



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORTAKAL KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ESANSİYEL YAĞIN
KARAKTERİZASYONU VE SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ENKAPSÜLASYONU

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Elif Duygu KAMANOĞLU
20152106017

2019

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PORTAKAL KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
ESANSİYEL YAĞIN KARAKTERİZASYONU VE
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ENKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif Duygu KAMANOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

HAZİRAN 2019

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORTAKAL KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
ESANSİYEL YAĞIN KARAKTERİZASYONU VE
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ENKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif Duygu KAMANOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı

: Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 25/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Birsen Şengül OKSAL
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Elvan ÜSTÜN
Üye**

**Dr. Öğretim Üyesi
Emriye AY
Üye**

**Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Elif Duygu KAMANOĞLU

25/Haziran/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimde ders, deney, seminer ve tez dönemim esnasında beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyerek manevi olarak da hep yanımda olan, çalışmalarımın şekillenmesine yardımcı olan, ayrıca çalışmalarımız boyunca göstermiş olduğu hoşgörü, anlayış ve sabrından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Birsen Şengül Oksal'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar her zaman yanımda olan, sıkıntılarımı ve sevinçlerimi benimle paylaşan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen babam Niyazi Turan'a annem Fatma Turan'a ve sevgili eşim Kerim Kamanoğlu'na ayrıca anlayışlarından dolayı çocuklarım Kaan Kamanoğlu ve İlay Kamanoğlu'na sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Terpenoitler	3
1.2. Bitkilerde Uçucu Yağların Oluşumu.....	6
1.3. Uçucu Yağların Sınıflandırılması.....	7
1.4. Turunçgiller.....	7
1.5. Limonenin Biyolojik Etkileri.....	9
1.6. Esansiyel yağların çözümsüz mikrodalga ekstraksiyonu (SFME).....	10
1.7. Sol-Jel yöntemi.....	11
1.8. Esansiyel yağların sol-jel yöntemiyle enkapsülasyonu.....	13
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	16
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	20
3.1.2. Çalışmada kullanılan cihazlar.....	21
3.2. Yöntem.....	22

3.2.1. Portakal Kabuklarının Ögütülmesi.....	22
3.2.2. Portakal kabuğunun nem içeriğinin tayini.....	23
3.2.3. Portakal kabuğunun SFME ile esansiyel yağının eldesi.....	23
3.2.4. PK uçucu yağının optik çevirme açısı tayini.....	24
3.2.5. PK uçucu yağının etanoldeki çözünürlük tayini.....	24
3.2.6. PK uçucu yağının kırılma indisi tayini.....	25
3.2.7. PK Uçucu Yağının Sol-Jel Yöntemi İle Enkapsülasyonu.....	25
3.2.8. Kontrol için boş sol-jel enkapsülasyonu.....	27
3.2.9. Enkapsüle edilmiş PK uçucu yağının GC-MS ile analizi.....	29
3.2.10. Enkapsüle PK uçucu yağının ve boş sol-jel enkapsüle materyalin TG-DTA analizi.....	29
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	30
4.1. Portakal Kabuğu Esansiyel Yağının Fizikokimyasal Değerleri.....	30
4.2. Portakal Kabuğu Uçucu Yağının GC-MS analizi.....	30
4.3. Enkapsüle edilmiş Portakal Kabuğu Uçucu Yağının GC-MS analizi.....	33
4.4. Enkapsüle edilmiş Portakal Kabuğu Uçucu Yağının TG-DTA analizi.....	35
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	38
KAYNAKLAR.....	40
EKLER.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ACP	aktif karbon tozu
EO	Essential Oil (Esansiyel Yağ)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GP	grafit tozu
HD	hidrodestilasyon
ICP	demir karbonil tozu
ISFME	İleri çözgensiz mikrodalga ekstraksiyonu
L40	Ludox 40 (kolloidal silika)
OEO	Oregano esansiyel yağı
O/W	yağ/su
O/W/O	su içinde yağ- yağ içinde su
PK	Portakal Kabuğu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SFME	Çözgensiz Mikrodalga Ekstraksiyonu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TG-DTA	Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz
T20	Tween 20 (C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆)
W/O	su/yağ
XRD	X-Işını Kırınım Cihazı
Y/S	Yağ/Su
β-CD	Beta siklo dekstrin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: Biyosentetik reaksiyonların genel bir şeması.....	3
Şekil 1.2. İzopren molekülü.....	4
Şekil 1.3. Bazı yaygın terpenoitlerdeki izopren birimleri.....	5
Şekil.1.4. Limonenin kimyasal yapısı.....	5
Şekil 1.5. Bitkilerde esansiyel yağların bulunduğu hücreler.....	6
Şekil 1.6. Nane yaprağı salgı tüylerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri.....	7
Şekil 1.7. Nane yaprağı salgı tüylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	7
Şekil 1.8.Çözgensiz Mikrodalga Ekstraksiyon (SFME) cihazının temsili gösterimi	11
Şekil 1.9. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin şekilsel gösterimi	13
Şekil 3.1. Portakal kabuklarının soyulması ve SFME'ye hazırlanması.....	22
Şekil 3.2. (A) SFME cihazı ve (B) SFME cihazı ile elde edilen PK esansiyel yağı.....	24
Şekil 3.3. PK esansiyel yağının kırılma indisinin ölçüldüğü refraktometre.....	25
Şekil 3.4. PK esansiyel yağının T20 çözeltisi içinde dispersiyonu.....	26
Şekil 3.5. (a) Ultrasantrifüj (b) PK esansiyel yağının enkapsülasyondan sonra santrifüj edilmesi	27
Şekil 3.6. PK esansiyel yağının enkapsüle edilmiş hali	27
Şekil 3.7. Boş sol-jel enkapsülasyonu	28
Şekil 3.8. Boş sol-jel enkapsülasyonun kurumuş hali.....	29
Şekil 4.1.Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS Cihazı).....	31
Şekil 4.2. Boş sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği.....	36
Şekil 4.3. PK esansiyel yağı sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği.....	37

Şekil Ek.1 Portakal kabuğu esansiyel yağının GC-MS kromotogramı.....	46
Şekil Ek.2 Enkapsüle edilen PK esansiyel yağının GC-MS kromotogramı	47



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Terpenoitlerin sınıflandırılması ve bazı örnekler.....	4
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	20
Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan cihazlar.....	21
Tablo 4.1. Portakal kabuğu esansiyel yağının bazı fiziksel özellikleri.....	30
Tablo 4.2. Portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi.....	32
Tablo 4.3. Portakal kabuğu uçucu yağının sol-jel enkapsülasyonundan sonraki kimyasal bileşimi (n-heksan ekstaksiyonu).....	34
Tablo 4.4. Enkapsülasyon teorik değerleri ve deneysel sonuçları.....	35

PORTAKAL KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ESANSİYEL YAĞIN KARAKTERİZASYONU VE SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ENKAPSÜLASYONU

ÖZET

Bu alışmada, Adana yöresinden temin edilen yafa cinsi portakalların kabuklarından Çözgensiz mikrodalga ekstraksiyonu (SFME) yöntemiyle esansiyel yağ elde edilmiş, elde edilen esansiyel yağın ekstraksiyon verimi hesaplanmış ve GC-MS yöntemi ile içerik (bileşen) analizi yapılmıştır. Esansiyel yağın kırılma indisi, optik çevirme açısı ve alkolde çözünürlüğü gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Elde edilen esansiyel yağ, sol-jel yöntemiyle silika matris içine alınarak enkapsüle edilmiştir. Enkapsülasyon verimi Termogravimetrik analiz (TGA) yardımıyla bulunmuş, enkapsülasyondan sonra esansiyel yağ içeriği yine GC-MS yöntemi ile belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Portakal, portakal kabuğu, esansiyel yağ, sol-jel enkapsülasyonu, limonen, Çözgensiz mikrodalga ekstraksiyonu (SFME).

CHARACTERIZATION OF ESSENTIAL OIL OBTAINED FROM ORANGE PEEL and ENCAPSULATION OF THE ESSENTIAL OIL BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

In this study, essential oil was obtained by solvent free microwave extraction (SFME) method from peel of yafa genus orange which provided from Adana region. Extraction yield of obtained essential oil was calculated, and content analysis of EO was done by GC-MS method. Physical properties like refractive index, optical rotation angle and solubility in alcohol were identified.

Obtained essential oil was encapsulated by sol-gel method via taking into silica matrix. Encapsulation yield of essential oil was found by thermogravimetric method, essential oil content after encapsulation was also determined by GC-MS method.

Keywords: Orange, Orange peel, essential oil, sol-gel encapsulation, limonene, solvent free microwave extraction (SFME).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Esansiyel yağların içerik analizleri ile ilgili ilk sistematik araştırmaların Fransız kimyager M.J. Dumas (1800-1884) tarafından yapıldığı kabul edilir. Dumas, oksijen, kükürt ve azot içeren hidrokarbonları analiz etmiş ve ilk sonuçlarını 1833 yılında yayınlamıştır. Daha sonra yine Fransız araştırmacı M. Berthelot (1859), optik çevirme açısı tayini yoluyla bazı doğal maddelerin ve onların türevlerini karakterize etmiştir. Fakat bu konudaki en önemli araştırmalar Kekule'nin asistanlarından biri olan O.Wallach tarafından yapıldı. Wallach, birkaç terpen türevini onların botanik kaynaklarına göre fakat gerçekte kimyasal olarak tanımladı. Wallach ve çalışma arkadaşları esansiyel yağları ayırmak için fraksiyonlu destilasyonu kullandı ve elde edilen fraksiyonları kimyasal olarak karakterize etti. Wallach'ın karakterize ettiği terpenler pinen, kampfen, limonene, dipenten, fellandren, terpinonen, fenşen ve silvestirendir. [1].

Wallach, 1884-1914 yılları arasında yayınladığı yaklaşık 180 makalesini özetlediği "Terpen ve Kamfen" kitabını 1914'de yayınladı. Wallach, organik kimya ve özellikle alicyclic (düz halkalı) bileşikler alanında yaptığı çalışmaları ile 1910 yılında "Kimya Nobel Ödülü"nü almıştır [1].

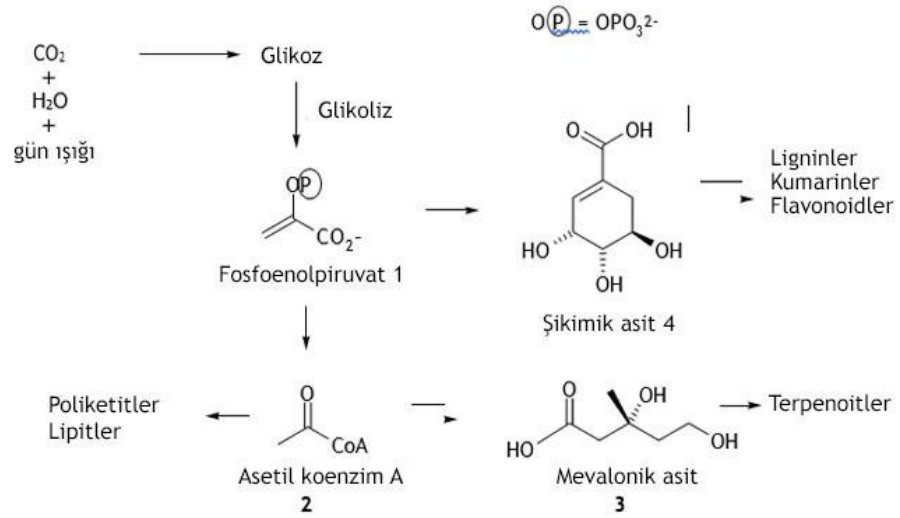
Esansiyel yağlar günlük yaşamın bütünleyici bir parçası haline gelmiştir. Kullanım alanları o kadar çoktur ki kullandığımızı dahi bilmeden hayatımızın bir parçasında yer alır. Örneğin; gıda tatlandırıcı, gıda katkı maddesi, tütün endüstrisinde tatlandırıcı, kozmetik ve parfüm bileşeni, oda spreylere, deodorantlar, tıbbi ilaç, masaj ve buhar terapi, homeopathy, biyosit, böcek kovucu gibi alanlarda kullanıldığı gibi ayrıca kimyasal sentezler için başlangıç materyali olarak ticari potansiyele sahiptir. Esansiyel yağlarla tedavi binlerce yıldır bilinmektedir. Esansiyel yağ (essential oil) terimi orijinal olarak özlü (quintessential) kelimesinden türemiştir [1].

Bitkiler (*Plantae*) fotosentez yaparak kendi besinini üretebilen ökaryotik, ağaçlar, çiçekler, otlar, yosunlar ve benzeri organizmaları içinde barındıran bir canlılar alemidir. İnsanoğlu, bitkiler olmadan yaşamını idame edemez. Bitkilerin insanlara sunduğu yararların en önemlisi temel besin kaynağı olmasıdır. İnsanlar temel besin maddeleri olan karbonhidrat, yağ ve proteinlerin önemli bir bölümünü bitkilerden karşılar.

