



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

**SOĞUK PRES VE SÜPER AKIŞKAN
KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYON
METODU İLE ELDE EDİLEN BUĞDAY
RUŞEYM YAĞLARININ FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Derya ÖREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Nisan-2013
Konya
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Derya ÖREN tarafından hazırlanan “Soğuk Pres ve Süper Akışkan Karbondioksit Ekstraksiyon Metodu ile Elde Edilen Buğday Ruşeym Yağlarının Fiziko-Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması ” adlı tez çalışması 02/05/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Cemalettin SARIÇOBAN

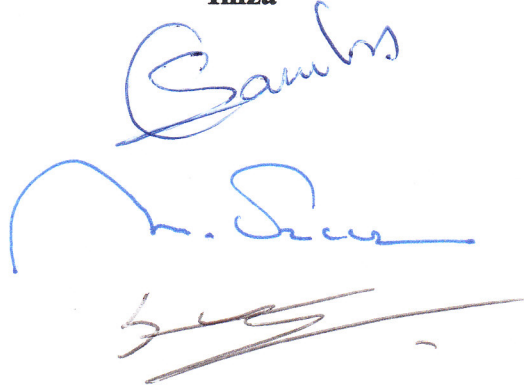
Danışman

Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Erman DUMAN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması SÜ-BAP tarafından 10201130 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Derya ÖREN

10.04.2013

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOĞUK PRES VE SÜPER AKIŞKAN KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYON METODU İLE ELDE EDİLEN BUĞDAY RUŞEYM YAĞLARININ FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Derya ÖREN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN
2013, 45 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN
Doç. Dr. Cemalettin SARIÇOBAN
Yrd. Doç. Dr. Erman DUMAN

Bu çalışmada, soğuk pres ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyon metodu ile elde edilen ruşeym yağlarının fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için nem, serbest yağ asitleri, peroksit, iyot sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı, sabunlaşma sayısı, yağ asidi kompozisyonu ve tokoferol analizleri yapılmıştır. Ruşeym hammaddesinden yağ elde etmek için uygulanan soğuk pres işlemi sonucunda maksimum yağ verimi % 1 bulunurken, yine yağ çıkarma metotlarından biri olan süperkritik karbondioksit işlemi sonucunda ise maksimum yağ verimi % 9 bulunmuştur. Ruşeym yağının tokoferol değerlerine bakıldığında, soğuk pres yöntemi ile elde edilen örneklerde α -tokoferol ve β -tokoferol içeriği sırasıyla % 50.60 ve 49.39 iken, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen örneklerde bu değerler sırasıyla % 73.12 ve 26.83 olarak belirlenmiştir. Örneklerdeki dominant yağ asitleri ise palmitik, oleik ve linoleik asit olarak belirlenmiştir. Bu çalışma göstermiştir ki, her iki ekstraksiyon metodunda da çıkarılan yağlar arasındaki yağ asit kompozisyonları arasında çok farklılık bulunmaz iken, soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağında α -tokoferol miktarı daha yüksek olup, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen ruşeym yağında ise β -tokoferol daha yüksek bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: ruşeym yağı, soğuk pres, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu, tokoferol, yağ asitleri

ABSTRACT

MS THESIS

COMPARATIVE OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WHEAT GERM OIL EXTRACTION WITH COLD PRESS AND SUPER CRITICAL CARBONDIOXIDE EXTRACTION

Derya ÖREN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN FOOD ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN

2013, 45 Pages

Jury

**Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN
Assoc. Prof. Dr. Cemalettin SARIÇOBAN
Assist. Prof. Dr. Erman DUMAN**

In this study, moisture content, free fatty acids, peroxide, iodine value, unsaponifiable matter, saponification value, fatty acid composition and tocopherol contents were investigated with the aim of determining physicochemical properties of wheat germ oil obtained by SC-CO₂ extraction and cold press technology. In consequence of cold press technology which is used to obtain oil from wheat germ raw material, the maximum yield was found 1% while wheat germ oil yield with SC-CO₂ extraction is another way for obtaining oil was detected 9%. When wheat germ oil investigated in terms of tocopherol content while α and β tocopherol content of samples obtained by cold press technology were 50.60% and 49.39, these values of samples obtained by SC-CO₂ extraction were 73.12% and 26.83 respectively. Major fatty acids of samples were determined as palmitic, oleic and linoleic acids. The study shown that, there was no differences between fatty acid compositions of oils obtained from two methods but α -tocopherol content of samples by cold press technology is higher than SC-CO₂ extraction samples and β -tocopherol content of samples obtained from SC-CO₂ extraction is higher than the other methods samples.

Keywords: wheat germ oil, cold press, super critical carbondioxide extraction, tocopherol, fatty acids

ÖNSÖZ

Ham bitkisel yağlar, mono, di, trigliserit, serbest yağ asitleri gibi birçok bileşenin yanı sıra tokoferol, fitosterol gibi faydalı bileşenleri de içermektedir. Bitkisel yağları elde etmek için farklı yöntemler bulunmakta ve bunların birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları mevcut olmaktadır.

Bu çalışmada, ruşeym yağı farklı iki yöntemle çıkartılmakta ve bunların fizikokimyasal özellikleri arasındaki farklar karşılaştırılmaktadır.

Konu seçiminde ve çalışmalarım sırasında, yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN'a, çalışmalarımda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ercüment KARASULU'ya, HELVACIZADE Gıda İlaç Kimya San. ve Tic A.Ş. Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Dr. Mevlüt BÜYÜKHELVACIGİL ve tüm HELVACIZADE ekibine, manevi desteklerini esirgemeyen, canım annem Fadime ÖREN ve ablam Elif ÖREN'e teşekkür ederim.

Derya ÖREN
Konya-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Bitkisel Yağlar	5
2.2. Buğday	5
2.3. Buğdayın Öğütülmesi	6
2.4. Ekstraksiyon.....	6
2.4.1 Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu	7
2.4.2 Soğuk pres.....	9
2.5. Ruşeym Yağı İçeriği	9
2.6. Yağ Özellikleri.....	9
2.7. Ruşeym Yağının Kimyasal Kompozisyonu.....	10
3. MATERYAL VE METOT.....	11
3.1. Materyal	11
3.2. Metot.....	11
3.2.1. Ruşeym yağı temin etme.....	11
3.2.1.1. Soğuk pres yöntemi ile ruşeym yağı eldesi	11
3.2.1.2. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu yöntemi ile ruşeym yağı eldesi	11
3.2.2. Fiziksel analizler	12
3.2.2.1. Nem içeriği	12
3.2.3. Kimyasal analizler	12
3.2.3.1 Serbest yağ asitleri	12
3.2.3.2 Peroksit sayısı	13
3.2.3.3 İyot sayısı tayini.....	14
3.2.3.4 Sabunlaşma sayısı.....	14
3.2.3.5 Sabunlaşmayan madde miktarı	15
3.2.3.6 Yağ asidi tayini	16
3.2.3.7 Sterol tayini.....	17
3.2.3.8 Tokoferol analizi.....	20
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	21
4.1 Fizikokimyasal Analizler.....	21
4.2 Yağ Asidi Kompozisyonu.....	24

4.3 Sterol Değeri	26
4.4 Tokoferol Analizi.....	27
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	29
5.1 Sonuçlar	29
5.2 Öneriler	30
6. KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

%	:	Yüzde
°C	:	Santigrad Derece
µl	:	Mikrolitre
µg	:	Mikrogram
µm	:	Mikrometre
bar	:	Bar
CCL ₄	:	Karbon Tetraklorür
CHCl ₃	:	Kloroform
cm	:	Santimetre
CO ₂	:	Karbondioksit
dak	:	Dakika
FFA	:	Serbest Yağ Asitleri
g	:	Gram
GC	:	Gaz Kromotpgrofisi
HCL	:	Hidroklorik Asit
HPLC	:	Yüksek Performanslı Sıvı Kromotgrofisi
ICI	:	İyod Monoklorür
ICI ₃	:	İyod Triklörür
KI	:	Potasyum İyodür
KOH	:	Potasyum Hidroksit
m ³	:	Metreküp
meqO ₂ /kg	:	Miliequivalentoksijen/kilogram
mgKOH/g	:	Miligrampotasyumhidroksit/gram
ml	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
Mpa	:	Mega Paskal
N	:	Normal
Na ₂ S ₂ O ₃	:	Sodyum Tiyosülfat
nm	:	Nanometre
PI	:	Fosfatidilinositol
PR	:	Fosfatidiletanolamin
SC-CO ₂	:	Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu
SCF	:	Süper Kritik Akışkan
SCG	:	Süper Kritik Gaz
SE	:	Solvent Ekstraksiyonu
SFE	:	Süper Akışkan Ekstraksiyonu
w/w	:	Ağırlık
α	:	Alfa
β	:	Beta
γ	:	Gama
δ	:	Delta

1. GİRİŞ

Bitkisel yağlar, insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir çünkü, ham bitkisel yağlar, önemli ölçüde mono, di, trigliserit, serbest yağ asitleri, fosfolipid, renk pigmentleri gibi bileşiklerinin yanı sıra sağlığa faydalı olan tokoferol, fitosterol, polikasanol gibi bileşikler içermektedir ham yağların kalitesini yükseltmek ve stabilitesini sağlamak amacıyla rafine edilmektedirler. Böylece yağların dayanıklılığı arttırılıp, istenmeyen bileşiklerden de arındırılmış olmaktadır (Eisenmenger, 2005).

Rafine işleminin birçok avantajı ve dezavantajı mevcuttur. Dezavantajları arasında, yağın yüksek kapasiteye sahip olması gerekmektedir. Kimyasal işleme maruz kalabilir ve yüksek ısıyla istenmeyen bileşiklerin yanı sıra, faydalı bileşiklerde kaybolabilmektedir.

Lipidler, içerdikleri A, D, E ve K vitaminleri ve doğal olarak yapısında bulunan linoleik ve linolenik gibi esansiyel yağ asitleri ile önemli bileşiklerdir. İç organların korunmasında ve termal izolasyonda rol oynamaktadırlar. Lipidler ayrıca selüler membranın en önemli bileşenidir ve prostaglandin, steroid hormonları, ve safra asidi üretilmesini sağlamaktadırlar. Bitkisel yağlar, ayrıca antioksidan kaynağı olup, anti kanser ajanlarını, kardiyovasküler rahatsızlıkları ve diyabeti önlemede önemli etkileri vardır (Eisenmenger, 2005).

Tokoferol, fitosterol, polikasanol ve fosfotildilkolin doğal olarak bitkisel yağlarda bulunmakta ve hastalıkları tedavi edici ve önleyici özellikleri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bitkisel yağlarda doğal olarak bulunması ve sağlığa bir çok faydasının olması fonksiyonel yağ kavramını geliştirmiştir. Bu yağlar salata ve benzeri gıdalarda tüketilmektedir (Eisenmenger, 2005).

Buğday (*Triticum aestivum*), çok eski ve tarımı çok geniş alanda yapılan başlıca ürünlerden biridir. Bununla beraber, insanlar mısır ve pirinç ile de çok uğraşmışlar ama diğer ürünlerin tarımı buğday kadar geniş yapılmamıştır. 2005 yılında dünya çapında buğday üretimi yaklaşık 625 milyon ton olmuştur (FAO, 2007).

Buğdayın besinsel zenginliği ve sağlıksal değeri, özellikle kepek ve ruşeym fraksiyonlarının bilinirliği 1920'li yıllara dayanmaktadır (Voegtlin ve Myers, 1919; Cramer ve Morram, 1927; Plimmer ve ark., 1931).

Buğday, endosperm, kabuk ve ruşeymden meydana gelmektedir ve bu oranlar sırasıyla yaklaşık olarak; % 81-84, % 14-16 ve % 2-3 oranlarında değişmektedir

(Atwell, 2001). Buğdayın öğütülerek un eldesinde, endosperm maksimum verimde alınır. Ruşeym buğday unu sanayinde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Buğday çeşitleri türüne göre farklı oranlarda yağ içermektedir. Buğday tohumunda % 2-4 oranında lipid içeriği vardır. Endospermin lipid içeriği genellikle % 2'den azdır. Buğday ruşeymi % 8-14 oranında yağ içermektedir.

