

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAY TOHUMU YAĞININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Pınar İLHAN**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**ÇAY TOHUMU YAĞININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Pınar İLHAN
(506051024)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2007

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selma TÜRKAY
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Artemis KARAALI
Prof.Dr. Güldem ÜSTÜN**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda büyük bir özveriyle yardımcı olan, daima yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKAY'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana emek vermiş tüm hocalarıma ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN, Sayın Prof. Dr. Ayşe AKSOY ve Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında, HPLC Cihazını kullanmama izin veren İTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü'ne ve analiz sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Gıda Yük. Mühendisi Nalan DEMİR'e çok teşekkür ederim. Biyodizel oksidasyon kararlılık ölçümleri için TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'ne ve Sayın Kimya Yük. Mühendisi Özlem ATAÇ'a ve yağ asidi kompozisyonu analizleri için Çevresel Kimya A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak sevgili arkadaşlarım Derya KAHVECİ, Saadet ERSUNGUR ve Onur UZUNİSMAİL'e ve hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destekleriyle bana güç veren aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2007

Pınar İLHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Çay Bitkisi, Çay Tohumu Ve Çay Tohumu Yağı	3
2.1.2 Çay bitkisi	3
2.2 Dünyada ve Türkiye’de Çay ve Çay Tohumu Yağı Üretimi	6
2.3 Çay Tohumu, Çay Tohumu Yağı ve Yapısı	8
2.4 Biyodizel ve Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler [2]	14
2.4.1 Yemeklik yağlar	14
2.4.2 Alternatif yemeklik yağlar	17
2.4.3 Yemeklik olmayanlar yağlar	18
2.4.4 Hayvansal yağlar	20
2.4.5 Atık yağlar	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1 Kullanılan Hammaddeler	25
3.2 Çalışma Yöntemi	26
3.2.1 Yağ ekstraksiyonu	26
3.2.2 Çay tohumu yağının antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi	27
3.2.3 Biyodizel üretimi ve saflaştırılması	27
3.3 Çay Tohumu Özelliklerinin Saptanması	27
3.4 Çay Tohumu Yağının Özelliklerinin Saptanması	28
3.4.1 Toplam ve hidratlanamayan fosfor tayini	28
3.4.2 Oksidasyon stabilitesi	29
3.4.3 Çay tohumu yağının fenolik madde profilinin hplc ile incelenmesi	30
3.4.4 İnce yüzey kromatografisi ile çay tohumu yağı bileşenlerinin kalitatif olarak incelenmesi	31
3.4.5 Çay tohumu yağının yağ asitleri bileşiminin saptanması	31
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	32
4.1 Çay Tohumunun Karakterizasyonu	32
4.2 Çay Tohumu Yağının Karakterizasyonu	33
4.3 Çay Tohumu Yağının Antioksidan Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi	44
4.4 Çay Tohumu Yağının Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi	53
4.5 Çay Tohumu Yağının Hem Yemeklik Yağ Hem de Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi	56
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58

KAYNAKLAR
EKLER
ÖZGEÇMİŞ

61
64
70

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yıllar İtibariyle Türkiye’de Çaylık Alan [10]	6
Tablo 2.2: Türk Çay Tohumu Özellikleri.....	8
Tablo 2.3: Türk Çay Tohumu Yağının Özellikleri	9
Tablo 2.4: Türk Çay Tohumu Yağının Diğer Ülkelere Ait Çay Tohumu Yağları ile Karşılaştırılması [15].....	10
Tablo 2.5: Küspe Bileşimi [18]	12
Tablo 2.6: Biyodizel Üretiminde En Çok Kullanılan Yemeklik Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları [2]	16
Tablo 2.7: Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hayvansal Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları [2]	21
Tablo 2.8: Biyodizel Üretiminde Kullanılan Atık Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları.....	24
Tablo 3.1: Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
Tablo 3.2: HPLC Analizi Mobil Faz Sistemi	30
Tablo 4.1: Çay Tohumu Özellikleri	32
Tablo 4.2: Çay Tohumu Yağının Yağ Asidi Bileşimi	33
Tablo 4.3: Çay Tohumu Yağının Kimyasal Özellikleri	34
Tablo 4.4: Pres ile Elde Edilen Çay Tohumu Yağının Kimyasal Özellikleri	36
Tablo 4.5: Farklı Çözücü Türüne Göre Çözünen Madde Miktarı	37
Tablo 4.6: Ham Soya Yağının Sulu Etanol ve İsoopropanol İçin Kritik Çözelti Sıcaklıkları [33]	38
Tablo 4.7: Farklı Çözücülerden Elde Edilen Çay Tohumu Yağlarının Özellikleri ...	39
Tablo 4.8: Çözünmüş Saponin İçeren Yağların Oksidasyon Stabiliteleri	40
Tablo 4.9: Çay tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçeği Yağlarının Karışımlarının Oksidasyon Kararlılık değerleri.....	45
Tablo 4.10: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağları Karışımlarının Oksidasyon Kararlılık Değerleri	46
Tablo 4.11: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Zeytinyağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılık Değerleri	46
Tablo 4.12: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Soya Yağları Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	47
Tablo 4.13: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi.....	50
Tablo 4.14: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığı Değerleri.....	50
Tablo 4.15: Çay Tohumu Yağı ve Rafine Soya Yağları Karışımının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	51
Tablo 4.16: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizelin Yağ Asidi Bileşimi	54
Tablo 4.17: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizelin Bileşimi	54

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2. 1: Camellia japonica [11].....	3
Şekil 2. 2: Camellia sinensis [12].....	4
Şekil 2. 3: Çay Tohumu [13]	5
Şekil 2. 4: Saponin Yapısı [22]	11
Şekil 2. 5: Triterpenoid Sapogenin [23]	12
Şekil 3. 1: Toplam Fosfor İçeriğinin Saptanması İçin Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi	28
Şekil 3. 2: Metrohm 743 Rancimat Cihazı [32].....	30
Şekil 4. 1: Petrol Eteri Ekstraksiyonu Sonucu Elde Edilen Çay Tohumu Yağı Fenolik Madde HPLC Profili	40
Şekil 4. 2: Etil Alkol Ekstraksiyonu Sonucu Elde Edilen Çay Tohumu Yağı Fenolik Madde HPLC Profili	41
Şekil 4. 3: Çay Tohumu Yağının (<i>Camellia oleifera</i>) Fenolik Madde HPLC Profili	41
Şekil 4. 4: Soğuk Pres Yoluyla Elde Edilmiş Olan Avokado, Kamelya, Balkabağı Çekirdeği ve Susam Yağlarının Fenolik Madde HPLC Profilleri	42
Şekil 4. 5: Çay Tohumu Yağı ve Bileşenlerinin Kromatogram Örneği	43
Şekil 4. 6: Farklı Çözücülerden Elde Edilen Çay Tohumu Yağlarının Kromatogram Örneği.....	44
Şekil 4. 7: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	47
Şekil 4. 8: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	48
Şekil 4. 9: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Zeytinyağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	48
Şekil 4. 10: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Soya Yağları Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	49
Şekil 4. 11: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	51
Şekil 4. 12: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	52
Şekil 4. 13: Çay Tohumu Yağı ve Rafine Soya Yağları Karışımının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi	52
Şekil 4. 14: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizel Kromatogram Örneği	55
Şekil 4. 15: Çay Tohumu Yağı Üretim Akım Diyagramı.....	57
Şekil 5. 1: Önerilen Çay Tohumu Yağı Akım Diyagramı	60

ÇAY TOHUMU YAĞININ BİYODİZEL HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Theaceae ailesinden çay bitkisi (*Camellia sinensis*), doğada büyümeye bırakıldığında bir ağaç görünümünü alan, her daim yeşil ve çok yıllık bir bitkidir. Yurdumuzda yetiştirilen çay bitkisi, *Camellia sinensis*- *Camellia assamica* melezi olup, yan ürünü olan tohumları %30 civarında yağ içermektedir. Japonya, Hindistan ve Çin gibi çay tarımının çok yoğun olarak yapıldığı ülkelerde, yağ üretmek amacı ile de yetiştirilen, *C. sasanqua*, *C. japonica* ve *C. oleifera* tohumları, %60 'lara kadar varan değerlerde yağ içermektedirler. Bu ülkelerde her yıl giderek artan miktarlarda çay tohumu yağı yemeklik olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde ise, çay bitkisinin sadece yapraklarından yararlanılmakta olup, çay tohumu yağlarının ekonomiye hiçbir katkısı yoktur. Çay tohumu yağı, kendine has bir tadı olan, uzun raf ömrüne sahip, yüksek kaliteli yemeklik bir yağdır. Bununla birlikte hem yağ asidi bileşimi ve hem de yüksek antioksidan içeriği nedeniyle, biyodizel üretimi için de çok uygun bir hammadde olma özelliği gösterir. Bu çalışmada, çay tohumu yağının hem biyodizel hammaddesi hem de doğal bir antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada önce Çay Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen çay tohumlarından üretilen tohum yağının bazı teknolojik özellikleri ile antioksidan kapasiteleri tayin edilmiştir. Çay tohumu yağı, ayçiçeği, zeytinyağı, kanola ve soya yağları ile belli oranlarla karıştırıldıktan sonra, karışımların oksidasyon kararlılıklarının zamanla değişimi incelenmiştir. Daha sonra da çay tohumu yağından transesterleşme reaksiyonu ile yağ asidi metil esterleri üretilerek, çay tohumu yağının biyodizel üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada, çay tohumu yağının hem yağ asidi bileşimi hem de sahip olduğu yüksek antioksidan madde içeriği nedeniyle, biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca çay tohumu yağının, ayçiçeği, kanola, soya gibi bitkisel yağlara belli oranda katılması sonucu, yağların raf ömründe iyileşme tespit edilmiştir.

EVALUATION OF TEA SEED OIL FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

SUMMARY

The tea seed oil is a by-product of the tea industry. The tea plant (*Camellia sinensis*), cultivated mainly for its leaves is a perennial, evergreen shrub, and produces large seeds which contain approximately 30 % of oil. The seeds of the other genera of *Camellia*, *C. sasanqua* or *japonica*, which are planted for their oils as well, have oil contents up to 60 % . Camellia or tea seed oil is a high quality edible oil with a unique flavor and taste, and good storage stability. Being a high- oleic, medium-linoleic, and low linolenic acid oil, and having a high antioxidant content, tea seed oil is a “good” feedstock for biodiesel production as well. In this study, tea seed oil is characterized due to its some technological and chemical properties. In addition to this, tea seed oil is mixed with sunflower, rapeseed, olive and soybean oils to see its availability as an antioxidant source, and the effect of tea seed oil on the oxidation stabilities of these oils is determined. Finally, tea seed oil is used as biodiesel feedstock and its effects on the properties of biodiesel produced are determined.

In this study, it was concluded that tea seed oil can be used as a good feedstock for biodiesel production regarding to its antioxidant activity, oxidation stability and fatty acid composition. Moreover, mixing tea seed oil, at the level 10 %, with sunflowerseed, rapeseed and soybean oils affected the shelf life of the oils in a positive way.

1. GİRİŞ

1970 li yıllarda yaşanan petrol krizi nedeniyle tekrar gündeme gelen yağ asidi metil esterlerinin dizel yakıtı alternatifi olarak kullanılması konusu, giderek artan bilimsel çalışma ve tartışmalar sonucunda özellikle Avrupa Birliği Ülkelerinde büyük bir ivme kazanarak 1991 yılında Avusturya’da ilk endüstriyel biyodizel tesisinin kurulması ile ticarileşmiştir. Daha sonra tüm dünyada yaşanan gelişmeler neticesinde biyodizel tesis sayısı yüzü aşmış ve üretim miktarı 4 milyon ton seviyelerine ulaşmıştır. Bu hızlı artışı teşvik eden önemli bir adım Avrupa Konseyi ve Avrupa Parlamentosunun 2003 yılında yayınladığı “ biyoyakıtların kullanımını teşvik direktifi “ olmuştur [1]. Buna göre 2005 yılında Avrupa Birliği Ülkelerinde taşıma amaçlı enerji tüketiminin % 2 sinin ve 2010 yılında da % 5.75 inin biyodizel, biyoetanol gibi biyoyakıtlardan karşılanması hedeflenmiştir. 2007 yılında yaşanan ve küresel ısınmadan kaynaklanan iklim değişikliği sonucunda da bu hedef 2030 yılı için % 30 olarak yenilenmiştir. Büyük çabalar sonunda 2005 yılında hedeflenen orana hemen hemen ulaşmakla birlikte 2010 ve daha sonraki yıllarda öngörülen üretim miktarlarına ulaşmak için var olan sınırlayıcı etken biyoyakıt üretimi için gerekli olan hammadde miktarlarıdır. Örneğin 2010 yılı için Avrupa Birliği ülkelerinde biyodizel için yapılan bir değerlendirmede, gıda ve petrol dizeli tüketiminin aynı miktarlarda kaldığı varsayımı ile % 5.75 oranında biyodizel kullanım hedefi için üretilmesi gereken biyodizel miktarı 7.7 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Bu miktar biyodizeli kendi kaynaklarından karşılamak üzere Avrupa Birliği ülkelerinin 3.8 milyon ha ilave alanda kolza tohumu tarımı yapması veya hem gıda hem de teknik amaçlı kullanım için % 42 değerine ulaşacak olan yağ açığını ithalat yolu ile karşılaması öngörülmektedir. Dolayısıyla biyoyakıtların kullanımının çok sayıda üstünlüğü olmasına rağmen, tarım alanlarının sınırlı ve gıda öncelikli olmaları ve hammadde maliyetlerinin yüksekliği, yenilenebilir olsalar bile bu tür enerji kaynaklarının kullanımının önündeki engellerdir. Bu engelleri aşmak üzere araştırmacılar çok çeşitli bitkisel ve hayvansal yağları biyodizel hammaddesi olarak ele almış ve bu hammaddelerden üretilen yağ asidi metil esterlerinin özelliklerini saptamışlardır. Literatürde biyodizel hammaddesi olarak incelenen 50 civarında farklı bitkisel ve hayvansal kaynak bulunmaktadır [2]. Her ne

kadar bu aşamaya kadar yapılan araştırmalar sonucunda biyoyakıt olarak kullanmak üzere yağ asidi metil esterleri üretimi için ideal hammadde özelliklerine en fazla sahip olan yağ düşük erusik asitli kolza (kanola) yağı olmakla birlikte gerek fiyat gerekse sahip oldukları başka diğer özellikler nedeniyle tek başına kullanılamayan birçok hammadde de başka yağlarla karıştırılarak ideale yakın bileşime sahip olabilirler.

Çay tohumu yağı ilk kez Bölümümüzde yürütölen bir bitirme çalışması kapsamında biyodizel hammaddesi olarak ele alınmıştır ve yapılan ön deneylerde çay tohumu yağının yağ asidi profili ve oksidasyon stabilitesi açasından ideal bir biyodizel hammaddesi durumunda olduğu saptanmıştır [3,4]. Bilindiği gibi çok yıllık bir bitki olan çay bitkisinin tarımı yurdumuzda ve pek çok ölkede öncelikli olarak içimlik kuru çay üretimi için yapılmaktadır. Bitkinin yağ içeren tohumları ise hiçbir şekilde değerlendirilmemektedir. Oysa yoğun çay üretimi yapılan Çin de çay tohumların hem yağı hem de yağı alınmış küspede bulunan saponini ekstrakte edilerek katma değer değeri yüksek olan ürünlere dönüştürölmekte ve en sonda geride kalan küspe ise hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir [5]. Yurdumuzda da çay üreticisi çay tohumu ve yağının değerlendirilmesini istemektedir [6]. Bu çalışmada öncelikle Türkiyede yetişen çay tohumu ve yağının biyodizel hammaddesi bakış açası ile incelenmesi amaçlanmıştır. Çay yaprağının ve yağının yüksek antioksidan aktivitesine sahip polifenolik maddeler açasından zengin olduğu hakkında hem kamuoyunda ve hem de bilimsel literatürde oldukça fazla bilgi bulunmaktadır. Ancak çay tohumu yağının antioksidanlarının ne ölçüde bu yağdan üretilen biyodizele yansıyacağı bilinmemektedir. Aynı şekilde biyodizel üretiminde kullanılacak bir yağın fosfolipid içeriğinin bilinmesi çok önemlidir. Dolayısıyla çay tohumunun ekonomiye kazandırılması için yapısının etraflıca incelenmesi çok yararlı olacaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Çay Bitkisi, Çay Tohumu Ve Çay Tohumu Yağı

Camellia bitkisi uzun ömürlü, her daim yeşil olan, 1–20 m uzunluğundaki ağaççıklardır. Ağaçlık arazilerde, asitli topraklarda yetişen *Camellia* cinsinin, 250'den fazla türü vardır. Hindistan ve Himalayalar'dan, Çin, Japonya, Güney Endonezya'ya, Jawa ve Sumatra'ya uzanan geniş bir coğrafyada yetişir. Geniş, parlak, kenarları tırtıklı olan yapraklarının şekli sivri uçlu şekilden ovale kadar değişir. Kalın yaprakları ve pembe, kırmızı, beyaz, sarı renklerinde olan gösterişli çiçeğiyle ünlüdür.



Şekil 2. 1: *Camellia japonica* [11]

Kış ayını serin, yarı gölge ve rutubetli mekânlarda geçirebilen *Camellia* bitkisinin sulama suyunun kireçsiz olması gerekmektedir [7]. Pek çok melezi üretilen ve ünlü bir süs bitki olan *Camellia* bitkisi birçok bahçede yetiştirilmektedir [8]. *Camellia* bitkileri içerisinde süs bitkisi olarak en önemli olanı *Camellia japonica* olup, ticari açıdan en önemli türü, yapraklarından çay üretilen *Camellia sinensis*'dir (Şekil 2.1) [7,9].

2.1.2 Çay bitkisi

Çay bitkisi, çiçekli bitkilerin kapalı tohumlarının alt kısmının iki çenekli sınıfının serbest taç yapraklı alt sınıfından *Parietales* takımının *Theaceae* familyasının

Camellia cinsindedir. 1881 yılında Ogust Kunntz isimindeki botanikçi çayı *Camellia sinensis* olarak isimlendirmiştir [10].



Şekil 2. 2: *Camellia sinensis* [12]

Bir asırlık bir ömre sahip olan çay bitkisi, doğada büyümeye bırakıldığı zaman bir ağaç görünümünü alan, yaprağını dökmeyen, her dem yeşil olan bir bitkidir (Şekil 2.2). Yeterli düzeyde sıcaklık ve nemin bulunduğu yerlerde, örneğin Güney Hindistan, Sri Lanka, Cava, Sumatra ve Kenya’da yıl boyu sürgün oluşumu sürer. Yılın mevsimleri arasında sıcaklık ve nem ayrımlılığının bulunduğu yerlerde, örneğin Kuzey ve Kuzey doğu Hindistan’da Kuzey doğu Çin ve Japonya’da Güney Afrika’nın kimi serin bölgelerinde, Gürcistan ve İran’ın Hazar denizi kıyılarında ve ülkemizde çay bitkisinde sürgün kesintili şekilde oluşur. Yıl boyu sürgün oluşumuna uygun olmayan yerlerde, soğuk mevsimde sürgün oluşumu duraklar, yaprak ve tomurcuklarda gelişme olmaz. Sürgün döneminde yağmurun bol ve sıcaklığın yeterli olması gerekir, aksi durumda bitki beklenen sürgünü veremez, gelişme önemli ölçüde geriler ve dolayısı ile ürün miktarı önemli ölçüde azalır [10].