Bitkiler insanoğlunun enerji gereksiniminin bir kısmını sağlamakla beraber özellikle ilaç sanayi, gıda, kozmetik, tarımsal mücadele ve kimya endüstrilerinde oldukça önemli ve vazgeçilemez temel bir kaynaktır [2].

Hayvanlar ve bitkilerden doğal yollarla üretilen kimyasallar iki ana gruba ayrılır. Birincil metabolitler bitki ve hayvanlardan elde edilen proteinler, karbonhidratlar, nükleik asitler ve yağ (lipid) lardır. İkincil metabolitler genellikle terpenoitler, şikimatlar, poliketitler ve alkoloitlerdir. Bitkilerden elde edilen esansiyel yağlar da terpenoitler sınıfındadır. Bu metabolitler bitkilerin savunma, korunma, ortama uyum sağlama, yaşamını idame etme ve nesillerini sürdürmeleri için yine bitkiler tarafından bünyelerinde üretilen yapılardır [1].

Biyosentetik reaksiyonların genel bir şeması (Şekil 1.1) 1965 yılında Bu'Lock ve 1994 yılında Mann ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [3].



Şekil 1.1. Biosentetik reaksiyonların genel bir şeması

Yeşil bitkiler enerjiyi güneş ışığından alarak fotosentez yoluyla karbondioksit ve suyu glikoza çevirirler. Glikoz parçalanarak fosfoenolpiruvat (1) üretir. Fosfoenolpiruvat doğal ürünlerin tüm şikimat ailesi üretimi için anahtar yapı taşıdır. Fosfoenolpiruvatın dekarboksilasyonu asetatin iki-karbon birimini verir ve bu koenzim-A (CoA) ile esterleşerek asetil koenzim-A (asetil CoA)'yı (2) oluşturur. Bu türlerin kendi kendilerine kondenzasyonu (self-condensation) poliketidler ve lipitlere öncülük eder. Asetil CoA aynı zamanda mevalonik asit (3) in başlangıç noktasıdır, Mevalonik asit de terpenoitlerin anahtar öncü materyalidir. Bu reaksiyonlarda ve gerçekte bitkilerin tüm doğal kimyasında “doğa” ve “sentetik kimyacılar” aynı reaksiyonları kullanır. Tüm bunlara rağmen doğanın reaksiyonları daha seçici ve daha hızlıdır. Çünkü doğa birçok doğal katalizör kullanır ve bu katalizörlere ‘enzim’ denir. Enzimler (biyokatalizörler) küresel proteinlerdir ve aktif taraf reaksiyona giren türleri bir arada tutar. Aktif taraftaki bu moleküler organizasyon reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür ve biokatalizörler stereokimyasal rotayı yönlendirir.

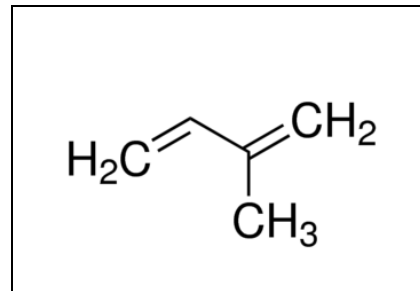
1.1. Terpenoitler

Terpenoitler esansiyel yağlar gibi doğal ürünlerin şimdiye kadar bilinen en önemli grubudur. Eski literatürde bazı yazarlar terpenoitleri “terpenler” olarak

adlandırmışlardır. Fakat bu terim günümüzde monoterpenoit hidrokarbonlarla sınırlıdır. Terpenoitler, izopren (2-metilbutadien) (Şekil 1.2.) birimlerinden oluşan bileşikler olarak tanımlanırlar. İzopren birimine göre; monoterpen, seskiterpen, diterpen, ve triterpenler olarak dört grup altında toplanırlar. Bu tanım, temel moleküler iskelette izopren sayılarına göre terpenoitlerin sınıflandırılmasını sağlar. Tablo 1.1.'de terpenoitlerin sınıflandırılması verilmiştir.

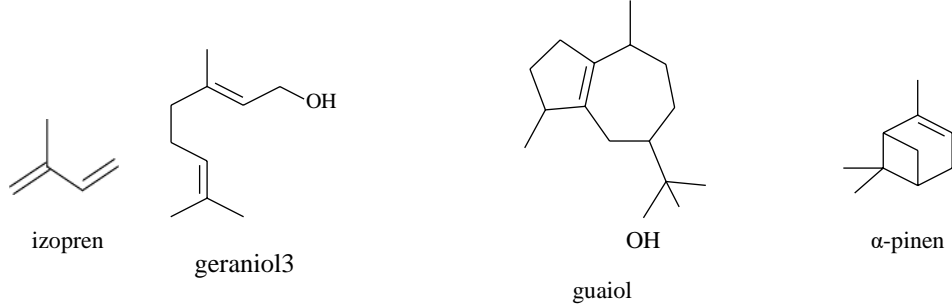
Tablo 1.1. Terpenoitlerin sınıflandırılması ve bazı örnekler

TERPENOİTLER	ADI
Monoterpenler	Limonen
	Citronellal
	Mentol
	Kamfen
	α -Pinen
Diterpenler	Fitol
	Gibberelik asit
Triterpenler	Squalen
	Lanosterol
Tetraterpenler	Likopen
Sesquiterpenler	Bisabolen
	Eudesmol



Şekil 1.2. İzopren molekülü

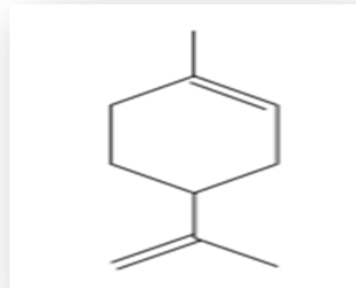
İzopren genellikle esansiyel yağlarda bulunmaz ve gerçekte biyosentezlerde bir ara ürün değildir, fakat terpenoitlerde, 2-metilbutan iskeleti kolaylıkla görülebilir.



Şekil 1.3. Bazı yaygın terpenoitlerdeki izopren birimleri

Şekil 1.3. Esansiyel yağlarda yaygın olarak bulunan bazı terpenoitlerdeki izopren birimlerini göstermektedir. Geraniol durumunda izopren biriminin bir ucuna diğerinin bir ucunu oluşturan lineer bir yapı (2,6-dimetiloktan) bağlıdır. Guaiolde üç izopren birimi iki halka ile bir molekül yapmak için bir araya gelir. Benzer şekilde, α-pinen'in çift halkalı yapısını oluşturmak için iki izopren birimi kullanılmıştır.

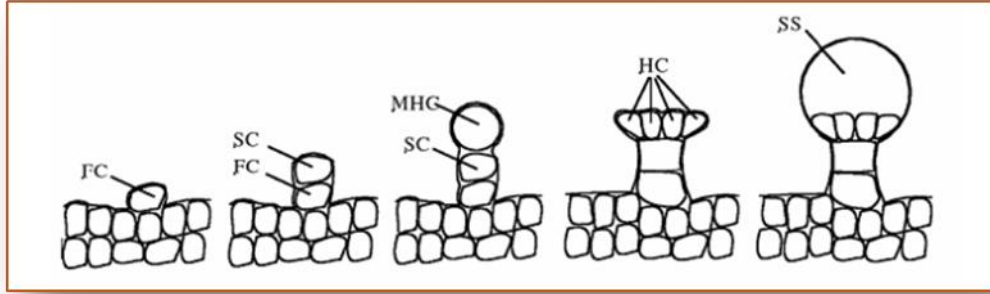
Limonen birçok esansiyel yağda bulunur fakat turunçgil esansiyel yağlarının ana bileşenleridir ve miktarı %90'a kadar çıkabilir. Şekil 1.4'de limonenin yapısı görülmektedir.



Şekil.1.4. Limonenin kimyasal yapısı

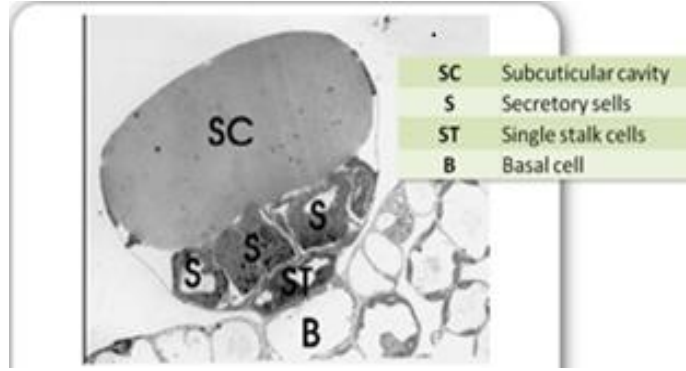
1.2. Bitkilerde Uçucu yağların Oluşumu

Uçucu yağlar (esansiyel yağlar, EOs) terpenlerden oluşmuş karışımlardır. Genellikle sıvı formda, keskin kokulu ve oda sıcaklığında uçucu maddelerdir. Suda genellikle çözünmez ya da çok az çözünürler, çoğu organik çözügede kolaylıkla çözünürler. Uçucu yağlar bitkinin belirli organlarında (örneğin; çiçek, taç yaprak, yaprak, meyve, kabuk, meyve sapı, odunsu doku, kök gibi) ya da bitkinin tüm organlarında bulunabilir. Bitkilerin bulunduğu familyalara göre salgı tüyünde, salgı ceplerinde, salgı kanallarında ve salgı hücrelerinde bulunmaktadır. Yaprak tüyleri, esansiyel yağların çoğunu içerir. Bu tüycükler 'bezler' olarak adlandırılır. Her bez, bölünme geçiren ve iki benzer boyutlu hücreye ayrılan tek bir prodermal hücreden oluşur. Şekil 1.5.' de görüldüğü gibi alt hücre, ayak hücreyi (FC) oluştururken üst hücre ana hücre (MHC) ile sap hücreyi (SC) oluşturmak için tekrar ikiye ayrılır. Gelişmenin sonuna kadar ana hücre 8 ila 12 baş hücre vermek için bölünür.

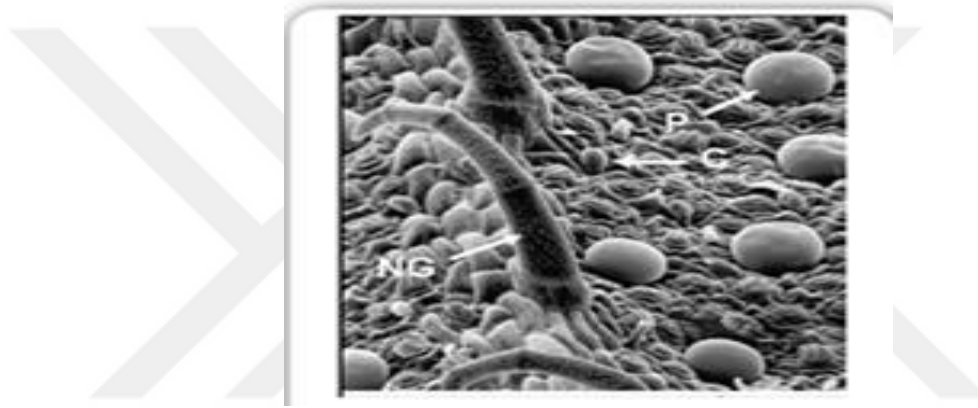


Şekil 1.5. Bitkilerde esansiyel yağların bulunduğu hücreler

İklimsel faktörler, bitki metabolizması, farklılaşma esansiyel yağ sentezi ve salgılanmasını etkiler.



Şekil 1.6. Nane yaprağı salgı tüylerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri



Şekil 1.7. Nane yaprağı salgı Tüylerinin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

1.3. Uçucu Yağların Sınıflandırılması

Uçucu yağlar; kimyasal bileşimleri, aromatik özellikleri, farmakolojik ve terapik etkileri göz önünde tutularak, terpenik maddeler, aromatik maddeler, düz zincirli hidrokarbonlar, azot ve kükürt taşıyan bileşikler olmak üzere dört grupta incelenebilir. Terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler uçucu yağın kendine özgü kokusunu, tadını ve terapik özelliklerini verirler. Uçucu yağlarda asıl önemli olan bileşikler oksitlenmiş türevlerdir [4].

1.4. Turunçgiller

Ülkemizde özellikle Akdeniz ve Ege bölgelerinde yetiştirilen turunçgiller ılıman iklimi sevmektedir. Karadeniz bölgesinin denize bakan mikroklima bölgelerinde de

yetiştirilmektedir. Ancak ticari olarak en çok Akdeniz ve Ege bölgelerinde yetiştirilmektedir. Günümüz modern tarım yöntemleri ile hemen hemen her ortamda yetiştirilmektedir. Turunçgiller üzerine gerek tarımsal üretimi gerekse gıda ve meyve suyu olarak kullanımı üzerine birçok çalışma mevcuttur. Son zamanlarda turunçgillerin kabuklarından elde edilen esansiyel yağların antioksidan ve antibakteriyel özellikleri üzerine yapılan çalışmaların arttığını görmekteyiz.