Buğday ruşeymi, un sanayiinde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Oldukça yüksek besinsel içeriğe sahiptir. Yaklaşık %52 oranında karbohidrat, %23 protein, %11 su, %10 yağ ve %4 kül barındırmaktadır. Tokoferol içeriği ile bitkisel yağlar arasında çok yüksek besinsel değeri bulunmaktadır (Schuler, 1990)

Buğday ruşeymi, yüksek oranda besinsel bileşenler bulundurmaktadır. Buğday ruşeymi, buğday unu ile kıyaslandığında 3 katı kadar protein, 7 katı kadar yağ, 15 katı kadar şeker, 6 katı kadar mineral bileşen içermektedir (Atwell, 2001). Ayrıca buğday ruşeymi bitkisel orjinli α -tokoferol kaynağıdır. Fitosterol, polikasanol, tiamin, riboflavin ve niasin içeriğince çok zengindir (Atwell, 2001).

Ruşeym yağının eldesinden önce ruşeym, buğdaydan yaygın olarak kullanılan kuru öğütme tekniği ile ayrılmaktadır. Bu işlem genelde temizleme, tavlama ve öğütme olmak üzere üç aşamadan oluşur.

Temizleme, istenmeyen maddelerin ayrılması için kullanılır. Tavlama, taneyi yumuşatarak daha kolay ayrılmasını ve öğütmeye hazırlanmasını sağlar. Öğütme, buğday tanesinin parçalanmasını ve bileşiklerin uygun boyutlarda ayrılmasını sağlamaktadır (Atwell, 2001).

Tavlama işleminde, buğdayın bekleme zamanında eklenen suyun, ön miktarı belirlenir. Kabuğunu sertleştirerek ruşeym ve endospermin daha kolay ayrılması sağlanmaktadır. Tavlama aynı zamanda endospermi de sertleştirerek daha az enerji ile ayrılması sağlanır. Tavlama için 50°C'nin altında bir sıcaklık kullanılarak asıl gıda bileşenlerinin yüksek sıcaklıkta fonksiyonel özelliklerinin gitmemesi sağlanır (Atwell, 2001).

Öğütme işleminde, bu noktada öğütme için öğütücü içinde çeşitli sistemler hazırlanmıştır. Öğütme sisteminde 2 tane vals bulunmaktadır. Valslerden biri saat yönünde dönerken diğeri tersi yönünde döner. Genelde bir tanesi diğerdan daha hızlıdır. Bu valslerin dönme sırasında buğdaylar çarpışıp, kırılarak öğütme işlemi başlamış olur. Öğütmenin bir parçası endosperm ve kabukları ayırma şeklinde dizayn edilmiştir. Kabuk parçaları düşük yoğunluklu küçük tabakalar halindedir. Bu özelliği ile

öğütücülerin endospermden, tohum ve kabuk ayırımına izin verilmektedir (Atwell, 2001).

Buğdayın nem içeriği ortamın bağıl nemi ile alakalı olup, depolama koşullarına uygun olması için % 14 ve altındaki nem içeriklerinde depolanması gerekmektedir. Buğdaylar genellikle silolarda depolanmakta, silolar karbondioksit ya da nitrojen gazıyla doldurulup, haşare istilasını azaltıcı önlemler alınmaktadır (Atwell, 2001).

Ruşeym ayrıldıktan sonra yağ çıkarma işlemi için ekstrakte edilir. Ekstraksiyon işlemi için bir çok metot olup bunların avantajları ve dezavantajları mevcuttur.

Mekanik ekstraksiyon (presleme) ya da organik solvent ekstraksiyonu, ruşeym yağı için en çok kullanılan metotlardan biridir. Solvent ekstraksiyonu en yaygın kullanılan metottur (Woerfel, 1995). Hekzan izomerleri, % 60 n-hekzandan oluşmaktadır.

Solvent ekstraksiyonu kimyasallardan oluşmakta ve buğday çeşidine göre değişmekle beraber ortalama yağ verimi % 5'in üstüne çıkmamaktadır (Barnes, 1982).

Ruşeymden yağ eldesinde, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu, soğuk pres yağ çıkarma yöntemlerinden bazılarıdır (Anonymous, 2002).

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (SC-CO₂) yağlı tohumların işlenmesi için çalışılan yeni bir tekno lojidir. Süperkritik akışkan (SCFs) 100 yıl kadar önceden keşfedilmesine rağmen, 1970'lere kadar kahvenin kafeinsizleştirilmesine kadar büyük bir kullanımı olmamıştır (Stahl ve ark., 1988; Bork ve ark., 1991). Bira endüstrisinde, ekstraksiyon amacı ile kullanılmıştır (Stahl ve ark., 1988; Bork ve ark., 1991). Ayrıca baharat ve uçucu yağ üretiminde kullanımı olmuştur (Quirin ve Gerard, 1990). Bunlar SC-CO₂'nin ticari kullanımı için verilen birkaç örnektir. Organik solvent ile SC-CO₂ kullanımı arasında bir karşılaştırma yapılırsa SC-CO₂'nin avantajı; toksik olmayan, patlayıcı ve korozyona sebep olmayan bir yapısının olmasıdır.

Proses olayında karbondioksit düşük kritik sıcaklık ve basınçla çalışabilecek durumdadır. Bu yüzden doğal ürünleri çalışmada, ideal bir solventtir (Molero ve Ossa, 2000).

Soğuk pres ise yağların içeriğindeki besinsel özelliğini koruduğu için son birkaç yıldan bu yana soğuk prese ilgi artmıştır. Soğuk pres işlemi, tüketicinin istediği doğal tadı ve besinsel özellikleri korumaktadır (Fawzy, 2012). Soğuk pres, yağ ekstraksiyonunda ısı ve kimyasal işlem uygulanmadan oluşan bir metottur ve bundan dolayı doğal antioksidanlar gibi sağlığa faydalı bir çok bileşiği bünyesinde barındırmaktadır. Soğuk pres yağlar antioksidatif gibi birçok fenolik bileşiği ve faydalı

fitokimyasalları (Crews ve ark., 2006) içerisinde bulunduran en iyi yağlardır (Yu ve ark., 2005; Bail ve ark., 2008), Yağ verimi düşük olmasına rağmen solvent ekstraksiyonu gibi bir metot olmadığı için içerisinde kimyasal kalıntı vb. bileşikler sunmadan tüketicinin güvenle kullanabileceği ve istediği tada ulaşabileceği bir yağdır (Fawzy, 2012).

Katı ve bitkisel yağlar gıda endüstrisinde ve insan beslenmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Bitkisel yağlar yağda çözünen A, D, E, K gibi vitaminleri içermektedir ve insan vücudunda sentezlenemeyen esansiyel doymamış yağ asitleri kaynağıdır. Dolayısı ile vücudun ihtiyaç duyduğu durumlarda bitkisel yağlar en büyük kaynaktır (Piras ve ark., 2009).

Ruşeym yağı, tüm bitkisel yağlar arasında en yüksek tokoferol içeriğine sahip yağdır. Yaklaşık 2500 mg/kg kadardır ve ayrıca en yüksek α -tokoferol içeriğine sahip olup toplam tokoferol içeriğinin % 60'ı kadardır (Schuler, 1990). Ruşeym yağı, yüksek içerikli doymamış yağ asitlerine de sahiptir. Doymamış yağ asitleri, yaklaşık % 80 civarındadır. Genelde yüksek oranda linoleik (18:2) ve linolenik (18:3) asit bulunmaktadır (Wang ve Johnson, 2001). Bunların her ikisi de insan metabolizması için önemli bir yere sahip olmakta ve vücut tarafından üretilmemektedir. Prostaglandin adı verilen bir grup hormonun üretilmesinde öncül olmakta ve kas yapısında ve inflamasyon sisteminin iyileştirilmesini desteklemektedir (Coulter, 1989). Bunun yanı sıra linoleik asit kolesterolü düşürmeye yardımcı olmakta ve hücre zarının fosfolipidlerine öncül olmaktadır (Salinas, 1993).

Bu çalışmada buğday ruşeymi yağı, geleneksel olarak kullanılan ekstraksiyon yöntemlerinden farklı olarak günümüz modern teknolojisine uygun süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve besinsel özelliklerini koruyarak, yüksek ısıl işlem uygulanmadan kullanılan soğuk pres metodu ile ekstrakte edilmiş ve bu ekstrakte edilen yağlar arasında karakteristiğini belirleyecek olan; nem, serbest yağ asitleri, peroksit, iyot sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı, sabunlaşma sayısı, yağ asidi ve tokoferol değerlerine bakılarak ve karşılaştırma yapılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar insan beslenmesinde önemli rol taşımaktadırlar. Dolayısı ile yıllardır gıda uygulamalarında önemli ölçüde kullanılmaktadır. Buna rağmen bitkisel yağların değeri tam anlamda bilinmemektedir (Eisenmenger, 2005).

Lipidler içerdikleri A, D, E ve K vitaminleri ve sağladığı linoleik ve linolenik gibi esansiyel yağ asitleri ile hayati bir rol oynamaktadır. İç organların korunmasını ve termal izolasyonu korumaktadır. Lipidler ayrıca selüler membranın en önemli bileşenidir ve prostaglandin, steroid hormonları ve safra asidi üretilmesini sağlamaktadırlar. Bitkisel yağlar ayrıca antioksidan kaynağı olup, antikanser ajanlarını, kardiyovasküler rahatsızlıkları ve diyabeti önlemede önlemleri potansiyel etkileri vardır (Eisenmenger, 2005).

Tokoferol, fitosterol, polikasanol ve fosfotildilkolin doğal olarak bitkisel yağlarda bulunmakta ve hastalıkları tedavi edici ve önleyici özellikleri mevcut olmaktadır (Eisenmenger, 2005).

Bu bileşiklerin bitkisel yağlarda doğal olarak bulunması ve sağlığa birçok faydanın bulunması fonksiyonel yağ kavramını geliştirmiştir. Bu yağlar salata ve benzeri gıdalarda tüketilmektedir (Eisenmenger, 2005).

2.2 Buğday

Buğday, endosperm, kabuk ve ruşeymden meydana gelmektedir. Bu oranlar sırasıyla yaklaşık olarak; % 81-84, % 14-16 ve % 2-3 oranlarında değişmektedir (Atwell, 2001). Buğdayı öğütürerek un elde edilmesinde amaç, endospermi maksimum verimde almaktır. Ruşeym, buğday unu sanayinde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Buğday çeşitleri türüne göre farklı oranlarda yağ içermektedir, genelde buğday tohumunda % 2-4 oranında lipid içeriği vardır. Endospermin lipid içeriği genellikle % 2'den azdır. Buğday ruşeymi % 8-14 oranında yağ içermektedir.

Buğday ruşeymi, yüksek oranda besinsel bileşenler bulundurmaktadır. Buğday ruşeymi, buğday unu ile kıyaslandığında 3 katı kadar protein, 7 katı kadar yağ, 15 katı kadar şeker, 6 katı kadar mineral bileşen içermektedir (Atwell, 2001). Ayrıca buğday

ruşeymi bitkisel orjinli α -tokoferol kaynağıdır. Fitosterol, polikasanol, tiamin, riboflavin ve niasin içeriği çok zengindir (Atwell, 2001).

Buğday ruşeymi kompozisyonuna bakıldığında; % 26 protein, % 3 lif, % 20 nişasta, % 16 şeker, % 10 yağ, % 6 nem ve % 4 kül bulunmaktadır (Barnes, 1982).

2.3 Buğdayın Öğütülmesi

Ruşeym yağı elde etmeden önce ruşeym, kuru öğütme tekniği ile ayrılmalıdır. Bu işlem genelde temizleme, tavlama ve öğütme olmak üzere üç aşamadan oluşur.

Temizleme istenmeyen maddelerin ayrılması için kullanılır. Tavlama, taneyi yumuşatarak daha kolay ayrılmasını ve öğütmeye hazırlanmasını sağlar. Öğütme, buğday tanesinin parçalanmasını ve bileşiklerin uygun boyutlarda ayrılmasını sağlamaktadır (Atwell, 2001).

