

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERFISTIĞINDAN ENZİMATİK EKSTRAKSİYON İLE YAĞ ELDESİNDE
YÜZEY AKTİF MADDE KULLANIMININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar DEĞERLİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Moleküler Biyoloji-Genetik ve Biyoteknoloji Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERFISTIĞINDAN ENZİMATİK EKSTRAKSİYON İLE YAĞ ELDESİNDE
YÜZEY AKTİF MADDE KULLANIMININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bahar DEĞERLİ
(521091114)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Moleküler Biyoloji-Genetik ve Biyoteknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. GülDEM ÜSTÜN

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521091114 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Bahar DEĞERLİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“YERFISTIĞINDAN ENZİMATİK EKSTRAKSİYON İLE YAĞ ELDESİNDE YÜZEY AKTİF MADDE KULLANIMININ ETKİSİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Melek TÜTER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **25 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Tez danışmanım Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN'e bu projede çalışmam için verdiği destek ve anlayıştan ötürü teşekkür ederim. Ayrıca güleryüzüyle, sevgisiyle ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olduğu için ne kadar şanslı olduğumu belirtmek isterim.

Çalışmalarım süresince verdikleri destekten dolayı Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY ve Prof. Dr. Melek TÜTER'e teşekkür ederim.

Eğitimim için beni her zaman destekleyen aileme teşekkürlerimi belirtmek isterim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan arkadaşlarım Burcu GÜLDİKEN, Ebru ÖZKAN, Nur ÇEBİ ve Şule ERDEMİR'e teşekkürlerimi iletmek isterim.

Ocak 2011

Bahar DEĞERLİ
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Yerfıstığı Üretim Hakkında Bilgi.....	3
2.1.1 Yerfıstığı tarımı	4
2.1.2 Dünya’da ve Türkiye’de yerfıstığı üretimi.....	7
2.1.3 Yerfıstığının kullanım alanları	9
2.2 Yerfıstığı Yağı ve Üretimi Hakkında Bilgi.....	10
2.2.1 Yerfıstığı yağı	10
2.2.2 Dünya’da ve Türkiye’de yerfıstığı yağı üretimi.....	12
2.3 Bitkisel Yağ Eldesi ve Rafinasyonu.....	13
2.3.1 Ön işlemler.....	13
2.3.2 Mekanik presleme yöntemiyle ham yağın üretimi.....	15
2.3.3 Solvent (çözücü) ekstraksiyonu yöntemiyle ham yağın üretimi	16
2.3.4 Bitkisel yağ rafinasyonu.....	16
2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi	18
2.5 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Kullanılan Hammaddeler	25
3.2 Yöntemler.....	25
3.2.1 Yerfıstığı tohumlarının öğütülmesi ve karakterizasyonu.....	25
3.2.2 Yerfıstığı yağı örneklerinin yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi	26
3.2.3 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu yağ ekstraksiyonu ile yağ eldesi ve ekstraksiyon veriminin hesaplanması	27
3.2.4 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesine yüzey aktif madde katkısının etkisi.....	28
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
4.1 Yerfıstığı Tohumlarının ve Yağının Karakterizasyonu.....	31
4.2 Yerfıstığı Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi.....	31
4.3 Yerfıstığı Tohumlarından Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ile Yağ Eldesinde Yağ Verimine Ekstraksiyon Parametrelerinin Etkisi	32
4.3.1 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde pH enzim miktarlarının yağ verimine etkisi	32
4.3.2 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, süre artışının yağ verimine etkisi	34

4.3.3 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde yüzey aktif madde ve tuz katkısının yağ verimi üzerindeki etkisi	35
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ	45

KISALTMALAR

V_K	: Enzimatik Yağ Verimi (Katı bakiye üzerinden)
V_S	: Enzimatik Yağ Verimi (Sulu fraksiyon üzerinden)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dünyada yerfıstığı ekim alanı, yerfıstığı, yerfıstığı yağı ve protein unu üretimi	7
Çizelge 2.2 : Ülkelere göre yerfıstığı üretimi, ekim alanı ve verim	8
Çizelge 2.3 : Yerfıstığı tohumlarının bileşimi	10
Çizelge 2.4 : Yerfıstığı yağının bazı karakteristik özellikleri.....	11
Çizelge 2.5 : Yerfıstığı yağının bazı besinsel değerleri	11
Çizelge 2.6 : Yerfıstığı yağının yağ asidi kompozisyonu.....	12
Çizelge 2.7 : Dünya’da yıllara göre yerfıstığı yağı üretimi	12
Çizelge 3.1 : Gaz kromatografi analiz koşulları	27
Çizelge 4.1 : Yerfıstığı tohum yağının yağ asitleri bileşimi.....	31
Çizelge 4.2 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH etkisi.....	32
Çizelge 4.3 : Yerfıstığı fraksiyonunun enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ verimine enzim miktarının etkisi	33
Çizelge 4.4 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi	34
Çizelge 4.5 : Yerfıstığı fraksiyonunun proteaz, Disponil, Labso ve Disponil-proteaz, Labso-proteaz karışımları ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ verimlerinin değişimi	36
Çizelge 4.6 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz ve Disponil karışımları ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, tuz ve Disponil miktarları ile yağ verimlerinin değişimi	37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Türkiye’de yıllara göre yerfıstığı ekim alanı.....	8
Şekil 2.2 : Türkiye’de yıllara göre yerfıstığı üretimi ve evsel tüketim.....	9
Şekil 2.3 : Türkiye’de yıllara göre yerfıstığı yağı üretimi.	13
Şekil 3.1 : Soxhlet düzeneği	26
Şekil 4.1 : Yerfıstığı tohumunun proteaz ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH etkisi	33
Şekil 4.2 : Yerfıstığı tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarına etkisi	34

YERFISTIĞINDAN ENZİMATİK EKSTRAKSİYON İLE YAĞ ELDESİNDE YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, genellikle yağ ekstraksiyonunda kullanılan çözücü ekstraksiyonu yöntemine alternatif olabilecek, çözücüsüz ortamda yüksek yağ verimi ile yağın elde edilebileceği bir yöntemin geliştirilmesidir. Deneylerimizde içerisinde % 49,5 yağ içeren yerfıstığı tohumları kullanılmıştır. Yerfıstığı yağında ise % 59,44 oleik asit ve % 24,38 oranında linoleik asit bulunmaktadır. Alternatif ekstraksiyon yöntemi olarak enzimatik sulu ekstraksiyon seçilmiştir. Enzimatik sulu ekstraksiyonda ortama hücre çeperlerini degrade etmesi için proteaz enzimi katılmıştır. Proteaz enzimi için optimum çalışma koşulları (pH, enzim miktarı ve süre) belirlenmiştir. Enzimatik sulu ekstraksiyonda, yağ verimi üzerine yüzey aktif madde ve yüzey aktif madde-enzim kombinasyonlarının etkisi de incelenmiştir. Yüzey aktif madde kullanımında optimum koşullarının belirlenmesi için ise farklı yüzey aktif madde ve tuz miktarları denenmiştir.

Enzimatik sulu ekstraksiyonda 0,6–1,0 mm tane büyüklüğündeki yerfıstığı fraksiyonunu ile çalışılmıştır. Alcalase 2.5L proteaz enzimi kullanılan deneyler, 50 °C’de 6-24 saat sürede, 1:7 tohum:tampon çözeltisi oranında pH 5-8 aralığında ve gram tohum başına 0,3-1,5 mL enzim kullanılarak yürülmüştür. Alcalase 2.5L enzimi ile belirlenen optimum koşullarda, daha sonra 100 mL çözeltiye ağırlıkça % 5’lik NaCl ve hacimce % 0,5 mL yüzey aktif madde eklenmiştir. Kullanılan yüzey aktif maddeler non-iyonik Disponil NP10 ve anyonik Labsa 101’dir.

Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile yerfıstığı tohumlarından yağ eldesi proteaz ile 50°C’de uygun koşullar pH 7’de, 0,5 mL/gr tohum enzim miktarında, 24 saat olarak tayin edilmiştir. Yerfıstığı yağı ekstraksiyon verimi, sulu ortamdan geri kazanılan yağ miktarı üzerinden %81 olarak saptanmıştır. Ortama katılan yüzey aktif maddelerden Disponil NP10 ile daha yüksek verim elde edilmiştir ve deneylere arttırılan yüzey aktif maddede (1,0-2,0 mL/100 mL çözelti) ve NaCl’deki miktar artışları (ağırlıkça %5 - %15) ile devam edilmiştir. Maksimum değerler % 2 Disponil NP10 kullanıldığında % 88,5 ve % 2 Disponil NP10 - % 15 NaCl kullanıldığında ise 87,5’dir. Ayrıca enzimle beraber yüzey aktif madde kullanıldığında Labsa 101’de görülen verim artışı Disponil’e göre oldukça fazladır. Böylece yüzey aktif madde kullanımının yağ eldesi üzerindeki etkisi belirgin bir şekilde görülmektedir.

EFFECT OF SURFACTANTS ON THE ENZYMATIC EXTRACTION OF OIL FROM GROUNDNUT

SUMMARY

Lipids are essential substances as carbohydrates and proteins that have vital value and play important role in nutrition. Vegetable oils have high nutritional value with the properties such as especially low saturated oil rates; solvability of vitamins dissolving in oil A, D, E, K and containing necessary free saturated fatty acids for cell structure.

Oily seeds are the crops that the greater part of energy is stored. Some oily seeds can be consumed as food but the others are cultivated for oil and pulp obtainment specifically. The production of oily seeds is increased depending upon non-stop growing world population and life standards. Also, technological improvements has resulted in higher production levels and developments with increasing quality and variety.

In our country; soya, canola, peanut, corn and sunflower oil agriculture has take place significantly.

Peanut is from family of leguminosae and it has 45-60% oil, 20-30% protein, 18% carbohydrate, vitamins and minerals in its seeds. India, China, Nigeria, Senegal and United States of America are the countries where the most cultivation of peanut is carried out. The regions of maximal cultivation in our country are Mersin, Silifke, Adana and Hatay in Mediterranean Region. Also, the cultivation is made in Aegean, Thracian and Southeastern Regions. All parts of the peanut plant can be used. The peanut, grown primarily for human consumption, has several uses as whole seeds or is processed to make peanut butter, oil, and other products.

Peanuts are consumed chiefly as roasted seeds or peanut butter and oil in the world. Salted and shelled peanuts, candy, and roasted-in-shell peanuts are the next most common uses for peanuts. The remaining production is used for seed, feed, production of oil, or exported as food or oil.

Nonfood products such as soaps, medicines, cosmetics, and lubricants can be made from peanuts. The vines with leaves are an excellent high protein hay for horses and ruminant livestock. The pods or shells serve as high fiber roughage in livestock feed, fuel (fireplace "logs"), mulch, and are used in manufacturing particle board or fertilizer.

Flavorful peanut oil is organic edible oil obtained from peanut kernels. Peanut oil comprises crucial nutritional value with rich composition of fatty acids oleic and linoleic acids. Cold pressed peanut oil has the physical properties of deep yellow color with pleasant nutty aroma and sweet taste. In addition, the refined oil has light yellow color and has neutral taste. However, highly refined oil makes it virtually devoid of impurities and allergens. Its specific gravity at 25 °C is 0.912-0.920, iodine value of 84–100, and saponification value between 185 and 195. Pleasant and sweet

flavoured peanut oil is low in saturated fats, free from cholesterol, contains essential fatty acid linoleic acid (omega-6) making it as one of the healthiest cooking oils. Being a vegetable oil, it is a good source of plant sterols, especially β -sitosterol. Phyto-sterols competitively inhibit cholesterol absorption in the gut and thereby can reduce cholesterol levels by 10% to 15%. Peanut oil is high in calories. The high calorie content is because of its fats. However, it is especially rich in mono-unsaturated fatty acids (MUFA) like oleic acid (18:1) that helps to lower LDL or "bad cholesterol" and increase HDL or "good cholesterol" in the blood.

Peanut oil contains resveratrol, a polyphenol antioxidant, which has been found to have protective function against cancers, heart disease, degenerative nerve disease, Alzheimer's disease, and viral/fungal infections.

Peanut oil is used to lower cholesterol and prevent heart disease. It is also used to decrease appetite as an aid to weight loss. Peanut oil is sometimes applied directly to the skin for arthritis and joint pain, dry skin, eczema, scalp crusting and scaling without hair loss, and other skin disorders that cause scaling. Rectally, peanut oil is used in ointments and medicinal oils for treating constipation. Pharmaceutical companies use peanut oil in various products they prepare for internal and external use.

Vegetable oils may be produced by the conventional methods such as mechanical pressing and solvent extraction. Hexane is used as solvent and generally the oil production efficiency is obtained but hexane is a toxic substance and have explosive property. Additionally, it releases hazardous and volatile substance. Conventional processes for the extraction of oil involve mechanical treatment, by pressing seed meat, and a solvent step, that submit the cake for further extraction with n-hexane. Although these technologies are economically justifiable, its well-known drawbacks: damage to the environment and quality loss of finished products (e.g. high free fatty acids and lower resistance to rancidity) are causes to search a new method.

