İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİ YAĞININ EKSTRAKSİYONUNDA ENZİM ETKİSİ: EKSTRAKSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kevser NEHİR DEMİR

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİ YAĞININ EKSTRAKSİYONUNDA ENZİM ETKİSİ: EKSTRAKSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kevser NEHİR DEMİR

(506091043)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 6 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)

Doç. Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Bana bu projede çalışma imkanı verdiği için ve çalışmalarım esnasında yardım ve desteklerinden ötürü tez danışmanım Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardım ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN ve Prof. Dr. Melek TÜTER' e teşekkür ederim.

Laboratuvarımızı paylaştığımız ve deneylerimde yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Gizem ÜSTÜN, Hülya SİDAR, Mehmet Akif ARSLAN, Mustafa SARAÇ' a teşekkür ederim.

Anneme, babama ve eşime desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımda dönüm noktası olan manevi babam Uğur ÖZDEN' e teşekkür ederim.

Haziran 2011

Kevser NEHİR DEMİR

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **3**
2.1 Kayısı Hakkında Genel Bilgiler 3
2.1.1 Dünyada ve Türkiye' de kayısı üretimi 3
2.1.2 Kayısı çeşitleri 6
2.1.3 Kayısının bileşimi ve besin değeri 8
2.2 Kayısı Çekirdeği ve Yağı Hakkında Bilgiler 11
2.2.1 Kayısı çekirdeği 11
2.2.2 Kayısı çekirdeği ve yağının özellikleri, kullanım alanları 11
2.3 Bitkisel Yağ Eldesi 15
2.3.1 Yağlı tohumların hazırlanması 15
2.3.2 Mekanik presleme yöntemi 18
2.3.3 Solvent ekstraksiyonu 18
2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi 19
2.5 Yüzey Aktif Madde ile Sulu Ekstraksiyon Yöntemi 21
2.6 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ve Yüzey Aktif Madde ile Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar 22
3. DENEYSELÇALIŞMALAR **29**
3.1 Kullanılan Malzemeler 29
3.2 Yöntemler 30
3.2.1 Kayısı tohumlarının öğütülmesi ve karakterizasyonu 30
3.2.2 Kayısı yağı örneklerinin yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi 30
3.2.3 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi ve ekstraksiyon veriminin hesaplanması 31
3.2.4 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesine yüzey aktif madde katkısının etkisi 33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **35**
4.1 Kayısı Tohumunun Karakterizasyonu 35
4.2 Kayısı Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi 36
4.3 Kayısı Tohumlarından Enzimatik Sulu Ekstraksiyonla Yağ Eldesine pH, Süre, Enzim Cinsi ve Miktarı, Sıcaklık, Tuz ile Yüzey Aktif Madde Etkisi 36
4.3.1 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine sürenin, pH' ın ve enzim çeşidinin etkisi 38

4.3.2 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine enzim miktarının etkisi... 42
4.3.3 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine süre ve sıcaklığın etkisi... ..... .44
4.3.4 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, NaCl ve yüzey aktif madde ilavesinin yağ verimine etkisi... 50
5. VARGILAR VE ÖNERİLER... ..... **57**
KAYNAKLAR..... **.59**
ÖZGEÇMİŞ..... **65**

KISALTMALAR

AOCS : Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
AU : Anson Birimi
dk : Dakika
EGU : Endo Glukanaz Birimi
FDU : Fermentasyon Depektinizasyon Birimi
rpm : Dakikadaki devir sayısı
V_K : Enzimatik Yağ Verimi (Katı)
V_S : Enzimatik Yağ Verimi (Sıvı)
FAME : Yağ Asidi Metil Esterleri

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Dünyada kayısı üreten ülkeler ve üretim miktarlar 4
Çizelge 2.2: Dünya kayısı üretiminde önemli ülkelerin toplam üretimdeki payı 5
Çizelge 2.3: Taze ve kuru kayısının 100 gramında bulunan besin maddeleri 9
Çizelge 2.4: Bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin kimyasal bileşimleri 10
Çizelge 2.5: Bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin mineral ve vitamin değerleri....10
Çizelge 2.6: Bazı kayısı çeşitlerinin çekirdek içi kimyasal bileşim 12
Çizelge 2.7: Bazı kayısı çeşitlerine ait çekirdek içi örneklerin mineral ve vitamin değerleri…….. 12
Çizelge 2.8: Kayısı çekirdeği yağının karakteristik özellikleri....12
Çizelge 4.1: Kayısı tohumlarının tanecik boyutuna göre nem ve yağ içerikleri....35
Çizelge 4.2: Kayısı tohumlarının tanecik boyutuna göre yağ asitleri bileşimleri 36
Çizelge 4.3: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.... .38
Çizelge 4.4: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.... .39
Çizelge 4.5: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.... .40
Çizelge 4.6: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarın etkisi 43
Çizelge 4.7: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi....45
Çizelge 4.8: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi 46
Çizelge 4.9: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin etkisi....47
Çizelge 4.10: Kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi 51
Çizelge 4.11: Kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ilavesinin etkisi 53
Çizelge 4.12: Kayısı tohumlarının proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, pastör pipeti ile üstten çekilerek elde edilen yağ verimi....54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Hacıhaliloğlu tipi kayısı 6
Şekil 2.2: Kabaaşı tipi kayısı 7
Şekil 2.3: Hasanbey tipi kayısı 7
Şekil 2.4: Soğancı tipi kayısı 8
Şekil 2.5: Tohum temizleme aşamaları 16
Şekil 2.6: Soxhlet düzeneği 19
Şekil 4.1: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi. 39
Şekil 4.2: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi. 40
Şekil 4.3: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi 41
Şekil 4.4: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve enzim çeşidinin etkisi. 42
Şekil 4.5: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi. 43
Şekil 4.6: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi. 46
Şekil 4.7: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi. 47
Şekil 4.8: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin etkisi. 48
Şekil 4.9: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine (V_S) sürenin etkisi. ... 48
Şekil 4.10: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine (V_K) sürenin etkisi. 49
Şekil 4.11: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi. 51
Şekil 4.12: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi. 52
Şekil 4.13: Kayısı tohumlarının proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ veriminin değişimi. 53
Şekil 4.14: Kayısı tohumlarının enzim ve yüzey aktif madde varlığında elde edilen yağın üstten pastör pipeti ile çekilerek V_S verim değerlerinin değişimi 55

KAYISI ÇEKİRDEĞİ YAĞININ EKSTRAKSİYONUNDA ENZİM ETKİSİ: EKSTRAKSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye' de yılda 700 bin ton üretilmekte olan kayısının tohumlarına, çevre dostu ve ekonomik olması nedeni ile çözücü ekstraksiyonuna alternatif olması açısından, sulu enzimatik yağ ekstraksiyonu ve yüzey aktif madde destekli sulu ekstraksiyon uygulanmıştır.
Kayısı (*Prunus armeniaca L.),* A, B, C ve E vitaminleri, β-karoten, yüksek miktarda potasyum, demir, protein, pektin içeren bir meyvedir. Kayısı tohumu, önemli miktarda protein ve mineral madde içeriğinin yanında, % 40-50 civarında yenilebilir nitelikte yağ içermesinden dolayı gıda değeri bakımından önemli bir yere sahiptir. Kayısı tohumunun bileşeni olan ve kansere karsı kullanılmakta olan en etkili bitkisel kökenli maddelerden amigdalin, ünlü bir kanser ilacının temel bileşenidir. Kayısı yağı, astım, öksürük ve kabızlık tedavisinde, masaj yağı olarak, besleyici ve nemlendirici özelliği ile makyaj ürünlerinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle kayısı tohumlarının yağ içeriği Soxhlet ekstraksiyonu ile belirlenmiş ve yağ içeriği % 44,2 bulunmuştur. Kayısı tohumlarından yağ elde etmek için sulu ekstraksiyonda, tohumların hücre zarının bozunmasını sağlayacak proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri kullanılmıştır. Yağ verimine reaksiyon parametrelerinin (pH, süre, enzim cinsi ve miktarı, tanecik boyutu, sıcaklık) etkisi incelenmiş ve reaksiyon parametreleri optimize edilmiştir.

Enzimatik sulu ekstraksiyonlar, 0,6-1mm aralığında olan tane boyutlarındaki kayısı tohumları ile, 1:7 tohum:tampon çözelti oranında, pH 4-8 aralığında, 0,25-1,00 mL enzim/g tohum miktarlarında ve 4-24 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Proteaz olarak Alcalase 2.5L, selülaz olarak Celluclast 1.5L ve pektinaz olarak Pectinex 5XL ticari enzimleri kullanılmıştır. Bu çalışmada ayrıca sulu ekstraksiyon ortamına bir non-iyonik (Disponil NP 10) bir de anyonik (Labsa 101) yüzey aktif madde katılmış ve yüzey aktif maddenin yağ verimine olan etkisi de incelenmiştir.

Proteaz, sulu enzimatik ekstraksiyonda en etkili enzim olmuştur. pH 7'de, 0,50 mL proteaz/g tohum kullanılarak 24 saat enzimatik işlem uygulandığında, küspede kalan yağ miktarının tespiti ile tohum yağının % 86,5' inin hücrelerden sulu ortama geçmiş olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık sulu ekstraksiyon ortamından % 48,8 verimle yağ elde edilebilmiştir. Yağ-su emülsiyonunun kırılamaması nedeniyle bu kayıp oluşmaktadır.

Optimum koşullarda, proteaz enzimi ile birlikte % 5' lik NaCl çözeltisi ve Labsa 101 adlı yüzey aktif madde kullanıldığı zaman gayet başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yağ verimi % 54,6 olmuş, emülsiyon oluşumu azalarak oluşan yağ üstten pastör pipeti ile rahatça alınmış ve yağ verimi % 48,1 olmuştur.

EFFECT OF ENZYME ON APRICOT SEED OIL EXTRACTION: OPTIMIZATION OF EXTRACTION CONDITIONS

SUMMARY

In this study, aqueous enzymatic extraction and surfactant based aqueous extraction were applied on apricot seeds. These methods are alternative to solvent extraction because of being environmental friendly and economical. Annual production of apricot is 700000 tons in Turkey.
Apricot *(Prunus armeniaca L.)* is a fruit that contains vitamin A, B, C and E, β-carotene, high amount of potassium, iron, protein and pectin. In addition to high amount of protein and minerals contents, apricot seeds contain 40-50 % nutritious edible oil. Amygdalin is the main component of apricot seed which is used for anticancer drug. Apricot seed oil is used for treatment of asthma, cough and constipation, aromatherapy, feature of moisturiser and nourishing for cosmetics.

In this study, at first oil contents of apricot seeds were determined by Soxhlet extraction method and apricot seeds contained 44.2 % oil. Protease, cellulase and pectinase enzymes which could degrade the cell walls of seeds were used to obtain oil from apricot kernels during aqueous enzymatic extraction. The effects of reaction parameters (pH, time, type and amount of enzymes, particle size and temperature) on the oil yield were investigated and optimized.

Enymatic extractions were conducted with particle size between 0.6-1 mm taking a seed-to-buffer solution ratio of 1:7, between pH 4 to 8, using 0.25 - 1.00 mL/g enzyme amounts for 4 - 24 hr. Alcalase 2.5L, Celluclast 1.5L and Pectinex 5XL commercial enzymes were used as protease, cellulase and pectinase enzymes, respectively. Finally an non-ionic (Disponil NP10) and anionic (LABSA 101) surfactants were added to aqueous extraction medium and also surfactant effect on the oil yield was investigated.

Protease was the most effective enzyme in aqueous enzymatic process. When the enzymatic process conducted with 0.50 mL protease/g seed at pH 7 for 24 h, the residual oil amount of the meal revealed that 86.5 % of oil released from the seeds. On the other hand, 48.8 % of total oil in the seeds was collected from extraction medium due to the formation of non-degradable oil in water emulsion and oil is lost in emulsion.
When the enzymatic process conducted with optimum conditions with protease, 5 % solution of NaCl, surfactant as Labsa 101, the oil yield was increased from 48.8 % to 54.6 %. In addition to increasing oil yield, decreased formation of stable oil in water emulsion and oil was gotten by a pasteur pipette and yield was 48.1 % by this method.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada yılda toplam yaklaşık 3,5 milyon ton taze kayısı üretilmektedir. Türkiye, yılda yaklaşık 700 bin ton kayısı üreterek dünya üretiminde % 20' lik payla 1. sırada yer almaktadır.

Ülkemizin koşullarının elverişli olması nedeniyle yağ hammaddesi amaçlı pek çok bitki yetiştirilmektedir. Ayçiçeği, pamuk, aspir, soya, susam, haşhaş, keten bunlardan birkaçıdır. Bunun yanında, yağ hammaddesi yerine daha çok çerezlik olarak kullanılan fındık, ceviz, badem, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği gibi pek çok üründen de yağ elde edilmektedir. Fındık hariç diğerlerinden, yağ sanayisi açısından ekonomik bulunmaması ve halkımızın tüketim alışkanlıkları arasında yer almaması nedeniyle yağ üretimi için yararlanılmamaktadır. Ancak, bu tohumlar yağ içerikleri ve yağlarının yağ asitleri bileşimleri açısından sağlığa çok faydalıdır.

Bu hammaddelerden biri olan kayısı, A, B, C ve E vitaminleri, β-karoten, yüksek miktarda potasyum, demir, protein, pektin ve organik maddeler içermektedir.

Kayısı çekirdeği içi (tohum), önemli miktarda protein ve mineral madde içeriğinin yanında, % 40-50 civarında yenilebilir nitelikte yağ içermesinden dolayı gıda değeri bakımından önemli bir yere sahiptir. Kayısı yağı doymamış yağ asitlerince zengindir ve bu doymamış yağ asitlerinin ise büyük kısmını oleik ve linoleik yağ asitleri oluşturmaktadır. Oleik asit miktarı % 58-73 aralığında ve linoleik asit miktarı ise % 19-32 aralığındadır.

Kayısı tohumunun bileşeni olan ve kansere karsı kullanılmakta olan en etkili bitkisel kökenli maddelerden amigdalin, ünlü bir kanser ilacının temel bileşenidir. Kayısı yağı, astım, öksürük ve kabızlık tedavisinde, masaj yağı olarak, besleyici ve nemlendirici özelliği ile makyaj ürünlerinde kullanılmaktadır.

Yağ elde etmek için genellikle çözücü yolu ile ekstraksiyon yapılmakta ve çözücü olarak hekzan kullanılmakta idi. Verimli sonuçlar vermesiyle birlikte, hekzan çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlardan dolayı güvenlik açısından yerini başka

çözücülere bırakmıştır. Ayrıca hekzan ekstraksiyonu için gerekli olan tesisin maliyeti de oldukça masraflıdır. Bu sebeplerden dolayı alternatif arayışlara gidilmiş ve son yıllarda enzim destekli sulu ekstraksiyon ve yüzey aktif madde destekli ekstraksiyon ile yağ eldesi işlemi ile ilgili çalışmalar yapılarak yüksek verimli ve kaliteli yağ elde edilmeye başlanmıştır. Enzimatik sulu ekstraksiyon için düşük proses sıcaklığı yeterlidir. Yangın ve patlama riski de içermediğinden çözücü ekstraksiyonu yönteminden daha avantajlıdır. Ancak, enzim maliyetleri ve emülsiyon oluşumundan dolayı çözücü ekstraksiyonuna göre daha düşük yağ verimi elde edilmesi bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Önceki çalışmalar ele alınarak, yağ eldesi aşamalarını kolaylaştırmak ve prosesi ticari olarak daha ekonomik hale getirmek için araştırmalar sürdürülmelidir.

Kayısı yağının enzimatik sulu ekstraksiyonu ile eldesi hakkında çok fazla çalışma ve araştırma yapılmamıştır. Bu sebeple çalışmamızda, kayısı tohumundan enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemiyle yüksek verimle, çevre dostu ve ekonomik olarak kaliteli yağ üretimi yapılması hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Kayısı Hakkında Genel Bilgiler

Sert ya da taş çekirdekli meyveler grubu içinde incelenen kayısı, TSE 791'e göre gülgiller ailesinden bir ağacın *(Prunus armeniaca L.)* etli, sarı tomurcuk renkli, güzel kokulu, tek çekirdekli meyvesidir. Kayısı *(Prunus armeniaca L.),* zerdalinin aşılama yoluyla yetiştirilmiş bir tipidir [1].

Çin, milattan 3000 sene kadar önce yetişmesi sebebiyle kayısının anavatanı olarak bilinir. Kayısı, Büyük İskender'in Asya Seferleri sırasında (M.Ö.330-323) İran ve Transkafkaslar üzerinden Anadolu'ya getirilmiştir [2]. Kayısı, coğrafik olarak dünyanın hemen hemen her yerine dağılmış olsa da daha çok Akdeniz'e yakın olan ülkelerde Avrupa, Orta Asya, Amerika ve Afrika kıtalarına yayılmış ve burada yetişme alanları bulmuştur [1].

2.1.1 Dünyada ve Türkiye' de kayısı üretimi

Dünyada yılda toplam yaklaşık 3500000 ton taze kayısı üretilmekte olup, bu miktarın yaklaşık 700000 tonu Türkiye tarafından üretilmektedir. Bu üretim miktarıyla Türkiye 2008 verilerine göre dünya kayısı üretiminde yaklaşık % 20,6' lık payla 1. sıradadır. Türkiye'yi % 9,4 ile Pakistan, % 8,1 ile İran ve % 7,6 ile Özbekistan takip etmektedir [3]. Çizelge 2.1' de dünya kayısı üretiminde rol alan ülkeler ve 2003-2008 yılları arasındaki kayısı üretim miktarları gösterilmiştir [3].

Çizelge 2.1: Dünyada kayısı üreten ülkeler ve üretim miktarları (ton) [3]

	2003	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**
Türkiye	**499000**	**350000**	**860000**	**460182**	**557572**	**716415**
Pakistan	210882	214800	197239	177266	240192	325779
İran	285000	166373	275578	280000	280000	280000
Özbekistan	82000	162000	170000	235637	230000	265000
İtalya	108320	213425	232882	221994	214573	205493
Cezayir	106469	87991	145097	167017	116438	145000
Fas	97950	85000	103600	129440	105234	113216
Suriye	104900	75700	65513	98538	112738	112738
Mısır	70424	72523	73000	100799	101139	106165
Fransa	123814	166136	176950	179812	126409	94526
Ukrayna	110500	99300	94200	28000	55600	88900
İspanya	143840	121486	137167	156872	87700	87700
Çin	81874	96509	90937	83001	75834	77812
Yunanistan	59854	89538	84135	71748	79188	77400
ABD	88541	91716	74070	40530	80070	74040
Afganistan	38000	38000	38000	40000	40000	25000
Diğer	676525	739681	688497	713663	661508	678526
Dünya Toplam	2887893	2870178	3506865	3184499	3164195	3473710

Çizelge 2.2' de ise dünya kayısı üretiminde 2003-2008 yılları arasında ülkelerin payı gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Dünya kayısı üretiminde ülkelerin toplam üretimdeki payı (%) [3]

	2003	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**
Türkiye	17,3	12,2	24,5	14,5	17,6	20,6
Pakistan	7,3	7,5	5,6	5,6	7,6	9,4
İran	9,9	5,8	7,9	8,8	8,8	8,1
Özbekistan	2,8	5,6	4,8	7,4	7,3	7,6
İtalya	3,8	7,4	6,6	7,0	6,8	5,9
Cezayir	3,7	3,1	4,1	5,2	3,7	4,2
Fas	3,4	3,0	3,0	4,1	3,3	3,3
Suriye	3,6	2,6	1,9	3,1	3,6	3,2
Mısır	2,4	2,5	2,1	3,2	3,2	3,1
Fransa	4,3	5,8	5,0	5,6	4,0	2,7
Ukrayna	3,8	3,5	2,7	0,9	1,8	2,6
İspanya	5,0	4,2	3,9	4,9	2,8	2,5
Çin	2,8	3,4	2,6	2,6	2,4	2,2
Yunanistan	2,1	3,1	2,4	2,3	2,5	2,2
ABD	3,1	3,2	2,1	1,3	2,5	2,1
Afganistan	1,3	1,3	1,1	1,3	1,3	0,7
Diğer	23,4	25,8	19,6	22,4	20,9	19,5
Dünya Toplam	100	100	100	100	100	100

Türkiye'nin her yerinde kayısı üretilmekle birlikte, kayısının büyük çoğunluğu Doğu Anadolu Bölgesi'nde üretilmektedir. En önemli kayısı üretim merkezleri Malatya, Erzincan, Aras vadisi (Iğdır-Kağızman), İçel (Mut), Elazığ, Sivas, Kahramanmaraş, Kayseri, Ankara, Hatay, Niğde ve Nevşehir illeridir [2,4].

Türkiye' nin en önemli kayısı üretim merkezi Malatya' dır. Türkiye' de yaş kayısı üretiminin yaklaşık % 55' i, kuru kayısı üretiminin ise % 85' i Malatya ilinde yapılmaktadır. Malatya tek başına dünya yaş kayısı üretiminde % 11, dünya kuru kayısı üretiminde ise yaklaşık % 70' lik bir paya sahiptir. Üretilen kuru kayısının çok önemli bir bölümü ihraç edilmektedir. Yetiştirilen kayısı çeşitlerinin % 73' ünü Hacıhaliloğlu, % 17' sini Kabaaşı, geriye kalan kısmını ise Soğancı, Hasanbey, Çataloğlu ve zerdali (% 1' den az) ağaçları oluşturmaktadır [3].