Bu noktada, buğday öğütme için öğütücü içinde çeşitli sistemler hazırlanmıştır. Genelde ilk makinede bütün miller dönen mildir. “GAP” şeklinde adlandırılan aradaki kısa mesafede 2 vals vardır. Biri saat yönünde dönerken diğeri tersi yönünde döner. Genelde bir tanesi diğerdinden daha hızlıdır. Bu valslerin dönme sırasında buğdaylar çarpışıp, kırılarak öğütme işlemi başlamış olur. Öğütmenin bir parçası endosperm ve kabukları ayırma şeklinde dizayn edilmiştir. Kabuk parçaları düşük yoğunluklu küçük tabakalar halindedir. Bu özelliği ile öğütücülerin endospermden, ruşeym ve kabuk ayırmasına izin verilmektedir (Atwell, 2001).

Buğdayın nem içeriği ortamın bağıl nemi ile alakalı olup, depolama koşullarına uygun olması için % 14 ve altındaki nem içeriklerinde depolanması gerekmektedir. Buğdaylar genellikle silolarda depolanır, silolar karbondioksit ya da nitrojen gazıyla doldurularak, haşare istilasını azaltıcı önlemler alınmaktadır (Atwell, 2001).

2.4. Ekstraksiyon

Buğday ruşeymi ayrılıp, toplandıktan sonra yağ çıkarma işlemi için ekstrakte edilir. Ekstraksiyon işlemi için birçok metot mevcut olup bunların avantajları ve dezavantajları mevcuttur.

Mekanik ekstraksiyon (presleme) ya da organik solvent ekstraksiyonu ruşeym yağı için en çok kullanılan metotlardan biridir. Solvent ekstraksiyonu en yaygın kullanılan metottur (Woerfel, 1995). Hekzan izomerleri, % 60 n-hekzandan

oluşmaktadır. Bu yöntem, kimyasallardan oluşmakta ve buğday çeşidine göre değişmekle beraber ortalama yağ verimi % 5'in üstüne çıkmamaktadır (Barnes, 1982).

Bunların haricinde süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres yağ, çıkarma yöntemlerinden başlıcalarıdır.

2.4.1 Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (SC-CO₂) yağlı tohumların işlenmesi için çalışılan yeni bir teknolojidir. Süperkritik akışkan (SCFs) 100 yıl kadar önceden keşfedilmesine rağmen, 1970'lere kadar kahvenin kafeinsizleştirilmesine kadar büyük bir kullanımı olmamıştır (Stahl ve ark., 1988; Bork ve ark., 1991). Bira endüstrisinde, ekstraksiyon amacı ile kullanılmıştır (Stahl ve ark., 1988; Bork ve ark., 1991). Ayrıca baharat ve uçucu yağ üretiminde kullanımı olmuştur (Quirin ve Gerard, 1990). Bunlar SC-CO₂'nin ticari kullanımı için verilen birkaç örnektir. Bu zamana kadar SCF'nin verimli çalışmamasının sebeplerinden biri çeşitli kompleks materyallerin ekstraksiyonunda sıcaklık ve basıncın ayarlama probleminin olmasıdır.

SCF, maddenin kritik bir basınç ve sıcaklık altında kaldığında faz değiştirmesi olarak nitelendirilebilir. SCF, sıvı ve gaz arasında fiziksel özelliklere sahiptir (yoğunluk, viskozite ve dağılma). Sıvı fazın kritik noktasının yanında basınçla ve sıcaklıkla SCF'nin fizikokimyasal özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Bu özellikle sentetik uygulamalar için önemlidir. Bu reaksiyon şartlarını doğru olarak ayarlayabilmek için gereklidir. Organik solventler kullanılırsa reaksiyonun kontrolü zor olmaktadır.

Ancak SC-CO₂, non polar katıları çözme özelliğine sahip olan sistemlerden biridir. Bunun için, aseton ya da bazı emülsiyerlerden az miktarda yardımcı solvent eklendiğinde süperkritik faz polar çözücülerini çözmek için hızlı bir artış göstermektedir.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu gibi süperkritik sıvı ekstraksiyonu ruşeym yağı için en çok kullanılan teknolojilerden biri olduğu araştırılmıştır (Panfili ve ark., 2003; Zacchi ve ark., 2006). Panfili ve ark. (2003) basıncın, sıcaklığın, ekstraksiyon zamanının ve buğday ruşeymi partikül boyutunun yağ verimi etkisi üzerine çalışmalarda bulunmuştur. Bu çalışmalarda yağ asit kompozisyonunun değişmediği, 75. dk'da alfa tokoferol konsantrasyonunun en iyi olduğu görülmüştür (38 Mpa basınç, 55°C sıcaklık ve 0,35 mm partikül büyüklüğü).

Taniguchi ve ark'a. (1985), göre süperkritik karbondioksit ekstraksiyonundaki α ve β -tokoferol konsantrasyonu, hekzan ekstraksiyonu ile benzerlik göstermektedir. Bunun yanı sıra Molero Gomez ve Martinez De La Ossa (2000), yaptığı çalışmalarda, hekzan ekstraksiyonu ile SC-CO₂ ekstraksiyonunu kıyasladığında, tokoferol içeriğinin SC-CO₂ ekstraksiyonunda daha yüksek olduğu görülmüştür. Shao ve ark., (2008) ruşeym yağ asit kompozisyonunun süperkritik ve hekzan ekstraksiyonu ile yapılan yağ asit kompozisyonun benzer olduğunu belirtmişlerdir. Eisenmenger ve Dunford (2008) yaptığı araştırmalarda, rafine ruşeym yağı ile süperkritik teknolojisi ile üretilen ruşeym yağının yağ asit kompozisyonu arasında çok fark gözetmeksizin, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile üretilen ruşeym yağında, hekzan ekstraksiyonu ile üretilene göre daha fazla E vitamini olduğu gözlemlenmiştir. Ge ve ark. (2002), süperkritik karbondioksit ekstraksiyonuna göre üretilen ruşeym yağında α -tokoferol miktarı kloroform/metanol ekstraksiyonu ile hazırlanandan daha yüksek içeriğe sahiptir.

Ruşeymin, sıvı ve SC-CO₂ ile ekstraksiyonu (50-400 bar) ve düşük sıcaklıkta (10-60°C) olduğu zaman basınç önemli faktördür (Taniguchi ve ark., 1985). Dunford ve Martinez (2003), 100-550 bar basınç ve 40-80°C sıcaklığın ruşeym yağı verimi üzerine etkisine çalışmışlardır. SC-CO₂'nin verimi sıcaklık ve basınç ile % 2-20 arasında önemli ölçüde değişmiştir. Sıcak ekstraksiyon sisteminde % 11 verim gözlemlenmiştir. Bu göstermiştir ki yüksek basınç ile ruşeymin bazı bileşenleri çözünmüştür. Yüksek sıcaklık ve basınç, SC-CO₂ yönteminde yüksek verimli yağ elde edilmesinde önemli öğelerdir (Dunford ve ark., 1998). En yüksek SC-CO₂ ekstraksiyon verimi en yüksek basınçta gerçekleşmiştir (550 bar). Sıcaklığın ekstraksiyon verimine artı etkisi ancak yüksek sıcaklık ile meydana gelmiştir (60 ve 80°C). Yağ asidi kompozisyonu basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon metodundan etkilenmemiştir (Dunford ve Martinez, 2003). Süperkritik ekstraksiyon metodu ile elde edilmiş yağ örnekleri ve sokshalet ekstraksiyonu ile elde edilmiş yağ örneği karşılaştırıldığında benzer yağ asidi kompozisyonu görülmüştür.

2.4.2 Soğuk pres

Soğuk pres ise yağların içeriğindeki besinsel özelliğini koruduğu için son birkaç yıldan bu yana soğuk prese ilgi artmıştır. Soğuk pres işlemi, tüketicinin istediği doğal tadı ve besinsel özellikleri korumaktadır (Fawzy, 2012). Soğuk pres, yağ ekstraksiyonunda ısı ve kimyasal işlem uygulanmadan yapılan bir metottur ve bundan dolayı doğal antioksidanlar gibi sağlığa faydalı bir çok bileşiği bünyesinde barındırmaktadır (Yu ve ark., 2005). Soğuk pres yağlar antioksidatif gibi birçok fenolik bileşiği ve faydalı fitokimyasalları içerisinde bulunduran en iyi yağlardır (Crews ve ark., 2006; Bail ve ark., 2008). Yağ verimi düşük olmasına rağmen solvent ekstraksiyonu gibi bir metot olmadığı için içerisinde kimyasal kalıntı vb. bileşikler bulunmadan tüketicinin güvenle kullanabileceği ve istediği tada ulaşabileceği bir yağ elde edilmesini sağlayan bir metottur (Fawzy, 2012).

2.5 Ruşeym Yağı İçeriği

Ruşeym yağı, ruşeymin çeşitliliğinden, saflığından ve ekstraksiyon metodundan dolayı farklılıklar göstermektedir. Saf ruşeym fraksiyonu laboratuvar ortamlarında gerçekleştiğinde, pul ruşeyme göre daha yüksek yağ verimi elde edilmektedir (yaklaşık % 15). Çünkü diğer koşullarda ticari işlemlerden dolayı yağ kaybı olmaktadır (Hargin ve Morrison 1980, Barnes 1993, Dunford ve Zhang 2003). Genelde ruşeym, embriyo ve skutellumu birlikte içermektedir. Skutellum, embriyodan 2 kat daha fazla yağ içerisine sahiptir (Hinton, 1944). Buğday ruşeyminin yağ içeriği, mısır ruşeymi ve pirinç ruşeyminden daha düşüktür (Dunford, 2005).

2.6 Yağ Özellikleri

Ruşeym yağının özgül ağırlığı 0.925 ila 0.938 arasında değişiklik göstermektedir. İyot sayısı ve sabunlaşma değeri ise sırasıyla 115-128 ve 179-190 arasında değişiklik gösterir. Genelde serbest yağ asitleri miktarı % 6'dan düşük olmaktadır. Fakat, serbest yağ asitleri seperasyon, depolama ve yağ ekstraksiyonunda kaynaklanan koşullara göre dikkat edilmediği takdirde, yağın yapısındaki değişim ile birlikte serbest yağ asitlerinde % 25'lik bir artış görülebilmektedir. Solvent ekstraksiyonu ile elde edilen ruşeym yağlarında serbest yağ asitleri, mekanik

ekstraksiyon ile elde edilen ruşeym yağlarına göre daha azdır. Serbest yağ asitleri sabunsu ve acımsı tadından dolayı istenmeyen bir değer olup, bunun için kimi zaman rafine edilebilmektedir. Sabunlaşmayan madde miktarı % 2-5 arasında değişmektedir (Firestone, 1999).

Çizelge 2.1: Ruşeym yağının fizikokimyasal özellikleri (Firestone, 1999)

Özellik	Değerler
Özgül ağırlık	0.928-0.938 (15.5 C) 0.925-0.923 (25C)
İyot sayısı	115-128
Sabunlaşma sayısı	179-190
Sabunlaşmayan madde miktarı (%)	2-5

2.7 Ruşeym Yağının Kimyasal Kompozisyonu

Ruşeym yağının plazma ve karaciğer kolesterol seviyelerini düşürmesinden, fiziksel performansın artırılmasına ve yaşlanmayı geciktirmesine kadar birçok sağlığa faydalı etkileri bulunmaktadır (Kahlon, 1989). Bu etkilere sahip olabilecek yüksek oranda biyoaktif bileşikler içermektedir. Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen ruşeym yağında %56 oranında esansiyel yağ asitlerinden linoleik asit bulunmaktadır (Dunford ve Zhang, 2003). Ruşeym yağı, yaklaşık % 64-81 civarında toplam çoklu doymamış yağ asitleri içermektedir. Ruşeym yağı içerisindeki çoklu doymamış yağ asitlerinden dolayı işlenmesi oldukça zor olan bir üründür. Verilen bilgiler ruşeym yağındaki fosfolipidlerin nadir bulunduğunu göstermektedir. Parçalanmış ruşeyimde fosfatidilkolin, toplam fosfolipidlerin % 40-60'nı oluşturmaktadır. Fosfatidiletanolamin (PR) (% 9-15) ve fosfatidilinositol (PI) (% 12-13) önemli miktarda bulunmaktadır (Morrison ve Hargin, 1980).

