T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PUNİSİK ASİTCE ZENGİN BİTKİ ÖZÜTÜ EKSTRAKSİYONU VE OPTİMİZASYONU

Hilal UYAR

DANIŞMAN
Doç. Dr. Aslı GÖK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Aslı GÖK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 34834 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada farklı metotlar kullanılarak punisik asitçe zengin bitki özütü ekstraksiyonu ve optimizasyonunun değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Öncelikle tez konusunu belirlememde isteklerimi göz önünde bulundurup bana her zaman yardımcı olan tez danışmanım Doç.Dr. Aslı GÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince her zaman yanımda olan ve desteğini her zaman hissetmemi sağlayan sevgili Eşim Berk UYAR'a ve başta Babam Ahmet Karaman olmak üzere aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2021 Hilal UYAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ iv
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİL LİSTESİ vii
TABLO LİSTESİ ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ xi
ÖZET xii
SUMMARY xiii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL KISIMLAR 2
2.1. NARIN DÜNYA VE TÜRKİYE'DEKİ DAĞILIMI VE ÜRETİM ALANLARI 2
2.2. NARIN KULLANIM ALANLARI 3
2.3. NAR ÇEKİRDEĞİ VE YAĞI 4
2.4. TOHUM VE MEYVELERDEN YAĞ ELDESİ İÇİN UYGULANAN BAZI EKSTRAKSİYON İŞLEMLERİ 6
2.4.1. Ultrases Destekli Ekstraksiyon 6
2.4.1.1. Ultrasonik Cihazlar 8
2.4.1.2. Ultrases Mekanizması 9
2.4.1.3. Gıdalarda ultrases uygulamaları 11
2.4.2. Soğuk Sıkma Metodu İle Ekstraksiyon 11
2.4.3. Mikrodalga destekli Ekstraksiyon 12
2.5. YAĞ ASİTLERİ KOMPOZİSYONU 16
3. MALZEME VE YÖNTEM 17
3.1. MALZEME 17
3.1.1. Nar Çekirdeği 17
3.1.2. US ve MD Ekstraksiyonlarında Çözücü Olarak Kullanılan Dimetil Süksinat 17
3.2. METODLAR 18
3.2.1. Soğuk Sıkma İle Yağ Ekstraksiyonu 19
3.2.2. Ultrases İle Yağ Ekstraksiyonu 20
3.2.3. Mikrodalga İle Yağ Ekstraksiyonu 22

3.2.4. Yağ Asitleri Kompozisyonu 23
4. BULGULAR 24
4.1. NAR ÇEKİRDEĞİ 24
4.1.1. Soğuk Sıkma Metodu ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonucu 24
4.1.2. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonuçları 25
4.1.3. Ultrases Destekli Ekstraksiyon ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonuçları 33
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 44
5.1. NAR ÇEKİRDEĞİ 44
KAYNAKLAR 45
EKLER 53
ÖZGEÇMİŞ 54

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: 2010 Yılına Ait Narın Türkiye Geneli Dağılımı (%).....**3**

Şekil 2.2 : Bir Fabrikada Nar Çekirdeğinin Kurutulma Prosesi [7].....**4**

Şekil 2.3 : Ultrases uygulamalarında kullanılan cihazlar.....**9**

Şekil 2.4 : Ultrasonik kavitasyon [57] **10**

Şekil 2.5 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Şeması (a.kapalı, b.açık) [70] **14**

Şekil 2.6: (a) Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu (b) Mikrodalga Destekli Clevenger Destilasyonu [75].....**15**

Şekil 3.1 : Nar ve Nar Çekirdeği Görseli **17**

Şekil 3.2 : Dimetil Süksinat Kimyasal Formülü **18**

Şekil 3.3 : Premier Marka Öğütücü **19**

Şekil 3.4 : NF80 Markalı Soğuk Sıkım Cihazı **19**

Şekil 3.5 : Soğuk sıkma cihazı ile elde edilmiş nar çekirdeği özütü.....**20**

Şekil 3.6 : Sonics VCX500 Ultrases Deney Düzeneği **21**

Şekil 4.1 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Mikrodalga Fırın Güç Etkisi **30**

Şekil 4.2 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Katı Sıvı Oranı ve Süre Etkisi.....**30**

Şekil 4.3 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Katı Sıvı Oranı ve Güç Etkisi.....**31**

Şekil 4.4 : Sistem Tarafından Öngörülen Veriler İle Deneysel Verilerin Uyumluluğunun Karşılaştırılması **31**

Şekil 4.5 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Döngü ve Katı Sıvı Oranı Etkisi **38**

Şekil 4.6 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Sıcaklık ve Katı Sıvı Oranı Etkisi.....**39**

Şekil 4.7 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Katı Sıvı Oranı Etkisi.....**39**

Şekil 4.8 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Sıcaklık ve Döngü Etkisi.....**40**

Şekil 4.9 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Döngü Etkisi **40**

Şekil 4.10 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Sıcaklık Etkisi **41**

Şekil 4.11 : Sistem Tarafından Öngörülen Veriler İle Deneysel Verilerin Uyumluluğunun Karşılaştırılması **41**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: 2016- 2018 Yılları Arasında Türkiye'deki Nar Üretimi (TUİK) [8].....**2**

Tablo 2.2 : 100g Nar Tanesinin Kimyasal İçeriği [22,23].....**5**

Tablo 2.3 : Gıda Uygulamalarında Ultrases Kullanımına Ait Örnekler [62] 11

Tablo 2.4 : Gıda Alanında Mikrodalga Kullanımı [71].....**13**

Tablo 3.1 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Deney Düzeneği.....**21**

Tablo 3.2 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Deney Düzeneği **23**

Tablo 3.3 : GC FID Fırın Koşulları **23**

Tablo 4.1 : Soğuk Sıkma Nar Çekirdeği Yağı Bileşimi **24**

Tablo 4.2 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 2 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **25**

Tablo 4.3 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 7 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **25**

Tablo 4.4 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 8 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **26**

Tablo 4.5 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 9 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **26**

Tablo 4.6 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 10 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **27**

Tablo 4.7 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 11 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi **28**

Tablo 4.8 : Mikrodalga Ekstraksiyonu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi (Çözücü: Hekzan).....**28**

Tablo 4.9 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Verim (%) Sonuçları (DMS) **29**

Tablo 4.10 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Deneysel Verilere Uygulanan Anova Test Sonuçları.....**32**

Tablo 4.11 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 5 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi.....**33**

Tablo 4.12 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 18 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşim.....**34**

Tablo 4.13 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 17 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşim.....**34**

Tablo 4.14 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 21 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi.....**35**

Tablo 4.15 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 24 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşim.....**35**

Tablo 4.16 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 10 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşim.....**36**

Tablo 4.17 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi (Çözücü: Hekzan).....**37**

Tablo 4.18 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Verim (%) Sonuçları (DMS).....**37**

Tablo 4.19 : Ultrases Ekstraksiyonunda Deneysel Verilere Uygulanan Anova Test Sonuçları.....**42**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Hertz	: Saniye Başına Düşen Devir Sayısı
watt	: Güç
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
AP	: Sinyalin Gürültüye Oranı
Df	: Serbestlik derecesi
p değeri	: Anlamlılık değeri
f	: Varyans homojenliği

Kısaltmalar	Açıklama
TUIK	: Türkiye İstatistik Kurumu
GC	: Gaz Kromatografi
GC FID	: Gaz Kromatografi Alev İyonlaşmalı Dedektör
SS	: Soğuk Sıkma
US	: Ultrases
MD	: Mikrodalga
DMS	: Dimetil Süksinat

ÖZET

PUNİSİK ASİTCE ZENGİN BİTKİ ÖZÜTÜ EKSTRAKSİYONU VE OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal UYAR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman : Doç. Dr. Aslı GÖK

Bu tez çalışması kapsamında nar çekirdeğinden soğuk sıkma, ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon metotları ile nar çekirdek yağı elde edildi. Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonlar için ekstraksiyonu etkileyen parametreler değiştirilerek deney tasarımı oluşturuldu. Çözücü olarak dimetil süksinat ve karşılaştırma amaçlı hekzan kullanıldı. Elde edilen yağların verim hesaplamaları yapıldı.

Verim hesabı yapılan yağların, yağ asitleri kompozisyonu analizi gerçekleştirildi. Nar çekirdek yağının en büyük yağ asidi bileşeninin punisik asit olduğu belirlendi. Punisik asitle beraber nar çekirdek yağının kompozisyonunda palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, cis-11-eicosenoik asit ve lignoserik asit çeşitleri olduğu belirlendi.

Ekstraksiyon metotları hem punisik asit eldesi açısından hem de ekstraksiyonları etkileyen parametrelerden biri olan çözücü seçiminin punisik asit eldesine etkisi açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirildi.

Aralık 2021, 67 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nar çekirdek yağı, Punisik asit, Mikrodalga destekli ekstraksiyon, Ultrases destekli ekstraksiyon, Yağ asitleri kompozisyonu

SUMMARY

Extraction and Optimization of Punicic Acid Enriched Plant Extract

M.Sc. THESIS

Hilal UYAR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Aslı GÖK

Pomegranate seed oil was provided with cold press, ultrasonic and microwave assisted extraction methods under this thesis. Experimental design was created by changing the parameters which affect the extraction for ultrasonic and microwave assisted extractions. Dimethyl succinate was used as solvent in ultrasonic and microwave assisted extractions and hexane was the comparison solvent. The yield calculation of the obtained oils were done.

Fatty acid composition analysis was done for oils which yield calculation were done. Punisic acid which is the most important ingredient from in fatty acids composition of pomegranate seed oil was determined. In addition to punisic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, cis-11-eicosenoic acid and lignoceric acid were determined in fatty acids composition of pomegranate seed oil.

Extraction methods were evaluated comparatively both in terms of obtaining punisic acid and in terms of the effect of solvent selection which is one of the parameters affecting extractions, on the providing of punisic acid.

December 2021, 67 pages.

Keywords: Pomegranate seed oil, Punisic acid, Microwave Assisted Extraction, Ultrasound Assisted Extraction, Fatty Acids Composition

1. GİRİŞ

Punica granatum L. ailesinden olan nar, tropik ve subtropik bölgelerde yetişir. Lezzeti ve sağlığa olan faydalarından dolayı, cennet meyvesi olarak da bilinir [1]. Orta Çağ'da ise çekirdekli elma anlamını gelen *Pomuni granatum* olarak bilinmektedir [2,3].

Yetiştirilme koşullarının toleranslı olmasından dolayı dünyada yaygın bir şekilde yetiştirilir. (örneğin yakın ve uzak doğu bölgerinde, Orta Asya, Türkiye, Irak vb...) [4]. Narın bu kadar geniş bir alana yayılmasının nedenlerinden biri de, kuşların nar tanelerini tüketmesi ve dışkı yolu ile yaymalarıdır [5].

Nar hasadı, bölgelere ve çeşidine göre göre farklılık göstermekle beraber uygun tarihler genellikle Ağustos sonunda başlanıp Kasım ortalarına kadar hasat edilmesi yönündedir. Hasat sonbaharda meydana gelecek yağışlardan ve donlardan önce gerçekleştirilerek bu etkilerden etkilenmemesi amaçlanır [6].

Çeşitli kaynaklara göre narın geçmişi 5000 yıl öncesine dayanmaktadır. Bu nedenle insanlık tarihi açısından önemli bir yere sahiptir. Bu meyvenin bilindiği toplumlarda farklı değerler yüklenerek yer almıştır. Ayrıca kutsal kitaplarda da bahsedildiği bilinmektedir. Kullanım alanları açısından da oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir. Boyama ve süsleme alanlarında kullanımını da görmek mümkündür [7].

Bu çalışmada farklı ekstraksiyon metotları kullanarak nar çekirdek yağının eldesi ve elde edilen yağdaki punisik asit miktarının analiz edilmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra çalışma sırasında kullanılan çözücünün de çevre dostu olması hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NARIN DÜNYA VE TÜRKİYE'DEKİ DAĞILIMI VE ÜRETİM ALANLARI

Yetiştiriciliğinin kolay olması sebebiyle dünyanın farklı yerlerinde nar üretimi görmek mümkündür. Akdeniz, Çin, Hindistan, Güney Amerika, Azerbaycan ve Avusturya gibi ülkelerde nar yetiştiriciliği yapılmaktadır. Nar üretiminde Çin, Hindistan ve İran başı çeken ülkelerdendir [7].

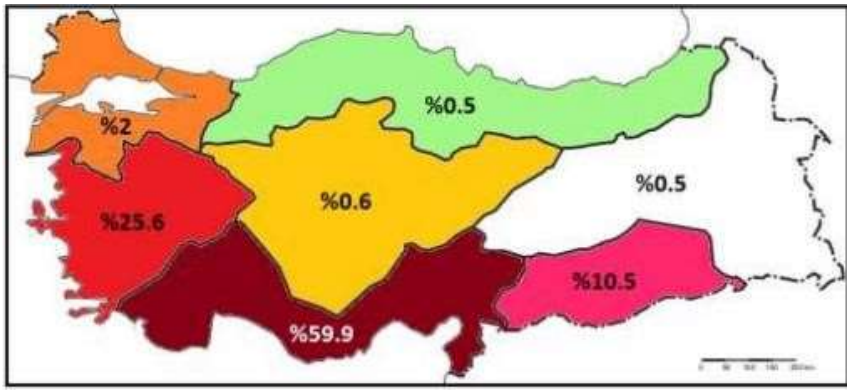
Ülkemizdeki nar üretim miktarına bakıldığında TUIK verilerine göre 2016 yılında 340.556 ton civarlarındayken 2018 yılında % 158 gibi büyük bir artışla 537.847 tona yükselmiştir. Üretimi Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde yapılmaktadır. 2016 yılındaki ihracat oranına bakıldığında 147 bin ton iken 2018 yılında % 140 artış oranıyla 205 ton olarak belirtilmektedir. 2018 yılında 900 bin $ karşılığında 900 ton nar ihracatı yapılmıştır, İhracat oranı gittikçe artan bir orana sahiptir. Yapılan ARGE çalışmaları ve bu çalışmaların üreticiye doğru aktarılması sayesinde üretim ve artan üretimle birlikte ihracat oranı yıldan yıla artış göstermektedir.