2.1.2 Kayısı çeşitleri

Bugün dünyada 1750’ nin üzerinde kayısı çeşidi ve melezi bulunmakla birlikte her ülkede ekonomik anlamda yetiştiriciliği yapılan kayısı çeşidi sayısı 5-10’ u geçmemektedir. Aşağıda, ülkemizde yetiştirilen önemli bazı kayısı çeşitleri ve özellikleri verilmiştir [5].

Hacıhaliloğlu: Malatya’nın en önemli kurutmalık kayısı çeşididir. Malatya’daki kayısı ağacı varlığının yaklaşık % 73’ ünü oluşturur. 1900’ lü yılların başında Malatya’nın 12 km kuzey doğusundaki Hacı Haliloğlu Çiftliği’ nde bir seleksiyon sonucu bulunmuştur [5]. Şekil 2.1’ de Hacıhaliloğlu tipi kayısı gösterilmektedir [5].



Şekil 2.1: Hacıhaliloğlu tipi kayısı [5]

Meyveleri orta irilikte, 25-35 g ağırlıkta, oval, simetrik; meyve kabuk ve et rengi sarı, kırmızı yanak oluşturma eğilimindedir. Meyve kabuğu ince, meyve eti sert dokuludur. Meyve az sulu, çok tatlıdır. Çekirdek şekli oval, 1,7-2,2 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir [3,5].

Kabaaşı: Malatya’da 1970’ li yıllarda yapılan bir seleksiyon çalışması sonucu bulunmuş kurutmalık bir kayısı çeşididir. Son yıllarda Malatya ve çevresinde geniş miktarda yetiştirilmeye başlanmıştır. Malatya'da ağaç sayısı bakımından Hacıhaliloğlu çeşidinden sonra ikinci sıraya yerleşmiştir [5]. Şekil 2.2’ de Kabaaşı tipi kayısı gösterilmektedir [5].



Şekil 2.2: Kabaaşı tipi kayısı [5]

Meyve orta irilikte, 30-35 g ağırlığında, meyve oval şekilli, meyve kabuk ve et rengi sarıdır. Meyve tatlı ve meyve eti sert dokuludur. Çekirdek şekli oval, 1,9-2,4 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir [5].

Hasanbey: 1930 yılında Malatya' nın eski Belediye Başkanlarından Hasan Derinkök' ün bahçesinde bulunan Malatya' nın en önemli sofralık kayısı çeşididir [5]. Şekil 2.3' te Hasanbey tipi kayısı gösterilmektedir [5].



Şekil 2.3: Hasanbey tipi kayısı [5]

Önceleri kurutularak değerlendirilmiş fakat daha sonra çeşidin turfanda, iri meyveli ve yola dayanımının iyi olması nedeniyle son yıllarda sofralık tüketimi bir hayli artmıştır. Meyve kalp şeklinde, iri, 40-55 g ağırlığında, meyve eti sert dokulu ve tatlıdır. Meyve kabuk ve et rengi sarıdır [3]. Çekirdek uzun-oval, 2,0-2,8 g ağırlığında, tatlı ve meyve etine yapışık değildir [5].

Soğancı: Malatya Zirai Araştırma İstasyonu tarafından yapılan bir seleksiyon çalışması sonucu merkeze bağlı Tecde köyünde Tosunoğlu ailesinin bahçesinde bulunmuştur. Meyve eti sert dokuludur. Çekirdek yuvarlak şekilli, 1,8-2,2 g ağırlığında ve tatlı olup meyve etine yarı yapışıktır. Meyveleri parlak ve gösterişli olduğundan son zamanlarda sofralık olarak tüketimi artmıştır [5]. Şekil 2.4' te Soğancı tipi kayısı gösterilmektedir [5].



Şekil 2.4: Soğancı tipi kayısı [5]

Şekerpare: Iğdır ve çevresinde sofralık ve kurutmalık olarak yetiştirilmektedir. Meyve ufak, 25-30 g ağırlığında, oval şekilli, sarı renkli ve tatlıdır. Çekirdekleri yuvarlak şekilli olup 1,8-2,3 g ağırlığındadır [2].

2.1.3 Kayısının bileşimi ve besin değeri

Kayısı, A, B, C ve E vitaminleri, β-karoten, yüksek miktarda potasyum, demir, protein, pektin ve organik maddeler içermektedir.

Kayısı, mineral maddelerden potasyum ve vitaminlerden β-karotence çok zengindir. A vitaminin öncül maddesi olan β-karoten vücudu ve organları saran epitel doku, göz sağlığı, kemik ve diş gelişmesi, endokrin bezlerinin çalışması için gereklidir. Bu görevlerinden başka A vitamini üreme ve büyümede, enfeksiyonlara karşı vücut direncinin artmasında önemli rol oynar. Ayrıca, organizmanın ve sağlıklı hücrelerin direncini artırarak kansere karşı koruyucu görevi yapmaktadır. Kayısının sodyumca fakir potasyumca zengin olması nedeniyle kalp yetmezliği, mide ülseri, böbrek hastalıkları, hepatik siroz tedavisinde, üreme sisteminde olumlu etkileri olduğu bildirilmektedir. Kuru kayısının diyet lifi içeriği oldukça yüksektir. Diyet lifi

kabızlık, apandisit, hemoroid, diş hastalıkları, şişmanlık, şeker hastalığı, koroner kalp hastalıkları ve kolon kanseri gibi hastalıkların oluşum riskini azaltmakta, bağırsakların düzenli çalışmasını sağlamaktadır [2]. Taze ve kuru kayısının 100 gramında bulunan besin maddeleri Çizelge 2.3 'te verilmiştir [2].

Çizelge 2.3: Taze ve kuru kayısının 100 gramında bulunan besin maddeleri [2]

Besin türü	**Taze**	**Kuru**
Su (%)	85,3	25
Enerji (cal)	51	260
Protein (g)	1	5
Yağ (g)	0,2	0,5
Karbonhidrat (g)	12,8	66,5
Posa (g)	0,6	3,0
Kül (g)	0,7	3,0
A vitamini (β-karoten) (I.U)	2,7	10,9
Tiamin (B_1 vitamini) (mg)	0,03	0,01
Riboflavin (B_2 vitamini) (mg)	0,04	0,16
Niasin (mg)	1,6	3,3
C vitamini (mg)	10	12
Kalsiyum (mg)	16	67
Demir (mg)	0,5	5,5
Sodyum (mg)	1,0	26
Potasyum (mg)	281	979
Fosfor (mg)	23	108

Çizelge 2.4' te ise bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin kimyasal bileşimleri verilmiştir. Çizelge 2.5' te ise bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin mineral ve vitamin değerleri (mg/100g) verilmiştir [2].

Çizelge 2.4: Bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin kimyasal bileşimleri [2]

Kayısı çeşidi	Enerji (kcal/100g)	Protein (%)	Yağ (%)	Karbon-hidrat (%)	Nem (%)	Selüloz (%)
Hacıhaliloğlu	80,22	0,78	0,97	19,30	78,26	1,63
Hasanbey	77,56	0,53	1,26	18,12	79,47	1,23
Kabaaşı	63,14	0,29	0,18	16,85	82,03	1,42
Soğancı	87,91	0,47	1,08	21,47	76,29	1,18
Şekerpare	70,34	0,40	0,58	17,82	80,59	1,20
Literatür verileri	51,0-54,0	0,6-1,1	0,1-0,2	10,9-15,9	82,7-89,3	0,6-0,9

Çizelge 2.5: Bazı kayısı çeşitlerine ait yaş meyvelerin mineral ve vitamin değerleri (mg/100g) [2]

Kayısı çeşidi	Demir	Potasyum	Magnezyum	β-karoten	B_3 vitamini	C vitamini
Hacıhaliloğlu	0,52	292	9,4	1,0	0,67	10,7
Hasanbey	0,78	270	11,2	2,3	0,71	8,2
Kabaaşı	0,74	292	9,2	1,8	0,53	8,7
Soğancı	0,32	292	9,8	1,9	0,69	11,4
Şekerpare	0,31	215	9,1	1,5	0,56	12,6
Literatür verileri	0,5-0,8	190-370	7,0-14,0	0,5-3,5	0,6-0,8	5,0-15,2

Dünyada üretilen kayısının önemli bir bölümü sofralık olarak tüketilmektedir. Ancak, ülkemizdeki kayısı çeşitlerinin kuru madde oranının yüksek olması, hasat dönemi iklim şartlarının doğal kurumaya uygun olması ve taze meyve muhafaza yöntemlerinin yeterince yaygın olmaması gibi sebeplerle, üretilen kayısıların büyük çoğunluğu kurutularak değerlendirilmektedir. Dünyada üretilen taze kayısının ancak % 10-15' i kurutularak değerlendirilirken, bu oran Türkiye'de yaklaşık % 80' dir [3].

Kayısı Türkiye'de ve dünyada taze olarak tüketilmenin yanı sıra başka birçok kullanım alanına sahiptir. İşlenmiş kayısı, dondurulmuş kayısı, kayısı konservesi, kayısı pulpu, kayısı nektarı, kayısılı içecekler, kayısılı pulp konservesi, kayısı reçeli, kayısı marmelatı, kayısı jöle ve kreması, kuru kayısı, toz kayısı, doğranmış kuru kayısı, ekstrüzyon kayısı mamülleri (pestil vb.), kayısı şekerlemeleri, kayısı ekstraktı ve esansı, kayısı likörü, kayısı jelatin mamulleri, bunlardan bazılarıdır [2,5].

2.2 Kayısı Çekirdeği ve Yağı Hakkında Bilgiler

2.2.1 Kayısı çekirdeği

Kayısı çekirdeği bütün olarak meyvenin %15–16' sını, çekirdek içi (tohum) ise çekirdeğin % 31–38' ini teşkil etmektedir. Aşılı kayısı çekirdekleri tatlı, aşılı olmayan yani zerdali çekirdekleri ise acıdır. TS 3690' a göre tatlı kayısı çekirdeği içi, *Prunus armeniaca L.* türüne giren ağaçların meyvelerinin, sert kabuklarından ayrılmış, tadı acı olmayan çekirdek iç kısmıdır [6].

Kayısının iç çekirdeği çerez olarak kullanılmakla birlikte, badem yağı, benzaldehit, aktif karbon, aroma esansı, amigdalin ve hidrosiyanik asit eldesinde kullanılmaktadır. Kayısı ağacının gövde ve dalları ile kayısı çekirdeği kabuğu yakacak olarak kullanılırken, yaprakları hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir [2]. İngiltere Newcastle Üniversitesi' nde Gezer ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kayısı çekirdeği kabuklarının biyoyakıt ve biyogaz üretiminde de oldukça başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir [7].

2.2.2 Kayısı çekirdeği ve yağının özellikleri, kullanım alanları

Kayısı çekirdeğinin iç kısmı, önemli miktarda protein ve mineral madde içeriğinin yanında, yaklaşık % 50 civarında yenilebilir nitelikte yağ içermesinden dolayı gıda değeri bakımından önemli bir yere sahiptir. Kayısı yağının yağ asidi bileşimi fındık yağına benzer. Kayısı yağı doymamış yağ asitlerince zengindir ve bu doymamış yağ asitlerinin ise büyük kısmını oleik ve linoleik yağ asitleri oluşturmaktadır.

Ayrıca kayısı yağının ideal oleik-linoleik yağ asidi dengesinden dolayı serum kolesterol düzeyini düşürebilme ve laksatif ekspektoran özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak kayısı çekirdeği içi, fonksiyonel gıdalar grubunda yer almaktadır [6].

Çizelge 2.6' da bazı kayısı çeşitlerinin çekirdek içi kimyasal bileşimi (%), Çizelge 2.7' de ise çekirdek içi örneklerin mineral ve vitamin değerleri (mg/100g) verilmiştir [2]. Çizelge 2.8' de ise kayısı yağının bazı karakteristik özellikleri verilmiştir [8].

Çizelge 2.6: Bazı kayısı çeşitlerinin çekirdek içi kimyasal bileşimi (%) [2]

Kayısı Çeşidi	Kül	Protein	Selüloz	Yağ	Palmitik asit (16:0)	Stearik asit (18:0)	Oleik asit (18:1)	Linoleik asit (18:2)
Hacıhaliloğlu	2,37	18,16	5,93	48,1	6,40	1,54	64,5	26,23
Hasanbey	2,19	17,17	5,43	43,0	6,40	1,36	58,34	31,23
Kabaaşı	2,31	18,18	5,76	46,2	6,78	1,50	60,63	29,69
Soğancı	2,25	17,26	3,27	39,0	6,55	1,80	64,65	25,60
Şekerpare	2,52	17,74	5,48	39,9	6,47	1,24	58,74	31,61

Çizelge 2.7: Bazı kayısı çeşitlerine ait çekirdek içi örneklerin mineral ve vitamin değerleri (mg/100g) [2]

Kayısı Çeşidi	Demir	Kalsiyum	Potasyum	Magnezyum	B_3 vitamini	C vitamini
Hacıhaliloğlu	1,46	39,0	466	132,0	2,40	1,86
Hasanbey	3,12	33,0	443	114,1	3,29	1,80
Kabaaşı	2,76	57,7	430	134,0	2,28	2,05
Soğancı	1,22	28,9	492	115,5	2,74	1,65
Şekerpare	1,42	32,7	438	101,5	6,07	1,5

Çizelge 2.8: Kayısı yağının karakteristik özellikleri [8]

Spesifik Ağırlık (g/cm^3)	Rekraktif indeks (20 ^oC)	İyot değeri	Sabunlaşma değeri	Sabunlaşmayan madde (%)
0,88	1,47	90-101	189,7	0,86

Özcan tarafından yapılan bir çalışmada, Konya ilinden satın alınan kayısı çekirdeklerinin atomik emisyon spektroskopisi yöntemi ile analiz edilen mineral içerikleri: demir 2,84 mg/100 g, kalsiyum 92,9 mg/100 g, potasyum 973 mg/100 g, potasyum 507 mg/100 g, magnezyum 152 mg/100 g olmuştur [9].

Kayısı tohumunun çekirdeğin bütününe oranı ağırlıkça % 18,8-38,0 arasında değişmekte ve kayısı tohumunun yağ içeriği % 27,7-66,7 aralığındadır. Oleik asit miktarı % 58,3-73,4 aralığında ve linoleik asit miktarı ise % 18,8-31,7 aralığındadır. Doymamış yağ asitleri oranı % 91,5-91,8, doymuş yağ asitleri oranı ise % 7,2-8,3 aralığındadır. Kayısı çekirdeği yağı 11,8 mg/100 g kampesterol, 9,8 mg/100 g

stigmasterol ve 177 mg/100 g sitosterol içerir. Tohumlar tiamin (B_1 vitamini), riboflavin (B_2 vitamini), niasin (B_3 vitamini), C vitamini içermektedir [10].

Malatya ilinde yetişen çeşitli kayısılara ait çekirdeklerin ve yağının özellikleri hakkında yapılan çalışmada kayısı yağ içeriklerinin % 42,2-57,2 arasında değiştiği, oleik asit içeriğinin % 53,1-70,9, linoleik asit içeriğinin % 21,4-35,7 olduğu belirtilmiştir [11].

Hacıhaliloğlu tipi kayısı çekirdeğinin özellikleri analiz edildiğinde; Hacıhaliloğlu tipi kayısı çekirdeği içinin protein içeriği % 17,4, yağ içeriği % 48,7, Na içeriği % 3,7, P içeriği 1,06 ppm, K içeriği 0,58 ppm, Mg içeriği % 0,2, Fe içeriği % 42,8, Mn içeriği 1,1, Cu içeriği % 2,1 olduğu bildirilmiştir [12].

Pala ve arkadaşları Malatya ve Kars-Iğdır yörelerinde üretilen 11 çeşit kayısıdan elde edilen kayısı çekirdekleri üzerinde yaptığı araştırmada çekirdek içlerinin ortalama % 16 protein, % 2.4 kül ve % 5 selüloz içerdiğini belirtmiştir. Literatür bulguları ile farklılığın değişik çeşit ve iklim koşullarından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Kayısı tohumlarının yüksek oranda yağ içerdiğini, yağın % 8,3' ünün doymuş yağ asitlerinden, % 91,7' sinin ise doymamış yağ asitlerinden oluştuğunu, kan kolesterol düzeyinin yükselmesini önleyerek, kalp damar hastalıklarına karşı koruyucu etkinlik gösteren tek çift bağlı doymamış yağ asidi oleik asidin ortalama % 61,9 düzeyinde olduğunu saptamışlardır. Kayısı yağı içerdiği tokoferolden dolayı aynı zamanda doğal vitamin E kaynağıdır [13].

Durmaz ve arkadaşları tarafından kayısı yağının antioksidan kapasitesi hakkında yapılan çalışmada, kayısı yağının oleik asitçe zengin olduğu ve tohumun ağırlıkça % 50 yağ içerdiği sayesinde kozmetikte kullanıldığı ve yüksek besin değeri içerdiği için yemeklik yağ olarak uygun olduğu belirtilmiştir. Kavrulmamış kayısı çekirdeği içinin oleik asit ve linoleik asit içeriğinin sırasıyla % 68,7 ve % 23,2, kavrulmuş çekirdeğinki ise % 70,8 ve % 22 olduğu ve kavurma işleminin yağ asitleri bileşimine etkisinin olmadığı bildirilmiştir [14].

Çeşidine bağlı olarak kayısı tohumları acı veya tatlı bir tada sahiptir. Acılık hidrolizden sonra hidrosiyanik asit oluşturan amigdalinin varlığından kaynaklanmaktadır. Amigdalinin ağız yoluyla alınmasını takiben, sindirim sisteminde parçalanması sonucu diğer yan ürünlerle beraber oldukça zehirli olan HCN (hidrojen siyanür) açığa çıkar. Bununla beraber amigdalin, tedavi edici bir

madde olarak yüzyıllardır kronik alkolizmden hemoroite kadar birçok hastalığın tedavisinde kullanılmıştır. Kansere karşı kullanılmakta olan en etkili bitkisel kökenli maddelerden amigdalin, aynı zamanda, piyasa adı *Laetrile* olarak bilinen bir kanser ilacının temel bileşenidir [6,15].

Bir adet acı kayısı çekirdeği içi yaklaşık 610 mg olup çekirdek içinin sindirilmesi sonucu 0,054 mg HCN açığa çıkmaktadır. Türkiye' de yetişen 100 g acı kayısı çekirdeği içi 217 mg ve 100 g tatlı kayısı çekirdeği içi 88 mg siyanür serbest bırakabilmektedir [15]. Böyle çekirdeklerin tüketimi sonucu siyanür zehirlenmesi olabileceğinden, gıda ürünlerinde kullanımından önce amigdalinin uzaklaştırılması gerektiği düşünülmektedir [16].

Yıldırım ve Aşkın tarafından yapılan çalışmada Türkiye' de yetişen Karacabey, Paviot, Alyanak, Çöloğlu, Şekerpare, Hacıhaliloğlu kayısılarının tohumlarının amigdalin içerikleri analiz edilmiştir. Bu çalışmada, acı kayısı tohumlarının amigdalin içeriği ortalama 5,6 g/100 g, tatlı kayısı tohumlarının amigdalin içeriği ise ortalama 0,86 g/100 g olarak belirlenmiştir [17].

Sharma ve arkadaşları tarafından acı kayısı çekirdeği içi hakkında yapılan çalışmada kayısı tohumlarının yağ içeriği % 45-50, protein içeriği % 23,6-26,2, HCN içeriği ise 90 mg HCN/100 g tohum olarak belirtilmiştir. Kayısı yağının doymamış yağ asidince zengin olduğu ve bütün cilt tipleri için kozmetik ürünlerinde kullanılabileceği belirtilmiştir [18].

Yiğit ve arkadaşları tarafından Erzincan yöresine ait acı ve tatlı kayısı tohumlarının antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri hakkında yapılan çalışmada; kayısının geleneksel tıpta kısırlık, göz iltihapları, spazm için kullanıldığı belirtilmiştir. Acı kayısı çekirdeğinin yağının ise hidrojen siyanür içeriği sayesinde astım, öksürük ve kabızlık için tedavi edici olarak kullanıldığı bildirilmiştir [19].

Kayısı çekirdeği içi öksürük ilacı, balgam söktürücü ve kabızlık giderici olarak ilaçlarda kullanılmaktadır. D-amigdalin, kayısı tohumu ekstratının ana bileşeni olup kanser tedavisinde kullanılmaktadır [20].

Tatlı kayısı tohumu kuruyemiş olarak tüketilebildiği gibi, acı kayısı tohumu kozmetik ve ilaç sanayisinde hammadde olarak kullanılmaktadır [17].

Zhu ve arkadaşları tarafından kayısı çekirdeği hakkında yapılan çalışmada kayısı yağının yüksek yağ ve protein içeriği sebebiyle beslenmedeki önemi, kozmetikte ve ilaçta kullanıldığı belirtilmiştir [21].

Çin tıbbında, kayısı yağı solunum rahatsızlıklarını hafifletmek için ve kabızlıkta kullanılmaktadır. Arap doktorları kayısı yağını hemoroid tedavisinde, burun, kulak ağrısında kullanımını önermektedirler. Aromaterapide masaj yağı olarak besleyici, canlandırıcı özelliği ile kuru, nazik ciltlerin tedavisinde ve makyaj ürünlerinde kullanılır [6].

2.3 Bitkisel Yağ Eldesi

Yağlı tohumlar için başlıca yağ çıkarma işlemleri mekanik presleme ve çözücü ekstraksiyonudur. Bu işlemlerdeki ortak amaç tohumdan yağın mümkün olduğu kadar istenmeyen safsızlıkları içermeden ve ekonomik olarak elde edilmesidir. Tohumdan yağ elde etmek için önce tohumların işlemlere hazırlanması gerekir. Bölüm 2.3.1' de yağlı tohumların yağ eldesi için hazırlanma yöntemleri açıklanmıştır.