Ruşeym yağı aynı zamanda fitosterol ve tokoferol gibi sabunlaşmayan madde açısından da çok zengindir. Ruşeym yağı α -tokoferol bakımından en zengin kaynaktır. Ruşeym yağının içeriğindeki polikasanol ve oktakasanoller ile fiziksel performansı arttırdığı rapor edilmiştir. Buğday tanesinin fraksiyonlarından polikasanol içeriği ve kompozisyonu Irmak ve Dunford (2005), tarafından çalışılmıştır. Buğday kabuğunun polikasanol içeriği, tohum, kepek ve undan daha çok bulunmuştur.

Ruşeym yağı, yüksek fitosteroller içeriği ile de yaygın kullanılan yağlardandır. (Itoh ve ark., 1973). Sitosterol (% 60-70) ve kampesterol (% 20-30), ruşeym yağında bulunan iki major fitosteroldür (Anderson ve ark., 1926; Itoh 1973; Itoh ve ark., 1973).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada hammadde olarak buğday ruşeymi kullanılmıştır. Ruşeym Konya'da faaliyet gösteren Altınapa Değirmencilik Tic. ve San. A.Ş.'den temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Ruşeym yağı temin etme

3.2.1.1. Soğuk pres yöntemi ile ruşeym yağı eldesi

Soğuk pres yağlar: Isıl işlem olmaksızın sadece mekanik yöntemle elde edilen yağlardır.

Temin edilen ruşeym hammaddesi ile soğuk pres metoduna göre yağ çıkarma işlemi Helvacızade Gıda İlaç Kimya San ve Tic A.Ş' de gerçekleştirilmiştir. Çıkarılan yağlar hava almayacak şekilde kapatılıp, güneş ışığından ve ısıdan uzak bir ortamda muhafaza edilmiştir.

3.2.1.2. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu yöntemi ile ruşeym yağı eldesi

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir (Crabas ve ark., 2003, Marongiu ve ark., 2004). 400 m³ ekstraksiyon tankı ve 200 ve 300 m³'lük bağlantılı 2 seperatör tankından oluşmaktadır. Ekstraksion yarı sürekli sistemdir. Bitkisel materyal ve devamlı solvent akışı ile beslenir. Ruşeym yağının ekstraksiyonu 40°C'de 200, 250 ve 300 bar basınçla sadece bir seperatör kullanarak yağın kazanımı gerçekleştirilmiştir (Piras ve ark., 2009).

3.2.2. Fiziksel analizler

3.2.2.1. Nem içeriği

Nem içeriği, etüv yöntemi kullanılarak kuru madde esasına göre gerçekleştirilmiştir (TS 1607 EN ISO 662). Bu metotta 105°C'de nem ve uçucu maddelerin tayin edilmesi hesaplanmıştır. Bunun için gerekli malzemeler temizlenip, etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra numune kabına bir miktar numune tartılıp, kaydedilmiştir ve etüvde 105°C 'de 2 saat bekletilmiştir. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulup tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Numune tekrar etüve konmuş ve 30 dakika daha bekletilmiştir. Çıkarılan numune tekrar soğutulularak tartım yapılmıştır. İki tartım arasındaki fark % 0.05 'e kadar işlem yapılmış ve aşağıdaki hesaplama sonucunda numunenin nem miktarı bulunmuştur.

$$\% \text{ Nem} = (M_1/M_2) \times 100 \quad (3.1)$$

M_1 : İki tartım arasındaki fark (g)

M_2 : Numunenin başlangıçtaki ağırlığı (g)

3.2.3. Kimyasal analizler

3.2.3.1 Serbest yağ asitleri

Yağlarda bulunan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi bir gram yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan potasyum hidroksit in mg olarak ağırlığı şeklinde de belirtilir. Buna asit sayısı denir (TSE, 894).

Burada reaktifler olarak; 0.1 N KOH (potasyum hidroksit), % 1'lik fenol ftalein indikatörü (etanol ile hazırlanmış), % 95'lik etil alkol, malzemeler olarak ise erlenmayer (250-400 ml) ve büret (50 ml) kullanılmıştır.

Analizde, 5-10 g numune 0.01 g hassasiyetle tartılmıştır. Numune 50 veya 150 ml etilalkol-dietileter karışımı ile çözülmüştür. 3-4 damla fenolftalein damlatılarak 0.1 N etanollü KOH ile renk pembe oluncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan 0.1 N Etanollü KOH miktarı kaydedilmiştir.

$$\text{Serbest Yağ Asitleri} = (V \times 2.8) / M \quad (\% \text{ oleik asit olarak}) \quad (3.2)$$

$$\text{Asit Sayısı} = (V \times 5.6) / M \quad (\text{mg KOH} / \text{g}) \quad (3.3)$$

V : Harcanan 0.1 N etanollü KOH miktarı (ml)

M : Numune ağırlığı

3.2.3.2 Peroksit sayısı

Peroksit sayısı yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalentgram olarak miktarı esasına göre hesaplanmıştır (TS 4964 ISO 3960).

Burada kullanılan cihaz ve malzeme olarak, cam kapaklı şişeler, hassas terazi, mezür ve pipet kullanılmıştır.

Reaktif olarak ise 0.002 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi, doymuş KI (Potasyum İyodür), % 1'lik nişasta çözeltisi, kloroform, asetik asit ve saf su kullanılmıştır.

Analizde ilk aşama olarak numune tartılmıştır. Numuneye 10 ml kloroform ilave edilerek iyice çalkalanmıştır. Numuneye sıra ile 15 ml asetik asit, 1 ml doymuş KI ilave edilerek ağzı kapatılıp, 1 dakika çalkalanır. 5 dakika karanlıkta beklenip, 75 ml saf su ilave edilmiştir ardından 0.002 N veya 0.001 N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edilmiştir.

$$\text{Peroksit Sayısı} : (V / M) \times 2 \quad (0.002 \text{ N } \text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3 \text{ çözeltisi ile titre edilmiş ise}) \quad (3.4)$$

$$\text{Peroksit Sayısı} : (V / M) \times 10 * (0.001 \text{ N } \text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3 \text{ çözeltisi ile titre edilmiş ise}) \quad (3.5)$$

V : Titrasyonda harcanan 0.002 N veya 0.001 N $\text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3$ çözeltisi

M : Numune ağırlığı

3.2.3.3 İyot sayısı tayini

İyot sayısı, 100 kısım yağın bağlayabileceği iyot miktarını gösterir. Yağın doymuşluk ve doymamışlığı hakkında bilgi verir. (TS 4961/ISO 3961)

İyot sayısı tayini için cihaz ve malzeme olarak; erlen (250-300 ml), büret (50 ml), tartım kaşıkları ve balon kullanılmıştır.

Reaktif olarak ise; karbon tetra klorür, iyod triklorür (ICI_3) ve iyod monoklorür (ICI), wijs çözeltisi, % 10'luk potasyum iyodür, saf su, 0.1 N sodyum tıyosülfat, % 1 lik nişasta çözeltisi, asetik asit, civa asetat, saf iyot kullanılmıştır.

Analizde öncelikle numune alınmıştır daha sonra, 15 ml CCl_4 de çözündürülmüş ve 25 ml wijs çözeltisi ilave edilmiştir. Numune kabının ağzı kapatılıp karanlık yerde 1 saat bekletilmiştir. Ardından 20 ml % 10'luk KI çözeltisi ilave edilmiştir. 150 ml saf su ilavesinin ardından birkaç damla % 1'lik nişasta çözeltisi ilave edilmiştir. 0.1 N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile mavi renk oluşuncaya kadar titre edilmiş (V_1). Aynı işlem şahit deneme içinde yapılmıştır (V_2).

$$\text{İyod Sayısı} = (V_2 - V_1) / M \times 12.69 \quad (3.6)$$

- V_2 : Şahit için harcanan 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı
 V_1 : Numune için harcanan 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı
 M : Numune ağırlığı

3.2.3.4 Sabunlaşma sayısı

Sabunlaşma sayısı; 1 g yağın sabunlaşması için gerekli olan KOH'un mg olarak ağırlığıdır (TS 4962/ISO 3657).

Gerekli cihaz ve malzeme olarak elektrikli ısıtıcı, cam balon (200 ml ağzı tıraşlı - geri soğutucuya bağlanabilen alkaliye dayanıklı), geri soğutucu, pipet (25 ml) ve büret (50 ml) kullanılmıştır.

Gerekli reaktif olarak ise, % 1 lik fenolftalein çözeltisi (etanolda hazırlanmış), 0.5 N etanollü KOH çözeltisi, 0.5 N HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Analiz şahit denemelidir. 2 g kadar numune 0.001 g hassasiyetle tartılır. 25 ml 0.5 N etanollü KOH ilave edilir. Balon geri soğutucuya bağlanır ve zaman zaman

kariştirilerek yavaş bir şekilde 60 dakika süre ile kaynatılmıştır. Geri soğutucunun üstünden pipet yardımıyla geri soğutucunun içi balona doğru yıkanmıştır. Kaynatıldıktan sonra 4 - 5 damla fenolftalein çözelti ilave edilip 0.5 N HCl ile renksiz nokta yakalanıncaya kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler bir de şahit deneme için yapılmıştır.

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = (V_2 - V_1) / M \times 28.05 \text{ mg KOH} / \text{g yağ} \quad (3.7)$$

V_1 : Örnek için harcanan 0.5 N HCl çözeltisi (ml)

V_2 : Şahit için harcanan 0.5 N HCl çözeltisi (ml)

M : Numune ağırlığı (2 g)

3.2.3.5 Sabunlaşmayan madde miktarı

Sabunlaşmayan madde yağda çözünmüş halde olup sabunlaşmadan sonra suda çözünmeyen fakat tayinde kullanılan çözücünde çözünen maddeler toplamıdır (TS 4963).

Gerekli cihaz ve malzeme olarak, 150 ml ağız tıraşlı geri soğutucuya bağlanabilen tipte, geri soğutucu, balon (200 ml), ayırma hunisi 103°C'ye ayarlanabilen etüv kullanılmıştır.

Reaktif olarak ise, % 95'lik Etanol, 0.5 N KOH (Potasyum Hidroksit), 2 N etanollu KOH çözeltisi, 0.1 N etanollü KOH çözeltisi, dietileter, 1 N HCl çözeltisi, aseton, % 1 fenolftalein kullanılmıştır.

Analiz için öncelikle 5 g numune tartılmıştır, 50 ml, 2 N etanollu KOH ilave edilerek geri soğutucuya bağlanmış, 1 saat süre ile kaynatılmıştır. Geri soğutucudan ayrılıp, numune ayırma hunisine aktarılmıştır. Balon 100 ml su iyice yıkanmış, balon ve ayırma hunisi 100 ml dietileterde yıkanmış ve ayırma hunisine aktarılmıştır. Ayırma hunisinin ağız kapatılarak iyice çalkalanıp, ayırma hunisi 1 veya 2 dakika bekletilip, durumu gözlemlenmiştir. Alkalilik nedeniyle emülsiyon varsa birkaç damla 1 N, HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Sulu ve etanollü sabun fazı deneyde kullanılan balona aktarılmıştır (Altındaki faz). Eter fazı ise (eter ekstraktı) içinde 40 ml su bulunan ikinci bir ayırma hunisine aktarılmıştır (Üst faz). Balona aktarılan sulu ve etanollü sabun fazı her defasında 100 ml dietil eter kullanılarak 2 kez daha ekstrakte edilmiştir.. Bunun fazları ayrılmıştır. Eter fazı (eter ekstraktı) üst fazı ikinci ayırma hunisine aktarılmıştır (Üst faz). Süzüntü ayırma huniye tekrar ayrılıp, ayrılan süzüntü ayırma hunisine fazlarına

bakılarak yıkama çözeltisi alt taraftan aktarılmıştır. Ayırma hunisi 2 defa 40 ml su ile yıkanır, yıkama sonunda sırayla 40 ml, 0.5 N KOH ve 40 ml su yıkandıktan sonra tekrar 40 ml, 0.5 N KOH ve 40 ml su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama, fenolftalein ile kontrol edilir. Pembe renk verinceye kadar su ile yıkamaya devam edilmiştir. Ayırma hunisindeki eter fazı (üst faz) darası alınmış 200 ml'lik bir balona aktarılmıştır. Balondaki eter fazına 6 ml aseton ilave edilerek su banyosuna yatay olarak konarak çözücülerin buharlaştırılması sağlanmıştır. Balon yatay konumda etüve konur ve 100 °C'de 15 dakika bekletilerek kurutulmuştur. Desikatörde soğutulur ve tartılarak iki tartım arasındaki fark % 0.1'den az oluncaya kadar devam edilmiştir.

$$\text{Sabunlaşmayan Madde} = (M_1 \times 100) / M \quad (3.8)$$

M_1 : Kalıntının ağırlığı (g)

M : Numune ağırlığı (g)

3.2.3.6 Yağ asidi tayini

Yağ asidi; Bitkisel yağlarda 10 ile 24 karbon arası yağ asitlerinin tespit edilmesidir. (TS 4664 EN ISO 5508)

Bunun için gerekli cihaz olarak, mikro şırınga, gaz kromatografi cihazı kullanılmış olup, gerekli reaktif olarak ise 2 N'lik metanollü KOH, n-Heptan kullanılmıştır.