İl bazında üretim miktarı incelendiğinde, ilk sırada Antalya yer almaktadır. Antalya'nın ardından sırasıyla Muğla, Mersin olmak üzere ülkemizde nar üretimi gerçekleşmektedir. 2016-2018 yılları arasında ülkemizde en fazla nar üretimin yapıldığı illerdir. [8].

Tablo 2.1: 2016- 2018 Yılları Arasında Türkiye'deki Nar Üretimi (TUİK) [8]

İller	2016		2017		2018	
	Miktar	%	Miktar	%	Miktar	%
Antalya	111.041	23,87	113.040	22,49	123.880	23,03
Muğla	73.183	15,73	81.403	16,20	87.306	16,23
Mersin	66.595	14,32	72.152	14,36	83.159	15,46
Adana	44.861	9,64	47.698	9,49	67.688	12,58
Denizli	44.751	9,62	45.616	9,08	44.129	8,2
Hatay	20,430	4	27.460	5,46	22.012	4,09
Gaziantep	18,578	3,99	19.234	3,83	19.376	3,63
Aydın	14,969	3,22	15.578	3,14	15.122	2,81
İzmir	13,023	2,80	14.036	2,79	14.886	2,77
Adıyaman	7,748	1,67	9.672	1,92	10.295	1,91
Şanlıurfa	9,489	2,04	10.240	2,04	10.016	1,86
Diğer İller	40,532	8,71	46.257	9,2	39.978	7,43
Toplam	**340.556**	**100,00**	**502.386**	**100**	**537.847**	**100**

Güneydoğu Anadolu, Akdeniz ve Ege bölgeleri nar üretiminin % 95,5'ini kapsamaktadır. (Şekil 2.1) [7].



Şekil 2.1: 2010 Yılına Ait Narın Türkiye Geneli Dağılımı (%)

Son yıllarda Türkiye'de nar kullanım alanlarının artmasıyla beraber üretiminde de ciddi artış meydana gelmiştir. Ayrıca uygun ortam şartları sağlandığında farklı türlerin de üretiminin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Örneği son yıllarda üretilmeye başlanan koyu kırmızı nar, hicaz yolu ve mayhoş nar çeşitleri yurtdışına yüksek fiyatlardan pazarlanabilmektedir. Özellikle hicaz narı sahip olduğu yüksek verim, depolama ve kolay nakliye imkanları sayesinde büyük avantaj sağlamaktadır [9].

2.2.NARIN KULLANIM ALANLARI

Nar besin değeri açısından çok zengin bir meyve olduğu için birbirinden farklı birçok kullanım alanı bulunmaktadır [10]. Gıda endüstrisinde; nar pekmezi, sodası, likörü ve şarabı olarak kullanılabildiği gibi, Toros köylerinde, nar suyu ve buğdayın kaynatılarak "Topalak" adı verilen çerez elde edilmektedir. Fransa'da nar suyu ile elde edilen "Grenadine" olarak adlandırılan içki bulunmaktadır. Nar suyunun alkollü kokteyl ve içkilerde kullanımı mevcuttur. Hindistan'da ise farklı bir uygulama olarak elde edilen yabani nar tanelerinin kurutulmasıyla "Anardana" olarak adlandırılan çerez sıkça tüketilmektedir [11-17]. Yunanistan'da ise tercih edilen tüketim yöntemlerinden bazıları likör yapımı, salata, reçel, sos ve jöledir [18].

Narın yapısında bulunan antioksidanlar, C vitamini ve fenolik bileşiklerin insan sağlına önemli katkıları olduğu bilinmektedir. Yapısında bulunan serbest radikallerin kanser ve kalp

damar hastalıklarını önlemede etkinliği olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ilaç sanayisinde de sık bir şekilde kullanılmaktadır [7].

2.3. **NAR ÇEKİRDEĞİ VE YAĞI**

Nar tanelerinin suyu alındıktan sonra kalan posanın aşağıda görsel olarak eklendiği gibi, yıkama ve fırçalama prosesinden geçirilerek kurutma tünelleri sayesinde kurutulması prensibine dayanır.



Şekil 2.2 : Bir Fabrikada Nar Çekirdeğinin Kurutulma Prosesi [7]

Yaklaşık olarak 5m boyunda olan nar ağaçları çalı şeklindedir. Hasat zamanı meyve tam olgunlaştıktan sonra gerçekleştirilir. Olgunlaştığı kabuğunun parlak kırmızı sarı olmasından anlaşılır. Nar tanesi 3'kısımdan meydana gelir. Meyvenin yaklaşık %3'lük kısmını çekirdek oluştur ve çekirdeğin de %20 si yağdan oluşmaktadır. %30'luk kısım ise meyvenin su kısmından gelmektedir [19]. Son yıllarda yapılan farmakolojik çalışmalar sonucunda narın içeriğinin araştırılmasına başlanmış olup bu farmakolojik etkilere içeriğindeki bileşenlerin neden olduğu görülmüştür [20]. Nar çekirdeğinin bileşenlerine bakıldığında gliseridler, steroller, monoasilgliseroller ve bunlara ek olarak protein ve petkin şekerleri olduğu görülmektedir [21]

Tablo 2.2 : 100g Nar Tanesinin Kimyasal İçeriği [22,23]

İçerik	**Miktar**	**İçerikler**	**Miktar**
Su	72,6-86,4 g	**Potasyum**	259 mg
Enerji	63 - 78 kcal	**Karoten**	kalıntı
Protein	0.05 - 1.6 g	**Thiamin**	0,003 mg
Yağ	0.9 g	**Barik Asit**	0,005 mg
Karbonhidrat	15,4 – 19,6 g	**Askorbik Asit**	4,0 – 4,2 mg
Lif	3,4 – 5,0 g	**Sitrik Asit**	0,46 – 3,6 mg
Küf	0,36 – 0,73 g	**Riboflavin**	0,012 – 0,03 mg
Kalsiyum	3,0 - 12,0 mg	**Sodyum**	3,0 mg
Fosfor	8,0 – 37,0 mg	**Magnezyum**	9 mg
Demir	0,3 – 1,2 mg	**Niasin**	0,180 – 0,3 mg

Nar (Punica granatum L.), yüksek toplam polifenol konsantrasyonunu içeren bilinen en eski yenilebilir meyvelerden biridir [24]. Nar endüstriyel işlemler sonrasında büyük miktarda atık bırakır. Bu atıkların yok edilmesi çevremiz açısından sorun teşkil etmektedir. Yapılan bazı çalışmalar sonrasında bazı nar türlerinin meyvelerin tohum ve kabuk biyoaktivitesinin, posalarının biyoaktivitelerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [25].

Narın ana atığı kabuk kısmıdır ve biyolojik olarak çok çeşitli aktif bileşenlere sahiptir. Bu yapısından dolayı çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Flavonoidler ve fenolik asit gibi antioksidanları içermektedir [26]. Fenolik bileşiklerin yüksek antioksidan özelliği nedeniyle günümüzde bu araştırmalara halen daha devam edilmektedir [27, 28]. Son çalışmalara göre kabuk kısmın, aril kısımdan daha fazla antioksidan içermesi ile ilgili bulgular elde edilmiştir. E vitamini açısından oldukça zengin olan nar çekirdek yağı, ayrıca bünyesinde polifenoller ve antioksidan bulundurur. Genel olarak değerlendirildiğinde, immüno-düzenleyici aktivite yara iyileştirme [29] antioksidan [30] ve antimikrobiyal aktivite [31] özellikleri bulunmaktadır.

Narın yetiştirilme koşulları ve iklim faktörleri nar çekirdek yağının içeriğini belirler [32,33] . Narın çekirdeğinin yaklaşık %12-20'sini nar çekirdek yağı oluşturmaktadır [34]. Yağ, konjuge asitler (linoleik ve linolenik yağ asitleri) bakımından oldukça zengindir [35]. Konjuge yağ asitlerini yapısında bulundurması nedeniyle önemli bir yağ çeşididir [20].

Nar çekirdek yağının kompozisyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bileşimi oluşturan en önemli asitin punisik asit olduğu görülür. Bunu takiben linoleik asit, palmitik asit, oleik ve stearik asidin yer alır. Nar çekirdek yağının kullanım alanları arasında özellikle ilaç ve kozmetik sektörü yer almaktadır. Bu amaçla kurutulmuş nar çekirdeğinin yurtdışına ihracatı yapılmaktadır [7].

Nar çeğirdeği ve yağı üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle nar çekirdek yağı içerisinde yer alan punisik asit sayesinde sağlık sektöründe kullanılabileceği üzerinde durulmuştur. Özellikle karaciğerdeki değerleri düzenleme, prostat kanserinin önlenmesinde ve cilt ürünlerinde etkili olduğu öne sürülmektedir [7].

2.4. TOHUM VE MEYVELERDEN YAĞ ELDESİ İÇİN UYGULANAN BAZI EKSTRAKSİYON İŞLEMLERİ

2.4.1. Ultrases Destekli Ekstraksiyon

Katı, sıvı ve gaz gibi denge durumundaki ortamlarda moleküllerin meydana getirdiği mekanik titreşim sonucu ses oluşmaktadır ve enerjinin bir türü olarak tanımlanır. Ses titreşiminin periyot ve saniyedeki devir sayısı ise sesin frekansı olarak tanımlanır [36].

Ses dalgasının sınıflandırılması;

1. Ultrases: 20.000 hertz üzeri - 2 -15 MHz frekanslı ve işitemediğimiz ses
2. İşitilebilen ses: 20-20.000 hertz aralığında ve işitebildiğimiz ses
3. Infrases: Frekansı 20 hertz veya altındaki ses

Ultrasonik ses dalgası cihazları ile ortama ses dalgalar yayılır ve cihazın çalışma aralığı 20-50 kHz olarak bilinir. Ultrases, nesnelerin titreşimi sonucu, ortam içerisinde genişleme veya sıkışma sonucu ilerlemesi ve duyamayacağımız kadar yüksek frekanslı yüksek bir mekanik enerji çeşididir [37]. Ultrasonik ses dalgaları, insanların işitebildiği frekans aralığının üstündeki ses dalgaları olarak bilinmektedir ve ultrasonik enerji Paul Langevin tarafından keşfedilmiştir [38]. Bilinen ilk uygulaması askeri amaçlı denizaltıların tespitidir [39]. Ayrıca binalardaki betonların hata tespitinde, hayvanlarla iletişim kurulmasında ve gıda uygulamalarında kullanılabilmektedir [40]. Sıvı içerisinde dalganın ilerlemesi daha kolay

olduğundan katı-sıvı veya sıvı-sıvı ortamlarda ultrasonik uygulamaları daha sık görülmektedir.

Ultrasonik destekli ekstraksiyoun gıda uygulamalarında tercih nedenlerinden biri yayılımı ve kütle transferinin gerçekleşme süresinin kısa oluşudur. Moleküllerin titreşimine bağlı olarak düzgün dağılımlı ısı enerjisi açığa çıkar. Çalışma süresinin kısalığı, enerji tasarrufu ve yüksek verim gibi avantajları bulunan bir yöntemdir. Ayrıca gıdalardaki vitamin ve kalitesinde azalmanın düşük olması, az besin kaybı gibi özelliklerinin bulunması da bu metodun avantajları arasında sayılabilir [40, 41].

Ultrason yöntemi ile hücre duvarları mekanik olarak yıkıma uğrar ve bu şekilde kütle aktarımı kolaylıkla gerçekleşir. Parçalanma sayesinde hücre içinde bulunan ve özütlenmek istenen bileşenler solvent ortamına kolaylıkla geçiş yapabilir. Solventle temas süresinin kısa oluşu ve işlemin kolaylığı sebebiyle işlem süresi diğer ayırma metodlarına göreceli olarak daha kısa sürede tamamlanır. Ultrases destekli ekstraksiyon hem küçük hem de büyük ölçekte kullanılabilen bir tekniktir [38].

Ultrases uygulaması düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu olabilir. Düşük yoğunluklu ultrases, 100 kHz ve 1 W/cm^2 aralığındaki frekanslar kapsamaktadır. Düşük miktarda enerji kullanımı sayesinde ultrasonik dalgalar maddelere nüfus ederken kimyasal ve fiziksel olarak bir değişime neden olmazlar [42].Yüksek yoğunluklu ultrases dalgaları farklı gıda proseslerinde kullanılabilmektedir. Örneğin; ekstraksiyon, dezenfeksiyon, dehidrasyon prosesleri.

Mekanik ve termal etki olmak üzere ultrasesin iki farklı etkisi bulunmaktadır. Dalgaların etkisi ile oluşan ısının malzeme tarafından absorbe edilmesiyle açığa çıkar. Mekanik etki olarak ise, malzemeye uygulanan akustik titreşimlerin içinden geçtiği sıvıda kavitasyon etkisi oluşturması ve bunun sayesinde partiküllerin örnekten ayrılması prensibine dayanmasıdır. Kavitasyon, sıvıda çözünen gazların meydana getirdiği kabarcıkların büyümesi ve dağılmasıdır [43].