Enzymatic extraction uses enzymes to degrade the cell walls with water acting as the solvent. This makes fractionation of the oil much easier. The costs of this extraction process are estimated to be much greater than hexane extraction. The enzymatic extraction can be supported by ultrasonication. Therefore, the aqueous and enzyme-assisted aqueous extraction as alternative come into prominence to cease the use of solvents and obtain oil with high efficiency both environment-friendly and safely. The aqueous extraction method is carried out at lower temperature with respect to solvent-based extraction method and higher quality of oil is obtained but the difficulty of this process is not to able to extract oil with high efficiency. Therefore, there are studies of aqueous enzymatic extraction to overcome this problem. The aqueous enzymatic extraction process provides important advantages from the viewpoint of environment and safety. The extraction efficiency may be increased by the aqueous enzymatic extraction process as well.

The aim of all extraction procedures is to separate cellular or fluid lipids from the other constituents, proteins, polysaccharides, small molecules (amino acids, sugars...) but also to preserve these lipids for further analyses. The preservation of proteins involves special precautions found in delipidation procedures.

There is a great diversity of methodologies because biological tissues are not similar when considering their structure, texture, sensitivities and lipid contents. Removing the non-lipids without losing some lipids is a complex challenge, extracting some specific lipids is not always reliable for other kinds of lipids.

The high sensitivity of the analytical methods needed for low amounts of extracted lipids requires the use of very pure solvents and clean glassware. The chemical nature of the extracted lipids must also be taken into consideration. Furthermore, all lipids must be protected against degradation through oxidation by solvent, oxygen, enzymes in combination with temperature and light.

The aim of this study is the investigation of a method intended for elimination of toxic effects, economical issues and high yield of oil obtainment that is an alternative to solvent extraction by the use of generally hexane. The peanut seeds comprising 59.44% oleic acid and 24.38% linoleic acid were used in the experiments. The aqueous enzymatic extraction was selected as alternative. In addition, the effects of surfactants and the enzyme-surfactant combinations were tried.

In aqueous enzymatic extraction, the optimum conditions (pH, enzyme amount and duration) were determined for the enzyme of proteaz that degrades the cell walls. In use of the surfactants, different amounts of surfactants and salt were tried.

In aqueous enzymatic extraction, the seed fraction of 0.6 mm – 1.0 mm was worked with. The experiments by using proteaz enzyme Alcalase 2.5L were conducted in 50°C, pH 5-8 with 1:7 seed:buffer solution rate during 6-24 hours. After the determination of optimum conditions for Alcalase 2.5L enzyme, % 5 NaCl by weight and %0.5 surfactant by volume to 100 mL of buffer solution. The surfactants used in the experiments were non-ionic Disponil NP10 and anionic Labsa 101.

Alcalase 2.5L Type-DX is a protease obtained from *Bacillus*. It has a high proteolytic activity of 2,5 AU/gr (Anson Units/gram). The conditions that the enzyme is active are the temperature between 55 °C and 70 °C and pH 4-8 depending upon the substrate type.

Labsa, the linear alkylbenzene sulfonic acid is the largest-volume synthetic surfactant because of its relatively low cost, good performance, the fact that it can be dried to a stable powder and the biodegradable environmental friendliness as it has straight chain. Labsa is an anionic surfactants with molecules characterized by a hydrophobic and a hydrophilic group. Surfactants are widely used in the industry needed to improve contact between polar and non-polar media such as between oil and water or between water and minerals. Linear alkylbenzene sulfonic acid is mainly used to produce household detergents including laundry powders, laundry liquids, dishwashing liquids and other household cleaners as well as in numerous industrial applications like as a coupling agent and as an emulsifier for agricultural herbicides and in emulsion polymerization. Also, Disponil NP10 is nonionic and shows stabilizing properties in emulsions and dispersions. It is used as emulsifier, dispersing agent and wetting agent in various applications.

The determined suitable conditions at 50°C of peanut oil obtainment by aqueous enzymatic extraction with proteaz were designated as pH 7, enzyme amount of 0.5 mL/g seed and duration of 24 hours. The extraction yield of peanut oil was determined as 81% over oil amount recovered from aqueous medium. Higher yield was obtained from the surfactant Disponil NP10 and thus the experiments was continued with the increases in amounts of surfactants (1.0-2.0 mL/100 mL buffer solution) and salt (%5 -15 by weight). The maximum yield values are 88.5% when 2% Disponil NP10 was used and 87.5% when % 2 Disponil NP10 and % 15 NaCl were used. Additionally the increase in yield in case of the enzyme-surfactant combination is higher with Labsa 101. Thus, the effect of surfactant use in oil obtainment is clearly seen.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yağlar; karbonhidratlar ve proteinler gibi insan vücudu için yaşamsal değeri olan ve beslenmede önemli rol oynayan temel maddelerdendir. Özellikle doymuş yağ oranlarının düşük olması, A, D, E, K gibi yağda eriyen vitaminleri çözmesi ve hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermesi gibi özellikleriyle bitkisel yağlar, yüksek besin değerine sahiptir.

Ülkemizde soya, kanola, yerfıstığı, mısır ve ayçiçek yağı tarımı önemli yer tutmaktadır.

Baklagiller familyasından yerfıstığı (*Arachis hypogaea*) tohumlarında %45-60 oranında yağ, %20-30 oranında protein, %18 oranında karbonhidrat, vitaminler ve madensel maddeler bulunur. Yerfıstığı ekiminin en fazla yapıldığı yerler arasında Hindistan, Çin, Nijerya, Senegal ve Amerika Birleşik Devletleri yer almaktadır. Ülkemizde en yoğun ekiminin yapıldığı bölgeler; Akdeniz bölgesinde Mersin, Silifke, Adana, Hatay'dır. Ege, Trakya ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde de ekimi yapılmaktadır. Yerfıstığı yağı ise yağ asidi kompozisyonu açısından oleik asit ve linoleik asitçe zengin olup önemli besinsel değere sahiptir.

Bitkisel yağlar mekanik presleme ve solvent ekstraksiyonu gibi geleneksel yöntemlerle üretilirler. Çözücü olarak genellikle *n*-hekzan kullanılır ve yüksek yağ verimi elde edilir. Fakat *n*-hekzan toksik bir maddedir ve patlayıcı özelliğe sahiptir. Ayrıca atmosfere zehirli uçucu madde salınımı yapar. Dolayısıyla *n*-hekzan gibi çözücü maddelerinin kullanımını durdurmak ve hem çevre dostu hem de güvenli şekilde yüksek verimde yağ eldesi için alternatif olarak sulu ve enzim katkılı sulu ekstraksiyon büyük önem kazanmıştır.

Sulu ekstraksiyon yöntemi, solvent bazlı ekstraksiyon yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve daha yüksek kalitede yağ elde edilir. Fakat bu prosesin zorluğu yüksek verimde yağ elde edilememesidir. Bu sorunu aşmak için de enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi üzerinde çalışılmaktadır. Enzimatik sulu

ekstraksiyon prosesi çevre ve güvenlik açısından önemli avantaj sağlamaktadır. Enzimatik sulu ekstraksiyon prosesiyle ekstraksiyon verimi de arttırılabilmektedir.

Bu çalışmada, enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemiyle yerfıstığından yer eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla proteaz enzimi ekstraksiyon ortamına ilave edilip, pH, süre ve enzim miktarı parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullarla ayrıca ekstraksiyon ortamına belirli konsantrasyonlarda tuz ve yüzey aktif madde bileşikleri katılmış ve yağ verimine etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan yüzey aktif maddeler Disponil NP10 ve Labsa 101 sırasıyla nonyonik ve anyonik özelliklere sahiptir. Ayrıca sadece enzim kullanmaksızın sadece yüzey aktif maddelerin de yağ eldesindeki etkisi araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR

2.1 Yerfıstığı ve Yerfıstığı Üretimi Hakkında Bilgi

Yerfıstığı (*Arachis hypogaea*) baklagiller familyasından tek yıllık ve yazlık bir yağ bitkisidir. Yerfıstığının dünyada ekildiği alanlar 40 derece kuzey ve 35 derece güney enlemleri arasındaki yerlerdir. Kültürü yapılan yerfıstıklarında kromozom sayısı $2n=40$ iken bazı yabani türlerinde $2n=20$ olabilmektedir. Bu fark kültürü yapılan yerfıstıklarının ayırt edilmesinde önemli rol oynar [1]. Kabuğunun üzerindeki işlemler sebebiyle *arachis*, toprak altında yetişmesi sebebiyle de *hypogaea* adını almıştır [2].

Yaklaşık 3500 yıllık geçmişe sahip yerfıstığının anavatanı birçok tarihçi tarafından Brezilya olarak belirtilir. Özellikle Peru tarımında önemli bir yere sahip olan yerfıstığı Portekizli tüccarlar tarafından İspanya ve Afrika'ya götürülmüştür. Yerfıstığını ve yetiştirme şartlarını Kuzey Amerikalılar, buraya gelen Afrikalı kölelerden öğrenmişlerdir. Tarihsel veriler, 1800'lü yıllarda yerfıstığının Güney Caroline'da yağ ve yiyecek olarak ve hatta kakao yerine kullanıldığını göstermektedir. 1900'lü yıllarda ise yerfıstığı yoksulların yiyeceği olmuş fakat ekim ve hasadının yavaş olması sebebiyle yerfıstığı yetiştiriciliği fazla yaygınlaştırılamamıştır. ABD'de 1860 yılında iç savaş döneminde yerfıstığı tüketiminde yaygınlık görülmüştür. Batılı tüccarların Asya seferlerinde fıstığı Anadolu'ya tanıtmaları ile yerfıstığının Anadolu'da yaygınlaşması anlatılır. Ülkemizde yerfıstığı ilk olarak Trakya ve Ege Bölgesi'nde daha sonra Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu'da yaygınlaşmıştır. Güney bölgesinde ilk olarak Osmaniye'de ekimi başlamıştır [3].

Yerfıstığı kazık köklü bir bitkidir ve bu kök etrafında birçok yan kök bulunur. Kökler 90-120 cm derinliğe kadar inebilirler. Ana ve yan kökler üzerinde urcuklar halindeki çıkıntılarda havanın serbest azotunu bağlayan *Rhizobium* bakterileri bulunmaktadır [1]. Ortalama 45-60 cm boyundaki bitki bazen dik, bazen de yatık olarak büyüyen gövdesinde dört yaprakçıklı bileşik yapraklar bulunur. Yaprakların koltuğunda

kelebek biçimli küçük çiçekler açar [4]. Çiçeklenme ekimden 30-50 gün sonra başlar. Çiçekler çoğu zaman teker teker sabaha karşı saat 3-4 sıralarında açarlar. Renkleri sarı, beyaz veya erguvan renkte olabilirken genellikle portakal sarısıdır. Bir yerfıstığı bitkisi 500-1000 adet çiçek oluşturabilirken bu çiçeklerin %50-75'i döllenerek ginefora'ya (toprak altındaki kapsüllerin toprak üzerindeki saplara bağlandığı uzantılar) ve gineforların da %8-13'ü toprağa girerek meyveye dönüşür [1]. Meyve kabukları serttir ve gelişimini toprağın içinde tamamlar. Meyvelerin her birinde iki ya da üç kırmızı, zarsı bir kılıfla örtülü tohum bulunur [4]. Koyu renkli tohumlar protein açısından, renkli tohumlar ise yağ açısından daha zengindir. Tohum ebatları 9-24 mm uzunluğa 6-14 mm arasında enine sahip olabilir. Küçük tohumlu yağlık çeşitler, büyük tohumlular çerezliktir [1].

2.1.1 Yerfıstığı tarımı

Yerfıstığı tropik bölgelerden orta enlemlere kadar yetişmektedir. Vejetasyon devresi tropiklerde 100-140 gün, subtropik iklimin hakim olduğu yerlerde ise 180 gün civarındadır. Aylık sıcaklık ortalaması 18-20°C, yağmur isteği 500-600 mm olmalıdır. Yağışın, yerfıstığın yetiştiği aylara bölünmesi büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple yerfıstığının Türkiye'de sulanmadan yetiştirilmesi mümkün değildir.

Yerfıstığı için optimum toprak iyi drene edilmiş gevşek yapılı, kumlu, kalsiyumu fazla ve orta derecede organik madde içeren topraklardır. Çok ağır ve fazla killi topraklar tercih edilmemelidir [5]. Toprak pH 6,0-6,4 arasında olmalıdır. pH'sı 5,9'dan az asitli topraklarda kalsiyum mineralleri alamayan tohumlar normal şekilde gelişmez, yerfıstığı kireçli topraklardan çok hoşlanmazlar [6].

Yerfıstığı tohumları, 5-40°C toprak sıcaklığında çimlenebilir. Tohumlarının çimlenme ve sürüm vermesi için gerekli optimum toprak sıcaklığı ise 30-35°C'dir. Ekim zamanı toprak sıcaklığının 12-15°C'nin altına düşmesi durumunda, tohumların çimlenme süresi oldukça uzamasına sebep olur. Sürenin uzamaması için toprak sıcaklığı 15-20 °C ye düşmeden, yerfıstığı ekimine başlanması daha uygundur.

Yerfıstığı tarımı başlıca 5 ana aşamadan oluşur.

Toprak hazırlama aşamasında; toprak sonbaharda pullukla 20-25 cm derinlikte sürülür. Toprak kışın bu şekilde kalırken ilkbaharda yüzlek olarak kültüvatör ile karıştırılır. Daha sonra üzerinden tapan veya merdane geçirilir ve toprak yüzeyi bastırılır. Yerfıstığı ekilecek tarla kesinlikle toprak tava gelmeden işlenmemelidir.

