Verimlilik açısından çözücü çok önemli olsa da, günümüzde yapılan çalışmalarda mikrodalga ekstraksiyonunun çevre dostu çözücüsüz (solvent-free) denemeleri yapılmıştır. Bu yöntemin, ilerleyen yıllarda bünyesinde mikrodalga ışımasını iyi bir şekilde absorplayan organik asitleri barındıran bitkisel esansiyel yağların ve yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonlarında kullanılması beklenmektedir (Sevindik ve Selli, 2017).

Ekstraksiyon genel olarak, çok modlu sistem ve odaklı modlu diğer adı tek modlu sistem olmak üzere iki türde sınıflandırılır (Chan vd., 2011). Ev tipi olarak tanımlanan ve deneysel proseslerde kullanılan mikrodalga cihazlarının büyük bir çoğunluğu çok modlu olduğu belirtilmektedir (Özer vd., 2018). Mikrodalga destekli ekstraksiyonun sınıflandırılmasında, kontrollü sıcaklık ve atmosfer basıncının üstünde çalışan sistemlere kapalı kap sistemi, atmosfer basınç altında çalışan sistemlere ise açık kap sistemleri olmak üzere iki farklı sistem vardır. En yaygın olarak kullanılan sistem kapalı bir kap içinde yapılan basınç ve sıcaklığın kontrol edilebildiği ayrıca hücrelerin hepsi aynı anda ısınlanabildiği kapalı kap ekstraksiyonudur. Basıncın artmasıyla çözücü kaynama noktasından yüksek sıcaklıklarda ısınır. Bu sayede kabın içindeki sıcaklık, çözücünün kaynama noktasının 2-3 katına kadar çıkabilir. Böylece, hem ekstraksiyon hızı hem de verimlilik artar (Camel, 2000).

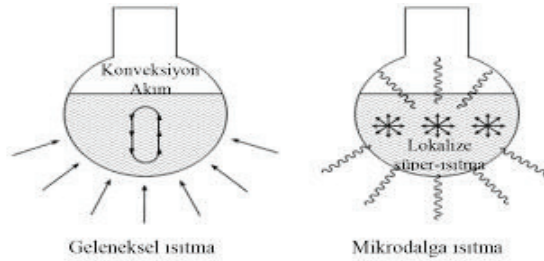
Uçucu yağ ekstraksiyonunda çoğunlukla kapalı kap sisteminin açık kap sisteminden daha iyi sonuç verdiği düşünülmektedir. Kapalı sistemle ekstraksiyonun dezavantajı, ekstraksiyon süresinin yaklaşık 20 dakika kadar uzun olmasıdır. Sürenin uzamasının nedeni kapalı sistemde ekstraksiyon bittiğinde kabı açabilmek için sistemin sıcaklığının düşmesi beklenilmek zorundadır (Büyüktünel, 2012). Kapalı sistem ve açık sisteminin şematik diyagramları Şekil 2.22' de gösterilmektedir (Camel, 2000).



Şekil 2.22. Mikrodalga destekli ekstraksiyon şematik gösterimi (Camel, 2000).

Açık sistem ekstraksiyonu, kapalı kap sisteminde yaşanan sorun ve eksikliklere karşı geliştirilmiştir bununla birlikte ısıya dayanıksız bileşiklerin ekstrakte edilmesi için kullanılmasının uygunluğu düşünülmektedir (Chan vd., 2011). Ekstraksiyon, atmosferik basınç altında gerçekleşmektedir (Camel, 2000). Bu tür sistemlerde odaklı mod sistemi kullanır. Açık kap sisteminde sıcaklık çözücünün kaynama noktasıyla sınırlıdır fakat kapalı kap sistemlerinde sıcaklık uygulanan basınç ile yükseltilebilmektedir.

Katı-sıvı ekstraksiyonunda substratın dışından içine doğru bir ısı transferi söz konusuysen, kütle transferi içten dışa doğru olur. Mikrodalga destekli ekstraksiyonunun katı sıvı ekstraksiyondan farkı ısı, ışınlanmış ortam içine hacimsel olarak dağılır. Böylece mikrodalgalar bitki matrisleriyle doğrudan doğruya etki ederek, numunenin tamamı homojen ve hızlı bir şekilde en önemlisi de aynı anda ısınmaktadır. Yani diğer yöntemlerinden farklı olarak, mikrodalga tüm numuneyi aynı anda ısıtır (Şekil 2.23) (Kaufmann ve Christen, 2002).

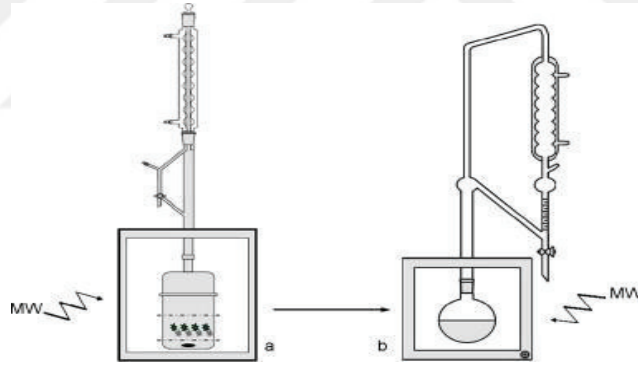


Şekil 2.23. Geleneksel ile mikrodalga ısıtma (Kaufmann ve Christen, 2002)

Yağ ekstraksiyonunda çoğunlukla geleneksel yöntemler kullanılmakla birlikte yüksek ekstraksiyon verimliliği, az miktarda enerji ve çözücü kullanımı ile maliyetlerin daha

düşük olması buna karşılık kalite ve kapasitenin yüksek olması, proses süresinin kısalığı mikrodalga enerjisinin kullanımını cazip hale getirmektedir. Diğer bir önemli özelliği, sistem moleküllerindeki yükseltgenen zayıf hidrojen bağlarını bozarak, örneğin tamamını aynı anda homojen ve hızla ısıtması sonucu ekstraksiyon verimini artırırken, sıcaklıkla bozulabilen hassas bileşiklerin (örneğin α -tokoferol, α ve γ -tokotrienoller gibi) çok yüksek ısılarla çikılmayarak parçalanmasını engellemektedir.

Mikrodalga destekli ekstraksiyonu, sinerjetik bir etki sağlanmaya çalışılmak için bilimsel çalışmalarda farklı yöntemlerin kombinasyonu şeklindeki kullanımlarıyla farklı yöntemlerin negatif yönlerinin kombinasyonla ortadan kaldırılması hedeflenmektedir (Tunç vd., 2014). Virot ve arkadaşları tarafından bu düşünceyle yağlı tohumlardan yağların tayini için mikrodalga düzeneği, Soxhlet ve Clevenger aparatı ile kombine edilmiştir. Mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyonu ve mikrodalga destekli Clevenger destilasyonu adı verilen bu iki ekstraksiyon sistemi ile çevre dostu, daha etkili bir ekstraksiyon amaçlanmıştır (Şekil 2.24) (Virot vd., 2008).



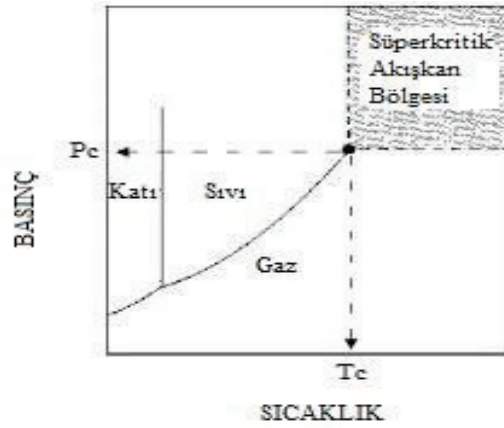
Şekil 2.24. Mikrodalga destekli soxhlet ekstraksiyonu (a) ve mikrodalga destekli clevenger destilasyonu (b)

Mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde, bir çözücü vasıtasıyla istenilen bileşen ya da bileşenler ekstrakte edilerek ilaç, kozmetik, gıda takviyeleri ve gıda katkı maddeleri gibi pekçok alanda kullanılmaktadır (Özer vd., 2018).

2.4.2.1.5 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

Bir maddenin, basınç-sıcaklık faz diyagramında, gaz-sıvı denge eğrisi ileriye doğru hareket edilecek olursa, sıcaklık ve basıncı artar. Isıl genleşmeler nedeniyle, sıvının

yoğunluğu azalırken; basıncın artmasından dolayı gazın yoğunluğu artmaya başlar. Giderek iki fazın yoğunlukları birbirine yaklaşır, gaz ve sıvı arasındaki farklar kaybolarak eğri bir kritik noktaya gelir. Bu noktada madde artık “akışkan” olarak adlandırılabilir. Böylece, maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığının (T_c), basıncı ise kritik basıncının (P_c) üzerine çıkartıldığında katı, sıvı ve gaz fazlarından daha farklı, yeni bir bölge ortaya çıkar ve bu bölgedeki akışkan “süperkritik akışkan (SC)” olarak tanımlanır. Saf maddeler için basınç sıcaklık diyagramında süperkritik bölge Şekil 2.25’de gösterilmektedir (Yılmaztekin vd., 2005).



Şekil 2.25. Saf bir maddenin basınç-sıcaklık diyagramı

Bir süperkritik akışkan kendi kritik sıcaklığı üzerinde ısıtılan ve kendi kritik basınç üzerinde basınç uygulanan bu madde ne gaz ne de sıvıdır tek bir faz halinde bulunur ve basınç veya sıcaklık artışıyla sıvılaştırılmaz veya buharlaştırılmaz. Kısaca süperkritik akışkan, bir gaz ve bir sıvı arasındaki maddenin ara formunu gösterir (Büyüktüncel, 2012). Bir sıvı gibi yüksek yoğunluk ve çözme gücü, bir gaz gibi ise sıfır yüzey gerilimine, düşük viskoziteye ve analitler için yüksek difüzyon hızına sahiptir.

Ekstraksiyon prosesin de kaliteden ödün vermeden enerji tasarrufu sağlama, kapasite kullanımını yükseltme ve maliyeti azaltmak gibi nedenler ile proseslerin hızlı ve verimli olması istenmektedir. Bilim insanları çözücü ekstraksiyonunda kullanılan pahalı organik çözücüler, ekstrakt içinde çözücü kalması, ekstraksiyon süresinin uzunluğu ve oksidasyon riskinin artması nedeniyle alternatif yöntemlere yöneltmiştir. Son yıllarda yüksek ekstraksiyon verimi, çevre dostu ve toksik etki yaratmaması gibi olumlu tarafları dolayısıyla süperkritik akışkanlar ile ekstraksiyon yöntemi dikkati çekmiştir (Yaman ve

Kuleaşan, 2016). Bu ekstraksiyonda oksidasyon meydana gelmediği için ürünler koku ve özellik bakımından diğer yöntemlerle elde edilen ürünlere göre üstün olmakla birlikte yüksek saflıkta ürün elde edilmektedir. Tüm bu üstün özellikleri yöntemin tercih edilmesi açısından diğer yöntemlerden farklı kılar (Ersen vd., 2001; Başer, 2010).