Ultrasonik kavitasyon, mekanik etki ile hücre duvarlarını yıkabilen ve yüksek difüsyon hızlarına izin veren kesme kuvvetleri meydana getirir [44]. Hücre duvarının parçalanması sonucu, hücre içerisinde yer alan içerikler, hücre dışarısına transfer olabilir. Kavitasyon kabarcık oluşumu; sonikasyon süresi, çözücü yüzey gerilimi, ultrason frekansı ve yoğunluğu,

viskozitesi ve içindeki gaz veya parçacık maddelerinin varlığı gibi fiziksel özelliklerin değişiminden etkilenmektedir [45].

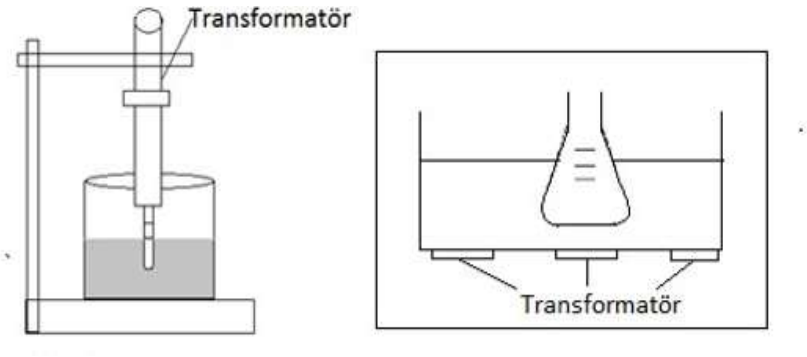
Ultrases dalgaları, ses dalgalarının, katı ve çözücü arasında geniş temas alanı sağlaması sayesinde ekstraksiyon için etkili bir yöntem olarak bilinmektedir. Ses dalgaları, katı örnekler için ekstraksiyonu, parçalama sonucu homejen karışmayı sağlarken, sıvı örnekler için ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, emülsiyonu ve homojenizasyonu gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır.

Ultrases destekli ekstraksiyonda, kolay proses, düşük ekipman maaliyeti, az miktar çözücü gerekliliği, prosesin kısalığı gibi avantajlar bulunmaktadır [46]. Bu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlarda geleneksel yönteme göre flavonoidler ve alkaloidlerin de ekstrakte edilebildiği görülmüştür [47]. Bu yöntemin avantajları yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Ultrasonik dalgaların gücü ve sıklığı gibi bazı sonikasyon faktörlerinin, olumsuz etkilerin de meydana gelebileceği ön görülmektedir. Bu nedenle, maksimum ekstraksiyon verimi için ekstraksiyon sıcaklığı, sıvı-katı ve oranı sonikasyon süresi en iyi şekilde ayarlanmalıdır [48]. Ayrıca, ultrasonik banyoların kullanıldığı durumda verimin maximum düzeyde eldesi için örneğin ultrases banyosu içerisindeki konumu da önemlidir [49]. [50]. Bu yöntem küçük ölçekli uygulamalarda kullanıldığı gibi büyük ölçekli uygulamalarda da kullanılabilmektedir[47]. Ayrıca endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilirliği belirtilmektedir [51].

2.4.1.1. Ultrasonik Cihazlar

Prob ve ultrasonik banyolar ticari ekipman olarak kullanılmaktadır [37]. Ultrasonik prob cihazları ve banyo cihazlarının kullanımı mevcuttur. Problu sistemler enerjileri örnek çevresinde topladıklarından banyo sistemlerine göre avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır [52]. Problu sistemler, banyolu sistemlere göre daha yüksek ultrasonik şiddete sahip olduğundan, katıların ekstraksiyonunda işlemi hızlandıracağı için problu ultrasonik cihazlar tercih edilmektedir [53].

Gıdalarda ultrases uygulaması için genellikle 2 farklı cihaz vardır ve en çok kullanılanı ultrasonik banyolardır [54]. Ayrıca ultrasonik problar, ultrasonik homojenleştirici olarak kullanılır ve doğrudan kavitasyon sağlamaktadır [55]. Şekil 2.3'te ultrases uygulamalarında kullanılan cihazların şematik gösterimi mevcuttur.



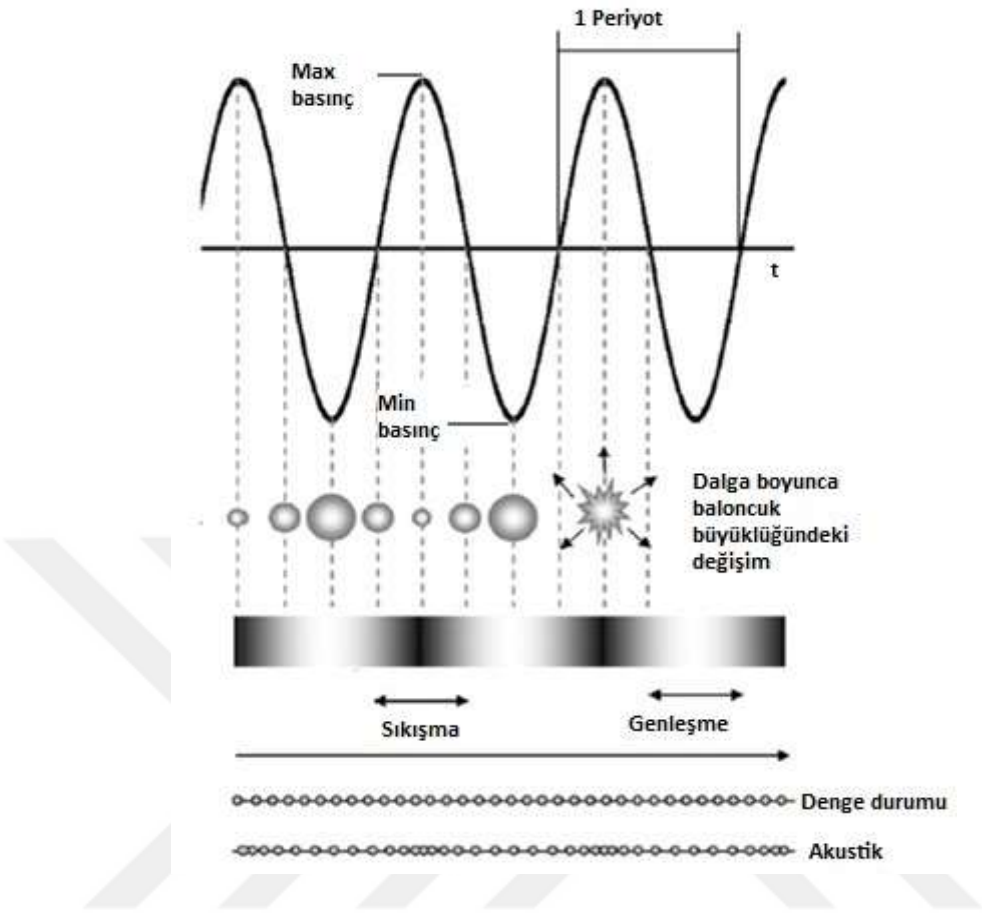
(a) (b)

Şekil 2.3 : Ultrases uygulamalarında kullanılan cihazlar
a.Ultrasonik prob, b. Ultrasonik banyo

2.4.1.2. Ultrases Mekanizması

Sıvılara uygulanan ultrases dalgalarının meydana getirdiği mekanik titreşimler bir döngü meydana getirirler (genişleme ve sıkışma meydana getirerek) [56]. Sıkışma esnasında pozitif etkiyle sıvı molekülleri birbirine iteklenir. Genişleme esnasında ise negatif baskıyla moleküller birbirinden ayrılır. Genişleme sırasında sıvının bütünlüğünü oluşturan bu kuvvet aşıldığında kavitasyon baloncukları da denilen hava baloncukları oluşur [57]. Kararlı ve kararsız olmak üzere baloncuklar 2 farklı şekilde oluşabilir.

Kararlı baloncuklar, düşük yoğunluklu alanlarda meydana gelir ve sürekli olarak genişleyip sıkışarak baloncukları yavaş yavaş büyütürler. Yüksek yoğunluklu akustik alanlarda ise genellikle geçici kavitasyon baloncukları oluşur. Büyüyen kavitasyon baloncukları birkaç döngü sonucunda dayanıksızlaşır ve sıkışma fazı esnasında patlarlar [38].Kavitasyonun oluşumu şeması Şekil 2.4'te görüldüğü gibi gerçekleşir [58] .



Şekil 2.4 : Ultrasonik kavitasyon [57]

Hem düşük yoğunluklu hem de yüksek yoğunluklu akustik alanda oluşan baloncuklar hızlıca büyür ve daha fazla enerji biriktiremez. Ani bir şekilde sıvı girişi ile baloncukta içe doğru patlama gerçekleşir. Patlama sonucu enerji üretilir [59]. Kavitasyonu etkileyen parametreler aşağıdaki gibidir:

Ses dalgası frekansı; yüksek frekans ile kavitasyon etkisi azalır [60].Düşük frekanslarda daha kuvvetli kavitasyon meydana gelir [61].

Ses dalgasının yoğunluğu; Artan ses dalgası yoğunluğu ile akustik alandaki genliğin artmasıyla daha kuvvetli baloncuk patlaması meydana gelir [60].

Çözücü Özellikleri; Düşük viskozite, yüksek buhar basıncı ve düşük yüzey gerilimi özelliğindeki çözücüler kavitasyonu kolaylaştırır [60].

Gaz özellikleri; Çözünebilir gaz varlığında daha fazla sayıda kavitasyon baloncuğu oluşmasını sağlar [60].

Dıştan basınç etkisi; Dışarıdan yüksek basınç uygulanması, sıvı buhar basıncını azaltacağından kavitasyon için daha güçlü bir kuvvete ihtiyaç duyulur [61]. Sıcaklık; kavitasyon ile ortam sıcaklığı doğru orantılıdır.

2.4.1.3. Gıdalarda ultrases uygulamaları

Son zamanlarda ultrases yönteminin kolay uygulanabilirliği, ucuz ve verimin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı farklı gıdalarda kullanımı sıklaşmıştır. Gıda uygulamalarında ultrasesin kullanıldığı bazı alanlara ilişkin bazı örnekler tablo 2.3 ile gösterilmektedir [62].

Tablo 2.3 : Gıda Uygulamalarında Ultrases Kullanımına Ait Örnekler [62]

Mekanik Etkileri	**Kimyasal ve Biyokimyasal Etkileri**
Katı yağların ve şekerlerin kristalizasyonu	Enzim aktivitesinin inhibisyonu
Gaz giderme	Atık arıtma
Köpük kırma	Mikroorganizmaların inaktivasyonu
Filtrasyon ve kurutma	Canlı hücrelerin modifikasyonu
Ekstraksiyon	Ekipmanların sterilizasyonu
Karıştırma ve homojenizasyon Ultrason destekli dondurma	
Hava kaynaklı tozların çökeltilmesi	
Etin olgunlaştırılması Kesme	

2.4.2. Soğuk Sıkma Metodu İle Ekstraksiyon

Soğuk sıkma yöntemi kimyasal ve ısıl işlem uygulama gerekliliği bulunmayan bir yöntemdir. Sıkma yöntemi genellikle yağ çıkarma işleminin ilk aşaması olarak tanımlanır. Farklı metotlarda elde edilen yağlara nazaran elde edilen yüksek kaliteli ve yüksek besin değerli yağ sebebiyle son yıllarda popüler olan bir yöntem haline gelmiştir. Uygulanabilme kolaylığı, çözgen kullanma zorunluluğunun olmaması, yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve düşük enerji ile yüksek verim sağlanabilmesi, antioksidatif özellikli polifenolik bileşikleri koruyarak yağda

oksidatif bozunmalara engel olması bu metodun en önemli avantajları olarak belirtilebilir [63].

Diğer yöntemlere nazaran elde edilen yağ miktarı daha azdır ancak çözücü kullanımı olmadığından yağı kimyasal kirlilikten koruması nedeniyle tüketici açısından güvenilir ürünler eldesini sağlamaktadır [64]. Soğuk sıkım yönteminde sıcak sıkım metoduna göre daha az yağ elde edilmesine rağmen ısıl işlem sebebiyle meydana gelebilecek renk tat ve koku gibi yağın özelliklerinde değişim soğuk sıkım metodunda görülmemektedir [65]. Endüstride yağlı tohumlardan soğuk sıkım ile elde edilen yağlar, ön temizleme, kurutma, öğütme ve presleme aşamalarından oluşmak üzere 4 farklı işlemle yapılır [66]. Soğuk sıkma ile yağ eldesi, mekanik ram presleme, hidrolik presleme veya dişli öğütücülerle presleme gibi farklı metotlarla yapılabilmektedir [65]. Laboratuvar uygulamalarında ise yağlı tohum preslenir, ardından elde edilen su ve yağ karışımı santrifüjlenerek yağ sudan ayrılır, elde edilen yağ şişelerde saklanır [67].

2.4.3. Mikrodalga destekli Ekstraksiyon

Mikrodalga ekstraksiyonun kökeni ikinci dünya savaşı dönemine dayanmakla beraber 1970 li yıllarda laboratuvarda kullanımına başlanmıştır. Mikrodalganın gücü, bitki materyali mikrodalga ekstraksiyonunu etkileyen faktörlerdendir [68].