2.3.1 Yağlı tohumların hazırlanması

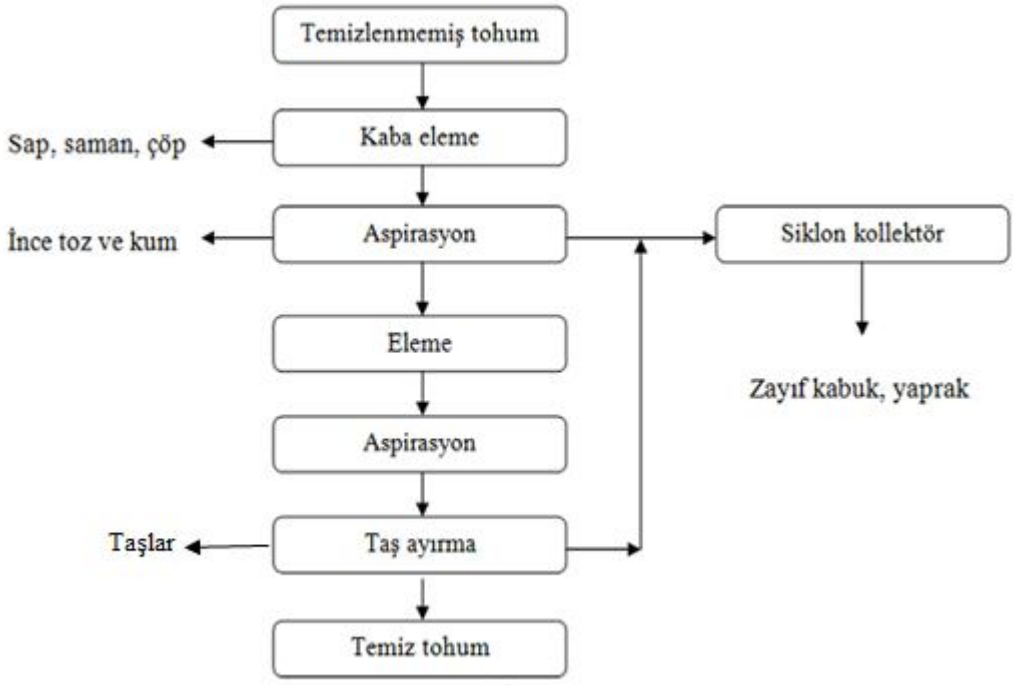
Tohumdan maksimum verim elde etmek için yağ eldesi işleminden önce bazı ön işlemler yapılarak tohumun hazırlanması gerekir. Bu hazırlık aşamaları: tohumun temizlenmesi, kurutulması, kabuğun soyulması, tohumun kavrulması, tohumun inceltilmesi gibi işlemlerdir. Ön işlem aşamaları tohuma bağlı olarak değişir. Amaç, tohumdan maksimum verimle yağ elde etmektir [22].

Temizleme

Yağlı tohumların işlenmesinde ilk adım, yabancı maddeleri ayırmak amacıyla tohumun temizlenmesidir. Tohum yığınındaki serbest ve bağlı yabancı maddeler uzaklaştırılır. Yağ içermeyen yaprak, dal, sap gibi yabancı unsurlar yağ emerek küspede kalırlar ve verim kaybına sebep olurlar [23].

Saplar, yapraklar ve benzeri artıklar dönel elek ile kütleden ayrılmakta, kum ve toz ise eleyicilerle uzaklaştırılmaktadır. Eğer çeşitli demir parçacıkları var ise bir kayış konveyör üzerindeki elektromanyetik düzenler ile uzaklaştırılabilir. Yer fıstıklarında bulunan çamurun çıkarılması için özel taşlar kullanılır. Pnömatik sistem (yoğunluk

farkına göre ayırma) ile hafif materyaller yağlı tohumdan sürüklenerek ayrılırken, yağlı tohumlardan oluşan ağır maddeler aspirasyon alanı içinde çökelir. Bu sayede hafif sap, saman, bitkisel artıklar yağlı tohumdan ayrılır. Şekil 2.5' te tohum temizleme aşamaları gösterilmiştir [22].



Şekil 2.5: Tohum temizleme aşamaları [22]

Kurutma

Yağlı tohumların işlenmesinde nem seviyesi önemlidir. Tohumlar canlı bitkiye bağlı oldukları sürece enzimler tarafından gerçekleşen fotosentez devam ettirilir. Tohum hasat edildiği zaman, aynı enzimler bitkisel yağın yapısını yağ asitlerine dönüştürmesine uygun hale getirir. Ayrıca, uzun süre depolanan tohumlarda yüksek nem içeriği sebebiyle küflenme oluşur. Bu nedenle enzimlerin inaktif olduğu ve küflerin gelişemediği "kritik nem" düzeyinde tohumlar depolanmalıdır. Kritik nem seviyesi soya için % 13, ayçiçeği tohumu için % 8,5, pamuk tohumu için % 10' dur.

Kurutma işlemi için, soya ve ayçiçeği gibi tohumlar için yerçekimi esas alınarak tohum akışını yönlendiren kurutucular kullanılır. Elek boyunca yerçekimi etkisinde tohum ilerler. Isıtılan hava tohumun aktığı kolon boyunca geçirilir ve atmosfere bırakılır. Son kısımda tohum yatağı boyunca hava dolaştırılarak soğuma sağlanır. Her bir konveyördeki hava miktarı ve kurutucuda kalma süresi ayarlanarak istenen nem içeriği ayarlanır [22].

Kabukların Tohumdan Ayrılması

Yağlı tohumların kabuklarındaki yağ içeriği % 1‘ den daha az düzeydedir. Kabuklar soyulduktan sonra toplam yağ miktarında biraz azalma olsa bile yağ verimi artacağından bu işlem yapılmalıdır. Kabuklar ekstraksiyon işleminden önce tohumdan uzaklaştırılmazsa, pres kekinde absorpsiyon ve tutunma artacağından toplam yağ verimi azalır [22]. Yağlı tohumlardan kabuk ayırmayı gerektiren diğer bir neden ise, kabukların yağda çözünme niteliği gösteren ve yağın görünüş, renk, tat ve kokusunu bozan maddeler içermesidir. Örneğin, fındık ve fıstıkta tohum üzerindeki zar yağa acımsı tat vermekte ve yağın rengini koyulaştırmaktadır [23].

Ayçiçeği, yerfısığı gibi esnek kabuklarla kaplı orta hacimli yağlı tohum kabuklarının soyulmasında bar ve disk kabuk soyucular kullanılır. Keten tohumu, susam gibi küçük hacimli yağlı tohumların kabuk soyma işlemi zor olduğu için bu işlem uygulanmaz [22].

Tohumun Öğütülmesi

Tohumdan yağ çıkarma işlemi mekanik ekspresyon veya solventler vasıtasıyla olur. Tohumun küçük partiküllere inceltilmesi ekstraksiyon işlemini kolaylaştırır [22]. Tohum protoplazması içindeki yağı hapsetmiş hücrelerin büyük kısmında zarların parçalanması sağlanarak, hapsedilen yağın sızdırılması kolaylaşır. Tohuma uygulanan ezme ve öğütme işlemi sonucu birim hacme düşen yüzey alanı artırılarak yağın tohumdan sızdırılması kolaylaşır [23].

Tohumun küçük parçalara ayrılması ezme, öğütme, pul haline getirme şeklinde gerçekleştirilir. Her tohum için optimum partikül büyüklüğü farklılık gösterir ve genelde 0,25-0,40 mm arasında değişir. Partikül boyutu büyütüldükçe küspede kalan yağ miktarı artar, yağ verimi azalır [22].

Tohumların Kavrulması

Tohumlar içerdikleri yağı kavrulduktan sonra daha kolay bırakırlar. Kavurma süresince tohumun bünyesinde kimyasal değişimler meydana gelir.

Yağlı tohumda yağ damlacıkları ultramikroskobik büyüklükte ve tohumun her yerine dağılmış olarak bulunur. Kavurma etkisiyle küçük yağ damlacıkları birleşerek tohumdan akacak daha büyük damlalar oluşturur. Sıcaklık uygulanarak yağın viskozitesi azaltılıp akıcılığı artırılır. Tohumlarda kavurma ile yapı bozulmadan önce

yağ damlacıkları emülsiyon formundadır. Proteinlerin koagülasyonu ile emülsiyon kırılır. Geriye, tohumu oluşturan diğer katı kısımdan yağın ayrılması kalır. Kavurma işleminde ısınmadan dolayı tohum yüzeyi genleşir ve oluşan gözeneklerden yağ daha kolay akar. Kavrulma işlemi bölmeli kavurma kazanlarında yapılır [22].

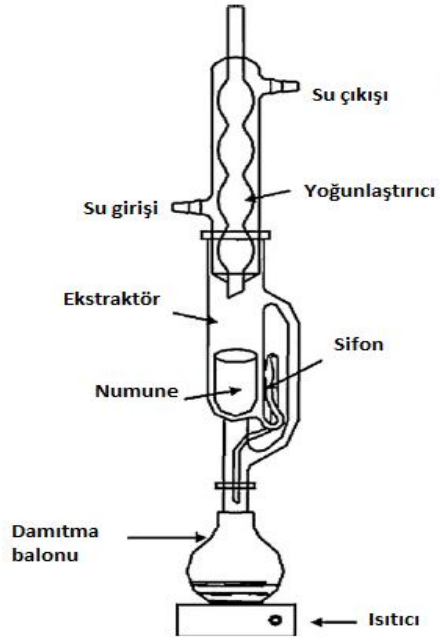
2.3.2 Mekanik presleme yöntemi

Endüstride yağlı tohumlardan yağ elde edilmesinde kullanılan başlıca yöntemler mekanik presleme ve petrol solventleri ile muameledir. 1940' tan önce mekanik presleme başlıca kullanılan metot olmasına rağmen bu yöntemle yağ kazanım oranı kısıtlıdır. Preslemede oluşan yüksek sıcaklığın yağ ve küspeye zarar vermesi nedeniyle pres kekinde kalan yağ içeriği en az % 5-6 civarında olmaktadır. Ancak solvent ekstraksiyonu ile daha düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon gerçekleştiği için kekte kalan yağ içeriği % 1' den de az olmaktadır [22]. Endüstride yağlı tohumlardan yağ elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biri mekanik preslemedir. Mekanik presleme işlemi, katı-sıvı faz ayırım yöntemi olarak tanımlanabilir. Genellikle yağ oranı % 20' den daha yüksek olan yağlı tohumların ham yağa işlenmesinde mekanik presleme yöntemi kullanılabilmektedir. Mekanik presleme işlemi sonucu esas ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak yağı alınmış küspe elde edilmektedir.. Mekanik presleme işleminde kesikli çalışan hidrolik presler, sürekli vidalı presler ve döner presler kullanılabilir [23].

2.3.3 Solvent ekstraksiyonu

Yağlı tohumlardan yağ eldesinde en etkili metotlardan biri çözücü bileşiklerle yağın ekstraksiyonudur. Presleme metotlarına göre yağ veriminde % 5' ten fazla artış olmaktadır. Solvent ekstraksiyonu çok az ısıl işleme gerek duyduğundan bu yolla üretilen yağın kalitesi yüksek olmaktadır.

Günümüzde yağ ekstraksiyonu için kullanılan çözücüler hafif parafinik petrol fraksiyonları olup en çok hekzan kullanılır. Hekzanın kaynama noktası 64-69 ^{o}C' dir ve Soxhlet deney düzeneği vasıtası ile ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılır [22]. Şekil 2.6' da Soxhlet düzeneği gösterilmiştir [24].



Şekil 2.6: Soxhlet düzeneği [24]

Düzenek; dibi yuvarlak şilifli cam balon, Soxhlet ekstraktörü, yoğunlaştırıcı ve bir ısıtıcıdan oluşmaktadır. Tartılan örnek ekstraktöre yerleştirilir. Uygun çözelti seçilerek belirlenen hacimde alınır ve cam balona konularak kaynama noktasına kadar ısıtılır. Çözücü buharları yoğunlaştırıcıya ulaştığında damlalar halinde kartuşun üzerine dökülmeye başlar. Soxhlet ekstaktörü çözücü ile dolduğunda sifon yaparak tekrar balona boşalır. Gereken sayıda sifon yapılması beklendikten sonra çözücü cam balondan alınır. Döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında çözücü buharlaştırılır. Katıdan ekstrakte edilen madde balonda kalır.

2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi

Verimli sonuçlar vermesiyle birlikte, hekzan, çevreye verdiği zararlardan dolayı güvenlik açısından yerini başka çözücülere bırakmıştır. ABD Çevre Koruma Örgütü' nün belirttiğine göre hekzan gibi organik çözücüler, uçucu bileşiklerin emisyonuna etki ederek ozon tabakasına ve insan sağlığına zarar verirler [25,26]. ABD Çevre Koruma Ajansı 2005 verilerine göre 1 ton tohum için 0,7 kg hekzan çevreye salınmaktadır. MSDS verilerine göre 3 ay boyunca 15 ppm/gün düzeyinde hekzana maruz kalındığında nefes darlığı, periferik sinir sistemi hasarı, kas atrofisi oluşmaktadır. Bu nedenle hekzan ekstraksiyonu tesislerinde ekstraksiyon hava geçirmez ve sızdırmaz ekipmanlar gereklidir [27,28]. Aynı zamanda hekzan

potansiyel riskli patlayıcı malzemedir. Çözücü ekstraksiyonu işleminin maliyeti de oldukça yüksektir. Bu sebeplerden dolayı hekzana alternatif olabilecek çözücü arayışına gidilmiştir [28,29].

Suyun hekzana göre daha ucuz ve güvenli olduğu düşünülerek 1950' lerde çözücü olarak su kullanımı denenmiştir [28]. Sulu ekstraksiyon, yangın ve patlama riski de içermediğinden çözücü ekstraksiyonu yönteminden daha avantajlıdır. Yağ ekstraksiyonu için sulu işlem uygulandığında ekstraksiyon maliyeti ve çevreye verilen zarar azalmış, ancak hücrede hapsedilen yağın tam anlamıyla serbest bırakılamaması yağ veriminde düşüşe sebep olmuştur. Yağ ve geri kalan sulu kısmın ayrılması için deemülsifikasyon aşaması gerektirdiği için başka işlemlere ihtiyaç duyulmuştur [25,28,30,31].

Sulu ekstraksiyonun verimini geliştirmek amacıyla bitkilerin hücre duvarlarının yıkılması ile yağ salımını kolaylaştıran enzimler kullanılmaya başlanmıştır. Bitki hücreleri kofullar içerisinde yağ barındırırlar, böylece bu yağın ekstraksiyon verimi hücre duvarına etkiyen karbohidrazların ve proteazların hidrolitik müdahalesi ile artırılabilir [32]. Enzimatik sulu ekstraksiyon, yağın su içinde çözünmezliğine dayanan güvenli bir işlemdir. Bu yöntemde yağ ekstrakte edilebildiği gibi protein de ekstrakte edilebilmektedir. Ekstraksiyon mekanizmasının esası, hücre duvarının yıkılması ile protein ve yağın açığa çıkması olduğundan, ekstraksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşir [25,33]. Bu yöntemde enzimler, pektinik bileşikler, sellüloz, hemiselülaz ve ligninden oluşan hücre duvarlarını parçalar ve tohumdan yağ dışarı sızar [26,28]. Her enzim, hücre duvarında kendi tipindeki bileşiğin bozunmasını sağlar. Enzimatik yağ ekstraksiyonu için literatürde adı geçen enzim çeşitleri pektinaz, amilaz, selülaz, hemiselülaz ve proteazdır [28,29].

Enzimatik ekstraksiyon sayesinde yağ ve protein verimleri oldukça yüksek olmuştur. Kanola, yerfıstığı ve hindistan cevizi yağında % 90' a varan verim elde edilmiştir. Verimin yüksek olmasında en büyük etken, tohum tipine bağlı olarak enzim türünün seçilmesidir. Enzim aktivitesi, çalışılan pH ve sıcaklık gibi çalışma koşulları verimliliği etkileyen sebeplerdir [25,34].

Enzimatik sulu ekstraksiyon ve çözücü ekstraksiyon proseslerinin çözücü kullanımı, maliyet, yağ verimi, ürün ve çevreye olan etkisi açısından birçok avantaj ve dezavantajları vardır. Geleneksel çözücü ekstraksiyona göre çevre dostdur ve hava

kirletici olarak uçucu organik bileşikler vermemektedir. Araştırmalar, enzimatik sulu ekstraksiyonla elde edilen yağın oldukça kaliteli olduğunu ispatlamıştır. Enzimatik sulu ekstraksiyon ile elde edilen yağın rengi çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham yağın renginden daha açık olmuştur. Örneğin hindistan cevizinden elde edilen yağ berrak olup rafinasyona da gerek olmamıştır. Bu yöntemle elde edilen mısır yağındaki serbest yağ asidi, peroksit değeri ve diğer oksidasyon ürünleri *n*-hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen mısır yağının değerlerine çok yakındır [25]. Ayrıca enzimatik sulu ekstraksiyon prosesi kullanılarak bazı toksin maddelerin ve besleyici olmayan bileşimlerin yağdan uzaklaştırılması işlemi olan degumminge gerek azalır [35].

Enzimatik yağ ekstraksiyonu yönteminin başlıca dezavantajları düşük yağ verimi, yağ eldesi kademelerinin daha komplike olması ve önemli miktarda atık su üretmesidir. Atık su ve enerji tüketimini azaltmak için, ekstraksiyonda kullanılan su geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir hale getirilmelidir. Suyun sirkülasyonu ile enzimin geri kazanılması da enzimin maliyetini azaltabilir [25]. Araştırmalarda enzim katkılı sulu ekstraksiyonun ekonomikliği çözücü katkılı ekstraksiyonla karşılaştırılmış ve bu prosesin kurulması yüksek sermaye gerektirdiği belirtilmiştir. Piyasa değeri yüksek bir yağ söz konusu ise, enzimatik ekstraksiyon prosesi geleneksel olan yöntemle kolaylıkla rekabet edebilir. Ayrıca immobilize (yeniden kullanılabilir) enzimler kullanılırsa, enzimin geri dönüştürülmesi maliyeti düşürebilir [34,35].

2.5 Yüzey Aktif Madde ile Sulu Ekstraksiyon Yöntemi

Enzim destekli sulu ekstraksiyonda, enzimler hücre duvarının bozunmasını sağlamakta ve yağ salımı gerçekleşmektedir. Ancak, açığa çıkan yağın bir kısmı reaksiyon esnasında meydana gelen diğer moleküller tarafından tutulduğu için istenilen düzeyde verim elde edilememektedir. Yağ moleküllerinin yüzey gerilimini azaltmak yolu ile ekstraksiyon aşamasında oluşan emülsiyonu engelleyerek, elde edilemeyen bir kısım yağı kazanarak yağ verimini artırmak için emülsiyon kırıcı olarak yüzey aktif maddeler denemiştir. Bu amaçla mikroemülsiyon temelli ekstraksiyon işlemleri denenmiştir. Bu işlemin temeli, sulu ekstraksiyon sistemi ve yağlı tohum arasındaki arayüzey gerilimini düşürerek mikroemülsiyon oluşumunu

sağlamaya dayanır. Arayüzey gerilimi, iki karışmayan akışkanın yüzeyini ayıran moleküller arası etkileşimin sebep olduğu yüzey gerilimidir [28].

Geleneksel yüzey aktif maddeler, trigliseridlerin hidrofobikliğinden dolayı, su ve yağ arasında yüksek ara yüzey gerilimi oluştururlar. Trigiliseridler de bitkisel yağların ana bileşenidir. Tohum yağı yüksek oranda trigliserid içerdiğinde, mikroemülsiyon oluşumu zorlaşmaktadır. Yağ-su arayüzeyini bozmak için yüzey aktif madde kullanıldığında, yüzey aktif madde çözeltisi ve yağ arasındaki arayüzey gerilimi azalır, bozunan hücreden yağ damlası ayrılır [28,36].

Mikroemülsiyon oluşumu için çeşitli yüzey aktif maddeler denenmiş ve tohum çeşidine bağlı olarak mikroemülsiyonun farklılık gösterebileceği belirtilmiştir. Araştırmacılar en çok lipofilik (yağ seven) bağlayıcı yüzey aktif maddeler ve uzatılmış yüzey aktif maddeler kullanarak mikroemülsiyon oluşumunu denemişlerdir. Soya yağı ve hurma yağı ekstraksiyonu için non-iyonik yüzey aktif madde, okaliptüs yağı için anyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelerin karışımı mikroemülsiyon oluşumu için uygun olmuştur [27].

2.6 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ve Yüzey Aktif Madde ile Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Çözücü ekstraksiyonuna alternatif olarak sunulan sulu ortamda yağ ekstraksiyonunda, enzimlerin kullanımı ile yüksek kalitede yağ üretimi amacıyla son yıllarda araştırmalar yapılmaktadır. Araştırmaların çoğu yağ verimine ve kalitesine ekstraksiyon parametrelerinin etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Sant'Anna ve arkadaşları tarafından yapılan hindistan cevizinden yağ ve proteinin sulu ekstraksiyonu çalışmasında [37] Viscozyme L, Termamyl 120 L, Pectinex 3XL, Celluclast 1.5L, Alcalase enzimlerinin ayrı ayrı Neutrase 1.5MG enzimlerinin kombinasyonu şeklinde çalışılmıştır. Substrat/su:1:6 (ağ/hac) seçilerek 30-60 dk ekstrate edilmiştir. Viscozyme L ve Neutrase 1.5MG kombinasyonu ile en verimli sonuç elde edilmiş ve enzimsiz denenen kontrol deneyi verimini % 60 artırmıştır. % 0,6' lık Viscozyme L ve % 0,3' lük Neutrase 1.5MG karışımı ile 30 dk inkübasyon sonucunda % 92 yağ verimi elde edilmiştir.