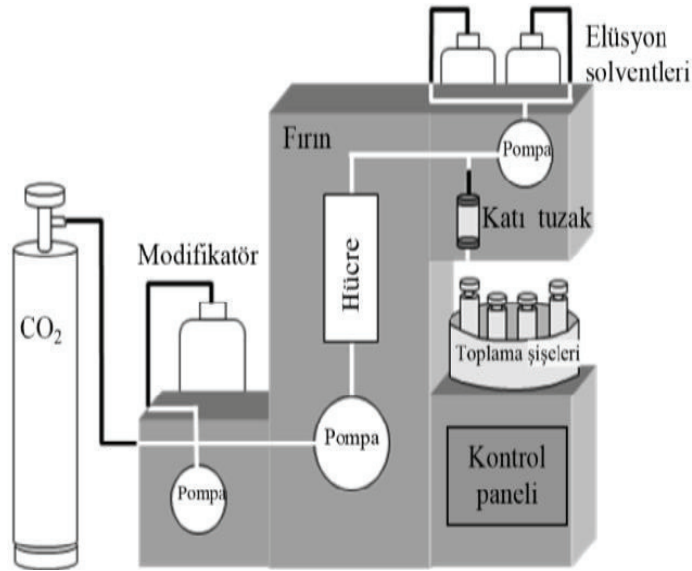
Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, bir maddenin süperkritik çözücülerin akışkan formda kullanılmasıyla çözünmesi ve sonra basınç azaltılarak ürünün süperkritik akışkandan ayrılması olarak tanımlanabilir. Basıncın azaltılması ile çözünen maddenin süperkritik fazdaki çözünürlüğü de azalmakta ve ayırım gerçekleşmektedir (Yılmaztekin vd., 2005).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu avantajları nedeniyle klasik çözücü ekstraksiyon yöntemlerinin yerini almaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonun geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre birçok avantajı bulunmaktadır (Şengül ve Topdaş, 2019). Bu avantajlar ise; düşük viskoziteye ve yüksek yayınlığa sahip olmaları sebebiyle gözenekli yapıdaki katı maddelere sıvı göre çok daha hızlı yayınlabilmektedir. Yüksek yayınlık gözenek içi kütle aktarım dirençlerini azaltmakta; ayrıca, süperkritik akışkanların yüzey gerilimi çok düşük olduğundan, gözenekli katılara daha kolay girebilmektedir. Böylece artan kütle aktarım hızı işletme süresini azaltmakta ve klasik çözücü ekstraksiyon yöntemlerine oranla işlem daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Süperkritik akışkanlar sıvı çözücülere göre daha yüksek difüzyon katsayısına ve daha düşük viskoziteye sahiptir. Böylece katı numune matriksine daha kolay nüfuz edebilmektedirler. Ayrıca çözme ve yayılma gücü sıvılardan daha yüksek olduğundan, hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptirler (Zougagh vd., 2004). Bu ekstraksiyonu yönteminde kullanılan akışkan miktarı da yaklaşık 1-2 g yani oldukça azdır (Kutlu vd., 2017). Bu yönüyle yöntem çevre dostu olarak nitelendirilebilmektedir. Süperkritik akışkanın (çoğunlukla CO₂) geri kazanım özelliği sayesinde tekrar kullanılabilir, böylece atık oluşumu minimuma indirgenmektedir (Lang ve Wai, 2001). Süperkritik akışkan çeşitli numune matriksleri için son derece iyi bir ekstraksiyon ortamı oluşturur. Sıcaklık ve basıncın değiştirilebilir olmasıyla çözme gücünün değişmesiyle yüksek seçicilik de sağlanır (Büyüktuncel, 2012). Isı ile bozulan ürünlerin ekstraksiyonunda da kullanımı oldukça etkilidir ve çok az miktarda numune ile analiz gerçekleştirilebilmektedir (Kutlu vd., 2017). Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda, taze akışkan sürekli olarak numune içinden geçmeye zorlanarak kantitatif veya tam bir ekstraksiyon sağlayabilir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında en büyük avantajı ekstraksiyon süresini önemli ölçüde azaltmaktadır (Zougagh vd., 2004).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun dezavantajlarında bulunmaktadır. En önemlisi; 80 atm'den daha yüksek basınçta gerçekleşmesinden dolayı yüksek maliyet ve yüksek enerji gerekliliğidir. Bir diğer dezavantajı, en çok kullanılan ve saf olarak nitelendirilen CO₂ tüplerinin içerisinde (%1-2 oranında) bulunan oksijenin, oksidasyona duyarlı antioksidanlar gibi bileşenler ile tepkimeye girerek çok düşük miktarda da olsa bozunmalarına sebep olabilmesidir (Şengül ve Topdaş, 2019).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda ekstraksiyon ajanı olarak süperkritik karbondioksit tercih edilmesinin nedenleri; kritik özellikleri, düşük toksisitesi ve kimyasal inert oluşu olarak sayılabilir. Karbondioksit çevre dostudur, uzun süreli kullanımlar da sağlık problemi yaratmaz, kullanımı kolay ve emniyet tedbiri gerektirmez. Ayrıca çoğu proste karbondioksitin %90'ından fazlası geri kazanılabildiği ve yeniden kullanıldığı için ekonomiktir (Çolak ve Tülek, 2003).

Ekstraksiyonda süperkritik akışkan üretimi, basınç, sıcaklık ve akış hızı kontrolü sağlayan bir cihazla gerçekleştirilir (Şekil 2.26). Genellikle ekstraksiyon dinamik moda uygulanır. Fakat statik veya statik/dinamik birleştirilmiş ekstraksiyon da uygulanabilir. Ekstrakt ya uygun bir solvent içinde veya katı-faz tuzağında (trap) toplanır. Ekstraksiyon 10-20 mL solvent gerektirir ve ekstraksiyon süresi 20-60 dakika aralığındadır (Büyüktünel, 2012).



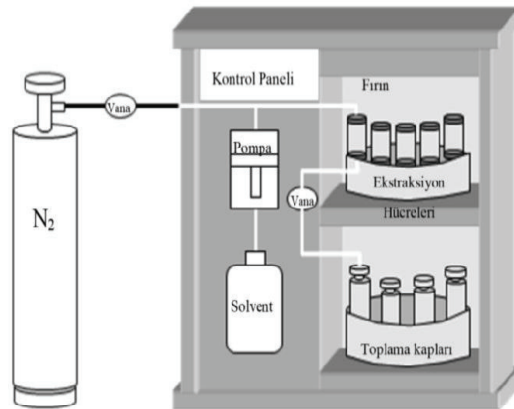
Şekil 2.26. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi

2.4.2.1.6 Basınçlı sıvı ekstraksiyonu

Richter ve arkadaşları tarafından 1996 yılında bulunan ve günümüzde hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu, basınçlı sıcak çözgen ekstraksiyonu, gelişmiş çözücü ekstraksiyonu, subkritik çözgen ekstraksiyonu veya yüksek basınçlı çözgen ekstraksiyonu gibi pekçok farklı isimle bilinmektedir (Şengül ve Topdaş, 2019). Basınçlı sıvı ekstraksiyonu, klasik ekstraksiyon yöntemlerinin dezavantajlarını en aza indirmek amacıyla geliştirilen yeni bir katı-sıvı ekstraksiyon tekniğidir. Bu sistemde, yüksek basınç (4-20 MPa) ve sıcaklıkta ki (50-200 °C) organik çözücüler veya su kullanılarak ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, katı numunelerin ekstraksiyonu hızlıdır (12-18 dakika) bununla birlikte geleneksel yöntemlere göre çok daha az çözücüyle (10-40 mL) ekstraksiyon gerçekleştirilir (Tobiszewski vd., 2009).

Basınçlı sıvı ekstraksiyonun'da verim ve seçiciliği etkileyen önemli faktörlerden biri ekstraksiyonu da kullanılan sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıkların kullanımı, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri, ve dipol çekim gibi analit-örnek matriksi etkileşimlerinin bozulmasına yardımcı olarak ekstraksiyon verimini artırır (Richter vd.,1996)

Basınçlı sıvı ekstraksiyon yöntemi statik, dinamikveya her ikisi birlikte su veya organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Statik modda numune ve çözücü belirli bir süre sabit sıcaklık ve basınçta tutulmaktadır. Dinamik modda ise numune içinden devamlı olarak çözücü akışı olmaktadır (Yaman ve Kuleaşan, 2016). En çok tercih edilen basınçlı sıvı ekstraksiyonu sistemi; fırın, ekstraksiyon hücresi, basınçlı ortam, vana ve toplama kaplarından oluşur (Şekil 2.27) (Büyüktuncel, 2012).



Şekil 2.27. Basınçlı sıvı ekstraksiyon sistemi

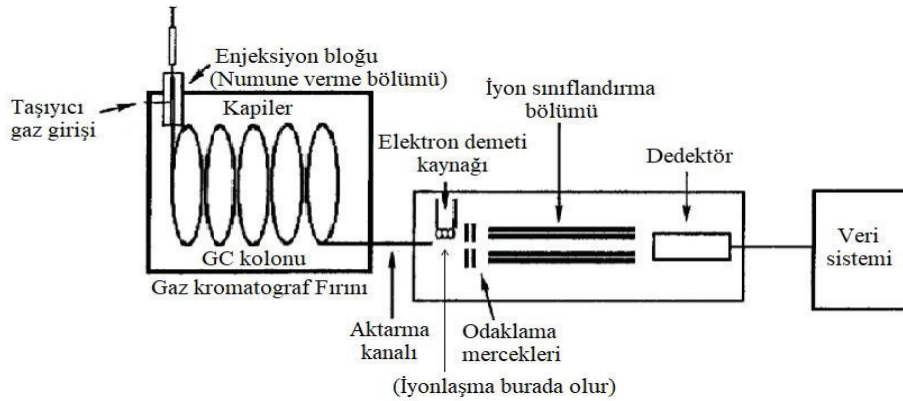
2.5 Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC/MS)

Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), bir test numunesi içindeki farklı maddeleri tanımlamak için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin özelliklerini birleştiren analitik bir yöntemdir. Gaz fazında bulunan veyagaz fazına geçirilen analit; ilk önce gaz kromatografi kolonunda kaynama noktasına ya da uçuculuğuna göre bileşenlerine ayrıldıktan sonra iyonlaştırılır ve kütle/yük oranlarına göre tayin edilir. Bunun için; malzeme buharlaşabilir olmalı, molekül yapısı sıcağa dayanabilir olmalı, analiz edilen taşıyıcı gazlar ile reaksiyona girmemeli, sıcaklıktan bozunmamalı, molekül ağırlığı < 500 amu olmalıdır. Gaz kromatografisinde, kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline geçirildiğinden, kaynama noktası 500 °C ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Bu nedenle gaz kromatografisiyle molekül ağırlığı yaklaşık 500'e kadar olan maddeler ayrılabilir. GC-MS uygulamaları, 1970'lerin başlarında sondaj çalışmaları sırasında Mars gezegeninden alınan malzeme numuneleri dahil olmak üzere, uyuşturucu tespiti, yangın araştırması, çevresel analiz, patlayıcıların araştırılması ve bilinmeyen numunelerin tanımlanmasını içerir. Kütle spektrometresi de kromatografik ayırım sonrasında numune içeriğinin niceliksel olarak aydınlatılması için metodu bir üst seviyeye taşır. Aynı sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi gibi, bir maddenin küçük miktarlarında bile analiz ve tespit sağlar. Bu yüzden GC-MS, adli madde tanımlama için bir "altın standart" olarak kabul edilmiştir, çünkü belirli bir maddenin varlığını pozitif olarak tanımlayan %100 spesifik bir test yapmak için kullanılır. Mevcut GC-MS sistemi, alev iyonlaştırma dedektörü FID (flame ionization dedector), SPME, headspace ve sıvı enjeksiyon ünitelerini bir arada bulunduran çoklu otoörnekleyici ile farklı numunelerin (organik, inorganik, biyolojik) farklı uygulamaları için çok hassas moleküler yapı tayinlerini, kalitatif ve kantitatif olarak gerçekleştirebilmektedir.