Toprak işleme sırasında meydana gelen kesekler ile yerfıstığı iğnelerinin (gineforların) toprağa girmesini engellenir [6].

Gübreleme aşamasında; yerfıstığı topraktaki besin maddelerini en iyi değerlendiren bitkilerden biridir. Toprakta en fazla azot, potasyum ve kalsiyum kaldırmaktadır. Yerfıstığı kendisi için gerekli azotun önemli kısmını köklerindeki yumrucuklarda yaşayan bakterilerin havadaki azotu bağlaması yoluyla temin eder. Ancak bunun için toprak bu bakterilerle temas etmeli veya tohumlar bu bakterilerle aşılmalıdır. Yerfıstığı yetiştirilen yerlerde bakteriler sayesinde ortalama 25 kg azot/dekar havadan bağlanır. Bu miktarın %30-40'ı toprakta kalır, % 60-70'i ise bitki tarafından kullanılmaktadır. Bitkinin ilk devrelerinde, yerfıstığının köklerinde nodozite (yumrucuklar) oluşuncaya kadar azota ihtiyaç duyulur. Ekim öncesinde yerfıstığı yetiştirilecek toprağa *Rhizobium* bakterisi bulaşık ise 2-3 kg/dekar saf azot içeren gübre atılması yeterlidir.

Bitkiler çiçeklenme döneminde kontrol edildiğinde yeterli yumru oluşumu yoksa birinci sudan önce 7-9 kg/dekar saf azot olacak şekilde gübreleme yapılmalıdır. Bakteri aşılması yapılmamışsa belirtilen azot miktarı 20 kg/dekar'a çıkarılabilir. Azotun yarısı ekim sırasında diğer sırası ise birinci ve ikinci sulama ile birlikte verilir. Toprağın ve tohumun azot bakterilerince aşılınmış olduğu düşünülürse 13-14 kg/dekar diamonyum fosfat gübresi atılırsa bitkinin ihtiyacı olan fosfor ile azotun ekimle beraber verilecek kısmı karşılanmış olur. Azot ihtiyacının karşılanması için bir dekar için sadece azot içeren %21'lik amonyum sülfattan 12-14 kg, %26'lık amonyum nitrattan 10 kg, %46'lık üre gübresinden 4,5-6,5 kg gübre ve dozlarından herhangi birisi verilirse azot ihtiyacı karşılanmış olur. Gerekli gübrenin tamamı ekim öncesinde son diskaro altına verilir. Anıza ekilen yerlerde azot eksikliği daha çok görüldüğü için üst gübrelemede verilecek azot dozu arttırılmalıdır. Eğer çıkıştan sonra bitkilerde bir sararma görülürse ve bu sararma çiçeklenme devresinde de devam ederse, birinci veya ikinci sudan önce 15-20 kg amonyum nitrat/dekar veya 10 kg/dekar verilerek tarla sulanır.

Fazla azot uygulaması yerfıstığının koyu yeşil kalmasına, bitkilerin hızlı büyümesine, fazla çiçek açmayan ve meyve vermeyen çok dallı gevşek dokulu bir bitki olmasına sebep olur. Azot yetersizliği ise bitkinin bodur kalmasına ve yapraklarının sararmasına sebep olur ve kimden 4 hafta sonra yaprak analizi yapıldığında azot oranı %3,7'nin altına düşerse etkileri görülmeye başlar [1].

Ekimle beraber verilen fosforlu gübre yerfıstığında verim artışları sağlamaktadır. Fosfor yerfıstığında meyve oluşumunu arttırırken aynı zamanda boş kapsül oranını da azaltmaktadır. Ayrıca bitkinin azot alımını da teşvik etmektedir. Eksikliğinde ise yaprak ve meyveler tam olarak gelişemez ve küçük kalır. Yaprak solgun mavimsi bir renge döner. 20-25 kg/dekar 18:46:0 gübresi uygulandığında bitkinin fosfor ihtiyacı ile azotun ekimle beraber verilecek kısmı karşılanmış olmaktadır [6].

Yetiştirme süresi boyunca yerfıstığı topraktan fazla miktarda K_2O kaldırmaktadır. Ancak Türkiye topraklarında yeterince potasyum bulunur. Bu nedenle rastgele potasyumlu gübre uygulanmamalıdır. Fazla miktarda potasyum kalsiyum alımını engellediğinden toprak içerisine girmekte olan iğnelerin çürümmesine neden olmaktadır. Potasyum gübrelemesi toprak ve yaprak analizlerine göre yapılmalıdır. Hesaplanan potasyumun tamamı ekimle birlikte verilmelidir.

Kalsiyum yerfıstığı için çok önemli bir besin elementidir. Toprak pH'sı 5,9'un altına düştüğünde kesinlikle kalsiyum gübrelemesine (kireç) ihtiyaç duyulur. Kalsiyum eksikliğinde ise boş meyve oranı artar ve tohumun çimlenme oranı önemli ölçüde düşer. Yerfıstığı ekilen toprak çok kumlu ise kalsiyum eksikliği görülür. Kalsiyum fazlalığı durumunda ise demir eksikliği ortaya çıkmaktadır. Kalsiyum eksikliğinde bitki bodur kalır, dal uçlarındaki yaprakların şekli bozulur veya yaprak damarları arasında lekeler meydana gelir.

Ekim aşamasında; yerfıstığı ana ürün olarak ekilirse toprak sıcaklığının 13-15°C üzerinde olmalıdır. 13-14°C'de 15 günde çimlenme olmaktadır. Yerfıstığında ekim sıklığı, ekim zamanına, yetiştirilecek çeşidin gelişme formuna ve toprak yapısı faktörlerine göre değişmektedir. Hafif dereceli kumsal topraklarda ve ana ürün ekimlerinde geniş sıralı, 2.ürün ekimlerinde ve orta dereceli topraklarda ise dar sıralı ekim yapılmalıdır.

Bakım aşamasında; yerfıstığında en önemli bakım işleri arasında çapalama ve yabancı ot kontrolü, boğaz doldurma, sulama ve zirai mücadele işleri gelir. Yerfıstığı zararlıları kırmızı örümcek, bozkurtlar, tel kurdudur. Hastalıklar ise kök boğazı çürüklüğü, sapçürüklüğü ve yaprak lekedir.

Hasat ve kurutma aşamasında; yerfıstığının uzun süre bozulmadan saklanabilmesi için, kabuklu olarak %9'un altında, iç olarak ise %7'nin altında nem içeriğine sahip olmalıdır [6].

2.1.2 Dünya’da ve Türkiye’de yerfıstığı üretimi

Son yıllarda yerfıstığı yağı tüketimi artışıyla yerfıstığı tarımında da artış göstermiştir. Dünyadaki yerfıstığı ve yerfıstığı yağı üretimi ile ilgili 2000/01-2010/12 dönemine ait bilgiler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Dünyadaki 2000/01’den beri yerfıstığı üretimi yılda yaklaşık 33 milyon tondur. 2000-2010 döneminde yerfıstığı üretim aralığı 4,52 -5,14 milyon ton aralığında değişmektedir ve ortalama üretim 4,86 milyon tondur. Ülkelere bakıldığında Çin %44, Hindistan %20, Nijerya %11 ile en büyük üreticilerdir ve dünya yerfıstığı yağı üretiminin %75’ini oluşturmaktadırlar [7]. Çizelge 2.2’de ise ülkelere göre yerfıstığının üretimi, ekim alanı ve verim bilgileri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Dünyada yerfıstığı ekim alanı, yerfıstığı, yerfıstığı yağı ve protein unu üretimi [7].

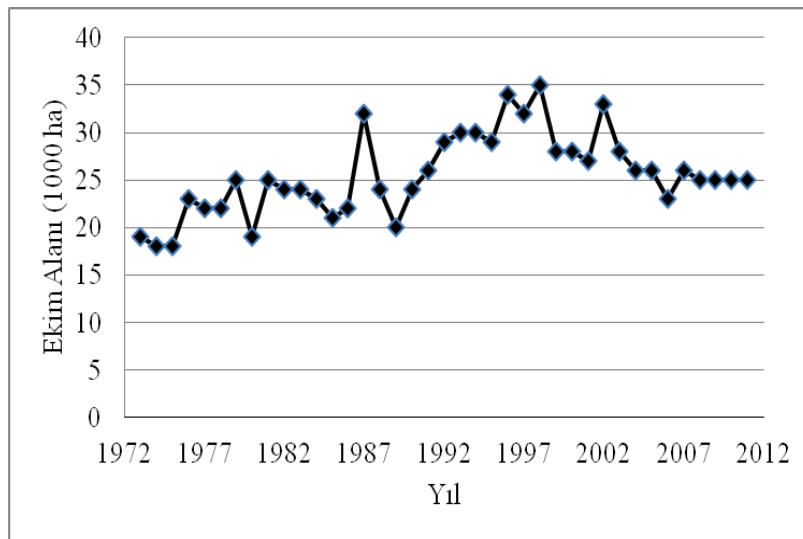
Yıllar	Ekim Alanı (milyon ha)	Üretim (milyon ton)	Kırık Tohum Üretimi (milyon ton)	Yerfıstığı Yağı Üretimi (milyon ton)	Protein Unu Üretimi (milyon ton)
2000	23,33	31,43	14,36	4,53	5,40
2001	23,01	33,81	16,06	5,14	6,06
2002	22,74	30,82	14,35	4,52	5,38
2003	22,85	32,61	15,59	5,03	5,86
2004	23,59	33,15	15,48	5,05	5,73
2005	23,60	33,14	15,99	4,93	6,01
2006	22,23	31,03	14,13	4,77	5,48
2007	23,10	32,59	15,10	4,95	5,94
2008	23,18	34,47	15,42	4,97	6,07
2009	20,18	32,98	14,39	4,67	5,66
2010	21,11	34,05	15,11	4,91	5,94

Türkiye’de yer fıstığı tarımı Akdeniz Bölgesi ile Ege Bölgesi’nin bazı yerlerinde yapılır ve yerfıstığı ekim alanının %90’ı Akdeniz Bölgesi’nde yer almaktadır. Türkiye’de yerfıstığı tarımının en fazla yapıldığı yerler sırasıyla Osmaniye, Adana, İçel, Aydın, Kahramanmaraş, Antalya, Muğla ve Hatay’dır. Buna göre ülkemizde

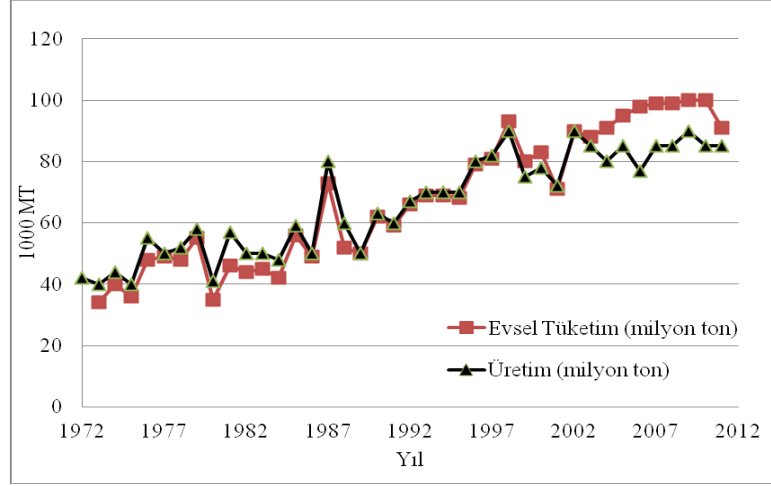
yerfıstığı tarımının daha çok Akdeniz ve Ege bölgelerinin bazı yerlerinde yapıldığı söylenebilir. Yerfıstığında yağlık çeşitlerin geliştirilmesi ile hasat ve harmanda mekanizasyonun gerçekleştirilmesi özellikle Güney Anadolu bölgesinde ikinci ürün olarak, GAP bölgesinde de ekim nöbetinde ana ve ikinci ürün olarak üretimi arttırabilecektir [5].

Çizelge 2.2 : Ülkelere göre yerfıstığı üretimi, ekim alanı ve verim değerleri [8].

Ülkeler	Alan (milyon ha)			Verim (ton/ha)			Üretim (milyon ton)		
	2009	2010	2011	2009	2010	2011	2009	2010	2011
ABD	0,44	0,51	0,45	3,83	3,71	3,48	1,68	1,89	1,57
Çin	4,38	4,53	4,50	3,36	3,45	3,44	14,71	15,64	15,50
Hindistan	5,30	6,00	5,00	0,92	1,00	1,02	4,90	6,00	5,10
Nijerya	1,25	1,25	1,25	1,24	1,24	1,24	1,55	1,55	1,55
Senegal	1,06	1,00	1,00	0,97	1,10	1,00	1,03	1,10	1,00
Endonezya	0,75	0,75	0,75	1,67	1,67	1,67	1,25	1,25	1,25
Arjantin	0,22	0,28	0,27	3,80	3,57	3,40	0,84	1,00	0,90
Brezilya	0,10	0,10	0,10	2,47	2,50	2,60	0,24	0,25	0,26
Diğer	6,90	6,93	6,93	1,04	1,03	1,03	7,16	7,13	7,17
Dünya	20,40	21,35	20,25	1,64	1,68	1,69	33,36	35,81	34,30



Şekil 2.1 : Türkiye’de yıllara göre yerfıstığı ekim alanı [9].



Şekil 2.2 : Türkiye’de yıllara göre yerfıstığı üretimi ve evsel tüketim [10].