Latif ve arkadaşları tarafından [38] kanola tohumlarından yağ ve proteinin sulu enzimatik ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu çalışmada Protex 7L, Multifect Pektinase FE, Multifect CX 13L ve Natuzyme enzimleri kullanılmıştır. Substrat/su:1:6 (ağ/hac) seçilmiş, 45 ^{o}C' de, 120 rpm sabit hızda 2 saat inkübasyon yapıldıktan sonra 30 ^{o}C ve 7000 rpm hızda 15 dk santrifüj yapılmıştır. Kontrol işlemi ise enzimsiz olarak ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Enzimatik estraksiyona tabi tutulan tohumların yağ verimi % 22,2 (Multifect Pektinase FE enzimi ile) – 26 (Multifect CX 13L enzimi ile) iken, kontrol deneyinin verimi % 16,5 çıkmıştır. Ancak çözücü ekstraksiyonu sonuçları ise % 43,1 olmuştur.

Wang ve arkadaşları tarafından [39], yerfıstığı tohumundan yağ ve proteinin sulu enzimatik ekstraksiyonu yapılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu ile analiz edildiğinde yerfıstığının yağ içeriği % 49,3 bulunmuştur. Enzimatik ekstraksiyon için tohum/su:1:5 (ağ/hac), pH:8,5 olarak As1398, Alcalase2.4L, Papain, Protease-N enzimleri ile 60 ^{o}C' de 30 dk 200 rpm hızda çalkalanarak inkübasyon yapılmıştır. Enzimsiz yapılan kontrol deneyinde yağ verimi % 72,5 çıkmıştır. Enzimler içinde en yüksek verim % 91,7 yağ verimi ve % 85,9 protein verimi ile Alcalase olmuştur. Enzim konsantrasyonu % 1,5 (hac/ağ) olduğunda, protein verimi % 82,2, yağ verimi % 92,2' ye ulaşmıştır. Elde edilen yağın serbest yağ asidi ve fosfat içeriği hekzanla elde edilenden daha düşük olmuştur, bu da rafinasyonda maliyet azalmasını sağlamaktadır.

Sharma ve Gupta' nın yaptığı çalışmada [40] kayısı ve badem tohumlarının enzimatik ekstraksiyonundan önce ultrasonik ön işlem yapılmasının etkisi araştırılmıştır. Badem ve kayısının standart AOCS yöntemi ile elde edilen yağ içerikleri sırasıyla % 45 ve % 40 olmuştur. Badem tohumunda, 3 çeşit Proteaz enzimi karışımı kullanıldığında 40 ^{o}C sıcaklıkta ve pH:4' te 18 saat sonunda ulaşılan yağ verimi % 75 olmuştur. 70 W 2 dk ultrasonik ön işlem uygulaması sonucunda ise yağ verimi % 95' e yükselmiş ve ekstraksiyon süresi de 6 saate düşmüştür. Kayısı tohumunda ise yağ verimi ultrasonik ön işlem ile % 63' ten % 77' ye yükselmiş, ekstraksiyon süresi de 6 saate kısalmıştır.

Latif ve Anwar tarafından [30] Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemzyme enzimleri kullanılarak susam yağı ve proteininin sulu enzimatik ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Hekzan ile ekstraksiyon yapıldığında susamın yağ içeriği % 50,2 belirlenmiştir. Tohumlar 1:6 (ağ/hac) oranında distile su ile

karıştırılmıştır. % 2 konsantrasyonda enzim çözeltileri eklendikten sonra 45 ^{o}C ve 120 rpm' de 120 dk inkübe edilmiş, sonrasında 30 ^{o}C 'de 15 dk santrifüjlenmiştir. En üstte yağca zengin faz mikropipetle alınmıştır. En yüksek yağ verimini % 24,8 ile Alcalase 2.4L, en düşük verimi ise % 16,5 ile Kemzyme vermiştir. Kontrol deneyinde ise yağ verimi %12,3, protein verimi ise % 16,7 çıkmıştır. Protex 7L enzimi ile % 87,1 ile en yüksek protein verimini sağlamıştır. Bunu % 79,6 verim ile Alcalase 2.4L takip etmiştir.

Womeni ve arkadaşları tarafından [41] Alcalase, Pektinex ve Vizcosyme enzimleri ile yabani mango çekirdeğinin sulu enzimatik yağ ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Enzimsiz sulu ekstraksiyon denenmiş ve yağ verimi % 27,4 olmuştur. Alcalase, Pektinex ve Viscosyme enzimleri kullanılarak elde edilen yağ verimleri sırasıyla % 35, % 42,2 ve % 68 olmuştur. Optimum koşul olarak; tohum/su oranı 0,16, Viscosyme enzim konsantrasyonu % 2, inkübasyon süresi 18 saat iken % 83 ile en yüksek yağ verimi elde edilmiştir. Bu işlemler yapıldıktan sonra % 1 oranında Alcalase ilave edilip 2 saat daha bekletildiğinde yağ verimi % 90' a yükselmiştir.

Mariano ve arkadaşları tarafından [42] Brezilya' da yetişen olgunlaşmamış pequi meyve pulpundan enzimatik yağ ekstraksiyonu verimini artırmak için 2 farklı proses uygulanmıştır. 1. proseste pequi, tepsili kurutucuda 60 ^{o}C' de kurutulduktan sonra enzimatik uygulama ve presleme yapılmış, 2. proseste ise pequi güneşte kurutulmuş ve preslenmiştir. Enzim olarak pectinase ve CMCase kullanılmıştır. Yağ ekstraksiyonu, 80 ^{o}C' de sulu ekstraksiyon, sulu enzimatik ekstraksiyon, hidrolik presleme, oda sıcaklığında hidrolik presleme ile kombine edilmiş enzimatik hidroliz yöntemleri olmak üzere 4 şekilde yapılmıştır. Enzimatik uygulamalarda su/pulp:1:2 (hac/ağ), enzim/pulp:1:100 (hac/ağ), sıcaklık 45 ^{o}C, inkübasyon süresi 90 dk olmuştur. Küspede kalan yağın kazanılması için, 60 ^{o}C' de hava akımı ile kurulup çözücü/substrat:3:1 oranındaki madde, kütlece % 95' lik etanol çözeltisi ile 65 ^{o}C' de 1 saat ekstrakte edilmiştir. Kurutulmuş pekui pulpu yağ içeriği % 70,2, protein içeriği % 2,5 bulunmuştur. Pekui pulpu yağ verimi sırasıyla: Enzimatik uygulama+hava ile kurutma+hidrolik presleme+etanol ile ekstraksiyon yapılarak % 70, güneşte kurutma+presleme+etanol ile ekstraksiyon yapılarak % 52, sulu enzimatik ekstraksiyon yapılarak % 23, sulu ekstraksiyon yapılarak % 20 olmuştur.

Santamaria ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [43] Şili fındığı Gevuina avellana' dan enzimatik yağ ekstraksiyonu işlemi için soğuk presleme, enzim destekli sulu ekstraksiyon ve enzimatik işlem sonrası presleme olmak üzere üç proses denenmiştir. Olivex, Ultrazym ve Celluclast enzimleri kullanılarak partikül büyüklüğü (0,4-1,4 mm), reaksiyon süresi (3-12 saat), sıcaklık (35-60 ^{o}C), enzim konsantrasyonu (% 0,1-2 hac/ağ), su/tohum oranı (3-6 ağ/ağ), pH (4-6,2) parametreleri denemiştir. Presleme prosesinde yağ verimi % 53 olmuş, enzim uygulamasından sonra presleme olduğunda verim % 71' e çıkmıştır. Enzimatik sulu ekstraksiyon prosesinde ise toplam yağ verimi % 94 olmuş, ancak elde edilen yağın % 62' si santrifüjden sonra geri kazanılmış, % 32' si emülsiyonda kalmıştır. En yüksek yağ verimi % 1 (hac/ağ) Olivex ve Celluclast enzimleri ile 9 saat reaksiyon süresi, su/tohum:5, partikül büyüklüğü 0,4-0,6 mm, 45 ^{o}C, pH:4,5 olduğunda elde edilmiştir.

Nyam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [44] Kalahari kavunu çekirdeğinden petrol eteri ekstraksiyonu ve enzimatik sulu ekstraksiyon metodlarıyla yağ elde edilmiştir. Enzimatik ekstraksiyon prosesinde Flavourzyme 1000L ve Nötraz 0,8L enzimleri ayrı ayrı kullanılmıştır. İki yöntemde ekstrakte edilen yağın serbest yağ asidi, peroksit, iyodin ve saponifikasyon değerleri oldukça farklı çıkmıştır. Ancak yağların erime noktaları -18,7 ^{o}C ile -17,5 ^{o}C arasında çıkmış olup çözücü ekstraksiyonu ve enzimatik sulu ekstraksiyonu ile edilen yağın erime noktasıyla önemli bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Enzimatik ekstraksiyonla elde edilen yağın rengi, petrol eteri ekstraksiyonuyla elde edilen yağa göre daha hafif ve daha sarı renkte olduğu gözlenmiştir. Ekstrakte edilen yağın linoleik asit (% 62,2-% 63,1) ve oleik asitçe (% 16,8-% 17,1) zengin olduğu saptanmıştır. Enzim ekstraksiyonuyla elde edilen yağ ile çözücü ekstraksiyonuyla elde edilen yağın fenolik asit değeri birbirine yakın çıkmıştır.

Towa ve arkadaşları tarafından [45] soya ununun izole edilen oleozomlarından enzimle desteklenmiş sulu yağ ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Oleozomlar, yağlı tohumlarda bulunan yağ içeren yapılardır. Serbest yağ kazanımını artırmak için köpük, termal işlemlerle bozundurulmuştur. 1. yol olarak -20 ^{o}C' de 24 saat dondurulup 6 saat oda sıcaklığında tutularak buzu çözdürülmüş, 2. yol olarak ise dondurulup buzu çözdürüldükten sonra 3 saat su banyosunda tutulup santrifüjlenmiştir. En yüksek yağ verimi; % 5' lik Protex 6L ilavesi ile, pH 9, 60 ^{o}C'

de 18 saat çalkalama yapılıp santrifüjlendiğinde elde edilmiştir. Kalan krema % 5' lik Multifect L1 10L ile 40 ^{o}C' de pH 8' de 4 saat santrifüjlenmiştir. 96 ^{o}C' de 3 saat kremanın ısıtılması ile sulu karışım destabilize olduğundan, toplam yağ verimi % 87,7 olmuştur.

Linh ve Sabatini tarafından [28] sulu ortamda uzatılmış yüzey aktif madde esaslı fıstık yağı ve kanola yağı yağ ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Soxhlet analizi ile yerfıstığının yağ içeriği % 42, kanolanınki % 40 bulunmuştur. Sadece su ile ekstraksiyon yapıldığında fıstık yağı verimi % 40 olmuştur. Yüzey aktif madde olarak C10-18PO-2EOsülfat ve C16-14PO-2EOsülfat kullanılmıştır. Ancak C16-14PO-2EOsülfat ile açığa çıkan yağ emülsiyon şeklinde olmuştur. % 0,15' lik konsantrasyonda C10-18PO-2EOsülfat ve % 6' lık NaCl ilavesi ile 150 rpm' de çalkalama yapıldığında fıstık yağı verimi % 95, kanola yağı verimi % 93 olmuştur.

Naksuk ve arkadaşları tarafından [27] çeşitli yüzey aktif maddelerin karışımı kullanılması ile hurma yağı ekstraksiyonu yapılmıştır. Hurma çekirdeği ile non-iyonik Comperlan KD, anyonik Alfoterra145-5PO ve Alfoterra145-8PO isimli üç çeşit yüzey aktif madde karışımı kullanılmıştır. İki ayrı deney denenmiş olup reaksiyon koşulları; yüzey aktif madde konsantrasyonları 1.sistem için ağırlıkça % 3 Comperlan KD ve % 0,1 Alfoterra145-5PO, 2.sistem için ağırlıkça % 3 Comperlan KD ve % 0,1 Alfoterra145-8PO, tuz konsantrasyonu 1.sistem için ağırlıkça % 10-20, 2.sistem için % 7,5-20' dir. Tuz oranının artması mikromülsiyon oluşumu artmıştır. Yağ verimi iki sistem için de % 94 olmuştur. Yağ kalitesi de iyi olup hekzan ekstraksiyonuna yakın sonuç vermiştir.

Kadıoğlu ve arkadaşları tarafından [36] yapılan mısır tohumunun yüzey aktif madde destekli yağ ekstraksiyonu çalışmasında anyonik uzatılmış yüzey aktif madde kullanılarak hekzanla ekstraksiyona alternatif olabileceği gösterilmiştir. Hekzanla ekstraksiyon yapıldığında mısırın yağ içeriği % 17 olarak belirlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak $C_{12,14}P_{10}E_2SO_4Na$ ve $C_{10}P_{18}E_2SO_4Na$ kullanılmıştır. Çalkalama ve santrifüj yapılmış, sulu kısım ile katı kısım pipetle ayrılmıştır. Çözelti, donducuda -10 ^{o}C' de 2 saat bekletilip üstteki serbest yağ alınmıştır. Yağ bulamaçının buzu çözdürülüp ekstrakte edilen yağ tartılmıştır. Emülsiyon pipetle alınıp hekzan ilave edilerek çalkalanmıştır. Santrifüjlendikten sonra hekzan çözeltisi pipetle alınmış, hekzan buharlaştırılmış ve kalan yağ hesaplanmıştır. Sonrasında, küspede kalan

yağın tespiti yapılmıştır. Ağırlıkça % 0,4 $C_{12,14}P_{10}E_2SO_4Na$ ve % 1 NaCl kullanılarak, tohum/su:1/10 (ağ/ağ) olarak 45 dk oda sıcaklığında çalkalanarak yukarıda bahsedilen işlemler yapıldığında yağ ekstraksiyon verimi % 83 olmuştur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmanın amacı, kayısı çekirdeğinin iç kısmından enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yüksek verimde yağ elde edilmesidir.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Kullanılan kayısı tohumları, Ekim 2010' da yöresel Malatya ürünleri satan bir marketten temin edilmiştir. Tohumu kullanılan kayısı, Malatya' da en çok yetişen Hacıhaliloğlu çeşididir.

Kayısı tohumlarından enzimatik ekstraksiyon ile yağ üretilmesi deneylerinde proteaz olarak Alcalase 2.5L Type-DX, selülaz olarak Celluclast 1.5L ve pektinaz olarak Pectinex 5XL ticari enzimleri kullanılmıştır. Bu enzimler Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark) firmasından hediye edilmiştir.

Alcalase 2.5L Type-DX *Bacillus licheniformis* mikroorganizmalarından elde edilmiş proteazdır ve proteolitik aktivitesi 2,5 AU/g (Anson Units/gram)'dır. Enzimin optimum sıcaklık aralığı 55 - 70 °C ve optimum pH aralığı 4 - 8'dir. Celluclast 1,5L *Trichoderma reesei* mikroorganizmalarından elde edilen ve selulolitik aktivitesi 700 EGU/g (Endo-Glucanase Units/gram) olan selülaz'dır. Enzimin optimum sıcaklık aralığı 50-60 °C ve optimum pH aralığı 4,5-6,0'dır [41,46]. Pectinex 5XL ise *Aspergillus niger* mikroorganizmalarından elde edilen ve aktivitesi 5000 FDU/mL (Ferment Depectinization Units/mL) olan pektinazdır. Enzimin optimum pH aralığı 3,5 - 6,0 olup optimum sıcaklık aralığı 45-55 °C dir [47].

Yağın ekstraksiyonunda yüzey aktif madde olarak Disponil NP 10 (Alkil fenol poliglikol eter) ve Labsa 101 (Lineer alkil benzen sülfonik asit) kullanılmıştır ve bu kimyasallar Cognis Kimya A.Ş.(İstanbul, Türkiye) firmasından hediye edilmiştir. Disponil NP 10 jel kıvamlı, standart non-iyonik bir yüzey aktif maddesidir ve birçok uygulamada köpük yapıcı, nemlendirici madde, yüzey aktif maddesi ve çözücü olarak kullanılmaktadır [48]. Labsa 101 ise anyonik bir yüzey aktif madde olup genellikle deterjan sanayisinde köpük yapıcı olarak kullanılır ve enzimlerle kullanımı uyumludur [49].

Fosfat tampon çözeltileri potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) (1/15mol/L) stok çözeltisi ile disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) (1/15mol/L) stok çözeltisinin karışımı ile hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılan çözücüler ve diğer kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntemler

3.2.1 Kayısı tohumlarının öğütülmesi ve karakterizasyonu

100 adet tohum kullanılarak kayısı tohumların ortalama ağırlığı belirlenmiştir.

Kayısı tohumları kahve öğütücüsünde öğütülerek, tane boyutu 0,6 mm' den küçük ve 0,6-1,0 mm olacak şekilde elendikten sonra kullanılmak üzere plastik kaplarda buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır. Kayısı tohumları 105 °C' de 4 saat kurutularak tohumların nem miktarı hesaplanmıştır. Soxhlet ekstraksiyonu prosesine göre *n*-hekzan ile ekstrakte edilerek toplam yağ miktarı tayin edilmiştir. Her iki boyuttaki tohumun nemi ve yağ içerikleri AOCS standartlarına göre belirlenmiştir [50].

5 g tohum Soxhlet cihazının ekstraktör bölümüne kartuş içinde yerleştirilip sıcaklık 150 °C' ye getirilip 4 saat boyunca hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası hekzan çözeltisi darası belli balona alınmış ve hekzan döner buharlaştırıcıda (Laborata 4000-efficient Heidolph, USA) 85 °C'de evapore edilmiştir. İşlem sonucunda balon tekrar tartılmış ve bu işlem sabit tartıma gelene kadar tekrarlanmıştır. Elde edilen yağ miktarı üzerinden her iki boyuttaki tohumun yağ içerikleri hesaplanmıştır.

3.2.2 Kayısı yağı örneklerinin yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi

Soxhlet ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen iki farklı tanecik boyutundaki kayısı tohumlarından elde edilen yağların serbest yağ asitleri bileşimi HP 5890 II gaz kromatografisi cihazı (Hewlett Packard, Waldron, Almanya) ile analiz edilmiştir. Kayısı yağının serbest yağ asidi bileşimini belirlemek için ilk önce BF_3/Metanol esterifikasyonu prosedürüne göre ilgili yağ asidi metil esterlerine (FAME) dönüştürülmüştür [50].

Gaz kromatografisi cihazında HP-INNOWAX kapiler kolon [30 m x 0,32 mm x 0,5 µm film kalınlığında polietilen glikol (PEG)] kullanılır ve bu kolon Teknokroma

(Barselona, İspanya) firması ürünüdür. Uygulanan kromatografik analiz koşulları: Dedektör sıcaklığı 280 °C, enjektör sıcaklığı 250 °C, Azot gazı akış hızı 1,6 mL/dk, Hidrojen gazı akış hızı 33 mL/dk, hava akış hızı 460 mL/dk, 0,2 µL numune hacmi, enjektör iğnesiyle dağıtma oranı 1:88, fırın sıcaklığı 150 °C (5 dk), 150-275 (5 °C /dk), 275 °C (10 dk)' dır.

Kromatogramda görülen piklerin tanımlanması, piklere ait alıkonma zamanlarının aynı koşullarda analiz edilen standart metil esterleri karışımının alıkonma zamanlarıyla karşılaştırılması ile yapılmıştır. Pik alanlarının integrasyonu ile yağ asitlerinin yüzde bileşimleri hesaplanmıştır.

3.2.3 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi ve ekstraksiyon veriminin hesaplanması

Kayısı tohumlarınından sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde pH, süre, sıcaklık, çözücü cinsi, enzim cinsi (proteaz, selülaz ve pektinaz) ve miktarının etkileri incelenmiştir. Çalışma prosedürü Moreau ve arkadaşlarının uyguladıkları yöntemin [51] modifiye edilmiş şeklidir.

Öğütülüp 0,6-1 mm boyutunda elenmiş olan 4 g kayısı tohumu 50 mL' lik polikarbonat santrifüj tüplerine konulmuş ve 1:7 (ağ/hac) seyreltme oranında pH:4-8 arasında hazırlanan fosfat tampon çözeltisi karışımı ilave edilmiştir. Her bir pH değeri için 0,25 mL enzim/g tohum kullanılmıştır. Daha sonra tüpler, orbital çalkalayıcıya (Edmund Bühler, KS-15, Germany) yatay olarak yerleştirilmiş ve 200 rpm hızda 50 °C'de 4-8 saat süreli inkübasyon yapılmıştır. Çalkalama sonrasında tüpler orbital çalkalayıcıdan alınarak enzimlerin aktivitesini durdurmak için sıcak su banyosunda 95 °C' de 15 dakika bekletilmiştir.

Sıcak su banyosundan alınan tüpler, soğutulduktan sonra 4000 rpm' de 1 saat boyunca santrifüj cihazında (Universal 32, Hettich Zentrifugen, Germany) santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonucunda tüpteki karışımın; en üstte yağ fazı, daha sonra kremamsı görünümdeki yağ-su emülsiyon fazı, berrak olmayan sulu faz ve en dipte ise küspe olmak üzere dört fazdan oluştuğu gözlenmiştir.