Gaz kromatografisi, gaz ya da kolay buharlaşabilen maddelerin gaz fazında ayrıştırılması tekniğidir. Bir katı yüzeyine tutturulmuş olan durgun sıvı faz ile hareketli faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Gaz kromatografisinde numunenin sisteme verilmesi üç şekilde olabilir, ilki numune buharlaştırılıp kolonun girişine enjekte edilebilir, ikincisi numune sıvı olarak kolonun girişine enjekte edilebilir üçüncü gaz halinde direkt kolona enjekte edilebilir. GC'de taşıyıcı gaz olarak inert bir hareketli gaz kullanılır. Diğer kromatografik yöntemlerden farklı olarak gaz faz analitin molekülleriyle etkileşmez; gazın tek fonksiyonu, kolon boyunca analiti taşımaktır (Skoog vd., 1998).

Kütle spektrometresi (MS), önceden iyonlaşmış bileşik molekülünü parçalanırken oluşan yüklü parçaların bileşimi hakkında bilgi verir. Kütle spektrometresi moleküllerden, atomlardan, radikallerden veya bunların karışımlarından iyonlar meydana getiren ve sonra da bu iyonları kütle/yük oranlarına göre ayırıp ayrı ayrı saptayan bir cihazdır. 1957 yılında Holmes ve Morrell tarafından ilk kez gaz kromatografisi ile kütle spektroskopisi birleştirilmiştir. Kütle spektroskopisinin gaz kromatografisi dedektörü olarak kullanılmasının nedeni toplanacak bilgilerin çokluğudur. Tüm organik bileşiklerde ortak bir fiziksel özellik olan kütleyle cevap verebilmesi en büyük özelliğidir (Grob ve Barry, 2004).

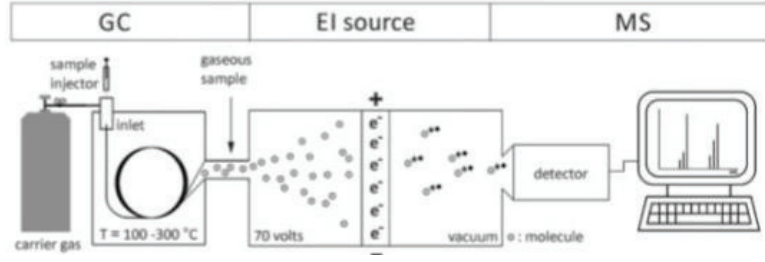
Tipik bir GC/MS sisteminin ana bileşenlerini gösteren şematik diyagram Şekil 2.28'de gösterilmektedir (Grob ve Barry, 2004).



Şekil 2.28. GC/MS sisteminin şematik gösterimi

GC/MS ile çevre, petrol, petrol türevleri ve petrokimya analizleri, uçucu veya yarı uçucu maddeler, gıda örnekleri, ilaç, yağ örnekleri, kozmetik ürün analizleri ve doping madde analizleri yapılabildiği gibi, hava alanlarında güvenlik kontrollerinde ve uzay çalışmalarında gezegenlerin atmosfer ve toprak analizlerini yapmada kullanılmaktadır. GC/MS ile bir numunede bulunan eser elementlerin tayini yapılabilir (Bağırman, 2014).

GC metodu ile düşük molekül ağırlıklığa sahip, polaritesi orta veya düşük, ppb-ppm derişiminde analiz edilebilen bileşikler MS ile de analize uygundur. Küçük moleküllerin iyonlaşması için en fazla kullanılan teknik, elektron çarpışma (EI) tekniğidir. (Şekil 2.29). (Mbughuni vd., 2016).



Şekil 2.29. GC/MS cihazının şematik gösterimi

GC-MS cihazında bileşikleri tanımlayabilmek için standart sertifikalı referans maddeler kullanılmaktadır. Bu standart maddelerin hepsinin her zaman elimizde bulunması mümkün olmayabilir ve birçok analit kolayca temin edilememektedir. Bu nedenle EI, 70 eV koşullarında alıkonma indisleri ve deneysel kütle spektrumlarını veritabanlarında bulunan ortogonal kolonlarda (polar ve apolar) elde edilmiş alıkonma indisleri ve standart kütle spektrumları ile karşılaştırmaktır. Bazı durumlarda, doğrulama için sertifikalı standart madde kullanılması gereklidir (Stashenko ve Martinez,2014).

2.6 Tamarindus indica (Demirhindi)

Tamarindus indica, Arapçada “Hint hurması” demek olan “at-tamr al-hindi”den gelir ve V. yüzyılda Araplar tarafından Avrupa ülkelerine tanıtılmıştır (Altıntaş A., 2012). *Tamarindus indica* sinamekigiller familyasından afrikanın tropik bölgelerinde özellikle de Sudan’a özgü olmakla birlikte pek çoğu tropikal ülkede, özellikle de Hindistan ve Mısır’da yetiştirilen yararlı, arzu edilen bir beslenme kaynağı ve lezzetli meyveleri olan yaprak dökmeyen bir ağaçtır. *Tamarindus indica*, 10–25 m boyunda büyük bir ağaçtır. *Tamarindus indica* ağacının ortalama 150 yıllık ömrü vardır. Çiçekleri, dalların ucunda sarı ya da kırmızımsı salkımlar halinde bulunur. 7-20 santimetre uzunluğunda ve 2-3.5 santimetre genişlikte, keçiboynuzuna benzeyen açık kahverengi meyveleri vardır. Bir ağaçtan yılda yaklaşık 225 kg’a kadar meyve alınabilir. Kabuğunun içinde çekirdekleri etrafındaki yapışkan, sulu ve etli yenilen ve kullanılan meyveli kısmıdır. Meyvenin bu yumuşak kısmı ayrılarak kullanılır. Esmer renkte, özel kokulu ve ekşimsi lezzettedir.

Meyveleri olgunlaştıktan sonra ya da kurutularak tüketim en yaygın şeklidir, Afrika da baharat olarak kullanılırken çiğ bir meyve olarak da tüketilebilir. *Tamarindus indica*, reçellerde ve soslarda kullanılır. Dünyanın bazı yerlerinde kurutulmuş ve işlenmiş

şekerler haline getirilir. İçerdiği sağlık yararları nedeniyle *Tamarindus indica* hamuru Güney ve Güneydoğu Asya, Meksika, Orta Doğu ve Karayiplerde yemek pişirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tohum ve yaprakları da yenilebilir.

Tamarindus indica bitkisinin kök, gövde, meyve, yaprak ve tohumları sadece zengin besin değerine ve tıpta geniş kullanım alanına sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda endüstriyel ve ekonomik öneme sahiptir. Demirhindi, büyüme mevsimine göre en asidik ve tatlı meyve olabilir (Caluw E., Halamov K., 2010).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporuna göre, *Tamarindus indica* meyvesi triptofan (% 82) dışında tüm esansiyel amino asitler için uygun bir kaynaktır . (Glew RS., Erjagt DJ., vd. 2005). Tohumlar da benzer özellikler gösterir, bu nedenle özellikle protein açısından yetersiz beslenmesinin büyük bir sorun olduğu ülkelerde önemli, kolay ulaşılabilir büyük bir protein kaynağıdır(Kuru P., 2014)



Şekil 2.30. *Tamarindus indica* ağacı ve meyvesi

Fotokimyasal analiz sonuçlarına göre *Tamarindus indica* katenin, prosiyanidin B2, epikateşin, tartarik asit, zamk, pektin, arabinoz, ksiloz, galaktoz, glikoz, üronik asit ve triterpen gibi fonelik bileşikler içerir (Bhadoriya vd, 2012)

Tamarindus indica geleneksel tıpta önemli bir rol oynamaktadır. İçecek formunda yaygın olarak ishal, kabızlık, ateş ve peptik ülser tedavisinde kullanılır. Kabuk ve yapraklar ayrıca yara iyileşmesini desteklemektedir. Demirhindi içindeki polifenoller antioksidan ve antienflamatuar özelliklere sahiptir. Bunlar kalp hastalığı, kanser ve diyabet gibi hastalıklara karşı koruma sağlayabilir.

Tamarindus indica, besin bileşenleri nedeniyle dünyadaki çok değerli bir üründür. Bunlar arasında C vitamini, E ve B, kalsiyum, demir, fosfor, potasyum, manganez ve diyet lifi bulunmaktadır. Ayrıca *Tamarindus indica* güçlü bir antioksidan ve anti-enflamatuar ajan yapan organik bileşikler barındırmaktadır. 100g *Tamarindus indica* besin değeri Çizelge 2.7’de gösterilmektedir (USDA U.S. Department Of Agriculture).

Meyvelerinin birleşimindeki en önemli maddeler organik asit türevleri (%15), tartarik asit (üzüm asidi), malik asit (elma asidi), ve formik asittir. Aminoasit türevlerinden; Alanin Leukin, Fenilalanin ve serin, eterik yağlardan (uçucu yağlar); limonen, geraniol ve geranial, ham şekerlerden (%25-30); başta pektin ve az miktarda diğer glikoz içerir.

Tamaridus indica yağ asitleri lipit sınıfındadırlar. Biyomoleküllerin hidrofobik ailesini oluştururlar. Polar olmayan çözücülerle yapılan ekstraksiyondan elde edilen toplam yapının küçük bir kısmı uzun zincirli asitlerden oluşmaktadır. Doğada bulunan yağ asitlerinin çoğu düz zincirli olup, genellikle çift sayıda karbon atomuna sahiptirler. Yağ asitleri monokarboksilik asitlerlerdir yani zincirlerinde tek bir karboksil grubu (COOH) bulunmaktadır. Yapılarında çift bağa sahip olabilirler ancak yapılarında birden fazla çift bağa sahip olan yağ asitleri de bulunmaktadır. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu arttıkça, uçuculuk ve suda eriyebilme özellikleri azalır. Karbon sayıları arttıkça yağ asidi sertleşir ve erime noktaları artar.