Analiz, 0.5 ml ruşeym yağı 10 ml lik mezüre alınmış, üzerine 1 ml 2 N'lik metanollü KOH ilave edilerek, 7 ml n-heptan koyarak iyice karıştırılmıştır, 10 dakika santrifüje koyulmuştur. Üst fazdaki sıvıdan alınarak 1 µL, GC'ye enjekte edilmiştir. Enjeksiyonu, enjektöre 1 ml hava, 1 ml numune ve üste tekrar 1 ml hava çektikten sonra yapılmıştır. Analizde SP 2-4111 kolonu kullanılmış, enjeksiyonu yaptıktan sonra enjektörü n-heptanla yıkanmıştır.

Cihazın çalışma şartları :

İnlet Mode : Split

Dedektör : FID

Kolon : 100m, 0,25mm ID, 0,2 µm HP-88

Inlet sıcaklık : 250 °C

Enjeksiyon hacim : 1µL

Split ratio : 1/50
 Taşıyıcı gaz : Hidrojen
 Head pressure : 2mL/dak. sabit akış
 Fırın sıcaklığı : 120°C, 1 dak.
 -175°C ye 10°C/dak., 10 dak.
 -210°C ye 5°C/dak., 5 dak.,
 -230°C ye 5°C/dak., 5 dak.
 Dedektör sıcaklığı : 280°C
 Gaz akışı: Hidrojen : 40mL/dak; Hava: 450mL/dak

3.2.3.7 Sterol tayini

Buradaki amaç yağlardaki sterol miktarının hesaplanmasıdır (TS EN ISO 12228).

Bunun için gerekli cihaz ve malzemeler; 500 ml. ayırma hunisi, ince tabaka kromatografisi için aparatlar, 100 ve 500 µl'lik mikro şırıngalar ve gaz kromatografisi kullanılmıştır.

Reaktifler;

α -cholestanol : 0.10 g / 100 ml CHCl₃. İç standart olarak kullanılır.

Betulin : 0.10 g / 100 ml CHCl₃. Yardımcı madde olarak kullanılır.

KOH çözeltisi : 14 g KOH 100 ml lik balon jojede bir miktar suyla çözdürülmüş, (yaklaşık 10 ml) ve üstüne etil alkol ilave edilmek suretiyle 100 ml'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden deneyde 50 ml kullanılacağı için çözelti hazırlamadan direk numunenin üstüne ilave edilmek istenirse 6.6 g KOH susuz 50 ml alkolde çözülüp, bu çözelti sabunlaştırmak için kullanılmıştır.

2, 7-dichlorofluorescein indikatörü: 0.2 g diklorofloresan etil alkolle 100 ml'ye tamamlanmış, çözelti yeşil renk alıncaya kadar üzerine 2 N'lik metanollü KOH çözeltisinden ilave edilmiştir.

Cihazın özellikleri ise;

Marka : SP B5 2-4034 (30 m x 0.25 mm id.)

Film kalınlığı : 0.25 µm

Analiz; 250 ml lik bir balon jojeye şırınga ile hazırlanan α -cholestanol çözeltisinden 1 ml ve betulin çözeltisinden 1 ml koyulmuştur. Karıştırdıktan sonra Rotary Evaporatör'de vakum altında 40°C'de çözücüyü buharlaştırılmış, rotary

evaporatörde çözücüsü uçurulan iç standart ve yardımcı maddenin üzerine 5 g yağ tartılıp tartımı kaydedilmiştir. Tartılan yağ üzerine 50 ml KOH çözeltisinden konulmuştur. Ucuna yaklaşık 1 m civarında geri soğutucu takılmış ve mantolu ısıtıcıya koyulmuştur. Kaynadıktan sonra 30 dakika daha beklenmiştir. Kaynama işlemi devam ederken ince tabaka kromatografisi için develop tankını (küveti), çözeltisini ve (aluminyum üzerine kaplı) silika jel plakasını hazırlamaya başlanmıştır. Plakanın hazırlanışı ise, plaka bu çözeltiye batırılıp ve 10'a kadar sayıldıktan sonra çıkarılmıştır. Çıkarılan plakanın üst kısmı işaretlenmiş ve plaka 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra en az bir saat 105°C'deki etüvde bekletilerek aktifleştirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra desikatörde saklanmıştır. Kaynama işlemi bittikten sonra balon jokeyi musluk suyunda soğutulmuştur. Bu arada 3 adet uygun büyüklükte (500 ml'lik) ayırma hunisi suyla yıkanmıştır. Soğuyan numuneyi birinci ayırma hunisine alınmıştır. Daha sonra boşalan balon jokeyi 100 ml suyla çalkalanmış ve bu suyu ayırma hunisine ilave edilmiştir. Aynı ayırma hunisine 100 ml dietil eter eklenmiştir.

Ayırma hunisini arada oluşan basıncı alarak kuvvetlice bir-iki dakika çalkalanmıştır. Fazlar ayrılana kadar beklenmiş, fazlar ayrıldıktan sonra alt fazı ikinci ayırma hunisine alınmış ve 1. hunideki üst faza 50 ml su ilave edilmiş ve diğer işlemlere devam ederken üst fazı bekletilmiştir. Alt fazın olduğu ikinci ayırma hunisine 50 ml dietil eter ilave edip aynı şekilde havasını alarak çalkalanmış, fazlar ayrılana kadar beklettikten sonra alt fazı üçüncü ayırma hunisine alıp üst fazı bekletilen birinci ayırma hunisine dökülmüştür. İkinci ayırma hunisini 50 ml dietil eterle yıkadıktan sonra üçüncü ayırma hunisine ilave ederek çalkalanmıştır. Alt fazı attıktan sonra üst fazı birinci ayırma hunisine koyulmuştur. Üçüncü ayırma hunisini 10-20 ml kadar dietil eter ile çalkalanıp bunu üst fazları topladığımız birinci ayırma hunisine ilave edilmiştir. Bundan sonra birinci ayırma hunisindekileri içinde sabun kalmadığından emin oluncaya kadar yaklaşık 5-6 kez su ile yıkanmıştır. Bu işlem sırasında alt fazı atılır. İlk olarak, daha önce su ilave ettiğimiz için (birinci) huniyi direk olarak karıştırılmıştır. Fazlar ayrıldıktan sonra alt fazı atıp kalan üst faza 50 ml su ilave edilmiştir. Bu işlemi 4 kez yaptıktan sonra alt fazdan bir behere 20-30 ml kadar alınıp üstüne fenolftalein ilave edilmiştir. Pembe renk oluncaya kadar devam edilmiştir. Bu arada 250 ml 'lik bir balon jokeyi tartıp tartımı kaydedilmiştir. Bekleyen ayırma hunisindeki üst fazı tartımı alınan balona alınmıştır. Boşalan ayırma hunisini 10-20 ml kadar dietil eterle çalkalanmış ve balona ilave edilmiştir. Balon jojedeki çözeltinin çözücüsünü Rotary Evaporator'de vakum altında 40°C'de uçurulmuş, çözücüyü uçurduktan sonra 30 ml aseton ilave edip

karıştırılmıştır. Daha sonra tekrar Rotary Evaporatörde çözücüyü uçurulmuştur. Kalan madde berraklaşınca kadar devam edilmiştir. Rotary'den sonra balon jojede kalan solventi azotla uçurulur ve 105°C'deki etüvde yarım saat bekletilmiştir. Bu işlemler sonucunda hazırlanan numune develop tankına 90 ml % 99 luk n-hekzan ve 65 ml dietil eter ilave edilmiştir. Doygunluğa ulaşması için sıcak havalarda 45 dakika bekletilmiştir.

Numune hazır olduktan sonra plakanın alt kısmını sert bir cisimle belli olacak şekilde çizilmiştir. Bu kısma numune az miktarlarda verilmiştir. Burada önemli olan verilen damlaların küçük ve birbirine teğet olması ve bir damla kurumadan üzerine yeni bir damlanın enjekte edilmemesidir. Kenarlara da 0.4 ml α -cholestanol ve betulin çözeltisini enjekte edilmiştir.

Daha önce hazırlanan diklorofloresan çözeltisinden plakanın üstüne püskürtülmüştür. Bu işlemi 30-40 cm'lik kübik bir plastik kabın içinde yapılmıştır. Plakayı kuruyuncaya kadar yaklaşık 10 dakika açık havada bekletilmiştir. Plaka kuruduktan sonra UV lamba altında oluşan bantlara bakılmıştır. Numune kısmında yürüyen bantlardan kenarlara sürdüğümüz α -cholestanol ile aynı hizaya gelen bant sterollere aittir.

Bu bant yaklaşık 1-1.5 cm kalınlığında ve koyu turuncu renklidir. α -cholestanol bantının yaklaşık yarım cm kadar altında ince bir çizgi halinde görünen bant Eritrodiol ve uvol'e aittir.

UV lamba altında α -cholestanol ve eritrodiol-uvol bantlarının etrafı çizilmiştir. Sonra bu bant spatula ile aşağıdan yukarıya doğru kazınmış ve bir behere alınmıştır. Behere kaynayan kloroform çözeltisinden 15 ml döküp karıştırdıktan sonra siyah bant süzgeç kağıdından ucu sivri bir balon jojeye süzölmüştür. Kaynamaya devam eden kloroformdan 3 defa 10 ml alıp süzgeç kağıdındaki numune yıkanmıştır. Bu işlemten sonra kloroformu, vakum altında 40°C'deki rotary evaporatörde uçurulmuştur. Kloroformu uçurduktan sonra balona 0.10 ml saf piridin ve 0.10 ml sillillendirme reaktifi (Cylon BFTA) ilave edip biraz karıştırıp, Daha sonra 25 dakika bekletilmiştir. Bu işlemler sonunda analize hazır olan numuneyi kolona verilmiştir. Fırın 260°C'de 60 dakika çalıştırılıp. Make-up yok ve akış hızı 1 mldir.

GC analiz şartları

Column Mode	: Constant flow
Flow	: 1 ml
Front inlet mode	: split
Front inlet heater	: 280°C

Front inlet	: Heater, Pressure, Total
Flow işaretli	
Back inlet	: Heater, Pressure “Off” durumunda
Split ratio	: 40:1

3.2.3.8 Tokoferol analizi

Tokoferol analizinde amaç, bitkisel yağlar içerisindeki E vitamin değerinin hesap edilmesidir (AOCS, 1997).

Tokoferol analizinde cihaz olarak, HPLC ve ona ait kolon özelliği, Hypersil ODS 5 μ m, 250 mm x 4.6 mm id., dedektör: VWD (Variable Wavelength Dedector-UV) kullanılmıştır. Reaktif olarak ise, Standart: 2 ml stok çözelti + 23 ml aseton Stok çözelti: DL- α tokoferol, 4-7783 Supelco. Akış hızı: 1 ml/dak ve Analiz süresi: 30 dakika olarak ayarlanmıştır.