Enzimatik ekstraksiyon deneylerindeki en büyük zorluk, enzimatik reaksiyonlar sonucu açığa çıkan hidroliz ürünleri ile sulu ortama geçen yağ molekülleri arasında oluşan bazı kimyasal bağlar sonucu emülsiyon oluşumudur. Emülsiyon nedeniyle reaksiyon ortamından yağın tamamının yüzeyde toplanması engellenmektedir [43].

Bu sebeple ekstraksiyon verimlerinin hesaplanmasında aşağıda açıklanan iki farklı yöntem uygulanmıştır.

Çözücü vasıtasıyla sıvı fazlardan geri kazanılan yağ üzerinden yağ veriminin (V_S) hesaplanması: Santrifüj sonrası oluşan yağ fazı, krema fazı ve sulu faz, dipteki küspe tüpte kalmak üzere ayırma hunisine aktarılmış ve üzerine uygun bir yağ çözücüsü olan 50 ml *n*-hekzan (2:1) ilave edilmiştir. Oluşan karışım hafifçe çalkalanıp fazlara ayrılması beklenmiştir. Daha sonra su fazı ve çözücü fazı olmak üzere iki faza ayrılan karışımdan su fazı başka bir ayırma hunisine aktarılıp aynı işlemler 2 defa tekrar edilmiştir. Elde edilen çözücü fazı cam balona konulup döner buharlaştırıcı cihazında 85 °C' de hekzan buharlaştırılmıştır. Ele geçen yağ önceden darası alınmış cam balonda tartılarak yağ miktarı ve verimi hesaplanmıştır.

Balonda kalan yağ miktarı üzerinden aşağıdaki eşitliğe göre V_S hesaplanmıştır:

$$V_S\,(\%) = (Ys/Y_b) \times 100 \qquad \textbf{(3.1)}$$

Bu denklemde;

Y_s = Sıvı fazlardan çözücü ile geri kazanılan yağ miktarı, g;

Y_b = İşleme tabi tutulan tohumların içerdiği başlangıç yağ miktarı, g' dır.

Küspede kalan yağ üzerinden yağ veriminin (V_K) hesaplanması: Santrifüj tüpünde kalan dipteki küspe 105 °C' de süzgeç kağıdı üzerinde kurutulduktan sonra 250 mL'lik behere konulup 15 mL/g subs. *n*-hekzan ile manyetik karıştırıcıda 800 rpm'de 1,5 saat karıştırılmıştır. Böylece küspede kalan yağ hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Hekzanlı çözelti daha sonra süzgeç kağıdından süzülürek darası belli cam balona aktarılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan küspe partikülleri birkaç defa 15 mL hekzan ile yıkanmış, yıkama çözeltileri de balon içerisine ilave edilmiştir. Balon döner buharlaştırıcıya yerleştirilip 80 - 85 °C'de hekzan evapore edilmiştir. Balonda kalan yağ miktarı üzerinden V_K hesaplanmıştır [52].

Yağ miktarı (% ağ/ağ) santrifüj sonrası enzimatik sulu ekstraksiyon ile elde edilen yağın doğrudan tartılması ile belirlenir. Yağın ekstraktebilitesini farklı reaksiyon koşulları altında karşılaştırabilmek için, yağ verimi Soxhlet yöntemiyle belirlenen aynı boyuttaki kayısı tohumunun başlangıçtaki yağ içeriği ve küspede kalan yağ miktarı kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$V_K\,(\%) = [(Y_b - Y_k)/\,Y_b] \times 100 \qquad \textbf{(3.2)}$$

Bu denklemde;

Y_b = İşleme tabi tutulan tohumların içerdiği başlangıç yağ miktarı, g;

Y_k = Küspede kalan yağ miktarı, g' dır.

3.2.4 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesine, yüzey aktif madde katkısının etkisi

Bu çalışmanın amacı, sulu yüzey aktif madde katkılı ekstraksiyon yönteminin bitkisel yağ ekstraksiyonuna uygun alternatif bir metot olduğunu, istenilen ekstraksiyon verimini verdiğini göstermektir. Bu yöntemde, kayısı tohumları sulu yüzey aktif maddeli çözelti içinde karıştırılarak, sulu fazdan ayrı bir faz olarak yağın tohumdan açığa çıkmasını sağlamıştır.

Linh ve Sabatini tarafından yapılan çalışmada optimum koşullarda yerfıstığı ve kanola tohumları için sırasıyla ağırlıkça % 0,15 ve % 0,35 yüzey aktif madde, ağırlıkça % 5 ve % 8'lik tuz çözeltisi ilavesiyle 25 °C'de % 93–95 yağ verimi elde edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen yağın kalitesinin *n*-hekzan esaslı ekstraksiyona göre aynı, hatta daha iyi olduğu görülmüştür. Böylece sulu yüzey aktif madde katkılı ekstraksiyon yönteminin uygulanabilirliği görülmüştür [28].

Nasuk ve arkadaşları tarafından hurma yağı için yapılan çalışmada ağırlıkça % 7,5-20 tuz çözeltisi ilave edilmiş ve tuz oranı arttıkça mikromülsiyon oluşumu artmış, arayüzey gerilimi azalmış ve sonuç olarak % 94 yağ verimi elde edilmiştir [27].

Bu veriler baz alınarak NaCl ilavesi % 5 (ağ/ağ), yüzey aktif madde-tampon çözelti oranı % 0,3 (ağ/hac) seçilmiştir.

Sulu enzimatik yağ ekstraksiyonu deneyinin optimum koşullarında, enzimli ve enzimsiz olmak üzere 2 farklı yüzey aktif madde (Disponil NP 10 ve Labsa 101) ile deneylere devam edilmiştir. Tampon çözeltinin etkisini görmek amacı ile tampon çözelti yerine su kullanılarak da ayrıca deney yapılmıştır.

Yüzey aktif madde katkısının yağ verimine etkisi, enzimatik yağ ekstraksiyonu deneylerindeki en iyi sonuçların alındığı enzimin varlığında incelenmiştir. En iyi sonuç veren enzim ile % 5-10-15-20 (ağ/hac) tuz çözeltileri ilave edilerek en iyi yağ verimi elde edilen tuz oranı tespit edildikten sonra; 0,5 mL/g enzim, pH7' de tampon çözelti, 1:7 oranında tohum-su veya tohum-tampon kullanılarak 24 saat çalkalama süresinde 50 °C 'de ve 200 rpm çalkalama hızında deneyler yürütülmüştür.

Bu koşullarda Disponil NP10+tampon çözelti, Labsa101+tampon çözelti, Disponil NP10+proteaz+tampon çözelti, Labsa101+proteaz+tampon çözelti, Disponil NP10+%5 NaCl+su, Disponil NP10+%5 NaCl+proteaz+tampon çözelti, Labsa101+%5 NaCl+proteaz+tampon çözelti kullanılarak 7 seri deney gerçekleştirilmiştir. Son olarak deneyler, proteaz enzimi ve tampon çözelti varlığında; proteaz enzimi, Disponil NP10, % 5 NaCl çözeltisi ile tampon çözelti varlığında, proteaz enzimi, Labsa 101, % 5 NaCl çözeltisi ile tampon çözelti varlığında 50 ^{o}C' de 24 saat yürütülmüş ve santrifüj sonrasında yüzeyde biriken yağ, üstten pastör pipeti ile çekilerek yağ miktarı tartılarak verim hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın amacı, kayısı tohumlarından enzimatik ekstraksiyon yöntemi ve yüzey aktif madde destekli ekstraksiyon ile yüksek verimle yağ elde etmektir. Öncelikle, kayısı tohumlarının Soxhlet cihazında hekzan ile ekstraksiyonu yapılarak % yağ içerikleri tayin edilmiştir. Bu % yağ değerleri, ekstraksiyon denemelerinde % 100 ekstraksiyon verimi olarak kabul edilmiştir. Enzimatik ekstraksiyon parametrelerinin (pH, süre, enzim cinsi ve miktarı, sıcaklık, tuz ve yüzey aktif madde) ekstraksiyon verimine olan etkileri olarak incelenmiş, elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1' de verilmiştir.

4.1 Kayısı Tohumlarının Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan 100 adet kayısı tohumu tartıldığında 51,8 g gelmiştir.

Tane boyutu 0,6 mm' den küçük ve 0,6-1,0 mm olan kayısı tohumlarının AOCS standartlarına göre belirlenen nem ve Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ içerikleri Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Kayısı tohumlarının tanecik boyutuna göre nem ve yağ içerikleri

	< 0,6 mm	**0,6 – 1 mm**
Nem, %	0,55	0,78
Yağ, %	47,4	44,2

Özcan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Malatya ilinde yetişen çeşitli kayısıların yağ içeriklerinin % 42,2-57,2 arasında değiştiği belirtilmiştir [11]. Hacıhaliloğlu tipi kayısı çekirdeğinin özellikleri analiz edildiğinde; Hacıhaliloğlu tipi kayısı çekirdeğinin yağ içeriğinin ise % 48,70 olduğu bildirilmiştir [12].

Kullanılan kayısı tohumları önceden kurutulmuş olduğu için nem miktarı oldukça düşük çıkmıştır. Yağ içerikleri ise kayısı çeşidine ve iklime bağlı değişiklik göstermekte olup literatürdeki değerlere uygundur.

4.2 Kayısı Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi

Tane boyutu 0,6 mm' den küçük ve 0,6-1,0 mm olan kayısı tohumlarının hekzan ile ekstrakte edilen yağ asidi bileşimleri, gaz kromotografi cihazı ile Bölüm 3.2.2' de açıklanan prosedüre göre analiz edilmiştir. Çizelge 4.2 'de kayısı tohumlarının tanecik boyutuna göre yağ asidi bileşim değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2: Kayısı tohumlarının tanecik boyutuna göre yağ asidi bileşim değerleri

Yağ asitleri	**Yağ asitleri bileşimi (%)**	
	<0,6 mm tohum	**0,6-1 mm tohum**
Palmitik asit (16:0)	5,7	5,7
Palmitoleik asit (16:1)	0,7	0,8
Stearik asit (18:0)	1,3	1,2
Oleik asit (18:1)	65,7	64,9
Linoleik asit (18:2)	26,3	26,4
Linolenik asit (18:3)	0,1	0,7

Çizelge 4.2' den anlaşıldığı üzere, tane boyutlarına göre kayısı tohumlarının yağ asitleri bileşimleri açısından fark olmamaktadır. Kayısı yağının oleik asitçe zengin olduğu ve % 26 gibi yüksek bir oranda linoleik asit içerdiği görülmektedir.

Literatür verilerine göre, değişik kayısı çekirdeklerine ait yağların oleik asit içeriği % 58,3-73,4 ve linoleik asit içeriği ise % 18,8-31,7' dir [10]. Özcan tarafından yapılan çalışmada ise Malatya ilinde yetişen çeşitli kayısılara ait çekirdeklerin yağının oleik asit içeriğinin % 53,1-70,9, linoleik asit içeriğinin % 21,4-35,7 olduğu belirtilmiştir [11]. Hacıhaliloğlu çeşidi ise % 64,5 oleik asit, % 26,2 linoleik asit içermektedir [2]. Her iki boyuttaki kayısı çekirdeği yağ asitleri değerlerinin literatürdeki verilerle uygun olduğu görülmektedir.

4.3 Kayısı Tohumlarından Enzimatik Sulu Ekstraksiyonla Yağ Eldesine pH, Süre, Enzim Cinsi ve Miktarı, Sıcaklık, Tuz ile Yüzey Aktif Madde Etkisi

Bu çalışmada kayısı tohumlarından proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri varlığında sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde, yağın verimine ekstraksiyon

parametrelerinden süre, pH, enzim cinsi ve miktarı, sıcaklık, tuz ile yüzey aktif madde katkısının etkileri incelenmiştir.

Sıcaklık enzimatik işlemlerin maliyetini etkileyebilen bir faktördür. Aspir tohumlarından enzimatik ekstraksiyon ile yağ eldesinde proteaz ve selülaz enzimleri kullanılmış ve sıcaklığın yağ verimi üzerine etkisi incelenmiştir [53]. 30-60 ^{o}C arasında yapılan sıcaklık denemelerinde en yüksek yağ verimi 50 °C' de elde edilmiştir.

Daha yüksek sıcaklıklarda (60 °C) yağ veriminde azalma görülmüştür. Jovanovic ve arkadaşları [54] ile Sharma ve arkadaşları [55] yüksek sıcaklıklarda azalmanın nedenini enzimlerin sıcaklık etkisi ile inaktive olmaya başlaması ile açıklamışlardır.

Aspir yağı eldesi hakkında yapılan aynı çalışmada [53], ekstraksiyon esnasında çalkalama hızının yağ verimine etkisi de incelenmiş ve optimum çalkalama hızının 200 rpm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Sharma ve arkadaşları kendi çalışmalarında, 200 rpm' den daha düşük hızların yağ eldesinde azalmalara yol açtığını ve yüksek çalkalama hızlarının da yağın emülsifiye olmasını arttırdığını gözlemlemişlerdir [55]. Bu verilerden hareketle ilk deneylerimizde reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve çalkalama hızı 200 rpm olarak seçilmiştir.

Soxhlet ile yağ ekstraksiyonunda iki farklı tohum boyutunda da yağ eldesinde yaklaşık aynı değerler çıkmıştır. Büyük boyutlu tohumlardan yağ ekstraksiyonu daha kolay olacağından bundan sonraki deneylerde 0,6-1 mm boyutlu kayısı tohumları kullanılmıştır. 1:7 (ağ/hac) tohum:tampon çözelti oranı kullanılmıştır. Deneylerde; her enzim için miktar, gram tohum başına 0,25-1 mL arası, tampon çözelti pH' ı 4-8 arası, inkübasyon süresi 4-24 saat ve inkübasyon sıcaklığı 40-60 °C arası değiştirilmiştir.

Santrifüj koşulları, önceden yapılan araştırmalara [54] ve benzer konudaki tez çalışmasına göre [53] seçilmiştir. Denemelerde 2500 ile 4000 rpm ve 20 ile 60 dakika arasında çalışılmıştır. Santrifüj zamanı 60 dk olduğunda yağ miktarı artmış ve 4000 rpm santrifüj hızında maksimum yağ verimi elde edilmiştir. Deneylerimizde optimum santrifüj koşulları olan 4000 rpm ve 60 dk seçilmiştir.

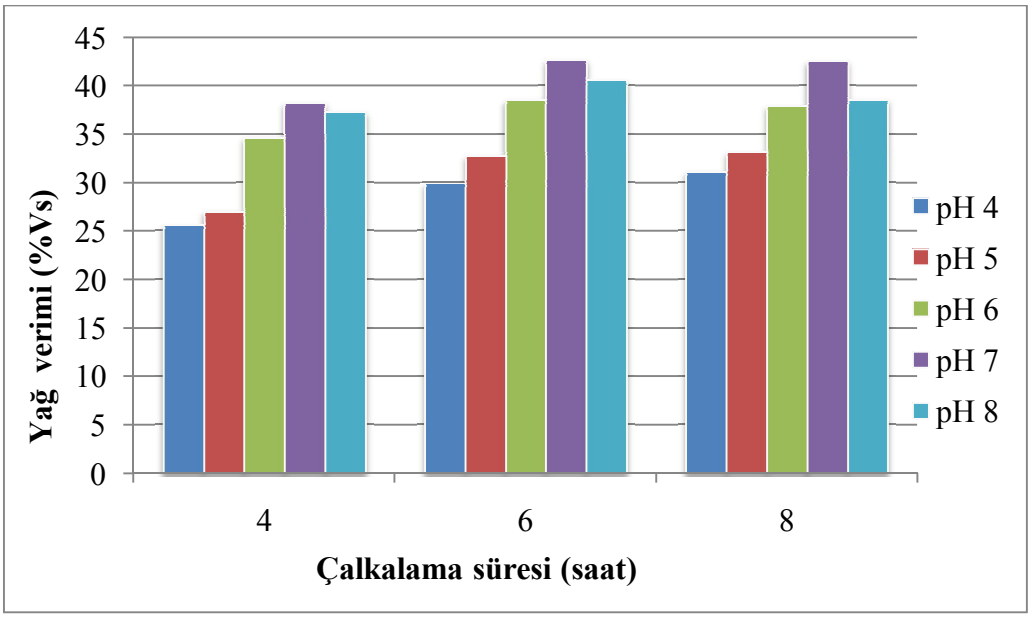
4.3.1 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine sürenin, pH' ın ve enzim çeşidinin etkisi

Çalışmalarımızın ilk bölümünde, yağ verimine enzim çeşidi ile beraber sürenin ve pH' ın etkisini görebilmek için, sırasıyla proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi ile enzimatik reaksiyonlara başlanmış ve reaksiyonlar paralel iki seri halinde yürütülmüştür. Reaksiyonların yağ miktarının saptanmasında çözücü olarak hekzan kullanılmıştır. Öncelikle her enzim için hangi pH' da ne kadar süre çalkalanması gerektiği bulunmuştur.

Bu deneylerde, 4 g kayısı tohumu (0,6-1 mm) pH 4-8 arasında 30 mL (1:7 ağ/hac) tampon çözelti beraberinde proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri gram tohum başına 0,25 mL olarak ayrı ayrı her bir pH değeri için karıştırılmış ve 4, 6 ve 8 saat boyunca 50 °C'de 200 rpm' de çalkalanmıştır. Çizelge 4.3-4.5' te sırasıyla proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri kullanılarak tampon çözelti pH' ı ve süre etkisiyle değişen yağ verimi değerleri verilmiştir. Şekil 4.1-4.3' te ise sırasıyla proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri kullanılarak yapılan ekstraksiyonda, tampon çözelti pH' ı ve süre etkisiyle değişen yağ verimi değişimi grafiklendirilmiştir.

Çizelge 4.3: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ verimine pH ve süre etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL enzim/g tohum)

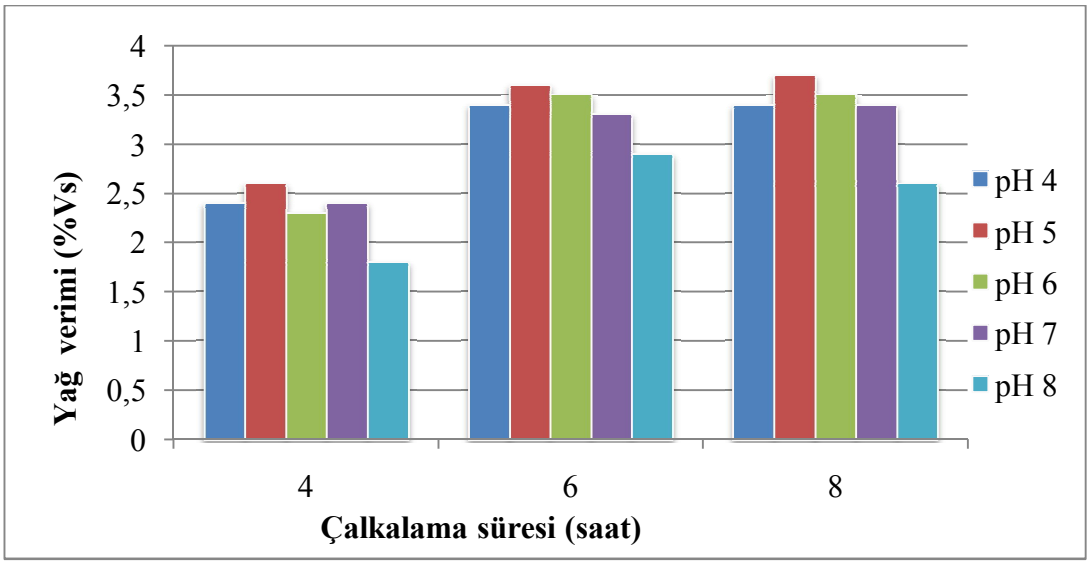
Çalkalama süresi (saat)	**Yağ verimi (%V_s)**				
	pH 4	**pH 5**	**pH 6**	**pH 7**	**pH 8**
4	25,6	27,0	34,6	38,2	37,3
6	29,9	32,7	38,5	42,6	40,5
8	31,1	33,1	37,9	42,5	38,5



Şekil 4.1: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL/g enzim)

Çizelge 4.4: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL enzim/g tohum)

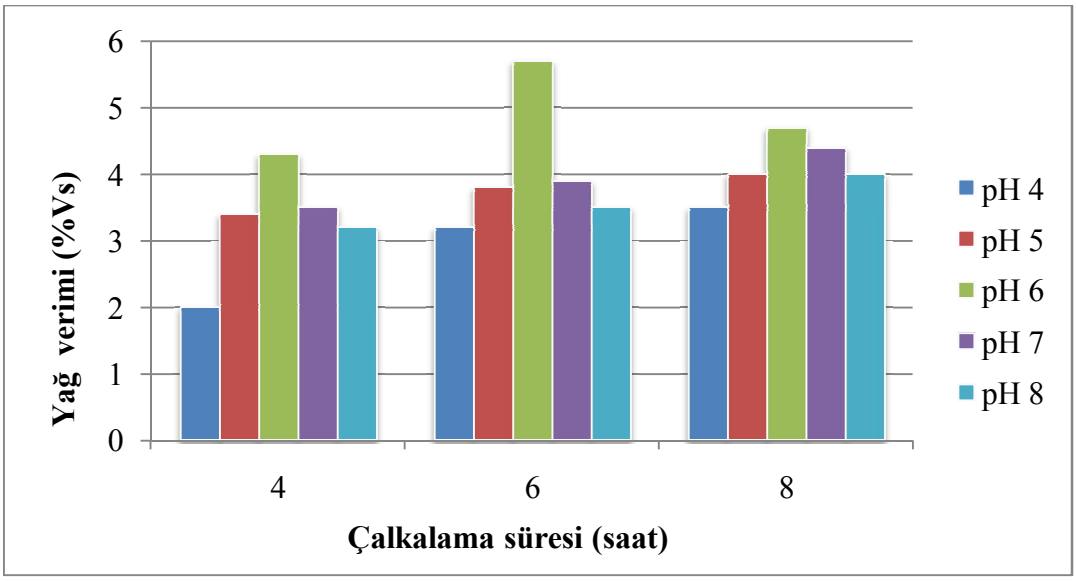
Çalkalama süresi (saat)	**Yağ verimi (%V_s)**				
	pH 4	**pH 5**	**pH 6**	**pH 7**	**pH 8**
4	2,4	2,6	2,3	2,4	1,8
6	3,4	3,6	3,5	3,3	2,9
8	3,4	3,7	3,5	3,4	2,6