Çizelge 2.7. 100 g çiğ *tamarindus indica* besin değeri

Ad	Miktar	Birim	Ad	Miktar	Birim
Karbonhidrat fark ile	62.50	g	Yağ asitleri, toplam doymuş	0.272	g
Kül	2.70	g	04:00	0	g
Diyet Lifi	5.10	g	06:00	0	g
Şeker, NLEA dahil	38.80	g	08:00	0	g
Kalsiyum, Ca	74	mg	10:00	0	g
Demir, Fe	2.80	mg	12:00	0	g
Magnezyum, Mg	92	mg	14:00	0.007	g
Fosfor, P	113	mg	16:00	0.168	g
Potasyum, K	628	mg	18:00	0.06	g
Su	31.40	g	Karoten, beta	18	µg
Enerji	239.00	kcal	A Vitamini	30.00	IU
Enerji	1000	Kj	E Vitamini (alfa-tokoferol)	0.100	mg
Protein	2.80	g	E Vitamini (alfa-tokoferol)	0.100	mg
Toplam lipit	0.60	g	Yağ asitleri, toplam doymuş	0.272	g
Toplam lipit	0.60	g	Yağ asitleri, tekli doymamış	0.181	g
Sodyum, Na	28	mg	16:01	0	g
Çinko, Zn	0.10	mg	18:01	0.181	g
Bakır, Cu	0.86	mg	20:01	0	g
Selenyum, Se	1.30	µg	22:01	0	g
C vitamini	3.500	mg	Yağ asitleri çoklu doymamış	0.059	g
Tiamin	0.428	mg	18:02	0.059	g
B 2 vitamini	0.152	mg	18:03	0	g
Niasin	1.938	mg	18:04	0	g
Pantotenik asit	0.143	mg	20:04	0	g
Piridoksin	0.066	mg	Yağ asitleri, toplam trans	0	g
Folat	14.00	µg	20:01	0	g
Folik asit	0	µg	Triptofan	0.018	g
Folat, yiyecek	14	µg	Lizin	0.139	g
Folat, DFE	14	µg	Metionin	0.014	g
Kolin, toplam	8.60	mg	Kafein	0	mg
B12 vitamini	0	µg	K Vitamini	2.80	µg
AVitamini, RAE	2	µg			

2.6.1 *Tamarindus indica* sağlıkla ilgili etkileri

- a) Műshil: *Tamarindus indica* meyvesi, yűksek malik asit, tartarik asit ve potasyum içeriđi nedeniyle geleneksel tıpta műshil olarak kullanılmaktadır (Havinga vd., 2010).
- b) Karın ağrısı, ishal ve dizanteri: Karın ağrısının en sık karışılaşılan nedeni ishal ve kabızlıktır. İshal için *Tamarindus indica* yaprakları, kabızlık için *Tamarindus indica* meyve, karın ağrısı için kabuk ve kűk yumuşak kısımları kullanılabilir (Bhadoriya vd, 2012)
- c) lser: Peptik ülser, mide ve onikiparmak bađırsađında ađrılı gastrointestinal hasardır. *Tamarindus indica* tohum ekstresinin ibuprofen, alkol ve pilor ligasyonu ile indűklenen ülser modelleri üzerinde doza bađlı koruyucu etkisi olduđu gűsterilmiřtir. Műhtemel yeni bir ülser tedavisidir (Kalra, 2011). *Tamarindus indica* tohumunun koruyucu etkisi bařta prosiyanidin, epikateřin ve polimerik tanenler olmak üzere polifenolik bileřiklerinden gelir. Bu bileřikler, anti oksidan etkiye sahiptir ve serbest radikallere karřı koruyucu bir role sahiptir. Tanenler ayrıca protein birikmesine ve vazokonstriksiyona neden olarak ülser geliřimini önler (Kalra, 2011).
- d) Spazmolitik etki: Demirhindi meyve içeriği, kalsiyum kanalı tıkanması ile kasların gevşemesine neden olur. Ayrıca tamarindus indica'nın ishal tedavisinde kullanımını açıklamaktadır (Ali, 2010).
- e) Kanser: *Tamarindus indica* tohum ekstresinin iyileřtirici etkisi kimyasal kaynaklı akut nefrotoksisite ve renal hűcreli karsinomda gűsterilmiřtir. Bu etki antioksidan etki ile açıklanabilir. Oksidatif hasar kanserle iliřkili olmasına rađmen; tohum ekstresindeki polifenol bileřikleri [2-hidroksi-dihidroksiaseto fenon, metil 3,4-dihidroksibenzoat, 3,4-dihidroksi fenilasetat, (-)- epik ateřin, tannin, antosiyanidin ve oligomerik proanto siyanidinler] antioksidan enzim indűksiyon özelliklerine ve kansere bađlı sinyale sahiptir (Vargas-Olvera, 2012).
- f) Antimikrobiyal, antiparaziter, antiviral, antifungal, antinematodal özellikler
- g) Anti- enflamatuar etki
- h) Antioksidan zellikler
- i) Anti- diyabetik etki
- j) Kardiyavaskűler siste üzerine etki
- k) Karaciğer koruyucu etkisi
- l) Kilo kontrol etkisi

- m) Florür toksisitesine etkisi
- n) UV karşı koruyucu cit etkisi
- o) Yara iyileştirici
- p) Kornea yara iyileşmesinde etkili
- q) Astım ve öksürük
- r) Sinir onarımı
- s) Demir biyoyararlanımı artırma gibi sağlık etkileri bulunmaktadır (Kuru, 2014).



Şekil 2.31. *Tamarindus indica* çekirdeği

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyal

3.1.1 Meyve Tohumu Örneği

Bu araştırmada *Tamarindus Indica* tohumu yağ asitleri bileşenleri üzerine ultrasonik destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemi ile bir araştırma yapılmıştır. Araştırmanın materyalini oluşturan örneğin seçiminde özellikle halk arasında değişik amaçlarla çokça tüketilen ve kolaylıkla bulunabilen demirhindi meyvesinin tohumu çalışılmıştır. Tohum örneği doğal ortamda kurutulmuş olarak analize hazır hale getirilmiştir. Kurutulmuş örnek analiz öncesi bitki öğütme değirmeninde öğütülmüştür.



Şekil 3.1. *Tamarindus Indicanus* meyvesi tohumu değirmende öğütülmüş

3.1.2 Kimyasal maddeler

Tez çalışması sırasında kullanılan bütün kimyasal malzemeler Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasal malzemeler analitik saflıktadır. Kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

- Kloroform
- Metil alkol
- Etil alkol
- Aseton
- Hekzan
- Potasyum hidroksit
- N-Heptan

3.1.3 Laboratuvar malzemeleri ve cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan laboratuvar malzemeleri de aşağıda verilmiştir.

Soxhlet ekstraksiyon takımı	: 250 mL balon, 100 mL ekstraktör hacimli.
Mantolu ısıtıcı	: İsolab 500 mL hacimli.
Rotary evaporatör	: DLAB, RE100-pro model 5 L hacimli dik tip soğutucu
Sirkülasyon banyosu	: CLS marka ve CLRC-08C model.
Mikrodalga fırın	: Arçelik marka ve MD674 model.
Ultrasonik banyo	: İsolab marka, 40 Hz ve 2 L hacimli.
GC/MS	: Tez çalışması analizi Erciyes Üniversitesi TAUM' da gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC/MS) Shimadzu QP2010 Ultra marka, Kolon: Restek marka, katalog no:13423, seri no:1174382, Rxi-5ms 30m x 0.25 mm ID x 0.25 mikrometre df. Dedektör: FID

3.2 Yöntem

3.2.1 Ham yağ tayini ve yağ asitleri analizleri

Meyve tohumu örneğinin yağ analizleri ultrasonik destekli olarak mikrodalga fırına modifiye edilmiş soxhlet cihazında yapılmıştır. Ekstraksiyon öncesinde kurutulan meyve tohumu örneği ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Ekstraksiyon işlemi beş farklı çözücü ile gerçekleştirilmiştir. Bu çözücüler; Metil alkol, etil alkol, kloroform, aseton ve hekzan olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon işleminde klasik ısıtma araçları yerine mikrodalga fırına modifiye edilmiş Soxhlet cihazı kullanılmıştır. Tez çalışmasında farklı çözücülerin ekstraksiyona olan etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Mikrodalga fırına modifiye edilmiş Soxhlet cihazı

Yağ örneklerine analizlerin gerçekleştirilmesi amacıyla esterleşme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için yağ örneğinden yaklaşık olarak 0,10-0,20 g alınarak 20 mL'lik deney tüpüne konulmuş, üzerine 1 mL 2N KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Üzerine 7 mL n-Heptan ilave edilerek tüpteki karışım 30 saniye şiddetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra 2000 rpm devirde santrifüj edilmiştir. Elde edilen berrak yüzer madde (metil ester) süpernatant kısmından otomatik enjektör yardımıyla viallere alınarak enjeksiyona hazır hale getirilmiştir. Vialler vidalı kauçuk kapakla kapatılarak analiz yapılana kadar +4 derecede buzdolabında saklanmıştır. Analizler Erciyes Üniversitesi TAUM da GC-MS cihazında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında *Tamarindus indica* tohumunun yağ asitleri üzerine ultrasonik destekli mikrodalga Soxhlet ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Tez çalışmasının materyalini oluşturan meyvenin seçiminde özellikle şerbet olarak çokça tüketilen ve halk tarafından kolaylıkla temin edilip farklı tüketim seçenekleri ile tüketilebilen ve tıbbi açıdan önemli bir yere sahip olan bu meyve türü tercih edilmiştir. Meyve örneğinin yağ asitleri bileşenleri belirlenmeye çalışılırken ekstraksiyon öncesinde ultrasonik banyo kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1 Meyve Örneklerinin Yağ Analizleri

Kurutulmuş meyve tohumu örneğinden 10 g alınarak içerisinde 50 mL çözücü bulunan 250 mL'lik balona ilave edilmiştir. Tez çalışmasında beş farklı çözücü kullanıldığı için bu işlem her bir çözücü için beş farklı örnek olarak tek tek hazırlanmıştır. Çözücü içerisindeki örnekler 2 L hacmindeki ve 40 Hz ultrasonik banyo içerisinde bir saat süre ile bekletilmiştir. Ultrasonik banyodan alınan örnekler sırasıyla ilk çözücünden başlamak üzere mikrodalga Soxhlet ekstraksiyon cihazında analize edilmiştir. Klasik yöntemlerde ısıtma işleminde mantolu ısıtıcılar kullanılır ve ortam sıcaklığı ortalama 70-90 °C olarak ayarlanırken, bu yöntemde ısıtma işlemi mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem süresince mikrodalga fırının güç skalası 600 watt değerinde sabit tutulmuştur. Geleneksel olarak uygulanan Soxhlet Ekstraksiyon yönteminde analiz 360-480 dakika sürerken mikrodalga ekstraksiyon sisteminde toplam süre 20-30 dakika olarak gerçekleşmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon yönteminde yaklaşık olarak % 90 oranında zamandan tasarruf söz konusudur. Mikrodalga ısıtma yönteminin uygulanması ile yapılan tüm ısıtma işlemlerinde gıda maddelerinin ısıtma işlemleri de dahil olmak üzere zamandan tasarruf sağlandığı bilinmektedir.