Turunçgillerin 'Rutaceae' familyası 'Aurantioideae' alt familyası 'Citrus' cinsinde yer alan bitki topluluğu olduğu bilinmektedir. Turunç (*Citrus aurantium*), bergamot (*C. aurantium var. bergamia*), limon (*C. limonene*), mandarin (*C. reticulata*), portakal (*C. sinensis*), lim (*C. aurantifolia*), greyfurt (*C. paradisi*), şadok-pomelo (*C. maxima*), ağaç kavunu (*C. medica*), kamkat (*C. fortunella*) gibi ekonomik değeri olan meyve ağacı türlerini içermektedir [5].

Turunçgil familyasının anavatanı olarak Arabistan yarımadasının doğusundan başlayıp, Filipinler ve Himalayalar'ın güneyinden Endonezya-Avusturya'ya kadar uzanan geniş bir coğrafya olduğu bilinmektedir [6]. Kökeni Güneydoğu Asya olan turunçgillerin, çağdaş anlamda üretimi 19. yüzyılda ABD'de başlamış ve hızla yayılmıştır. Turunçgil yetiştiriciliği dünyada 40 derece kuzey enlemi ile 40 derece güney enlemi arasında yapılmaktadır.

Türkiye'de turunçgil yetiştiriciliği özellikle Cumhuriyetten sonra hızla gelişmiştir. Turunçgil yetiştiriciliği bakımından ülkemizin ekolojik koşullarının oldukça elverişli olduğu ve üretimi yapılan turunçgil çeşitlerinin çoğunun İtalya üzerinden geldiği bilinmektedir. Ülkemiz dünya ekonomik narenciye üretim alanının en kuzey sınırındadır ve zaman zaman dondurucu sıcaklık zararları görülebilmektedir [7].

Turunçgil meyvelerinin kabuklarında esansiyel yağ ile dolu salgı boşlukları bulunmaktadır. Turunçgil meyvelerinin kabuklarından esansiyel yağ ekstraksiyonu 16.yüzyıldan itibaren yapılmaktadır. Portakal kabuğundaki esansiyel yağları uçucu ve uçucu olmayan bileşenler içerir ve 200'den fazla bileşik bulunmaktadır. Uçucu bileşenler monoterpen ve sesquiterpen hidrokarbonları ve bunların oksijenli türevleri,

alifatik aldehitler, alkoller ve esterlerdir, uçucu yağın %99'unu oluşturur. Uçucu olmayan bileşenler hidrokarbonlar, steroller, yağ asitleri, vakslar, karotenoidler, kumarinler, psoralenler ve flavonoidlerdir [8].

Doğal kaynakların bilinçsiz tüketimini önlemek ve tüm üretim aşamalarında olduğu gibi gıda maddelerinin yan ürünlerinin de uygun şekilde işlenmesi ve kullanılabilirliği, özellikle çevre kirliliğinin önlenmesi ve atıkların ekonomiye tekrar kazandırılması bakımından önemlidir. Eski sistemlerde meyve suyu endüstrisinde narenciye kabuk yağları posada kalmaktaydı. Bu posalar taze ve kuru halde hayvanyemlerinde kullanılmaktadır [5]. Gelişen yeni teknolojiler sayesinde meyve suyu endüstrisinde çeşitli tipteki ayırıcılar ile meyve suyu, nektar, pektin, posa, kabuk esansiyel yağı hassas bir şekilde ayrı ve saf olarak elde edilebilmektedir. Hatta narenciye kabuklarındaki koruyucu mum esansiyel yağdan ayrılmaktadır. Esansiyel yağ ve flavonoidler portakal kabuğunun renkli (flavedo) tabakasındaki pigment bezlerinde yoğunlaşmıştır ve tüm meyvenin yaklaşık %0,2–0,5'i kadardır. Kabuk esansiyel yağının ana bileşeni limonen olup yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır.

1.5. Limonenin biyolojik etkileri

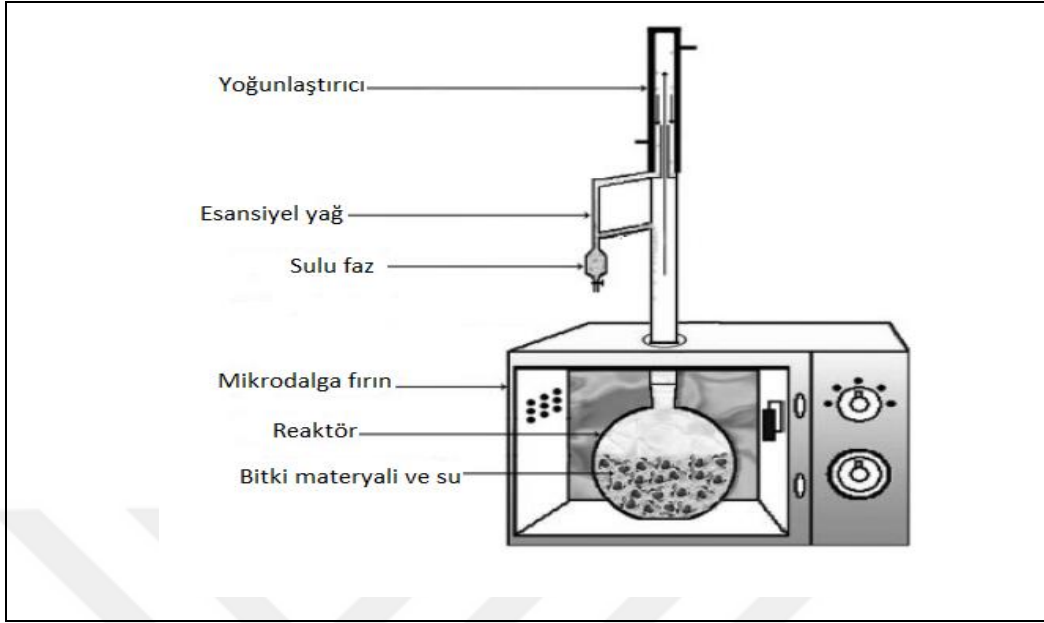
Halkalı bir monoterpenoit olan d-limonen (1-metil-4-(1-metiletetil) sikloheksan) portakal, limon, mandalina, greyfurt gibi turuncgillerin kabuk esansiyel yağlarının temel bileşenidir. Renksiz bir sıvı olan limonenin d-ve l-limonen olmak üzere iki optik izomeri vardır, doğada rasemik karışım olarak bulunmaktadır. Limonumsu bir kokuya sahip olup birçok yaygın gıda ürünlerinde (meyve suyu, şekerleme, hazır kek karışımları, sakız, alkolsüz içecekler ve dondurma) kullanılmaktadır. Limonen ayrıca kozmetik formülasyonlarda en çok kullanılan ve ucuz koku bileşenidir. Gıda, kozmetik, parfümeri ve ilaç sanayinde kullanılan d-limonen genel olarak güvenilir kabul edilen (GRAS) katkı maddelerindedir. İnsanlarda kolesterol içeren safra taşlarını eritmek, birçok kanser tiplerinde kimyasal koruyucu olarak ve en sık olarak mide asidi düzenleyici ve normal peristalsis (bağırsak kasılması) sağlayıcı etkilerinden dolayı mide reflüsü veya mide ekşimeleri sağaltımında kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda limonenin enfeksiyon giderici (anti-inflammatory), antioksidan, antikanserojen, antidiyabetik, ağrı giderici (antinociceptive), metabolizma hızlandırıcı, sindirim sistemi düzenleyici (gastrointestinal), solunum yolu açıcı etkileri incelenmiştir [8].

Halk arasında yaygın olarak kullanılan portakal kabuğu esansiyel yağının sağlık açısından birçok yararı ve kullanım alanı mevcuttur. Stres ve yorgunluk durumlarında sakinleştirici olarak kullanılması önerilir. Cilde sürüldüğünde canlılık ve rahatlama hissi vermekle birlikte kuru ciltleri nemlendirici etkisi olduğu bilinmektedir. Tonik olarak kullanılabilir ve cildin sıkılaşmasına fayda sağladığı bilinmektedir. Siville ve akne izlerini azaltmak ve gidermek için kullanılır. Diş etlerini güçlendirir ve diş eti hastalıklarına karşı koruyucu etkisi vardır. Kan dolaşımını düzenlemeye yarar, selülitleri bu özelliği sayesinde azaltır. Mide rahatsızlıklarına karşı oldukça faydalıdır. Midenin daha sağlıklı çalışmasını sağladığı bilinmektedir [9].

1.6. Esansiyel yağların çözümsüz mikrodalga ekstraksiyonu (SFME)

Chemat ve arkadaşları 2000'li yılların başlarında kendi laboratuvarlarında çözen kullanmadan yeni bir mikrodalga ekstraksiyon yöntemi geliştirdiler. Kısaca mikrodalga enerjisi ve kuru destilasyonu birleştiren bu yöntem son yıllarda uygulanan en önemli esansiyel yağ ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde bitki materyali çözen içermeyen mikrodalga reaktörüne yerleştirilir. Materyal çok kuru ise sadece 10-15 mL saf su ile nemlendirilir. Mikrodalga enerjisi ile bitkinin bünyesindeki esansiyel yağ serbest kalır ve buharlaşır. Bitkinin nemi ile birlikte esansiyel yağlar sürüklenir ve mikrodalga fırınının dışındaki soğutma sistemi ile tekrar yoğunlaşır. İçerisinde saf su olan toplama kabına biriken esansiyel yağ suyun üstünde kalır ve daha sonra su ile esansiyel yağ birbirinden ayrılır.



Şekil 1.8. Çözgensiz Mikrodalga Ekstraksiyon cihazının temsili gösterimi (SFME).

Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında çözgensiz mikrodalga ekstraksiyonunun birçok avantajı vardır. Ekstraksiyon süresi oldukça kısadır (yaklaşık 30 dakika), kullanılan enerji daha azdır, su da dahil herhangi bir çözen gerekmez, çevreye dost bir yöntemdir, esansiyel yağ içerisinde oksijenli bileşenler daha fazladır ve monoterpenler ise daha düşük miktarda bulunur [10].

İleri çözgensiz mikrodalga ekstraksiyonu (ISFME)'nda mikrodalga enerjisini daha fazla absorplamak için demir karbonil tozu (ICP), grafit tozu (GP) ve aktif karbon tozu (ACP) gibi maddeler reaktöre eklenir. Bu maddeler aynı zamanda kimyasal kararlılığa sahip katı maddelerdir ve kolay bulunurlar [11].

1.7. Sol-Jel Yöntemi

1800'lü yılların ortalarında Ebalman ve Graham tetraetoksisilan (TEOS)'ın zayıf asidik koşullarda camsı yapıda silisyum dioksite (SiO_2) dönüştüğünü gözlemlediler. Bu çalışmalar inorganik seramik ve cam malzemelerin sol-jel yöntemiyle eldesi için başlangıç kabul edilir. 1950-60'lı yıllarda Roy ve arkadaşları sol-jel yöntemiyle ilk

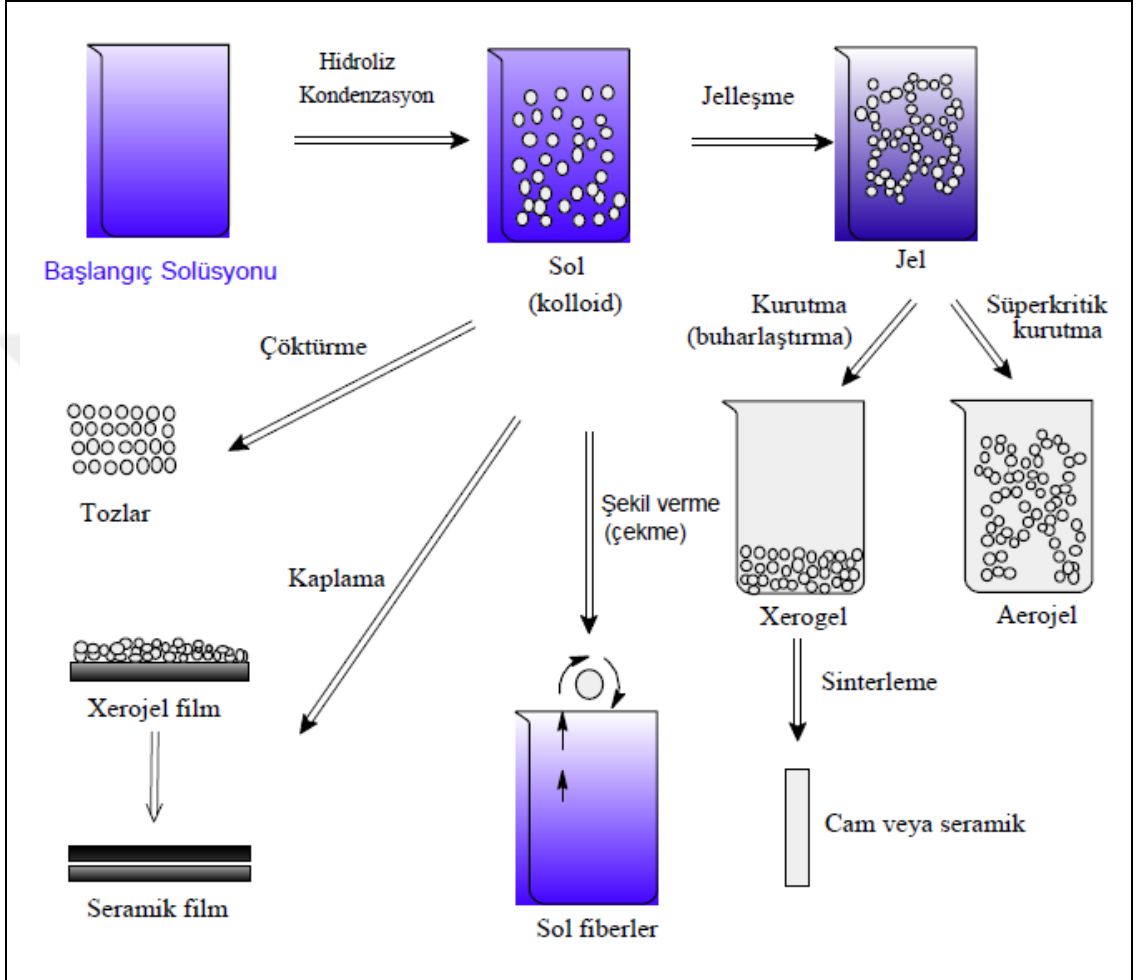
kez Al, Si, Ti, Zn içeren çok sayıda seramik oksit bileşimleri elde etmişlerdir. Sol-jel prosesi son 50 yıldır oldukça geniş araştırma alanlarında yerini almıştır. Temel olarak sol-jel prosesinin anlamı, düşük sıcaklıkta bir çözelti ortamında kimyasal reaksiyonlarla inorganik bir ağın sentezidir. İnorganik ağ farklı kimyasal reaksiyonlarla da yapılabilir; fakat sol-jel prosesinde çözüldüden kristallenmenin karşısı olarak amorf bir ağın oluşumu da gözlenmektedir [12].