Çay bitkisinin gövdesi esmer ya da koyu esmer renktedir. Dallanma özelliği yüksektir. Gövde ve dallar üzerinde çok sayıda belirsiz tomurcuk gözleri bulunur. Bu durum ürün miktarı ile yakından ilgilidir. İlk sürgünler yeşildir. Odunlaşmanın başlaması ile alttan başlayarak yıllık sürgünler kahverengini alır [10].

Çay bitkisinde yaprak genel olarak geniş elips şeklindedir. Yaprak kenarları dişlidir. Tiplere göre değişiklik göstermek üzere yaprak rengi mat ya da parlaktır. Tomurcukta ve körpe yaprakların alt kısmında azda olsa tüy bulunur. Çay bitkisinde genç yapraktan yaşlıya doğru gidildikçe polifenol miktarı azalır. Yapraktaki kaliteyi etkileyen karakteristik maddelerin genç yaprak ve tomurcukta toplanır [10].

Çay bitkisinin çiçeği beyaz renklidir. Erkek ve dişi organları bir arada bulunur. Genel olarak yabancı dölllenme olur. Tomurcuklar sabahları erken açar ve iki gün sonra taç yaprakları dökülür. Çay bitkisinin çiçek açma zamanı çeşidine ve gelişme ortamına göre değişir. Rize bölgesinde genellikle ağustos ayında çiçek açar, aralık ayının sonunda çiçeklenme sona erer. Sıcak iklime sahip ülkelerde yılın hemen hemen her ayında bitki üzerinde çiçek vardır. Çiçek tohumlarının oluşması ve açması, çay yapraklarında aroma maddelerinin birikmesine yol açar. Bu nedenle bu mevsimde alınan yapraklar nitelikli çay üretimi için ayrı bir önem taşır [10].



Şekil 2. 3: Çay Tohumu [13]

Çay bitkisinde, meyvelerin oluşması yaklaşık bir yılda tamamlanır. Meyveler olgunlaşmadan önce yeşil olup, kalın kabuklu, yaklaşık 2,5 cm çapında ve 1–4 bölmelidir (Şekil 2.3). Meyve sapı kısadır. Meyvenin her bölümünde genellikle bir tohum oluşur. Meyve olgunlaştığı zaman tohumlar kahve renkli olur ve bölmeler açılarak tohumlar dökülür. Tohumlar genellikle 1–2 cm çapında küre ve yarım küre şeklindedir. Tohumların üzeri sert bir kabukla kaplıdır [10].

2.2 Dünyada ve Türkiye’de çay ve ay Tohumu Yağı  retimi

Günümüzde, başta Hindistan, Çin, Sri Lanka (Seylan), Kenya, Endonezya ve Türkiye olmak üzere yaklaşık 45  lkede çay üretimi yapılmaktadır. FAO verilerine göre, 2005 yılı itibariyle, dünyada çay üretimine ayrılan alan 2,6 milyon ha, elde edilen kuru çay ise 3,4 milyon tondur. ay plantasyonunun % 37’sini Çin’de bulunurken, aynı zamanda dünya çay üretiminin % 27,5’ini de Çin sağlamaktadır. Türkiye  retim alanları genişliği açısından dünyada yedinci sırada yer alırken, kuru çay üretimi açısından da beşinci sırada yer almaktadır [14]. Türkiye’de, 2005 yılı itibariyle, çay tarımının yapıldığı alan 766.243 dekar olarak tespit edilmiştir (Tablo 2.1). Yılda yaklaşık 850 bin ton ile bir milyon 200 bin ton arası yaş çay yetiştirilmektedir [14].

Tablo 2.1: Yıllar İtibariyle Türkiye’de aylık Alan [10]

Yıllar	aylık Alan(Dekar)
1994	767,906
1995	766,090
1996	767,429
1997	767,545
1998	767,517
1999	767,489
2000	767,484
2001	766,533
2002	766,442
2003	766,392
2004	766,317
2005	766,243

ay tohumundan üretilen çay tohumu yağı, çeşitli ülkelerde uzun yıllardır değerlendirilmektedir. ay tohumu yağı Çin, Hindistan, Sri Lanka, Endonezya ve Japonya’da, yemeklik bir yağ olarak kabul görmüş olup, yılda binlerce ton üretim yapılmaktadır [6]. Japonya ve Çin’de, *Camellia sasanqua*, *Camellia oleifera* ve *Camellia japonica* türleri içerdikleri yüksek orandaki yağ nedeniyle, çay tohumu yağı üretmek amacıyla yetiştirilmektedirler [15].

Çin’de, 1000 yılı aşkın süredir çay tohumu yağı üretilmekte olup, güney illerinde yemeklik yağ olarak tüketilmektedir. Özellikle Hunan’da yemeklik yağın %50’si çay tohumlarından elde edilmektedir. 1980’lerin sonları, 1990’ların başlarında Çin’de çay tohumu yağı üretimi senede 150,000 tonu bulmaktaydı. 1994 yılında yapılan bir çalışmada, 2000 yılında Çin’deki çay tohumu yağı gereksiniminin 485,000 ile 550,000 ton arasında değişeceği öngörülmüştür. Günümüzde, Çin halkının 1/7’sinin çay tohumu yağı kullandığı bilinmektedir [5].

Japonya’da çay tohumu yağını uzun yıllardır değerlendiren ülkeler arasında yer almakta olup, çay tohumu yağını *Camellia Japonica* (*Thea Japonica*) cinsinden elde etmektedir. Bu yağa ‘Tsubaki’ yağı denilmektedir [16].

Türkiye’de çay bitkisi ile ilgili durum diğer ülkelere göre farklılık göstermektedir. Ülkemizde çay bitkisi yetiştirilmesindeki amaç, içimlik çay üretmek iken, Çin ve Japonya gibi ülkelerde araziler içimlik ve yağlık arazileri olmak üzere ikiye ayrılmış bulunmaktadır. Ülkemizdeki, mevcut çay bahçelerindeki çay tohumlarının ekonomiye hiçbir katkısı yoktur. Yüksek yerlerdeki arazilerde kurulan çaylıklardaki tohum verimi taban araziye göre daha yüksek olduğundan dolayı, çay bitkisi arazilerini içimlik ve yağlık olmak üzere ikiye ayırmak uygundur. Ülkemizdeki, çay tohumlarının miktarı ile ilgili istatistiksel bir çalışma yapılmamıştır [14]. Bu konu ile ilgili farklı bilgiler rapor edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, çay yaprağı verimine etki yapmaksızın dönümden alınabilecek tohum miktarının 50–250 kg arasında olabileceği belirtilmiştir [16]. Başka bir çalışmada ise, çay bahçesinin 1 dekarından 30–40 kg tohum elde etmenin mümkün olabileceğini kaydedilmiştir [18]. Bu değerlere dayanarak 1 dekardan 30 kg tohum elde edilebileceği düşünülürse, 2005 yılı itibari çay tarımı yapılmakta olan araziler göz önüne alınarak yapılacak bir yaklaşık hesaplamada, ülkemizde yılda toplam 23000 ton çay tohumu elde edileceği hesaplanabilir. Ülkemizde, çay bitkisi üretimi ‘*Camellia sinensis x Camellia assamica*’ melezinden yapılmakta olup, bu türün tohumlarındaki yağ miktarı diğer türlere göre daha azdır. *Camellia japonica* ve *Camellia sasanqua* türlerinde yağ oranı % 60-65’leri bulurken, Türk çay tohumlarındaki yağ oranı % 25–30 aralığında değişmektedir [16].

2.3 ay Tohumu, ay Tohumu Yağı ve Yapısı

Şekil ve görünüş olarak fındığa benzeyen çay tohumu, fındığa göre daha hafif ve ince kabuklu olup, yuvarlak ve bir tarafı basıktır [16,18]. ay bitkisinin tohum verme kabiliyeti yaŐlandıkça artar. GençleŐtirme budaması ve yaprak için toplama yapılmadığında çiçeklenmenin ve döllenmenin olması sebebiyle tohum miktarı çok fazla olur [6]. Türkiye’de 1973–1974 ve 1998 yılları hasadına ait çay tohumu zellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Türk ay Tohumu zellikleri

Özellik	1973–1974 tohumları[18]		1998 tohumları[19]
	Ortalama birleŐimi	Alt ve üst değerler	
1000 tane ağırlığı, g	744	730–760	666,9
Ortalama ap, mm	12,4	12,2–13,0	14,5
Tanede iç-kabuk oranı	69:31	69:37 – 70:30	66:34
Nem içeriği, %	5,9	5,1 – 8,6	8,8
Yağ içeriği, %	23,2	18,0 – 25,1	29,4
Protein, %	8,4	6,9 – 9,4	8,8
Kül, %	2,4	2,2 – 3,3	3,5
Ham lifler, %	26,9	26,6 – 27,8	-
Azotsuz ekstrakt, %	39,1	20,7 – 32,6	-

ay tohumu yağı, *Theaceae* familyasının çeşitli çay türlerinin tohumlarından elde edilmektedir [18]. Yüksek kaliteli yemeklik bir yağ olan çay tohumu yağı ile zeytinyağının yağ asidi kompozisyonları açısından benzerlik göstermektedirler [5,16]. Zeytinyağı genel kullanım için oldukça pahalı olmasının yanı sıra, dünyadaki talebini karŐılayacak kadar kaynağa sahip olmaması nedeniyle de yaygın olarak tktilememektedir. Kanola yağı bu anlamda, düşük çoklu doymuş yağ asidi ile yüksek doymamış yağ asidi ve omega–3 içeriği ile bu ihtiyaı karŐılamaktadır [20]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar ile yüksek oleik, orta linoleik ve düşük linolenik asit içeriği ile çay tohumu yağı kanola ve zeytinyağına karşı yükselen bir alternatif olmaktadır [15]. Yüksek antioksidan içeriğine sahip olan çay tohumu yağının kan

basıncını ve kolesterolü düşürdüğü saptanmıştır [21]. Türk çay tohumu yağının bazı kimyasal özellikleri Tablo 2.3' de verilmiştir [18,20].

Tablo 2.3: Türk Çay Tohumu Yağının Özellikleri

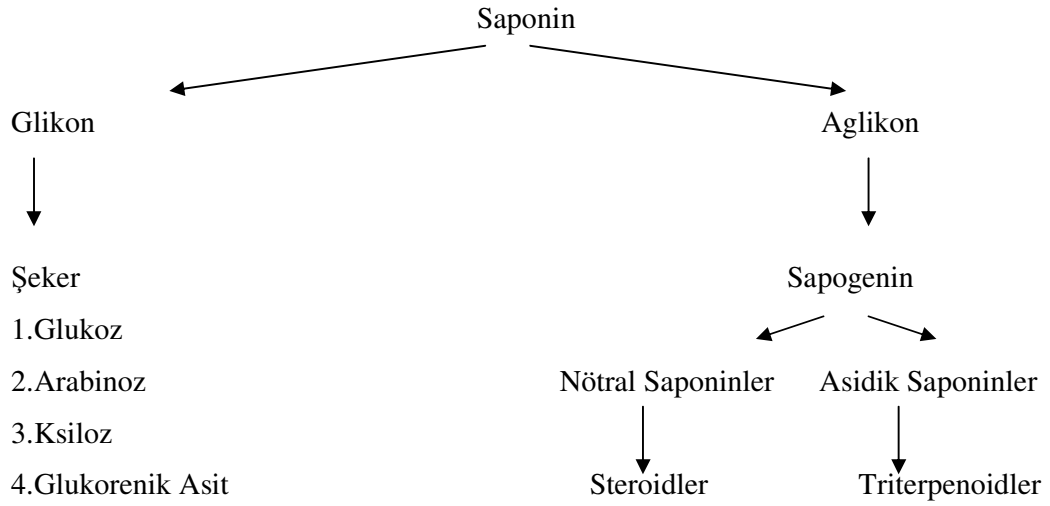
Özellik	1973 tohumları[18]	1974 tohumları[18]	1998 tohumları[19]
Özgül ağırlık, 25 °C	0,9172	0,9189	-
Kırılma indisi, n_D^{25}	1,4692	1,4692	1,4530
İyot sayısı	91,8	90,1	88,0
Sabunlaşma sayısı, mg KOH/g	193,3	192,4	165,0
Sabunlaşmayanlar, %	1,1	1,04	-

Tablo 2.4' de Türk çay tohumu yağı, diğer bazı ülkelere ait çay tohumu yağları ile karşılaştırılmıştır. Türk çay tohumu yağı ile İran, Güney Hindistan ve Kore çay tohumu yağları birbirleri ile benzerlik göstermektedir [15].

Tablo 2.4: Türk Çay Tohumu Yağının Diğer Ülkelere Ait Çay Tohumu Yağları ile Karşılaştırılması [15]

Özellikler	İran Çay Tohumu Yağı	Güney Hindistan Çay Tohumu Yağı	Türk Çay Tohumu Yağı	Kore Çay Tohumu Yağı
Kabuk: Tohum Oranı, %	65:35	65:35	70:30	-
Yağ İçeriği, %	30,5	31	32,8	-
İyot Sayısı	85	91	90,9	-
Sabunlaşma Sayısı, mgKOH/g	194,9	194	192,8	-
Fiziksel Görünüş	Berrak, sıvı	Berrak, sıvı	Berrak, sıvı	-
Yağ Asitleri İçeriği, %				
C16:0	16,5	14,8	16	16,1
C18:0	3,3	3,1	1,67	1,5
C18:1	57,0	57,1	59,4	52,7
C18:2	22,2	22,5	21,8	22,8
C18:3	0,3	1,5	-	1,9
C20:0	0,5	-	1,23	-

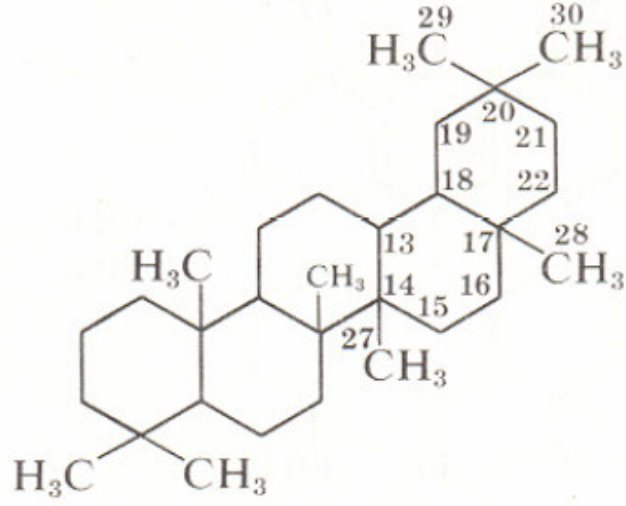
Çay tohumu yağı yemeklik yağ olarak kullanılmasının yanı sıra, kozmetik sanayinde elliye yakın ürünün üretiminde de kullanılmaktadır [6]. Gece-gündüz kremlerinde, kırışıklık kremlerinde, rujlarda, saç kremlerinde, makyaj, güneş kremi, allık ve makyaj temizleyici ürünlerinde kullanılmaktadır [5]. Endüstriyel uygulamalar için iyi bir hammadde olan çay tohumu yağı; sabun, margarin, boya gibi maddelerin üretiminde kullanılmaktadır [5].



Şekil 2. 4: Saponin Yapısı [22]

Çay tohumları içerdikleri %10–15 saponin nedeniyle acı bir tada sahiptirler[16]. Bu haliyle hayvanlarca yenilmesi mümkün olmadığından, çay tohumu yağının elde edilmesinin ardından küspede kalan saponinin giderilmesi gerekmektedir. Çay saponini amirin tipi bir triterpenoid saponin çeşidir [17].

Glikozitler, yapılarında bir karbonhidrat ve bir karbonhidrat olmayan bölüm içeren maddelerdir. Karbonhidrat kısım, karbonhidrat olmayan kısma, karbon 1 atomuna bağlı olan asetal ile bağlanır. Şeker olmayan kısım aglikon, şeker kısım ise glikon olarak adlandırılır. Karbonhidrat kısım glukoz ise, bileşene glukozit denir. Aglikon; metil alkol, gliserol, sterol, fenol v.b. maddeler olabilir. Glikozit sınıflandırılması aglikona göre yapılırsa, glikozitler tanin, kardioaktif grup, aldehit grup, antrakınon grup, alkol grubu, saponin grubu, lakton grubu, izotiyosiyanat grubu, fenol grubu, flavonol grubuna ayrılırlar. Saponin glikozitleri, aglikonlarının (sapogenin) kimyasal yapısına göre ikiye ayrılırlar. Saponinlerin karbonhidrat olmayan aglikon şeker kısımlarına sapogenin denir. Nötral saponinler spiroketal zincirli steroidlerden türemişlerdir.



Şekil 2. 5: Triterpenoid Sapogenin [23]

Asidik saponinler triterpenoid yapıya sahiptirler (Şekil 2.5). İki tip sapogeninin de temel oluşum yolları birbirlerine benzer. Ancak squalen adlı triterpenoid hidrokarbonunun oluşumundan sonra meydana gelen bir dallanma steroidleri bir yöne, dairesel triterpenoidleri başka bir tarafa yönlendirir [22].

Yapılan bir çalışmada çay tohumu küspesindeki saponin, isopropil alkol ve onu takiben yapılan n-butanol ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Küspedeki saponin içeriği %14, çay tohumundaki saponin içeriği ise % 10,8 olarak bulunmuştur [17]. Saponini giderilmiş olan küspe proteince zengin olup, mükemmel bir hayvan yemi kaynağı olmaktadır. Tablo 2.5' de küspe bileşim değerleri verilmiştir.

Tablo 2.5: Küspe Bileşimi [18]

Madde	Değer, %
Su	7,1
Yağ	1,0
Protein	18,2
Selüloz	7,1
Kül	3,1

Elde edilen saponin çok kıymetli bir hammadedir. Çok fazla köpürmesi nedeniyle iyi bir temizleyicidir [16]. Tarım ilaçları üretiminde, itfaiye araçlarındaki köpüklerin ve deterjanların üretiminde emülgatör olarak saponin kullanılmaktadır. Ayrıca çay tohumundan elde edilen saponinin, insanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalara göre, bağışıklık sistemini güçlendirdiği, antibakteriyel ve antiviral aktiviteyi arttırdığı, mutasyonu önleyici ve antioksidan özelliklere sahip olduğu görülmüştür [5]. Yapılan bir çalışmada, çay tohumu içerisinde bulunan saponin maddesinin, farelerin kanındaki düşük lipoprotein yoğunluğunu, kolesterolü ve trigliserit miktarını düşürdüğü tespit edilmiştir [21]. Saponin aynı zamanda fotoğraf filmi yapımında da kullanılmaktadır [16]. Saponin kana fazla sulandırılmış olarak verilirse, kuvvetli bir hemolitik etki yapar. Ancak ağız yolu ile alınan saponinin, insana hiçbir zararlı etkisi yoktur [16].