Şekil 4.2: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL enzim/g tohum)

Çizelge 4.5: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL/g enzim)

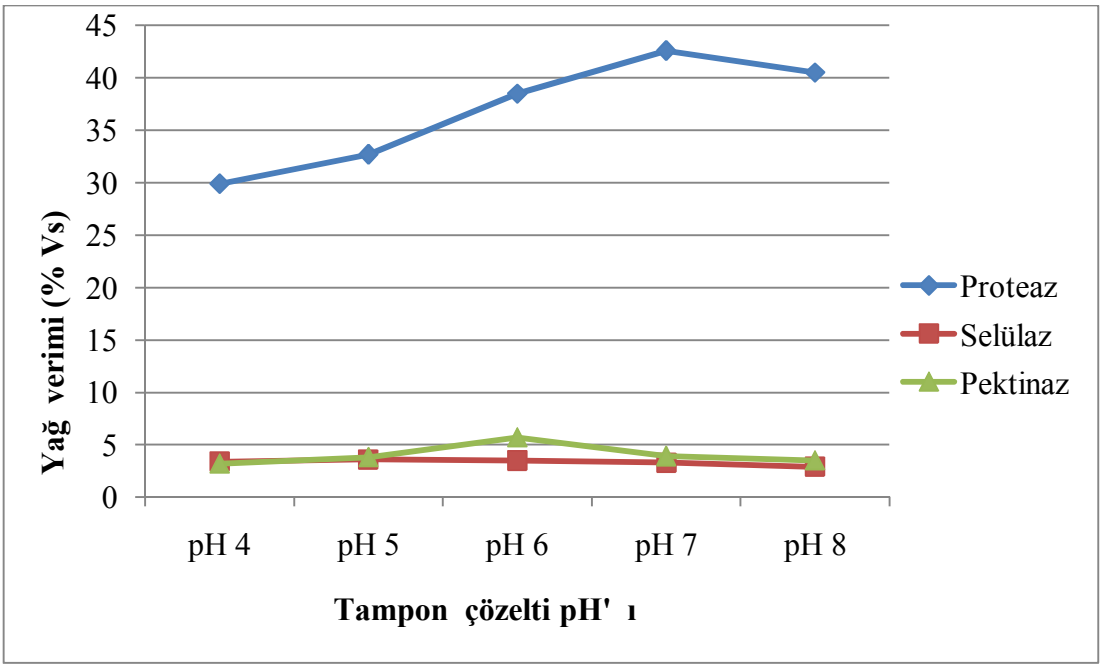
Çalkalama süresi (saat)	**Yağ verimi (%V_s)**				
	pH 4	**pH 5**	**pH 6**	**pH 7**	**pH 8**
4	2,0	3,4	4,3	3,5	3,2
6	3,2	3,8	5,7	3,9	3,5
8	3,5	4,0	4,7	4,4	4,0



Şekil 4.3: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 ^{o}C, 0,25 mL enzim/g tohum)

Değişkenler sabit tutularak, tampon çözelti pH' ı ve sürede yapılan değişiklikler ile tampon çözelti pH'ının ve sürenin yağ verimi üzerine etkisi olduğu Çizelge 4.3-4.5 ve Şekil 4.1-4.3' te görülmektedir. Proteaz enzimi için en yüksek yağ verimi % 42,6 ile pH 7' de 6 saat sürede elde edilmiştir. Selülaz enzimi için en yüksek yağ verimi % 3,7 ile pH 5' te 8 saat sürede elde edilmiştir. Ancak 6 saat sürenin sonunda verim % 3,6 olup, sürenin artırılması ile verim yaklaşık aynı kalmıştır. Pektinaz enzimi için ise en yüksek yağ verimi % 5,7 ile pH 6' da 6 saat sürede elde edilmiştir. Enzimatik işlemleri etkili bir şekilde yürütebilmek için 6 saat yeterli olduğu için enzimatik sulu ekstraksiyon için optimum süre 6 saat olarak seçilmiştir. Dominguez ve arkadaşları tarafından yapılan soya yağı ekstraksiyonu çalışmasında ve Gibbins tarafından yapılan aspir yağ ekstraksiyonu çalışmasında 6 saat sürenin uygun olduğu belirtilmiştir [35,53].

Şekil 4.4' te ise kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda 6 saat süre sonunda pH ve enzim çeşidinin yağ verimine etkisi grafiklendirilmiştir. En yüksek yağ verimi % 42,6 ile proteaz enzimi kullanarak elde edilmiştir.



Şekil 4.4: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve enzim çeşidinin etkisi (50 ^{o}C, 6 saat, 0,25 mL enzim/g tohum)

4.3.2 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine enzim miktarının etkisi

Enzim maliyeti proses için önemli faktörlerden biri olması nedeniyle enzim miktarını artırdıkça yağ veriminin artıp artmadığı belirlenmelidir.

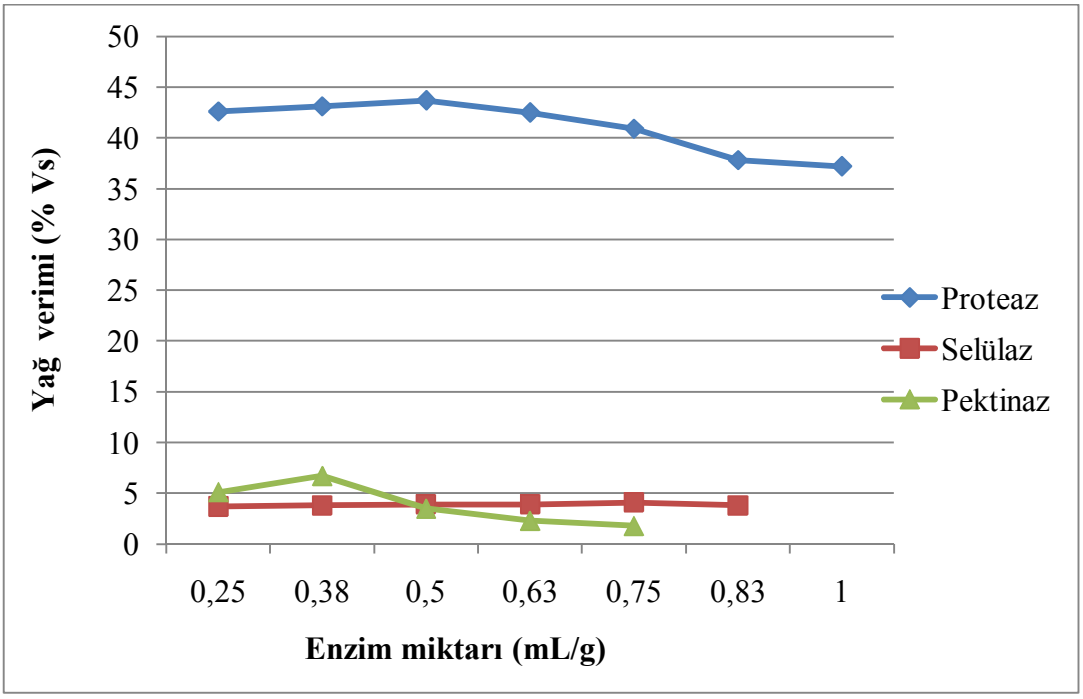
Yağ verimine enzim miktarının etkisini görebilmek için enzim miktarı 0,25 - 1,00 mL/g aralığında 0,13 mL/g artırılarak (0,25, 0,38, 0,5, 0,63, 0,75, 0,88 ve 1 mL/g) proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile ayrı ayrı her bir enzim için bulunan optimum pH' da 6 saat süreli deneyler yapılmışır.

Proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda, enzim miktarına göre değişen yağ verimi değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi(6 saat, 50 °C)

Enzim cinsi	Yağ verimi (%V_s)						
	0,25 mL	**0,38 mL**	**0,50 mL**	**0,63 mL**	**0,75 mL**	**0,88 mL**	**1,00 mL**
Proteaz (pH 7)	42,6	43,1	43,7	42,5	40,9	37,8	37,2
Selülaz (pH 5)	3,7	3,8	3,9	3,9	4,1	-	3,8
Pektinaz (pH 6)	5,1	6,7	3,5	2,3	1,8	-	-

Şekil 4.5' te ise proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda, enzim miktarına göre değişen yağ verimi değerleri grafiklendirilmiştir.



Şekil 4.5: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi (Proteaz pH 7, selülaz pH 5, pektinaz pH 6, 6 saat, 50 °C)

Bu grafik değerlendirildiğinde, 0,50 mL proteaz/g tohum kullanıldığında yağ verimi % 42,6' dan % 43,7'ye yükselmiştir. 0,75 mL selülaz/g tohum kullanıldığında yağ verimi % 3,6' dan % 4,1' e, 0,38 mL pektinaz/g tohum kullanıldığında yağ verimi % 5,7' den % 6,7' ye yükselmiştir. Sonuç olarak; proteaz enzimi için 0,50 mL/g,

selülaz enzimi için 0,75 mL/g ve pektinaz enzimi için 0,38 mL/g değerlerinin optimum enzim miktarları olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Belirlenen enzim miktarlarından sonra yağ veriminde azalma olmaya başlamıştır. Ramadan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [32] enzim miktarındaki artışın yağ miktarında sürekli bir artış olması anlamına gelmeyeceği ve aynı zamanda maliyet artışı olacağı için ekonomik açıdan bir dezavantaj olacağı belirtilmiştir.

4.3.3 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine süre ve sıcaklığın etkisi

Prosesin bağlı olduğu sıcaklık, enzimatik işlemlerin maliyetini etkileyen bir faktör olduğu için inkübasyon sıcaklığı optimize edilmelidir. Bu yüzden proteaz ve selülaz enzimleri için optimum çalışma sıcaklığının saptanması için 40, 50, 60 ^{o}C' de deneyler yapılmasına karar verilmiştir.

Ramadan ve arkadaşları [32] tarafından yapılan çalışmada enzimatik işlemlerin yağ ekstraksiyonuna etkisi 2 saatlik zaman dilimi içerisinde tamamlanmasına rağmen sürenin uzamasıyla yağ miktarında hafif artışlar elde edilebileceği belirtilmiştir. Kayısı tohumu ile yaptığımız deneysel çalışmada 4, 6 ve 8 saatlik sürelerde en iyi yağ verimi sonucu 6 saatlik inkübasyon süresinde elde edilmiştir. Yağ verimine uzun çalkalama süresinin etkisini belirlemek amacıyla deneyler proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile, bu aşamaya kadar belirlenmiş en iyi koşullarda (proteaz için pH 7, 0,5 mL/g, selülaz için pH 5 0,75 mL/g, pektinaz için pH 6 0,38 mL/g) 6, 18 ve 24 saat yürütülerek tekrarlanmıştır. Proteaz ve selülaz enzimi için her üç sıcaklıkta da uzun süre denemeleri yapılmış ancak pektinaz enzimi için yalnızca 50 ^{o}C' de uzun süre denemeleri yapılmıştır.

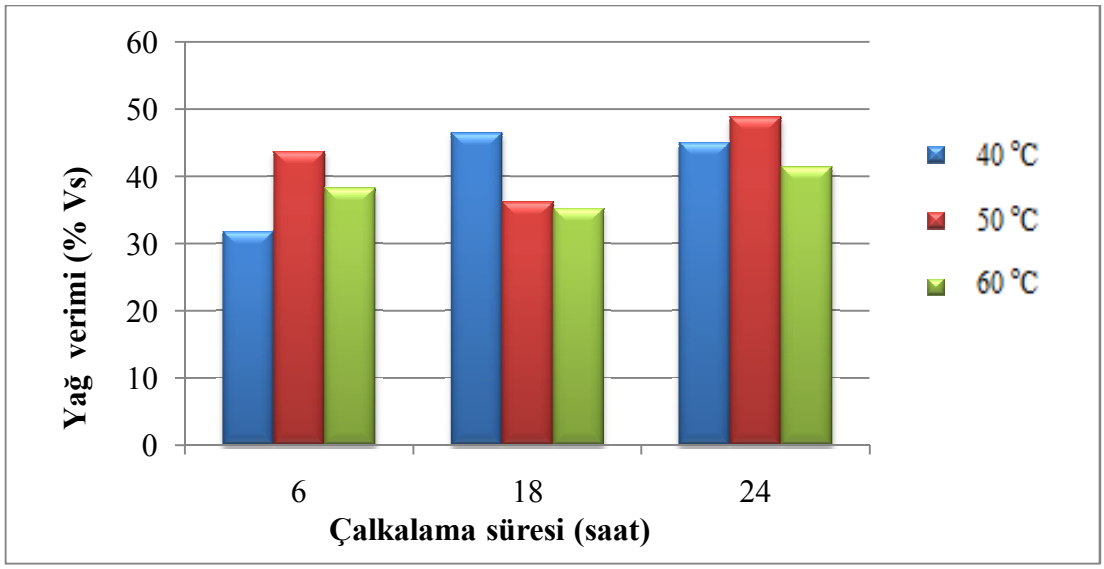
Çalışmamızın bu bölümünde, proteaz, selülaz, pektinaz enzimleri ile elde edilen sonuçlarda zaman uzadıkça V_S verim değerlerinde kimi zaman düşme olduğu gözlenmiştir. Bu verim düşüşlerinin gerçeği yansıtmadığı, bu enzimlerinin hücre komponentleri ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu açığa çıkan hidroliz ürünlerinin konsantrasyonunun artması ile ilgili olduğu görüşüne varılmıştır. Artan hidroliz ürünleri yağ moleküllerinin emülsiyonunu artırabilmekte, dolayısıyla sıvı fazlardan yağın çözücü ile geri kazanılmasını engelleyebilmektedir. Bu görüşümüzü ispatlamak ve gerçek verim değerlerine ulaşabilmek için deneylerimizde küspede kalan yağ üzerinden de verim değerleri (V_K) hesaplanmıştır.

Katıdan ekstraksiyon yöntemi ile enzimatik sulu ekstraksiyon yönteminde santrifüj sonrasında tüpün dibinde kalan katı fazın içerdiği yağ miktarından yola çıkarak enzimatik olarak ayrılan toplam yağ miktarı tespit edilir. Bu yöntemle elde edilen değerler enzimatik prosesin gerçek verimliliğini gösterse de, sıvıdan elde edilen yağ uygulamada elde edebileceğimiz yağ verimini göstermektedir. Küspede kalan yağ üzerinden de verim değerlerinin (V_K) hesaplanması Bölüm 3.2.3' te anlatılmıştır.

Çizelge 4.7-4.9' da sırasıyla proteaz, selülaz ve pektinaz enzimi kullanılarak, uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisine bağlı olarak değişen yağ verimi değerleri verilmiştir. Şekil 4.6-4.8' da ise bu değerler grafiklendirilmiştir. Her üç enzim için V_S ve V_K verim değerlerinin 50 ^oC çalışma sıcaklığında süre ile değişim grafikleri Şekil 4.9 ve 4.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi (pH 7, 0,5 mL proteaz/g tohum)

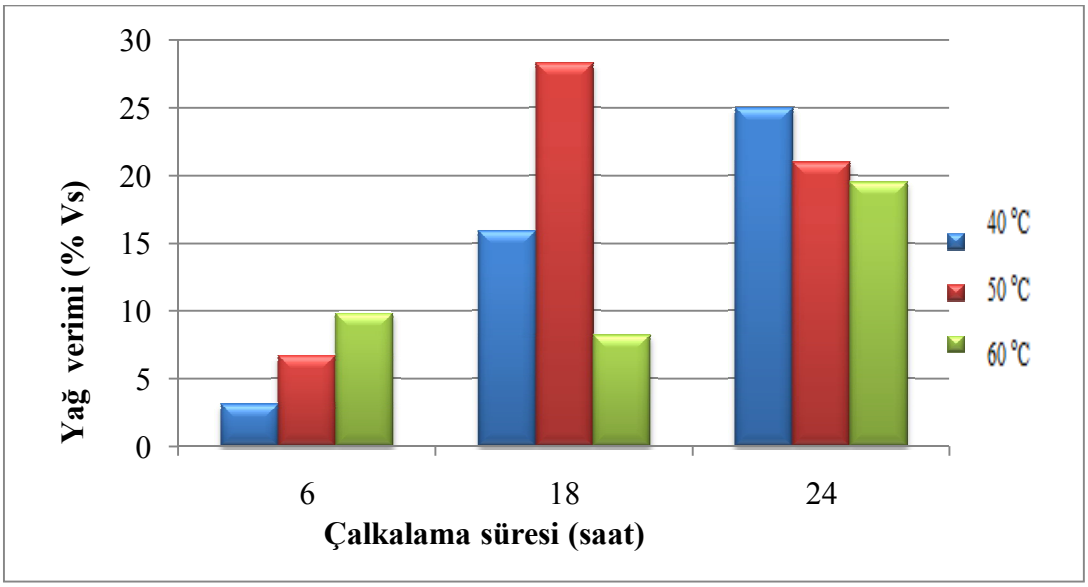
Sıcaklık	**İnkübasyon süresi (saat)**	**Yağ verimi (%V_S)**	**Yağ verimi (%V_K)**
40 ^oC	**6**	31,8	72,4
	18	46,5	79,1
	24	45,0	78,7
50 ^oC	**6**	43,7	75,1
	18	36,2	78,1
	24	48,8	86,5
60 ^oC	**6**	38,3	81,7
	18	35,2	78,9
	24	41,4	78,9



Şekil 4.6: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi (pH 7, 0,5 mL proteaz/g tohum)

Çizelge 4.8: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi (pH 5, 0,75 mL selülaz/g tohum)

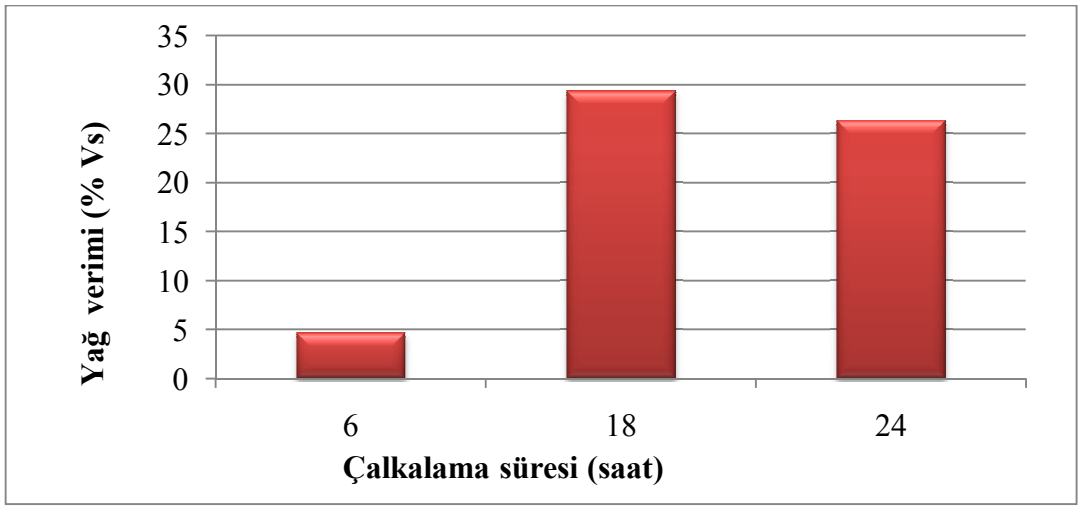
Sıcaklık	İnkübasyon süresi (saat)	Yağ verimi (%V_S)	Yağ verimi (%V_K)
40 °C	**6**	3,1	83,5
	18	15,9	80,4
	24	25,0	79,2
50 °C	**6**	6,7	78,4
	18	28,3	73,8
	24	21,0	71,3
60 °C	**6**	9,8	82,1
	18	8,2	68,4
	24	19,5	73,9