Sol-jel prosesi kimyasal olarak iki aşamada tanımlanır. İlk aşamada, sıvı fazda bileşenlerin aşamalı polikondenzasyon reaksiyonlarıyla bir oksit ağ oluşur. İkinci aşamada sol (çözelti, solution) eldesi, solün jelleşmesi ve çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması ile katı faz elde edilir. Sol-jel prosesinde geleneksel çöktürme ve kristalizasyon ile katı faz oluşumu yerine jelleşme ile katı faz oluşturulur. Bu proses genellikle oda sıcaklığında gerçekleştiği için “yumuşak kimya” olarak bilinir [13].

Sol yani çözelti sıvı fazda amorf ya da kristal yapıdaki koloidal parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur. Jel sıvı fazı destekleyen veya çevreleyen gözenekli üç boyutlu sürekli katı bir ağdan oluşur. Jelleşme sol oluşumundan sonra çözücünün hızla buharlaşmasından sonra oluşur. Birçok sol-jel prosesinde jelleşme sıvı fazda kovalent bağların oluşumundan kaynaklanır ve tersinmezdir. Ancak jelleşme van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen bağlarını da içeriyorsa tersinir olabilir [14]. Xerojel, jelin gözenekleri arasındaki sıvının uzaklaştırılmasıyla elde edilen kuru bir jeldir. Hacmi ıslak jele göre 5-10 kat daha azdır. Xerojel kurutma sırasında tek parça jel bozunur ve katı tozlar elde edilir. Islak jel kurutulduğunda jelin ağ ve gözenek yapısı kurutulduktan sonra bile aynı kalıyorsa elde edilen kuru jel “aerojel” olarak adlandırılır. Yoğun seramikler ve camlar aerojel veya zerojelleri yüksek sıcaklık uygulaması yapılarak elde edilir [13].

Sol jel yöntemiyle elde edilen ürünlerin gösterimi Şekil 1.9.’de verilmiştir. Başlangıç solüsyonundan çıkarak çeşitli ürünlerin ve malzemelerin eldesi için yapılan işlemler burada gösterilmektedir. Şekil 1.9’e göre seramik tozlar solüsyondan (sol) sprey-kurutma yolu ile elde edilir. Fiberler solüsyondan direkt olarak çekme ve şekil verme

yoluyla elde edilmektedir. Uygun malzemelerin üzerine uygulanan ince filmler; daldırma, döndürerek kaplama, püskürtme gibi tekniklerle hazırlanabilirler [15].



Şekil 1.9. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin şekilsel gösterimi [15].

1.8. Esansiyel yağların sol-jel yöntemiyle enkapsülasyonu

Enkapsülasyon; katı, sıvı ve gaz maddelerin uygun malzeme ve yöntemlerle kaplanarak kapsüller içinde tutulması, böylece çok küçük bir molekülün veya tüm bileşenlerin korunarak, salınımlarının belirli koşullarda ve belirli hızlarda olmasını sağlayan bir teknolojidir. Kaplanan madde aktif, öz veya konuk, kaplamada kullanılan materyal ise kabuk, taşıyıcı, enkapsülant veya ev sahibi olarak adlandırılır [16].

Enkapsülasyon tekniği, tanecik boyutuna göre nanoenkapsülasyon (<200 nm) mikroenkapsülasyon (0,2-5000 µm) ve makroenkapsülasyon (> 5000 µm) yöntemlerinden oluşmaktadır. Mikroenkapsülasyon ürünlerinin gelişimi 1950'li yıllarda karbonsuz kopya kağıdı üretimi için basınca duyarlı kaplama araştırmaları sırasında başlamıştır. Günümüzde enkapsülasyon teknolojisi oldukça gelişmiş ve yaygın olup başta ilaç, kozmetik, gıda, baskı ve kimya sanayisinde kullanılmaktadır [17, 18]. Biyolojik maddelerin fiziksel kararlılığını arttırmak ve aktif bileşenlerini korumak için nanoenkapsülasyon uygulanmaktadır. Nanoenkapsülasyon biyolojik maddelerdeki aktif bileşenler ile diğer bileşenlerin etkileşimlerini de önleyerek biyoaktivitenin korunmasını sağlar. Ayrıca antimikrobiyal etkiye sahip biyoaktif bileşenlerin, gıdadaki zararlı mikroorganizmaların buldukları su oranı yüksek kısımlarında veya katı-sıvı ara yüzeylerindeki derişimi mikroenkapsülasyon ile arttırılabilir [19].

Enkapsülasyon ile ürünün geliştirme süreci ve depolama sırasındaki olası fonksiyonellik kaybı, aktif bileşen ve kabuk arasındaki uyuşmazlık, kötü koku oluşumu, yapı bozulması ve enzim aktivitesi kaybı azaltılabilir veya engellenirken nem kontrolü oksidasyona karşı koruma, aktif bileşenlerin sıralı salınımı ve biyoyararlılık artırılır [20]. En çok enkapsülasyon yapılan aktif maddeler; vitaminler ve mineraller, enzimler ve proteinler, organik asitler, probiyotikler ve prebiyotikler, esansiyel yağlar, gıda katkı maddeleri, yağ asitleri (ω-3 konjuge linoleik asit), karotenoidler (β-karoten, likopen), antioksidanlar (tokoferol, flavonoidler, polifenoller)dir.

Uçucu yağların raf ömürleri oldukça kısadır. Uçucu olmalarının yanı sıra zaman içerisinde aktif bileşenlerinin fonksiyonları da azalmaktadır. Uçucu yağların raf ömürlerini azaltmak, bozulmalarını önlemek veya geciktirmek ve böylece kullanım ve uygulama alanlarını yaygınlaştırmak için enkapsülasyon yapılabilir. Enkapsülasyon yapılarak sıvı haldeki esansiyel yağ taşıyıcı bir matrikse hapsedilerek kuru ve kaygan bir forma dönüştürülür. Böylece esansiyel yağ içindeki etken maddeler stabilize edilir, uçuculuğu düşürülür ve katıldıkları ürünün raf ömrü uzar.

Uçuculuğun azaltılması için polimer matris içerisinde dispersiyon oluşturma, kompleks oluşturma, başka bir polimer veya matrisle kovalent bağlanma gibi yöntemlerle “kontrollü salım formülasyonları” elde edilebilir.

Son yıllarda ilaç salım sistemlerinde enkapsülasyon ile kontrollü salım formülasyonları elde edilmektedir. Kontrollü ilaç salım sistemleri konusunda birçok makale ve patent bulunmaktadır [21(a,b,c,d)]. Ancak esansiyel yağlar ve etken maddelerinin enkapsülasyonu konusunda çok az bilimsel makale yayınlanmıştır.

Uçucu yağların değişik alanlarda kullanımına yönelik çalışmalara genellikle endüstriyel boyutta rastlanmaktadır. Mikroenkapsüle edilen uçucu yağlar ve terpenlerin kullanım alanlarından bazıları; tıp, gıda, kozmetik, evsel temizlik ürünleri, ilaç, elektronik, fotoğraf, tekstil ve kimya endüstrisidir [15].

BÖLÜM 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, Akdeniz ülkelerinde bolca tüketilen portakal meyvesinin kabuklarından esansiyel yağ elde edilmiş, esansiyel yağ içeriği GC-MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen esansiyel yağın sol-jel yöntemiyle enkapsülasyonu yapılmıştır. Bu amaçla, PK uçucu yağının koloidal silika içerisinde kondenzasyon tepkimesi ile enkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Enkapsülasyon verimi, enkapsüle edilen yağın kimyasal analizi ve enkapsüle edilmiş yağın termal davranışı incelenmiştir.

Esansiyel yağların mikroenkapsülasyonu için birçok yöntem mevcuttur. Püskürterek kurutma (spray drying) gıda endüstrisinde en eski ve en sık kullanılan bir tekniktir. Oregano esansiyel yağının enkapsülasyonu için enkapsülant olarak arabik gam, maltodekstrin ve modifiye nişasta kullanılmıştır [22]. Kekik, stronelle ve mercan köşk esansiyel yağlarının süt proteini (kazein) içeren matrisler içine enkapsülasyonu çalışılmıştır [23]. Kakule yağ reçinesini arabik gam ve modifiye nişasta ile enkapsülasyonu püskürterek kurutma mikroenkapsülasyonuna örnek verilebilir [24]. Beta siklo dekstrinlerle (β -CD) inklüzyon kompleksleri oluşturularak esansiyel yağlar enkapsüle edilebilir. Helena Marques 2010 yılında yayınlanan bir çalışmada esansiyel yağların ve uçucuların siklodekstrinle enkapsülasyonunu geniş olarak anlatmıştır. Bu çalışmada baharatlardan ve sebzelerden elde edilen esansiyel yağların, birçok çiçekten elde edilen esansiyel yağların birkaç metodla hazırlanan inklüzyon komplekslerinde dondurarak kurutma ve püskürterek kurutma yöntemleriyle enkapsülasyonları incelenmiştir [25]. Nedovic ve arkadaşları 2011 yılında enkapsülasyon teknolojilerinin gıda uygulamaları üzerine bir çalışmaları yayınlanmıştır. Bu çalışmada en çok kullanılan enkapsülasyon tekniklerinden püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, moleküler inklüzyon yöntemlerini karşılaştırmış aktif bileşenlerin enkapsülasyonlarının önemini vurgulamıştır [26].

Zandi ve arkadaşları 2013 yılında oregano esansiyel yağının kitosan nano partükülleri içinde iki basamaklı enkapsülasyon metodu üzerine bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada oregano esansiyel yağının su içinde yağ emülsiyonunu ve sodyum tripolifosfat ile çitosanın iyonik bir jelini hazırlamışlar ve bunun enkapsülasyonunu incelemişlerdir. Oregano esansiyel yağının enkapsülasyonunun başarısını FT-IR spektroskopisi, UV-görünür bölge spektrofotometri, TGA ve XRD teknikleriyle onaylamışlardır [27].

Yüksel, K. 2015 yılında yaptığı yüksek lisans tezinde *Origanum minutiflorum* (kekik), *Eugenia caryophyllus* (karanfil), *Eucalyptus camaldulensis* (okaliptus) ve *Cymbopogon citratus* (timon otu) bitkilerinin uçucu yağlarını elde etmiş ve bu yağların etken maddelerini izole etmiş ve içerik analizleri ve kimyasal yapı tayinlerini gerçekleştirmiştir. Uçucu yağları ve izole edilen etken maddeleri sol-jel ve/veya dondurarak kurutma (freze drying) yöntemleriyle enkapsüle etmiş ve tüm enkapsüle ürünlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve enkapsülasyon verimlerini hesaplamıştır. Bu tez, esansiyel yağların ve etken maddelerinin sol-jel yöntemi ile enkapsülasyonu alanında başvurulacak özgün ve iyi bir kaynaktır [15].

Chemat ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları bir makalede aromatik bitkilerden esansiyel yağ ekstraksiyonu için çözümsüz mikrodalga ekstraksiyon yönteminin laboratuvarda pilot üretimini yapmışlar ve endüstriyel boyutlarda üretiminin avantajlarından bahsetmişlerdir. Bu amaçla kuşburnu (*Rosemarinus officinalis* L.) bitkisinin esansiyel yağını geleneksel bir yöntem olan hidrodestilasyonla (HD) ve SFME ile ekstrakte etmişler ve yöntemleri karşılaştırmışlardır. HD yöntemiyle 2 saat ekstraksiyon gerçekleşirken SFME ile 30 dakikada gerçekleşmiştir. Ayrıca SFME yönteminde su dahil herhangi bir çözügen kullanılmamaktadır ve elde edilen esansiyel yağda oksijenli bileşenler daha fazladır [28].