Bu yöntemde polar kimyasalların dielektrik sabitiyle parallel olarak enerjiyi absorblama özelliği temeline dayanmaktadır. Geleneksel yöntemlere nazaran mikrodalgadaki ısıtma, hızlı ve her yerde eşit olacak şekilde homojen bir şekilde meydana gelir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon, nutrasötiklerin ekstraksiyonu için kullanan faydalı yöntemlerden biridir. Yöntem katı matrisin veya çözücünün verimli ve homojen bir şekilde ısıtılmasıyla toplam hacimdeki katı bitki matrisine veya çözücüye hızlı bir enerji iletimi sunar. Bitki materyali içindeki su, mikrodalga enerjisini emdiğinden, hücre bozulması, kimyasalların matristen desorpsiyonunu kolaylaştıran ve nutrasötiklerin geri kazanımını geliştiren aşırı ısınma ile desteklenir [69].

Mikrodalgalar 1m ile 1 mm arasındaki dalga boylarında (infrared ile radyo dalgaları arasında) ve 300 MHz ile 300 GHz frekans arasında iyonize olmayan elektromanyetik dalgalar olarak tanımlanır. Gıdalar için büyük çoğunlukla 2450 MHz frekans uygulanmaktadır.

Mikrodalgayla ısıtma sonucunda dielektrik ve iyonik kondüksiyon olarak iki mekanizma bulunmaktadır. Dielektrik ısıtma için, dipolar yapıda olan moleküllerin elektrik alandaki neden olduğu değişiklik kaynaklı dönmesi sonucu yeniden düzenlenmesidir. Bu hareket kaynaklı meydana gelen titreşim, ısı açığa çıkmasına neden olur.

İyonik kondüksiyon mekanizmasında ise manyetik alan sonucunda iyonların hareketi kaynaklı meydana gelir. Çözücünün iyon akışına direncinden dolayı meydana gelen sürtünmedan dolayı çözücü ısınmaktadır. Bu iki mekanizma birçok uygulamada eş zamanlı meydana geldiği görülmektedir [54].

Gıdalarda uygulanan mikrodalga ısıtma işleminde farklı parametrelerin etkili olduğu görülmektedir. Örn; Termal özellik, mikrodalganın etkin gücü, ısıtmanın hızı, iletkenlik, kullanılacak gıdanın kütlesi, fiziksel yapı, su miktarı, öz ağırlık gibi parametreleri esansiyel yağların kalitesi gıda endüstrisinde de büyük önem taşımaktadır. Açıkça görüldüğü üzere, uçucu yağların ve bunların izolatlarının verimi ve kalitesi ekstraksiyon çeşidine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Mikrodalga yöntemi, uzun yıllardır gıdalarda farklı uygulamalar için kullanıldığı gibi ekstraksiyondaki verimliliğin de arttırılması amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır [70].

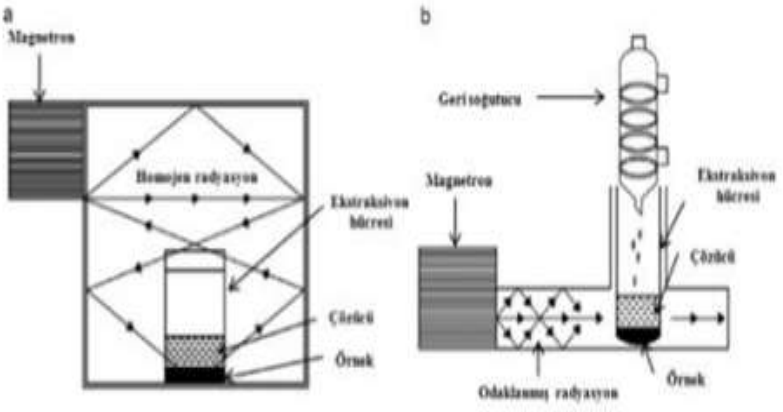
Tablo 2.4 : Gıda Alanında Mikrodalga Kullanımı [71]

Uygulama	Amaç	Ürün
Temperleme	Donma derecesinin altında sıcaklığı yükselt me	et, balık, tereyağı
Vakum Kurutma	Nem içeriğini düşürme	Tohumlar, tahıllar, turunçgil suları
Dondurarak Kurutma	Nem içeriğini düşürme	Et, sebzeler, meyveler
Kurutma	Nem içeriğini düşürme	Makarna, pirinç, atıştırmalıklar
Pişirme	Aroma ve tektürü düzenleme	Jambon, köfte, patates
Ağartma	Bozulmuş enzimlerin inaktivasyonu	Meyve, mısır, patates
Fırınlama	Isıtma ve kabartıcı ajanların aktivasyonu	Ekmek, hamurişleri, donut
Kavurma	ısıtma ve ısıtma reaksiyonlarını geliştirmek	Kahve, kakao, yemişler
Pastörizasyon	Vejatatif mikroorganizmaların inaktivasyonu	Süt ürünleri, hazır gıdalar
Sterilizasyon	Mikrobiyel sporların inaktivasyonu	Hamurişleri, peynirler, süt ve meyve suları

Şimdiye kadar, uçucu yağlar, aromalar, pestisitler, fenoller, dioksinler ve diğer organik bileşikler, toprak, tortu, hayvan dokuları, yiyecek ve bitki malzemeleri gibi çeşitli matrislerden verimli bir şekilde uygulandı. Tüm uygulamalar, mikrodalga destekli çözücü ekstraksiyonunun bu tür malzemeler için geleneksel tekniklere iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir.

Genel olarak mikrodalga ekstraksiyonunun avantajları ele alındığında; kısa süre, az miktarda çözücü kullanımı, yüksek verim, yüksek geri kazanım, uygulanabilirliğinin kolaylığı, uygun maaliyet ve geniş çözücü ve çözücü karışımlarının seçiminin geniş olması öne çıkmaktadır. Dezavantajlarına bakıldığında ise, ısı kaynaklı bileşenin denatürasyon olması, katı olarak belirtilen bölüm ayrılması için ek işlem gerektirmesi(santrifüj veya filter), ekstraksiyon işlemine tabi tutulacak çözücü veya bileşenin uçucu veya apolar olması sonucu mikrodalganın etkili bir şekilde gerçekleşememesi ve bu ekstraksiyon işleminin yüksek sıcaklık gerektirmesi.

Ticari olarak temin edilebilen iki tür mikrodalga destekli ekstraksiyon sistemi vardır: kapalı ekstraksiyon kapları ve atmosferik basınçta odaklanmış mikrodalga fırınlar [69]. İlk olarak kapalı sistem ekstraksiyonu, kontrollü basınç ve sıcaklık altında kapalı bir kap yardımı ile gerçekleştirilen mikrodalga ekstraksiyon yöntemidir. İkinci bir mikrodalga ekstraksiyonu ise açık kap kullanılarak atmosferik basınç altında gerçekleştirilen ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntem kullanılan çözünün azlığı ve sürenin kısa olması sebebiyle avantaşlı bir yöntemdir.Mikrodalga ekstraksiyonu iki farklı yöntem kullanılarak uygulanabilir.

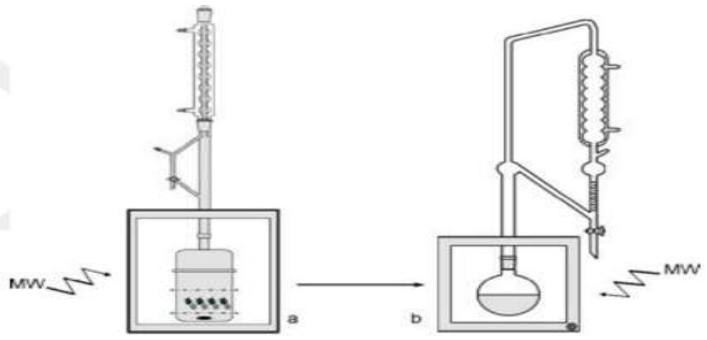


Şekil 2.5 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Şeması (a.kapalı, b.açık) [70]

Kapalı kap sisteminde solvent, atmosfer basıncındaki kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılabilir. Bu şekilde verimliliğin arttırılması amaçlanır. Kapalı sistemlerde, ekstraksiyon süresinin kısa olması, az miktarda solvent kullanılması gibi avantaların yanı sıra, sıcaklığın hızla yükselmesi nedeniyle daha uçucu olan bileşenlerin eldesini zorlaştırmaktadır [70].Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra, kapalı kabın sıcaklığı ortam sıcaklığına gelinceye kadar kapağın açılması beklenir. Bu amaçlı uçucu bileşenlerin daha iyi eldesi ve kaybın azaltılması amaçlanır. Ancak bu bekleme nedeniyle de ekstraksiyon süresinde uzama meydana gelmesi dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Esansiyel yağların eldesinde genellikle kapalı kap sisteminin kullanılması önerilir [72].

Açık kap sistemi, kapalı kap sisteminde yer alan güvenlik eksikleri nedeniyle geliştirilmiştir ve daha çok ısıl işleme dayanıksız bileşenlerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır [73].Atmosferik basınç altında gerçekleşen bir ekstraksiyondur [72]. Bu tür sistemlerde ekstraksiyon ünitesi bir geri soğutucuya bağlanır ve buharlaşan çözücünün yoğunlaması ile ekstraksiyon kabına geri verilmesi prensibine dayanır. Ayrıca genellikle bu sistemlerde odaklı mop kullanılır [73].

Mikrodalga ekstraksiyonu farklı yöntemlerle birleştirilerek de kullanılabilir [74]. Yağlı tohumlardan yağın eldesi amacıyla yapılan bir çalışmada mikrodalga sistemi Clegenver ve Soxhlet ile birleştirerek kullanmıştır. Bu sistem ile çevreye duyarlı bir sistem kurularak ekstraksiyon yapılması amaçlanmıştır (Şekil:2.6) .



Şekil 2.6: (a) Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu (b) Mikrodalga Destekli Clevenger Destilasyonu [75]

2.5. YAĞ ASİTLERİ KOMPOZİSYONU

Yağlar, yaşayan tüm organizmaların, varlıklarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan birim ağırlıkta en fazla enerji sağlayan enerji kaynağıdır. Katı ve sıvı yağlar, gliserol ve yağ asitlerinden oluşan trigliseritlerin esas olduğu bileşiklerdir [76].

Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini, içeriklerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonu belirlemektedir. Yağı meydana getiren yapılardan biri gliserol, bütün yağ bitkilerinde aynı şekilde bulunmaktadır. Ancak yağın oluşumundaki diğer unsur olan yağ asitleri, yağı çıkarılan bitkide farklı bir kompozisyonda bulunmaktadır. İçeriklerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonuna bağlı olarak yağın kullanım alanları belirlenmektedir. Yağ asitleri, yapısında karboksil grubu olan düz bir hidrokarbon zinciridir. Yağ asitleri, hidrokarbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ olup olmaması, çift bağ varsa bunların yeri ve sayısı gibi özelliklerle birbirinden ayrılmaktadır [77].

Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri genelde doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Tek bir çift bağdan oluşan ve oda sıcaklığında katı olan yağlar doymuş yağ asitleridir. Birden çok çift bağ içeren yağ asitleri ise doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar.

Yağın kalitesini etkileyen faktörler; besleme, teknoloji ve işleme değerleri, yağ asitlerinin yağdaki dağılımı ve pozisyonudur. Yağ asitlerinin kompozisyonu sabit değildir. Genellikle; morfolojik, fizyolojik, genetik etkenler yağ asitlerinin kompozisyonunu etkilemektedir [76].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Nar Çekirdeği

Çalışmamızda kullanılan nar çekirdeği ‘’Atasagun Şifalı Bitkiler-Baharat&Kuruyemiş’’ firmasından alınmıştır. Şekil 3.1’de nar ve nar çekirdeği gösterilmektedir.



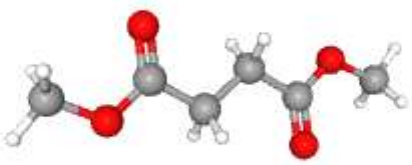
Şekil 3.1 : Nar ve Nar Çekirdeği Görseli

Punica granatum L. ailesinden olan nar, tropical ve subtropical bölgelerde yetişir. Lezzeti ve sağlığa olan faydalarından dolayı, cennet meyvesi olarak da bilinir [1].

3.1.2. US ve MD Ekstraksiyonlarında Çözücü Olarak Kullanılan Dimetil Süksinat

Literatürde yapılan çalışmalarda çoğunlukla hekzan, methanol ve etanol ile çalışılmaktadır. Ancak son yıllarda talep görmekte olan helal üretim standartları gereği alkol alternatifi çözücü arayışları devam etmektedir. Ayrıca Hekzan düşük kaynama noktası sebebiyle her ne kadar bazı gıda proseslerinde kullanıma uygun olsada kanserojen ve fazlası insan vücudu için zararlıdır [78].Bu sebeple ekstraksiyon verimi yüksek alternative ve daha az çevreye zararlı çözücü arayışları halen daha devam etmektedir. Bu çalışmada bu amaçla çevre dostu bir çözücü olan dimetil süksinat seçilmiştir.

Dimetil süksinata ait Cas no: 106-65-0 olup kapalı kimyasal formülü $C_6H_{10}O_4$’tür. Molekül ağırlığı 146.14 g/mol, yoğunluğu 1.1198 g/cm^3, erime noktası: 18-19 ° C, kaynama noktası 760 mmhg'de 195.3 ° C, parlama noktası: 88.4 ° C’dir [79].