Cihazın maksimum çalışma basıncı 200 bar'a ayarlanır Analiz süresince ortam sıcaklığının sabit olması önemlidir. Bu sebeple kolon fırınlarını çalıştırmak analiz için faydalı olur. Taşıyıcı Faz: Asetontiril / Metanol / Su / Fosforik Asit (480 ml / 480 ml / 40 ml / 0.2 ml) kullanılmıştır.

Deney, 10 ml'lik kapaklı bir mezüre 1 g ruşeym yağı tartılmış ve ağzı kapatılmıştır. Ardından tartım kaydedilmiştir. Asetonla 10 ml'ye tamamlanmış, aynı şekilde bir numune daha hazırlanmıştır. Numuneyi enjekte ettikten sonra 30 dakika analizin tamamlanması için beklenmiştir. Sonra hazırlanan ikinci çözeltiyi de enjekte edilmiştir. Numunelerin analizi bittikten sonra standardı enjekte edilmiştir.

Çıkan piklere göre kalibrasyon eğrileri çizilerek değer yorumlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Fizikokimyasal Analizler

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres yöntemi ile elde edilen ruşeym yağların nem, serbest yağ asitleri, peroksit, iyot sayısı, sabunlaşmayan madde (%), sabunlaşma sayısı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağlarının fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, nem % 0,097, serbest yağ asitleri % 0,84, peroksit 8,9 meqO₂/kg, iyot 132, sabunlaşmayan madde 6,5 gr/kg, sabunlaşma sayısı 197 mgKOH/g yağ olarak bulunmuştur. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen yağlarda ise bu özellikler; nem, % 13,32, serbest yağ asitleri, % 5,9, peroksit 15.8 meqO₂/kg, iyot 128, sabunlaşmayan madde 8,04 gr/kg, sabunlaşma sayısı 182 mgKOH/g yağ bulunmuştur.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir (Crabas ve ark., 2003, Marongiu ve ark., 2004). 400 m³ ekstraksiyon tankı ve 200 ve 300 m³’lük bağlantılı 2 seperatör tankından oluşmaktadır. Ruşeym yağının ekstraksiyonu 40°C’de 200, 250 ve 300 bar basınçla sadece bir seperatör kullanarak yağın kazanımı gerçekleştirilmiştir (Piras ve ark., 2009).

Jiang ve Niu, (2011) yaptığı çalışmada, farklı metotlar ile elde edilen ruşeym yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri şu şekilde verilmiş olup; SE metodu ile çıkarılan ruşeym yağında, nem, 0.68±0.02, asit değeri, 12.8±0.8 mgKOH/g, peroksit sayısı 2.95±0.04 mmol/kg, sabunlaşma sayısı 121.5±1.98 mgKOH/g, iyot sayısı 142.8±1.85, sabunlaşmayan madde miktarı % 3.34±0.05 bulunurken, SFE metodu ile ekstrakte edilen yağlarda bu değerler; nem, 0.47±0.08, asit değeri, 9.1±0.2 mgKOH/g, peroksit sayısı 2.05±0.09 mmol/kg, sabunlaşma sayısı 169.3±1.52 mgKOH/g, iyot sayısı 149.1±1.34, sabunlaşmayan madde miktarı % 4.16±0.08 bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermiştir ki, SFE ile elde edilen ruşeym yağında kalite daha yüksektir. Özellikle ruşeym yağının, asit değeri, peroksit sayısı ve rengi, SE metodu ile elde edilen ruşeym yağına göre daha kalitelidir. Bunun sebebi SFE, düşük basınç (30 Mpa), kısa ekstraksiyon zamanı (1.7 saat) ve düşük sıcaklıkta (40 °C), herhangi bir solvent kullanılmadan, biyoaktif bileşenlerinin korunmasından dolayıdır.

Soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağında ise ortalama sıcaklık 40°C civarındadır. Bu yöntemler ile elde edilen yağların fizikokimyasal özelliklerinden nem içeriğine bakıldığında, soğuk preste %0,097, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda ise %13,32 bulunmuştur. Nem tayini özel etüv metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar arasında önemli düzeyde farklılık mevcuttur. Bu da muhtemelen hammaddenin depolanma koşulları ya da yağ çıkarma esnasındaki ekstraksiyon koşullarından kaynaklanmaktadır (Eisengmer 2005). Ürünün nem içeriğinin ekstraksiyon koşulları ve hammaddenin nem miktarına göre değişebileceği bildirilmiştir (Dunford ve ark., 1998). Endüstriyel ölçüde üretim yapılan SC-CO₂'lerde bitkisel yağların su içeriği yüksek basınç işleminden önce ayrılması gerekmektedir.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların FFA içeriği Çizelge 4.1'de verilmiştir. Burada çıkan sonuçlar sırasıyla % 5.9 ve % 0.84 olarak bulunmuştur. Stabilitayı arttırmak amacıyla çoğu yağ, ekstraksiyondan sonra rafine edilmektedir. Ham ruşeym yağında FFA miktarı oldukça yüksek olup %5-25 arasında değişmektedir (Wang ve Johnson, 2001). Rafine edilmesinin amaçlarından bir tanesi de yüksek oranda bulunan serbest yağ asitlerini kaldırmaktır. Yüksek FFA oranı yağın stabilitesini azaltmakta, acımsı tada ve sabunumsu aromaya sebep olmaktadır (Mistry ve Min, 1987). Ayrıca rafine esnasında, serbest yağ asitlerinin ortadan kaldırılması ile beraber, yağın içerisinde istenmeyen bileşikler ortadan kaldırdığı gibi, tokoferol gibi önemli bileşiklerinin de içeriğinin azalmasına yol açmaktadır.

Dunford ve Irmak'ın (2005) yaptığı çalışmada SC-CO₂ metodu ile elde ettikleri yağda FFA değeri % 7.9 bulunmuştur.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların peroksit sayıları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

SFE metodu serbest yağ asitlerini, peroksit sayısını düşerek daha kaliteli yağ elde edilmesini sağlamaktadır. Çünkü SFE düşük basınç, kısa ekstraksiyon zamanı ve düşük sıcaklıkta ve toksik olmayan solventler ile gerçekleştirilmiştir (Niu ve Jiang, 2011). Dolayısı ile, Jiang ve Niu'un (2011) yapmış olduğu çalışmada SE ve SFE ile çıkarılan yağlarda peroksit değeri sırasıyla 2.95 mmol/kg ve 2.05 mmol/kg olarak bulunmuştur.

Soğuk pres işleminde ise düşük sıcaklık uygulanmış (40-50°C) ve peroksit sayısı 8.9 miliekivelant aktifoksijen/kg yağ olarak bulunurken, süperkritik karbondioksit

ekstraksiyonu ile elde edilen ruşeym yağında bu değer 15.8 miliekivellant aktifoksijen/kg yağ olarak bulunmuştur.

Bunun sebebi depolama, muhafaza vb. koşullardan kaynaklanabilmektedir (Eisenmerger, 2005).

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların iyot sayıları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çıkan değerler sırasıyla 128 ve 132 olarak bulunmuştur. Jiang ve Niu'un (2011) yapmış olduğu çalışmada SE ve SFE ile çıkarılan yağlarda iyot sayısı sırasıyla 121 ve 169 olarak bulunmuştur.

Aynı zamanda Firestone (1999) yaptığı çalışmada iyot sayılarında, sonuç 115-128 arasında değişen bir değer vermiş olup, bulgularımızda çıkan değerlerde bu sonuçlara yakındır.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların sabunlaşmayan madde miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çıkan değerler sırasıyla 8.04 gr/kg ve 6.5 gr/kg olarak bulunmuştur. Jiang ve Niu'un (2011) yapmış olduğu çalışmada SE ve SFE ile çıkarılan yağlarda sabunlaşmayan madde miktarları (%) 3.34 ve 4.16 olarak bulunmuştur.

Aynı zamanda Firestone (1999) yaptığı çalışmada da sonuçlar yine belirtilen değerlere göre analiz sonuçları daha yüksektir.

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların sabunlaşma sayısı Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çıkan değerler sırasıyla 182 ve 197 olarak bulunmuştur. Jiang ve Niu'un yapmış olduğu çalışmada SE ve SFE ile çıkarılan yağlarda sabunlaşma sayısı değerleri sırasıyla 121.5 ve 169.3 olarak bulunmuştur.

Aynı zamanda Firestone (1999) yaptığı çalışmada da sonuçlar yine belirtilen değerlere göre analiz sonuçları daha yüksektir.

Çizelge 4.1: SC-CO₂ ve soğuk pres ile elde edilmiş ruşeym yağların fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

Analizler	Soğuk pres	SC-CO ₂
Nem	0.097 ± 0.001*	13.32 ± 2.27
Serbest Yağ Asitleri	0.84 ± 0.07	5.90 ± 1.30
Peroksit Değeri	8.90 ± 0.14	15.80 ± 3.10
İyot Sayısı	132 ± 11.80	128 ± 10.20
Sabunlaşmayan Madde (%)	6.50 ± 1.40	8.04 ± 1.10
Sabunlaşma Sayısı	197 ± 12.70	182 ± 9.80

* ortalama ± standart sapma

Bu çalışmada süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların fizikokimyasal özellikleri incelenmiş, nem, serbest yağ asitleri, peroksit dışındaki sonuçlar birbirine yakın bulunmuştur. Arada fark olan değerlerin sebebi ise depolama, muhafaza vb. koşullardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. (Eisenmerger, 2005).

4.2 Yağ Asidi Kompozisyonu

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların yağ asit kompozisyonları Çizelge 4.2’de verilmiştir

Burada her iki metotla da çıkarılan yağların asit kompozisyonunda; 8:0, 12:0, 14:0, 16:0, 16:1, 18:0, 18:1, 18:2, 20:0, 20:1, 18:3, 22:0, 22:1 yağ asitlerine bakılmıştır. Her iki metot ile de çıkarılan yağlarda başlıca yağ asitleri, palmitik, oleik ve linoleik olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2: SC-CO₂ ve soğuk pres ile elde edilmiş ruşeym yağların yağ asit kompozisyonunun karşılaştırılması

Yağ asitleri (%)	C sayısı	Soğuk pres	SC-CO ₂
Kaprilik asit	8:0	0.008	0.002
Laurik asit	12:0	0.060	0.008
Miristik asit	14:0	0.108	0.088
Palmitik asit	16:0	16.751	17.208
Palmitoleik asit	16:1	0.148	0.153
Stearik asit	18:0	0.803	0.794
Oleik asit	18:1	17.065	17.255
Linoleik asit	18:2	54.789	54.339
Araşidik asit	20:0	0.173	0.177
Gondoik Asit	20:1	1.508	1.531
Linolenik Acid	18:3	7.307	7.012
Behenik Asit	22:0	0.094	0.089
Erusik Asit	22:1	0.265	0.258

Ticari olarak piyasada bulunan ruşeym yağlarında çeşitli yağ asit kompozisyonu bulunmaktadır (Barnes 1982). Bu çeşitliliğin sebebi, buğdayın, büyüme koşulları, depolama ve muhafaza şartları, ekstraksiyon farklılığı, analiz farklılığı, gibi farklılıklardan ileri gelmektedir. Bu durum, düşük değerli yağların olmasına sebep olmakta ve ayrıca yağ asit kompozisyonuna da etkilemektedir (Barnes 1982).

Hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen ruşeym yağında yaklaşık % 56 esansiyel yağ asitlerinden linoleik asit (18:2 n-6) içermektedir (Dunford ve Zhang, 2003). Ruşeym yağında toplam doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri sırasıyla % 81 ve % 64 oranında değişmektedir. Ayrıca doymamış yağ asitlerinin alımı özellikle

çoklu doymamış yağ asitleri bazı bilimsel çalışmalar göstermiştir ki, koroner kalp rahatsızlıklarını azalttığı görülmüştür (Simopoulos, 1999).

Dunford ve Zhang'ın (2003) araştırmaları sonucunda çeşitli organik solventler (hekzan, etanol, izopropanal ve aseton) çıkarılan yağların yağ asit kompozisyonu arasında çok farklılık gözlemlenmemiştir.