Dünyada, çay tohumu yağı ile ilgili olarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İran kökenli çay tohumu yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve antioksidan etkisi incelenmiştir. Çay tohumu yağının bazı kimyasal özelliklerinin (iyot sayısı, sabunlaşma sayısı) ve oksidasyon kararlılığının zeytinyağına oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bunun yanında, ayçiçeği yağına ağırlıkça % 5 ve % 10 oranlarında çay tohumu yağı eklenmesinin, oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Yağ asidi bileşimine bağlı olarak, çay tohumu yağının yemeklik yağ olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir [15].

Hidrojene olan ve olmayan İran kökenli çay tohumu yağlarının NaOH katalizörlüğünde, farklı sıcaklık ve süreler kullanılarak interesterifikasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen ürün margarin üretiminde kullanılmış ve bu ürünün, fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra duyu özellikleri bakımından da ticari olarak üretilen margarinlere benzer özellikte olduğu saptanmıştır [21].

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu prosesinin çeşitli parametrelerinin (basınç, sıcaklık, süre) İran kökenli çay tohumu yağının ekstraksiyon verimi ve kompozisyonu üzerine etkileri araştırılmış ve basıncın önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Sonuçlar çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında, süperkritik ekstraksiyon veriminin yaklaşık olarak Soxhlet ekstraksiyon veriminin yarısı olduğu belirlenmiştir. Süperkritik ekstraksiyonu metodunun, elde edilen çay tohumu yağı içerisinde herhangi bir çözücü kalıntısı bırakmaması, güvenli olması, tek adımlı bir proses

olması ve Soxhlet ekstraksiyonuna göre daha az üretim maliyetine sahip olması nedeniyle, kullanışlı bir proses olduğu belirtilmiştir [24].

Çin varyeteli *Camelia oleifera* tohumu yağının antioksidan aktivitesi ve aktif bileşenleri araştırılmıştır. Çay tohumu yağının metanolik ekstraktı, diğer çözücülere kıyasla (etanol, aseton, etil asetik, asetonitril), daha yüksek antioksidan aktivite göstermiştir. Fenolik madde profilleri HPLC ile belirlenmiştir [25].

Ülkemizde ise, bu alanda sayılı çalışma yapılmıştır. Yazıcıoğlu ve arkadaşları 1977 yılında, çay tohumu yağı ve saponinleri ile ilgili başka bir çalışma yapmışlardır [17]. Yazıcıoğlu ve Karaali'nin Türk bitkisel yağlarının yağ asitleri bileşimi adlı çalışmasında çay tohumu ve yağı incelenmiştir [18]. Özdemir ve arkadaşları çay tohumu ve yağını incelemiştir [20]. Çay tohumu yağı ilk kez bölümümüzde yapılan bir bitirme çalışmasında biyodizel hammaddesi olarak incelenmiştir [3]. Çay tohumu kullanımı henüz ülkemizde gerçekleşmemiştir.

2.4 Biyodizel ve Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler [2]

Biyodizel, yenilenebilir bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen, uzun zincirli yağ asidi alkil esterleri (genellikle metil esteri) yapısında bir yakıttır. Özellikleri uluslararası standartlarca tarif edilmiştir. Biyodizel üretim yöntemleri içinde en yaygın olanı transesterifikasyondur.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeleri beş alt başlıkta toplamak mümkündür:

- a. Yemelik yağlar
- b. Alternatif yemelik yağlar
- c. Yemelik olmayan yağlar
- d. Hayvansal yağlar
- e. Atık yağlar

2.4.1 Yemelik yağlar

Yemelik yağlarda, biyodizel hammaddesi olarak % 85 gibi yüksek bir oranda kolza yağı öne çıkmaktadır. Onu ayçiçek yağı, soya yağı ve palm yağı takip etmektedir.

Tablo 2.6’da yağ asidi bileşimleri verilen bu dört yağa oranla bu alanda daha az bir paya sahip olsalar da, keten tohumu yağı, sığır don yağı ve kullanılmış kızartma yağları da biyodizel üretiminde kullanılmaktadırlar.

Kolza yağının, transesterifikasyonla deney yapan biyodizel öncüleri tarafından ilk zamanlarda tercih edilmesinin nedeni, hali hazırda bulunan diğer bitkisel yağlara göre daha ucuz olmasıydı. Ancak daha sonraları, kolza yağının tekli doymamış oleik asit miktarının yüksek olması, hem doymuş hem de çoklu doymuş yağ asitlerinin düşük olması nedeniyle, biyodizel için ideal bir hammadde olduğu ortaya çıkmıştır. Tüm bu özellikleri sayesinde kolza yağı ile elde edilen biyodizelin yanma özellikleri, oksidasyon stabilitesi ve soğuk akış özellikleri standartlara uygunluk göstermiştir.

Avrupa’da ayçiçek yağı biyodizel üretiminde kolza yağından sonra ikinci sırada yer almaktadır. İnsan tüketimi için çok değerli bir kaynak olarak tanınan ayçiçek yağının içerdiği yüksek linoleik miktarı yakıt olarak üretimini sınırlandırmaktadır. Avrupa biyodizel standartlarına (EN 14214) göre, saf ayçiçek yağından üretilen metil esterler, var olan 120 g I₂/100 g iyot değeri limitini aştığı için, dizel araçlarda yakıt olarak kullanılamaz. Ayrıca, saf ayçiçek yağından elde edilmiş olan yakıt, düşük oksidasyon stabilitesine sahiptir. Bu problemi çözmek için, ayçiçeğin oleik asitçe zengin kültürleri yetiştirilmiştir.

Soya yağı, Amerika Birleşik Devletlerindeki en yaygın biyodizel hammaddesidir. Ayçiçek yağına benzer şekilde, yağ asidi kompozisyonuna ilişkin olarak 121–143 g I₂/100 g arasında değişen iyot değerine sahiptir. Bu nedenle EN 14212 standardına göre, birçok uzman buna karşı çıksa da, saf soya yağı metil esterleri yakıt olma özelliğine sahip değildir.

Tablo 2.6: Biyodizel Üretiminde En Çok Kullanılan Yemelik Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları [2]

	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ag.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]	Yağ verimi [kg/ha]
Palm yağı (<i>Elaeis guineensis</i>)	0.5	1–2	40–48	-	4–5	37–46	9–11	0.3	C 20:0: 0.3	53–58	5000
Kolza Yağı (<i>Brassica napus</i>)									C 20:1: 1–2 C 22:0: 0.5		
Düşük Erüsik Asitli	-	-	3–5	-	1–2	55–65	20–26	8–10	C 20:0: 1 C 20:1: 7–9	96–117	1000
Yüksek Erüsik Asitli	-	-	2–4	-	1–2	14–18	13	8–10	C 22:1: 45–52 C 24:1: 1	98–108	-
Soya Yağı (<i>Glycine max</i>)	-	-	11–12	-	3–5	23–25	52–56	6–8	-	121–143	375
Ayçiçek Yağı (<i>Helianthus annuus</i>)	-	-	6	-	3–5	17–22	67–74	-	C 22:0: 0.6	127–142	800
Yüksek Oleik Asitli	-	-	4	-	4	78	13	-	-	85	-

Palm yağı, Güney Asya'da biyoyakıt hammaddesi olarak önemli bir yere sahiptir. Palm meyvesinin çeşitli bölgeleri insan tüketimi ve endüstride kullanılmak üzere yağ elde etmek için kullanılabilir. Meyvenin mezokarp kısmından elde edilen palm yağı, yüksek oranda palmitik ve oleik asit içermektedir. Palm yağı 600–1000 ppm aralığında tokoferol ve 500–700 ppm aralığında karotenoid içermektedir. Palm yağının en büyük avantajı hektar başına düşen yetiştirme veriminin yüksek olması ve diğer yemeklik yağlara oranla fiyatının daha makul olmasıdır. Biyodizel yakıtının fosil türevli dizel yakıt ile ekonomik açıdan rekabet edebilmesi için fiyatlarının düşük olması gerekmektedir. Bu açıdan palm yağı iyi bir hammadde olma özelliğini taşımaktadır. Ancak, palm yağı yüksek doymuş yağ asitleri içermesi nedeniyle, soğuk filtre tıkama noktası +11 °C, bulutlanma noktası da +13 °C' dir. Bu sebeple palm yağı metil esterleri kış şartlarına uygun değildir. Ayrıca, hammaddedeki serbest yağ asidi içeriğinin fazla olması, geleneksel alkali katalizörlü biyodizel üretiminde sorun yaratmaktadır. Bu durumda, esterleşme reaksiyonu öncesinde asidite değerinin düşürülmesini veya asit katalizörü kullanılmasını gerektirir.

2.4.2 Alternatif yemeklik yağlar

Biyodizel üretimindeki müthiş dörtlü olarak adlandırılan kolza, ayçiçek, soya ve palm yağlarından başka, çeşitli yemeklik yağlar biyoyakıt üretmek için başarılı bir şekilde transesterleştirilmişlerdir. Bu yağların yağ asidi kompozisyonları EK'de Tablo B1'de gösterilmiştir.

Bölgesel olarak hammadde seçimleri temelde o bölgenin iklimsel koşullarına bağlıdır. Güney Avrupa'da, kolza üretimi Akdeniz iklimine uygun olmadığı için, ayçiçek yağı, Ethiopian hardal yağı (*Brassica carinata*) ve Cardoon yağı (*Cynara cardunculus*) gibi çok çeşitli alternatif bitkiler denenmiştir. Ethiopian Hardal yağının biyodizel üretimi için sınırlandırılmasının nedeni, içerdiği yüksek orandaki erusik ve linoleik asit miktarları ve 130 g I₂/100 g gibi yüksek bir iyot sayısına sahip olmasıdır. Yağ asidi kompozisyonu olarak, soya yağına çok benzer olan Cardoon yağı için de iyot değerinde sorun çıkmaktadır. Orta Avrupa'da ise, çok eskilerden beri yetiştirilen keten tohumu (*Linum usitatissimum*) ve ketencik (gold-of-pleasure, *Camelina sativa*) son zamanlarda yağlı tohum olarak değerlendirmeye başlamışlardır. Bu bitkiler ile ilgili araştırmalar halen devam etmektedir. Ancak yapılan çalışmalar göstermiştir ki, her iki bitkiden de elde edilen metil esterler, fosil kaynaklı dizel yakıt

ile karıştırılmadığı sürece, dizel yakıt olarak uygun değildir. Bunun nedeni, çok yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri içermeleridir.

Afrika'da, çok geniş bir aralıkta iklim ve toprak koşullarına uyum sağlayabilen bir bitki olan tigernut yağının (*Cyperus esculentus*) biyodizel üretimde değerlendirilmesi için halen çalışmalar sürmektedir. Tigernut yağı metil esterlerinin yakıt özellikleri ve emisyon karakterleri üzerine yapılan ön testler, tigernut yağının, uygun durumlarda, biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Güney Asya'da, biyodizel üretimi için, alternatif yemeklik yağ olarak palm çekirdeği yağı (*Elaeis guineensis*) ve hindistancevizi yağı (*Cocos nucifera*) kullanılmaktadır. Palm çekirdeği yağı, kimyasal yapısı, laurik, miristik gibi içerdiği yüksek miktardaki doymuş kısa zincirli serbest yağ asitleri nedeniyle palm yağından belirgin bir şekilde ayrılır. Palm çekirdeği yağı 600–1000 ppm tokoferol ve tokotrienol içerirken, çok az miktarda karotenoit içermektedir. Bu nedenle rengi sarımtıraktır. Hem hindistancevizi yağı hem de palm çekirdeği yağı beslenme ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. % 90'a yakın olan doymuş serbest yağ içerikleri, setan sayısı üzerine pozitif etki oluştururken soğuk akış özellikleri açısından negatif bir durum oluşturur. Bu yüzden laurik yağlar temelli saf biyodizel yakıtı ılıman iklimlerde kullanılamaz.

Amerika Birleşik Devletleri'nde lider biyodizel hammadde kaynağı olan soya yağının yerine, alternatif yemeklik yağlardan hardal yağları (*Brassica nigra* ve *Sinapis alba*) üzerine yoğunlaşmıştır. C. Peterson liderliğindeki bilimsel bir grup, kuzey Idaho bölgesinde sarı hardal (*Sinapis alba*) yetiştirip, tohumdan elde ettikleri yağ ile etil ester yağ asitleri elde etmişlerdir. Emisyon ve motor çalışması ile ilgili yapılan ön testler tatmin edici olmuştur.

2.4.3 Yemeklik olmayanlar yağlar

Biyodizel üretiminde üretim maliyetini azaltmak için kullanılabilcek yöntemlerden birisi de hammadde olarak yemeklik olmayan yağların kullanımınıdır. Bu şekilde yemeklik yağlar ile yapılan üretime göre daha ucuz bir üretim maliyeti olacaktır. Birçok bitkinin yağı içerdikleri maddeler yüzünden insanların kullanılması açısından uygun değildir. Bazı durumlarda bu maddeler rafinasyon ile giderilebilmektedir. Pamuk tohumlarının içinde bulunan gossipol, yağdan uzaklaştırılmaktadır. Bazı durumlarda bu maddeler yetiştirme ile bitkiden uzaklaştırılabilir. Örneğin, kolza

bitkisindeki erüsik asit ve glucozinolat yetiştirme ile uzaklaştırılmışlardı. Ancak pek çok durumda, toksik maddelerin yağdan uzaklaştırılması başırlamamış veya henüz denenmemiştir.

Hali hazırda biyodizel üretimi için kullanılan yemeklik olmayan yağlar arasında Castor yağı (*Ricinus communis*), Jatropha yağı (*Jatropha curcas*) ve Hindistan'da üretilen çeşitli yağlar sayılabilir. Bir ev bitkisi olarak bilinen Castor (*Ricinus commnis*), aslen çok yüksek derecede toksik madde içeren risin maddesi ihtiva etmektedir. Yağ kazanımı sırasında risin maddesi pres kekinin içinde kalır. Buna rağmen, Castor yağının içerdiği %90'a varan risinoleik asit müshil etki yaptığı için, elde edilen yağ yemeklik olarak kullanılamaz. Castor yağı etil esterleri Brezilya'da ümit verici alternatif yakıt olarak tartışılmaktadır. Bunlara ilaveten, Castor yağı metil ve etil esterleri, düşük kükürt içerikli fosil kaynaklı dizel yakıtlarda kayganlığı arttırıcı olarak da kullanılmaktadır.

Jatropha yağı, içerdiği yüksek toksalbumin ve çeşitli toksik madde nedeniyle yemeklik yağ olarak kullanılamaz. Nikaragua'da biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilen, değişik toprak tiplerine, yüksekliklere ve yağmur miktarlarına uyum sağlayabilen Jatropha bitkisinin tohumlarından oleik ve linoleik asitlerce zengin yağ üretilir. Jatropha yağının etil ve metil esterleri üzerine yapılan yakıt özellikleri araştırmasında ümit vaat edici sonuçlar elde edilmiştir Hindistan'da Jatropha yağından biyodizel üretmek için çeşitli projeler devam etmektedir.

Hindistan menşeli çok sayıdaki yemeklik olmayan bitkisel yağlar, düşük fiyatlı biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilebilirler. Hindistan yağ üretim ve tüketiminde kayda değer bir şekilde büyüme göstermiş olup, gelecek birkaç yıl içersinde en fazla büyüme gösteren ülkeler arasına girmesi beklenmektedir. Petrol türevi yakıtlara alternatif arayan bilim adamları, yerel tarım ürünü olan, yemeklik olmayan yağların üretilbildiği bitkilerin farkına varmışlardır. Hindistan'da bu tip yağların potansiyelinin yılda 1 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Biyodizel hammaddesi olarak kullanabilen yemeklik olmayan yağların yağ asidi kompozisyonları EK'de Tablo B2 'de verilmiştir.

2.4.4 Hayvansal yağlar

Hayvansal yağlar ve balık yağları, et ambalajlama ve balıkçılık endüstrisinin yan ürünleri olup, düşük fiyatlı olmaları dolayısıyla biyodizel üretimi için ümit vaat eden hammaddelerdir. Alkil ester üretiminde hammadde olarak denenmiş olan, hayvansal kaynaklı katı ve sıvı yağlar, sığır don yağı, domuz yağı ve balık yağını kapsamaktadır. Bu hammaddelerin, yağ asidi kompozisyonları nedeniyle (Tablo 2.7) dezavantajları mevcuttur. Hayvansal yağların, içerdikleri yüksek miktardaki doymuş yağ asitleri nedeniyle, metil esterlerinin zayıf soğuk akış özellikleri vardır. Bu durum kış şartlarında sorun yaratır. Bir diğer taraftan, sahip oldukları yüksek doygunluk derecesi hayvansal metil esterleri, ısıl değer ve setan sayısı açısından mükemmel bir yakıt yapar.

Balık yağlarının içerdikleri yüksek miktardaki doymamış yağ asitleri iyot sayılarının çok yüksek olmasına ve oksidasyon kararlılıklarının ise düşük olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle balık yağları metil esterlerinin fosil dizel yakıtlara veya kolza yağı metil esterlerine ucuz karıştırma bileşeni olarak kullanılması uygundur. Son zamanlarda, deli inek hastalığı skandalı, iki yeni yağlı hammadde kaynağına dikkati çekmiştir. Hayvan yemi olarak kullanılmaması gereken hayvan eti ve kemik tozunun biyoyakıt üretiminde uygulanabilirliği test edilmektedir. Bir diğer taraftan, hastalıklı sığırdan elde edilmiş olan don yağı da biyodizel hammaddesi olarak göz önüne alınmıştır.

Tablo 2.7: Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hayvansal Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları [2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ag.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Sığır Don Yağı	-	-	0.5	2-8	25-38	4-5	15-28	40-50	1-5	0.5	C 17:0: 1.5 C 17:1: 0.8	35-48
Balık Yağı (Menhaden)	-	-	-	6.6	15.7	8.7	2.7	14.3	1.8	1.5	C 20:5: 15 C 22:1: 1 C 22:6: 12	-
Domuz Yağı	-	-	-	1-2	23-30	3	12-18	43-50	7-13	1	C 17:0: 0.4 C 17:1: 0.4 C 20:0: 0.3 C 20:1: 1.5	55-71
Kümes Hayvanı Yağı	-	-	-	0.5	23	8.4	5.4	42	17	1	C 20:1: 1-2	75

2.4.5 Atık yağlar

Atık yağlar, ucuz olmaları ve kullanılıp atılacak bir maddenin değerlendirilmesi adına çevreye olan yararları dolayısıyla çok tercih edilen bir biyodizel hammaddesi olarak yayılmıştır. Atık yağların kullanımına ilişkin ilk referans 1983 yılında Nye et al. tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada kızartma yağından metil-, etil- ve 1-bütilesterler üretilmiştir. Aynı zamanlarda M. Mittelbach kızartma yağının biyodizel üretimi için hammadde olarak kullanımına ilişkin bir çalışma yapmıştır. Daha sonra M. Mittelbach evlerden ve restoranlardan elde edilebilecek atık yağlardan ve mezbahalar ve arıtma tesislerindeki yağlı atıklardan biyodizel üreten ticari bir proses geliştirmiştir. Kurutulmuş ve mekanik olarak saflaştırılmış atık yağlar, saf bitkisel yağlarının yaklaşık olarak yarı fiyatına satılmaktadırlar, dolayısıyla atık yağların kullanımı ekonomik olarak daha mantıklıdır. Atık yağlardan üretilen biyodizelin kalite olarak kolza yağı metil esterleri ile aynı olduğu ve saf yağlardan üretilen biyodizelden daha iyi egzoz emisyon değerlerine sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Avusturya'da geri kazanılmış kızartma yağları biyoyakıt üretimi için kabul edilmiş bir kaynaktır. Geri kazanılmış kızartma yağı metil esterleri 1992'den beri ticari olarak üretilmektedir. Geri kazanılmış kızartma yağı metil esterlerinin fiziksel özellikleri kolza yağı metil esterlerinin özelliklerinden oldukça farklıdır. Geri kazanılmış kızartma yağları metil esterlerinin viskozite ve karbon tortu değerleri kolza yağı metil esterlerinden oldukça fazladır. Ayrıca düşük sıcaklık özellikleri kolza yağı metil esterleri için elde edilen değerlerden daha kötüdür.