Şekil 3.2 : Dimetil Süksinat Kimyasal Formülü

Dimetil süksinat, fındıklarda da bulunabilen metil alkol ve süksinik asidin diesterine aittir. Düşük uçuculuğa sahip biyolojik olarak parçalanabilen bir esterdir. Bu nedenle de çevre dostu olarak değerlendirilmektedir. Genellikle parfümeride kullanılabilen bir aroma maddesidir ve cilt bakım maddeleri gibi kişisel bakım ürünlerinde de kullanılabilirler. Ayrıca fonksiyonel sıvılar (açık sistemler), ara ürünler, boya katkı maddeleri, kaplama katkı maddeleri, pigmentler ve viskozite ayarlayıcılar vb. gibi çeşitli endüstriyel kullanım alanlarına da sahiptir. Dimetil süksinat, farmasötiklerin yanı sıra zirai kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Suda az çözünür özelliğine rağmen, su bazlı sistemlerde uygulanan bir yüzey aktif madde olarak da işlev görebilir [80].

3.2. **METODLAR**

"Atasagun Şifalı Bitkiler-Baharat&Kuruyemiş" mağazasından alınan nar çekirdekleri Premier marka öğütücü (Şekil 3.3) ile öğütülmüştür. Elde edilen öğütülmüş nar çekirdeğinden ultrases destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve soğuk sıkım ekstraksiyon metotlarıyla yağ elde edilmiştir. Farklı ekstraksiyon metotlarının nar çekirdek yağında önemli bir asit çeşidi olan punisik aside etkisinin gözlemlenebilmesi için yağ asitleri kompozisyonunu incelenmiştir.



Şekil 3.3 : Premier Marka Öğütücü

3.2.1. Soğuk Sıkma İle Yağ Ekstraksiyonu

Soğuk sıkma yönteminde Şekil 3.4'te gösterilen laboratuvar ölçekli NF 80 model (Karaerler Makina, Ankara) soğuk sıkma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4 : NF80 Markalı Soğuk Sıkım Cihazı

Cihazın çalışma şartları ayarlanırken makinenin üretici firmasının tohumlar için önermiş olduğu başlangıç şartları ayarlanarak çalışılmıştır. Motor dönme devri 22'ye ayarlanmıştır. Kafa ısıtıcı parça sıcaklığı 100 ˚C'ye ayarlanmıştır. İşlem sonucunda elde edilen özütten istenmeyen kabuk ve benzeri parçaların ayrılması için santrifüj edilmiştir. Santrifüj cihazı (Nüve, İstanbul) devri 4000 rpm ve işlem süresi 20 dk olarak ayarlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen tohum yağı süzülerek çökeltiden ayrılmış ve Şekil 3.5'te görülen berrak sarı renkli özüt elde edilmiştir. Elde edilen yağ, yağ asitleri kompozisyonu analizine kadar dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 3.5 : Soğuk sıkma cihazı ile elde edilmiş nar çekirdeği özütü

3.2.2. Ultrases İle Yağ Ekstraksiyonu

Öncelikle nar çekirdekleri öğütülmüştür. Çözücü olarak DMS ve hekzan kullanılmıştır. Hekzan ile yapılan çalışmalar literatürede en çok çalışılmış çözücü olduğu için karşılaştırma amacıyla yapılmıştır. Bu sebeple önceki çalışmalardan seçilen katı sıvı oranı:5, döngü 2:2, süre 30 dk ve sıcaklık 40 °C olarak belirlenip ultrases ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. DMS ile yapılan çalışmalarda ise döngü, sıcaklık, katı sıvı oranı ve süre parametrelerinde değişiklikler yapılarak ekstraksiyon işlemi optimizasyonu sağlanmıştır. Ultrases destekli ekstraksiyon düzeneği şekil 3.6'da görülmektedir. Verileri incelemek ve bağımsız değişkenlerin tepki fonksiyonu olan verim üzerindeki etkisini incelemek amacıyla deneysel tasarım çalışması yapılmıştır. Deneysel tasarım çalışmasının temel amacı deney sayısını optimize ederek daha fazla aralıkta veri incelenmesidir. Tepki yüzey method bu amaçla kullanılan yöntemdir. Box Benkhen veya Merkezi Kompozit tasarım gibi farklı tasarımlar ile minimum deney sayısı ile çok geniş bir veri aralığındaki tepki fonksiyonu değişimini inceleme olanağına imkan tanır. Bu çalışmada deneysel tasarım için paket bir program olan Design Expert v.13 trial versiyonundan faydalanırmıştır. Deneysel tasarım tablosu, Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.6 : Sonics VCX500 Ultrases Deney Düzeneği

Deneysel tasarıma göre seçilen şartlara göre Dimetil süksinat öğütülmüş nar çekirdekleri ile birlikte cam ekstraktöre bağlanır. Cam ekstraktörün dışı ısıtma ve soğutma suyu geçirilecek şekilde tasarlanmıştır. Su banyosu ile uygun sıcaklığa getirilen sistem ekstraksiyon süresi ve döngü ayarlamaları yapıldıktan sonra ekstraksiyona başlar. Çıkan ürün istenmeyen tortulardan ayrılmak üzere santrifüjlenir. Ardından Sartorius marka Rejenere selüloz 0.45µm'lik filtrelerden süzülür. Solventin tamamını uzaklaştırmak ve yağın yapısının ısıtma ile bozulmaması amacıyla bu noktada gıda endüstrisinde sıkça kullanılan bir yöntem olan liyofilizasyon işlemi tercih edilmiştir. Liyofilizasyon, maddenin önce dondurulup sonrasında sublimasyon ve akabinde desorpsiyon ile solventin uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla Liyofilizasyon işlemi (Virtis Advantage, SP Scientific, Suffolk, UK) ile çözücüsü uzaklaştırılan nar çekirdeği yağı, yağ asitleri kompozisyonu analizine kadar dondurucuda saklanmıştır.

Tablo 3.1 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Deney Düzeneği

Numune	Katı Sıvı Oranı	Döngü	Sıcaklık	Süre
1	7,5	1	50	40
2	5	5	40	20
3	10	5	60	20
4	10	1	60	60

5	7,5	3	60	40
6	5	5	60	20
7	7,5	3	50	40
8	7,5	3	40	40
9	5	3	50	40
10	10	1	40	20
11	10	5	40	20
12	7,5	3	50	40
13	7,5	3	50	60
14	7,5	3	50	40
15	7,5	5	50	40
16	10	1	60	20
17	5	5	40	60
18	5	1	60	20
19	10	5	60	60
20	5	1	60	60
21	7,5	3	50	20
22	10	1	40	60
23	5	1	40	60
24	10	5	40	60
25	10	3	50	40
26	5	5	60	60
27	5	1	40	20

3.2.3. Mikrodalga İle Yağ Ekstraksiyonu

Öncelikle nar çekirdekleri öğütülmüştür. Çözücü olarak DMS ve hekzan kullanılmıştır. Hekzan ile karşılaştırma yapmak amacıyla 1 adet çalışma yapılmış olup deney şartları katı sıvı oranı:10, süre: 5dk ve güç: 200 watt olarak literartürden seçilmiştir. DMS ile yapılan deneylerde ise katı sıvı oranı, süre ve güç parametrelerinde değişiklikler yapılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ürün santrifüjlenerek katı partiküllerin çökmesi sağlanmıştır. Akabinde ultrases ekstraksiyonunda olduğu gibi 0.45 µm filtreden geçirilip solvent uzaklaştırma amacıyla liyofilizatör kullanılıp ham yağ elde edilmiştir. Elde edilen yağ, yağ asitleri kompozisyonu analizine kadar dondurucuda saklanmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon için de deneysel tasarım çalışması yapılmış ve bu amaçla hazırlanan deney düzeneği tablo 3.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Deney Düzeneği

Numune	Katı: Sıvı Oranı	Süre (Dk)	Güç (Watt)
1	7,5	3	250
2	5	3	300
3	5	4	250
4	7,5	4	200
5	7,5	2	200
6	5	3	200
7	7,5	3	250
8	10	3	200
9	7,5	3	250
10	7,5	2	300
11	10	2	250
12	7,5	3	250
13	7,5	4	300
14	10	4	250
15	10	3	300
16	5	2	250

3.2.4. Yağ Asitleri Kompozisyonu

Soğuk sıkma, ultrases ve mikrodalga ekstraksiyonu ile elde edilen yağlar, yağ asitleri kompozisyonu analizi ‘’İntertek Test Hizmetleri’’ firmasında gerçekleştirilmiştir. Cihaz olarak Shimadzu GC 2010 plus ve kolon olarak ZB Fame kapiler GC kolunu (20 m x 0.18 mm) kullanılmıştır. Kromotogram değerlendirmesi bilgisayarda yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1 ml/dk olan kuru hava kullanılmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklığı 250 °C’dir. Splitli enjeksiyon modu seçilmiş olup split oranı 1: 100’dür. Enjeksiyon hacmi 1 µl’dir. Yağ örnekleri 1/100 oranında n-heptan ile seyreltilmiştir. Fırın koşulları tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.3 : GC FID Fırın Koşulları

Fırın	°C/dk	°C
Başlangıç	-	80
Adım 1	40	160
Adım 2	5	185
Toplam Analiz Süresi	22 dk	

4. BULGULAR

4.1. NAR ÇEKİRDEĞİ

Nar çekirdeğinden US, SS ve MD metotları ile elde edilen uçucu yağ ve verim hesaplamaları yapılmıştır. Denklem 4.1 kullanılarak verim hesaplamaları yapılmıştır.

$$\% \text{ Verim} = (\text{Ham yağ}) / (\text{Nar Gramajı}) \times 100 \quad (4.1)$$

4.1.1. Soğuk Sıkma Metodu ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonucu

Nar çekirdeğinden soğuk sıkma yöntemi ile elde edilen verim formül 4.1'e göre hesaplanmıştır ve %5 bulunmuştur. Soğuk sıkma yağın analiz sonucu tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Soğuk Sıkma Nar Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	% Miktarı
Palmitik Asit	2,19
Stearik Asit	1,56
Oleik Asit	3,68
Linoleik Asit	3,22
Linolenik asit	0,36
cis-11-Eicosenoik asit	0,64
Lignoserik Asit	0,02
Punisic Asit	88,33

4.1.2. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonuçları

Nar çekirdeğinden DMS çözücüsü kullanılarak mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen verim formül 4.1'e göre hesaplanmıştır ve deneysel tasarım tablosu ile birleştirilerek Tablo 4.9'da verilmiştir. Bu numuneler arasından seçilen bazı numunelerin yağ bileşim analizi sonuçları tablo 4.2 ile 4.7 arasında verilmiştir.

Hekzan ile yapılan çalışmalar literatürede en çok çalışılmış çözücü olduğundan karşılaştırma amacıyla 1 adet örneğe ait yağ bileşim analizi tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 2 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,69
Stearik Asit	1,66
Oleik Asit	3,49
Linoleik Asit	3,64
Linolenik asit	0,30
cis-11-Eicosenoik asit	0,57
Lignoserik Asit	0,00
Punisic Asit	87,65

Tablo 4.3 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 7 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,23
Stearik Asit	1,55

Oleik Asit	3,65
Linoleik Asit	3,39
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,64
Lignoserik Asit	0,04
Punisic Asit	88,13

Tablo 4.4 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 8 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,23
Heptadesenoik/margoleik asit	0,04
Stearik Asit	1,57
Oleik Asit	3,63
Linoleik Asit	3,32
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,63
Lignoserik Asit	0,04
Punisic Asit	88,15

Tablo 4.5 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 9 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,20

Heptadesenoik/margoleik asit	0,04
Stearik Asit	1,56
Oleik Asit	3,65
Linoleik Asit	3,38
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,64
Punisic Asit	88,11

Tablo 4.6 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 10 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,27
Heptadesenoik/margoleik asit	0,04
Stearik Asit	1,60
Oleik Asit	3,70
Linoleik Asit	3,32
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,64
Lignoserik Asit	0,04
Punisic Asit	88,01

Tablo 4.7 : Mikrodalga Ekstraksiyonu 11 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,23
Heptadesenoik/margoleik asit	0,04
Stearik Asit	1,58
Oleik Asit	3,67
Linoleik Asit	3,36
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,64
Lignoserik Asit	0,04
Punisic Asit	88,06

Tablo 4.8 : Mikrodalga Ekstraksiyonu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi (Çözücü: Hekzan)

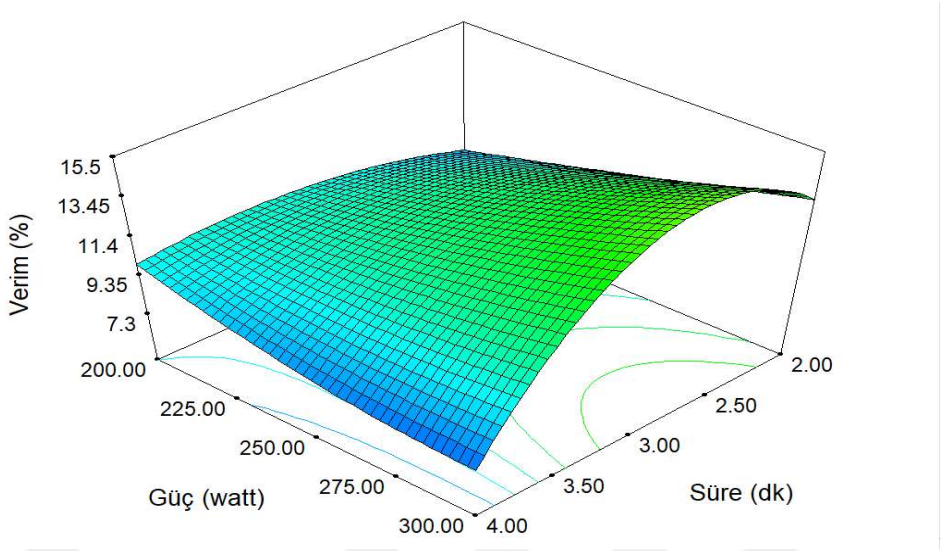
Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	2,19
Stearik Asit	1,58
Oleik Asit	3,55
Linoleik Asit	3,27
Linolenik asit	0,37
cis-11-Eicosenoik asit	0,64