2.1.3 Yerfıstığının kullanım alanları

Yerfıstığı tohumları; hem insanlar hem de hayvanlar için içerdiği yağ, protein, karbonhidrat, vitaminler ve mineral maddeler açısından değerli bir besin kaynağıdır. Yerfıstığı tohumları çeşitlere göre % 44-56 oranında yağ içermektedir. Yerfıstığı yağı, tat ve dayanıklılık özellikleri bakımından pek çok bitkisel yağdan daha değerlidir. Yağı çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe, çok önemli bir yem katkı maddesidir. Yerfıstığı küspesinde, yaklaşık % 45 ham protein, % 24 azotsuz öz maddeler ve % 5,5 mineral maddeler bulunur. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde, bol miktarda yerfıstığı küspesi karma yemlerin yapımında kullanılmaktadır. Yerfıstığı tohumlarında yaklaşık % 18 oranında karbonhidrat ile bol miktarda K, Ca, Mg, P ve S gibi madensel maddeler ile A, B ve E vitaminleri bulunmaktadır.

Yerfıstığı bir baklagil bitkisi olduğu için, yeşil aksamı da çok değerli bir hayvan yemidir. Yeşil yem olarak doğrudan hayvanlara yedirilir ya da kurutularak balya yapılır ve kış mevsiminde hayvanlara verilir. Yerfıstığının kuru otu % 11 protein, % 5 yağ, % 22 ham selüloz, % 42 azotsuz öz maddeler, % 10 kül ve % 10 su içermektedir. Yerfıstığı saplarında % 7,1 oranında hazım olunabilir protein bulunur, bu sebeple de yerfıstığı sapının yem değerini daha yüksek olmaktadır. Yerfıstığı sapları genellikle süt sığırcılığında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, silo yemi yapılarak da değerlendirilmektedir. Yerfıstığı meyvelerinden tohumu çıkarıldığında geriye kalan kabuk % 6-7 ham protein, % 1-2 yağ, % 60-67 ham lif, % 35-45 selüloz, % 27-33 lignin ve % 2-4 kül içerir. Bu nedenle yerfıstığı kabukları, sunta yapımında, yem dolgu maddesi olarak, mantar yetiştiriciliğinde, yakacak olarak, yapay odun

yapımında dolgu maddesi olarak, yapay kömür yapımında, sığır yetiştiriciliğinde kaba yem olarak, kümes hayvanları yetiştiriciliğinde altlık olarak ve malç olarak değerlendirilir [2].

Yerfıstığı 100 gr tüketildiğinde 600 kalorilik enerji açığa çıkmaktadır. Yorgunluğu gidermesi ve beynin daha iyi çalışmasını sağlaması önemli özellikleri arasındadır. Beslenme bakımından önemli olan yağ asitlerinin sekiz tanesini içerir. En fazla oleik ve linoleik gibi doymamış yağ asitlerini içerir. Yerfıstığı yağında bol miktarda bulunan antioksidan madde, tokoferol (%0,05) yağın oksitlenme ile bozulmasını önlemektedir. Yerfıstığı yağı, kızartmalarda, bisküvi, pasta, şekerleme ve balık konservelerinin hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca margarin yapımında da kullanılmaktadır.

Yerfıstığı tohumları protein içerikleri bakımından oldukça zengin olup protein oranı yaklaşık % 28 dolaylarındadır. Yerfıstığında proteini oluşturan amino asitlerin kolay sindirilebilir olması, beslenmede tercih sebebi olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, yerfıstığı tohumları, kavru olarak çerez olarak, tohumların ezilmesi ve çeşni veren maddelerin katılmasıyla fıstık ezmesi olarak tüketilir [11].

Çizelge 2.3 : Yerfıstığı tohumlarının bileşimi [12].

Bileşim	Ortalama Değer (%)
Su	5,0
Protein	30,0
Yağ	48,0
Karbonhidrat	15,5
Ham lifler	3,0
Kül	2,0

2.2 Yerfıstığı Yağı ve Üretimi Hakkında Bilgi

2.2.1 Yerfıstığı yağı

Yerfıstığı yağı açık sarı renkte, kendine özgü tat ve kokuda bir yağdır. Özellikle pamuk yağı ile karşılaştırıldığında fosfolipid ve yağ dışı maddeleri az miktarda içerdiği için rafinasyonu oldukça kolaydır. Bazı özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.4 : Yerfıstığı yağının bazı karakteristik özellikleri [13].

Özellik	Değerler
Renk (Lovibond, maksimum)	Sarı 16-25, 2,0 kırmızı
Renk (görsel)	Açık sarı
Isı değeri	40,4 mJ/kg
İyot sayısı (Wijs)	86-107
Kinematik viskozite (21,1°C)	70,7 cSt
Erime noktası	0-3°C
Yağ asitlerinin erime noktası	22-30°C
Nem ve uçucu maddeler	%0,23
Kırılma indeksi (40°C)	1,460-1,465
Sabunlaşma sayısı	187-196
Özgöl ağırlık (20°)	0,912-0,920
Özgöl ısı (Cp, sıvı yağ)	0,4914+0,004 T (°C)
Yüzey gerilimi	35,6 mN/m
Titre	26-32°C
Sabunlaşmayan maddeler	%0,40

Çizelge 2.5 : Yerfıstığı yağının bazı besinsel değerleri [14].

Besinsel enerji	884 kcal/100g
Total yağ	100g
Doymuş yağ	16,5g
Mono-doymamış yağ	52,3g
Çoklu-doymuş yağ	26,3g
Kolesterol	0mg
E vitamini	25mg

Çizelge 2.6 : Yerfıstığı yağının yağ asidi kompozisyonu [15].

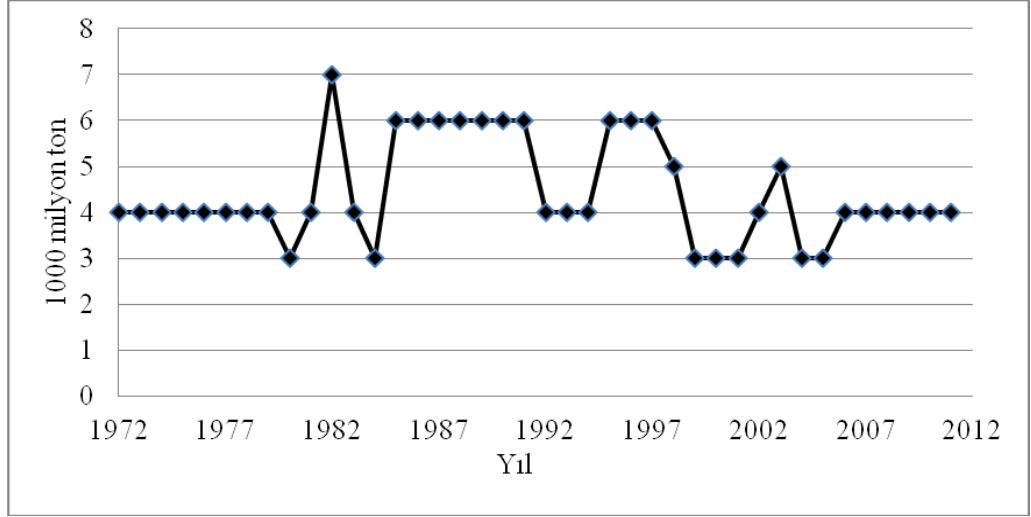
C14:0	< 0,2
C16:0	6 – 15,5
C16:1	< 1,0
C18:0	1,3 – 6,5
C18:1	36 - 72
C18:2	13 - 45
C18:3	< 2,0
C20:0	1 – 2,5
C20:1	0,5 – 2,1
C20:4	1 – 2,5
C22:0	1,5 – 4,8
C24:0	1,0 – 2,5

2.2.2 Dünya’da ve Türkiye’de yerfıstığı yağı üretimi

Çizelge 2.7’da yıllara göre yerfıstığı üretim miktarları ülkelere göre verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Dünya’da yıllara göre yerfıstığı yağı üretimi [16].

	2007	2008	2009	2010	2011
Çin	2020	2174	2189	2372	2387
Hindistan	1675	1545	1165	1435	1145
Senegal	48	155	210	218	218
Nijerja	200	200	200	200	200
Sudan	150	150	150	150	150
Arjantin	68	82	50	63	63
ABD	72	65	63	84	60



Şekil 2.3 : Türkiye’de yıllara göre yerbustığı yağı üretimi [17].

2.3 Bitkisel Yağ Eldesi ve Rafinasyonu

2.3.1 Ön işlemler

Yağlı tohumlardan yağ eldesine başlamadan önce tohumlar bazı ön işlemlerden geçirilir. Genel olarak tohumların temizlenmesi, tohumsal yapının farklılığından dolayı uygulanması gereken bir kısım işlemler ve uygulanacak yağ alma yönteminin gerektirdiği hazırlıklar ön işlemleri teşkil eder.

Ön işlemler, temizleme, pamuk tohumu için linterleme, tohumun nemlendirilmesi, kabuk kırma ve ayırma, pulcuk haline getirme ve kavurma olarak sayılabilir. İnsanlar tarafından çeşitli şekillerde tüketilen bitkisel kaynaklı gıdaların işlenmesinde uygulanan aşamalardan ilki genellikle hammaddenin temizlenmesidir. Hammadde çoğu zaman farklı oranlarda taş, toprak, kumi metal parçaları, bitkisel kalıntılar vb. yabancı maddeler içerir.

Yağlı tohumlardaki yabancı maddeler, irilik, şekil, yoğunluk ve miktansılık özelliklerinden yararlanarak çalışan sistemler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır.

Elekler, triyörler, pnömatik (havalı) ayırıcılar, mıknatıs sistemi, linterleme makinaları (pamuk tohumunu liflerinden ayırmada), fırçalama makinaları yağlı tohumların temizlenmesinde kullanılan başlıca sistemlerdir. Aşağıda bu sistemlerin tohumun hangi özelliğinden yola çıkılarak oluşturduğu açıklanmıştır [18].

Elekler: İrilik esasına göre ayırmada kullanılır.

Triyörler: Şekil farkından faydalanarak ayırmada kullanılır.

Pnömatik ayırıcılar: Yoğunluk farkından yola çıkılarak ayırmada kullanılır.

Mıknatıs sistemi: Yağlı tohumlar içinde bulunması muhtemel olan ve tesislerde yer alan makinalara zarar verme olasılığı bulunan metal parçalarını mıknatıslık özelliğinden yola çıkarak ayırmada kullanılır.

Yağlı tohumların nemlendirilmesi: Yağlı tohumlarda kabuk kırma ve ayırma, pulcuklandırma, kavurma gibi işlemlerin daha kolay uygulanabilmesi için tohum nem oranının %16-18 olması gerekmektedir. Bu nedenle yağlı tohumların istenen nem derecesine getirilebilmeleri için aşağıda belirtildiği şekilde nemlendirilmeleri gerekmektedir [18]:

- Tohuma verilen su, homojen bir dağılım sağlamak için püskürtme şeklinde verilmelidir.
- Tohumun suyla temas süresi mümkün olduğunca uzak tutulmalıdır. Eğer yağda zedelenmiş tohum miktarı yüksek değilse bu süre 3-4 gün olabilir.
- Nemlendirmeden sonra tohumun yüzeyinde su kalmamalıdır.
- Nemlendirilmiş tohumlar çabuk bozulacağı için hemen yağa işlenmelidir.

Kabuk kırma ve ayırma: Kabuk %1 yağ içermesi, protein içeriğinin ise çok düşük olması nedeniyle tohumdan uzaklaştırılması gerekir. Kabuğun tohumla uzun süre temas halinde bulunması, presleme sırasında kabuk tarafından emilen yağın geri kazanılamaması nedeniyle yağ kaybına, çözücü ekstraksiyonu sırasında kabuğun renk, tat ve koku maddeleri de çözündüğünden düşmesine neden olduğundan kabuk kırma ve ayırma işlemi önem arz etmektedir.

Yabancı maddelerden ayrılıp temizlenen tohumlar özel kırıcılarla santrifüj çarpma yöntemiyle kırılırlar. Silindirik sabit bir gövde içinde dakikada 600-650 devirle dönen paletlerden oluşan bir tambur üstten gelen tohumları cidara savurarak çarptırır. Silindirik gövdenin içi setlerle ve çentiklerle kaplıdır. Kırma işlemi cidar ile tamburun mesafesi ayarlanarak yapılır. Çarpma sonucu tohumların bir kısmı bütün, bir kısmı parçalanmış halde kabuklarından ayrılır. Pamuk tohumu, ayçiçeği ve yerfıstığı gibi esnek kabuklarla kaplı yağlı tohumların kabuklarının soyulmasında bar ve disk kabuk soyucular kullanılır.

Keten tohumu, kolza ve susam gibi çok küçük hacimli yağlı tohumlarda kabuk soyma işlemi çok zor olduğundan uygulanmaz. Kabuk soyma makinaları her yağlı tohumun özelliğine göre düzenlenmiştir [19].

İç (badem) ve kabuk bir elekten geçirilerek parçalanmış, ufalanmış olarak ayrılır. İri kabuklar hava akımıyla emilir. Kabukların tamamının alınması istenmez. Örneğin ayçiçeğinde %70 kabuk kalması istenir. Çünkü presleme işleminde kabuklar yardımcı olur. Ayrılan kabuklar yan ürün olarak satılır.