Kullanılmış yağların dışında, yemeklik yağ üretiminde ortaya çıkan yan ürünler de alkil ester üretimi için hammadde potansiyeline sahiptirler. Bu ürünlere bir örnek pirinç kepeği yağı (rice-bran oil) gösterilebilir. Bu yüksek oranda asidik olan yağ, pirinç kabuklarının ayıklanması sırasında ortaya çıkan atıktan elde edilir. Ayrıca palm küspesi yağı (palm-fruit pulp oil) da biyodizel üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, yemeklik yağ rafinasyonu esnasında elde edilen birçok ucuz yan ürün de biyoyakıt üretiminde kullanılabilir. Bu ürünlere bir örnek zeytinyağı üretiminde bir yan ürün olan ve yine yüksek oranda asidik bir yağ olan pirina yağı (sulfur olive oil) da biyodizel üretiminde, hammadde olarak denenmiştir.

Endüstriyel atık yağların da biyoyakıt olarak kullanılmak üzere incelendiği çalışmalar da vardır. Biodizel üretiminde kullanılan atık yağların yağ asidi kompozisyonları Tablo 2.8’da verilmiştir.

Tablo 2.8: Biyodizel Üretiminde Kullanılan Atık Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ag.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Palm Küspesi Yağı	-	-	0.5	1	42-44	-	3.5-5	39-40	10	0.5	-	50-51
Pirinç Kepeği Yağı	-	-	-	0.5	2-17	-	2-3	9-44	26-35	1	C 20:0 : 1 C 24:0 :1	-
Soya Yağı Sopstoku	-	-	-	-	17.2 ^a	-	4.4 ^a	15.7 ^a	55.6 ^a	7.1 ^a	-	129
Tall Yağı	-	-	-	-	-	-	2 ^b	60 ^b	37 ^b	-	-	-
Kullanılmış Kızartma Yağı	-	-	0.5	1-2	13-25	0.4	5-12	43-52	7-22	0.5-3	C 20:1 : 1.0 C 22:1: 0.5	80-91
Pirina Yağı	-	-	-	-	12.65	0.85	2.32	79.10	5.10	-	-	-

a:Değerler, soya yağı sopstokunun %20-25'ini içeren mono-,di-,trigliserid ve serbest yağ asitlerinin, toplamdaki paylarını belirtir. Bunlara ilaveten, soya yağı sopstoku %45 su, %10'a varan fosfatidler, %15 sabunlaşmayan madde ve %10 henüz karakterize edilememiş olan diğer maddeleri içerir.

b: Değerler, tall yağı içeriğinin %35-45'ini oluşturan serbest yağ asitlerinin, toplamdaki paylarını belirtir. Tall yağı tipik olarak, %35–45 oranında risin asidi, %6–12 oranında polisiklik hidrokarbon ve diğer alkoller gibi sabunlaşmayan maddeler içerir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Atatürk Çay Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen Karadeniz bölgesine ait çay tohumlarından, biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere, çözücü ekstraksiyonu ve presleme ile elde edilen çay tohumu yağlarının bileşim ve bazı teknolojik özellikleri, üç aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla incelenmiştir:

1. Çay tohumunun ve yağının karakterizasyonu
2. Çay tohumu yağının antioksidanlarını değerlendirmek üzere, ayçiçeği, soya, kolza ve zeytinyağı ile karıştırılıp, karışımların oksidasyon kararlılıklarının incelenmesi
3. Çay tohumu yağından biyodizel üretimi

Tüm analizler paralel olarak yürütülmüştür. Bu bölümde, önce deneylerde kullanılan hammaddeler tanımlanacak, daha sonra analiz ve çalışma yöntemleri tariflenecektir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada hammadde olarak, 2005 ve 2006 yıllarında Karadeniz Bölgesi'nden hasat edilmiş olan çay tohumları kullanılmıştır. Ülker Bizim Yağ markalı rafine ayçiçek yağı, Ülker Altın Hasat markalı rafine zeytinyağı, Soyola markalı rafine soya yağı ve Yonca markalı rafine kanola yağı harmanlama ve karşılaştırma amaçları için kullanılmışlardır.

Deneysel çalışmalar süresinde kullanılan diğer kimyasal maddeler ve markaları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Marka
Petrol Eteri, 40–60 °C	Merck
Etil Alkol, %100	J.T Baker, Lab. Scan
Etil Alkol, %96	Teknik
İsopropil Alkol, %100	J.T Baker, Lab. Scan
Metanol	Merck
Asetik Asit	Merck
Dietil Eter	Merck
Sodyum Hidroksit	Merck
Sodyum Metoksit	Merck
Hidroklorik Asit	Merck
Nitrik Asit, %65	Merck
Potasyum Hidroksit	Merck
Magnesol XL	The Dallas Group of America
Magnezyum Oksit	Merck
Potasyum Dihidrojen Fosfat	Merck

3.2 Çalışma Yöntemi

3.2.1 Yağ ekstraksiyonu

Tüm yağ ekstraksiyonu deneylerinde, çay tohumları, Moulinex markalı bir kahve öğütücü makinesinde öğütüldükten sonra elenmiş ve +350 mm -2mm elek arası fraksiyonu kullanılmıştır.

Çay tohumlarının yağ içeriği, Soxhlet yöntemi ile, çözücü olarak petrol eteri 40 °C–60 °C kullanılarak 6 saatlik ekstraksiyon sonucunda kantitatif olarak belirlenmiştir. Preparatif çözücü ekstraksiyonlarında ise çözücü olarak, petrol eteri, etil alkol

(%100, %96) ve isopropil alkol (%100) kullanılarak, 3 saatlik Soxhlet ekstraksiyonları yürütülmüştür.

Pres ile yağ ekstraksiyonu işleminde tohumlar, Fred S. Carver Inc. Markalı pres ekipmanında, pres haznesinin altına ve üstüne, kumaş bir filtre elemanı yerleştirildikten sonra, 9.071,85 kg (20000 lbs) basınç altında soğuk prese tabi tutulmuşlardır.

3.2.2 Çay tohumu yağının antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi

Yüksek antioksidan içeriğine sahip olan çay tohumu yağı, soya, ayçiçeği, zeytinyağı ve kanola yağları ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında karıştırılmıştır. Bu yöntem ile çay tohumu yağının diğer yağların raf ömrüne etkisi incelenmiştir.

3.2.3 Biyodizel üretimi ve saflaştırılması

Çay tohumu yağından biyodizel üretimi transesterifikasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, bunun için 6:1 mol oranında metil alkol: çay tohumu yağı ve katalizör olarak da çay tohumu yağının %1'i kadar sodyum metoksit kullanılmıştır. Biyodizel üretimi için, 30 g çay tohumu yağına, 8.35 ml metanol ve içinde çözülmüş 0,3 g sodyum metoksit eklenmiştir. Altı düz bir balona alınan karışım, sıcak su banyosunda geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine alınmış, ester ve gliserin fazlarının ayrılması için 18 saat bekletildikten sonra, gliserin fazı (alt faz) atılıp, üst faz olan ester fazından metanol uzaklaştırılarak biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizelin saflaştırılması için, ağırlıkça % 5'i kadar Magnesol XL kullanılarak adsorpsiyon yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Çay Tohumu Özelliklerinin Saptanması

Çay tohumu özellikleri IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [26].

Tanede iç: kabuk oranı, tohumların kabuklu ve kabuksuz tartımları arasındaki farktan bulunmuştur. Nem içeriği, öğütülmüş tohumların vezin kaplarında 103±2 °C'de sabit tartıma kadar kurutulması ile belirlenmiştir. Yağ içeriği ise, 6 saat süren soxhlet ekstraksiyonu ile kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.4 Çay Tohumu Yağının Özelliklerinin Saptanması

Çay tohumu yağı özellikleri (Asit sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde içeriği, refraksiyon indisi) IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [26].

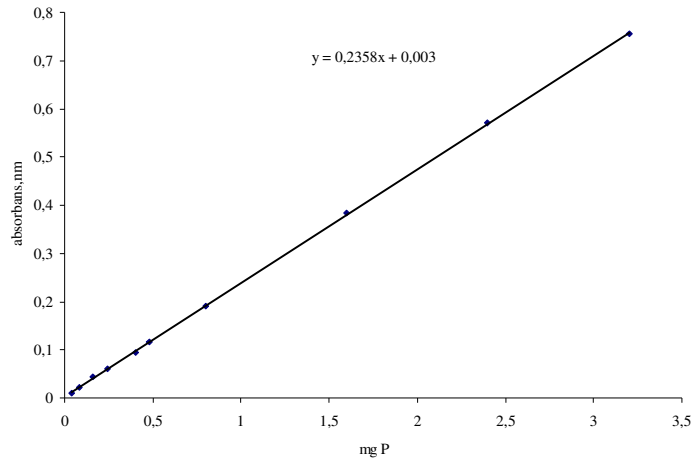
Asit değeri (AD), 1 g yağ içindeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli olan potasyum hidroksit mg sayısıdır. Analiz edilecek yağ etanol: dietil eter karışımında çözüldükten sonra, fenol ftaleyn indikatörlüğünde ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir.

Sabunlaşma sayısı, 1 gram yağın sabunlaşması için harcanan mg KOH miktarıdır. Analiz edilecek yağ, KOH çözeltisi ile 1 saat kaynatıldıktan sonra, fenol ftaleyn indikatörlüğünde HCl çözeltisi ile titre edilir.

Sabunlaşmayan madde miktarı, analiz edilecek yağın alkali hidroksit ile sabunlaşması sonrası, dietileter ile ekstraksiyonu ile elde edilen maddelerdir. Sabunlaşmayan madde içeriği, steroller, yüksek alifatik alkoller, pigmentler ve hidrokarbonların yanı sıra 103 °C'de uçmayan organik maddeleri de (mineral yağ gibi) içermektedir.

3.4.1 Toplam ve hidratlanamayan fosfor tayini

Toplam fosfor tayini IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [26]. Yanmış magnezyum oksit üzerine, tartılıp yakılan yağ numunesine, 6.83 ml nitrik asit, 10 ml amonyum molibdat ve 10 ml amonyum vanadat eklenip, 100 ml'ye tamamlanmıştır. Karışım 45 dakika bekletildikten sonra, absorbans değerleri Aquamate (Thermo Electron Corporation) markalı spektrofotometrede 460 nm'de okunmuştur.



Şekil 3. 1: Toplam Fosfor İçeriğinin Saptanması İçin Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi

Toplam fosfor içeriğini saptamakta kullanılan kalibrasyon eğrisi için, potasyum dihidrojen fosfat kullanarak hazırlanan stok çözeltinin konsantrasyonu 0.1mg P/ml'dir. Hazırlanan çözeltilerden 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 4,0; 4,8; 8,0; 16; 24; 32 ml alınarak, aynı metoda uygun şekilde hazırlanıp spektrofotometrede okunmuştur (Şekil 3.1) [27].

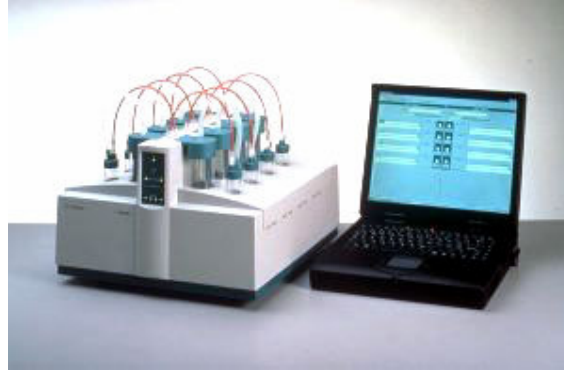
Fosfolipidler hidratlanan ve hidratlanamayan fosfolipidler olmak üzere başlıca iki ana sınıfa ayrılırlar. Hidratlanamayan bitkisel yağlar, değişik türde fosfolipidler içerirler. Bunlar, fosfatidil inositol, fosfatidil etanolamin, fosfatidil kolin, fosfatidik asit ve sfingolipidlerdir. Tüm bu bileşenlerin ortak özelliklerinden biri, su ile temas edince hidratlar oluşturmalarıdır. Bu hidratlar yağda çözünmezler. Sen Gupta bu fosfolipitlerin hidratlanma hızlarının 80 °C' de oldukça değiştiğini tespit etmiştir. Hidratlanamayan fosfolipitler, genel olarak, fosfatik asit ve fosfatidil etanolaminin Mg ve Ca tuzları şeklinde bulunurlar [28]. Çay tohumu yağının hidratlanamayan fosfor içeriğini saptamak için 15 g tartılan yağ numunesi tartılmıştır. Tartılan yağ, ağırlıkça %5 miktarındaki su ile 65 °C'de 1 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, hidratlanan fosfolipidler süzülüp yağın fosfor içeriği IUPAC standart metoduna göre saptanmıştır.

3.4.2 Oksidasyon stabilitesi

Tüm yağlar, doymunluk derecelerine, doğal ve katkı antioksidanlarına bağlı olarak oksidasyona karşı bir direnç gösterirler. Yağların, doymamış yağ asitlerinin otooksidasyon ve fotooksidasyonları sonucu, tatlarında bozulma meydana gelir [29]. Yüksek oranda doymamış yağ asitleri içeren ürünler, az miktarda doymamış yağ asitleri içeren ürünlere göre daha kolay oksitlenirler [30]. Yağların oksidasyon hızları, oksijenin kısmı basıncından, oksijen fazlalığından, yağ asitlerinin doymamışlık derecesinden, ışık, ısı, antioksidan ve bakır, demir gibi prooksidan miktarlarından etkilenir.

Bu yöntemle oksidasyon stabilitesinin tayini için belirli sıcaklıkta tutulan yağ numunesinden hava geçirilir. Yağ numunesinden geçen hava, ince kapiler borularla saf su içeren kaplara, yağdan ayrılan uçucu organik asitleri taşır. Yağdaki oksidasyon ilerledikçe suyun iletkenliği artar [31].

Analiz edilecek yağların oksidasyon kararlılıkları, Metrohm 743 Rancimat Cihazı ile ölçülmüştür. Tüm ölçümlerde sıcaklık 110 °C, hava akımı hızı ise 20 l/h olarak kullanılmıştır. Cihaza ait cam tüplerin içine 3 g yağ numunesi konulmuştur.



Şekil 3. 2: Metrohm 743 Rancimat Cihazı [32]

3.4.3 Çay tohumu yağının fenolik madde profilinin hplc ile incelenmesi

HPLC analizi için, İTÜ Gıda Mühendisliği Laboratuvar'ında bulunan, Waters 2695 model, 20 µl'lik injeksiyon hacmine sahip, fotodiyot array dedektörlü, kolon cinsi C₁₈ supercosil, 5 µm, (25x4.6 mm) olan, 278 nm dalga boyunda ölçüm alan cihaz kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 20°C olarak ayarlanmıştır. Mobil faz sistemi Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Analiz edilecek yağ numunesi (~10 gr), 10 ml hekzanda çözüldükten sonra, 3 defa metanol-su karışımı ile ekstrakte edilir. Sulu faz, daha sonra, 3 defa 3 ml hekzan ile yıkanır [19]. Hekzan fazı atıldıktan sonra, HPLC analizi öncesi, sulu faz 0.45 µm'lik steril olmayan plastik filtreden süzülür.

Tablo 3.2: HPLC Analizi Mobil Faz Sistemi

Süre, dk	Mobil faz A ¹ , %	Mobil faz B ² , %	Akış hızı, ml/dk
0 – 40	100	0	1
40 – 45	30	70	1
45 – 55	20	80	1.2
55 – 57	15	85	1.2

¹: Su: asetik asit, 97:3

²: Su: asetik asit: asetonitril, 72:3:25

3.4.4 İnce yüzey kromatografisi ile çay tohumu yağı bileşenlerinin kalitatif olarak incelenmesi

İnce Yüzey Kromatografisi için numunelerin heksanla 2 g/100 ml konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlanır. Kapiler pipetler ile plakalar üzerine 4 µl numuneler enjekte edilir. Hazırlanan tank çözeltisi (petrol eteri: dietil eter: asetik asit, 70:30:1) tanka boşaltıldıktan sonra TLC alüminyum yaprak (20x20cm) plakalar tanka konulur. Çözücü plaka boyunca yürüdüktan ve üst seviyeye ulaştıktan sonra plakalar tanktan dışarı çıkarılarak çözeltinin uçması beklenir. Daha sonra plakalar iyot tankına yerleştirilir ve bileşenlerin iyot buharıyla boyanması sağlanır [32].

3.4.5 Çay tohumu yağının yağ asitleri bileşiminin saptanması

Çevresel Kimya A.Ş. laboratuvarında Agilent Technologies marka, A6890 G1888 model cihaz kullanılarak, çay tohumu yağının yağ asidi bileşimi, biyodizelin ester ve gliserid içeriği gaz kromatografisi analizleri ile belirlenmiştir. Kolon tipi kapiler, dedektör FID, enjektör dağıtmalıdır. Yağ asidi ve ester içeriğinin tespit edildiği analiz koşullarında, kolonun dolgu maddesi DB-WAX-123-7032, dedektör sıcaklığı 250 °C, enjektör tipi dağıtmalı, enjektör sıcaklığı 250 °C, fırın sıcaklığı 200 °C ve taşıyıcı gaz hızı 2 ml/dak'dır. Gliserid bileşiminin belirlendiği analiz koşullarında, kolon dolgu maddesi DB-1HT-123-1111, detektör sıcaklığı 380 °C, taşıyıcı Gaz Basıncı 80 kPa, kolon ısıtma programı: 50 °C (1 dak.), 50-180 °C (15C/dak), 180-230 °C (7 C /dak.), 230-370 °C (10 C/dak.), 380 °C (5 dak.)' dır.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Çay Tohumunun Karakterizasyonu

Dış görünüş olarak fındığa benzerlik gösteren çay tohumunun içi sarı renklidir. 2005 ve 2006 hasadı çay tohumlarının saptanan bazı özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Çay Tohumu Özellikleri

Özellik	2005 Hasadı Çay Tohumu	2006 Hasadı Çay tohumu
Tanede iç: kabuk oranı, %	67:33	66:34
Nem İçeriği, %	9,7	11,0
Yağ İçeriği, % (kuru bazda)	32,3	35,1

Daha önce Türkiye kökenli 1973–1974 yılları hasadı çay tohumlarına ait tane iç: kabuk oranı 70:30, nem içeriği % 5,9, yağ içeriği kuru bazda % 23,2 olarak saptanmıştır [18]. 1998 hasadı çay tohumları ile yapılan çalışmada ise tane iç: kabuk oranı 66:34, nem içeriği % 8,83, yağ içeriği % 29,4 (kuru bazda) bulunmuştur [19]. 2005 hasadı olduğu belirtilen bir başka tohumlarda tane iç: kabuk oranı 68:32, nem içeriği % 5,7, yağ içeriği % 23,1 (kuru bazda) bulunmuştur [3]. Tüm bu değerler karşılaştırıldığında, Türkiye’de yetişen çay tohumlarının yağ içeriklerinin % 23 ile %35 arasında değiştiği görülmektedir. Bunun nedeni iklim ve çay tarımı koşullarındaki farklılıklar ile tohumların depolanma süre ve koşullarındaki farklılıklar olabilir. Türkiye kökenli çay tohumlarının İran ve Güney Hindistan kökenli çay tohumlarına göre daha yüksek oranda yağ içerdiği kaydedilmiş olup, çalışmada elde edilen sonuç literatür bilgisiyle uyumaktadır [15].