Farit ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları bir derlemede bir termal enerji koruma ortamı olarak faz değişim materyallerinin mikro enkapsülasyon yöntemlerini ayrıntılı bir şekilde açıklamışlardır. Bu makalede mikro enkapsülasyon yöntemleri incelenmiş, fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal olarak üç kategori altında

sınıflandırılmıştır. Litaratürde mikroenkapsüle edilmiş faz değişim materyallerinin üretimi için en yaygın yöntemlerin ara yüzey polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, ablomerizasyon (coacervation) ve sprey kurutma yöntemleri olduğu belirtilmiştir. Bu makalede sol jel yöntemi fiziko-kimyasal yöntemler arasında gösterilmektedir [29].

Pagliari ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları makalede silika bazlı materyellerle sol-jel mikroenkapsülasyonu hakkında önemli bilgiler vermişlerdir. Sol-jel mikroenkapsülasyonunun tarihçesi, genel özellikleri, su/yağ emülsiyonlarından silika mikro partiküllerin eldesi, mikro partiküllerin analizi, endüstriyel kullanımları, ekonomik ve çevresel önemi ele alınmıştır [30].

Yine Pagliaro ve arkadaşlarının 2013 yılında yayınladıkları bir makalede sol-jel yöntemiyle gelişmiş silika bazlı materyellerin eldesi ve bunların son uygulaması ele alınmıştır. Bu makalede sol-jel teknolojisinin gelişimi ve önemli uygulama alanları ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır [31].

Zandi ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları bir makalede Oregano esansiyel yağının (OEO) kitosan nano partikülleri içinde iki basamaklı enkapsülasyon yöntemini araştırmışlardır. Bu amaçla OEO su içinde yağ emülsiyonu (O/W) ve iyonik jelleşme yöntemleriyle chitosan nano partikülleri içine enkapsüle edilmişlerdir. Enkapsülasyonun başarısı UV-vis spektrofotometresi, FT-IR spektroskopisi, TGA ve XRD teknikleriyle belirlenmiştir. Enkapsülasyonun şekli, morfolojisi ve ortalama partikül boyutu SEM, AFM ve Lazer Işık Saçılımı yöntemleriyle aydınlatılmıştır [32].

Sousa ve arkadaşlarının 2014 yılında yayınladıkları bir makalede esansiyel yağların silika nano partikülleri içinde mikro enkapsülasyonu uçucu bileşenlerin hızlı salınımı kontrol etmek amacıyla incelendi. Silika kapsüllerin yağ özü ile hazırlanması sol-jel yöntemiyle su içinde yağ- yağ içinde su (O/W/O) çoklu emülsiyonlarının elde edilmesiyle yapılmıştır. Silika kapsüller içerisinde uçucu bileşenlerin salınımı iki boyutlu gaz kromatografisi- uçuş zamanlı kütle spektrometresi dedektörü (GCxGC-

ToFMS) ile incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda uçucu bileşenlerin salınımlarının enkapsülasyonla azaldığı; fakat yine de her bir bileşenin kimyasal özelliklerine bağlı olduğu bulundu [33].

Ashraf ve arkadaşları 2015 yılında yayınladıkları bir derlemede güzel kokular ve tatlar için silika bazlı sol-jel mikro enkapsülasyon yönteminin sürdürülebilir bir çevre için etkisi incelemiştir. Sol- jel enkapsülasyonunun ekonomik olarak ucuz, üretim için yatırım maliyetlerinin oldukça düşük ve çevreye dost olduğu irdelenmiştir. Silika bazlı enkapsüllerin biyoyumlu, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve gözeneklerinde hassas kimyasalların tutunabilirliği belirtilmiştir [34].



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Çalışmada, uçucu (esansiyel) yağı elde etmek için kullanılan portakallar (Jaffa (Yafa) portakalı) Adana'dan temin edilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formül veya kısaltma	Safılığı	Firma	Kullanım amacı
Tween 20	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	%100	Merck	Uçucu yağın enkapsülasyonunda şablon madde olarak kullanılmıştır.
Ludox AS 40	SiO ₂	%100	Aldrich	Uçucu yağın enkapsülasyonunda silika kaynağı olarak kullanılmıştır.
Nitrik asit	HNO ₃	%95	Merck	Enkapsülasyon işleminde ortamın pH'sını ayarlamak için kullanılmıştır.
n-Hekzan	C ₆ H ₁₄	%98	Merck	Uçucu yağın GC-MS analizi için çözgen fazına alma işlemlerinde kullanılmıştır.
Sodyum (susuz) sülfat	Na ₂ SO ₄	%99	Merck	Uçucu yağın nemini uzaklaştırmak için kullanılmıştır

3.1.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Kullanım Amacı
Çözgensiz mikrodalga ekstraksiyon cihazı (SFME cihazı)	NEOS Essential Oil System	Portakal kabuklarının esansiyel yağının elde edilmesi için kullanılmıştır.
Hassas Terazı	OHAUS PA 214C	Çalışmada kullanılan tüm materyallerin tartılmasında kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	SCIOLOGEX MS-H-S	Sol-jel enkapsülasyonu sırasında portakal kabuğu esansiyel yağının dispersiyonu için kullanıldı.
Saf Su Cihazı	Purlab Option/ELGA LA611	Çalışmaların her aşamasında kullanılmıştır.
pH Metre	MACHEREY-NAGEL Ph-FIX 0-14	PK yağının sol-jel enkapsülasyonu sırasında ortamın pH'ını ölçmek için kullanılmıştır.
Seri Pipetör, El Tipi Dispensör	Bland/Handystep electronic	Kimyasalların reaksiyon ortamına eklenmesinde kullanılmıştır.
Etüv	Wise Ven Fuzzy Control System	Tüm kurutma işlemlerinde kullanılmıştır.
Öğütücü	Retsch/ 6M200	Portakal Kabuklarının öğütülmesinde kullanılmıştır.
Ultrasonikatör	P-Selecta Ultrasons	Enkapsüle edilmiş PK yağının hekzan fazına alınması işleminde kullanılmıştır.
Polarimetre Cihazı	OA/polAAr31	PK yağının optik çevirme açılarının tayininde kullanılmıştır.
Refraktometre	İnsMark	PK yağının kırılma indisi tayininde kullanılmıştır.
GC-MS Cihazı	Agilent Technologies/7990A	PK yağının içeriğinin analizinde kullanılmıştır.
TG-DTA cihazı	SII EXSTAR 6000 TG-DTA6200	PK yağının sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybının belirlenmesinde kullanılmıştır.
Ultrasantrifüj cihazı	KUBOTA	PK esansiyel yağının enkapsülasyondan sonra santrifüj edilmesinde kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Portakal Kabuklarının Öğütülmesi

Adana’da 2018 yılında hasat edilen yafa cinsi portakalların kabukları dikkatle soyuldu. Retsch marka öğütücüde tüm portakal kabukları parçalanıncaya kadar yaklaşık 15 dakika öğütüldü. Öğütücüden alınan öğütülmüş portakal kabukları bekletilmeden tartıldı.



Şekil 3.1. Portakal kabuklarının soyulması ve SFME’ ye hazırlanması

3.2.2. Portakal kabuğunun nem içeriğinin tayini

Sabit tartıma getirilmiş petri kabında portakal kabuğu (27,25 g) tartıldı. Etüvde 70°C’de 2 saat bekletildi. Etüvden çıkan portakal kabukları (7,78 g) tekrar tartıldı. Aşağıdaki formül kullanılarak portakal kabuklarının nem içeriği tayin edildi.

PK nem miktarı = (Etüvden önceki PK kütlesi-Etüvden sonra PK kütlesi)

PK nem miktarı = 27,25 g – 7,78 g = 19,47 g H₂O

PK nem yüzdesi = (PK nem miktarı/Etüvden önceki PK kütlesi) x100

PK nem yüzdesi = (19,47/27,25) x100 = %71,45 nem

3.2.3. Portakal kabuğunun SFME ile esansiyel yağının eldesi

575,0 g öğütülmüş portakal kabuğuna yaklaşık 20,0 mL saf su ilave edildi ve SFME cihazının reaktörüne yerleştirildi. Mikrodalga programı (350 W’da 5 dakika bekle, 400 W’da 35 dakika bekle) ayarlandı. Reaktörün magnetik karıştırıcı hızı 350 rpm’e getirildi ve program başlatıldı.7,5 mL uçucu yağ elde edildi. PK’daki tüm esansiyel yağın alınıp alınmadığını kontrol etmek amacıyla ekstraksiyona devam edildi. 1,25 mL daha uçucu yağ elde edildi. Toplam uçucu (esansiyel) yağ miktarı 8,75 mL’dir.



Şekil 3.2. (A) SFME cihazı ve (B) SFME cihazı ile elde edilen PK esansiyel yağı

3.2.4. PK uçucu yağının optik çevirme açısı tayini

PK esansiyel yağının optik çevirme açısı TSE'nin TS ISO 592 yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemde optik çevirme, $589,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dalga boyundaki sodyum (Na)'un D ışınlarının 20°C 'de 100 mm kalınlığındaki esansiyel yağın içinden geçen düzlem polarize ışığın normalden sapma derecesinin ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla, OA/polAAr31 marka polarimetre kullanılmış ve PK yağının optik çevirme açısı $96,2$ bulunmuştur.

3.2.5. PK uçucu yağının etanoldeki çözünürlük tayini

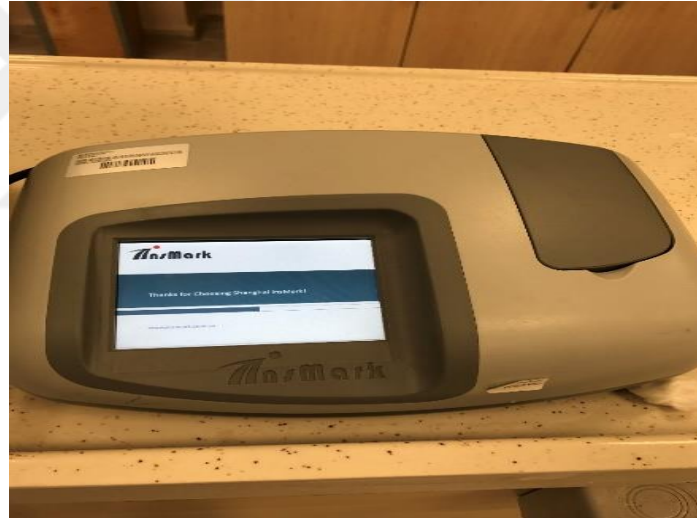
PK esansiyel yağının etanoldeki çözünürlüğü TSE'nin TS ISO 875 yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemde bir hacim PK uçucu yağının farklı derişimlerdeki (%70-75-80-85-90-95) etil alkol çözeltisindeki çözünürlüğü gözlemlendi. %70'lik etanolden başlandı ve bir hacim uçucu yağ üzerine damla damla etanol eklenerek

yağın çözünüp çözünmediği kontrol edildi. Uçucu yağ çözündüğünde kaç hacim %70'lik etanolde çözündüğü kaydedildi. Opaklı çözünme göstermesi durumunda

standart olarak kabul edilen AgNO_3 (0,5 mL 0,1 M AgNO_3 , 5,0 mL $2 \cdot 10^{-4}$ M NaCl ve 1 damla derişik HNO_3 ile hazırlanan) çözeltisi ile karşılaştırma yapıldı. Bu karşılaştırma AgNO_3 çözeltisindeki opaklanmaya eşit, daha az veya daha çok şeklinde yapıldı. Uçucu yağ 20 hacim %70'lik etanolde çözünmediğinde aynı işlemler %75 etanol çözeltisi ile tekrarlandı ve en son %90 etanol çözeltisi ile denemeye devam edildi.