Lignoserik Asit	0,02
Punisic Asit	88,39

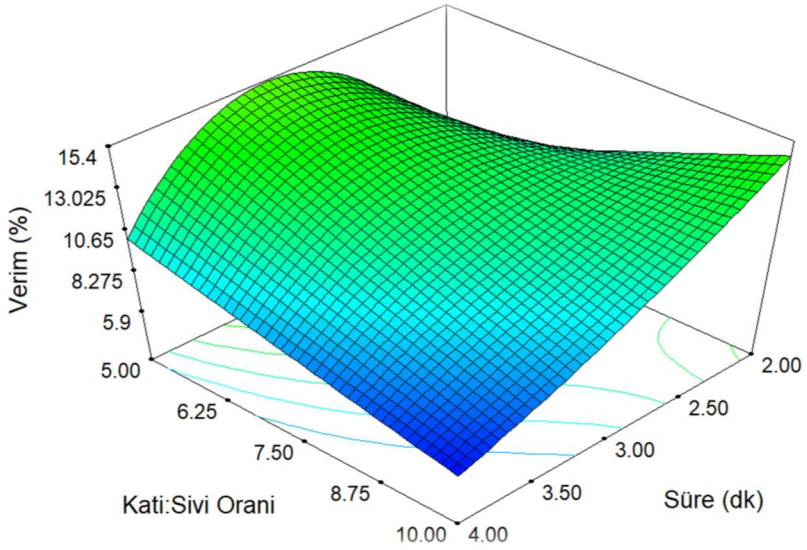
Tablo 4.9 : Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Verim (%) Sonuçları (DMS)

Numune	Katı:Sıvı Oranı	Süre (Dk)	Güç (Watt)	Verim (%)
1	7,5	3	250	12,14
2	5	3	300	22,01
3	5	4	250	10,31
4	7,5	4	200	10,05
5	7,5	2	200	8,86
6	5	3	200	9,13
7	7,5	3	250	13,9
8	10	3	200	11,84
9	7,5	3	250	12,25
10	7,5	2	300	13,16
11	10	2	250	14,61
12	7,5	3	250	11,3
13	7,5	4	300	7,32
14	10	4	250	5,94
15	10	3	300	8,2
16	5	2	250	7,4

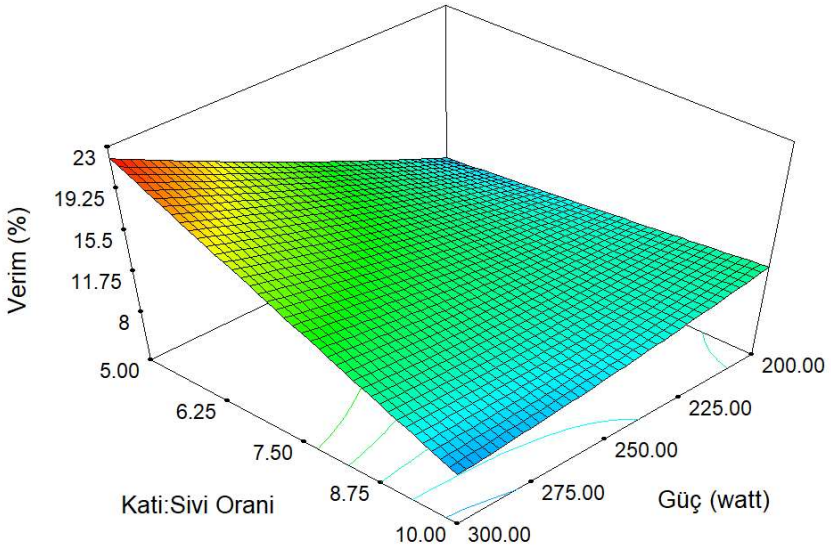
Tablo 4.9'da elde edilen veriler ile beraber tepki yüzey metodu uygulanmıştır ve bu yönteme göre elde edilen grafikler Şekil 4.1 ile Şekil 4.4 arasında verilmiştir.



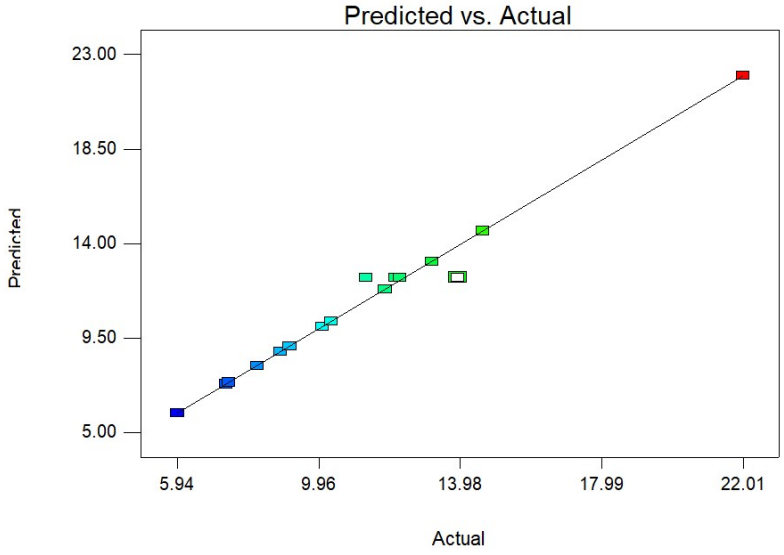
Şekil 4.1 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Mikrodalga Fırın Güç Etkisi



Şekil 4.2 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Katı Sıvı Oranı ve Süre Etkisi



Şekil 4.3 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Katı Sıvı Oranı ve Güç Etkisi



Şekil 4.4 : Sistem Tarafından Öngörülen Veriler İle Deneysel Verilerin Uyumluluğunun Karşılaştırılması

Deneysel verilere Anova Testi Uygulanmıştır Sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10 : Mikrodalga Ekstraksiyonunda Deneysel Verilere Uygulanan Anova Test Sonuçları

	Kareler toplamı (KT)	**df**	**Kareler ortalaması (KO)**	**F**	**p-değeri**
Model	216,47	12	18,04	15,24	0,0229
A	8,29	1	8,29	7,01	0,0772
B	21,34	1	21,34	18,04	0,0239
C	30,80	1	30,80	26,03	0,0146
AB	12,36	1	12,36	10,44	0,0482
AC	33,52	1	33,52	28,33	0,0130
BC	68,23	1	68,23	57,66	0,0047
A^2	33,41	1	33,41	28,23	0,0130
B^2	0,46	1	0,46	0,39	0,5762
C^2	0,013	1	0,013	0,011	0,9225
A^2B	7,35	1	7,35	6,21	0,0883
A^2C	24,29	1	24,29	20,53	0,0201
AB^2	0,15	1	7,35	6,21	0,0833

R^2=0,9839 R_{adj}^2=0,9193 AP=16,389 %CV=9,76 SD=1,09

Bu deneysel tasarım sonucunda verimin değişkenlere bağlı olarak oluşturulan denklemi şu şekildedir. A=Süre(dk) ,B=Güç(watt) ,C= Katı:Sıvı Oranı olmak üzere;

Verim (%) = 12,40-1,44A+2,31B-2,78C-1,76AB-2,90AC-4,13BC-2,89A^2+0,34B^2+0,057C^2-1,92A^2B+3,48A^2C+0,28AB^2

Modelin F değeri 15,24 bulunduğu için modelin anlamlı olduğu görülmüştür. F değerinin bu kadar yüksek oluşunun gürültüye bağlı olma olasılığı çok düşük ve sadece % 2,29'dur. p değerleri 0,05'den küçük olan terimlere anlamlı terimler anlamlı terimler iken 0,1'den büyük olanlar anlamlı değildir. AP değeri sinyalin gürültüye oranını ifade eder. 4'ten fazla olması tercih edilir. Çalışmamızda bu değer 16,389 bulunmuştur. Bu da istenilen aralıktadır. Ayrıca R^2 (R^2=0,9839, R_{adj}^2=0,9193) değerlerinin 90'dan büyük oluşu ve birbirleri ile yakın oluşları yine modelin kullanılabilirliğini ifade eder.

4.1.3. Ultrases Destekli Ekstraksiyon ile Elde edilen Verim ve Uçucu Yağ Analiz Sonuçları

Nar çekirdeğinden ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen verim formül 4.1'e göre hesaplanmıştır ve deneysel tasarım tablosu ile birleştirilerek Tablo 4.18'de verilmiştir. Bu numuneler arasından seçilen bazı numunelerin yağ bileşim analizi sonuçları tablo 4.11 ile 4.16 arasında verilmiştir.

Hekzan ile yapılan çalışmalar literatürede en çok çalışılmış çözücü olduğundan karşılaştırma amacıyla 1 adet örneğe ait yağ bileşim analizi tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.11 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 5 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	3,3
Stearik asit	2,3
Oleik asit	4,7
Linoleik asit	4,3
Linolenik asit	0,5
cis-11-Eicosenoik asit	0,8

Lignoserik asit	0,2
Nervonik asit	0,3
Punisic Asit	83,6

Tablo 4.12 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 18 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	2,4
Stearik asit	1,7
Oleik asit	3,8
Linoleik asit	3,4
Linolenik asit	0,4
cis-11-Eicosenoik asit	0,8
Lignoserik asit	0,1
Nervonik asit	0,1
Punisic Asit	87,4

Tablo 4.13 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 17 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	2,3
Stearik asit	1,6
Elaidik asit	0,0

Oleik asit	3,7
Linoleik asit	3,5
Linolenik asit	0,3
"cis-11-Eicosenoik asit	0,6
Lignoserik asit	0,2
Punisic Asit	87,8

Tablo 4.14 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 21 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	2,5
Stearik asit	1,6
Oleik asit	3,6
Linoleik asit	3,4
Linolenik asit	0,3
cis-11-Eicosenoik asit	0,6
Punisic Asit	88,0

Tablo 4.15 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 24 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	5,0
Heptadekanoik/margarik	0,1

asit	
Heptadesenoik/margoleik asit	0,3
Stearik asit	3,1
Oleik asit	7,1
Linoleik asit	7,5
Linolenik asit	0,8
Araşidik asit	0,1
cis-11-Eicosenoik asit	1,1
Lignoserik asit	0,5
Punisic Asit	74,4

Tablo 4.16 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon 10 Nolu Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi

Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik asit	2,32
Stearik asit	1,64
Oleik asit	3,77
Linoleik asit	3,42
Linolenik asit	0,38
Araşidik asit	0,03
cis-11-Eicosenoik asit	0,63

Lignoserik asit	0,08
Punisic Asit	87,73

Tablo 4.17 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Numune Çekirdeği Yağı Bileşimi (Çözücü: Hekzan)

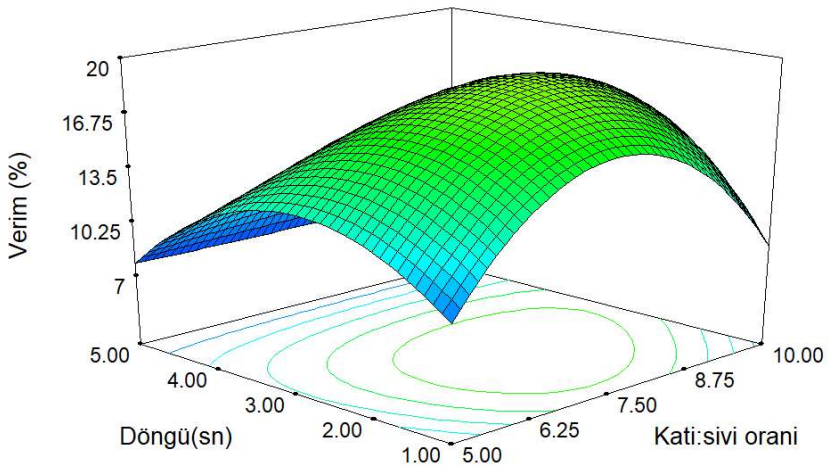
Bileşen	**% Miktarı**
Palmitik Asit	3,94
Stearik Asit	2,28
Oleik Asit	8,23
Linoleik Asit	8,03
Linolenik asit	0,72
cis-11-Eicosenoik asit	1,47
Lignoserik Asit	0,08
Punisic Asit	75,26

Tablo 4.18 : Ultrases Destekli Ekstraksiyon Verim (%) Sonuçları (DMS)

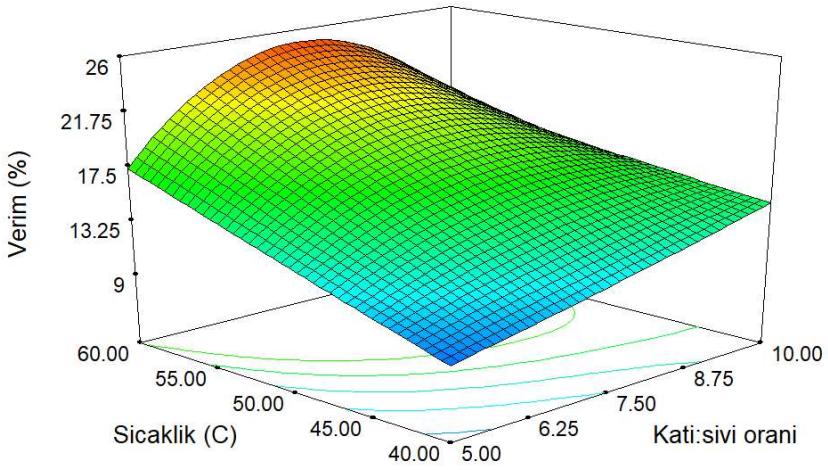
Numune	**Katı:Sıvı Oranı**	**Döngü**	**Sıcaklık(C˚)**	**Süre(dk)**	**Verim (%)**
1	7,5	1	50	40	16,7
2	5	5	40	20	17,6
3	10	5	60	20	9,66
4	10	1	60	60	17,18
5	7,5	3	60	40	25,42
6	5	5	60	20	11,39
7	7,5	3	50	40	17,65
8	7,5	3	40	40	12,14