Geleneksel Soxhlet yönteminde 500 mL hacimli balon ve 250 mL hacimli ekstraktör kullanılırken, mikrodalga Soxhlet ekstraksiyon yönteminde 250 mL hacimli balon ve 100 mL hacimli ekstraktör kullanılmıştır. Klasik yöntemle bir kıyaslama yapılırsa

mikrodalga yönteminde çözücünün çok daha az kullanılmaktadır. Böylelikle zaman ile birlikte çözücünden de yarı yarıya kazanç sağlanması, yöntemin bir diğer üstünlüğü olarak görülmektedir. Beş farklı çözücü ile gerçekleştirilen analizler sonucunda bütün çözücülerde ham yağ elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.2 Meyve Tohumu Örneklerinin Yağ Asitleri Bileşenleri

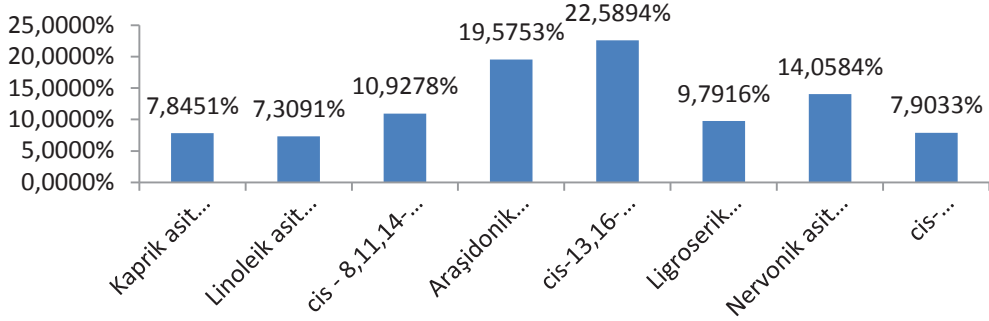
4.2.1 Metil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri

Tamarindus Indica meyvesinin tohumu metil alkol çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda toplam altı yağ asidine rastlanmıştır. Bunlar; Kaprik asit, linoleik asit, araşidik asit ve dokosadienoik asit, ligroserik asit ve nervonik asitlerdir. Elde edilen yağ asitlerinin yüzde dağılımları Çizelge 4,1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Metil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları

Yağ Asidi Adı	Ret. time	% Alan
Kaprik asit (C10:0)	15.607	% 7.8451
Linoleik asit (C18:2 n-6)	33.098	% 7.3091
cis - 8,11,14- Eikosatrienoik asit (Homo- γ -linolenikasit) (C20:3n3)	38.123	% 10.9278
Araşidonik asit (C20:4n6)	38.595	% 19.5753
cis-13,16-Docosadienoic acid (C22:2)	39.154	% 22.5894
Ligroserik asit (C24:0)	40.525	% 9.7916
Nervonik asit (C24:1n9)	41.089	% 14.0584
cis-4,7,10,13,16,19-docosaheptaenoic acid (C22:6n3)	42.389	% 7.9033
Toplam		100.0000

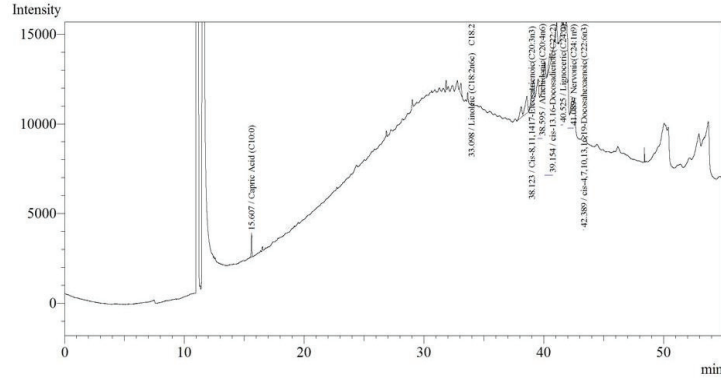
Metil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları



Tamarindus indica meyvesinin tohumunun metil alkol çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Erciyes Üniversitesi TAUM GC Analiz Raporu

Analysis Date & Time : 13.6.2019 15:51:32
 User Name : Admin
 Vial# : 29
 Sample Name : mc1
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1.00
 ISTD Amount :
 Data Name : C:\GCsolution\Data\Project1\mc1.gcd
 Method Name : C:\Users\Hp\Desktop\deneme\FAME.09022016.gcm



Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	Capric Acid (C10:0)	15.607	5367	7.8451
2	Linoleic (C18:2n6) C	33.098	5000	7.3091
3	Cis-8,11,14,17-Eicosatri	38.123	7476	10.9278
4	Arachidonic (C20:4n6)	38.595	13392	19.5753
5	cis-13,16-Docosadienoi	39.154	15454	22.5894
6	Lignoceric (C24:0)	40.525	6699	9.7916
7	Nervonic (C24:1n9)	41.089	9617	14.0584
8	cis-4,7,10,13,16,19-Do	42.389	5407	7.9033
Total			68412	100.0000

Şekil 4.1. Metil alkol ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları

4.2.2 Etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri

Tamarindus indica meyvesinin tohumunun çözücü olarak etil alkol kullanıldığında elde

edilen yağ asitlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda sekiz yağ asidine rastlanmıştır. Bunlar; linoleik asit, araşidik asit, palmitik asit, dokosadienoik asit, elaidik asit, oleik asit, gama linoleik asit ve eikosanoik asitlerdir. Elde edilen yağ asitlerinin yüzde dağılımları Çizelge 4,2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları

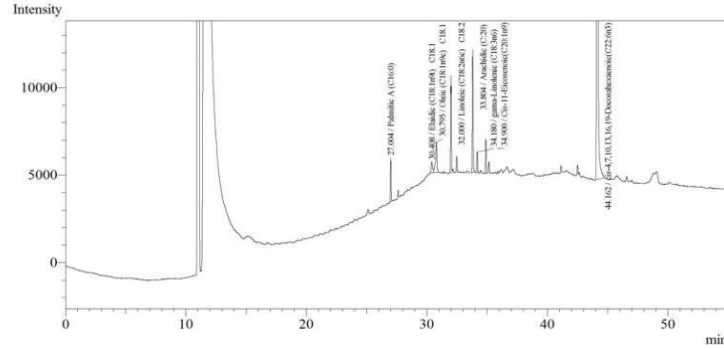
Yağ Asidi Adı	Ret. time	% Alan
Palmitik asit (C16:0)	27.004	% 2.0016
Elaidik asit (C18:1n9t)	30.408	% 1.0717
Oleik asit (C18:1n9c)	30.795	% 2.9683
Linoleik asit (C18:2n6c)	32.000	% 4.9598
Araşidik asit (C:20)	33.804	% 6.4773
Gama- Linelonik asit (C18:3)	34.180	% 1.0772
cis-11-eikosenoik asit (C20:1n9)	34.900	% 1.9211
cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid (C22:6n3)	44.162	% 79.5230
Toplam		100.0000



Tamarindus indica meyve tohumunun etil alkol çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları Şekil 4,2’de verilmiştir.

Erciyes Üniversitesi
TAUM
GC Analiz Raporu

Analysis Date & Time : 13.6.2019 16:50:15
User Name : Admin
Vial# : 30
Sample Name : mc2
Sample ID :
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1.00
ISTD Amount :
Data Name : C:\GCsolution\Data\Project1\mc2.gcd
Method Name : C:\Users\Hp\Desktop\deneme\FAME_09022016.gcm



Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Palmitic A (C16:0)	27.004	9637	2.0016
2	Elaidic (C18:1n9t) C1	30.408	5160	1.0717
3	Oleic (C18:1n9c) C18	30.795	14291	2.9683
4	Linoleic (C18:2n6c) C	32.000	23880	4.9598
5	Arachidic (C:20)	33.804	31186	6.4773
6	gamma-Linolenic (C18:3)	34.180	5186	1.0772
7	Cis-11-Eicosenoic(C20)	34.900	9250	1.9211
8	cis-4,7,10,13,16,19-Do	44.162	382874	79.5230
Total			481464	100.0000

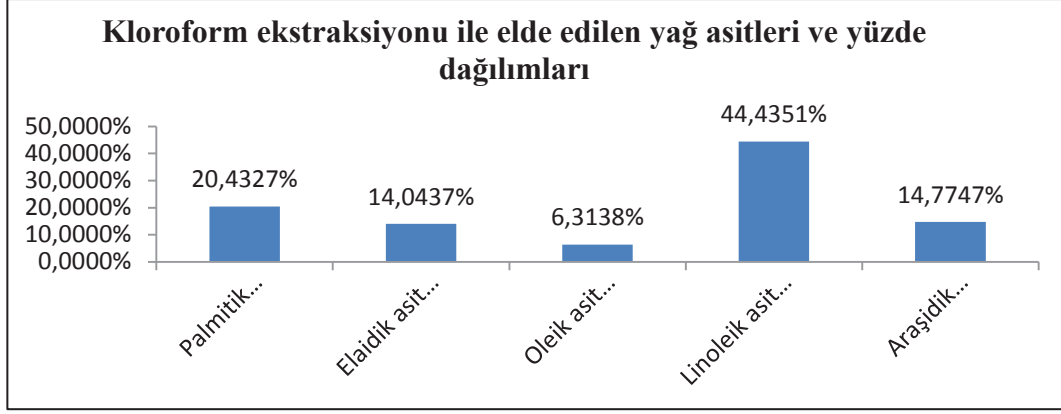
Şekil 4.2. Etil alkol ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları

4.2.3 Kloroform ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri

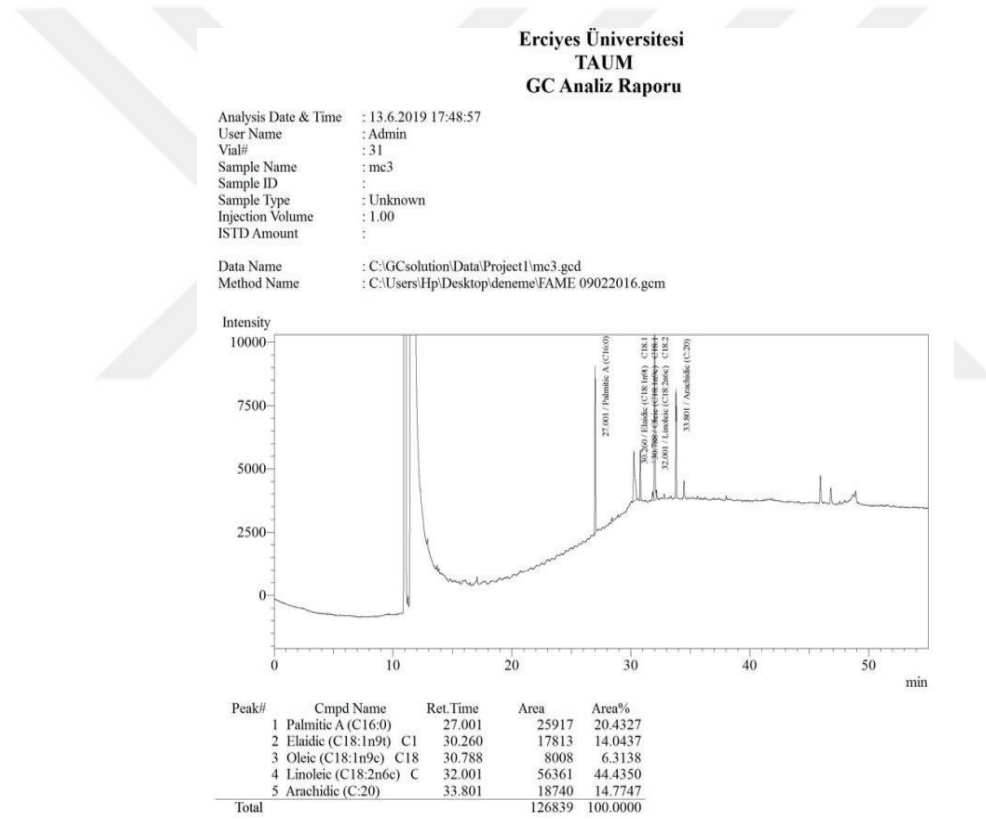
Tamarindus indica meyvesi tohumunun kloroform çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda toplam beş yağ asidine rastlanmıştır. Bunlar; Palmitik asit, oleik asit, linoleik asit, araşidik asit ve elaidik asitlerdir. Elde edilen yağ asitlerinin yüzde dağılımları Çizelge 4,3'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. Kloroform ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları

Yağ Asidi Adı	Ret. time	% Alan
Palmitik asit (C16:0)	27.001	% 20.4327
Elaidik asit (C18:1n9t)	30.260	% 14.0437
Oleik asit (C18:1n9c)	30.788	% 6.3138
Linoleik asit (C18:2n6c)	32.001	% 44.4351
Araşidik asit (C:20)	33.801	% 14.7747
Toplam		100.0000



Tamarindus indica meyve tohumunun kloroform çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları Şekil 4.3’de verilmiştir.