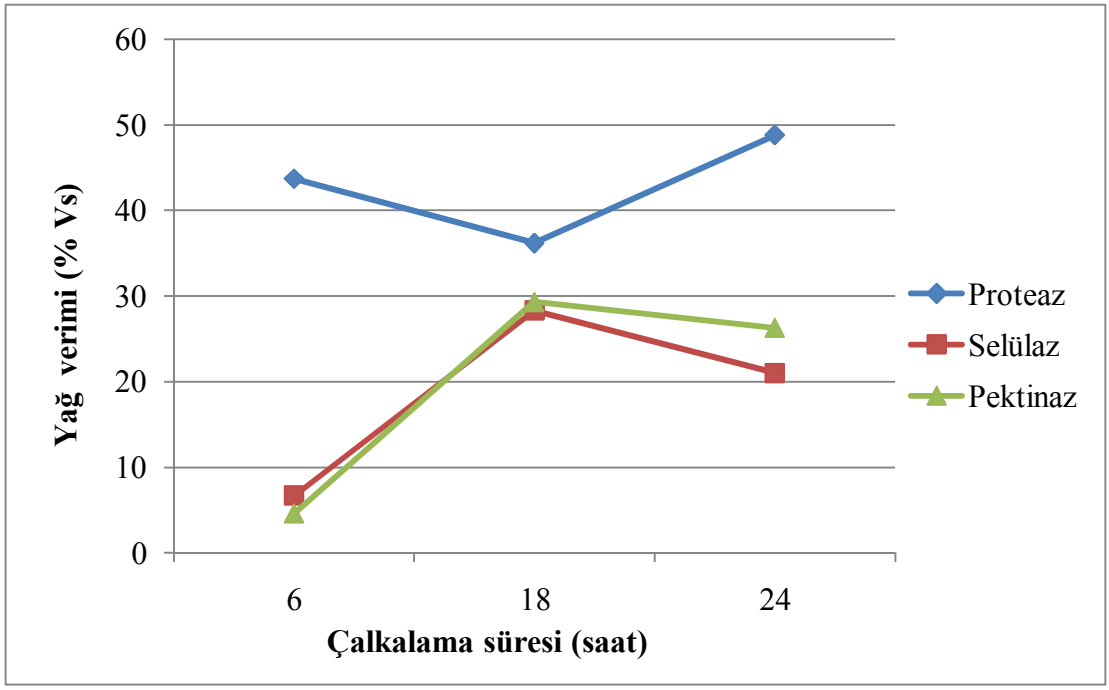
Şekil 4.7: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin ve sıcaklığın etkisi (pH 5, 0,75 mL selülaz/g tohum)

Çizelge 4.9: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin etkisi (pH 6, 50 ^{o}C, 0,38 mL pektinaz/g tohum)

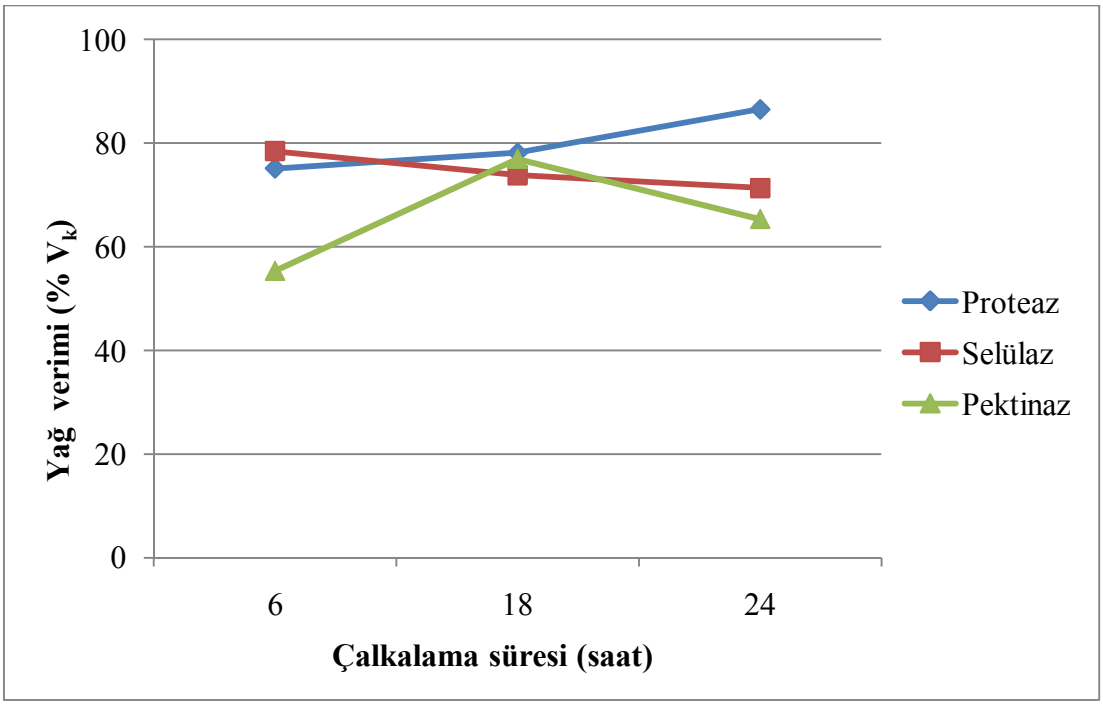
Sıcaklık	**İnkübasyon süresi (saat)**	**Yağ verimi (%V_S)**	**Yağ verimi (%V_K)**
50 ^{o}C	**6**	4,6	55,3
	18	29,3	76,9
	24	26,3	65,3



Şekil 4.8: Kayısı tohumlarının pektinaz enzimi kullanılarak enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine uzun inkübasyon süresinin etkisi (pH 6, 50 ^{o}C, 0,38 mL pektinaz/g tohum)



Şekil 4.9: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, (V_S) yağ verimine sürenin etkisi (50 ^{o}C; proteaz: pH 7 ve 0,50 mL /g ; selülaz: pH 5 ve 0,75 mL/g ; pektinaz: pH 6 ve 0,38 mL/g)



Şekil 4.10: Kayısı tohumlarının proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, (V_K) yağ verimine sürenin etkisi (50 ^oC; proteaz: pH 7 ve 0,50 mL /g ; selülaz: pH 5 ve 0,75 mL/g ; pektinaz: pH 6 ve 0,38 mL/g)

Elde edilen sonuçlara göre, proteaz enzimi için çalkalama süresinin 6 saatten 24 saate uzatılması yağ verimini artırmıştır. Sıcaklığın 40 ^oC' den 50 ^oC' ye artırılması ile yağ verimi artmış, ancak sıcaklık 60 ^oC' ye kadar yükseltildiğinde yağ veriminde azalma meydana gelmiştir. Proteaz enzimi için en yüksek verim % 48,8 olarak 50 ^oC ve 24 saatte elde edilmiştir. Katı fazı yöntemiyle yapılan enzimatik sulu ekstraksiyon işleminde en yüksek yağ verimi % 86,5 ile proteaz enzimi varlığında 50 ^oC ve 24 saatte elde edilmiştir. En yüksek verim proteazla elde edilmekle birlikte, çözeltiye geçen yağın ancak % 48,8' i sıvı fazlardan geri kazanılmıştır. Bu miktarın yükseltilmesi için ortama yüzey aktif madde katılması düşünülmüştür.

Selülaz enziminde ise proteaz enziminde olduğu gibi 40 ve 60 ^oC' de yağ veriminde azalma olmuştur. Çalkalama süresi 6 saatten 18 saate uzatıldığında yağ veriminde gözle görülür artış olmuş ancak 24 saatlik sürenin sonunda yağ verimi biraz düşmüştür. Selülaz enzimi için en yüksek yağ verimi % 28,3 olarak 50 ^oC' de 18 saat çalkalama sonunda elde edilmiştir. Katı fazı yöntemiyle yapılan enzimatik sulu ekstraksiyon işleminde ise yağ verimi % 73,8 olmuştur. 40 ^oC, 6 saat verileri için katı fazı yöntemiyle yapılan enzimatik sulu ekstraksiyon işleminde yağ verimi % 83,5 olmasına rağmen sıvıdan elde edilen yağ verimi % 3,1 olmuştur. Bunun sebebi

40 ^{o}C' de ve 6 saat süreyle çalkalamanın ekstraksiyon için yeterli gelmemesi, hücreden sıvı faza yağ geçememesi, istenen faz ayrımlarının gerçekleşememesi, hücrelerden açığa çıkan yüksek değerlere ulaştığı ancak hidroliz ürünlerinin yarattığı sorunlardan dolayı sıvı fazdan yağın ayrılamaması ile açıklanabilir.

Pektinaz enzimi için, çalkalama süresi 6 saatten 18 saate kadar uzatıldığında yağ verimi artmış, 24 saatin sonunda ise azalmıştır. Pektinaz enzimi varlığında en yüksek yağ verimi % 29,3 ve katı fazı yöntemiyle yapılan enzimatik sulu ekstraksiyon işleminde yağ verimi % 76,9 olarak 50 ^{o}C' de 18 saat çalkalama sonunda elde edilmiştir.

4.3.4 Kayısı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, NaCl ve yüzey aktif madde ilavesinin etkisi

Enzim destekli sulu ekstraksiyonda enzimlerin sayesinde hücre duvarı bozunmakta ve yağ salımı gerçekleşmektedir. Ancak, açığa çıkan yağın bir kısmı reaksiyon esnasında meydana gelen diğer moleküller tarafından tutulduğu için istenen düzeyde verim elde edilememektedir.

Linh ve Sabatini [28], sulu ortamda yüzey aktif madde kullanımı ile yerfıstığı yağının ekstraksiyonu için değişik konsantrasyonlarda NaCl ilavesinin yağ moleküllerinin yüzey gerilimine etkisini araştırmışlardır. % 6 NaCl ilavesi ile kritik mikroemülsüyon konsantrasyonunu aşmayacak şekilde yüzey aktif madde kullanımı ile yüzey geriliminde en yüksek düzeyde azalma olup yağ fazı ayrılabilmiştir.

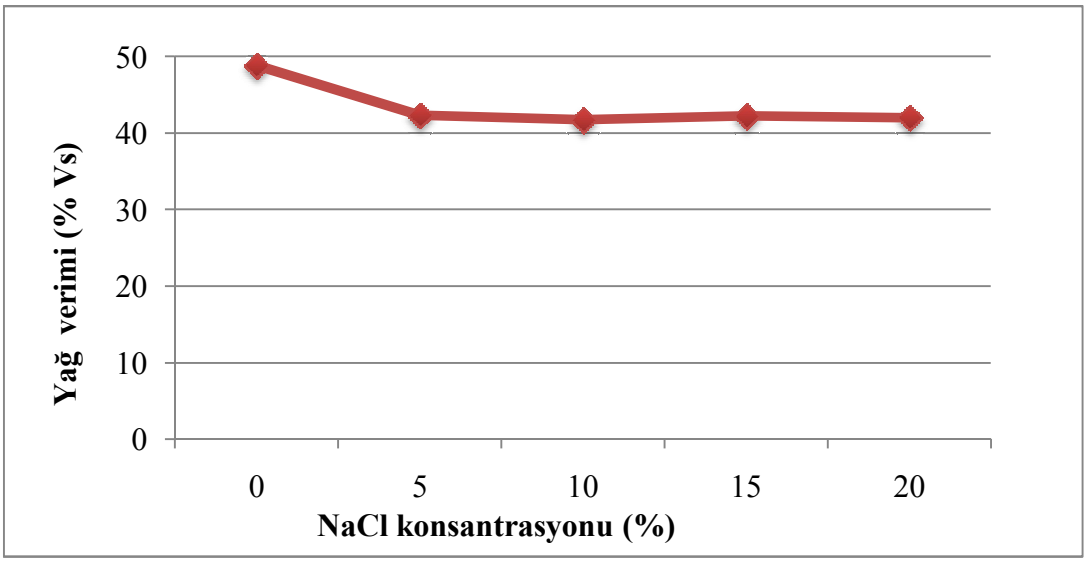
Linh ve Sabatini' nin yaptığı çalışma referans alınarak ortama NaCl ilavesi ile yağ moleküllerinin yüzey gerilimini azaltıp yağ verimini artırmak için daha önce yaptığımız çalışmalarda en yüksek yağ veriminin elde edildiği koşullar kullanılarak, farklı tuz konsantrasyonlarının yağ verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Şimdiye kadar yaptığımız çalışmalarda proteaz enzimi kullanıldığında 0,5 mL/g ve pH 7' de tampon çözelti kullanılarak 50 ^{o}C' de 24 saat çalkalama yapıldığında % 48,8 ile en yüksek yağ verimi (V_S) elde edilmiştir. Selülaz enzimi kullanıldığında ise 0,75 mL/g ve pH 5' te tampon çözelti kullanılarak 50 ^{o}C' de 18 saat çalkalama yapıldığında % 28,3 ile en yüksek yağ verimi elde edilmiştir. Bu koşullar altında ortama % 5, 10, 15, 20 içeren NaCl çözeltisi ilave edilerek yağ verimine etkisi incelenmiş ve Çizelge 4.10' da sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 4.11 ve 4.12' de ise kayısı tohumlarının proteaz ve selülaz enzimleri varlığında enzimatik yağ

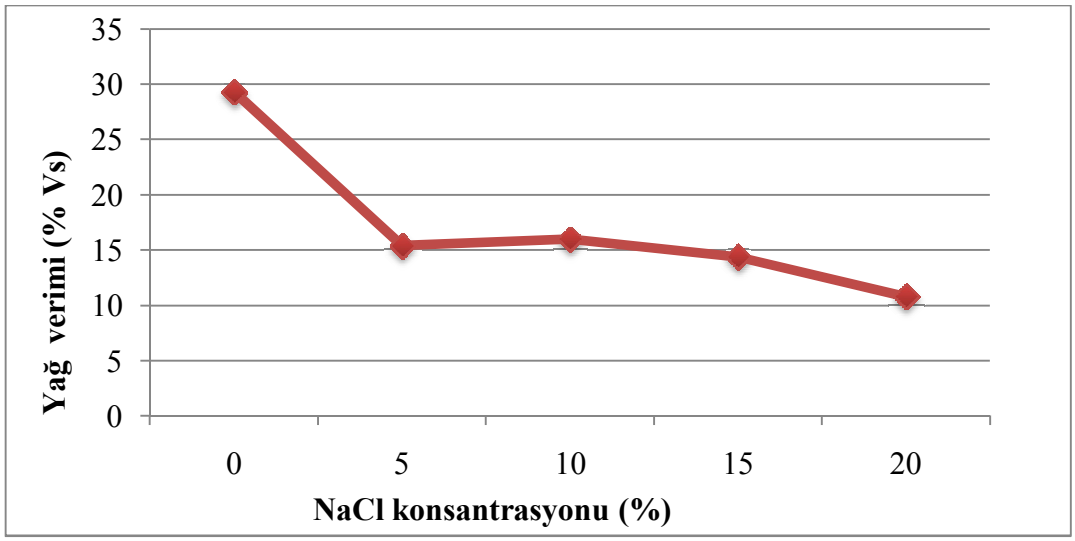
ekstraksiyonunda, V_S verim değerlerinin NaCl konsantrasyonu ile değişim grafikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.10: Kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi (0,50 mL/g proteaz, proteaz için pH 7 ve 24 saat, 0,75 mL/g selülaz, selülaz için pH 5 ve 18 saat)

NaCl konsantrasyonu (%)	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**
Proteaz enzimi ile yağ verimi (%V_S)	48,8	42,3	41,7	42,2	42,0
Selülaz enzimi ile yağ verimi (%V_S)	28,3	15,4	16,0	14,4	10,8



Şekil 4.11: Kayısı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi (0,50 mL proteaz/g tohum, pH 7, 24 saat)



Şekil 4.12: Kayısı tohumlarının selülaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonda, yağ verimine NaCl konsantrasyonunun etkisi (0,75 mL selülaz/g tohum, pH 5, 18 saat)

Çizelge 4.10 verilerine göre proteaz ve selülaz enzimleri varlığında optimum deney koşullarında değişik konsantrasyonlarda NaCl ilavesi ile yağ verimlerinde belirgin azalma meydana gelmiştir. NaCl ilavesi ile yağın çözelti üzerinde toplanmasını büyük ölçüde engellediği deneylerimizde gözlemlenmiştir. NaCl ve yüzey aktif maddenin birlikte kullanılması ile emülsiyonun azalabileceği sonucuna varılarak Linh ve Sabatini' nin çalışmaları baz alınmış, NaCl ilavesi % 5 (ağ/ağ), yüzey aktif madde-tampon çözelti ilavesi % 0,3 (ağ/hac) seçilerek proteaz enzimi kullanılarak deneylere devam edilmiştir.

Sulu enzimatik yağ ekstraksiyonu deneyinde en yüksek yağ verimi elde edilen optimum koşullarda, enzimli ve enzimsiz olmak üzere 2 farklı yüzey aktif madde (Disponil NP 10 ve Labsa 101) kullanılarak deneylere devam edilmiştir. Tampon çözeltinin etkisini görmek amacı ile tampon çözelti yerine su kullanılarak da ayrıca deney yapılmıştır.

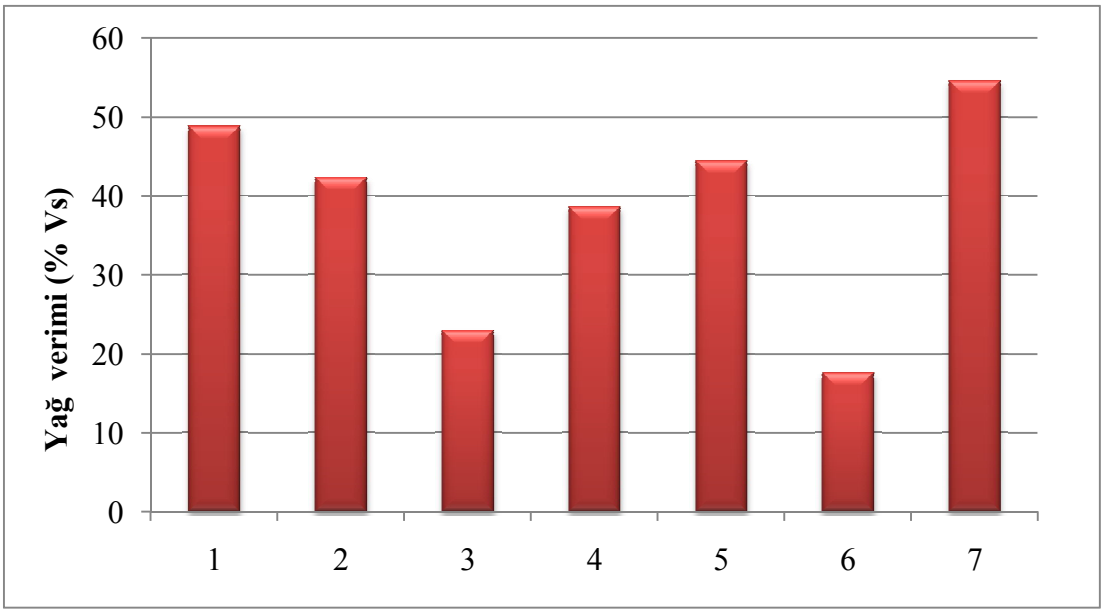
Yüzey aktif madde katkısının yağ verimine etkisi, enzimatik yağ ekstraksiyonu deneylerindeki en iyi sonuçların alındığı enzim olan proteaz varlığında incelenmiştir. 0,5 mL/g proteaz, pH 7' de tampon çözelti, 1:7 oranında tohum-su veya tohum-tampon kullanılarak 24 saat çalkalama süresinde 50 °C 'de ve 200 rpm çalkalama hızında deneyler yürütülmüştür.

Bu koşullarda Disponil NP10+tampon çözelti, Labsa101+tampon çözelti, Disponil NP10+proteaz+tampon çözelti, Labsa101+proteaz+tampon çözelti, Disponil

NP10+%5 NaCl+su, Disponil NP10+%5 NaCl+proteaz+tampon çözelti, Labsa101+%5 NaCl+proteaz+tampon çözelti kullanılarak 8 seri deney gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.3.14' te değerler gösterilmiştir. Şekil 4.3.13' te ise V_S verim değerlerinin yüzey aktif madde ile değişim grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 4.11: Kayısı tohumlarının enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ verimine, proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ilavesinin etkisi (50 ^{o}C, pH 7' de tampon çözelti/su 0,50 mL proteaz/g tohum, 24 saat)

Kullanılan malzemeler	**Yağ verimi (% V_s)**
Proteaz + % 0 NaCl + pH 7	48,8
Proteaz + % 5 NaCl + pH 7	42,3
Disponil NP 10 + % 5 NaCl + su	23,0
Disponil NP 10 + % 5 NaCl + pH 7	38,6
Proteaz + % 5 NaCl + pH 7 + Disponil NP10	44,4
Labsa 101 + % 5 NaCl + pH 7	17,6
Proteaz + % 5 NaCl + pH 7 + Labsa 101	54,6



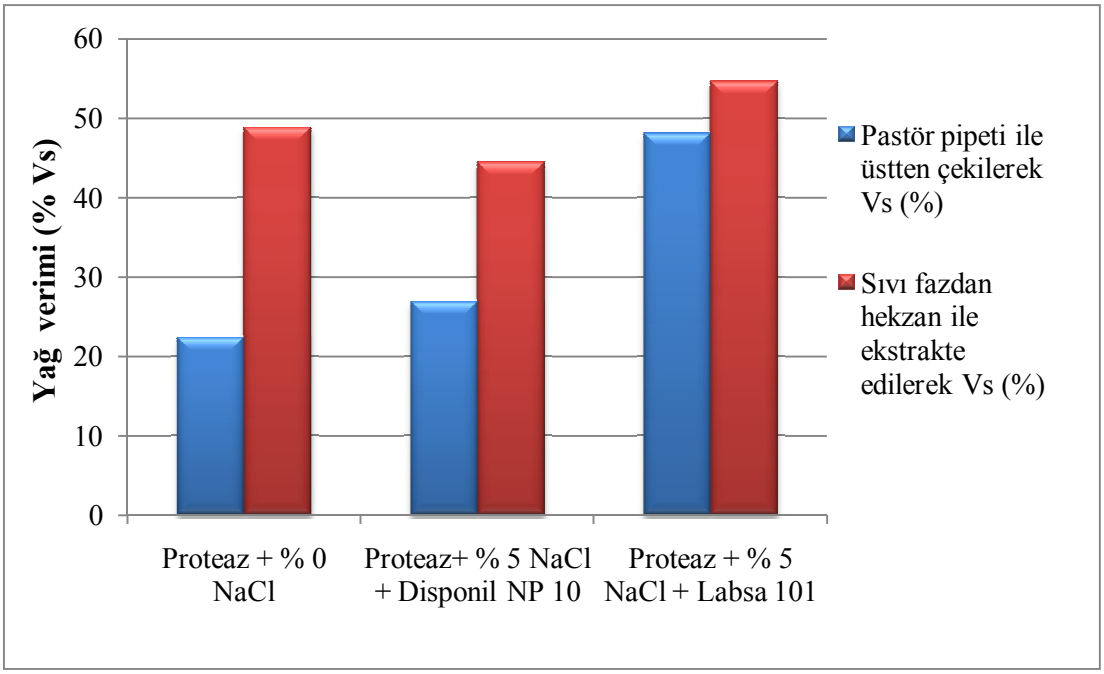
Şekil 4.13: Kayısı tohumlarından proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ veriminin değişimi (50 ^{o}C, pH 7' de tampon çözelti/su 0,5 mL proteaz/g tohum, 24 saat) (1-Proteaz + % 0 NaCl + pH 7, 2-Proteaz + % 5 NaCl + pH 7, 3-Disponil NP 10 + % 5 NaCl + su, 4- Disponil NP 10 + % 5 NaCl + pH 7, 5- Proteaz + % 5 NaCl + pH 7 + Disponil NP10, 6- Labsa 101 + % 5 NaCl + pH 7, 7- Proteaz + % 5 NaCl + pH 7 + Labsa 101.)