4.2 ay Tohumu Yağının Karakterizasyonu

ay tohumu yağlarının yağ asidi bileşimleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Yağ asitleri bileşimi incelendiğinde, çay tohumu yağının yüksek oranda oleik ve linoleik asit içerdiği görülmektedir.

Tablo 4.2: ay Tohumu Yağının Yağ Asidi Bileşimi

Yağ Asidi	2005 Hasadı ay Tohumu Yağı, % Ağırlık	2006 Hasadı ay Tohumu Yağı, % Ağırlık
C14:0	0,04	0,04
C16:0	15,14	14,18
C16:1	0,11	0,10
C18:0	2,29	3,01
C18:1	59,04	61,26
C18:2	21,95	20,00
C18:3	0,25	0,35
C20:0	0,07	0,11
C20:1	1,02	0,84
C22:0	0,04	0,05
C22:1	0,05	0,05

Daha önce belirtildiği gibi, çay tohumu yağı oleik asitçe zengin bir yağdır ve yağ asitleri bileşimi zeytinyağınıninkine oldukça yakındır. Tablo 4.2’de 2005 ve 2006 hasadı tohumların yağ içeriklerinin farklı olmasına rağmen yağ asitleri bileşimlerinin aynı olduğu görülmektedir.

Çay tohumu yağının kimyasal özellikleri Tablo 4.3’de verilmektedir. Çay tohumu yağının sabunlaşma sayısı, literatürde 188–197 mg KOH/g değerleri arasında değişmekte olup, yapılan analiz sonucu bulunan değer bu aralıkta kalmaktadır [18]. Sabunlaşmayan madde miktarı, %1,1 olarak bulunmuş olup, literatürde verilen değerler ile örtüşmektedir [18].

Tablo 4.3: Çay Tohumu Yağının Kimyasal Özellikleri

Özellikler	2005 Hasatı Çay Tohumu Yağı Petrol Eteri ekstraksiyonu	2006 Hasatı Çay Tohumu Yağı Petrol Eteri ekstraksiyonu
Asit Sayısı, mg KOH	4,8	0,9
Sabunlaşma Sayısı, mg KOH/g	193,0	-
Toplam Fosfor, ppm	117,4	242,4
Hidratlanmayan Fosfor, ppm	62,5	154,0
Hidratlanan Fosfor, ppm	54,9	88,4
Sabunlaşmayanlar, %	1,1	–
Oksidasyon Kararlılığı, sa	7,0 ± 0,09	12,95 ± 0,02
Refraksiyon İndisi, n_D^{20}	1,4690	1,4672

Serbest asitlik düzeyi, nötr yağ verimi ve tohumun bozulmuşluk düzeyi açısından çok önemli bir göstergedir. Hasat dönemi, depolama koşulları ve süresi yağın asitlik düzeyini etkilemektedir. Tablo 4.3’de görüldüğü gibi, 2005 ve 2006 hasadı tohumların asit değerleri birbirlerinden oldukça farklıdır. Bunun nedeni, 2005 hasadı tohumlarının bekleme süresinin uzunluğudur [33].

Ham yağların fosfor içerikleri bunların içerdiği fosfolipidlerden kaynaklanır. Çay tohumu yağının biyodizel üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinde

gözönüne alınması gereken önemli özelliklerden biri de fosfor içeriğidir. Literatürde çay tohumu yağının fosfor içeriği ile herhangi bir veriye rastlanmamıştır. 2005 hasadı çay tohumu yağı ile yapılan fosfor analizi sonucu 117,4 ppm bulunurken, 2006 hasadı çay tohumu yağı fosfor içeriği 242,4 ppm olarak bulunmuştur. Bilindiği gibi fosfolipidler hidratlanan ve hidratlanamayan fosfolipidler olmak üzere başlıca iki ana sınıfa ayrılırlar. Çay tohumu yağlarının hidratlanan ve hidratlanamayan fosfolipid içerikleri de su ile yapılan degumming işleminden sonra geride kalan yağın fosfor içeriğinin tayin edilmesi ile saptanmıştır. İki farklı yağ örneğinin toplam fosfor içerikleri ile fosfolipid sınıfları karşılaştırıldığında, taze tohumların yağ içeriği gibi fosfolipid içeriklerinin de daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca 2006 hasadı yağın toplam hidratlanan fosfolipidlerinin içeriği % 36,5 iken, 2005 hasadının fosfolipid içeriği % 46,8 olarak bulunmuştur. Yağların fosfolipid içerikleri ile fosfolipid cinslerinin üretim yöntemi ve koşullarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [34]. Örneğin kanola yağının fosfolipidleri üzerine yapılan bir çalışmada, tohumların ön şartlandırma işlemi sırasında fosfor içeriğinin 20 ppm'den 200-300 ppm değerlerine kadar yükseldiği ve şartlandırma sıcaklığına bağlı olarak hidratlanan fosfor içeriğinin de 1-2 ppm değerlerinden 100 ppm değerlerine yükseldiği saptanmıştır [35]. Dolayısıyla bu sonuca göre eski ve yeni hasat tohumların fosfolipid miktar ve cinslerinin değişmesi doğal bir sonuçtur.

Çay tohumu yağlarının üretiminden hemen sonra yapılan oksidasyon ölçüm değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Sahari ve arkadaşlarının da saptadığı üzere, çay tohumu yağının oksidasyon kararlılığının yüksek olmasının nedeni; düşük düzeyde linolenik ve orta düzeyde linoleik yağ asidi içermesinin yanı sıra polifenolik madde içeriğinin yüksek olmasıdır [15]. Yeni ve eski hasat yağların oksidasyon kararlılıkları arasındaki fark, yine bekleme sırasında tohumların antioksidan aktivitelerinin kaybindan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.4'de, Tablo 4.3'de olduğu gibi, hiçbir ön işleme tabi tutulmayan 2006 hasadı tohumlar ile 65 ve 106 °C sıcaklıkta öğütülmeden 1 saat süre ile etüvde bekletilerek şartlandırma işlemine tabi tutulan tohumlardan soğuk presleme ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırılmıştır. Herhangi bir ön işlem görmemiş tohumlardan çözücü ve pres ekstraksiyonları ile elde edilen yağların oksidasyon kararlılığı ve toplam fosfor içerikleri arasında önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunun

başlıca nedeni hem fosfolipidlerin hem de polifenolik maddelerin polar karakterli olmalarından dolayı petrol eterinde daha fazla çözümleridir. Ayrıca çözücü ekstraksiyonunun biraz daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesinin de bir etkisi vardır. Soğuk presleme yerine sıcak presleme yapılsaydı hem oksidasyon kararlılığı hem de fosfolipid içeriklerinin daha yüksek saptanacağı kesindir.

Tablo 4.4: Pres ile Elde Edilen Çay Tohumu Yağının Kimyasal Özellikleri

Özellik	Ön İşlem		
	Ön işlemsiz	65 °C 1sa, öğütülmeden	106 °C 1sa, öğütülmeden
Oksidasyon Kararlılığı, sa	8,6± 0,09	8,9± 0,07	4,8± 0,1
Toplam Fosfor, ppm	6,2	17,7	88,4
Asit Sayısı, mg KOH	0,6	0,7	1,0
Refraksiyon İndisi, n _D ²⁰	1,4676	1,4683	1,4671

Tablo 4.4’de verilen ve tohumlara uygulanan ön işlemin etkisini gösteren sonuçlar değerlendirildiğinde, ön işlem uygulandığında ve bu işlemin sıcaklığı arttığında presle elde edilen yağların fosfor içeriklerinde önemli artışlar saptanmıştır. Bu sonuç, daha önce kanola yağı için yapılan çalışma ile uyum göstermektedir. Ayrıca Türkiye kökenli kanola yağı için de yapılan benzer bir çalışmada aynı paralelde sonuçlar alınmıştır [36]. Buna karşın oksidasyon kararlılığının artmadığı, hatta ön işlem sıcaklığı arttıkça azaldığı açıkça görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta bekletilen tohum yağlarının oksidasyon kararlılığının azalması, yağların yüksek sıcaklıkta daha kolay okside olarak antioksidanlarını harcamalarından kaynaklanmaktadır. Buna karşın kanola tohumları ile yapılan çalışmada ön işlem sıcaklığı 130 °C’a kadar arttığında yağların oksidasyon kararlılıklarının da arttığı saptanmıştır [36]. İki farklı tohum yağlarının davranışlarının farklılığı muhtemelen içerdikleri doğal antioksidan maddelerinin yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu aşamaya kadar elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, oksidasyon kararlılığı yüksek bir çay tohumu yağı üretmek için çözücü ekstraksiyonunun presleme yöntemine göre daha uygun olduğu ve diğer pek çok tohuma uygulanan pişirme, bir başka deyişle şartlandırma işlemine gerek olmayacağı anlaşılmıştır. İki yöntem sonuçları arasındaki farklılıklar, antioksidanların polar maddeler olması ile açıklandığından, petrol eterine göre daha polar karakterli çözücüler ile çalışıldığında elde edilecek yağların oksidasyon kararlılıklarının daha yüksek olması gerekmektedir. Çalışmanın devamında % 96 lık, % 100 lük etil alkol ve isopropil alkol ile 2006 hasadı çay tohumlarının Soxhlet cihazında 6 saat ekstraksiyonları yapılarak, bu çözücülerde çözünen madde miktarları ve bu ekstraktların özellikleri saptanmıştır. Tablo 4.5’de çay tohumunun farklı çözücüler ile ekstraksiyonu sonunda % çözünen madde içerikleri verilmiştir. Aynı tabloda petrol eteri ile Soxhlet cihazında 6 saat ekstraksiyondan sonra geride kalan küspenin çözücüsü uçurulduktan sonra yine Soxhlet cihazında 4 saat süre ile % 100 lük etanol ekstraksiyonu sonucu verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı Çözücü Türüne Göre Çözünen Madde Miktarı

Çözücü	Çözünen Madde Miktarı, %
Petrol Eteri, (40–60) °C	31,9
Etil Alkol, %100	35,7
Etil Alkol, %96	10,8
İsopropil Alkol, %100	37,3
Küspenin %100 Etanol ile ekstraksiyonu	7,58

Tablo 4.5 de görüldüğü gibi petrol eteri ile çay tohumundan % 31.9 oranında yağ ekstrakte edilirken, % 96 lık etanol ile bu değer % 10.8’e düşmüştür. Bilindiği gibi etil alkol, sulu veya susuz, ortam sıcaklığında yağlar için iyi bir çözücü değildir. Ancak sıcaklık kritik çözelti sıcaklığına yükseldikçe yağların etil alkol içindeki çözünürlükleri giderek artar ve bu sıcaklıkta tamamen birbirlerinde çözünürler. Tablo 4.6’da örnek olarak ham soya yağının sulu etanol ve isopropanol için kritik çözelti sıcaklıkları verilmiştir [37]

Tablo 4.6: Ham Soya Yağının Sulu Etanol ve İsopropanol İçin Kritik Çözelti Sıcaklıkları [33]

Sulu Alkol Konsantrasyonu, % Ağırlıkça	Kritik Çözelti (KÇ) Sıcaklığı, °C	
	Etanol	İsopropanol
99,9	67	Tamamen çözünür
98,0	78	35
95,4	90	45
91,5	-	70

Görüldüğü gibi, ham soya yağının % 99,9 luk etanol ile KÇ sıcaklığı 67 °C iken , % 99 isopropanol ile tamamen çözünmektedir. Aynı şekilde % 95,4'lük etanol ile KÇ sıcaklığı 90 °C iken, aynı konsantrasyonda isopropil alkol ile bu değer 45 °C 'dır. Yani soya yağı artan sırayla % 96'lık etanol, % 100'lük etanol ve % 100'lük isopropil alkolde daha çok çözünür. Tablo 4.5 'de verilen değerler de bu sıraya uymaktadır. Aynı tabloda petrol eteri ekstraksiyonundan geride kalan küspede % 7,58 oranında % 100'lük etanolde çözünen madde bulunmuştur. Petrol eterinde çözünen maddeler pratik olarak yağ olarak tarif edilmektedir. Geride kalan küspede bulunan ve etanolde çözünen tüm polar bileşikler de çay tohumu için saponinler olarak kabul edilmiştir. Bu durumda % 100'lük etanol ve isopropanol, yağ dışında bir miktar saponinleri de çözdüklerinden, çözünen madde içerikleri petrol eterininkine göre daha yüksek bulunmuştur. Etanol isopropil alkole göre daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduğundan, çözünen madde artışı doğrudan çözücü polaritesi ile doğru orantılı olmayıp, alkolün molekül ağırlığı, dolayısıyla yağın çözünürlüğü ile ilgilidir. Sonuçta isopropil alkolde çözünen yağ + saponin miktarı, etanolde çözünen yağ + saponin miktarından daha büyük olarak bulunmuştur. Tablo 4.7'de farklı çözücüler ile ekstrakte edilen çay tohumu yağlarının özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.7: Farklı Çözücülerden Elde Edilen Çay Tohumu Yağlarının Özellikleri

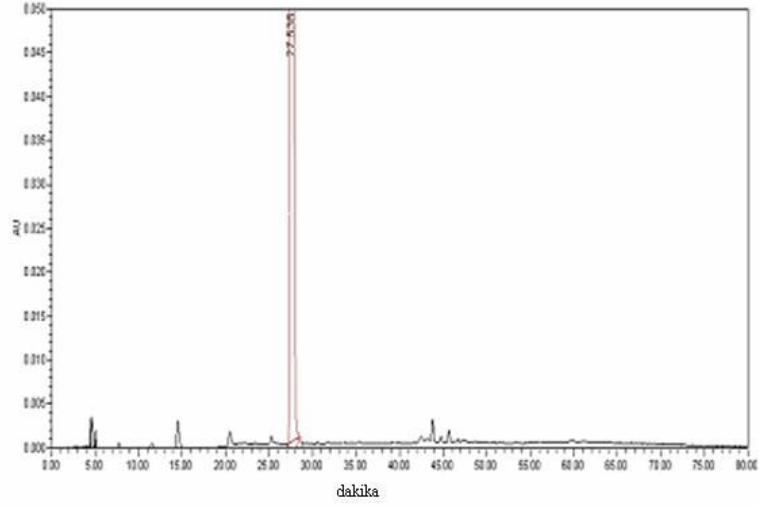
Özellikler	Petrol Eteri	Etil Alkol, %100	İsopropil Alkol,%100
Asit Sayısı, mg KOH	0,9	1,83	1,9
Toplam fosfor, ppm	242,4	-	411,1
Oksidasyon Kararlılığı, sa	12,95±0,02	34,0±0,04	>134
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1,4672	1,4687	1,4690
Görünüş	Berrak	Tortulu	Tortulu

Tablo 4.7’de belirtildiği gibi, öncelikle petrol eteri ile elde edilen ekstrakt berrak iken diğer çözücüler ile elde edilenler beyaz tortu içermektedirler. Aslında Soxhlet ekstraksiyonu sırasında ve sonrasında bu çözücülerle elde edilen misellalar soğudukça beyaz çökelekler oluşmuştur. Bu misellalar süzülürken de elde edilen krem renkli toz su ile karıştırıldığında köpürerek çözünmüştür. Dolayısıyla çalışma süresince bu tür tortu ve çökelekler başka bir analiz yapılmadan saponin olarak kabul edilmiştir. Tabloda isopropil alkol ile elde edilen ekstraktın hem oksidasyon kararlılığının, hem fosfolipid içeriğinin ve hem de serbest asit içeriğinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağının fosfolipid içeriği %0,61, isopropil alkol ekstraksiyonu sonucu elde edilen çay tohumu yağının fosfolipid içeriği %1,05 gibi yüksek değerler hesaplanmıştır. Özellikle oksidasyon kararlılığı o denli artmıştır ki cihazda oksidasyon sonucu oluşan uçucu yağ asitlerinin toplandığı su, kayıplar yüzünden azaldığından, son dönüm noktasını okumak mümkün olmamıştır. Ancak bu tabloda verilen analiz sonuçları tortu içeren numuneler ile yapılmıştır. Katı halde saponin içeren numuneler yerine, sadece yağlarda çözünen saponinin oksidasyon kararlılığının artışı saptamak üzere, bu kez tortu içeren örnekler filtre kağıdından süzildikten sonra elde edilen berrak numunelerin oksidasyon kararlılıkları tayin edilmiştir.

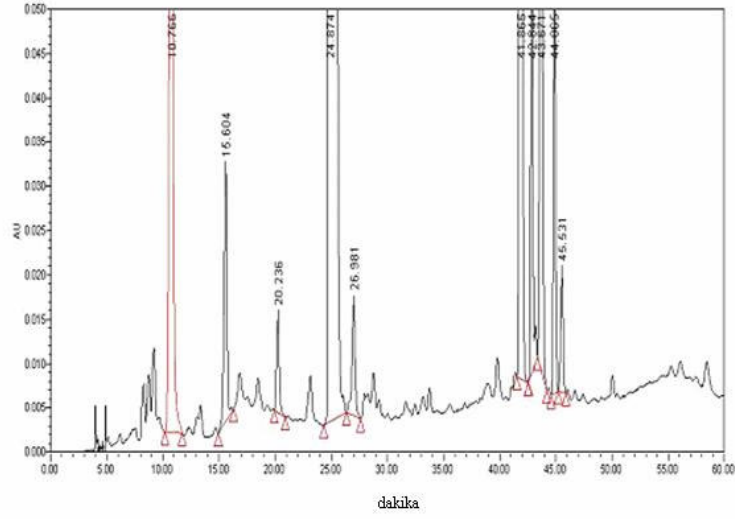
Tablo 4.8: Çözünmüş Saponin İçeren Yağların Oksidasyon Stabiliteleri

Özellik	Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Çay Tohumu Yağı	Etil Alkol Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Çay Tohumu Yağı	İsopropanol Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Çay Tohumu Yağı
Oksidasyon Kararlılığı, sa	12,95	20,07	29,32

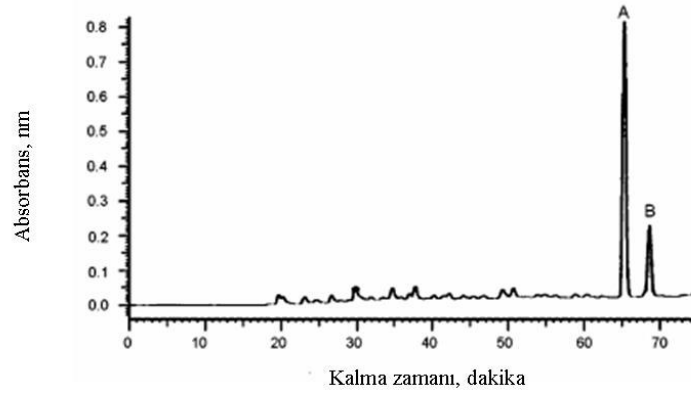
Tablo 4.8’de isopropil alkol ile ekstrakte edilmiş ve katı saponinden ayrılmış yağın oksidasyon stabilitesinin 29.3 gibi çok yüksek bir değerde olduğu görülmektedir.