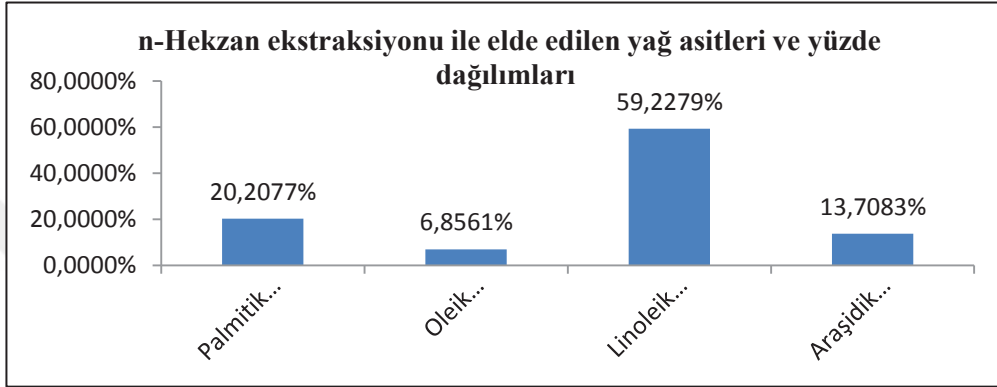
Şekil 4.3. Kloroform ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları

4.2.4 n-Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri

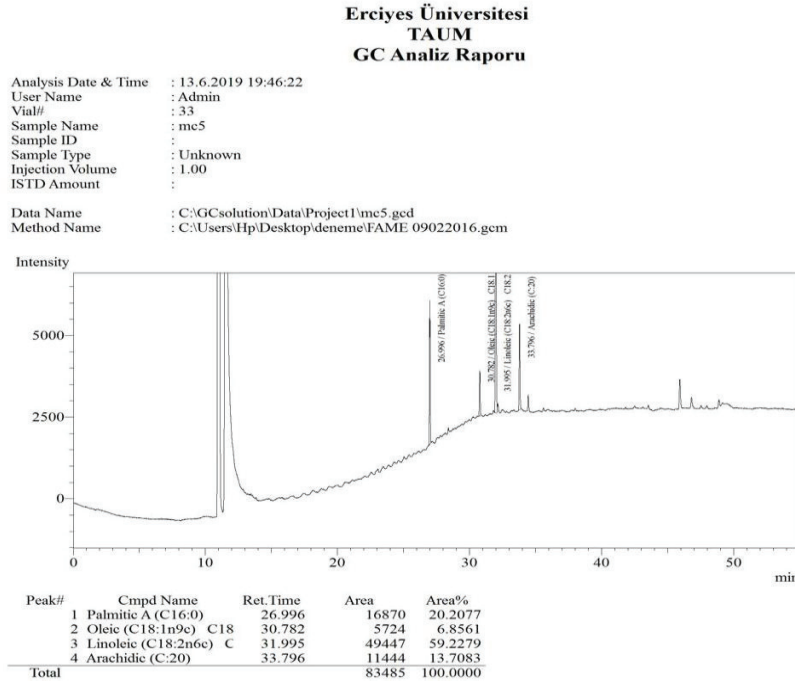
Tamarindus indica meyvesi tohumunun n-hekzan çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda toplam dört yağ asidine rastlanmıştır. Bunlar; Palmitik asit, oleik asit, linoleik asit ve araşidik asitlerdir. Elde edilen yağ asitlerinin yüzde dağılımları Çizelge 4.4’de görülmektedir.

Çizelge 4.4. n-Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları

Yağ Asidi Adı	Ret. time	% Alan
Palmitik asit (C16:0)	26.996	% 20.2077
Oleikasit (C18:1n9c)	30.782	% 6.8561
Linoleik asit (C18:2n6c)	31.995	% 59.2279
Araşidik asit (C:20)	33.796	% 13.7083
Toplam		100.0000



Tamarindus indica meyve tohumunun n-hekzan çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları Şekil 4.4’de verilmiştir.



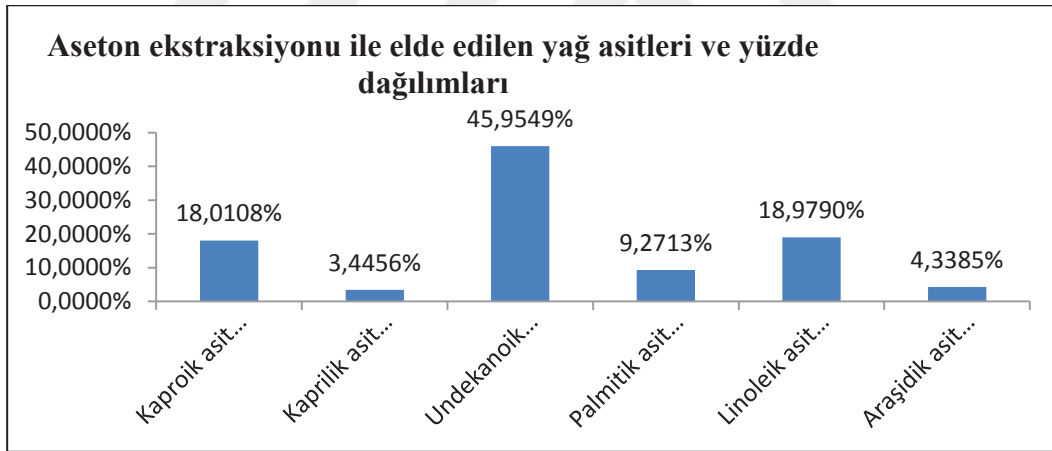
Şekil 4.4. n-Hekzan ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları

4.2.5 Aseton ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri bileşenleri

Tamarindus indica meyvesi tohumunun aseton çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda beş yağ asidine rastlanmıştır. Bunlar; oleik asit, linoleik asit, araşidik asit, palmitik asit ve elaidik asitlerdir. Elde edilen yağ asitlerinin yüzde dağılımları Çizelge 4.5’de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Aseton ekstraksiyonu ile elde edilen yağ asitleri ve yüzde dağılımları

Yağ Asidi Adı	Ret. time	% Alan
Kaproik asit (C6:0)	12.733	% 18.0108
Kaprilik asit (C8:00)	13.930	% 3.4456
Undekanoik asit (C11:0)	16.694	% 45.9549
Palmitik asit (C16:0)	26.998	% 9.2713
Linoleik asit (C18:2n6c)	31.997	% 18.9790
Araşidik asit (C:20)	33.799	% 4.3385
Toplam		100.0000

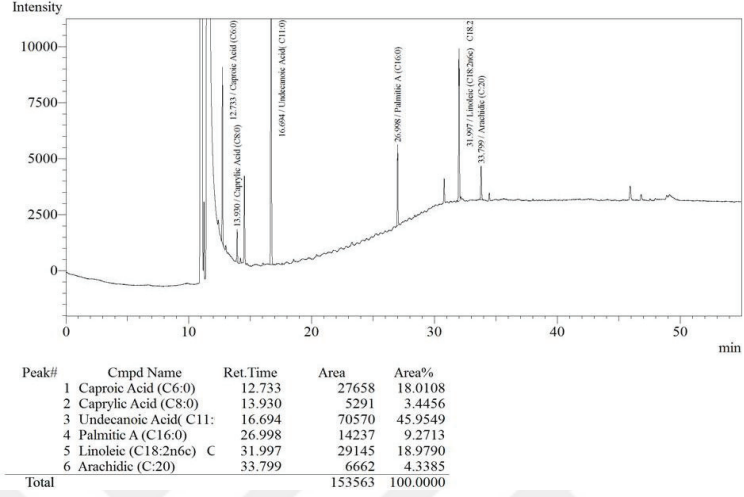


Tamarindus indica meyve tohumunun aseton çözücü olarak kullanıldığında elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları Şekil 4.5’de verilmiştir.

Erciyes Üniversitesi
TAUM
GC Analiz Raporu

Analysis Date & Time : 13.6.2019 18:47:37
User Name : Admin
Vial# : 32
Sample Name : mc4
Sample ID :
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1.00
ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\Project1\mc4.gcd
Method Name : C:\Users\Hp\Desktop\deneme\FAME_09022016.gem

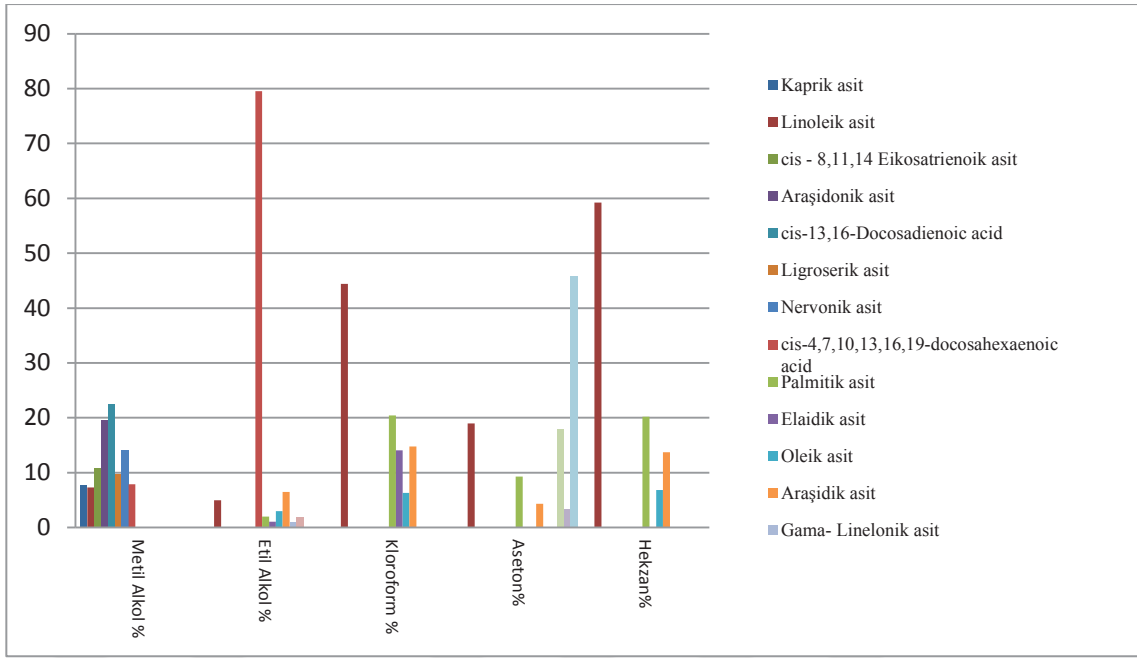


Şekil 4.5. Aseton ekstraktından elde edilen yağ asitlerinin GC/MS kromatogramları