Burada belirtilmesi gereken bir husus, kabukların presleme sırasında olumlu katkısının olduğunu ifade etmiş olduğu halde, kabukların presleme kapasitesini düşürdüğünü ileri sürmüştür. Kabukların fiziksel özelliklerinin farklılıkları dikkate alındığında her iki görüşün de farklı tohumlar için doğruluğu saptanabilir.

Tohum içinin (badem) ezilmesi: Pulcuklandırma işlemiyle yağı hapseden hücre ve dokular parçalanarak yağın kendiliğinden dışarıya akışı sağlanır. Pulcuklandırma işlemiyle hem hücre içindeki yağın dışarı sızma alanı genişletilmiş, hem de yağ çıkışına karşı tohum yapısının gösterdiği direnç azaltılmış olmaktadır. Özellikle çözücü ekstraksiyonunda çözücünün içi difüzyonu kolaylaştırmakta, bu da ekstraksiyon hızını artırmaktadır [18].

Tohumların kavrulması: Yağlı tohumların yağ verimlerini artırmak ve küspenin daha iyi değerlendirilmesini sağlamak için kavrulması gerekir. Sıcaklık uygulanarak yağın vizkozitesi azaltılıp, akıcılığı artırılır. Hücre proteinleri koagüle edilerek, hücre zarlarına gevreklik verilerek yağın hücreden kolayca çıkması sağlanır. Tohumdaki su oranı %7-8'den %4-4,5'a düşürülür. Kavrurma işlemi küçük işletmelerde doğrudan ateşle ısıtılan tek katlı tavalarda, büyük ve modern işletmelerde ise 4-5 katlı tavalarda yapılmaktadır. Tavalara alınan tohum önce 15-20 dakika ısıtılır ve üzerine su buharı veya sıcak su püskürtülüp nemi %16-18'e çıkartılır. Tohum sıcaklığı 80-90°C'ye çıkartılarak kavrurma işlemine geçilir. 20-30 dakika kavrulan tohumun proteinleri koagüle edilmiştir. Daha sonra 110-115°C sıcaklıkta nem oranı %4-4,5'a düşürülür, pres veya ekstraktöre sevk edilir [20].

2.3.2 Mekanik presleme yöntemiyle ham yağın üretimi

Mekanik presleme işlemi, katı-sıvı faz ayırım yöntemi olarak tanımlanabilir. Genellikle yağ oranı %20'den daha düşük olan yağlı tohumların ham yağa işlenmesinde mekanik presleme yöntemi kullanılabilir. Mekanik presleme

işlemi sonucu esas ürün olarak yağı asılmış küspe elde edilmektedir. Mekanik presleme işleminde kesikli çalışan hidrolik presler, sürekli vidalı presler ve döner presler kullanılabilir [21].

2.3.3 Solvent (çözücü) ekstraksiyonu yöntemiyle ham yağın üretimi

Solvent ekstraksiyonunun temeli, yağın içinde çözündüğü bir organik çözücü ile yağlı tohumları muamele edilmesi ve böylece yağın çözücüye geçmesini sağlamaktır. Sonra çözücü süzülerek ayrılıp, uçurulur ve geriye ham yağ kalır. Pres yöntemine göre üstünlüğü küspede en fazla %1 oranında yağ kalır ve çoğunlukla % 0,5 civarında bulunmaktadır. Bu yöntemle yağ elde etme özellikle yağ miktarı düşük olan soya ve çığıt gibi yağlı tohumlarda kullanılmaktadır. Yağ çözücü olarak birçok organik madde kullanılmakla birlikte günümüzde Türkiye ve dünyada en yaygın kullanılan kaynama noktası 64-68°C olan hekzandır [21].

2.3.4 Bitkisel yağ rafinasyonu

Rafinasyon işlemini kısaca berrak ve normal tatta yağ elde etmek için ham yağda bulunan ve istenmeyen tüm maddelerin yağdan uzaklaştırılması olarak tanımlayabiliriz. Hem yağlar ne kadar özenli ve temiz elde edilirse edilsin mutlaka rafine edilmelidir. Çünkü tüketici açık renkli, kokusuz, serbest yağ asidi bulunmayan ve berrak yağ satın almak ister. Rafine edilmeden tüketilen tek bitkisel yağ, iyi kalite zeytinlerden elde edilen zeytinyağıdır. Fakat kötü vasıfta olan zeytinyağları da rafine edilir. Türkiye'nin kırsal kesiminde ayçiçeği, susam, haşhaş vb. gibi hammaddelerden elde edilen yağlar yerel halk tarafından rafine edilmeden tüketilir. Musilaj giderme, asit giderme, ağartma, koku giderme ve vintilizasyon rafinasyon işleminin aşamalarıdır [22].

Musilaj gidermede hidroklorik asit, fosforik asit kullanılır. Türkiye'de bugün daha çok sodyum klorür veya prifosfatın %40-65'lik çözeltisi kullanılır. Bu çözeltiden ham yağa %2-3 oranında katılır ve yağ karıştırılarak 40-50°C'ye kadar ısıtılır. İşlem sonunda çöken sulu tabaka (hidrolasyon çamuru) santrifüjlenerek yağdan ayrılır. Yapışkan maddeler bir elektrolit yardımıyla pıhtılaştırılırken fosfatidler gibi diğer yapışkan maddeler su ve sıcaklık yardımıyla hidratasyon sonucu çöktürülür. Bu sırada yağda bulunan mineral maddeler ve bazı yabancı maddeler de çöken bu maddelerle birlikte yağdan uzaklaştırılır. Musilaj maddeleri lesitin eldesinde kullanılır. Bu işlemde kontinü veya diskontinü yöntem uygulanabilir.

Yağ sanayinde asitlik giderme işlemi yaygın olarak serbest asitlerin bazlarla nötralizasyonu şeklinde uygulanmaktadır. Yağda serbest halde bulunan yağ asitleri NaOH ile muamele edilince yağda erimeyen sabun meydana gelerek çöker. Asit karakterde olan diğer bazı maddelerle sabun tarafından absorbe edilen diğer birçok maddeler de çöker. Bu işlem için kontinü ve diskontinü yöntemler kullanılabilir ve kullanılacak baz miktarı bir ön deneme ile saptanabilir. Ayrıca, yüksek derecede vakumda damıtılarak serbest yağ asitlerinin yağdan ayrılması işlemi de uygulanmaktadır. Buna fiziksel nötralizasyon denir. Diskontinü sistemde genellikle 10-12 tonluk nötralize kazanları kullanılır. Bu kazanlar ısıtıcı buhar helezonları, karıştırma paletleri ve baz çözeltisi püskürten sistemlerle donatılmıştır. Kullanılacak NaOH miktarı serbest asitlik 7 olarak hesaplanır. Fakat bazın bir kısmı nötr yağ ile reaksiyona girebileceğinden hesaplanan miktarın %10 fazlası kullanılır. Asit giderme kayıpları yabancı maddelerin cins ve miktarlarına, serbest yağ asitleri miktarına göre değişir. Fosfatidler az olursa kayıp azalır. Serbest yağ asitlerindeki kayıplar; kakao, palm, kara ve deniz hayvanları yağlarında serbest yağ asitlerinin 1,5 katı, pamuk ve soyada 3 katı, asiditesi düşük yağlarda ise serbest yağ asitlerinin 5-10 katı yağ kaybolur. Yemeklik, kızartmalık, margarin yapılacak yağlarda asitlik giderilmezse serbest yağ asitleri duman çıkarak yanar. Nötralizasyon kuru ve yağ olarak yapılır.

Yağ sanayinde ağartma işleminin amacı, ham yağın doğal olarak içerdiği ve tohumun yağa işlenmesi sırasında oluşan renk maddelerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu iş için Tonsil, Bentonit gibi çeşitli adlar altında satılan ve sanayide “ağartma toprağı” genel adı ile bilinen adsorbant maddeler kullanılır. Son zamanlarda bu amaçla, sülfirik veya hidroklorik asitle muamele edilip, aktif hale getirilen diğer topraklar da kullanılmaktadır. Ayrıca aktif kömür de kullanılır. Aktif kömür, özellikle kırmızı, mavi ve yeşil renklerin adsorbsiyonunda kullanılır. Pahalı olması ve fazla yağ emmesi nedeniyle yalnız başına kullanılmaz. Kullanılacak ağartma toprağının miktarı yağın rengine toprağın aktivitesine bağlı olarak değişir. Ağartma işlemi kontinü olarak yapılabildiği gibi ülkemizde de kullanılan diskontinü sistemle de yapılabilmektedir. Bu amaçla 25-30 tonluk kazanlar kullanılır. Kazanda ısıtıcı serpantin ve karıştırıcı bulunur. Yağın sıcaklığı, 70-80°C’ye çıkarılır ve toprak konur. Sıcaklık 90-100°C’ye çıkarılır. Toprağın ilave edilmesi sırasında karıştırıcılar çalıştırılarak bir süspansiyon elde edilir. Isıtma tamamlandıktan sonra 15-20 dakika daha karıştırmaya devam edilir. Daha sonra yağ presli filtrelerden geçirilerek

süzülür. Bu aşamada yağ kaybı en fazla katılan toprak miktarı kadar olmaktadır. Süzme işleminden sonra kazana önce basınçlı hava verilerek serbest yağ, sonra basınçlı buhar verilerek de toprağın adsorbe ettiği yağ alınır. Bu işlemler sırasında oksidasyonu önlemek için vakum da yapılır.

Koku alma işleminin amacı istenmeyen koku ve tat maddelerinin yağdan uzaklaştırılmasıdır. Koku alma işlemini kısaca yağın tat ve kokusunu bozan bazı uçucu maddeleri, su buharı ile yağdan ayırmak şeklinde tanımlayabiliriz. Koku alma için, kurutma ve gazları uçurma, ısıtma, koku alma, soğutma, boşaltma işlemleri uygulanır. Yağlarda koku alma işlemi kontinü ve diskontinü olarak yapılır. Ülkemizde daha çok diskontinü yöntem uygulanmaktadır. Kokusu giderilecek yağ kazana alınır. Kazana alttan buhar verilerek sıcaklık 3-5 mm Hg'lik vakumda 180°C'ye çıkarılır. Buhar kazana alttan verildiği için aynı zamanda yağ karıştırılmış olur. Bu sırada yağda istenmeyen koku maddeleri buharla birlikte uzaklaştırılmış olur. Kokusu giderilmiş yağ yüksek vakum altında 100°C'ye soğutulur. Oradan da plakalı soğutuculara gönderilerek sıcaklık 30-50°C'ye soğutulur. Bu arada oksidasyonu önlemek amacıyla 1 kg yağa 50 mg sitrik asit çözeltisi verilmelidir.

Yemeklik yağlara uygulanan bir işlemdir. Yağlarda bulunan doymuş trigliseridlerin, özellikle de stearinlerin, 8-10°C'de donarak yağı bulandırmalarını önlemek amacıyla yapılır. Bu işlem genellikle ayçiçeği, çığit ve mısırözü gibi yağlarda yapılır. Rafinasyonu biten yağ kristalizörlere alınır ve istenilen kristalizasyon sıcaklığına kadar (0-10°C) soğutulur. Böylece yağlarda bulunan ve yüksek derecede eriyen trigliseridlerle (genelde stearin) vakslar (mumlar) ayrılır. Bu işlemle yağın oda derecesinde kristalleşmeler sonucu bulanması önlenmiş olur. Ayırma işleminden sonra yağ soğutulmuş filtrelerden geçirilerek berrak kısmı alınır. Vinterizasyonun başarılı olabilmesi için yağ mutlaka diğer rafinasyon aşamalarından geçmiş olmalıdır. Aksi halde ortamdaki serbest asitlik, yapışkan maddeler ve renk maddeleri kristalizasyonu güçleştirir [23].

2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi

Yağlı tohumlardan yağ çıkarmada organik çözüücülerin kullanılması güvenlik açısından tehlike yarattığından çözücü olarak su kullanımı denenmiş, ancak düşük yağ verimi nedeniyle ilk denemeler başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Buna rağmen çevresel açıdan daha temiz bir yöntem olduğundan sulu ekstraksiyona ilgi devam

etmiştir. Diğer bir neden olarak su kullanımının diğer yenilenbilir çözücülere (alkol ve süperkritik akışkanlar) göre en ekonomik ekstrakt çözücüsü olarak toksik çözücülerin yerini almasıdır [24]. Sulu ekstraksiyon, yangın ve patlama riski de içermediğinden soğuk presleme ve çözücü ekstraksiyonu yöntemlerinden daha avantajlıdır.

İşlem daha güvenli çalışma olanağı sunması, daha düşük ilk yatırım masrafı gerektirmesi ve farklı tohumlarla çalışılabilmesi açısından daha esnek bir çözümdür. Ilımlı işletme koşulları, rafine edilmeyi gerektirmeyen yağ eldesini ve zehirsiz gıda üretimini olanaklı kılar. Öte yandan sulu ekstraksiyonda çözücü ekstraksiyona göre verim düşüklüğü gibi bir sorun söz konusudur.

Bitkilerin hücre duvarlarının egzojen (dışsal) enzimlerle yıkılması hücre içerisindeki komponentlerin daha kolay salınımına olanak sağlamaktadır. Bitki hücreleri kofullar içerisinde yağ barındırırlar, böylece bu yağın ekstraksiyon verimi hücre duvarına etkileyen karbohidrazların ve proteazların hidrolitik müdahalesi ile artırılabilir. *Enzim destekli sulu ekstraksiyon* ifadesi de buradan gelir. Özetle, öğütülmüş tohuma enzimle müdahale ederek hücre duvarı yıkımı sağlanır ki, bu sayede, su ile ekstraksiyon işlemi kolaylaşır [25].