9	5	3	50	40	13,55
10	10	1	40	20	9,77
11	10	5	40	20	14,17
12	7,5	3	50	40	17,54
13	7,5	3	50	60	24,52
14	7,5	3	50	40	17,36
15	7,5	5	50	40	8,17
16	10	1	60	20	26,31
17	5	5	40	60	9,087
18	5	1	60	20	24,57
19	10	5	60	60	14,64
20	5	1	60	60	22,3
21	7,5	3	50	20	26,3
22	10	1	40	60	9,14
23	5	1	40	60	6,71
24	10	5	40	60	20,91
25	10	3	50	40	16.77
26	5	5	60	60	20,13
27	5	1	40	20	11,28

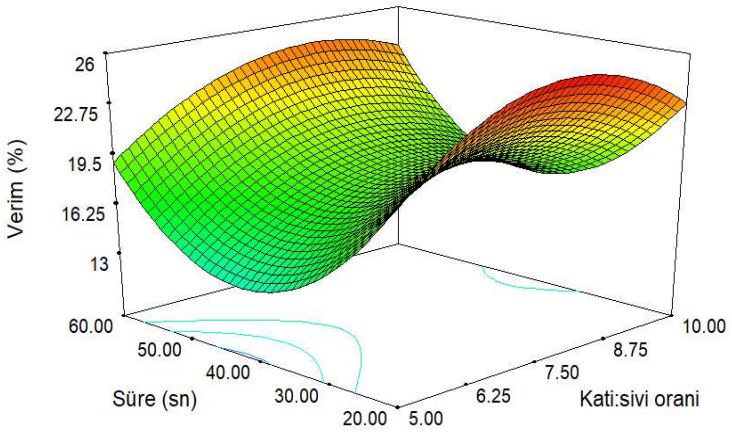
Tablo 4.18'de elde edilen veriler ile beraber tepki yüzey metodu uygulanmıştır ve bu yönteme göre elde edilen grafikler Şekil 4.5 ile Şekil 4.11 arasında verilmiştir.



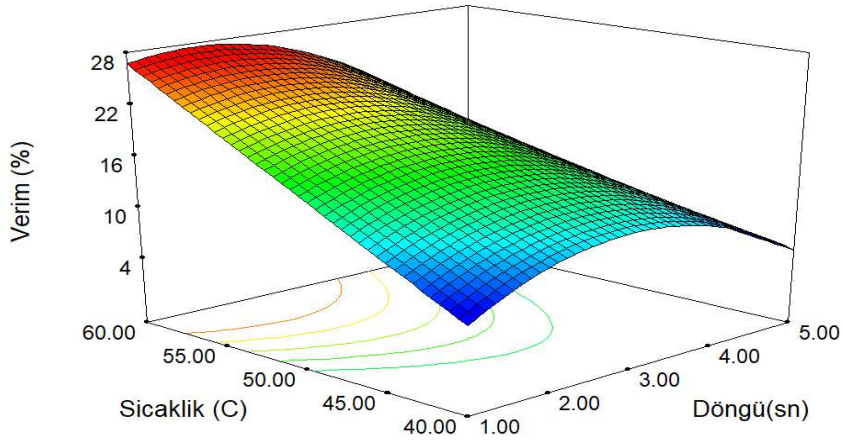
Şekil 4.5 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Döngü ve Katı Sıvı Oranı Etkisi



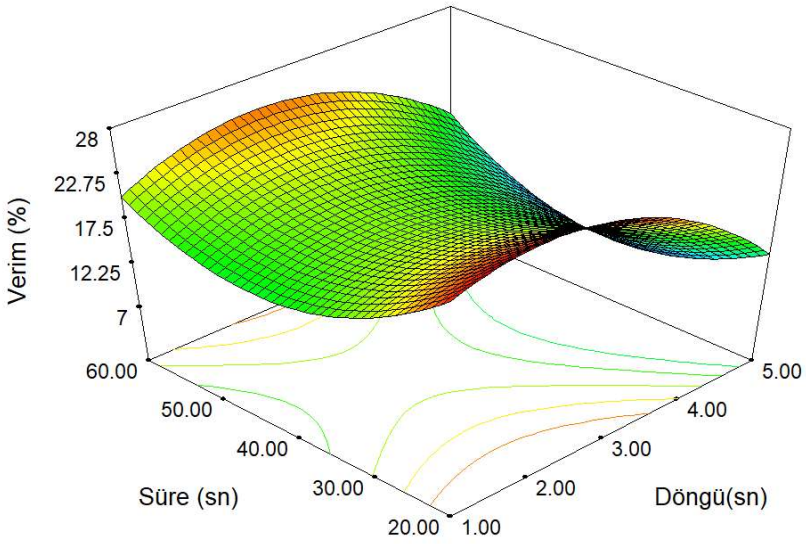
Şekil 4.6 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Sıcaklık ve Katı Sıvı Oranı Etkisi



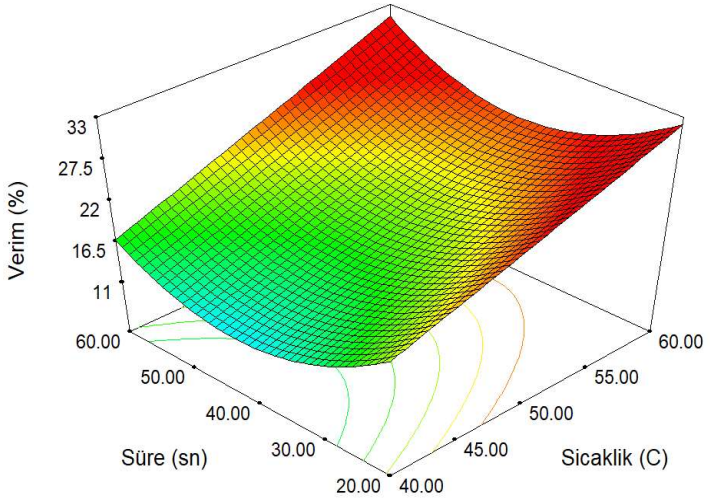
Şekil 4.7 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Katı Sıvı Oranı Etkisi



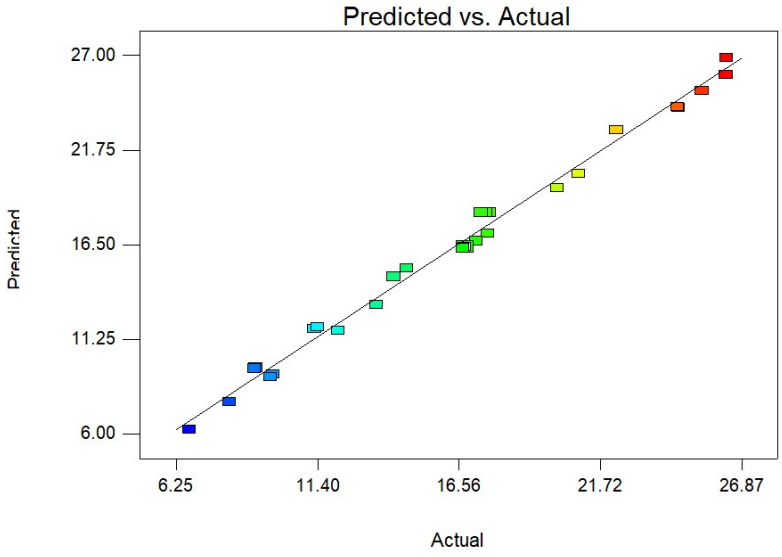
Şekil 4.8 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Sıcaklık ve Döngü Etkisi



Şekil 4.9 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Döngü Etkisi



Şekil 4.10 : Ultrases Ekstraksiyonunda Verim Üzerine Süre ve Sıcaklık Etkisi



,

Şekil 4.11 : Sistem Tarafından Öngörülen Veriler İle Deneysel Verilerin Uyumluluğunun Karşılaştırılması

Deneysel verilere Anova Testi Uygulanmıştır Sonuçlar Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.19 : Ultrases Ekstraksiyonunda Deneysel Verilere Uygulanan Anova Test Sonuçları

	Kareler Toplamı (KT)	**df**	**Kareler ortalaması (KO)**	**F**	**p-Değeri**
Model	920,80	22	41.85	22.89	0.0039
A	5,18	1	5.18	2.84	0.1675
B	36,38	1	36,38	19,90	0,0112
C	88,18	1	88,18	48,23	0,0023
D	1,58	1	1,58	0,87	0,4046
AB	0,82	1	0,82	0,45	0,5386
AC	24,78	1	24,78	13,56	0,0212
AD	4,59	1	4,59	2,51	0,1881
BC	220,57	1	220,57	120,65	0,0004
BD	50,93	1	50,93	27,86	0,0062
CD	5,40	1	5,4	2,95	0,1609
A^2	31,89	1	31,89	17,44	0,0140
B^2	100,34	1	100,34	54,89	0,0018
C^2	0,025	1	0,025	0,014	0,9128
D^2	116,41	1	116,41	63,67	0,0013

ABC	8	1	8	4,38	0,1046
ABD	12,98	1	12,98	7,1	0,0561
ACD	55,55	1	55,55	30,39	0,0053
BCD	29,41	1	29,41	16,09	0,0160
A^2B	23,82	1	23,82	13,03	0,0226
A^2C	23,95	1	23,95	13,10	0,0224
A^2D	0,64	1	0,64	0,35	0,5864
AB^2	5,08	1	5,08	2,78	0,1708

R^2=0,9921 R_{adj}^2=0,9488 AP=16,529 %CV=8,28 SD=1,35

Bu deneysel tasarım sonucunda verimin değişkenlere bağlı olarak oluşturulan denklemi şu şekildedir. A= Katı:Sıvı Oranı, B= Döngü (sn) ,C= Sıcaklık (˚C), D=Süre(dk) olmak üzere ;

Verim (%) = 18,29+1,61A-4,27B+6,64C-0,89D+0,23AB-1,24AC+0,54AD-3,71BC+1,78BD+0,58CD-3,52A^2-6,25B^2+0,098C^2+6,73D^2-0,71ABC+0,90ABD-1,86ACD+1,36BCD+3,66A^2B-3,67A^2C+0,60A^2D-1,69AB^2

Modelin F değeri 22,89 bulunduğu için modelin anlamlı olduğu görülmüştür. F değerinin bu kadar yüksek oluşunun gürültüye bağlı olma olasılığı çok düşük ve sadece %0,39'dur. p değerleri 0,05'den küçük olan terimlere anlamlı terimler anlamlı terimler iken 0,1'den büyük olanlar anlamlı değildir. AP değeri sinyalin gürültüye oranını ifade eder. 4'ten fazla olması tercih edilir. Çalışmamızda bu değer 16,529 bulunmuştur. Bu da istenilen aralıktadır. Ayrıca R^2 (R^2=0,9921, R_{adj}^2=0,9488) değerlerinin 90'dan büyük oluşu ve birbirleri ile yakın oluşları yine modelin kullanılabilirliğini ifade eder.

TARTIŞMA VE SONUÇ

4.2. NAR ÇEKİRDEĞİ

Nar çekirdeğinin öğütülmesi sonrasında SS, US ve MD ekstraksiyon metotları ile yağ örnekleri elde edilmiştir. Verimler; SS için % 5 olup, US için Tablo 4.18'de, MD için Tablo 4.9'da paylaşılmıştır. Çözücü olarak DMS kullanılmıştır. SS, US ve MD ekstraksiyonları ile elde edilen yağlar GC FID ile analiz edilerek yağ asitleri kompozisyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Her 3 ekstraksiyon ile elde edilen yağların kompozisyonunda belirgin parametre olarak punisik asit elde edilmiştir. Punisik asidi takiben oleik asit, linoleik asit, palmitik asit ve stearik asit yağ bileşimi içerisinde yer almaktadır.

Soğuk sıkma ekstraksiyonu ile elde edilen yağda %88,33, mikrodalga ekstraksiyonu ile elde edilen yağda test edilen örneklerin ortalaması baz alındığında % 88,01 ve ultrases ekstraksiyonu ile elde edilen yağda yine test edilen örneklerin ortalaması baz alındığında %84,92 oranında punisik asit elde edildiği görülmüştür. Yapılan testler sonucunda çıkan punisik asit miktarlar her 3 ekstraksiyon metodu arasında yakın olmakla beraber en fazla soğuk sıkma metodunda punisik asit elde edilmiştir.

Hekzan ile yapılan çalışmalar literatürde en çok çalışılmış çözücü olduğundan karşılaştırma amacıyla 1 adet US ve 1 adet MD ekstraksiyonları(çözücü hekzan) ile elde edilen örneklere ait yağ bileşim analizi de ayrıca gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucuna göre US destekli ekstraksiyon ile elde edilen yağın bileşiminde %76,25, MD destekli ekstraksiyon ile elde edilen yağın bileşiminde %88,39 oranında punisik asit bulunmuştur.