Tüm çözücülere göre elde edilen yağ asitleri Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Tüm çözücülere göre elde edilen yağ asitleri ve % dağılımı

Yağ Asidi	Metil Alkol %	Etil Alkol %	Kloroform %	Aseton %	Hekzan %
Kaprik asit (C10:0)	7.8451				
Linoleik asit (C18:2 n-6)	7.3091	4.9598	44.4351	18.9790	59.2279
cis-8,11,14 Eikosatrienoik asit (C20:3n3)	10.9278				
Araşidonik asit (C20:4n6)	19.5753				
cis-13,16-Docosadienoic acid (C22:2)	22.5894				
Ligroserik asit (C24:0)	9.7916				
Nervonik asit (C24:1n9)	14.0584				
cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid	7.9033	79.523			
Palmitik asit (C16:0)		2.0016	20.4327	9.2713	20.2077
Elaidik asit (C18:1n9t)		1.0717	14.0437		
Oleik asit (C18:1n9c)		2.9683	6.3138		6.8561
Araşidik asit (C:20)		6.4773	14.7747	4.3385	13.7083
Gama- Linelonik asit (C18:3)		1.0772			
cis-11-eikosenoik asit (C20:1n9)		1.9211			
Kaproik asit (C6:0)				18.0108	
Kaprilik asit (C8:00)				3.4456	
Undekanoik asit C11:0)				45.9549	



Tüm çözücülerle elde edilen yağ asitleri değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlara göre en fazla yağ asidi etilalkol ve metil alkol çözücü olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Daha sonraki en iyi çözücüler asteen olarak belirlenmiştir. En az sayıda yağ asidi ise hekzan ekstraktında elde edilmiştir. Kullanılan her çözücü türünde linoleik asit tespit edilmiştir. Palmitik asit ve araşidik asit ise metil alkol haricinde 4 çözücüde tespit edilmiştir. Önemli bir yağ asidi olan kaprik asit sadece metil alkol ekstraksiyonunda saptanmaktadır. Ligroserik asit, araşidonik asit ve nervotik asitte benzer durumdadır.

Ajayı ve arkadaşları, *Brachystegia eurycoma*, *Tamarindus indica* ve *Mucuna flagellipes* bitki türlerinin tohumlarında yağ asidi bileşimlerini incelemiştir. Araştırma sonucunda oleik asidin çok baskın olduğunu (%24.13 – 60.68 arasında) ve linoleik asit yapıdaki üç önemli yağ asidinden biri olduğunu belirlemiştir (Ajayı vd., 2006).

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatür araştırmalar ile karşılaştırıldığında; mikrodalga ekstraksiyonu yöntemi ile gerçekleştirilen yöntemin zaman ve çözücü sarfiyatı açısından oldukça tasarruf sağladığı ve diğer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Geleneksel yöntemlere oranla mikrodalga ekstraksiyon yöntemi daha tercih edilebilir olduğu saptanmıştır. Elde edilen yağ asidi verimleri açısından önemli bir artış gözlenememiş olsa da aynı baskın yağ asitlerinin herhangi bir bozunmaya uğramaması açısından MDSE yönteminin üstünlüğü önemli bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Sonuç olarak ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yönteminin zamandan ve çözücüden tasarruf sağladığı görülmüştür. Analizler süresince beş farklı çözücü kullanılmış ve çözücünün yağ asitlerine üzerine etkisi incelenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde en fazla sayıda ürüne etilalkol ve metil alkol çözücü olarak kullanıldığında ulaşılmıştır. İkinci olarak en iyi çözücü aseton olarak göze çarpmaktadır. En az sayıda ürüne ise hekzan çözücü olarak kullanıldığında ulaşılmıştır. Kullanılan her çözücü türünde linoleik asit tespit edilmiştir. Önemli bir yağ asidi olan kaprik asit sadece metil alkol ekstraksiyonunda saptanmaktadır. Ligroserik asit ve nervotik asitte benzer durumdadır.

- Meyve ve bitkiler için önemli bileşenler arasında yer alan yağ asitleri farklı ekstraksiyon yöntemleriyle belirlenebilmektedir.
- Son yıllarda kimyasal analiz yöntemlerinde sıklıkla kullanılmaya başlanan ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemi Soxhlet ekstraksiyon yöntemine eklenerek analizler gerçekleştirilebilmektedir.
- Soxhlet ekstraksiyon yönteminin geleneksel olarak kullanımında ortalama altı saat olan ekstraksiyon süresinin, mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyon yönteminde 30 dakikaya düşürdüğü ve bu sayede zamandan büyük oranda tasarruf sağladığı bilinmektedir.
- Geleneksel ekstraksiyonu yöntemine göre mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde çok daha az çözücü kullanımı sonucu hem çözücü maliyetini azalttığı hem de çevreye olumlu etkileri olacağı için yöntemin üstünlüğü ortaya çıkmıştır.
- Bitkiler ile yapılan yağ asidi çalışmalarında değil diğer uçucu bileşenlerinde yine mikrodalga destekli analizlerle yapılabileceği, böylelikle zamandan ve çözücüden tasarruf sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

“Agricultural Research Service United States Department of Agriculture”, Show foods. <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2407>, 4th January, 2014.

Ajayi, I.A., Oderinde, R.A., Kajogbola, D.O. and Uponi, J.I., “Oil content and fatty acid composition of some underutilized legumes from Nigeria”, *Food Chemistry* 99(1), 115-120, 2006.

Ali, N. and Shah, S., “Spasmolytic activity of fruits of *Tamarindus indica* L”, *J Young Pharm*, 2(3), 261-264, 2010

Altıntaş, A., “Serinletici bir bitki demirhindi”, *Yüzyıllık İlaçlar Denge Dergisi* 8(33), 38-39, 2012-4

Bağırhan, M., *Ornithogalum sigmoideum* bitkisinin uçucu yağ ve kloroform ekstraktının GC-MS analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun, s. 9, Ocak, 2014.

Bayram, E., Kırıcı, S., Tansı, S., Yılmaz, G., Arabacı, O., Kızıl, S.ve Telci, İ., “Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Üretimini Artırılması Olanakları”, *Ziraat Mühendisleri Odası 7. Teknik kongresi* Ocak 2010.

Bayrak, A., “Gıda Aromaları”, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, 32, 497, 2006

Baytop, T., “Türkçe Bitki Adları Sözlüğü”, *Türk Dil Kurumu Yayınları*, 578, 1984

Baytop, T., “Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi, Geçmişte ve Bugün”, II. Baskı, *Nobel Tıp Kitabevleri*, 480, 1999.

Bhadoriya, S.S., Mishra, V., Raut, S., Ganeshpurkar, A. and Jain, S.K., “Anti inflammatory and antinociceptive activities of a hydroethanolic extract of *Tamarindus*

indica leaves”, **Sci Pharm** 80(3), 685-700, 2012.

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

Caluw, E.De., Halamov, K. and Damme, P.Van, “Tamarindus indica L., A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology”, **Afrika Focus** 23(1), 53-83, 2010.

Camel, V., “Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples”, **Trends in Analytical Chemistry** 19(4), 229-248, 2000.

Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E., Revilla-Ruiz, P. And Hernandez-Mendez, J., “Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples”, **Journal of Chromatography A** 1089,1-17, 2005.

Cellat, K., Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve içeriklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, s. 73, 2011.

Champe, P.C. ve Harvey, R.A., “Lippincott’s illustrated reviews serisinden: Biyokimya. Çeviri, Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı”, **Nobel Tıp Kitapevleri**, İstanbul. 173, 1997.

Chan, C.-H., Yusoff, R., Ngoh, G.-C. and Kung, F.W.-L., “Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants”, **Journal of Chromatography A** 1218 (37), 6213-6225, 2011.

Çakmak, Ö., Başhan, M. ve Bolu, H., “Monosteira lobulifera Reut. (Heteroptera: Tingidae)’nın fosfolipit ve triaçilgliserol fraksiyonundaki yağ asidi bileşimi”, **Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi** 17(4), 637-643, 2005.

Çakmakçı, S. ve Kahyaoğlu, D.T., “Yağ asitlerinin sağlık ve beslenme üzerine etkilerine genel bir bakış”, **Akademik Gıda** 10(1), 103-113, 2012a.

Çakmakçı, S. ve Kahyaoğlu, D.T., “Yağ asitlerinin sağlık ve beslenme üzerine etkileri”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 5(2), 133-137, 2012b.

Çam, M. ve Hışıl, Y., “Basınçlı Solvent Ekstraksiyonu ve Uygulamaları”, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 79-86, 2006.

Çelebi, Ş. ve Karaca, H., “Yumurtanın besin değeri, kolesterol içeriği ve yumurtayı n-3 yağ asitleri bakımından zenginleştirmeye yönelik çalışmalar”, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 37(2), 257-265, 2006.

Çelebi, Ş., Kaya, H. ve Kaya, A., “Omega-3 yağ asitlerinin insan sağlığı üzerine etkileri”, *Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi* 32(2), 105-112, 2017.

Çolak, N. ve Tülek, Y., “Süperkritik akışkan ekstraksiyonu”, *Gıda Dergisi* 28(3), 313-320, 2003.

Erkan, N., “Türkiye’de tüketilen su ürünlerinin omega-3 (ω -3) yağ asidi profilinin değerlendirilmesi”, *Journal of FisheriesSciences.com* 7(2), 194-208, 2013.

Ersen, A., Özkan, G. ve Biçer, A., “Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu ile Gül ve Nane Bitkilerindeki Esansiyel Yağların Eldesi” *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, KM-S10, 2001.

Ersöz. T., “Bitkisel İlaçlar ve Gıda Takviyeleri ile İlgili Genel Yaklaşım ve Sorunlar”, *Mised*, 27-28, 11-21, 2012.

Fakhari, A.R., Salehi, P., Heydari, R., Ebrahimi, S.N. and Haddad, P.R., “Hydrodistillation-Headspace Solvent Microextracti On, A New Method For Analysis Of The Essential Oil Components Of Lavandula angustifolia Mill”, *J.of Chromatography A* 1098, 14-18, 2005

Faydaoğlu, E. ve Sürücüoğlu, M. S., “geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi”, *Kastamonu Üniveritesi Orman Fakültesi Dergisi* 11(1), 55-67, 2011

Fidanbaş, Z.U.C., Bilgin, ř. ve Ertan, Ö.O., “Bazı deniz balıklarının aminoasit-yağ asiti içerikleri ve beslenme açısından önemi”, *Eğirdir Su Ürünleri Dergisi* 11(2), 45-59, 2015.

Florido, P.M., Andrade, I.M.G., Capellini, M.C., Carvalho, F.H., Aracava, K.K., Koshima, C.C., Rodrigues, C.E.C. and Gonçaves, C.B., “Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction”, *New UNIFAC-VISCO parameters, J. Chem Thermo*, 72, 152-160, 2014.