Çizelge 4.11 verileri incelendiğinde; yalnızca proteaz enzimi ile ekstraksiyon yapıldığında yağ verimi % 48,8 olmuş, Labsa 101 adlı yüzey aktif madde ve % 5 NaCl varlığında, proteaz enzimi ile enzimatik yağ ekstraksiyonu yapıldığında % 54,6 ile en yüksek yağ verimi elde edilmiştir. Yüzey aktif madde olmadan proteaz enzimi varlığında NaCl ilavesinin, yağ salımını artırmak için yeterli gelmediği anlaşılmıştır. Enzim desteksiz yalnızca Labsa 101 ve NaCl kullanımı ise yağ verimini % 17,6' ya düşürmüştür. Buradan da anlaşılabileceği gibi uygun koşullar altında yüzey aktif madde ilavesi emülsiyon oluşumunu önleyerek yağ verimini yükseltmiştir. NaCl ilavesi ile enzim destekli Disponil NP 10 varlığında yağ verimi % 38,6, enzim destekli olduğunda % 44,4 olmuştur. Enzim kullanılmadan ve tampon çözelti yerine Disponil NP10 ile beraber su kullanıldığında ise yağ verimi % 23' te kalmıştır. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, Labsa 101 ve proteaz enzimi uyumu yağ veriminde artış sağlamıştır.

Son olarak, proteaz enzimi ve tampon çözelti varlığında; proteaz enzimi, Disponil NP10, % 5 NaCl çözeltisi ile tampon çözelti varlığında, proteaz enzimi, Labsa 101, % 5 NaCl çözeltisi ile tampon çözelti varlığında 50 ^{o}C' de 24 saat çalkalama yapılmış olup santrifüj sonrasında yüzeyde biriken yağ, üstten pastör pipeti ile çekilerek yağ miktarı tartılmıştır. Çizelge 4.12' de üstten pastör pipeti ile çekildiğinde elde edilen yağ verimleri gösterilmiştir. Şekil 4.14' te ise enzim ve yüzey aktif madde varlığında yapılan ekstraksiyonda ve hekzan ile sıvı fazdan eksrakte edilen yağın üstten pastör pipeti ile çekilerek hesaplanan V_S verim değerlerinin değişim grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 4.12: Kayısı tohumlarının proteaz, Disponil NP10, Labsa 101 ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, pastör pipeti ile üstten çekilerek elde edilen yağ verimi (24 saat, pH 7, 50 ^{o}C, 0,50 mL proteaz/g tohum)

Kullanılan malzemeler	**Mikropipet ile üstten çekilerek V_S (%)**	**Sıvı fazdan hekzan ile ekstrakte edilerek V_S (%)**
Proteaz+ % 0 NaCl	22,4	48,8
Proteaz+ % 5 NaCl + Disponil NP10	26,9	44,4
Proteaz + % 5 NaCl + Labsa 101	48,1	54,6



Şekil 4.14: Kayısı tohumlarından enzim ve yüzey aktif madde varlığında elde edilen yağın üstten pastör pipeti ile çekilerek hesaplanan V_S verim değerlerinin değişimi (24 saat, 50 ^{o}C, pH 7, 0,50 mL proteaz/g tohum)

Çizelge 4.11 ve 4.12' den görüldüğü üzere, proteaz enzimi varlığında Labsa 101 ve % 5' lik NaCl çözeltisi kullanılarak 24 saat 50 ^{o}C' de yağ ekstraksiyonu yapıldığında yağ verimi 54,6 olmuş, pastör pipeti ile yağın üstten yoplanması denendiğinde çok rahat alınabildiği, emülsiyon oluşturmadığı gözlemlenmiş ve üstten pastör pipeti ile alınarak % 48,1 yağ verimi elde edilmiştir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Türkiye' de, yılda yaklaşık 700 bin ton kayısı üretilmekte olup dünya kayısı üretiminde 1. sırada yer almaktadır. Kayısının ve çekirdek içinin insan sağlığına çok faydası vardır. Kayısı yağının kanser tedavisinden cilt bakımına kadar bir çok kullanım alanı vardır. Kayısı yağının % 92' si doymamış yağ asitlerinden oluşur ve doğal E vitamini kaynağıdır. Kayısı tohumunun temel bileşeni olan amigdalin astım, kabızlık, hemeroid ve en önemlisi kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca kayısı çekirdeği yağı masaj yağı olarak ve cilt bakımında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, insan sağlığı açısından birçok faydası olan, kayısı tohumundan enzim ve/veya yüzey aktif destekli sulu ekstraksiyon yolu ile yüksek verimde ve kalitede yağ elde etmektir.

Öncelikle hekzan ile kayısı tohumlarından yağ ekstrakte edilmiş ve yağ içeriği tayin edilmiştir. Kayısı çekirdeği içi yaklaşık olarak % 40-50 yağ içermektedir ve yapmış olduğumuz deneylerde 0,6-1 mm boyutundaki kayısı tohumunun yağ içeriği % 44,2 olarak belirlenmiştir. Elde edilen yağın içerdiği temel yağ asitleri gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Kayısı yağının yüksek oranlarda oleik asit (% 65,7) ve linoleik asit (% 26,3) içerdiği belirlenmiştir.

Kayısı tohumuna enzimatik sulu ekstraksiyon uygulanmış ve en yüksek yağ verimi için çeşitli parametreler denemiştir. Bu koşullar pH, süre, sıcaklık, enzim cinsi ve miktarı, yüzey aktif madde olmuştur. Bu çalışmada ticari enzimlerden proteaz, selülaz ve pektinaz kullanılarak ekstrakte edilen yağ miktarına olan etkisi incelenmiştir. Optimum çalışma koşulları bulunduktan sonra katı fazdan ekstraksiyon ve sulu yüzey aktif maddeli ekstraksiyon yöntemleriyle yağ verimleri incelenmiştir.

En yüksek yağ verimi, 0,50 mL proteaz/g tohum kullanılarak pH 7' de ve 24 saat çalkalama süresinde enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemiyle en yüksek yağ verimi % 48,8 (ağ/ağ) bulunmuştur. Katı fazdan ekstraksiyon yöntemiyle en yüksek yağ verimi % 86,5 (ağ/ağ) bulunmuştur. Proteaz enzimi varlığında anyonik bir yüzey aktif madde olan Labsa 101 kullanılarak 24 saat çalkalama yapıldığında yağ verimi % 54,6' ya yükselmiştir. Yüzey aktif madde sayesinde emülsiyon oluşumu azalmış

ve tüpteki yağ üstten rahatlıkla pastör pipeti ile alınmıştır. Bu şekilde yağ verimi % 48,1 olmuştur. Bu sayede santrifüjden sonra yağı ayırmak için çözücü olarak kullanılan, sağlığa ve çevreye zararlı olan hekzana gerek olmayacaktır.

Enzim destekli sulu ekstraksiyon prosesi, yağ içeren tohumlardan yağın ekstraktesinde insan sağlığı açısından düşünüldüğünde oldukça avantajlı olmaktadır. Çevre dostu bu proseste kaliteli ürün eldesi, çevreye zarar veren çözücülerin kullanılmasına gerek kalmadığını göstermektedir. Elde edilen yağın kalitesinin, çözücü ekstraksiyonundakine benzer olduğu literatür çalışmalarıyla kanıtlanmıştır. Ancak enzim maliyeti ve düşük yağ miktarları şu an için dezavantaj oluşturmaktadır.

Enzimatik sulu ekstraksiyona alternatif olarak sulu yüzey aktif madde katkılı ekstraksiyon yöntemini uygulamak için son yıllarda araştırmalar sürmektedir. Bizim deneylerimizde, enzim varlığında yüzey aktif madde kullanımı ile en başarılı sonuçlar elde edildiğinden, bundan sonraki çalışmalarda hücre duvarını parçalayarak yağ salımını sağlayan farklı enzimler ve emülsiyonu önleyen farklı yüzey aktif maddeler denenebilir. Yağ kalitesi ve yüksek yağ verimi göz önüne alındığında, enzim ve yüzey aktif madde maliyeti göz ardı edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Sobutay, T.,** 2003. Kayısı Sektör Araştırması, İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Şubesi Araştırma Servisi.

[2] **Asma, B., M.,** 2000. Kayısı Yetiştiriciliği, Evin Ofset, Malatya.

[3] **Ünal, M., R.,** 2010. Kayısı Araştırma Raporu, T.C. Fırat Kalkınma Ajansı.

[4] **Fidan, İ.,** 2009. Iğdır İlinde Kayısı Üretiminin Ekonomik Analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

[5] **Gezer, İ., Pektekin, T., Aygül, H., Polat, İ.,** 2009. Malatya Kayısı Raporu, Bilgi Yolu Eğitim Kültür ve Sosyal Araştırmalar Merkezi Araştırma Raporları 1, Medipres Matbaacılık, Malatya.

[6] **Eyidemir, E.,** 2006. Kayısı Çekirdeği İlavesinin Eriştenin Bazı Kalite Kriterlerine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya.

[7] **Gezer, İ., Doğru, M., Akay, G.,** 2009. Gasification of Apricot Pit Shells in a Downdraft Gasifier, *International Journal of Green Energy*, **6 (2),** 218-227.

[8] **T. Aydemir, İ. Yılmaz, İ. Özdemir,** 1993. Kayısı Çekirdeği Yağının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, **17,** 56-61.

[9] **Özcan, M., M.,** 2006. Determination of The Mineral Composition of Some Selected Oil-Bearing Seeds and Kernels Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), *Grasas Y Aceites*, **57 (2),** 211-218.

[10] **Kutlu, T., Durmaz, G., Ateş, B., Erdoğan, A.,** 2009. Protective Effect of Dietary Apricot Kernel Oil Supplementation on Cholesterol Levels and Antioxisant Status of Liver in Hypercholesteremic Rats, *Journal of Food Agriculture Environment*, **7,** 61-65.

[11] **Özcan, M., M., Özalp, C., Ünver, A., Arslan, D., Dursun, N.,** 2010. Properties of Apricot Kernel and Oils as Fruit Juice Processing Waste, *Food and Nutrition Sciences*, **1**, 31-37.

[12] **Gezer, İ., Hacıseferoğulları, H., Demir, F.,** 2002. Some Physical Properties of Hacıhaliloğlu Apricot Pit and its Kernel, *Journal of Food Engineering*, **56**, 49-57.

[13] **Pala, M., Açkurt, F., Löker, M., Gürcan, T., Yıldız, M.,** 1996. Türkiye' de Yetiştirilen Değişik Kayısı Çeşitlerinin Bileşimi ve Beslenme Fizyolojisi Açısından Değerlendirilmesi, *Gıda Teknolojisi*, **1 (4),** 34-39.

[14] **Durmaz, G., Karabulut, İ., Topçu, A., Asiltürk, M., Kutlu, T.,** 2010. Roasting-Related Changes in Oxidative Stability and Antioxidant Capacity of Apricot Kernel Oil, *Journal of The American Oil Chemist' Society*, **87**, 401-409.

[15] **Soylu, S., M.,** 2006. Kobaylarda Amigdalinin Elektrokardiyogram ve Kan Nitrik Oksit Düzeyine Etkisi, Ankara Üniversitesi, Fizyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.

[16] **Lazos, E., S.,** 1991. Composition and Oil Characteristics of Apricot, Peach and Cherry Kernel, *Grasas Y Aceties*, **42 (2)**, 127-131.

[17] **Yıldırım, F., A., Askın, M., A.,** 2010. Variability of Amygdalin Content in Seeds of Sweet and Bitter Apricot Cultivars in Turkey, *African Journal of Biotechnology*, **9 (39)**, 6522-6524.

[18] **Sharma, P., C., Tilakratne, M., K., S., Gupta, A.,** 2010. Utilization of Wild Apricot Kernel Press Cake for Extraction of Protein Isolate, *Journal of Food Science and Technology,* **47 (6),** 682-685.

[19] **Yiğit, D., Yiğit, N., Mavi, A.,** 2009. Antioxidant and Antimicrobial Activities of Bitter and Sweat Apricot (Prunus Armeniaca L.) Kernels, *Brezilian Journal of Medical and Biological Research*, **42**, 346-352.

[20] **Kang, S., H., Jung, H., Kim, N., Shin, D., Chung, D., S.,** 2000. Micellar Elelctrokinetic Chromotography for the Analysis of D-amygdalin and its Epider in Apricot Kernel, *Journal of Chromotography A*, **866**, 253-259.

[21] **Zhu, Z., Qiu, N., Yi, J.,** 2010. Production and Characterization of Angiotensin Converting Enzyme (ACE) Inhibitory Peptides from Apricot (Prunus Armeniaca L.) Kernel Protein Hydrolysate, *European Food Research and Technology,* **231,** 13-19.

[22] **Nas, S., Gökalp, H., Y., Ünsal, M.,** 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yayın no:005, 3. Baskı, 78-98.

[23] **Kayahan, M.,** 2004. Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi No:7, 61-108.

[24] **Luque de Castro, M., D., Priego-Capote, F.,** 2010. Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea, *Journal of Chromotography A*, **1217**, 2383-2389.

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

[26] **Wu, J., Johnson, L., A., Jung, S.,** 2009. Demulsification of Oil-Rich Emulsion from Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Extruded Soybean Flakes, *Bioresource Technology*, **100,** 527-533.

[27] **Nasuk A., Sabatini DA., Tongcumpou C.,** 2009. Microemulsionbased Palm Kernel Oil Extraction Using Mixed Surfactant Solutions, *Industrial Crops and Products,* **30 (2),** 194–198.

[28] **Linh D. Do, David A. Sabatini,** 2010. Aqueous Extended-Surfactant Based Method for Vegetable Oil Extraction: Proof of Concept, *Journal of The American Oil Chemist' Society,* **87,** 1211–1220.

[29] **Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M., J., Lema, J., M.,** 1998. Optimization of the Enzymatic Treatment During Aqueous Oil Extraction from Sunflower Seeds, *Food Chemistry*, **61 (4),** 467-474.

[30**] Latif, S., Anwar, F.,** 2011. Aqueous Enzymatic Sesame Oil and Protein Extraction, *Food Chemistry,* **125,** 679-684.

[31] **Amarasinghe, B., M., W., P., K., Kumarasiri, M., P., M.,** 2009. Effect of Method of Stabilization on Aqueous Extraction of Rice Bran Oil, *Food and Bioproducts Processing,* **87,** 108-114.

[32] **Ramadan, M. F., Moersel, J., Moersel T.**, 2009. Oil Extractability from Enzimatically Treated Goldenberry *(Physalis peruviana L.)* Pomace: Range of Operational Variables. *International Journal of Food Science and Technology*, **44,** 435-444.

[33] **Moura, J. M., Campbell, K., Mahfuz, A., Jung, S., Glatz, C. E., Johnson,** 2008. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Oil and Protein from Soybeans and Cream De-emulsification, *Journal of The American Oil Chemist' Society,* **85**, 985–995.

[34] **Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjan, K., Gilmour, S., Trinca,** L., 2001. Combined Effect of Operational Variables and Enzyme Activity on Aqueous Enzymatic Extraction of Oil and Protein from Soybean, *Enzyme and Microbial Technology***, 28,** 499–509.

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

[36] **Kadıoğlu, S., İ., Phan, T., T., Sabatini, D., A.,** 2010. Surfactant-Based Oil Extraction of Corn Germ, *Journal of The American Oil Chemist' Society,* **88 (6),** 863-869.

[37] **Sant'Anna, P., M., Freitas, P., S., Coelho, M.,A.,** 2003. Enzymatic Aqueous Technology for Simultaneous Coconut Protein and Oil Extraction, *Grasas Y Aceites,* **54,** 77-80.

[38] **Latif, S., Diosady, L., L., Anwar, F.,** 2008. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Oil and Protein from Canola (Brassica napus L.) Seeds, *European Journal of Lipid Science and Technology,* **110,** 887–892.

[39] **Wang, Y., Wang, Z., Cheng, S., Han, F.,** 2008. Aqueous Enzymatic Extraction of Oil and Protein Hydrolysates from Peanut, *Food Science and Technology Research,* **14,** 533-540.

[40] **Sharma, A., Gupta, M., N.,** 2006. Ultrasonic Pre-irradiation Effect Upon Aqueous Enzymatic Oil Extraction from Almond and Apricot Seeds, *Ultrasonics Sonochemistry,* **13,** 529-534.

[41] **Womeni, H. M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Mbiapo, F. T., Parmentier, M., Fanni, J.,** 2008. Aqueous Enzymatic Oil Extraction from *Irvingia Gabonensis* Seed Kernels*, European Journal of Lipid Science and Technology,* **110,** 232–238.

[42] **Mariano, B., G., R., Couri, S., Freitas, P., S.,** 2009. Enzymatic Technology to Improve Oil Extraction from Caryocar Brasiliense Camb (Pequi) Pulp, *Revista Brasileira de Fruticultura,* **31,** 637-643.

[43] **Santamaria, R., I., Solo, C., Zuniga, M., E., Chamy, R., Lopez-Munguia, A.,** 2003. Enzymatic Extraction of Oil from Gevuina Avellana, the Chilean Hazelnut, *Journal of The American Oil Chemist' Society,* **80 (1),** 33-36.

[44] **Nyam, K., L., Ping, T., C., Man, C., Yaakob, B., Ming, L., O., Kamariah, L.,** 2009. Physicochemical Properties of Kalahari Melon Seed Oil Following Extractions Using Solvent and Aqueous Enzymatic Methods, *International Journal of Food Science & Technology,* **44 (4),** 694-701.

[45] **Towa, T., L., Kapchie, V., N., Hauck, C., Murphy, A., P.,** 2010. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Oil from Isolated Oleosomes of Soybean Flour, *Journal of The American Oil Chemist' Society,* **87,** 347-354.

[46] **Freitas, S.P., Hartman, L., Couri, S., Jablonka, F.H., de Carvalho, C.W. P.,** 1997. The Combined Application of Extrusion and Enzymatic Technology for Extraction of Soybean Oil, *Fett Lipid*, **99 (9)**, 333-337.

[47] **Zhenk, H.Z., Hwank, I., W., Chung, S., K.,** 2009. Enhancing Polyphenol Extraction From Unripe Apples by Carbonhydrate-Hydrolyzing Enzymes, *Journal of Zhejiang University Science B,* **10 (12),** 912-919.

[48] Merck product data sheet-Disponil NP10

[49] **Shah, S., Sharma, A., Gupta, M. N.,** 2005. Extraction of Oil from *Jatropha Curcas* L. Seed Kernels by Combination of Ultrasonication and Aqueous Enzymatic Oil Extraction, *Fuel and Energy Abstracts*, **46**, 316.

[50] **American Oil Chemists' Society (AOCS),** 1997. Official and Recommended Practices of The American Oil Chemists Society, 5th edn. AOCS Press, Champaign.

[51] **Moreau, R.A., Johnston, D.B., Powell, M.J., Hicks, K.B.,** 2006. A Comparison of Commercial Enzymes for the Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Oil from Corn Germ, *Journal of The American Oil Chemist' Society***, 81 (11)**, 1071-1075.

[52] **Zhang, S., B., Wang, Z., and Xu, S., Y.,** 2007. Downstream Processes for Aqueous Enzymatic Extraction of Rapeseed Oil and Protein Hydrolysates, *Journal of The American Oil Chemist' Society*, **84**, 693–700.

[53] **Gibbins, R., D.,** 2010. Optimization of Aqueous Enzymatic Oil Extraction from Safflower via Response Surface Methodology, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.

[54] **Jovanovic, K.P., Vrbaski, Z., Milovanovic, M.,** 1997. Aqueous-enzymatic Extraction of Plum Kernel Oil, *Fett Lipid*, **99 (12),** 433-435.

[55] **Sharma, A., Khare, S.K., Gupta, M.N.,** 2002. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Peanut Oil, *Journal of The American Oil Chemist' Society*, **79,** 215-218.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Kevser NEHİR DEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara, 1982

Adres: Yıldıztabya Cd No:25/2 Gaziosmanpaşa/İSTANBUL

Lisans Üniversite:

2005 – 2009 Gazi Üniversitesi
Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans Üniversite:

2009 – 2011 İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği

Staj:

2007 ASKİ İvedik Su Arıtma Tesisleri
Laboratuar stajı

2008 Kardelen Boya LTD. ŞTİ.
İşletme stajı