Ruşeym yağında başlıca linoleik asit bulunup (% 59.4) daha sonra bunu % 18.8 palmitik asit ve % 14.3 oleik asit takip etmektedir (Capoitani, Mateo, Nolasco 2010). Bu değerler literatürlerde verilen değerlere yaklaşık değerlerdir (Wang ve Jonson 2001, Megahad ve El Kinawy 2002).

Eisenmenger (2005) 'ın yaptığı çalışmada, ruşeym yağı çeşitli metotlar ile ekstrakte edilmiş; bunlar; hekzan ekstraksiyonu ile süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve süperkritik fraksiyonudur, çeşitli yöntemler ile elde edilmiş ruşeym yağlarının, yağ asit kompozisyonları karşılaştırılmış burada toplam yağ asitlerinin % 57-58 'ni linoleik asit meydana getirdiği görülmüş ve en yüksek miktarda 18:2 içeriğine sahip olanın süperkritik fraksiyonlama ile elde edilen ruşeym yağına ait olduğu belirlenmiştir.

Shao ve ark. (2008) ruşeym yağ asit kompozisyonunun süperkritik ve hekzan ekstraksiyonu ile yapılan yağ asit kompozisyonun benzer olduğunu belirtmiştir. Eisenmenger ve Dunford (2008) ayrıca araştırmışlardır ki; rafine ruşeym yağı ile süperkritik teknolojisi ile üretilen ruşeym yağının yağ asit kompozisyonu arasında çok fark görülmemiştir.

En yüksek SC-CO₂ ekstraksiyon verimi en yüksek basınçta gerçekleşmiştir (550 bar). Sıcaklığın, ekstraksiyon verimine artı etkisi ancak yüksek sıcaklık ile meydana gelmiştir (60 ve 80°C). Yağ asidi kompozisyonu basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon metodundan etkilenmemiştir (Dunford ve Martinez, 2003). Süperkritik ekstraksiyon metodu ile elde edilmiş yağ örnekleri ve sokslet ekstraksiyonu ile elde edilmiş yağ örnekleri karşılaştırıldığında benzer yağ asidi kompozisyonu görülmüştür.

Literatürlerdeki bu verilere dayanarak da söylenebilir ki, yağ asit kompozisyonu ekstraksiyon türüne bağlı olmayıp, ürünün kendi karakteristliğini belli etmektedir.

SC-CO₂ ve soğuk pres ile üretilen ruşeym yağının yağ asitleri kompozisyonun karşılaştırmalı sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Literatürlerde belirtilen değerler ile paralel çıkmış ve sonuçlar arasında çok fark gözlemlenmemiştir.

Dolayısı ile yağ asit kompozisyonu, ekstraksiyon tekniğine bağlı olarak çok fark gözetmemektedir.

4.3 Sterol Değeri

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların sterol değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Burada her iki metotla da çıkarılan yağlarda sterol analizine bakıldığında, kampesterol, beta sitosterol başlıca bulunan sterol çeşitleridir. Bunlar; soğuk pres ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu metodu ile elde edilen ruşeym yağlarında sırasıyla % 24.19 ve 23.44 kampesterol bulunurken, % 60, 98 ve 61,56 beta sitosterol bulunmuştur.

Çizelge 4.3: SC-CO₂ ve soğuk pres ile elde edilmiş ruşeym yağların sterol içerikleri (%)

Sterol çeşitleri (%)	Soğuk Pres	SC-CO ₂
Kolesterol	0.015	0.097
Kolestanol	0.752	1.239
Brassikasterol	0.178	0.285
24-Metilen	0.329	0.530
Kolesterol	0	0
Kampesterol	24.193	23.444
Kampestanol	0.013	0.068
Stigmasterol	0.775	0.845
Delta7-Kampesterol	1.435	1.178
Delta-5,23-Stigmast	1.457	1.269
Kleresterol	0.398	0.391
Beta Sitosterol	60.985	61.567
Sitostanol	1.590	1.990
Delta-5-Avenastenol	4.777	4.409
Delta5-D24	0.968	0.793
Delta7 Stigmastenol	2.123	1.719
Uvaol	0.009	0.172

Fitosteroller ruşeym yağının sabunlaşmayan kısmının major bileşenleridir. Itoh ve ark., (1973)’a göre ruşeym yağı, diğer ticari yağlara göre daha yüksek oranda fitosterol içermektedir. Sitosterol (% 60-70), kampesterol (% 20-30) ruşeym yağında bulunan başlıca iki steroldür (Anderson ve ark. 1926, Itoh ve ark; 1973). Ruşeym yağındaki fitosterollerin çoğu ester formunda bulunmaktadır (Kiosseoglu ve Boskou 1987).

Kiosseoglu ve Boskou (1987)’ya göre ruşeym yağında fitosteroller toplamın % 3-4’nu oluşturmaktadır. Serbest –esterleşmiş- fitosterollerin oranı ruşeym yağı çeşidine göre değişmekle beraber 0.3-0.5 arasında değişmektedir. Hekzan ve SC-CO₂ ekstraktı

ile elde edilmiş ruşeym yağlarında toplam fitosterollerin az bir miktarını içermektedir (Eisenmenger ve Dunford 2008). Sitosterol ruşeym yağının başlıca fitosteroludur, bunu kampesterol ve stigmasterol takip etmektedir (Eisenmenger ve Dunford 2008).

Hekzan ekstraksiyonu ve SC-CO₂ ekstraksiyonu ile çıkartılan ruşeym yağları benzer miktarda toplam fitosterol içermektedir. (yaklaşık 3.7 mg/g yağ). Tokoferolce zenginleştirilmiş ruşeym yağlarında, fitosterol içeriği, ham ve rafine edilmiş ruşeym yağından daha fazladır. (Eisenmenger ve Dunford 2008)

Hekzan ekstraksiyonu, SC-CO₂ ve ham ruşeym yağları karşılaştırıldığında bütün çeşitlerdeki ruşeym yağlarındaki fitosterol miktarı, soya yağından daha fazladır (Eisenmenger ve Dunford 2008).

Buradaki çalışmada ruşeym yağı süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile çıkartılmış olup karşılaştırmalı sonucu aşağıda Çizelge 4.3’de verilmiştir. Buradaki sonuçlar incelendiğinde, literatürlerde de belirtildiği gibi başlıca bitkisel sterol beta sitosterol olarak bulunmuş olup (toplam sterollerin yaklaşık % 60’ı) bunu kampesterol takip etmektedir. (toplam sterollerin yaklaşık % 25’i)

4.4 Tokoferol Analizi

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağların tokoferol değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir

Burada her iki metotla da çıkarılan yağlarda α -tokoferol ve β -tokoferol içeriğine bakıldığında, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağlarında sırasıyla % 50.60 ve 73.12 α -tokoferol bulunurken, % 49.39 ve 26.83 β -tokoferol bulunmuştur.

Çizelge 4.4 SC-CO₂ ve soğuk pres ile elde edilmiş ruşeym yağların tokoferol içeriği

	SC-CO ₂	SOĞUK PRES
Alfa tokoferol (%)	50.60	73.12
Beta tokoferol (%)	49.39	26.82

Ruşeym yağı, içeriğindeki yüksek tokoferol içeriği ve doymamış yağ asitlerin fazlalığı ile sağlığa faydalı etkileri bulunmaktadır (Wang ve Jonson 2001). Tokoferoller, yani E vitamini önemli biyolojik aktivitesi ile bitkisel yağları oksidasyona karşı korumaktadırlar.

Gustone ve ark., (1994)'nın raporuna göre 1 gram ruşeym yağı yaklaşık 2188 ug toplam tokoferol içermektedir. Bunun % 53.9 'u α - tokoferol, % 18.2 'si β -tokoferol, % 22.5 'i γ -tokoferoldur.

Ruşeym yağı, sabunlaşmayan madde açısından zengindir. Bu sabunlaşmayan maddelerin bir kısmını, fitosteroller ve tokoferoller oluşturmaktadır. Tokoferoller sabunlaşmayan madde miktarının yaklaşık %18'lik kısmını oluşturmaktadır. Ruşeym yağı, en zengin doğal tokoferol kaynağıdır. Yağda çözünen vitamin olan E vitamini, başlıca α ve β tokoferolden iz miktarda ise γ ve δ -tokoferolden meydana gelmektedir. (Traber, Packer 1995) ayrıca doğal E vitamini, sentetik E vitaminine göre 2 kat daha fazla biyoyararlınım göstermektedir (Burton ve ark. 1998; Chopra ve Bhagavan 1999).

İki ekstraksiyon metodunda da görülmüştür ki, ruşeym yağı yüksek içerikli tokoferole sahiptirler.

Ruşeym yağı, tüm bitkisel yağlar arasında en yüksek tokoferol içeriğine sahip yağıdır. Yaklaşık 2500 mg/kg kadardır ve ayrıca en yüksek alfa tokoferol içeriğine sahiptir (Schular 1990).

Bu sonuçlara göre Çizelge 4.4'de verilen tokoferol değerleri literatürlerdeki belirtilenler ile eş değerde hatta soğuk pres ruşeym yağının daha yüksek α -tokoferol içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada ruşeym hammaddesi, SC-CO₂ ve soğuk pres ekstraksiyon yöntemlerine tabii tutularak yağ çıkarma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ruşeym hammaddesinden çeşitli metotlar ile yağ çıkarma işlemi gerçekleştirilmiş olup, bu veriler ile literatür oluşturulabilecek bir çalışma kaynağı oluşturulmuştur. Ruşeym yağı, fonksiyonel gıdalar arasına girmekte ve insan sağlığına faydalı birçok bileşeni içermektedir. Bu çalışma, hangi metot ile gerçekleştirilirse gerçekleştirilsin, ruşeym yağının yüksek tokoferol içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte fizikokimyasal özelliklerine bakıldığında soğuk pres ile elde edilen ruşeym yağında nem, serbest yağ asitleri, peroksit ve sabunlaşmayan madde miktarı değerleri daha düşük olup, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen yağda ise, iyot ve sabunlaşma sayısı daha düşük bir değerde bulunmuştur.

SC-CO₂ ve soğuk pres yöntemi ile çıkarılan yağlarda, yağ asit kompozisyonuna bakıldığında, ruşeym yağının dominant yağ asidi olan linoleik asit her iki metot ile çıkartılan yağlarda birbirine yakın değerde bulunmuş olup, bunu oleik, palmitik, linolenik asit takip etmekte ve bu sonuçlarda birbirine yakın değerler olduğu görülmüştür.

Yine aynı şekilde sterol içeriğine bakıldığında, sitosterol (% 60-70), kampesterol (% 20-30) ruşeym yağında bulunan başlıca iki steroldür. Soğuk pres ve SC-CO₂ elde edilen ruşeym yağlarında sitosterol ve kampesterol sırasıyla, % 60.98 ve % 61.56 kampesterol; % 24.10 ve % 23.44 bulunmuştur. Buradaki sonuçlar incelendiğinde, literatürlerde de belirtildiği gibi başlıca bitkisel sterol beta sitosterol olarak bulunmuş olup (yaklaşık % 60) bunu kampesterol takip etmektedir (yaklaşık % 25).

Literatürlerde de belirtilen değerlere göre ruşeym yağındaki sterol miktarı ekstraksiyon yönteminden bağımsız olarak, yağın yapısı ile ilgili bir durumdur.

Ruşeym yağı tokoferol içeriği bakımından en zengin yağlardan birisidir. Literatürlerde belirtilen yüksek tokoferol içeriğinin % 53.9 'u α -tokoferol, % 18.2 'si β -tokoferol, % 22.5'i γ -tokoferoldür. Soğuk pres ve SC-CO₂ ile çıkartılan ruşeym yağlar ıkarşılaştırıldığında, α -tokoferol miktarı, soğuk preste daha yüksek miktarda bulunurken, β -tokoferol miktarı, SC-CO₂ ile çıkartılan yağda daha fazla bulunmuştur.

5.2 Öneriler

Ruşeym hammaddesi, içeriğinde zengin besin maddelerini bulunduran bir kaynaktır. Ruşeymden elde edilen yağ, tokoferollerce zengin olup, doymamış yağ asitlerini de bünyesinde barındırmaktadır.