3.2.6. PK uçucu yağının kırılma indisi tayini

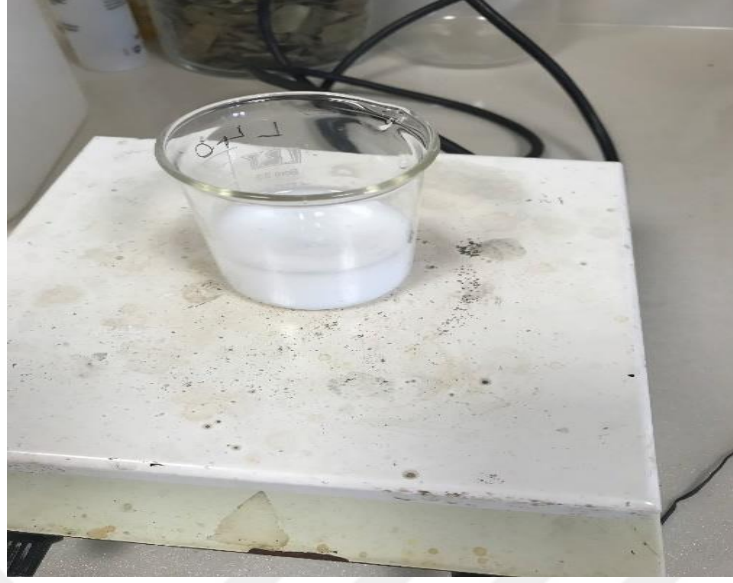
PK esansiyel yağının kırılma indisi, 20,3°C sıcaklıktaki saf su baz alınarak İnsMark marka refraktometre ile yapılmıştır. PK esansiyel yağının kırılma indisi 20.3°C sıcaklıkta 1,4734 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3. PK esansiyel yağının kırılma indisinin ölçüldüğü refraktometre

3.2.7. PK Uçucu Yağının Sol-Jel Yöntemi İle Enkapsülasyonu

PK uçucu yağının Y/S (yağ/su) emülsiyonunun hazırlanması için oda sıcaklığında 0,25 g uçucu yağ tartıldı. Saf su ile %2'lik 30 mL Tween20 (T20) (0,6 g) çözeltisi hazırlandı. PK uçucu yağı hazırlanan T20 çözeltisinde magnetik karıştırıcıda 30 dakika disperse edildi.



Şekil 3.4. PK esansiyel yağının T20 çözeltisi içinde dispersiyonu

Bu karışım 14000 rpm'de 1dakika homojenizatörden geçirilerek Y/S emülsiyonu oluşturuldu ve emülsiyonun pH'sı 6'ya getirildi. Diğer taraftan 11,375 g L40 (Ludox 40, kolloidal silika, 4,55 g)'un %25'lik HNO₃'le pH'sı 6'ya getirilerek oda sıcaklığında hidroliz edildi. PK uçucu yağ emülsiyonu (Y/S) hidroliz edilen kolloidal silika (L40) üzerine damla damla eklenerek sol-jel tepkimeleri (hidroliz-kondenzasyon) tamamlanmış ve PK uçucu yağı silika matrix içine enkapsüle edilmiştir. 2-3 dakika sonra jelleşme görüldü fakat reaksiyonun tamamlanması için 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Jelleşme tamamlandıktan sonra 3500 rpm'de 10 dakika santrifüj edilen PK uçucu yağı enkapsülasyonu 24 saat oda sıcaklığında kurultuldu ve diğer işlemlere kadar desikatörde bekletildi.



Şekil 3.5. (a) Ultrasantrifüj (b) PK esansiyel yağının enkapsülasyondan sonra santrifüj edilmesi



Şekil 3.6. PK esansiyel yağının enkapsüle edilmiş hali

3.2.8. Kontrol için boş sol-jel enkapsülasyonu

PK uçucu yağının enkapsülasyon derecesini kontrol etmek amacıyla boş sol-jel enkapsülasyonu yapılmıştır. Bu amaçla 0,6 g, %2'lik T20 çözeltisinin pH'sı 6'ya getirildi. Diğer taraftan 11,375 g L40 çözeltisinin pH'sı da 6'ya getirilerek oda sıcaklığında 24 saat ağzı açık bir şekilde bekletilerek hidroliz tepkimesi gerçekleştirildi. T20 çözeltisi manyetik karıştırıcı üzerinde karışmakta olan L40 üzerine damla damla ilave edilmiştir. Jelleşme T20 çözeltisinin eklenmeye

başlamadan 2-3 dakika sonra görülmüş ancak sol-jel reaksiyonlarının (hidroliz-kondenzasyon) tamamlanması için 30 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir.



Şekil 3.7. Boş sol-jel enkapsülasyonu

PK uçucu yağ enkapsülasyonu ve boş sol-jel enkapsülasyonu işlemlerinin her ikisinde de jelleşme tamamlandıktan sonra 3500 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Ayrılan sulu fazlar jellerden dekantasyon (akıtma) yolu ile uzaklaştırılmıştır. Jeller oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kuru jeller deney tüplerinde ağzı açık olarak desikatörde analizlere kadar saklanmıştır.



Şekil 3.8. Boş sol-jel enkapsülasyonun kurumuş hali

3.2.9. Enkapsüle edilmiş PK uçucu yağının GC-MS ile analizi

Kurumuş PK uçucu yağı enkapsülü ve boş sol-jel enkapsülü ayrı ayrı toz haline getirildi. Bu kapsüller ayrı ayrı n-hekzan ile ekstrakte edildi. Bu amaçla 1,035 g toz halindeki PK uçucu yağı enkapsülü 10 mL n-hekzan ile ultrasonik banyoda 45 °C'da 15-30 dakika homojenize edildi. Daha sonra çalkalamalı su banyosuna alınarak 250 rpm'de 30 dakika daha ekstrakte edildi. n-hekzan fazı ve enkapsülasyon katısı şırınga yardımıyla birbirinden ayrıldı. n-hekzan fazına geçen uçucu yağ miktarı ve içeriği GC-MS ile analiz edildi.

3.2.10. Enkapsüle PK uçucu yağının ve boş sol-jel enkapsüle materyalin TG-DTA analizi

PK uçucu yağı içeren enkapsüllerin ve boş sol-jel enkapsüllerin TGA analizleri atmosfer basıncında 10°C/dak sıcaklık artışıyla 30°C-900°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Portakal Kabuğu Esansiyel Yağının Fizikokimyasal Değerleri

Çözgensiz mikrodalga ekstraksiyon cihazı kullanılarak elde edilen portakal kabuğu esansiyel yağının etil alkoldeki çözünürlüğü, kırılma indisi ve optik çevirme açısı deneysel olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1’de portakal kabuğu esansiyel yağının bulunan fiziksel özelliklerini gösterilmektedir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur [35].

Tablo 4.1. Portakal kabuğu esansiyel yağının bazı fiziksel özellikleri

% Esansiyel yağ verimi (mL/100g PK)	Etil alkoldeki çözünürlük (20°C)	Kırılma indisi (20°C)	Optik çevirme açısı [α] _D ²⁰
5,34	2V %70’lik EtOH (v/v)	1,474	96,2

Esansiyel yağ verimi portakal kabuklarının nem içeriği tayin edildikten sonra (bkz. 3.2.2) kuru madde üzerinden hesaplanmıştır. 100 g kuru portakal kabuğundan 5,34 mL esansiyel yağ elde edilmiştir.

4.2. Portakal Kabuğu Uçucu Yağının GC-MS analizi

Bu çalışmada SFME ile elde edilen portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Aşağıdaki tabloda (Tablo 4.2) portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi verilmiştir. Portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi GC-MS kütüphanesinde bulunan standart piklerle karşılaştırılarak bulunmuştur.

GC Analiz Koşulları

Sistem: Agilent GC- MS 7890A-(5975C inert MSD)

Kolon: Agilent 19091S-433HP-5MS, %5 Fenil Metil Siloksan (Kapiler: 30.0 m x 250 µm x 0,25 µm)

Taşıyıcı Gaz: Helyum

Enjeksiyon Sıcaklığı: 230 °C

Oven (Fırın) Program: 50°C'de 2 dak. (2°C/dak), 80°C'de 2 dak. (2°C/dak), 100°C'de 2 dak. (2°C/dak) 130°C'de 2 dak. (2°C/dak) 160°C'de 2 dak. (2°C/dak) 200°C'de 2 dak. (2°C/dak), 240°C'de 2 dak.

Toplam Analiz Süresi: 105 dak.

Maksimum Sıcaklık: 325 °C

Enjeksiyon Hacmi: 1mL



Şekil 4.1.Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Cihazı

Tablo 4.2. Portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi

Pik no	Bileşenler (SPK 1)	Bağlı Ahkonma İndisi (RTI)	% İçerik
1	metil-siklopentan	2,370	0,17
2	Limonen	12,407	63,69
3	<i>p</i> -Simen (<i>p</i> -Cymenene)	13,282	0,89
4	α -pinen	13,580	0,59
5	L-Linalool	13,689	0,96
6	<i>trans-p</i> -menta-2,8-dienol	14,432	0,96
7	<i>cis-p</i> -menta-2,8-dienol	14,953	2,22
8	<i>cis</i> -2-metil-1,3-siklononadien (camphene)	16,893	1,12
9	<i>cis</i> -dihidrokarvon	17,042	1,18
10	2-optilsiklopropen-1heptanol (%38)	17,230	1,39
11	<i>trans</i> -karveol	18,238	4,32
12	<i>cis</i> -karveol	18,632	2,86
13	2-siklohekzen-1-on,2-metil-5-metiletetil (D-carvone)	18,844	2,50
14	2-siklohekzen-1-on, 3-metil-6-metiletetil	19,565	0,48
15	(E)-1-(3-metil-1-bütenil) siklohekzen (<i>trans</i> - isolimonene)	20,852	3,08
16	<i>p</i> -menta-1(7) ,18-dien-10-ol	21,367	2,85
17	1-hidroksimetil-2,2,6-trimetil-3-(3-metil-2-buten- 1-il)-6-siklohekzen	21,602	1,64
18	Limonen oksit (%38)	22,289	2,24
19	(2R,4R)- <i>p</i> -menta-6,8-dien, 2-hidroperoksit	22,535	3,97
20	5-metilenspiro(3.6)dekan (poseydolimonen)	23,073	3,06

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen portakal kabuğu uçucu yağının ana bileşeni limonen (%63,69) dir. Limonen birçok esansiyel yağın bileşiminde bulunur; fakat ana kaynağı portakal, greylort ve limon kabuğu esansiyel yağlarıdır. Bu yağlar içindeki miktarı %90’a kadar ulaşır. Uysal vd. 2011’de yaptıkları bir çalışmada greylort (*Citrus paradisi*. L) kabuğu yağının en baskın bileşeninin (% 88,6-91,5) limonen olduğu gözlenmiştir[36].

Bu çalışmada, portakal kabuğu esansiyel yağındaki diğer bileşenler trans-karveol (% 4,32), (E)-1-(3-metil-1-bütenil) sikloheksen (%3,08), 5-metilenpiro (3.6) dekan (poseydolimonen) (% 2,92), cis-karveol (%2,86), p-menta-1(7) ,18-dien-10-ol (% 2,85), 2-sikloheksen-1-on,2-metil-5-metilenil (%2,50), Limonen oksit (%2,24), (2R,4R)-p-menta-6,8-dien, 2-hidroperoksit (%3,95) ve cis-p-menta-2,8-dienol (%2,22) olarak bulunmuştur. Çözgeniz mikrodalga ekstraksiyon (SFME) yöntemi ile elde edilen esansiyel yağ içeriğinde terpenoidler ve oksijenli bileşenlerin varlığı gözlenmektedir. Esansiyel yağlardaki oksijenli bileşenlerin monoterpenlerden daha değerli olduğu bilinmektedir[37].

Linalool gibi terpen alkollerini özellikle *S. epidermidis*, *S. aureus* ve *E. coli* gibi bakterilere karşı güçlü antibakteriyel etkinlik gösterir [38]. Lis-Balchin ve arkadaşları 1996 ve 1999 yılında yayınladıkları çalışmalarda α -pinen, β -pinen, sabinen ve limonenin çeşitli bakteri ve mantarlara karşı güçlü antimikrobiyal etki gösterdiklerini belirtmişlerdir[39, 40].

4.3. Enkapsüle edilmiş Portakal Kabuğu Uçucu Yağının GC-MS analizi

SFME ile elde edilen portakal kabuğu uçucu yağı sol-jel yöntemi ile enkapsüle edildikten sonra oda sıcaklığında desikatörde 24 saat kurutulmuştur. Kuru kapsüldeki enkapsüle olan esansiyel yağ, n-hekzan ile ekstrakte edilmiş ve GC-MS ile kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Aşağıdaki tabloda (Tablo 4.3) enkapsüle olan portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi verilmiştir. Enkapsüle portakal kabuğu uçucu yağının kimyasal bileşimi GC-MS kütüphanesinde bulunan standart piklerle karşılaştırılarak bulunmuştur. GC-MS koşulları 4.2 de verilen koşullar ile aynıdır.

Tablo 4.3. Portakal kabuğu uçucu yağının sol-jel enkapsülasyonundan sonraki kimyasal bileşimi (n-heksan ekstaksiyonu).