Enzim destekli sulu ekstraksiyonda birçok faktör verim ve ürün kalitesini etkiler. Enzimin görevini yapması için, ekstraksiyon koşulları enzimin tavsiye edilen kullanımına uygun olması gerekir. Birçok araştırmacı tarafından rapor edilen ekstraksiyonu etkileyen başlıca faktörler; enzim bileşimi ve konsantrasyonu, yağlı çekirdeğin boyutu, katı-sıvı oranı, inkübasyon sıcaklığı, tampon çözelti pH'ı, çalkalama hızı ve inkübasyon zamanıdır.

Ekstraksiyon sonrası yağı ayırabilmek için, birçok çalışmada santrifüj kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Genellikle ekstraksiyon sonrası karışımlar 1519 ile 16,000 g arasında santrifüj edildiğinde dört faza ayrılır: yağ, krema, sulu ve katı faz tabakaları. Yağın ayrılması için ekstraksiyon karışımına sıcak su ilave edilerek sıcak suda yağı yüzdürme yapılabilir. Bu yöntemde emülsiyon tabakası üst yüzeye çıkar, oradan alınır ve hafifçe kaynatılarak emülsiyon kırılır ve son olarak yağ tabakası dekante edilir.

Emülsiyon giderme ve ürün eldesi aşamaları esas itibarıyla sulu ve enzimatik ekstraksiyonun gerçekleştirilebilirliğini belirler. Ekstraksiyon sırasında emülsiyon

oluşursa, yağı çıkarmak için emülsiyon kırılmalıdır. Önceden bahsedildiği gibi emülsiyon kırılması birçok yöntemle yapılabilir. Yağdaki emülsiyonlar hekzan ile ekstraksiyon yapılarak da ayrılabilir. Ayrıca dondurma ve eritme yapılarak da emülsiyon kırılabilir. Esas itibariyle, emülsiyondaki yağ kürecikleri birleşerek daha büyük damlacıklar oluştururlar ve böylece santrifüjde ayrılması daha kolay olur.

Birçok araştırmada enzimatik sulu ekstraksiyonla elde edilen yağın çok kaliteli olduğu ortaya konmuştur. Denemeler enzim destekli sulu ekstraksiyon ile elde edilen yağın renginin çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağın renginden daha açık olduğunu göstermiştir. Örneğin hindistan cevizinden elde edilen yağ yeterince berraktır, bu nedenle daha fazla rafinasyona gerek yoktur. Bir araştırmada enzimatik ekstraksiyonla elde edilen mısır yağındaki serbest yağ asidi, peroksit ve diğer oksidasyon ürünleri hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ ile aynı değer aralığında olduğu görülmüştür.

Enzimatik ekstraksiyonla düşük fosfatid içerikli, oldukça kararlı ve ayrıca daha düşük seviyede renkli madde içeren ürünler elde edilebilmektedir. Bu nedenle saflaştırma için daha az ağartma toprağına ihtiyaç duyulmaktadır. Christensen, enzimatik ekstraksiyon prosesiyle elde edilen zeytinyağının depolama stabilitesinin geleneksel sıkma yöntemine göre oldukça iyi olduğunu belirlemiştir [25].

Enzimatik sulu ekstraksiyon ve çözücü ekstraksiyon proseslerinin çözücü kullanımı, maliyet yağ verimi, ürün ve çevreye olan etkisi açısından birçok avantaj ve dezavantajları vardır. Yağın ekstraksiyonunda sulu enzimatik prosesin uygulanmasının geleneksel çözücü ekstraksiyona kıyasla avantajları çevre dostu olması ve hava kirletici olarak uçucu organik bileşikler vermemesidir. Çözücü tüketimi ortadan kalkar ve yatırım maliyeti ile enerji gereksiniminin düşmesi sağlanabilir. Ayrıca bu yöntem yağlı tohumlardan aynı anda yağ ve protein eldesine olanak sağlayabilir.

Geleneksel ekstraksiyon yöntemi kullanıldığında glukosinatlar, tanin, sinapin ve fitik asidi yağın içine alır. Enzim destekli sulu ekstraksiyonda bu istenmeyen maddeler yağın içinde oldukça düşük bulunur. Enzim destekli ekstraksiyon prosesinde müsilaj giderme işlemine olan gereksinim de azalmıştır ve bu proses ile bazı toksin maddeleri ve besleyici olmayan bileşimlerin yağdan uzaklaştırılmasını da sağlar [26].

Diğer yandan, yöntemin başlıca dezavantajları düşük yağ verimi, yağ eldesi kademelerinin daha komplike olması ve önemli miktarda atıksu üretmesidir. Atıksu ve enerji tüketimini azaltmak için ekstraksiyonda kullanılan su geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir hale getirilmelidir. Suyun sirkülasyonu ile enzimin geri kazanılması da enzimin maliyetini azaltabilir. Ancak enzimin geri kazanılması ve tekrar kullanılabilmesi için proses sırasında enzim aktivitesinin önemli oranda azalmamış olması gerekmektedir. Bir diğer dezavantaj da uzun proses zamanına ihtiyaç duyulmasıdır [25, 26].

Enzim katkılı sulu ekstraksiyonun ekonomikliğinin incelendiği bir çalışmada çözücü ekstraksiyonun tesislerine göre bu prosesin kurulum maliyeti daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmaya göre eğer piyasa değeri yüksek bir yağ eldesi söz konusu ise, enzimatik ekstraksiyon prosesi geleneksel olan yöntemle kolaylıkla rekabet edebilir ve eğer immobilize enzimler ile çalışılabilirse enzim maliyeti oldukça düşürülebilir [27].

2.5 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Literatürde enzimatik sulu ekstraksiyonla ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

Latif ve Anwar (2009), enzimatik prosesin ayçiçek yağ kalitesine etkilerini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemyzyme enzimlerini kullanmıştır. Enzim kullanmadan sulu ekstraksiyonda elde edilen verimler %26,6, %37,9, ve %18,3 civarında olmuştur. Solvent ekstraksiyonunda bulunan yağ verimi %45,5 olup, enzimatik sulu ekstraksiyon ile elde edilen en yüksek verim %39,7 ile Viscozyme L ile olmuştur. En düşük enzimatik ekstraksiyon verimi ise %20,63 ile Alcalase 2.4L ile bulunmuştur. Protex 7L ise %4,3 ile en yüksek protein verimini vermiştir [24].

Latif ve diğ. bir diğer çalışmada kanola yağı ve proteinlerinin enzimatik sulu ekstraksiyonunu incelemiştir. 4 çeşit enzim kullanılmıştır. Bunlar; Protex 7L, Multifect Pectinex FE, Multifect CX13L ve Natuzyme enzimleridir. Enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ verimi %22,2-26 arasında bulunmuştur. Enzimsiz sulu ekstraksiyonda ise bu değer %16,48'dir. Bu çalışmada tohumlardan çözücü ekstraksiyonu ve enzimatik ekstraksiyon ile ekstrakte edilen kanola yağlarının

fizikokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Serbest yağ asidi içeriği, peroksit değeri, renk ve tokoferol (alfa, gamma ve delta) konsantrasyonlarında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Ancak, iyod değeri, sapma endeksi (40°C), yoğunluk (°C), saponifikasyon değeri ve yağ asidi bileşimlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Enzim ekstraksiyonlu yağ kalitesinin çözücü ekstraksiyonlu yağın kalitesinden daha iyi olduğu belirlenmiştir [28].

Nyam bir araştırmasında, Kalahari kavun çekirdeği yağının eldesinde uygulanan yöntemin yağın fizikokimyasal özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Çözücü ekstraksiyonu ve enzimatik ekstraksiyonunu karşılaştırmıştır. Enzim olarak Neutrase 0.8L ve Flavorzyme 1000L kullanılmıştır. Ekstrakte edilen yağların erime noktaları -18,7°C ve -17,5°C arasında olduğu saptanmıştır. İki ayrı yöntemle de elde edilen yağların erime noktalarının çok farklı olmadığı ve fenolik asit değerlerinin yakın olduğu gözlemlenmiştir. Enzimatik ekstraksiyonla elde edilen yağın renginin, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen yağa göre daha hafif ve sarı olduğu saptanmıştır [29].

Jiang ve diğ. (2009) yerfıstığından enzimatik ekstraksiyonla yağ ve protein eldesini incelemiştir. Enzim olarak Alacalase 2.4L kullanılmıştır. Optimum proses koşulları; hidroliz sıcaklığı 60°C; tohum-su oranı 1:5 (ağ/hacim), enzim miktarı %1,5 (ağ/ağ) ve hidroliz zamanı 5 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yağ ve protein hidralizat verimleri sırasıyla %79,32 ve %71,38 olarak bulunmuştur. AS1398 enzimi kullanıldığında verimler sırasıyla %91,98 ve %88,21 değerlerine ulaşmıştır [30].

Dominguez ve diğ. (1993), soya yağının enzimatik ekstraksiyonunda inkübasyon zamanının yağ veriminde önemli etkisi olduğunu ve çalışmalarında en uygun sürenin 6 saat olduğunu belirlemiştir. Ayrıca enzim-yagli tohum oranının ve nem oranının da yağ veriminde önemli etkilerinin olduğunu vurgulamıştır. Tanecik boyutunun küçük (<1mm) olması, enzimin hücre duvarına daha rahat erişebilmesi açısından yağ verimini arttırıcı bir etken olduğu belirlenmiştir. İşlem sırasında %50-70 nem oranı (soya-su oranı 1:1-1:2) maksimum yağ verimini sağlamıştır. Selülaz ve hemiselülaz karışımı kullanılması verimi %44'lere kadar çıkarmıştır [31].

Rosenthal ve diğ. (2001), soya tohumlarından yağ ve protein eldesinde, proteaz (Alkalaz) enziminin yağ ve protein verimini nasıl etkilediğini araştırmıştır. Alkalaz enzimiyle protein verimi %66,2, yağ verimi de %58,7 olarak belirlenmiştir. Selülaz,

hemiselülaz ve pektinazla karıştırıldığında, proteaz ile daha yüksek yağ verimlerine ulaşılabilceğı saptanmıştır [27].

Sharma ve diğ. (2002), *Jatropha curcas* L. tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ve ultrasonikasyon uygulamasını birlikte kullanarak yağ ekstrakte etmiştir. Ultrasonikasyon ekstraksiyondan önce ön işlem olarak yapılması yararlı bulunmuştur. 10 dakikalık ve pH 9’da yapılan ultrasonikasyonla sulu ekstraksiyon verimi %67 olarak tespit edilmiştir. pH 9’da 5 dakika ultrasonikasyon sonrasında alkali proteaz (Protezyme) enzimi ile muamele edildiğinde ekstraksiyon verimi %74’e çıkmıştır. Ayrıca ultrasonikasyon işleminin proses zamanını 18 saatten 6 saate düşürdüğü de tespit edilmiştir [32].

Tano-Debrah ve diğ. (1994), Shea çekirdeklerini proteaz, selülaz ve hemiselülazdan oluşmuş enzim karışımı ile işleme tabi tutmuştur. Enzimsiz ekstraksiyonda yağ verimi %48 iken enzimli ekstraksiyonda verim %72’ye kadar çıkmıştır. Prosesin optimum koşulları, %1 enzim konsantrasyonu, 1:2 tohum-su oranı, 4 saat ve 30°C inkübasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir [33].

Caetano ve diğ. (1994) ise ayçiçeğı yağı ekstraksiyonunda, termoplastik çekme (ekstrüzyon) ve enzimatik sulu ekstraksiyonunun kombinasyonu kullanmışlardır. Bu yöntemlerin birlikte kullanımının yağ verimini arttırdığı beyan edilmiştir. Ekstraksiyon prosesi için koşullar: 70°C, 4 saat, ekstrüzyon dönüş hızı 180 rpm, seyreltme oranı 1:5 ve enzim miktarı %0,3 (ağ/ağ) olarak seçilmiştir. Ekstrüzyon prosesi yağ verimini yaklaşık %54 arttırmıştır. Ekstraksiyonda lanoratuarda hazırlanan E122-V2000 enzimi ile %82 ve ticari enzim ile %70 yağ verim değerlerine ulaşılmıştır [34].

Bu çalışmada ise Türkiye’de ilk kez yerfıstığı tohumlarından yüzey aktif madde kullanımı ve sulu enzimatik ekstraksiyon ile yağ eldesi incelenecektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Osmaniye'den temin edilen yerfıstığı (*Arachis hypogaea*) tohumları kullanılmıştır. Tohumlar buzdolabı koşullarında +4°C'de muhafaza edilmiştir. Yerfıstığı tohumlarından enzimatik ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde proteaz olarak Alcalase 2.5L Type-DX ticari enzimi kullanılmıştır ve sıvı olarak Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark) firmasından temin edilmiştir. Alcalase 2.5L Type-DX; *Bacillus licheniformis*'den elde edilen özgül olmayan serin tipi bir proteazdır. Proteolitik aktivitesi 2,5 AU/gr (Anson Units/gram) olan yüksek aktiviteye sahip proteazdır. Enzimin aktif olduğu optimum koşullar; sıcaklık 55-70 °C ve substrat tipine bağlı olarak pH 4-8 aralığıdır.

Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) ve disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) kimyasallarının her biri ile ayrı ayrı 1/15 mol/L stok çözeltileri ve bu çözeltiler kullanılarak da farklı pH'larda fosfat tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

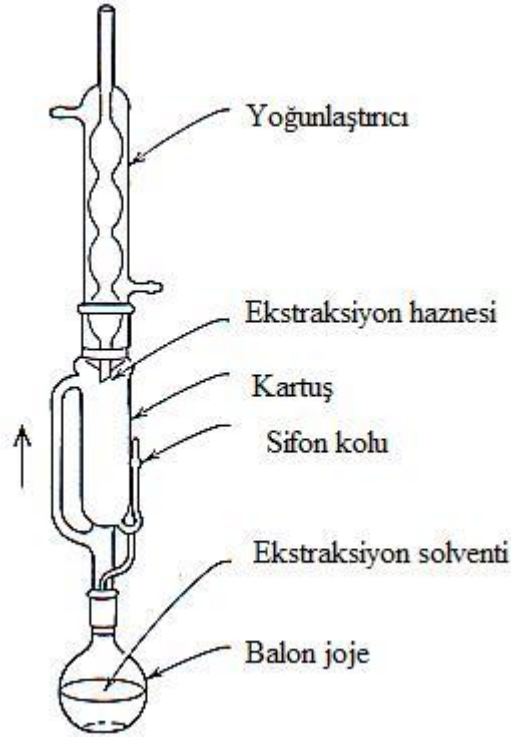
Yüzey aktif maddesi olarak Labsa 101 ve Disponil 10NP kullanılmıştır. Jel kıvamındaki bu yüzey aktif maddeler Cognis GmbH & Co. Firması tarafından tedarik edilmiştir. Labsa 101 Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit kimyasal yapısında anyonik bir yüzey aktif maddedir ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Disponil NP10 ise non-iyoniktir ve emülsiyon ve dispersiyonlarda stabilize edici özellik gösterir. Enzimler ve elenmiş tohumlar buzdolabında saklanmıştır. Analitik kullanım amaçlı ve en yüksek saflık değerindeki tüm kimyasallar Merk Chemical Co. tarafından temin edilmiştir.

3.2 Yöntemler

3.2.1 Yerfıstığı tohumlarının öğütülmesi ve karakterizasyonu

Tohumlara homojenizasyon, ultrasonikasyon, mekanik işlemler (ekstrüzyon ve rendeleme), sıcak su banyosunda inkübasyon ve 105°C'de fırında kurutma gibi ön işlemler uygulanmamıştır.

Tohumlar kahve değirmeninde öğütüldükten sonra elenmiş ve tane boyutları 0,6-1,0 mm olan fraksiyon deneylerde kullanılmıştır. Yerfıstığı tohumlarının yağ içerikleri AOCS standartına göre belirlenmiştir. Yağ içeriğinin bulunmasında kullanılan Soxhlet düzeneği Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1 : Soxhlet düzeneği.

Yağ içeriğinin belirlenmesi için 5 gr öğütülmüş tohum Soxhlet cihazının ekstraktör bölümüne kartuş içinde yerleştirilmiş ve ilk sifon zamanından sonra 6 saat boyunca hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra hekzan çözeltisi darası belli balona alınmış ve hekzan döner buharlaştırıcıda (Labota 4000-efficient Heidolph, USA) 85 °C'de uçurulmuştur. İşlem sonucunda balon tekrar tartılmış ve elde edilen yağ miktarı üzerinden tohumun yağ içeriği hesaplanmıştır.

3.2.2 Yerfıstığı yağının yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi

Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yerfıstığı yağının yağ asidi bileşimlerini belirleyebilmek için yağ asitleri önce BF_3 ile metanollü ortamda metil esterleri haline dönüştürülmüştür. Daha sonra bu metil esterlerinin yağ asidi bileşimi Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett-Packard, Waldron/Almanya) gaz kromatografi cihazı ile saptanmıştır. Uygulanan kromatografik analiz koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Gaz kromatografi analiz koşulları.

Dedektör tipi	FID ⁽¹⁾
Dedektör sıcaklığı, °C	280
İnjesiyon sıcaklığı, °C	250
Gaz hızları (mL/dak)	
Azot	1,6
Hidrojen	33
Hava	460
Dağıtma oranı	88:1
Fırın sıcaklığı	150 °C (5dak) 150-275 °C (5°C/dak) 275 °C (10 dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon HP-INNOWAX ⁽²⁾

⁽¹⁾ Alev iyonizasyon dedektörü

⁽²⁾ 30 m x 0.32 mm, 0.5 µm film kalınlığında polietilen glikol (PEG)

0,8 µL hacmindeki numune enjektör iğnesiyle split oranı 1:88 olan ayırma modunda enjekte edilmiştir. Kromatogramda görülen yağ pikleri, piklerin alıkonma zamanlarının aynı koşullarda standart metil esterlerine ait alıkonma zamanları ile karşılaştırılması yoluyla tanımlanmıştır.

3.2.3 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu yağ ekstraksiyonu ile yağ eldesi ve ekstraksiyon veriminin hesaplanması

Bu araştırmada, yüksek oleik asit içeren yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesine, pH ve enzim miktarı incelenmiştir. Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan çalışma prosedürü Moreu ve arkadaşlarının uyguladıkları yöntemin modifiye edilmiş halidir [35].

Deneylerde 4 gr yerfıstığı tohumu, 50 mL'lik polikarbonat falkon santrifüj tüplerine konulmuştur. Tüplere tohum:tampon çözelti oranı 1:7 (ağ/hac) olacak şekilde (yaklaşık 30 mL) pH'ı belli tampon çözelti ilave edilmiştir. Her bir tüpe daha sonra belli miktarda proteaz enzimi katılmış ve bu tüpler çalkalayıcılı su banyosuna (beher içinde) yerleştirilmiştir. Tüpler 200 rpm hızında, 50°C'de 6 saat çalkalanmıştır.

Çalkalama işlemi bittikten sonra tüpler 95 °C'de sıcak su banyosunda 15 dakika bekletilmiştir. Bu işlemin amacı enzimleri inaktif hale getirmektir. Daha sonra tüpler santrifüj cihazına (Universal 32, Hettich Zentrifugen, Germany) yerleştirilmiş ve 4000 rpm'de 1 saat boyunca santrifüj edilmiştir.

Santrifüjlenen karışımlarda 4 faz olduğu gözlenmiştir. En üstte serbest yağ fazı, bir altta kremamsı yağ-su emülsiyon fazı, ardından sulu faz ve en dipte ise küspe olarak adlandırılan katı faz bulunmaktadır.

Enzimatik sulu ekstraksiyon denemelerinde karşılaşılan en büyük zorluk, enzimatik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan hidroliz ürünleri ile sulu ortama geçen yağ molekülleri arasında oluşan emülsiyonlardır. Bu sebeple yağın tamamının yüzeyde toplanması güçleşmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada yağ verimi aşağıda açıklanan yöntemle göre belirlenmiştir.

Çözücü vasıtasıyla sıvı fazlardan geri kazanılan yağ üzerinden yağ veriminin (V_s) hesaplanması: Santrifüj tüpündeki katı kısım hariç diğer fazlar, içerisinde çözücü (50 mL hekzan) bulunan 1. ayırma hunisine aktarılır. Bir süre çalkalandıktan sonra fazların ayrılması beklenir. Oluşan fazlar sulu faz ve hekzan fazıdır. Sulu faz 1. ayırma hunisinden alınır ve içerisine 50 mL hekzan bulunan 2. ayırma hunisine aktarılır. Karışım iyice çalkalanır, fazların ayrılması beklenir. Hekzan fazı 1. ayırma hunisine aktarılır. Sulu fazın hekzan ile ekstraksiyonu aynı şekilde 2-3 defa daha tekrarlanır. 1. ayırma hunisinde toplanan hekzan fazları su ile yıkanır ve darası belli balona alınır. Balon döner buharlaştırıcıya yerleştirilir. Hekzanın buharlaştırılma işlemi normal atmosferde 80-85 °C’de yapılır. Balon içerisinde kalan az miktarda hekzanı uçurmak için sisteme vakum uygulanır. İşlemler sonunda balonda bakiye olarak kalan yağ tartılır ve V_s verimi aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$V_s (\%) = (Y_s/Y_b) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, Y_s =Sıvı fazlardan çözücü ile geri kazanılan yağ miktarı, gram;
 Y_b =Kullanılan tohumların içerdiği başlangıç yağ miktarı, gramdır.

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

Enzimatik sulu ekstraksiyona alternatif olarak geliştirilen yöntemlerden biri de yüzey aktif madde katkılı sulu ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde yüzey aktif madde ve tuz içeren sulu çözeltiler ile ekstraksiyonlar yürütülmektedir.

Çalışmamızın bu bölümünde, non-iyonik Disponil NP10 ve anyonik Labsa 101 yüzey aktif maddeleri ile ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır. Yüzey aktif madde katkılı sulu ekstraksiyon deneylerinde, proteaz enzimi varlığında yürütülmüş

ekstraksiyonlarda en yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği çalışma koşulları esas alınmıştır. Belirlenen pH ve sıcaklık değerlerinde iki seri ekstraksiyon denemesi daha yürütülmüştür. Bu koşullarda, ekstraksiyon ortamı olarak birinci seride çeşitli oranlarda yüzey aktif madde ve tuz içeren sulu zeltiller ile çalışılmıştır. Yüzey aktif madde ve tuz yüzdesinin verime olan etkileri incelenmiştir. İkinci seri ekstraksiyon çalışmalarında ise enzim ve yüzey aktif madde birlikte kullanılmıştır. Her iki ekstraksiyon katkısının birbirleri üzerine olan etkileri de incelenmiştir.

Yüzey aktif madde katkılı ekstraksiyon deneylerinde Bölüm 3.2.3'de açıklanan çalışma prosedürü aynen uygulanmıştır. Verim hesaplamalarında ise aynı eşitlikten yararlanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Yerfıstığı Tohumlarının ve Yağının Karakterizasyonu

0,6-1,0 mm tane büyüklüğündeki öğütölmüş yerfıstığı tohumlarının yağ içeriği, Soxhlet ekstraktörü kullanılarak standard çalışma yöntemine göre %49,5 olarak saptanmıştır. Bu değer literatürde verilmiş değerler ile uyum göstermektedir. Yağ miktarı ve diğer özellikler yerfıstığı çeşidi, iklim koşulları, çekirdeklerin hasat zamanı ve ekstraksiyon koşulları gibi etkenlere bağlı olarak farklılıklar gösterebilir.

4.2 Yerfıstığı Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi

Kullanılan yerfıstığı tohumlarını yağ asitleri bileşimi Bölüm 3.2’de anlatılan yöntemle göre gaz kromatografi cihazı kullanılarak bulunmuştur. Çizelge 4.1’den anlaşıldığı gibi, çalışmada kullanılan yerfıstığı yağı oleik asit açısından zengindir ve yağ asitleri bileşiminin %59,44’ünü kapsar. Fazla bulunan bir diğer yağ asidi ise %24,38 içerikle linoleik asittir. Palmitik asit de çalışılan yerfıstığı yağında önemli bir miktara sahiptir.

Çizelge 4.1 : Yerfıstığı tohum yağının yağ asitleri bileşimi.

Yağ Asitleri	Yağ Asitleri Bileşimi (%)
Palmitik asit (16:0)	9,1
Stearik asit (18:0)	0,8
Oleik asit (18:1)	59,4
Linoleik asit (18:2)	24,4
α -Linolenik asit (18:3)	0,1
Araşidik asit (20:0)	1,5
Eikosanoik asit (20:1)	1,1
Behenik asit (22:0)	2,5
Lignoserik asit (24:0)	1,1

4.3 Yerfıstığı Tohumlarından Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ile Yağ Eldesinde, Yağ Verimine Ekstraksiyon Parametrelerinin Etkisi

Bu çalışmanın birinci bölümünde, yerfıstığı tohumlarından proteaz enzimi katkılı sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesi üzerinde çalışılmıştır. Yağ ekstraksiyon verimine pH, enzim miktarı ve inkübasyon süresinin etkileri incelenmiştir.

Ekstraksiyon deneylerinde, çalkalama hızı olarak 200 rpm, santrifüjleme hızı 4000 rpm olarak seçilmiş ve 1:7 (ağ/hac) tohum:tampon çözelti oranında çalışılmıştır. Çalışmalarımızda proteaz için, 50 °C’de 6-24 saat inkübasyon süresinde, pH 5-8 değerlerinde gram tohum başına 0,3-1,5 mL enzim miktarları kullanılarak ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür.