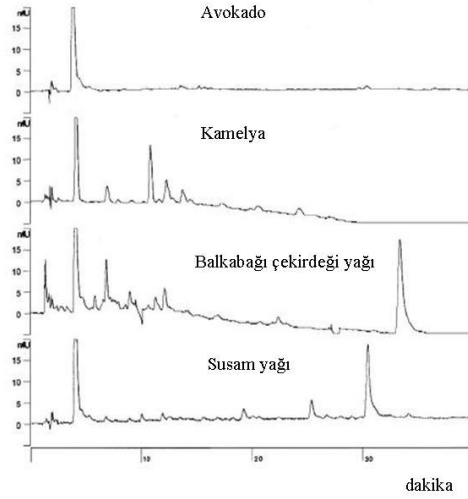
Şekil 4. 1: Petrol Eteri Ekstraksiyonu Sonucu Elde Edilen Çay Tohumu Yağı Fenolik Madde HPLC Profili



Şekil 4. 2: Etil Alkol Ekstraksiyonu Sonucu Elde Edilen Çay Tohumu Yağı Fenolik Madde HPLC Profili

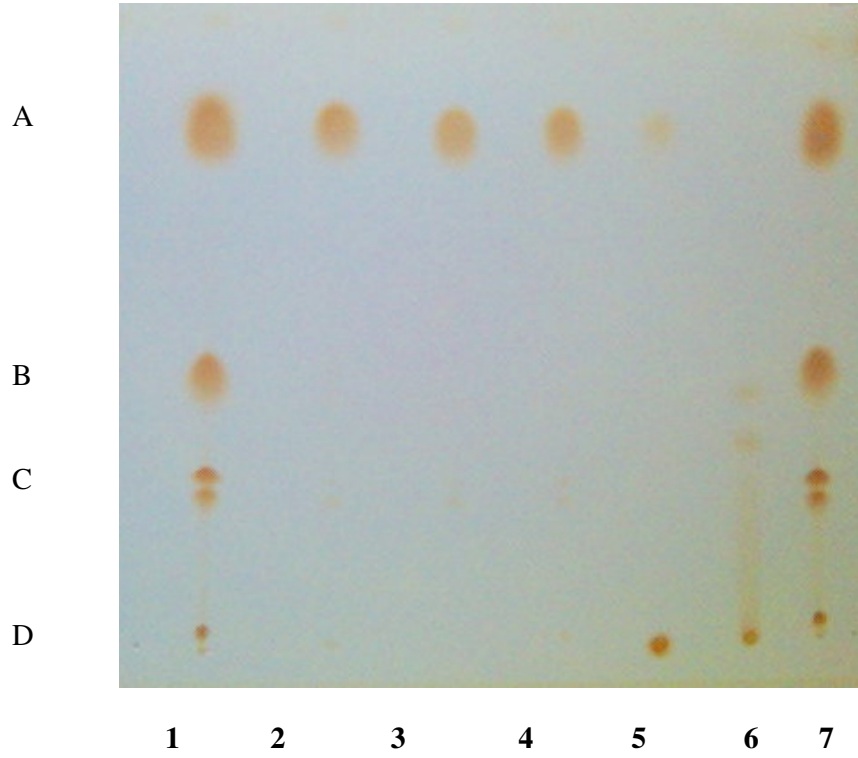


Şekil 4. 3: Çay Tohumu Yağının (*Camellia oleifera*) Fenolik Madde HPLC Profili



Şekil 4. 4: Soğuk Pres Yoluyla Elde Edilmiş Olan Avokado, Kamelya, Balkabağı Çekirdeği ve Susam Yağlarının Fenolik Madde HPLC Profilleri

Petrol eteri ve etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağlarının fenolik madde profilleri HPLC analizi ile çıkarılmıştır. Şekil 4.1’de petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağının profili, Şekil 4.2’de ise, etil alkol ekstraksiyonu sonucu elde edilen çay tohumu yağının profili görülmektedir. Daha polar bir çözücü olan etil alkol ile elde edilen çay tohumu yağının fenolik profilinde, daha fazla pike rastlanmıştır. Literatürde bu konu ile ilgili olarak farklı yöntemler uygulanarak yapılmış olan iki çalışma mevcuttur. 2006 yılında yapılan bir çalışmada *Camellia oleifera* kökenli çay tohumu yağının fenolik madde HPLC profili Şekil 4.3’deki gibi tespit edilmiştir. Mobil faz su: metanol’dür. UV dedektör kullanılmıştır [25]. Şekil 4.4’de 2006 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, soğuk pres ile elde edilmiş olan avokado, kamelya, balkabağı çekirdeği ve susam yağlarının metanolik ekstraktı kullanılarak fenolik madde HPLC profilleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan bu çalışmada, mobil faz sistemi A ve B solventlerinden oluşmakta olup, A solventi su: asetik asit 100:1 (v/v), B solventi metanol: asetonitril: asetik asit 95:5:1 (v/v)’den oluşmaktadır [20].



Şekil 4. 5: Çay Tohumu Yağı ve Bileşenlerinin Kromatogram Örneği

1, 7: Refeans Karışım

2: Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı

3: Pres Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı

4: Etil Alkol Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı

5: Saponin Fraksiyonu (Tortu)

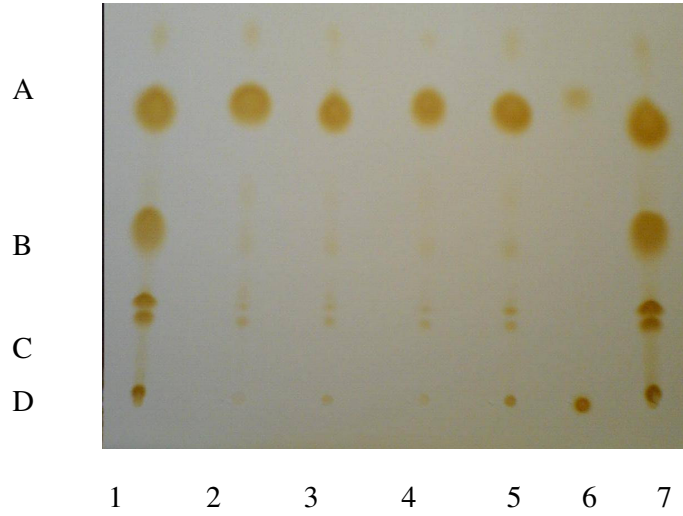
6: Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağının sabunlaşmayan maddeleri

A: Trigliseridler

B: Serbest Yağ Asidleri

C: Digliseridler

D: Monogliseridler



Şekil 4. 6: Farklı Çözücülerden Elde Edilen Çay Tohumu Yağlarının Kromatogram Örneği

1, 7: Referans Karışımı

2: Pres Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı

3: Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı

4: Etil Alkol Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı (süzülmüş)

5: İsopropil Alkol Ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı (süzülmüş)

6: Saponin Fraksiyonu (Tortu)

Çay tohumu yağlarının ince tabaka kromatografi çalışması sonucu elde edilen kalitatif bileşimleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir. Kromatogramlarda, çözücü cinsine göre elde edilen yağların polar bileşenlerinin miktarının, yani serbest yağ asitleri, digliserid ve saponinlerin miktarlarının değiştiği açıkça görülmektedir. Özellikle pres ile elde edilen yağın, kimyasal analizlerinden de anlaşıldığı üzere hemen hemen saf trigliserid olduğunu söylemek mümkündür. Bu hali ile çay tohumu yağı, hiçbir rafinasyon işlemine gerek kalmadan, doğrudan yemeklik olarak tüketilebilir.

4.3 Çay Tohumu Yağının Antioksidan Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi

Bu amaçla önce, 2005 hasadı tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı kapalı bir balonda, bir dolap içerisinde ortam sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve belli zaman aralıklarında oksidasyon kararlılığı tayin

edilmiştir. Tablo 4.9’da bu sonuçlar gösterilmiştir. Ekstraksiyondan hemen sonra 7,0 saat olarak ölçülen oksidasyon kararlılığı, 39 gün sonra 6,32 saat olarak ölçülmüştür. Yani 40 gün ortam sıcaklığında depolamada oksidasyon kararlılığı çok az azalmıştır. Çalışmanın devamında 2006 hasadı çay tohumlarından, yine petrol eteri ile ekstrakte edilen yağların oksidasyon kararlılığı ~13,0 saat olarak ölçülmüştür. 2006 hasadı çay tohumlarından elde edilen çay tohumu yağları, piyasadan alınan rafine kanola, zeytin, ayçiçeği ve soya yağlarına %5 ve %10 oranlarında karıştırılarak, yine kapalı balonlarda, ortam sıcaklığında bekletilerek oksidasyon kararlılıklarındaki değişim izlenmiştir. Tablo 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12 bu sonuçları içermektedir.

Tablo 4.9: Çay tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçeği Yağlarının Karşılıklarının Oksidasyon Kararlılık değerleri

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Ayçiçeği Yağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Ayçiçeği Yağı	%10 Çay Tohumu Yağı + %90 Rafine Ayçiçek Yağı
0	7,07±0,34	7,66±0,09	8,29±0,27
9	6,59±0,15	-	-
15	-	7,34±0,12	9,34
25	-	-	-
29	-	7,29±0,17	7,34±0,1
32	6,27±0,09	-	-
62	-	6,65	-

Tablo 4.10: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağları Karşımlarının Oksidasyon Kararlılık Değerleri

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Kanola Yağı	%5 çay tohumu yağı + %95 rafine kanola yağı	%10 çay tohumu yağı+ %90 rafine kanola yağı
1	9,28±0,19	9,38±0,15	10,5±0,25
24	9,5±0,09	9,01±0,06	10,5
43	9,03±0,1	9,32	11,0

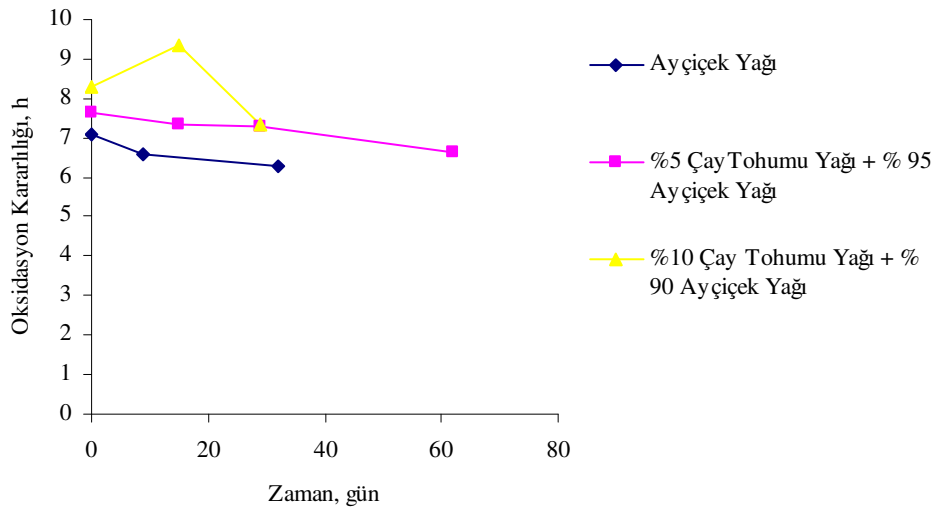
Tablo 4.11: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Zeytinyağı Karşımlarının Oksidasyon Kararlılık Değerleri

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Zeytinyağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Zeytinyağı	%10 Çay Tohumu Yağı + %90 Rafine Zeytinyağı
0	9,63±0,02	9,65±0,06	9,45±0,1
20	9,17±0,04	9,11±0,07	8,98±0,07
47	9,14±0,12	9,17±0,02	-
55	-	-	8,23

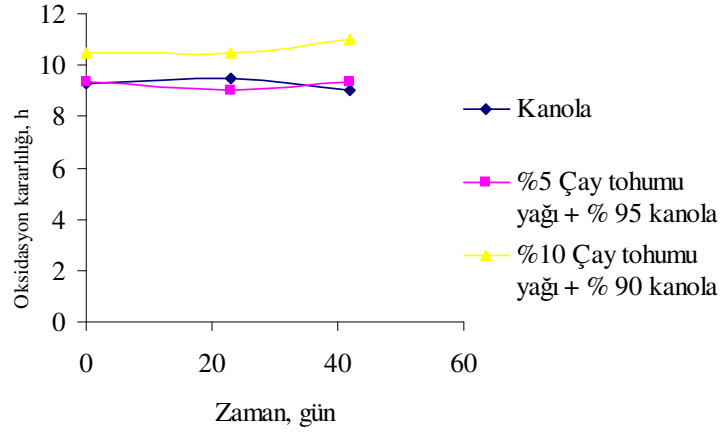
Tablo 4.12: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Soya Yağları Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Soya Yağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Soya Yağı	%10 Çay Tohumu Yağı + %90 Rafine Soya Yağı
0	6,49±0,17	6,68±0,01	7,54±0,11
27	6,39±0,31	-	-
29	-	6,33±0,01	-
38	-	-	7,18±0,29
41	6,16±0,02	-	-
43	-	6,13±0,07	-
75	-	-	6,17±0,24

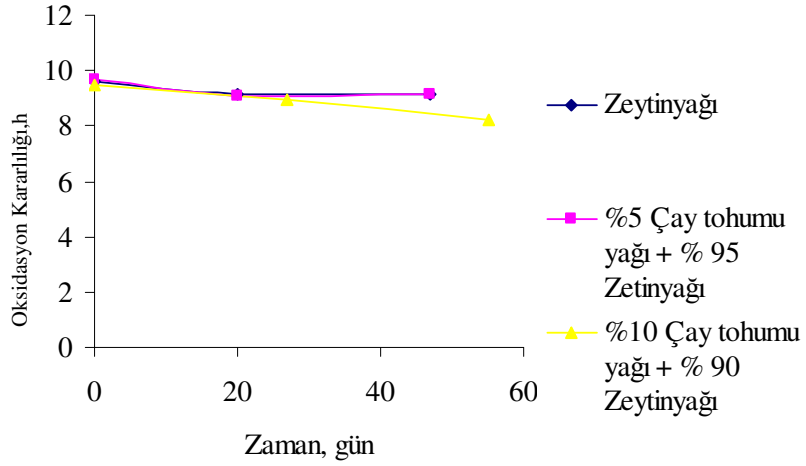
Şekil 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'de de bu sonuçlara göre çizilen grafikler yer almıştır.



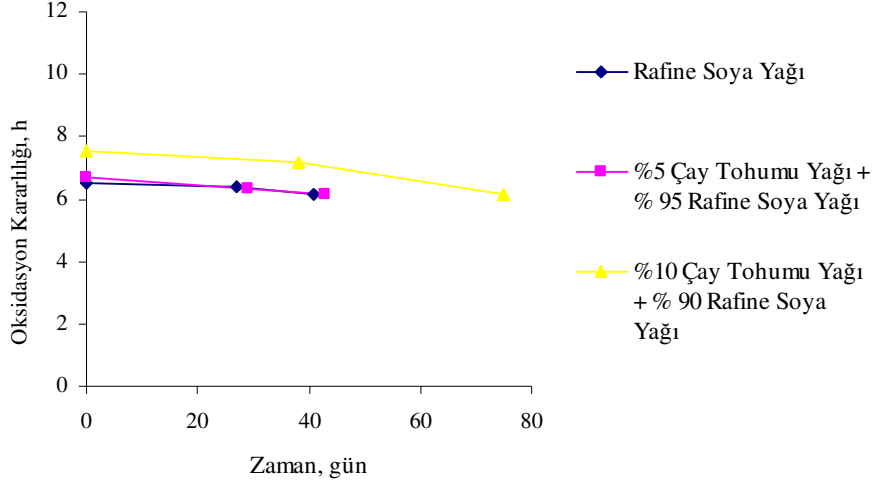
Şekil 4.7: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi



Şekil 4. 8: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi



Şekil 4. 9: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Zeytinyağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi



Şekil 4. 10: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Soya Yağları Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi

Tüm değerler değerlendirildiğinde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1-İncelenen 5 yağ örneğinin de yaklaşık 40 gün süre ile oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilmesi sırasında oksidasyon kararlılıklarında önemli bir değişiklik saptanmamıştır.

2- Zeytinyağı, kanola yağı, ayçiçeği yağı ve soya yağlarına %5 oranında çay tohumu ilavesi ile oksidasyon kararlılıklarında pratik olarak bir değişim saptanmamıştır.

3- Sözü edilen dört yağa, %10 miktarında çay tohumu yağı ilave edildiğinde ise, zeytinyağında bir değişim olmamış, bun karşın kanola, ayçiçek ve soya yağlarında yaklaşık birer saatlik artışlar saptanmıştır. Bu sonuç Sahari ve arkadaşlarının benzer çalışmalarının sonuçları ile oldukça örtüşmektedir [15]. Bu çalışmada araştırmacılar İran kökenli çay tohumu yağına ham ayçiçeği ve zeytinyağlarına %5 ve %10 oranında ilave ederek 63 °C'de hızlandırılmış oksidasyon testi ile peroksit sayısındaki değişim izlenmiştir. Çay tohumu yağı ilave edilen zeytin yağlarının değişimleri saf zeytinyağınınki ile aynı iken, %5 ve %10 oranında çay tohumu yağı ilave edilen ayçiçeği yağının peroksit değişimleri saf ayçiçeği yağına göre daha yavaş olmuştur.

Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalar sonunda ortam sıcaklığında yapılan depolama koşullarında oksidasyon kararlılığı değerlerinin çok az değişmesi nedeniyle çay tohumu yağının antioksidan etkisinin tam olarak saptanamadığı anlaşılmış ve bu

deneylerin hızlandırılmış oksidasyon koşullarında tekrarlanmasına karar verilmiştir. Bu defa karışımlara ilave edilecek olan çay tohumu yağları, etil alkol ekstraksiyonu sonucu elde edilmiş olup, herhangi bir süzme işlemine tabi tutulmamışlardır. Karışımlar 63 °C'ye sıcaklığı ayarlanmış bir etüvde bekletilerek oksidasyon kararlılıklarındaki değişimler izlenmiştir. Tablo 4.13, 4.14 ve 4.15 çay tohumu yağı ilave edilen kanola, ayçiçeği ve soya yağlarına ilişkin sonuçları içermektedir

Tablo 4.13: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Ayçiçeği Yağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Ayçiçek Yağı	%10 Çay Tohumu Yağı+ %90 Rafine Ayçiçek Yağı
0	7,07±0,33	7,65±0,09	8,28±0,27
3	3,26±0,03	3,71±0,09	4,59±0,34
7	1,91±0,03	2,06±0,04	1,78±0,1

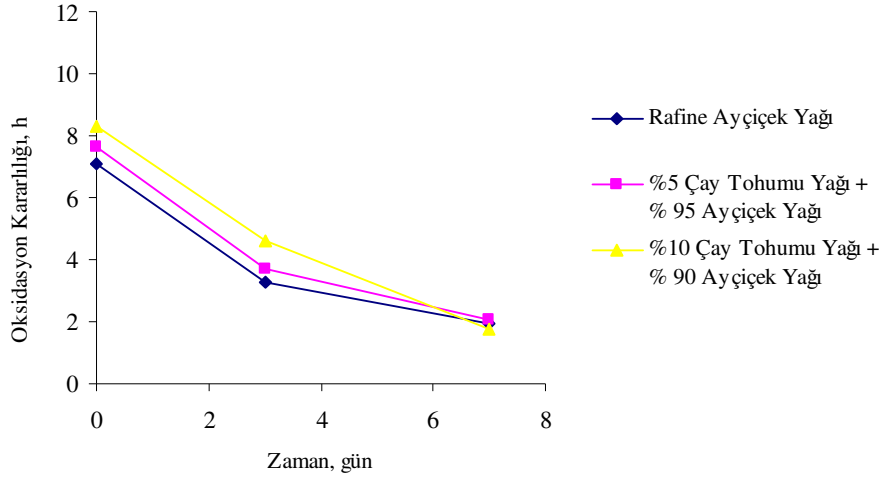
Tablo 4.14: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığı Değerleri

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Kanola Yağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Kanola Yağı	%10 Çay Tohumu Yağı+ %90 Rafine Kanola Yağı
0	9,09±0,13	9,53±0,68	14,09±0,16
2	7,06±0,1	8,47±0,06	9,59±0,41
9	3,58±0,11	4,39±0,04	6,32±0,1

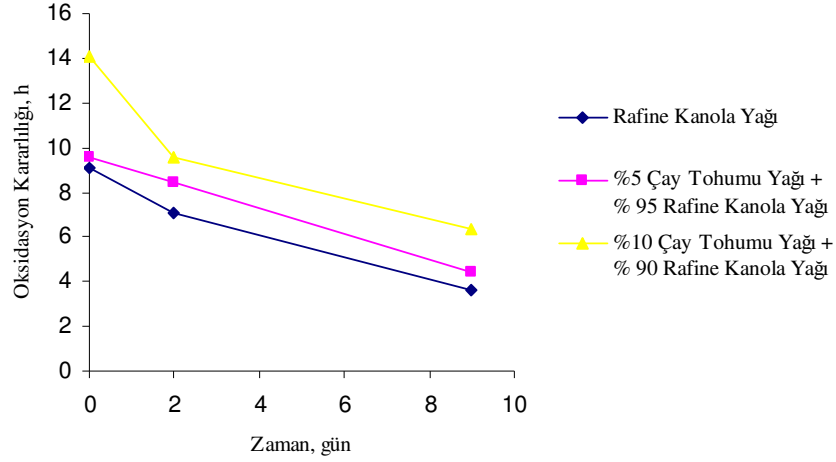
Tablo 4.15: Çay Tohumu Yağı ve Rafine Soya Yağları Karışımının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi

Zaman, gün	Oksidasyon Kararlılığı, sa		
	Rafine Soya Yağı	%5 Çay Tohumu Yağı + %95 Rafine Soya Yağı	%10 Çay Tohumu Yağı + %90 Rafine Soya Yağı
0	5,95±0,12	6,29±0,01	6,77±0,04
4	3,94±0,05	4,24±0,08	4,42±0,07
10	2,20	2,31±0,11	2,53±0,19

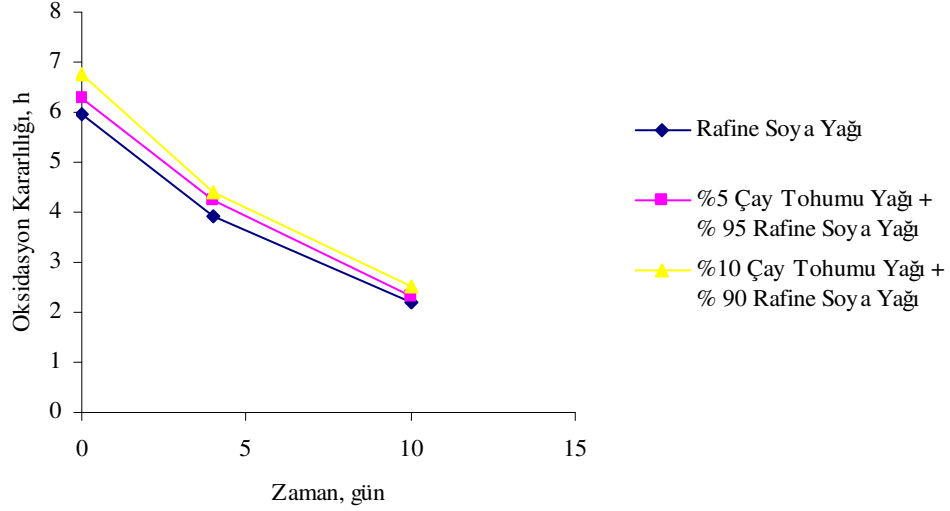
Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13’de aynı sonuçlar grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 11: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Ayçiçek Yağı Karışımlarının Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi



Şekil 4. 12: Çay Tohumu Yağı ile Rafine Kanola Yağı Karışımlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi



Şekil 4. 13: Çay Tohumu Yağı ve Rafine Soya Yağları Karışımının Hızlandırılmış Oksidasyon Kararlılığının Zamanla Değişimi

Tüm tablo ve grafikler değerlendirildiğinde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1- İncelenen her üç ticari rafine yağ, sentetik antioksidan içermelerine rağmen, hızlandırılmış koşullarda, yağ asitleri bileşimlerine göre okside olmuşlardır.

2- Bu yağlara %5 ve %10 oranında çay tohumu yağı ilavesi oksidasyon kararlılıklarını arttırmıştır. Bu artış en fazla, kanola yağında gözlenmiştir. Rafine kanola yağına, petrol eteri ekstraksiyonu sonucu elde edilen çay tohumu yağının %10 oranında ilavesi ile elde edilen karışımın oksidasyon kararlılığı 10,5 saat ölçülürken, etil alkol ekstraksiyonu sonucu elde edilen süzülmemiş çay tohumu yağının %10 oranında rafine kanola yağına ilavesi sonucu elde edilen karışımın oksidasyon kararlılığı 14,09 saat saptanmıştır. Ayçiçek ve soya yağlarının yağ asitleri bileşiminden dolayı oksidasyon dirençleri daha düşük olduğundan, muhtemelen daha fazla miktarlarda çay tohumu yağı ilavesi ile benzer sonuçlar elde edilecektir

4.4 Çay Tohumu Yağının Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu kısmında, 2006 hasadı tohumlarından isopropil alkol ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen ve bir miktar tortu içeren çay tohumu yağı 6:1 metanol: yağ mol oranı ve yağın %1 miktarında katalizör olarak sodyum metoksit kullanılarak 2 saat geri soğutucu altında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Bu süre sonunda gliserin fazının ayrılması için 1 gece beklenmiş ve elde edilen ester fazının metanolü döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra kalan ham metil esterine %5 miktarında sentetik magnezyum silikat (Magnesol D_sol, D 60) ilave edilerek biyodizelin rafinasyonu yapılmıştır. Tablo 4.16'de rafine biyodizelin bileşimi, Tablo 4.17'de ise aynı biyodizelin yağ asitleri bileşimi verilmiştir. Şekil 4.14'de de biyodizelin üretildiği çay tohumu yağı ile rafine biyodizelin yapısının incelendiği ince yüzey kromatogramı verilmiştir.

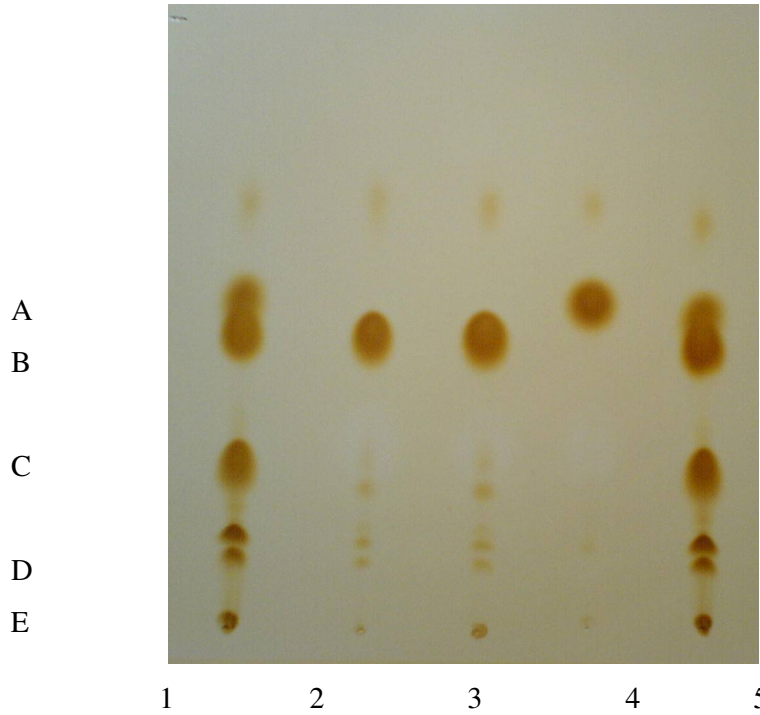
Tablo 4.16: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizelin Yağ Asidi Bileşimi

Yağ asidi	Biyodizel, % Ağırlık
Ester	98,4
C14:0	0,04
C16:0	14,1
C16:1	0,09
C18:0	2,86
C18:1	60,7
C18:2	20,8
C18:3	0,34
C20:0	0,11
C20:1	0,88
C22:0	0,07
C22:1	0,06

Tablo 4.17: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizelin Bileşimi

	Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizel	TS EN 14214 Standard Değerleri
Metil Esteri, %	98,4	≥ 96.5
Monoglisericid, %	0,32	≤ 0.8
Diglisericid, %	0,18	≤ 0.2
Triglisericid, %	0,2	≤ 0.2
Serbest Gliserol, %	0	≤ 0.02
Toplam Gliserol, %	0,12	≤ 0.25
Oksidasyon Kararlılığı, sa	8,31	≥ 6.0
İyot Sayısı	89,9	≤ 120

Rafine biyodizelin bileşimi ve oksidasyon kararlılığı TS EN 14214 Standardı'nda verilen sınır değerlerle karşılaştırıldığında, incelenen tüm özelliklerin standartlar açısından uygun olduğu görülmektedir. Burada görülen en önemli sonuç dışarıda hiçbir antioksidan ilavesi yapılmadan üretilen biyodizelin oksidasyon kararlılığının yüksekliğidir. Biyodizelin yağ asidi bileşimide incelendiğinde ham yağın yağ asidi bileşimi ile aynı olduğu görülmektedir. Bu bileşime göre rafine biyodizelin iyot sayısı hesapladığında, 89,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 14: Çay Tohumu Yağından Üretilen Biyodizel Kromotogram Örneği

1,5: Referans Karışım

2: İzopropil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı (süzülmüş)

3: İzopropil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen çay tohumu yağı (süzülmemiş)

4: Çay tohumu yağı biyodizeli

A: Yağ Asidi Metil Esterleri

B: Trigliseridler

C: Serbest Yağ Asidleri

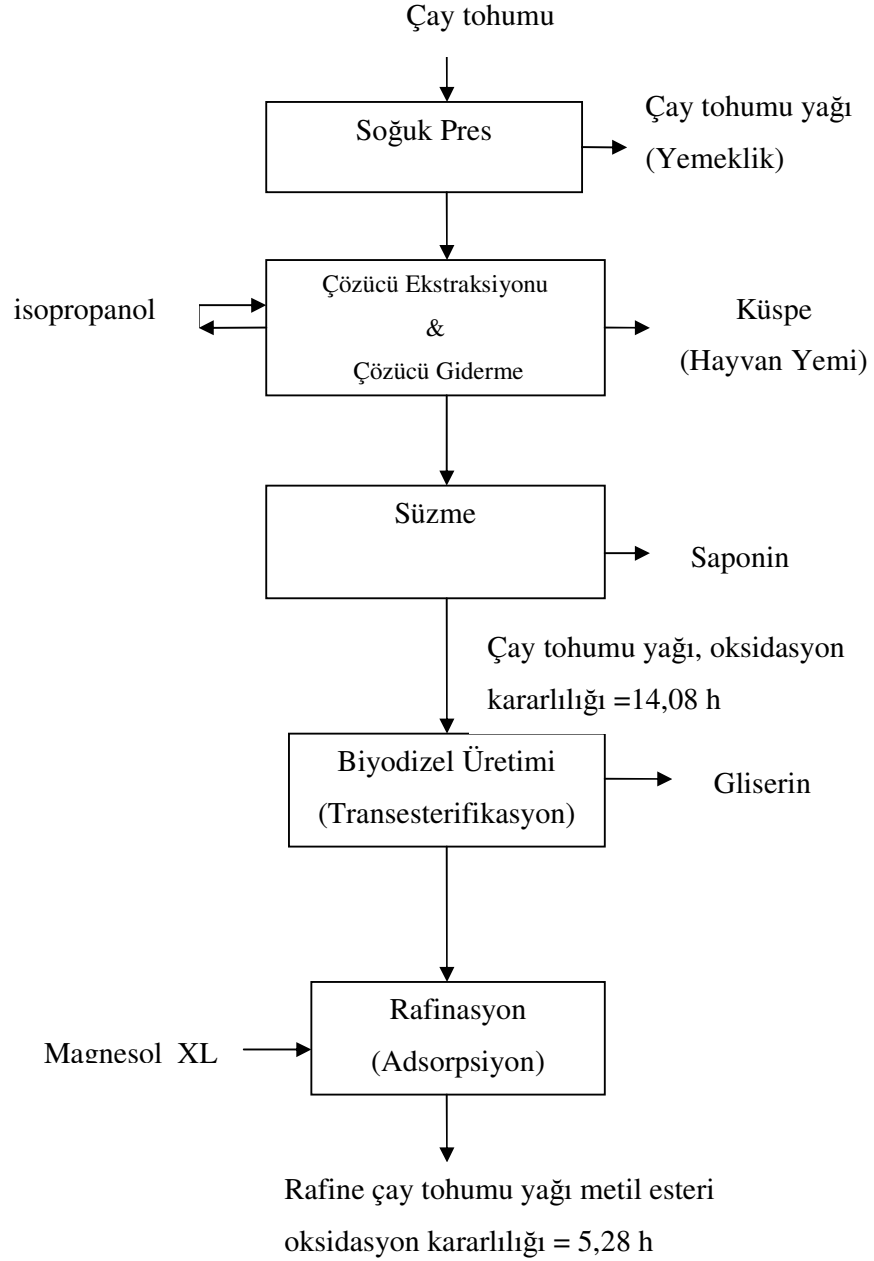
D: Digliseridler

E: Monogliseridler

Şekil 4.14’de verilen kromatogram’da çay tohumu yağından üretilen biyodizelin analizlerle de saptandığı gibi hemen hemen sadece metil esterlerinden oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla hem iyot sayısı hem de oksidasyon kararlılığı açısından çay tohumu yağı tek başına veya iyot sayısı yüksek diğer yağlarla karıştırılarak biyodizel üretiminde kullanılabilir. Örneğin iyot sayısı bakımından tek başına kullanılmayan ayçiçeği yağına %25–40 oranında ilave edildiğinde karışımın iyot sayısı 120 değerinin altına düşecek, hem de hızlandırılmış oksidasyon testlerinde saptandığı gibi çay tohumu yağı antioksidan kaynağı olarak görev yapacaktır.

4.5 Çay Tohumu Yağının Hem Yemeklik Yağ Hem de Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi

Yemeklik yağ olarak son derece değerli bir yağ olan çay tohumu yağının hem bu amaçla, hem de biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere bu defa çay tohumları önce soğuk preslenerek yağın bir kısmı ayrılır ve daha sonra geride kalan küspe isopropanol ile ekstrakte edilerek içerdiği, yağ ve saponin ekstrakte edilmiştir. Çözücünün giderilmesinden sonra, ele geçen tortulu yağ süzgeç kâğıdından süzülerek içerdiği katı saponinden ayrılmıştır. Berrak çay tohumu yağı daha sonra aynı koşullarda metanol ile transesterleşme reaksiyonuna sokulmuş ve ele geçen ham metil esterleri magnezyum silikat ile rafine edilmiştir. Şekil 4.15’de çay tohumlarından hem yemeklik yağ hem de biyodizel üretimi için yapılan deneylerin akım şeması verilmiştir.



Şekil 4. 15: Çay Tohumu Yağı Üretim Akım Diyagramı

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yürütülen bu çalışmada, çay tohumundan yağ elde edilmesi ve bu yağın antioksidan kaynağı ve biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında çay tohumundan, çözücü ve pres yöntemleriyle yağ elde edilmiş ve bu yağların karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonraki aşamalarda, çay tohumu yağının hem doğal bir antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi hem de biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılması yönünde deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1-2005 ve 2006 hasadı çay tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu sonucu elde edilen yağların sırasıyla yağ içerikleri (kuru bazda), % 32,3 ve %35,2 bulunup, oksidasyon kararlılıkları $7,0 \pm 0,09$ saat ve $12,95 \pm 0,02$ saat olarak saptanmıştır. 2006 hasadı çay tohumlarından presleme yöntemi ile elde edilen yağın oksidasyon kararlılığı 8,6 saat bulunmuştur.

2-Tohumdan yağ eldesinde çözücü ekstraksiyonu ile pres yöntemleri karşılaştırılmış, hem fosfolipidlerin hem de polifenolik maddelerin polar karakterli olmalarından dolayı, çözücü ekstraksiyonuyla elde edilen ürünün oksidasyon kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça ürünün oksidasyon kararlılığının da arttığı gözlenmiştir

3-Tohumlara ön işlem uygulanmasının yağın raf ömrü üzerinde olumsuz etkisi olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle yağ eldesinde kullanılacak çay tohumlarına pişirme ön işlemi uygulanmaması önerilmektedir.