Pik no	Bileşenler (SPK 1K)	Bağıl Alkonna İndisi (RTI)	% İçerik
1	3-metil-siklopentan	2,330	33,24
2	D-limonen	10,461	55,17
3	trans-carveol	17,517	0,48
4	2-siklohekzen-1-on,2-metil-5-metiletetil (D-carvone)	18,335	0,76
5	<i>p</i> -menta-1(7),18-dien-10-ol	20,286	0,58
6	L-carveol	20,389	0,71
7	coryofilenoksit	20,698	0,73
8	6-izopropenil-3-metoksi-3-metilsiklohekzen	20,79	0,93
9	β -sitronellol	21,11	0,46
10	Cis- <i>p</i> -menta-1(7),8-dien-2-ol	22,02	1,19
11	5-metilen spiro[3.6]dekan	22,403	0,63
12	1,2-epoksi-4-izopropenil-1- [(metoksi)metil]siklohekzan	22,455	1,04
13	10-18-bisnorabiyoto-8,11,13-trien	37,898	0,7

Sol-jel yöntemi ile enkapsüle edilen portakal kabuğu esansiyel yağının kimyasal içeriğinde Limonen yine ana bileşendir (%55,17). Limonenden başka diğer bileşenler trans-carveol (%0,48), 2-siklohekzen-1-on,2-metil-5-metiletetil (%0,76), *p*-menta1(7),18-dien-10-ol (%0,58), L-carveol (%0,71), coryofilenoksit (%0,73), 6-izopropenil-3-metoksi-3-metilsiklohekzen (%0,93), β -sitronellol (%0,46), cis-*p*-menta-1(7),8-dien-2-ol (%1,19), 5-metilen spiro[3.6]dekan (%0,63), 1,2-epoksi-4-izopropenil-1-[(metoksi)metil]siklohekzan (%1,04), 10-18-bisnorabiyoto-8,11,13-trien (%0,7)dir.

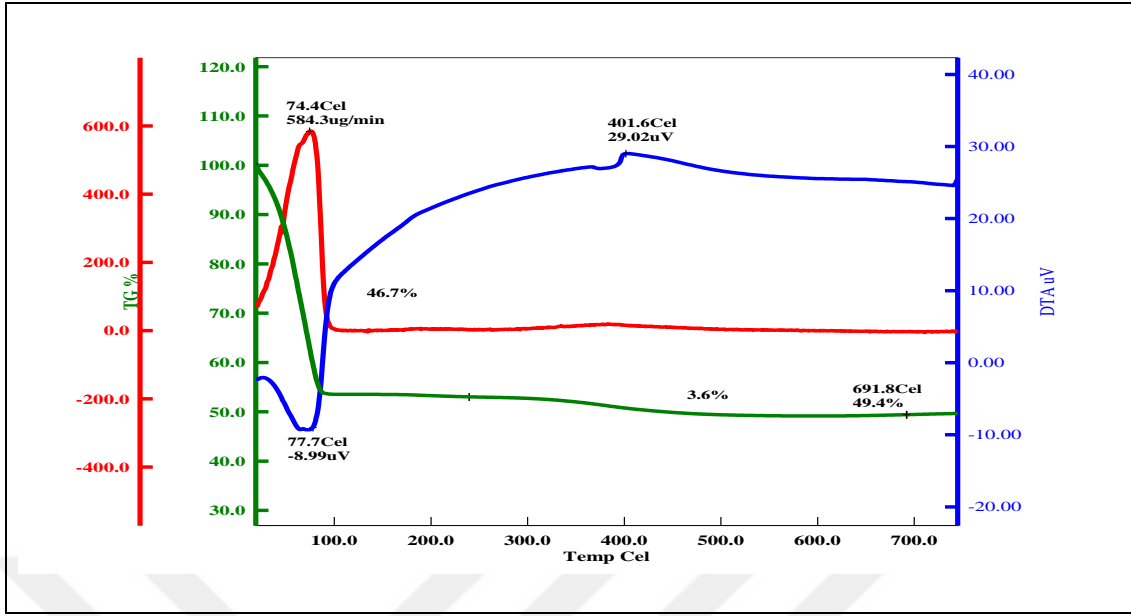
Ana bileşenler korunmakla birlikte bazı küçük miktardaki bileşenler heksan ekstraksiyonu sonucu gözlenmemiştir. Ayrıca heksan ekstraksiyonu ile esansiyel yağ içeriğinde gözlenmeyen bazı küçük miktarlardaki bileşenler görülmektedir. Sonuç olarak ana bileşenler limonen, carveol, *p*-menta-1(7), 18-dien-10-ol, D-carvone ve 5-metilenspiro(3.6) dekan (poseydolimonen) enkapsülasyon ile korunmuştur. Heksan ekstraksiyonu sonucu GC-MS de gözlenmeyen diğer bileşenler, büyük olasılıkla ekstraksiyonla kapsülden alınamayan bileşenlerdir.

4.4. Enkapsüle edilmiş Portakal Kabuğu Uçucu Yağının TG-DTA analizi

Sol-jel yöntemi ile enkapsüle edilen portakal kabuğu uçucu yağının kapsül içindeki oranını belirlemek ve uçucu yağın termal davranışını incelemek için termal gravimetrik analiz (TGA) yapıldı. Bu amaçla uçucu yağ kapsüllenmemiş boş sol-jel enkapsülü ve PK uçucu yağ kapsüllenmiş sol-jel enkapsülünün termal davranışları termik analiz cihazında 50oC'den 800oC'ye kadar incelenmiştir. Aşağıdaki tablo (Tablo 4.4.) teorik değerleri ve deneysel sonuçları vermektedir.

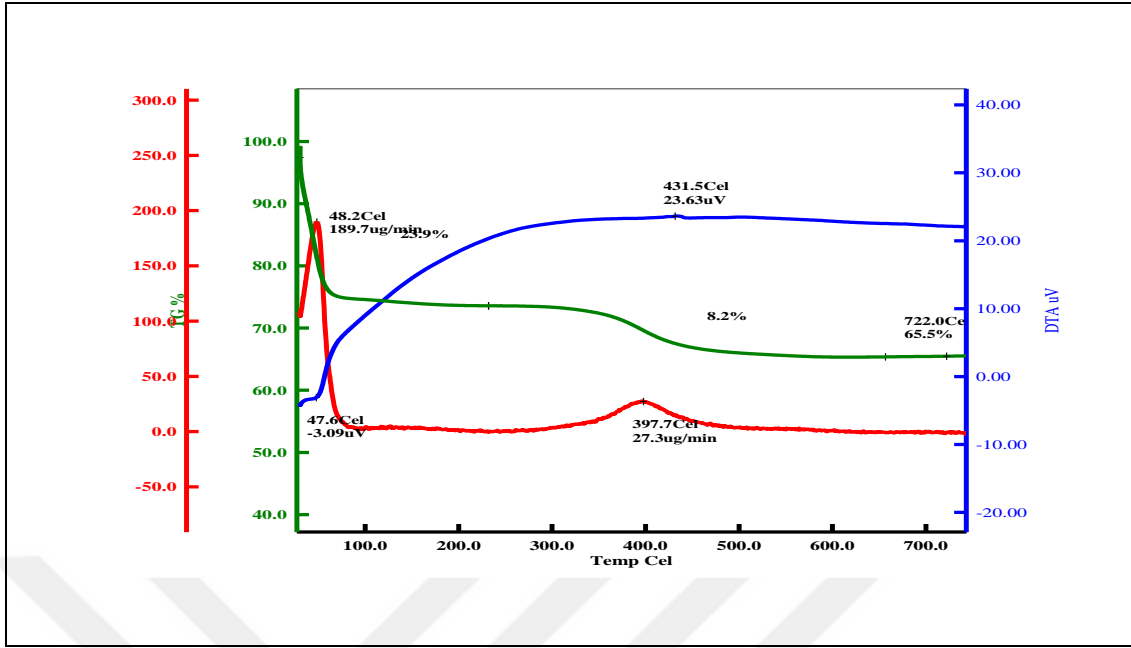
Tablo 4.4. Enkapsülasyon teorik değerleri ve deneysel sonuçları

Teorik değerler (%)		TGA deneysel sonuçlar (%)		Enkapsülasyon verimi (%)	
Uygulama	PK esansiyel yağı	T20	PK esansiyel yağı	T20	
Boş sol-jel kapsülasyonu (T20/L40)	-	2,18	-	3,6	-
Sol-jel kapsülasyonu (T20/L40/PK yağı)	4,63	2,23	4,60	3,6	99,35



Şekil 4.2. Boş sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği

Şekil 4.2.'de boş sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. 77,7°C'ye kadar olan %46,7'lik ağırlık kaybının enkapsülde bulunan su (H₂O) kaynaklandığı düşünülmektedir. 401,6°C'deki %3,6'lık kütle kaybı T20'den kaynaklanmaktadır. Toplam kütle azalışı %49,4'dür.



Şekil 4.3. PK esansiyel yağı sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği

Şekil 4.3.'de PK esansiyel yağı eklenmiş sol-jel enkapsülünün termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. 100°C'ye kadar olan %23,9'lık ağırlık kaybının enkapsülde bulunan su (H₂O)dan kaynaklandığı düşünülmektedir. 397°C civarında görülen %8,2'lük kaybın PK esansiyel yağından ve T20 den kaynaklandığı düşünülmektedir. Toplam kütle azalışı %65,5'dir. Boş sol-jel enkapsülü (%49,4) ile PK esansiyel yağının eklendiği sol-jel enkapsülü (%65,5) arasındaki kütle farkı %16,1'dir. Bu fark enkapsüle eklenen PK esansiyel yağının yüzdesinden fazladır ancak enkapsüllerdeki su miktarı göz önüne alındığında bulunan değer normaldir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Adana yöresinden temin edilen yafa cinsi portakalların kabuklarından çözümsüz mikrodalga ekstraksiyonu (SFME) yöntemiyle esansiyel yağ elde edilmiş, elde edilen esansiyel yağın ekstraksiyon verimi hesaplanmış ve GC-MS yöntemi ile içerik (bileşen) analizi yapılmıştır. Esansiyel yağın kırılma indisi, optik çevirme açısı ve alkolde çözünürlüğü gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Elde edilen esansiyel yağ, sol-jel yöntemiyle silika matris içine alınarak enkapsüle edilmiştir. Enkapsülasyon verimi Termogravimetrik analiz (TGA) yardımıyla bulunmuş, enkapsülasyondan sonra esansiyel yağ içeriği yine GC-MS yöntemi ile belirlenmiştir.

Çözümsüz mikrodalga ekstraksiyonu ile elde edilen portakal kabuğu yağının verimi oldukça yüksektir. 100 gram kuru portakal kabuğundan 5,34 mL esansiyel yağ elde edilmiştir. Esansiyel yağın ana bileşeni limonendir ve esansiyel yağ içindeki yüzdesi %63,70'dir. Esansiyel yağ içindeki diğer bileşenler de literatür ile uyumludur.

Bu çalışmanın ana amaçlarından biri de elde edilen portakal kabuğu esansiyel yağının sol-jel yöntemiyle silika matris içine enkapsülasyonudur. Silika matris içine enkapsülasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Enkapsüle edilen PK esansiyel yağı hekzan ekstraksiyonu ile çekilmiş ve GC-MS analizi yapılmıştır. GC-MS analiz sonuçlarından anlaşılacağı üzere esansiyel yağ içeriği çok az değişmiştir. n-Hekzan fazına geçemeyen bileşenlerin olduğu düşünülmektedir.

Termik analiz sonuçlarından, silika matris içine hapsedilen PK esansiyel yağının yüzdesi %4,6 ve enkapsülasyon verimi %99,33 bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; portakal kabuğu esansiyel yağı başarılı bir şekilde silika matris içine enkapsüle

edilmiştir. Böylece PK esansiyel yağının raf ömrü uzamış ve esansiyel yağ farklı uygulamalarda kullanılmak üzere stabil hale getirilmiştir. İleriki çalışmalarda PK esansiyel yağının kapsülasyondan önce ve sonra antibakteriyel özellikleri incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Başer, K.H.C., Buchbauer, G., Handbook of Essential Oils (Science, Technology, and Applications), CRC Press by Taylor and Francis Group, 978-1-4200-6315-8, 2010.
- [2] Acıbuca, V., Budak, D.B., Dünya’da ve Türkiye’de Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Yeri ve nemi, 33(1), 37-44, 2018.
- [3] Zellner, B.A., Dugo, P., Dugo, G., Mondello, L., Analysis of Essential Oil (Chapter 6 in Handbook of Essential Oil), 151, 2010.
- [4] Ceylan, A., Tıbbi Bitkiler (Uçucu Yağ Bitkileri) 2.Cilt, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, İzmir, 481, 1997.
- [5] İnan, ., Türkiye’de Farklı Lokasyonlardan Temin Edilen Turunçgil Çekirdeklerinin Yağ Kalitesi ve Yemeklik Yağ Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2011.
- [6] Kabaş, ., Bazı Turunçgil Meyvelerinin Fiziksel zelliklerinin Belirlenmesi, BATEM, Derim Dergisi, 27(1),33-42, 2010.
- [7] Gl. V., Antalya İlinde Turunçgil Bahçelerinde Bulunan Zararlı ve Yararlılar, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.

- [8] Vieira, A.J., Beserra, F.P., Souza, M.C., Totti, B.M., Rozza A.L., Limonene: Aroma of innovation in health and disease, *Chemico-Biological Interactions*, 283, 97–106, 2018.
- [9] www.google.com, <https://www.sifalibitkitedavisi.com/portakal-yaginin-faydalari-nelerdir.html>, Erişim Tarihi: 10.04.2019.
- [10] Ferhat, A.M., Meklati, B.Y., Visinoni, F., Vian, M.A. and Chemat, F. *Chemistry Today*, 26 (2), 21-24, 2008.
- [11] Wang Z., vd., Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim., *Journal of Chromatography A*, 1102, 11–17, 2006.
- [12] Schmidt, H.J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 51-64, 1988.
- [13] Schubert U., Hüsing N., *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. baskı, 165-185, 2012.
- [14] Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [15] Yüksel, K., Bazı uçucu yağların ve etken maddelerin sol-jel yöntemiyle enkapsülasyonu ve karakterizasyonu, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [16] Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu, L. ve Li, B., Preparation and Characterisation of Octenyl Succinate Starch As a Delivery Carrier For Bioactive Food Components, *Food Chemistry*, 126, 1218-1225, 2011.