DMS ve hekzan çözücüleri kullanılarak MD ekstraksiyonunda elde edilen yağların bileşiminde punisik asit değerleri birbirine yakın elde edilmiştir. Hekzan düşük kaynama noktası sebebiyle her ne kadar bazı gıda proseslerinde kullanıma uygun olsada en az hekzan kadar iyi ekstrakte edebilen alternative çözücüler halen araştırılmaktadır [78] Çalışmamız sonucunda benzer oranda punisik asidin çevre dostu DMS [80] ile elde edilmesi sebebiyle DMS'nin alternative bir çözücü olabileceği görülmüştür.Benzer şekilde DMS ve hekzan çözücüleri kullanılarak US ekstraksiyonunda elde edilen yağların bileşiminde punisik asit değerlerine bakıldığında ise US için DMS'yi etkili bir çözücü olarak değerlendirebiliriz.

KAYNAKLAR

[1] «Akhtar, S., Ismail, T., Fraternale, D., Sestili, P. (2015). Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features. Food Chemistry, 174, 417-425».

[2] «LaRue, J. H. (1980). Growing pomegranates in California. UC Fruit & Nut Research Information Center.».

[3] «M. U. GÖK, «Optimization of microwave-assisted extraction of pomegranate (Punica granatum L.) seed oil and evaluation of its physicochemical and bioactive properties,» 2018.».

[4] «Gölükcü, M., Tokgöz, H., Kıralan, M., 2007. Ülkemizde Yetiştirilen Önemli Nar (Punica granatum) Çeşitlerine Ait Çekirdeklerin Bazı Özellikleri ve Yağ Asidi Bileşimleri. Tübitak proje no: 106O265».

[5] «Ebcioğlu, N. (2003). Sağlığımızın Yapıtaşları Sebze ve Meyveler Tanımları, Besin Değerleri, Yararlı Etkileri, Üretimleri ve Yetiştirilmeleri, Remzi Kitabevi, s. 208, İstanbul».

[6] «A. Şahin, NAR YETİŞTİRİCİLİĞİ, 2013.».

[7] «N. ÖZDOĞAN, «Nar çekirdek yağının ekstraksiyonu ve özelliklerinin araştırılması,» 2014.».

[8] «TÜİK. (2012). Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri, http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul (Son erişim: 24.11.2012)..».

[9] «Onur, C., Pekmezci, M., Tibet, H., Erkan, M., Gözlekçi Ş. (1995). "Nar Muhafazası Üzerine Araştırmalar", Bahçe Bitkileri Kongresi, Cilt: 1, s. 696 – 700, Adana.».

[10] «Sood, D.R., Dhindsa, K.S., Wagle, D.S., 1982. Studies on the nutritive value of pomegranate (Punica granatum). Haryana J. Hort. Sci., 11(3-4): 175-179».

[11] Alper, N., 2001. Nar Suyu Üretimi Üzerine Araştırmalar. Hacettepe Üni., Fen Bil. Enst., (Doktora Tezi), Ankara.

[12] Bodur, İ. ve Yurdagel, Ü. 1986. Nar Konsantresinin Donmuş ve Kimyasal Katkılanmış Olarak Soğukta Depolanması Sırasında Meydana GelenDeğişmeler Üzerinde Bir Araştırma. Ege Üni. Müh. Fak. Dergisi, 4(2):11-27.

[13] Cemeroğlu, B., Artık, N., 1990. Isıl işlem ve depolama koşullarının nar antosiyaninleri üzerine etkisi. Gıda, 15(1): 13-19.

[14] Gil, M.I., Martinez, J.A., Artes, F., 1996. Minimally processed pomegranate seeds. Lebensm.-Wiss. U.-Technol., 29: 708-713.

[15] Benli, H., 2001. Narın Konserveye Đşlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üni.,Fen Bil. Enst., (Yüksek Lisans Tezi), Adana.

[16] Vardin, H., Abbasoğlu, M., 2004. Nar Ekşisi ve Narın Diğer Değerlendirilme Olanakları. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, s: 165-169. Van.

[17] Saxena, A.K., Manan, J.K., Berry, S.K., 1987. Pomegranates: Postharvesttechnology, chemistry & processing. Indian Food Packer, 4: 43-60.

[18] Anonim, 2013c. Nar. Web adresi: http://tr.wikipedia.org/wiki/Nar, erişim tarihi: 28.02.2014.

[19] Lansky E. P. ve Newman R. A., (2007). “Punica granatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer”, J. Ethnopharmacol, 109: 177-206.

[20] Jurenka J., (2008). “Therappeutic applications of pomegranate (Punica granatum L.)”, A review, Alternative Medicine Review, 13: 128-144.

[21] Wang R. F., Xie W. D. ve Zhang Z., (2004). “Bioactive compounds from the seeds of Punica granatum (pomegranate)”, J. Nat. Prod., 67: 2096-2098.

[22] Çeltikci N. P., (2008). "Türkiye ekonomisinde nar ve nar türevleri", Akdeniz Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Antalya: 37-71.

[23] Soğuk pres nar ve üzüm çekirdeği yağı atıklarından elde edilen ekstraktların enkapsülasyonu ve salata soslarının raf ömrü üzerine etkisi,» FATMA SEMA AKSOY, 2017.

[24] Fazaeli, M., Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z. (2013). Investigation on the effects of microwave and conventional heating methods on the phytochemicals of pomegranate.

[25] Goula, A. M., Lazarides, H. N. (2015). Integrated processes can turn industrial food waste into valuable food by-products and/or ingredients: The cases of olive mill and pomegranate wastes. Journal of Food Engineering, 167, 45-50.

[26] Singh, R. P., Chidambara Murthy, K. N., Jayaprakasha, G. K. (2002). Studies on the antioxidant activity of pomegranate (Punica granatum) peel and seed extracts using in vitro models. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(1), 81-86.

[27] Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Radical Biology and Medicine, 20(7), 933-956.

[28] Lodovici, M., Guglielmi, F., Meoni, M., Dolara, P. (2001). Effect of natural phenolic acids on DNA oxidation in vitro. Food and Chemical Toxicology, 39(12), 12051210.

[29] Chidambara Murthy, K. N., Reddy, V. K., Veigas, J. M., Murthy, U. D. (2004). Study on wound healing activity of Punica granatum peel. Journal of Medicinal Food, 7(2), 256-259.

[30] Tzulker, R., Glazer, I., Bar-Ilan, I., Holland, D., Aviram, M., Amir, R. (2007). Antioxidant activity, polyphenol content, and related compounds in different fruit juices and homogenates prepared from 29 different pomegranate accessions. Journal of Agricu.

[31] Navarro, V., Villarreal, M. L., Rojas, G., Lozoya, X. (1996). Antimicrobial evaluation of

some plants used in Mexican traditional medicine for the treatment of infectious diseases. Journal of Ethnopharmacology, 53(3), 143-147.

[32] Hernandez, F., Melgarejo, P., Olias, J. M. ve Artes, F., (1998). "Fatty Acid Composition and Total Lipid Content of Seed Oil from Three Commercial Pomegranate Cultivars", Symposium on Production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediter.

[33] Fadavi, A., Barzegar, M. ve Azizi, M. H., (2005). "Determination of Fatty Acids and Total Lipid Content in Oilseed of 25 Pomegranates Varieties Grown in Iran", Journal of Food Composition and Analysis.

[34] Nikolov, A., (1998). "Studies on the efficiency of fungicide Saftray 100 SL and the possibilities to combination with unrefined grape seed oil against some fungus. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 4: 681-68.

[35] Chidambara Murthy K. N, Jayaprakasha G. K. ve Singh R. P., (2002). "Studies on antioxidant activity of pomegranate (Punica granatum) peel extract using in vivo models", J. Agric. Food Chem., 50: 4791-4795.

[36] Mason, T. J., & Lorimer, J. P. (1989). Theory. Applications and uses of ultrasound in chemistry, Sonochemistry.

[37] Pico, Y. (2012). Low-Intensity Ultrasounds. Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications: Techniques and Applications, 117.

[38] E. BAŞARAN, «Fındıkta uygulanan ultrases ön işleminin fındık yağı verimine ve kalitesine etkisi,» 2015.

[39] Öner, E., (2002), Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı, Marmara.

[40] «Chemat, F., & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology:».

[41] ««Chemat, F., Grondin, I., Shum Cheong Sing, A., & Smadja, J. (2004). Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, 11, 13e15».

[42] Coupland, J. N. (2004). Low intensity ultrasound. Food Research.

[43] Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.S. and Chemat, F. 2013. Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. Food Control, 31(2), 593-606.

[44] Feng, S., Luo, Z., Tao, B. and Chen, C. 2015. Ultrasonic-assisted extraction and purification of phenolic compounds from sugarcane (Saccharum officinarum L.) rinds. LWT-Food Science and Technology, 60(2), 970-976.

[45] Optimization of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) extractions from mangosteen (Garcinia mangostana Linn.) hull using ultrasonic treatments Cheok, C., Chin, N., Yusof, Y., Talib, R. and Law, C. 2013. .

[46] G. Y. AKAL, «Siyah havuç posasından antosiyanin ekstraksiyonu,» 2019.

[47] D'Alessandro, L. G., Dimitrov, K., Vauchel, P. and Nikov, I. 2014. Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from Aronia melanocarpa (black chokeberry) wastes. Chemical Engineering Research and Design, 92(10), 18181826.

[48] González-Centeno, M.R., Knoerzer, K., Sabarez, H., Simal, S., Rosselló, C. and Femenia, A. 2014. Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (Vitis vinifera L.) – A response surface approach.

[49] Kulkarni, V.M. and Rathod, V.K. 2014. Mapping of an ultrasonic bath for ultrasound assisted extraction of mangiferin from Mangifera indica leaves. Ultrasonics sonochemistry, 21(2), 606-611.

[50] Rao, P.R. and Rathod, V.K. 2015. Mapping study of an ultrasonic bath for the extraction of andrographolide from Andrographis paniculata using ultrasound. Industrial Crops and Products, 66, 312-318.

[51] Virot, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C., Renard, C.M.C.G. and Chemat, F. 2010. Towards the industrial production of antioxidants from food processing byproducts with

ultrasound-assisted extraction. Ultrasonics Sonochemistry, 17(6), 1066-1074.

[52] Capelo, J. L., Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (1999). Solid–liquid extraction of copper from slurried samples using high intensity probe sonication for electrothermal atomic absorption spectrometry. Talanta, 50(4), 905-911.

[53] Luque-Garcia, J. L., & De Castro, M. L. (2003). Ultrasound: a powerful tool for leaching. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 22(1), 41-47.

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

[55] Priego-Capote, F. and Luque de Castro, M. D. 2004. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23(9), 644-653.

[56] Tang, W. Z. (2003). Physicochemical treatment of hazardous wastes. CRC Press. Retrieved from : http://books.google.com/books.

[57] Applications of ultrasound in water and wastewater treatment. In: Chen D, Sharma SK, Mudhoo A (eds), Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability.

[58] Soria, A. C., & Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. Trends in Food Science & Technology, 21(7), 323.

[59] Suslick, K. S. (1990). Sonochemistry. Science, 247(4949), 1439-1445.

[60] Adewuyi, Y. G. (2001). Sonochemistry: environmental science and engineering applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(22), 4681-4715.

[61] Vajnhandl, S., & Le Marechal, A. M. (2005). Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes.

[62] Paniwnyk, L., (2014). Application of Ultrasound. Emerging Technologies for Food.

[63] Maier T., Schieber A., Kammerer D. R. ve Carle R., (2009). “Residues of grape (Vitis vinifera L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants”, Food Chem., 112: 551-559.

[64] Zhao X., Wei L., Julson J. ve Huang Y., (2014). “Investigated cold press oil extraction from non-edible oilseeds for future bio-jet fuels production”, J. Sust. Bioenergy Syst., 4: 199-214.

[65] Sevindik O. ve Selli S., (2016). “Üzüm Çekirdek Yağı Eldesinde Kullanılan Ekstraksiyon Yöntemleri”, GIDA 42 (1): 95-103.

[66] Fiori L., (2007). “Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling”, J. Supercrit Fluid, 43: 43-54.

[67] A. GÖK, «Turunçgillerden farklı yöntemlerle uçucu yağ elde edilmesi ve kimyasal bileşiminin incelenmesi,» 2012.

[68] https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/300076.

[69] B. BAYRAMOĞLU, «Çözücüsüz mikrodalga ekstraksiyonu ve mikrodalga yardımlı hidrodistilasyon yöntemleri ile bitkilerden esansiyel yağların elde edilmesi.

[70] P. YAĞCIOĞLU, «FARKLI EKSTRAKSİYON METOTLARI İLE ADAÇAYI (Salvia officinalis L.) BİTKİSİNDEN ANTİOKSİDAN EKSTRAKSİYONUNUN OPTİMİZASYONU.

[71] Fito, P., Chiralt, A. Ve Martin, M. E. (2004). Current state of microwave.

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

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

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

[75] M. ÇOLAK, «Prunus laurocerasus meyvesi yağ asidi bileşenlerinin ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemi kullanılarak belirlenmesi.

[76] «https://www.nano-lab.com.tr/tr/blog/detay/yag-asitleri-kompozisyonunun-tayini,» [Çevrimiçi].

[77] «www.laboratuvar.com/gida-analizleri/kimyasal-analizler/yag-asitleri-kompozisyonu-tayini,» [Çevrimiçi].

[78] «https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexane#section=Drug-and-Medication-Information,» [Çevrimiçi].

[79] «http://turkish.succinicacidpowder.com/sale-11273276-chemical-products-dimethyl-succinate-cas-number-106-65-0-c6h10o4-molecular-formula.html,» [Çevrimiçi].

[80] «https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9230712.htm» [Çevrimiçi].

EKLER