Ruşeym yağı çıkarma işleminde, çıkarılacak miktara ve kapasiteye bağlı olarak ekstraksiyon yöntemi seçilmelidir. Soğuk pres yöntemi düşük verimli olmasına rağmen soğuk pres ile çıkartılmış yağlar, en yüksek alfa tokoferol içeriğine sahiptir. Süperkritik karbondioksit işlemi için pilot veya endüstriyel ölçekli yapılp yapılamayacağına karar verilmelidir. Yüksek yağ verimi sağlayan süperkritik karbondioksit ekstraksiyonun yatırım maliyetleri çok yüksektir.

Soğuk preste hiçbir çözücü kullanılmadan tamamen basınç yöntemi ile ve sıcaklık yükseltilmeden yağ elde edilmektedir. Süper kritik karbondioksit ekstraksiyonunda ise, yüksek basınç ile beraber sıcaklıkta yükseltildiği için verim yükselmekte fakat bu da yapısında ısıl işleminden zarar gören maddelerin doğal yapısının bozulmasına neden olmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Anderson R. J., Shriner R. L., Burr G. O., 1926, The phytosterols of wheat germ oil, J. Am. Oil Chem. Soc., 48:2987-96.
- Anonim, 1970, TS 894, Yemeklik Bitkisel Yağlar Standardı -Muayene metodları., Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 1986, TS 4964 ISO 3960; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı-Peroksit sayısı tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 1986, TS 4963; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı, Sabunlaşmayan maddelerin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 1986, TS 4664 EN ISO 5508; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı, Yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisiyle analizi, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 1997, TS 4961 EN ISO 3961; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı, İyot sayısı tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 1999, TS 1607 EN ISO 662, Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı-Rutubet ve uçucu madde tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 2003, TS EN ISO 12228; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı, Tek tek ve toplam sterol içeriğinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonim, 2005, TS 4962 ISO 3657; Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar Standardı, Sabunlaşma sayısı tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- Anonymous, 2002, Isohexane; likely choice for crushers seeking to replace n-hexane, Inform, 13, 282-286.
- Atwell W. A., 2001, Wheat Flour; Eagan Pres: St. Paul, MN. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin, Food Chemistry, 108,1122– 1132.
- Bail, S., Stuebiger, G., Krist, S., Unterweger, H., & Buchbauer, G. (2008). Characteristics of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. Food Chemistry, 108, 1122–1132.
- Barnes P. J., 1982, Lipid composition of wheat germ and wheat germ oil, Fette Seifen Anstrich., 84,256-269.

- Barnes P. J., 1993, Wheat germ oil, lipid in cereal technology; P.J Barnes, ED.; Academic Pres; New York, pp. 389-400.
- Bork, M., and Körner J. P., 1991, Extraction by use of supercritical solvent, *Z. Lebensmittelwirtschal*, 42:732–738.
- Burton G. W., Traber M. G., Acuf R. V., Walters D. N., Kayden H., Hughes, L., and Ingold K., 1998, Human plasma and tissue alpha-tocopherol concantraitons in response to supplementation with deuterated naturel and synthetic vitamin E, *Am. J. Clin. Nutr.*, 67, 669-694.
- Chopra R. K. and Bhagavan H. N., 1999, Relative bioavailabilities of natural and synthetic vitamin E formulations containig mixed tocopherols in human subjects, *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, 69, 92-95.
- Coultate T., 1989, Food, the chemistry of its components; The Royal Society of Chemistry: London, UK, Chapter 4.
- Crabas N., Marongiu B., Piras A., Pivetta T. and Porcedda S., 2003, Extraction, separation and isolation of volatiles and dyes from *Calendula officinalis* L. and *Aloysia triphilla* (L'Her) Britton by süpercritical CO₂, *J. Essent. Oil Res.*, 15, 272-277.
- Cramer W. and Mottram J. C., 1927, On the nutritive value of bread,; with special reference to its content in vitamin B, *Lancet*, 210, 1090-1095.
- Crews C., Hough P., Godward J., Brereton P., Lees, M. and Guiet, S., 2006, Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6261–6265.
- Dunford N.T., Goto M., and Temelli F., 1998, Modeling of oil extraction with supercritical carbon dioxide from atlantic mackerel (*scomber scombrus*) at different moisture contents, *J. Supercrit Fluids*, 13:303–309.
- Dunford N.T., Zhang M. Q., 2003, Pressurized solvent extraction of wheat germ oil, *Food Res. Int.*, 36, 905-909.
- Dunford N. T. and Martinez J., 2003, Nutritional components of supercritical carbon dioxide extracted wheat germ oil, *Proceedings of 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, April 28-30, Versailles, France. Vol. 1, Page: 273-278.
- Dunford, N.T. 2005; Germ Oils From Various Sources. *Bailey's Endustrial Oil And Fat Products*; Feridoom Shahidi, Ed.; John Wiley And Sons: NJ, pp. 195-231
- Eisenmenger M., 2005, Supercritical fluid extractioni fractionation, and characterizataion of wheat germ oil, M.S thesis, Oklahoma State University, stillwater, OK.
- Eisenmenger M. and Dunford N. T., 2008, Bioactive components of commercial and süpercritical carbon dioxide processed wheat germ oil, *JAOCS*, 85, 55-61.

- FAO (united nations food and agriculture organization) FAOSTAT. <http://faostat.fao.org/site/336/desktopdefault.aspx?pageID=336> (9/28/2007)
- Fawzy R. M., and Mohsen M. S., 2012, Antiradical and antimicrobial properties of cold-pressed black cumin and cumin oils, *Eur. Food res. Technol.*, 234: 833-844.
- Firestone D., 1999, Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes, AOCS Pres: Champaign, IL, p. 152.
- Ge Y., Yan H., Hui B., Ni Y., Wang S., and Cai T., 2002, Extraction of natural vitamin E from wheat germ by süpercritical carbon dioxide, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 685-689.
- Gustone F. D., Harwood J. L., and Padley F. B., 1994, *The Lipid Handbook*, 2nd Ed. Chapman & Hall. Londonp, p. 130.
- Hargin K. D., Morrison W. R., 1980, The distribution of acyl lipids in the germ, aleurone, starch, and nonstarch endosperm of four wheat varieties, *J. Sci. Food Agric.*, 31(9):877-88.
- Hautal W. H., 2001, Advances with süpercritical fluids-review, *Chemosphere*, 43, 123-135.
- Hinton J. J. C., 1944, The chemistry of wheat germ with particular reference to the scutellum, *Biochem. J.*, 38,214.
- Irmak S., and Dunford N. T., 2005, Policosanol contents and compositions of wheat varieties, *J. Agric. Food Chem.*, 53:5583-86.
- Irmak S., Dunford N. T., and Milligan J., 2005, policosanol contents of beeswax, sugar cane and wheat extracts, *Food Chem. In. Press.*, available on-line.
- Itoh T., Tamura T., and Matsumoto T., 1973, Sterol composition of 19 vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50(4):122-5.
- Jiang S. T., Niu L., 2011, Optimization and evaluation of wheat germ oil extracted by süpercritical CO₂, *Grasas Y. Aceites*, 62 (2), Abril-Junio, 181-189,
- Kahlon T. S., 1989, Nutritional implications and uses of wheat and oat kernel oil, *Cereal Food Worls*, 34, 872-875.
- Kiosseoglou B., and Boskou D., 1987, On the level of esterified sterols in cotton seed, tomato seed, wheat germ and safflower, *Oleagineux*, 42, 169-170.
- Krings U., El-Saharty Y. S., El-Zeany B. A., Pabel B., and Berger R. G., 2000, Antioxidant activity of extracts from roasted wheat germ, *Food Chem.*, 71, 91-95.

- Krings U., and Berger R. G., 2001, Antioxidant activity of some roasted foods, *Food Chem.*, 72, 223-229.
- M. Capitani; C. M. Mateo; S. M. Nolasco, 2010; Effect of temperature and storage time of wheat germ on the oil tocopherol concentration; *Braz. J. Chem. Eng.* vol.28 no.2 São Paulo Apr./June 2011, ISSN 0104-6632
- Megahad, O. A. and O. S. El Kinawy (2002). Studies on the extraction of wheat germ oil by commercial hexane. *Grasas y Aceites*. 53(4):414-418.
- Marongiu B., Piras A., and Porcedda S., 2004, Comparative analysis of the oil and supercritical CO₂ extract of *Elettaria cardamomum* (L) Maton, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6278-6282.
- Mistry B., and Min D., 1987, Effects of fatty acids on oxidative stability of soybean oil, *Journal of Food Science*, 52, 831.
- Molero Gómez A., Perreyra López C., and Martínez de la Ossa E., 2000, (Caracterización del Aceite de Semilla de Uva Extraído con Dióxido de Carbono Líquido y Supercrítico, *Grasas Aceites*, 46:29–34.
- Panfili G., Cinquanta L., Fratianni A., and Cubadda R., 2003, Extraction of wheat germ oil by supercritical CO₂: oil and defatted cake characterization, *JAOCs*, 80, 157-161.
- Piras A., Rosa A., Falconieri D., Porcedda S., Dessì M. A. and Marongiu B., 2009, Extraction of oil from wheat germ by supercritical CO₂, *Molecules*, 14, 2573-2581; doi:10.3390/molecules14072573.
- Plimmer, R. H. A., Raymond W. H., and Lowndes J., 1931, Experiments on nutrition. X. Comparative vitamin B₁ values of foodstuffs, *Cereals 2. Biochem. J.*, 25, 691-704.
- Quirin K. W., and Gerard D., 1990, High Pressure Extraction of Spices, *Ibid.* 41:731–734.
- Salinas R., 1993, *Alimentos Grasos y Nutrición, Bromatología Aplicada a la Salud*; El Ateneo: Buenos Aires, Argentina, Chapter 7.
- Shao P., Sun P., and Ying Y., 2008, Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction, *Food Bioprod. Process.*, 86, 227-231.
- Schuler P., 1990, Natural antioxidants exploited commercially, In: *Food Antioxidants*; Hudson, B.J.F, Ed., Elsevier Applied Science: London, UK, Chapter 4.
- Simopoulos A. P., 1999, Essential fatty acids in health and chronic disease, *Am. J. Clin. Nutr.*, 70, 560S-569S.

- Stahl E., Quirin K. W., and Gerard D., 1988, Dense Gases for Extraction and Refining, New York, pp. 8-31.
- Taniguchi M., Tsuji T., Shibata M., and Kobayashi T., 1985, Extraction of oils from wheat germ with süpercritical carbon dioxide, Agric. Biol. Chem., 49, 2367-2372.
- AOCS, 1997, HPLC ile alfa tokoferol tayini.
- Traber, M. G., and Packer L., 1995, Vitamin E, beyond antioxidant function, Am. J. Clin. Nutr., 62, 15015-15095.
- Voegtlin C., Myers C. N., 1919, Distribution of the antineuritic vitamine in the wheat and corn kernel, Am. J. Phys., 48, 504-511.
- Wang T., and Johnson L., 2001, Refining High-free Fatty Acid Wheat Germ Oil, JAOCS, 78, 71-76.
- Woerfel J. B., 1995, Extraction In: Erickson D. R., editör, Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. Champaign, IL: AOCS Press. p 65-92.
- Yu, L., Zhou, K. And Parry, J. 2005. Antioxidant properties of coldpressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils. Food Chem. 91, 723-729.
- Zacchi P., Daghero J., Jaeger P., and Eggers R., 2006, Extraction/fractionation and deacidification of wheat germ oil using süpercritical carbon dioxide, Braz. J. Chem. Eng., 3, 105-110.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Derya ÖREN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Simav/1987
Telefon : 0 544 337 74 34
Faks :
e-mail : doren@zade.com.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Nurullah Koyuncuoğlu Anadolu Lisesi, Simav, Kütahya	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2009
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009- Devam ediyor.	Helvacızade Gıda İlaç Kimya San. Ve Tic. A.Ş.	Ruhsatlandırma

UZMANLIK ALANI

- Kalite kontrol sistemleri,
- Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı ve Sağlık Bakanlığı Ruhsatlandırma,
- Santez, Teydep projelerinin yazımı

YABANCI DİLLER

- İngilizce iyi derecede