Glew, R.S., Erjagt, D.J., Chuang, L.T.S., Huang. Y., Millson. M. and Glew, R.H., “Nutrient content of four edible wild plants from west Africa”, *Plant Foods Hum Nutr* 60(4), 187-193, 2005.

Grob, R.L. and Barry, E.F., Modern Practice of Gas Chromatography, *John Wiley & Sons*, New Jersey, 2004.

Gülçen, B., Özcan, E., Kuş, M.A., Saygılı, Ö.K., Kaman, D., Ögetürk, M. ve Kuş, İ., “Omega-3 yağ asitlerinin sıçan karaciğer dokusunda bir grup metabolik enzim aktivitesi üzerine olumlu etkileri”, *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi* 5(2), 62-68, 2016.

Havinga, R.M., Hartl, A., Putscher, J., Prehsler, S., Buchmann, C. and Vogl, C.R., “*Tamarindus indica* L. (Fabaceae): patterns of use in traditional African medicine” *J Ethnopharmacol*, 127 (3) 573-588, 2010.

İlbay, Z., Turunçgil meyve ve yapraklarının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle ekstraksiyonu ve matematik modellemesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 37-38, 2016.

Johnson, R.W., “Fritz, E., Fatty Acids in Industry”, *Marcel Dekker Inc.*, NY, 1989

Kalra, P., Sharma, S., Suman and Kumar, S., “Antiulcer effect of the methanolic extract of *Tamarindus indica* seeds in different experimental models”, *J Pharm Bioallied Sci* 3(2), 236-241, 2011.

Karabulut, H.A. ve Yandı, İ., “Su ürünlerindeki omega-3 yağ asitlerinin önemi ve sağlık üzerine etkisi”, *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi* 23(1-3), 339-342, 2006.

Karaca, E. ve Aytaç, S., “Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler”, *O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi* 22(1), 123-131, 2007.

Karakaş, S., Isırgan otu toprak altı ve toprak üstü kısımlarından ısırgan otu ekstraktının eldesi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s.18-22, 2003.

Kaufmann, B. and Christen, P., “Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction”, *Phytochem. Anal.* 13, 105-113, 2002.

Kaya, D. ve Ergönül, P.G., “Uçucu yağ elde etme yöntemleri”, *Gıda Teknolojisi Dergisi* 40 (5), 303-310, 2015.

Kaya, Y., Duyar, H.A. ve Erdem, M.E., “Balık yağ asitlerinin insan sağlığı için önemi”, *Ege Üniv. Su Ürünleri Dergisi* 21(3-4), 365-370, 2004.

Kayıran, D.S. ve Kırıcı, S., “Adana (Türkiye) aktarlarında tedavi amacıyla satılan bitkisel droglar”, *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi* 22(2), 183-192, 2019.

Khosvari, R. and Sendi, J.J., “Toxicity, devolepment and physiological effect of Thymus vulgaris and Lavandula angustifolia essential oils on Xanthogaleruca luteola (Coleoptera: Chrysomelidae)”, *J King Saud Univ Sci* 25(4), 349-355, 2013.

Kılıç, A., “Uçucu yağ elde etme yöntemleri”, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi* 10(13), 37-45, 2008.

Kırıcı, S., “Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkilerin genel durumu”, *Türktob, Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi* 15, 4-11, 2015

Konukoğlu, D., “Omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin özellikleri, etkileri ve

kardiyovasküler hastalıklar ile ilişkileri”, *Türkiye Aile Hekimi Dergisi* 12(3), 121-129, 2008.

Korkmaz, M. ve Karakurt, E., “Kelkit (Gümüşhane) aktarlarında satılan tıbbi bitkiler”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 18(3), 60-80, 2014.

Kuru, P., “Tamarindus indica and its health related effects”, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(9), 676-681 2014.

Kutlu, N., Yeşilören, G., İşçi, A. ve Şakıyan, Ö., “Konvansiyonel ekstraksiyona alternatif: yeşil teknolojiler”, *Gıda Dergisi* 42(5), 514-526, 2017.

Lang, Q. and Wai, C.M., “Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies –a practical review”, *Talanta* 53(4), 771-782, 2001.

Linskens, H. F. and Jackson, J.F, “Modern Methods of Plant Analysis”, *Essential Oils and waxes, Springer, Germany* Vol. 12, 1997b Springer, Germany.

Luque de Castro, M.D. and Priego-Capote, F., “Soxhlet extraction: past and present panacea”, *Journal of Chromatography A* 1217(16), 2383-2389, 2010.

Luque-Garcia, J.L. and Luque de Castro, M.D., “Ultrasound-assisted soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment application to the extraction of total fat from oleaginous seeds”, *Journal of Chromatography A* 1034(1-2), 237-242, 2004.

Mbughuni, M.M., Jannetto, P.J. and Langman, L.J., “Mass spectrometry applications for toxicology”, *Journal of The International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, 27(4), 272-287, 2016

Mol, S., “Balık yağı tüketimi ve insan sağlığı üzerine etkileri”, *Journal of FisheriesSciences.com* 2(4), 601-607, 2008.

Moyler, D. A., “Extraction Of Essential Oils With Carbon Dioxide”, *Flavour and Fragrance J* 8, 235-247, 1993.

Murray, R.K., “Harper’ın Biyokimyası”, **Barış Kitapevi**, İstanbul, 1990.

Nas, S., Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., Bitkisel yağ teknolojisi, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitap**, 005, 2001

Nour, AH., Sulaiman, ZA. and Raj, ST., “A comparative study of lemongrass (cymbopogon citratus) essential oil extracted by microwave assisted hydrodistillation (mahd) and conventional hydrodistillation (hd) method”, **Int. J. of Chem. Eng. and App.** 5, 2, 2014.

Ortaköy, T., Trakya bölgesinde yetişen *Solanum dulcamara* L. (Solanaceae) bitkisinin yağ asitlerinin tayini ve hegzan/etilasetat ekstratlarının antioksidan aktivitesinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Tekirdağ, s. 19-20, 2013.

Özer, P., Görgüç, A. ve Yılmaz, F.M., “Mikrodalga teknolojisinin bitkisel dokulardan makro ve mikro bileşenlerin özütlenmesinde kullanımı”, **Gıda Dergisi** 43(5), 765-775, 2018.

Öztürk, M.O., “Esansiyel yağ asitlerinin insan metabolizması ve beslenmesi üzerine etkileri”, **Kocatepe Veteriner Dergisi** 7(2), 37-40, 2014.

Pattison, E.S., “Fatty acids and their industrial applications,” **Marcel Dekker Inc.**, NY, 1968.

Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N. and Pohl, C., “Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation”, **Analytical Chemistry**, 68(6), 1033, 1996

Rowe, J.W., “Natural products of woody plants”, **Springer, Germany**, 2, 1989.

Sekar, S. and Kandavel, D., “Interaction of plant growth promoting rhizobacteria (pgpr) and endophytes with medicinal plants-new avenues for phytochemicals”, **Journal of Phytology** 2(7), 91-100, 2010.

Semma, M., “Trans fatty acids: Properties, benefits and risks”, *J. Health Sci* 48(1), 7-13, 2002

Sevindik, O. ve Selli, S., “Üzüm çekirdek yağı eldesinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri”, *Gıda Dergisi* 42(1), 95-103, 2017.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., Principles of instrumental analysis, *Fifth Edition* 1998.

Solomons, T.W.G., Organik Kimya, *Literatür Yayınları*, İstanbul, 2002.

Sosa, RA., Palou, E., Munguía, MTJ. and Malo, AL., “Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films”, *Int J Food Microbiol*, 153(1-2), 66-72, 2012.

Sökmen, A ve Gürel, E., “Sekonder metabolit üretimi. Bitki biyoteknolojisi”, *Genetik Mühendisliği ve Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Vakfı Yayınlar* 211-261, 2001

Stashenko, E. ve Martínez J.R. “Gas Chromatography-Mass Spectrometry, advances in gas chromatography xinghua guo”, Intechopen, <https://www.intechopen.com/books/advances-ingas-chromatography/gas-chromatography-mass-spectrometry> 2014

Şahingöz, S.A., “Omega-3 yağ asitlerinin insan sağlığına etkileri”, *Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi* 21, 1-13, 2007.

Şengül, M. ve Topdaş, E.F., “Katı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan modern teknikler ve bu teknikler arasında ultrason yardımlı ekstraksiyonun yeri”, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 50(2), 201-216, 2019.

Taşan, M. ve Dağlıoğlu, O., “Trans yağ asitlerinin yapısı, oluşumu ve gıdalarla alınması”, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi* 2(1), 79-88, 2005.

Taşan, M. ve Geçgel, Ü., “Bitkisel karışım sıvı yağların yağ asiti bileşimlerinin

incelenmesi”, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi* 4(1), 1-5, 2007.

Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S. ve Akkaya, Z., “Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu”, *Gıda Dergisi* 34(3), 175-182, 2009.

Tekin, A., “Margarin üretimi ve trans yağasitleri, bilinmeyen yönleriyle margarin ve beslenmedeki rolü”, *Mümsad Yayınları* 1, 17-25, Haziran 2007

Tobiszewski, M., Mechlinska, A., Zygmunt, B. and Namiesnik, J., “Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants”, *Trends in Analytical Chemistry* 28(8), 943-951, 2009.

Tunç, İ., Çalışkan, F., Özkan, G. ve Karacabey, E., “Mikrodalga destekli soxhlet cihazı ile fındık yağı ekstraksiyonunun yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonu”, *Akademik Gıda* 12(1), 20-28, 2014.

Vargas-Olvera, C.Y., Sanchez-Gonzalez, D.J., Solano, J.D., Aguilar-Alonso F.A., Montalvo-Munoz, F. and Martinez-Martinez C.M., “Characterization of N-diethylnitrosamine-initiated and ferric nitrilotriacetate-promoted renal cell carcinoma experimental model and effect of a tamarind seed extract against acute nephrotoxicity and carcinogenesis” *Mol Cell Biochem*, 369 (1-2), 105-117, 2012.

Virost, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F. and Chemat, F., “Green procedure with a green solvent for fats and oils’ determination microwave-integrated soxhlet using limonene followed by microwave cleverer distillation”, *Journal of Chromatography A* 1196-1197, 147-152, 2008.

Wan, H.B. and Wong, M.K., “Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis”, *Journal of Chromatography A*, 754(1-2), 43, 1996

Wang, L. and Weller, C.L., “Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants”, *Trends in Food Science & Technology* 17, 300-312, 2006.

Yaman, T. ve Kuleaşan, Ş., “Uçucu yağ elde etmede gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri”,

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 1, 78-83, 2016.

Yılmaztekin, M., Erten, H. ve Cabaroğlu, T., “Gıda biyoteknolojisinde aroma maddelerinin süperkritik akışkan yöntemiyle ekstraksiyonu”, *Gıda Dergisi* 30(4), 269-274, 2005.

Zougagh, M., Valcarcel, M. and Rios, A., “Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness”, *Trends in Analytical Chemistry* 23(5), 399-405, 2004.



ÖZ GEÇMİŞ

Özlen Özkurt 16.01.1980 tarihinde Niğde’de doğdu. İlköğretim, orta ve lise öğretimini Niğde’de tamamladı. 1999 yılında eğitimine başladığı Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden Haziran 2003’de kimyager ünvanı ile mezun oldu. 2018-2019 Öğretim yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.