- [17] Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C. ve Young, B. Microencapsulation of food ingredients. *Food Australia*, 53, 220–223, 2001.
- [18] Heinzen, C., Microencapsulation solve time dependent problems for foodmakers, *European Food and Drink Review*, 3, 27–30, 2002.
- [19] Weiss, J., Gaysinsky, S., Davidson, M., McClements J., Nanostructured encapsulation systems: Food antimicrobials in G.V. Barbosa-Cánovas, A. Mortimer, D. Lineback, W. Spiess, & K. Buckle (Eds.), *IUFoST world congress book: Global issues in food science and technology*, Elsevier inc., 425–479, Amsterdam, 2009.
- [20] Carvajal, M.X.Q., Dí'az, B.H.C., Torres, L.S.M., Pe'rez, J.J.C., Beltra'n, L.A., Aparicio, A.J., Lo'pez, G.F.G., Nanoencapsulation: A New Trend in Food Engineering Processing, *Food Eng. Rev.*, 2:39–50, DOI 10.1007,12393-009-9012-6, 2010.
- [21] (a) Ghosh, P., Han, G., De, M., Kim., C.K., Rotello, V.M., Gold nanoparticles in delivery applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1307–1315, 2008. (b) Mekar, H., Lu, J., Tamanoi, F., Development of mesoporous silica-based nanoparticles with controlled release capability for cancer therapy, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 95, 40-49, 2015. (c) Nidhi, P., Anamika, C., Twinkle, S., Mehul, S., Hitesh, J., Upadhyay, U., Controlled Drug Delivery System, A Review *Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 3(3), 227-233, 2016. (d) Rudolph, B.H., Pennsylvania Patent No. US2738303 A., 1952.
- [22] Botrel, D.A., Borges, S.V., Fernandes, R.V.B., Viana, A.D., Costa, J.M.G., Marques, G.R., Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil, *Intern. J. of Food Sci. and Techn.*, 47: 2289–2296, 2012.

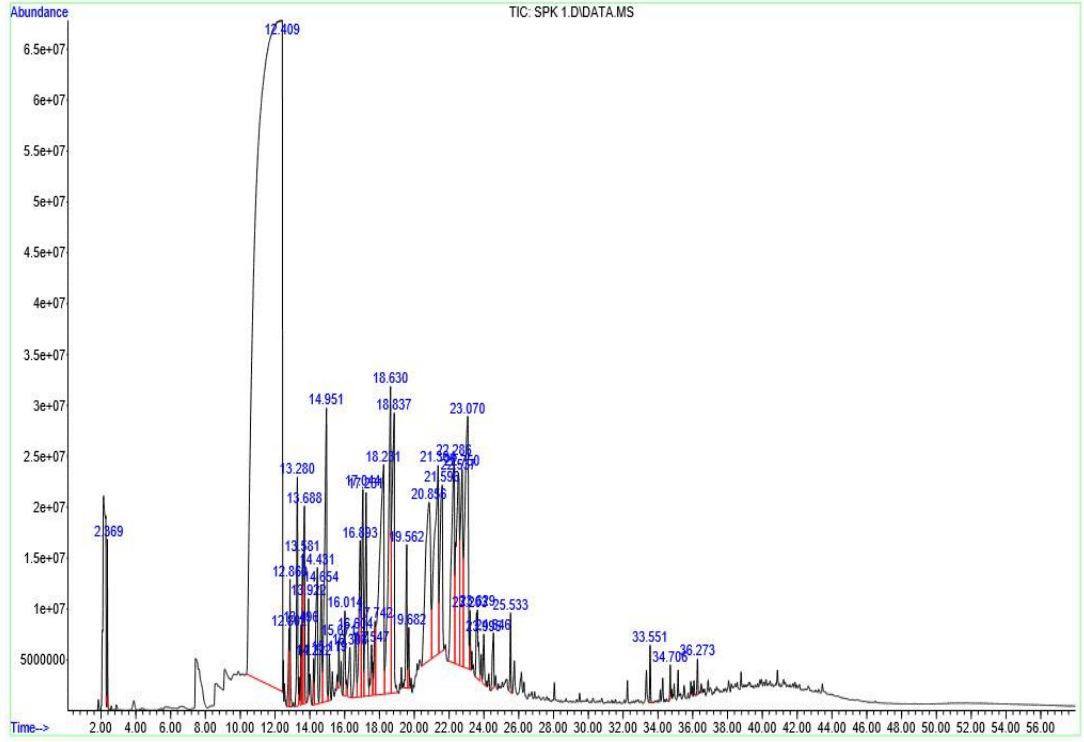
- [23] Baranauskienė, R., Venskutonis, P.R., Dewettinck, K., Verhé, R., Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), Citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and Majoram (*Majorana hortensis* L.) Flavors Encapsulated into Milk Protein-Based Matrices, *Food Research International*, 39: 413–425, 2006.
- [24] Krishnan, S., Krishirsagar, A.C., Singhal, S., The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavor agent, *Carbohydrate Polymers*, 62, 309–315, 2005.
- [25] Marques C.M.H., A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles, *Flavour Fragr. J.*, 25, 313-326, 2010.
- [26] Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B., An overview of encapsulation Technologies for food applications, *Procedia Food Science*, 1, 1806-1815, 2011.
- [27] Hosseini, S.F., Zandi, M., Rezaei, M., Farahmandghavi, F., *Carbohydrate Polymers*, 95, 50-56, 2013.
- [28] Filly, A., Fernandez, X., Minuti, M., Visunoni, F., Cravotto, G., Chemat, F., *Food Chemistry*, 150, 193-198, 2014.
- [29] Jamekhorshid, A., Sadrameli, S.M., Farid, M., A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542, 2014.
- [30] Ciriminna R., Sciortino, M., Alonzo G., de Schrijver A., Pagliaro M., From molecules to systems, Sol-gel microencapsulation in silica based materials, *Chem. Rev.* 111, 765-789, 2011.
- [31] Ciriminna, R., Fidalgo A., Pandarus, V., Beland F., Ilharco, L.M., Pagliaro M., The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications, *Chem. Rev.*, 113, 6592-6620, 2013.

- [32] Hosseini, S.F., Zandi M., Farahmandghavi, F., Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and *in vitro* release study, *Carbohydrate Polymers*, 95, 50-56, 2013.
- [33] Sousa, F.L., Santos, M., Rocha, S.M., Trindate, T., Encapsulation of essential oils in SiO₂ microcapsules and release behaviour of volatile compounds, *J. Microencapsul*, 31(7), 627-635, 2014.
- [34] Ashraf, M.A., Khan, A.M., Ahmad, M., Sarfraz, M., Effectiveness of silica based sol-gel microencapsulation method for odorants and flavors leading to sustainable environment, *Frontiers in Chemistry*, 3(42), 1-15, 2015.
- [35] TS ISO 875, Eteri yağların etil alkoldeki çözünürlüklerinin tayini, ISO 875, 1999. TS ISO 592, Eteri yağlar-optik çevirme açısı tayini-polarimetrik metot, ISO 592, 1998. TS ISO 279, Eteri yağların yoğunluk ve nispi yoğunluklarının tayini, ISO 279, 1998., TS ISO 280 Eteri yağlar-kırılma indisi tayini, ISO 280, 1998.
- [36] Uysal B., Sözmen F., Aktaş O., Oksal B.Ş., Köse, E.O., Essential oil composition and antibacterial activity of the grapefruit (*Citrus Paradisi*. L) peel essential oils obtained by solvent-free microwave extraction, comparasion with hydrodistillation, *International Journal of Food Science and Technology*,46, 1455-1461, 2011.
- [37] Lucchesi, M.E., Chemat, F., Smadja, J., An original solvent free microwave extraction of essential oils from spices, *Flavour and Frangrance Journal*, 19 (2), 134-138, 2004.
- [38] Knobloch, K., Pauli, A., Iberl, B., Weigand, H., Weis, N., Antibacterial and antifungal properties of essential oil components, *Journal of Essential Oil Research*, 8, 7-13, 1989.

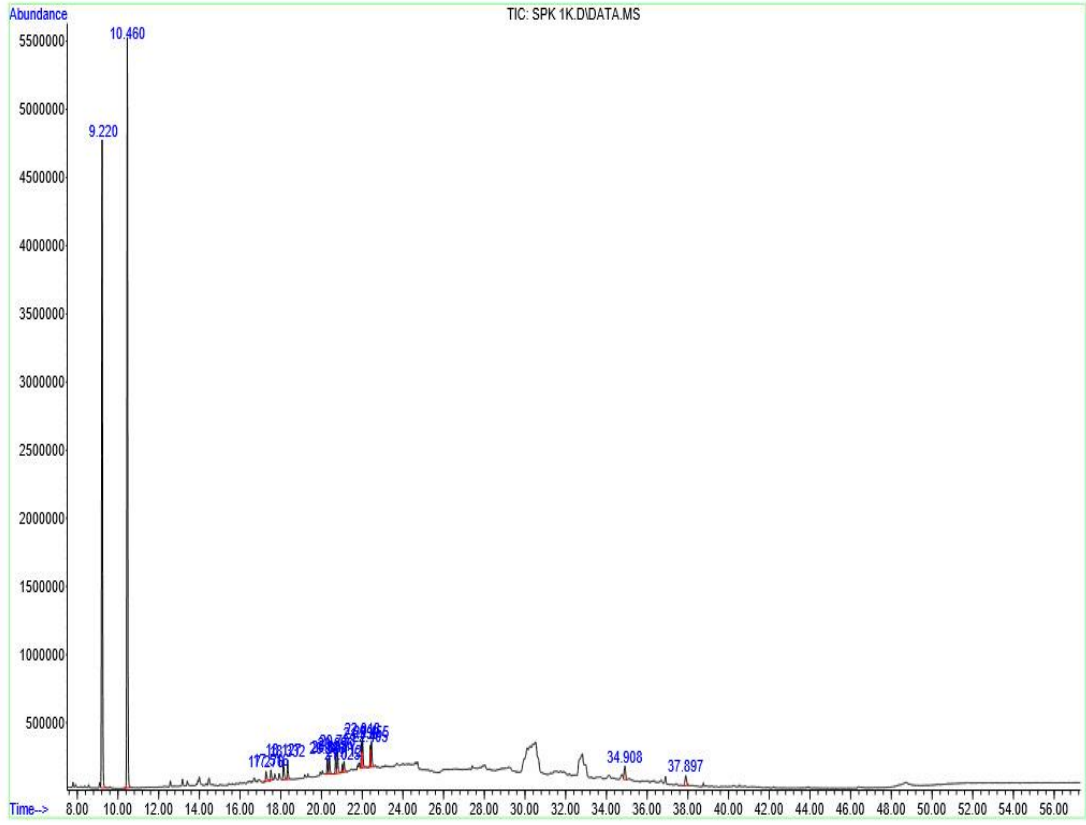
- [39] Lis-Balchin, M., Ochocka, J.R., Deans, S., Asztemborska, M., Hart, S.,
Biyoactivity of the enantiomers of limonene, Medical Science Research, 24,
309-310, 1996.
- [40] Lis-Balchin, M., Ochocka, J.R., Deans, S., Asztemborska, M., Hart, S.,
Differences in biyoactivity between the enantiomers of α -pinene., Journal of
Essential Oil Research, 11, 393-397, 1999.



EKLER



Şekil Ek.1 Portakal kabuğu esansiyel yağının GC-MS kromotogramı



Şekil Ek.2 Enkapsüle edilen PK esansiyel yağının GC-MS kromotogramı

ÖZGEÇMİŞ

Elif Duygu Kamanoğlu 1982 yılında Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Giresun'da tamamladı. 2000 yılında Atatürk Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nden mezun oldu. 2000 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'nü 2004 yılında bitirdi ve aynı yıl Uğur Dershanesi'nde çalışmaya başladı. 2 yıl bu dershanede çalıştıktan sonra 2008 yılında Ankara'da İçişleri Bakanlığı Veri Hazırlama ve Kontrol İşletmeni olarak memuriyete atandı. 2009 yılında Giresun Merkez İl ve İlçe Nüfus Müdürlüğü'nde çalıştı. 2010 yılında Nüfus Müdürlüğü'nden ayrılarak Yağlıdere Merkez Ortaokulu'na Fen Bilimleri Öğretmeni olarak atanarak 2 yıl burada çalıştı. Daha sonra 2012 yılında Yağmurca Ortaokulu'na tayin olup 4 yıl da burada çalıştı. 2016 yılında ise Giresun Mehmet Akif Ersoy Ortaokulu'nda tayin olup halen burada çalışmaktadır. 2015 yılında Giresun Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Evli ve 2 çocuk annesidir.