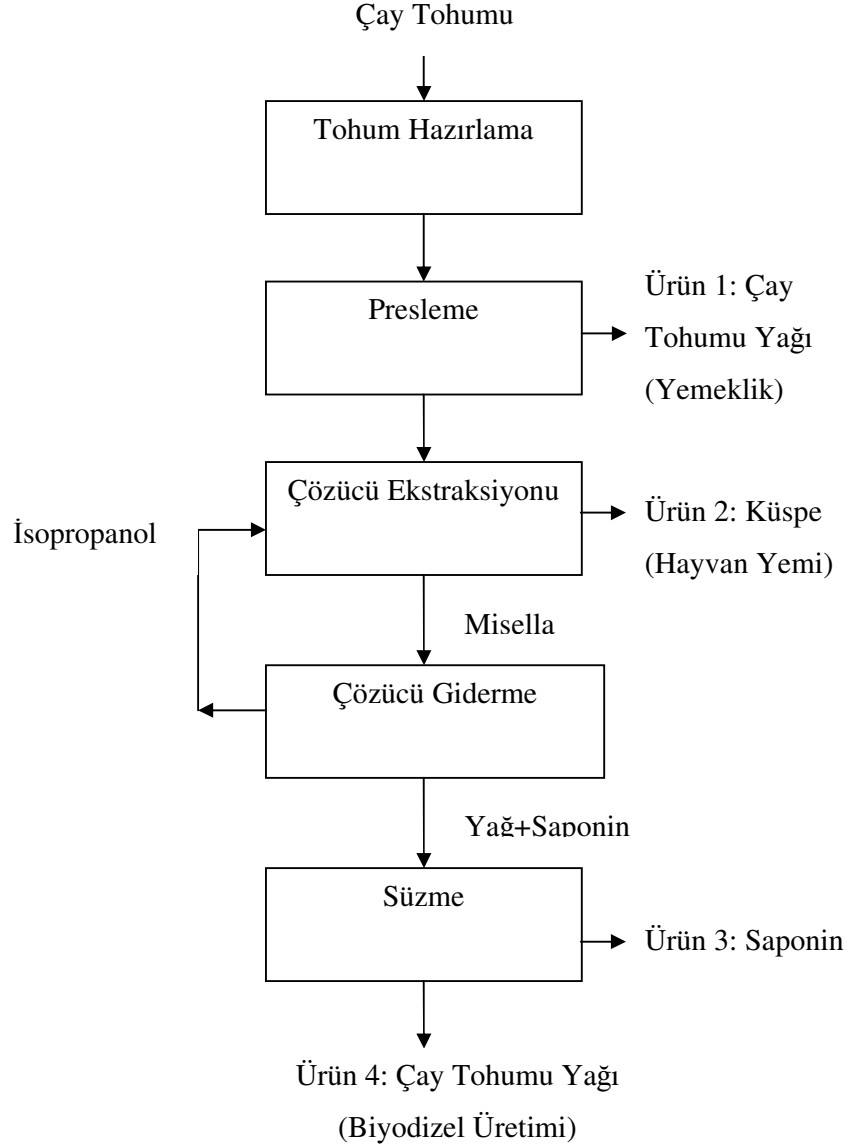
4-Çalışmanın ilk aşamasında görülmüştür ki, ülkemiz çay tohumlarının yağ içerikleri oldukça yüksek olup, yağ asidi bileşimi bakımından da zeytinyağına benzerlik göstermektedir. Ayrıca raf ömrü de oldukça uzundur. Bu bulgular ışığında, çay tohumu yağının yemeklik yağ olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

5-Çay tohumu yağının antioksidan kaynağı olarak kullanılmasının incelendiği kısımda, ayçiçeği yağı, kanola yağı ve soya yağına ağırlıkça % 10 oranında çay tohumu yağı eklenmesinin, yağların oksidasyon kararlılıkları üzerinde olumlu etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Petrol eterine göre daha polar bir çözücü olan etil alkol ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen çay tohumu yağı ile yapılan karışımlarda bu etki daha fazla görülmüştür. Zeytinyağının raf ömründe herhangi bir değişiklik görülmemiş olup, bu sonuç literatür bilgisiyle de uyumaktadır.

6-Çay tohumu yağının biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmesi aşamasında, elde edilen ürünün kimyasal özelliklerinin TS EN 14214 Standartlarına uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Hiçbir antioksidan ilavesi yapılmadan üretilen biyodizelin oksidasyon kararlılığının 8,31 saat gibi yüksek bir değer olduğu saptanmıştır. Hem iyot sayısı hem de oksidasyon kararlılığı açısından çay tohumu yağının tek başına veya iyot sayısı yüksek diğer yağlarla karıştırılarak biyodizel üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır.

Ülkemiz ekonomisine hiçbir katkısı olmayan çay tohumlarının, gerek bu çalışmada gerek literatürde yer alan sayılı çalışmalarla da belirtildiği üzere, çeşitli amaçlarla kullanılarak ülke ekonomisine kazandırılması mümkündür. Ülkemizde yalnızca içimlik çay üretiminde kullanılan ekili arazilerin, literatürde de belirtildiği üzere birçok ülkede de olduğu gibi, içimlik ve yağlık olarak birbirinden ayrılması önerilmektedir. Çay tohumlarının oldukça yüksek yağ içerikleri nedeniyle, yağ kaynağı olarak değerlendirilmesi uygundur. Çay tohumu yağı gerek yağ asidi bileşimi ve gerekse yüksek antioksidan aktivitesi nedeniyle öncelikle yemeklik olarak değerlendirilmesi gereken bir yağdır. Hasad edildikten sonra soğukta preslenerek elde edilen yağ herhangi bir rafinasyon işlemine tabi olmadan tüketilebilecek özellikte bir yağdır. Preslemeden sonra küspede kalan yağın biyodizel hammaddesi olarak ve küспенin de hayvan yemi olarak değerlendirilmesi için önce heksan ile yağın, sonra da alkol ile saponinlerin ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Oysa isopropil alkol ile tek kademede yapılan ekstraksiyon sonunda hem yağı ve hem de saponinleri ekstrakte etmek mümkündür. Daha sonra süzülerek yağdan ayrılan saponinler çeşitli amaçlar için kullanılırken, çay tohumu yağı da tek başına veya iyot sayısı yüksek yağlarla karışım halinde biyodizel üretiminde değerlendirilirler. Çözücüsü giderilen saponinsiz küspe de acı olmadığı için hayvan

yemi olarak kullanılabilir. Şekil 5.1’de çay tohumundan hem yemeklik yağ hem de biyodizel üretimi için önerilen akış şeması verilmiştir.



Şekil 5. 1: Önerilen Çay Tohumu Yağı Akım Diyagramı

KAYNAKLAR

- [1] **Türkay, S.**, 2006. Biyodizel Hakkında , Kimyasal Forum, 4, 18, 58-60
- [2] **Mittelbach, M., Remschmidt C.**, 2005. Biodiesel The Comprehensive Handbook, 2nd Edition, Vienna, Austria.
- [3] **Kurt,Ö., S.Aziz**, 2006. Çay Tohumu Yağından biyodizel Üretimi, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü.
- [4] **Kurt,Ö., S. Aziz, S. Türkay**, 2006. A new Feedstock for Biodiesel Production: Tea Seed Oil, *World Conference and Exhibition on Oilseed and Vegetable Oil Utilization*, 14-16 August İstanbul,Turkey.
- [5] **Ruter, J.M.**, 2002. Nursery Production of Tea Seed oil Camellia Under Different Light Level in Trends in new crops and new uses. J.Janick and A. Whipkey (eds.), ASHS Pres, Alexandria, VA.
- [6] **Gezgin, H., E.**, 2004. Çay tohumu yağı değerlendirilmeli, *Gıda*, 26-28
- [7] **Ürgenç, İ.S.**, 1998. Ağaç ve Süs Bitkileri Fidanlık ve Yetiştirme Tekniği. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul
- [8]. **Brickell, C.**, 2003. Encyclopedia of Garden Plants. The Royal Horticultural Society, London.
- [9] **Ebcioğlu, N.**, 2002. Salon ve Balkon Bitkileri. Remzi Kitabevi, İstanbul
- [10] **Anonim**, Çay Bitkisi, <http://www.caykur.gov.tr>, 20 Ocak 2007
- [11] **Anonim**, *Camellia japonica* Resmi, http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Camellia_japonica_natural.jpg, 25 Ocak 2007.
- [12] **Anonim**, *Camellia sinensis* Resmi, <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Koeh-025.jpg>, 25 Ocak 2007.
- [13] **Anonim**, Çay Tohumu resmi, http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Tea_gains.JPG, 25 Ocak 2007.
- [14] **As, Ö.**, 2007. Çay tohumu yağı değerlendirilmeli, *Gıda*, 30-32.
- [15] **Sahari, M., A., Atai, D., Hamedi, M.**, 2004. Characteristics of tea seed oil in comparison with sunflower and olive oils and its effect as a natural antioxidant, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **81**,585-588.

- [16] **Yazıcıoğlu, T.**, 1974. Memleketimizde çay tohumundan yağ üretilmesi ve bu yağın kullanılması olanakları, Türkiye Yağ Semineri, İstanbul Kasım 7-8.
- [17] **Yazıcıoğlu T., Karaali A., Gökçen J.**, 1977. Über das türkische Teesamenöl und Teesaponin, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **3**, 115-120
- [18] **Yazıcıoğlu, T., Karaali, A.**, 1983. Türk bitkisel yağlarının yağ asitleri bileşimleri, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, Kasım 1983, **70**, 61-66
- [19] **Özdemir, F., Gölükçü, M., Erbaş, M.**, 2001. Some properties of tea seed and fatty acid composition of tea seed oil, *Gıda*, Mart 2001, **26**, 135-138.
- [20] **Haiyan, Z., Bedgood, Jr.D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K.**, 2005. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils, *Food Chemistry*, **12**, s. 1-7.
- [21] **Fatthi-far, E., M.A. Sahari, M. Barzegar**, 2006. Interesterification of Tea Seed Oil and Its application in Margarine Production, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **83**,841-845.
- [22] **Friedli, G.L.**, Glikozitler, <http://www.friedli.com/herbs/phytochem/glycosides.html#saponin>, 12 Mayıs 2007.
- [23] **Van Oss, Dr.J.F.**, 1992. Materials and Technology, Volume V, Longman Group Ltd, London.
- [24] **Rajaei, A., M.Barzegar, Y. Yamini**, 2005. Supercritical fluid extraction of tea seed oil and its comparison with solvent extraction, *Eur. Food Res. Tech.*, **220**,401-405.
- [25] **Lee CP , GC Yen**, 2006. Antioxidant activity and bioactive compounds of tea seed (*camellia oleifera* abel.) oil, *J. Agr. Food Chem.*, **54**,779-784.
- [26] **Paquot, C., Hautfenne, A.**, 1987. IUPAC Standart Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, London.
- [27] **Snell, F.D., Ettore L.S.**, 1973. Snell-Ettore Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Volume 17, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto.

- [28] **Segers, J.C., Van De Sande, R.L.K.M.** Degumming-Theory and Practice, Oil Processing Application Unit, Unilever Research Laboratory, The Netherlands.
- [29] **Lawson, H.W.**,1995. Food Oils and Fats : Technology, Utilization, and Nutrition, Chapman & Hall, New York.
- [30] **Shahidi, F.**, 2005. Baileys Industrial Oil and Fats Products, Volume 2, New Jersey.
- [31] **Ataç, Ö.**, 2005. Kızartma Yağının ve Biyodizelin Adsorpsiyon Yöntemi ile Saflaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Anonim**, 743 Rancimat Cihazının Resmi, <http://www.yanco.com.tr/products/metrohm/products/08/tr-f743.html>, 25 Nisan 2007.
- [33] **Kayahan, M.**, 2004. Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretimi, Filiz Matbaacılık, Ankara
- [34] **Shahidi, F.**, 2005. Baileys Industrial Oil and Fats Products, Volume 2, New Jersey.
- [35] **Veldinsk, W.J., Muuse, G. B.,Meijer T.M.M., Cuperus P.F., Van de Sande, M.K.L.R. and Van Putte M.A.P.K.**, 1999. Heat pretreatment of oilseeds: effect on oil quality, *Fett/Lipid*, 7, 244-248.
- [36] **Ersungur, S.**, 2007. Üretim Yönteminin Kolza Tohumu Yağı Özelliklerine Etkisinin incelenmesi, *Devam Etmekte Olan Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [37] **Erickson, R.D.**, 1987. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, American Soybean Association St. Louis Missouri and AOCS Champaign, İllionis.

EKLER

Tablo B1: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Alternatif Yemeklik Yağların Yağ Asidi Bileşimi[2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Badem Çekirdeği yağı (<i>Prunus dulcis</i>)	-	-	-	-	6.5	0.5	1.5	71-77	20	-	-	109-133
Babassu Yağı (<i>Orbignya martiana</i>)	4-6	6-8	44-48	15-20	5-11	-	2.5-5.5	10-16	1-3	-	C 6:0 : 0.1	10-18
Ben Yağı (<i>Moringa oleifera</i>)	-	-	-	1.5	6-9	1	4-7	66-76	1-4	-	C 20:0 : 2-3 C 20:1 : 1 C 22:0 : 6-9	67-73
Cardoon Yağı (<i>Cynara cardunculus</i>)	-	-	-	-	11-14	-	3-4	25	56-60	-	C 20:0 : 0.5	118-125
Hindistancevizi Yağı (<i>Cocos nucifera</i>)	7-9	5-10	46-47	17-20	9-10	-	3	7-8	2	-	C 6:0 : 2	6-12
Mısır yağı (<i>Zea mays</i>)	-	-	-	0.5-2	10-12	0.5-1.5	2-4.5	25-26	59-62	1	-	109-140
Pamuk Yağı (<i>Gossypium hirsutum</i>)	-	-	-	-	22-28	-	1-2	13-15	58-59	0.5	-	90-117

Tablo B1: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Alternatif Yemelik Yağların Yağ Asidi Bileşimi (Devamı)[2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Ethopian Hardal Yağı (<i>Brassica carinata</i>)	-	-	-	-	4-6	-	1-2	10-17	17-25	10-17	C 20:1 : 5-8 C 22:1 : 33-43 C 24:1 : 2	92-128
Düşük Erusik Asitli	-	-	-	-	5.5	-	0.5	42-44	35-37	15-16	-	138
Ketencik (Gold-of- pleasure) Yağı (<i>Camelina sativa</i>)	-	-	-	-	5-6	-	2-3	14-16	15-16	36-37	C 20:0 : 1 C 20:1 : 15-16 C 22:0 : 1-2 C 22:1 : 3	124-153
Ceviz Yağı (<i>Corylus sativa</i>)	-	-	-	-	2-5	0.5	2.5	83-92	3-8	0.5	-	84-99
Kenevir (Hemp) Yağı (<i>Cannabis sativa</i>)	-	-	-	-	5-8	-	3-5	12-13	53	24-25	-	143-166
Hint Hardal Yağı (<i>Brassica juncea</i>)	-	-	-	-	3-4.5	-	1-1.5	11-23	18-25	9-13	C 20:0 : 1 C 20:1 : 4-10 C 22:1 : 27-49	73

Tablo B1: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Alternatif Yemelik Yağların Yağ Asidi Bileşimi (Devamı)[2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Keten Tohumu Yağı (<i>Linum usitaissimum</i>)	-	-	-	-	4-5	-	9-16	14-20	15-25	59-63	C 20:1 : 0.3 C 22:0 : 0.2	196-211
Hardal Yağları (<i>Brassica nigra</i> and <i>Sinapis alba</i>)	-	-	-	-	2-3	-	1	12-30	9-19	10-20	C 20:0 : 0.5 C 20:1 : 0-10 C 22:1 : 32-52	96-122
Zeytinyağı (<i>Olea europaea</i>)	-	-	-	-	10-13	0.5-1	2-3	71-84	7-10	0.5-4	C 20:0 : 0.5 C 20:1 : 0.2	78-94
Tigernut Yağı (<i>Cyperus esculentus</i>)	-	-	-	-	12-15	-	3-5	67-73	6-15	-	-	74-89
Buğdayözü Yağı (<i>Triticum aestivum</i>)	11	-	-	0.4	21	1	1	17-30	44-56	3-11	-	115-129

Tablo B1: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Alternatif Yemelik Yağların Yağ Asidi Bileşimi (Devamı)[2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Palm Çekirdeği Yağı (<i>Elaeis guineensis</i>)	3-5	3-6	48-55	12-19	3-8	-	4-8	15-21	0.5	-	C 6:0 : 2	12-16
Yerfıstığı Yağı (<i>Arachis hypogaea</i>)	-	-	-	-	9-11	-	2-3	41-49	31-32	0.5-1	C 20:0 : 1-2 C 22:0 : 2-3 C 24:0 : 1	73-107
Haşhaş Yağı (<i>Papaver somniferum</i>)	-	-	-	-	10-13	0.2	2-4	22-29	60-68	2-5	C 20:1 : 1-2	133-158
Aspir Yağı (<i>Carthamus tinctorius</i>)	-	-	-	-	6-9	-	1-3	10-12	78-82	-	-	126-150
Susam Yağı (<i>Sesamum indicum</i>)	-	-	-	-	13	-	4	53	38	-	-	100-120

Tablo B2: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Yemelik Olmayan Yağların Yağ Asidi Bileşimi [2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Castor Yağı (<i>Ricinus communis</i>)	-	-	-	-	1-2	-	1-2	3-4	5-6	0.5	Ricinoleic: 87-88 C 20:1 : 0.5	82-90
Crambe Yağı (<i>Crambe abyssinica</i>)	-	-	-	-	2	-	1	17-19	9	6-7	C 20:0 : 1-2 C 20:1 : 4 C 22:0 : 1-2 C 22:1 : 56-59 C 24:0 : 1	93
Cuphea Yağı (<i>viscosissima</i>)	-	75.5	3	1	3	-	0.5	2	5	0.5	C 20:0 : 0.5 C 20:1 : 0.5	-
Genetik olarak modifiye edilmiş	40	37	5	7	3	-	0.5	1.5	2	-	C 6:0 : 4	-
Karanja Yağı (<i>Pongamia glabra</i> = <i>Pongamia pinnata</i>)	-	-	-	-	4-14	-	3-11	44-71	11-18	3	C 20:0 : 2 C 22:0 : 2-6 C 24:0 : 1-3	90
Mowrah (Mahua) Yağı (<i>Madhuca latifolia</i>)	-	-	-	1	16-27	-	20-25	39-51	9-24	-	C 20:0 : 3	65-77

Tablo B2: Biyodizel Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Yemelik Olmayan Yağların Yağ Asidi Bileşimi (Devamı) [2]

	8:0 [%ag.]	10:0 [%ag.]	12:0 [%ag.]	14:0 [%ag.]	16:0 [%ag.]	16:1 [%ag.]	18:0 [%ag.]	18:1 [%ag.]	18:2 [%ag.]	18:3 [%ag.]	Diğer Yağ Asitleri [%ağ.]	İyot Sayısı [g I ₂ /100g]
Nahor Yağı (<i>Mesua ferrea</i>)	-	-	-	-	15	-	12	53	17	-	C 20:0 : 2 C 22:0 : 0.5	90
Neem Yağı (<i>Antelaea</i> <i>azadirachta</i>)	-	-	-	0.2-3	14-16	-	14-24	49-62	2-16	-	C20:0 :1	70-74
Jatropha Yağı (<i>Jatropha</i> <i>curcas</i>)	-	0.1	-	0.1	14-15	1	7	34-45	31-43	0.2	C 20:0 : 0.2 C 22:0 : 0.3	95-107
Rubber seed Yağı (<i>Hevea</i> <i>brasiliensis</i>)	-	-	-	-	7-8	-	9-10	28-30	33-35	20-21	C 20:0 : 0.5	121-145
Sal oil (<i>Shorea</i> <i>robusta</i>)	-	-	-	-	5-9	-	34-48	34-45	2-3	-	C 20:0 : 6-12	33-45
Tütün Tohumu Yağı (<i>Nicotiana</i> <i>tabacum</i>)	-	-	-	-	11	-	3.5	14.5	69.5	1	-	136-147

ÖZGEÇMİŞ

Pınar İLHAN, 1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Hamdullah Suphi Tanrıöver İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Özel İtalyan Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında girdiği YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında lisans derecesini aldı ve aynı yıl İTÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen yüksek lisans öğrencisidir.