4.3.1 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, pH ve enzim miktarlarının yağ verimine etkisi

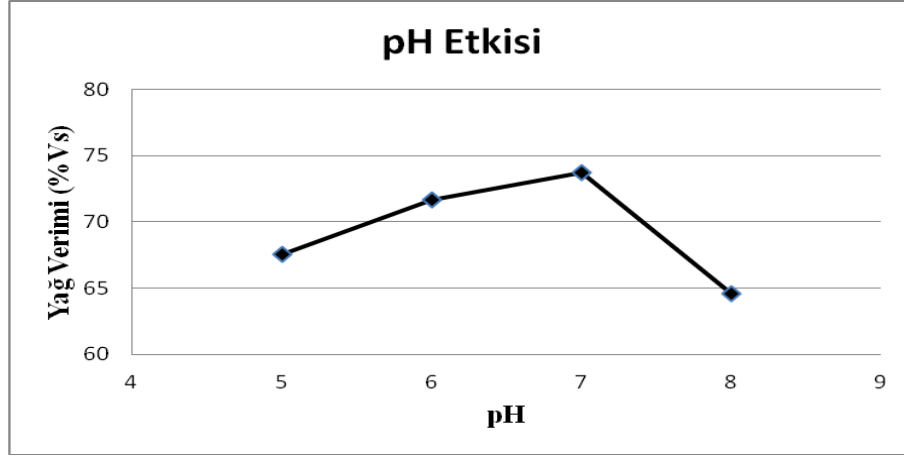
Çalışmamızda ilk olarak proteaz enziminin etkin olduğu (optimum) pH değeri belirlenmiştir. Bu amaçla pH 5-8 değerlerinde 0,5 mL/g enzim miktarlarında 6 saat ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2’te ekstraksiyon verim değerlerinin pH ile değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.2 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH etkisi (6 saat inkübasyon süresi, 50°C, 0,50 mL enzim/g tohum).

pH değeri	Yağ verimi (%Vs)
5	67,6
6	71,7
7	73,7
8	64,6

Çizelge 4.2’de verilen deneysel sonuçlara göre, pH 5-8 aralığında pH’ın yağ verimi üzerine olan etkisi büyük değildir. Yağ verimi %64,6-73,7 arasında değişmektedir. Şekil 4.1’de ise proteaz enzimi ile 6 saatlik ekstraksiyon süresinde elde edilen yağ verimlerinin pH ile değişimi daha açık olarak görülmektedir. pH 6 ve pH 7 deki verim değerleri birbirlerine yakındır. Ancak pH 8 de hızlı düşme görülmektedir. Enzim miktarının ekstraksiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerde, pH 6

ve pH 7 da iki seri deneme yapılmıştır. pH 6 ve 7’de ekstraksiyon verimlerinin enzim miktarı ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Yerfıstığı tohumunun proteaz ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH etkisi (50°C; 6 saat; 0,50 mL enzim/g tohum).

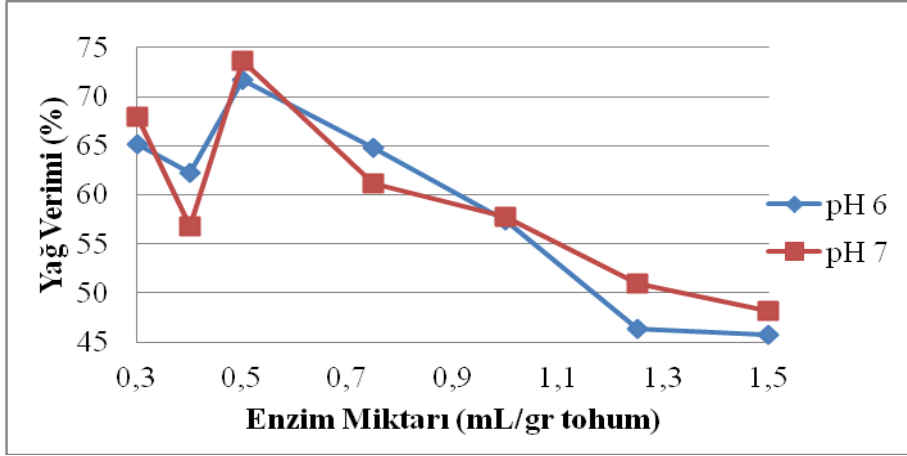
Çizelge 4.3 : Yerfıstığı fraksiyonunun enzimatik sulu ekstraksiyonunda yağ verimine enzim miktarının etkisi (50°C, 6 saat).

Enzim miktarı mL/g	Yağ verimi (%Vs)	
	pH 6	pH 7
0,30	65,1	67,9
0,40	62,2	56,8
0,50	71,7	73,7
0,75	64,8	61,2
1,00	57,4	57,8
1,25	46,3	50,9
1,50	45,7	48,2

Şekil 4.2’de ise pH 6 ve pH 7’de enzim miktarı ile verim değişimi gösterilmiştir.

Şekil 4.2 den, enzim miktarı gram tohum başına 0,30 mL değerinden 0,4 mL değerine yükseltildiğinde, her iki pH ortamında, verim değerlerinin düştüğü, 0,5 mL değerinde maksimum verim değerine ulaştığı ve daha sonra artan enzim miktarı ile verim değerlerinin azaldığı görülmektedir. pH 6’da en yüksek ekstraksiyon verimi %71,7 iken pH 7’de verim %73,7 olarak belirlenmiştir. pH 7 de daha iyi verimler elde edilebildiği anlaşılmıştır. Ancak 0,4 mL/g enzim değerindeki düşmeyi tahkik

etmek için bundan sonraki aşamada, daha uzun sürelerde ekstraksiyon yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.2 : Yerfıstığı tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi (50°C, 6 saat).

4.3.2 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, süre artışının yağ verimine etkisi

Proteaz enzimi ile yine pH 6 ve pH 7 de 6, 18 ve 24 saat ekstraksiyonlar yürütülmüştür. Enzim miktarı olarak gram tohum başına 0,3, 0,4 ve 0,5 mL enzim kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi (50°C, 0,3-0,50 mL enzim/g tohum).

pH	Süre (saat)	Yağ verimi (%Vs)		
		0,3 mL/g	0,4 mL/g	0,5 mL/g
6	6	65,1	62,2	71,7
	18	64,0	61,6	65,3
	24	64,4	63,8	68,5
7	6	67,9	56,8	73,7
	18	75,4	76,4	78,6
	24	75,8	77,8	81,0

pH 6'da çalışıldığında, 0,3 ve 0,4 mL/g enzim miktarlarında sürenin 6 satten 24 saate çıkarılmasının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi pratik olarak olmamış denebilir. 24 saat sonunda her iki enzim miktarı ile %64 verim ile yağ ekstrakte edilmiştir. 0,5 mL/g enzim miktarında ise 6 saat sonunda verim değeri %71,7 iken 24 saat sonunda bu değer %68,5 değerine düşmüştür.

pH 7 ortamında ekstraksiyonlar yürütüldüğünde ise, her enzim miktarında sürenin artışı ile verim değerlerinde artışlar olduğu gözlenmektedir. 0,5 mL/g enzim miktarında 18 saat sonunda %79 verim elde edilirken, sürenin 24 saate uzatılması ile verim %81 değerine ulaşmıştır.

Sonuç olarak proteaz enzimi ile pH 7'de, 0,5 mL/g enzim miktarı ile 24 saatlik bir ekstraksiyon sonucunda %81 verim ile yağ elde edilebilmiştir.

4.3.3 Yerfıstığı tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde,

yüzey aktif madde ve tuz katkısının yağ verimi üzerinde etkisi

Deneylerin bu bölümünde, ekstraksiyon ortamına yüzey aktif madde ve tuz katılmasının ekstraksiyon verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Yüzey aktif madde olarak anyonik Labsa 101 ve non-iyonik Disponil NP10 kullanılmıştır. Kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu %0,5 ve tuz konsantrasyonu %5 olarak alınarak, enzimli ve enzimsiz pH7 de 24 saat ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür. Ekstraksiyon deneyleri iki seri olarak çalışılmıştır. Birinci seride, santrifüj aşamasını takiben sulu fazlar hekzan ile ekstrakte edilmiş ve %Vs yağ verimleri hesaplanmıştır. İkinci seride ise santrifüj tüpünde yüzeyde biriken yağlı tabaka pipetle toplanmıştır. Toplanan yağ miktarı üzerinden verim hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5 de verilmiştir. Bu çizelgeye proteaz enzimi ile yürütülmüş ekstraksiyon deneylerinin de sonuçları ilave edilmiştir.

Proteaz, tuz ile kullanılınca yağ veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Sadece tuzlu ortamda Labsa ve Disponil ile çalışıldığında, yağ verimlerinde önemli derecede fark görülmüştür. Disponil ile %78,8 verime ulaşılmıştır. Labsa ile elde edilen verim değeri %47,5' dir. %0,5 Disponil katkısı ile sulu ekstraksiyon verimi neredeyse proteaz ile elde edilen verime yaklaşmıştır.

Yüzey aktif maddeler ile proteaz aynı zamanda kullanıldığında verim değerlerinde yükselme olmuştur. Özellikle Labsa ve proteaz birlikte kullanıldığında, verim değeri %47,5'ten %71,3'e yükselmiştir. Yine de sadece proteaz ve tuz kullanılmış deney

sonucuna göre %10 daha düşüktür. Disponil ve proteaz'ın birlikte ile kullanıldığında verim %78,8'dan %83,4'e çıkmıştır.

Pipetle toplanan yağ miktarı, hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yağ miktarına göre oldukça düşüktür. Küçük miktarlar yerine daha büyük ölçekte çalışılırsa kayıp daha az olabilir. Daha yüksek verimler elde edilebilir.

Çizelge 4.5 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz, Disponil, Labsa ve Disponil-proteaz, Labsa-proteaz karışımları ile sulu ekstraksiyonunda, yağ verimlerinin değişimi (50°C, 24 saat, pH7, 0,5 mL enzim/g tohum, %0,5 yüzey aktif madde, %5 NaCl).

Ekstraksiyon ortamı	Yağ verimi (%Vs)	
	Hekzanla ekstrakte edilen yağ miktarı üzerinden	Pipetle toplanan yağ miktarı üzerinden
Proteaz	81,0	-
Proteaz +NaCl	82,0	-
Labsa + NaCl	47,5	20,6
Disponil +NaCl	78,8	33,7
Labsa + Proteaz+NaCl	71,3	21,6
Disponil+ Proteaz + NaCl	83,4	32,5

Bundan sonraki deneylerimizde Disponil ile çalışılmıştır. Disponil konsantrasyonu ve tuz konsantrasyonu değiştirilerek, tuz ve yüzey aktif madde miktarının değişimi ile yağ veriminin değişimi incelenmiştir. Deneylerimizde yine enzimli ve enzimsiz olarak paralel yürütülmüştür.

Disponil NP10 yüzey aktif maddesi katılmış ekstraksiyon çözeltileri ile yapılan çalışmalarda yağ verimini artırıcı olumlu sonuçlar alınmıştır. Disponil konsantrasyonu %1 den %2 ye yükseltilmesinin verime etkisi pratik olarak olmamıştır. Proteaz ilavesi de farklılık yaratmamıştır. Tuz konsantrasyonunun değişiminin bir miktar katkısı bulunmaktadır. %15 NaCl ortamında daha yüksek verim değerlerine erişilmiştir. En yüksek verim %2 Disponil ve %15 NaCl ile %88,5 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6 : Yerfıstığı tohumlarının proteaz ve Disponil karışımları ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, tuz ve Disponil miktarları ile yağ verimlerinin değişimi (50°C, 24 saat, pH 7, 0,5 mL enzim/g tohum).

		%5 NaCl	%10 NaCl	%15 NaCl
%1,0 Disponil	Proteaz ilavesiz	82,0	84,6	86,5
	Proteaz ilaveli	83,6	85,5	86,9
%1,5 Disponil	Proteaz ilavesiz	82,6	84,2	84,6
	Proteaz ilaveli	83,2	84,4	86,3
%2,0 Disponil	Proteaz ilavesiz	83,2	85,9	88,5
	Proteaz ilaveli	85,5	86,7	87,5

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı ekonomik, çevre dostu bir yöntem ile kaliteli yağ elde edebilmektir. Bu amaçla, yerfıstığı tohumlarından enzim ve/veya yüzey aktif madde katkılı sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ ekstrakte edilmiştir. Yağ ekstraksiyon verimine proses parametrelerinin etkileri incelenmiş ve en yüksek yağ verimi için proses koşulları belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, proteaz enzimi varlığında enzimatik sulu ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür. Optimum pH, süre ve enzim miktarı sırasıyla 7, 24 saat ve 0,5 mL/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen yağ verimi %81'dir.

Daha sonra ekstraksiyon ortamına non-iyonik Disponil NP10 ve anyonik Labsa 101 yüzey aktif madde katılarak ekstraksiyon verimine yüzey aktif madde etkisi araştırılmıştır. Her iki yüzey aktif madde için, aynı oranda (%0,5 yüzey aktif madde ve %5 NaCl) katkı içeren çözeltiler ile ekstraksiyonlar sonucunda, Disponil NP10 ile daha iyi sonuçlar alınmıştır. Disponil NP10 ile % 78,8 verim değerine ulaşılmış iken Labsa 101 ile verim değeri % 47,5 olmuştur.

Çalışmanın devamında, ekstraksiyon verimine Disponil NP10 ve tuz konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Disponil NP10 katkısı %1,0-2,0 ve NaCl katkısı ise % 5-15 arasında değiştirilmiştir. % 2 Disponil ve % 15 NaCl katılmış ekstraksiyon çözeltisi ile %88,5 verimle yağ elde edilebilmiştir. Böylece, proteaz enzimi ile elde edilen ekstraksiyon veriminden %7,5 daha yüksek verime erişilmiştir.

İleriye yönelik araştırmalarda yağ verimini arttırabilmek için, enzimatik ekstraksiyon öncesi rendeleme, ekstrüzyon ve hidrotermal işlem gibi ön işlemlerin uygulanabilir. Ekstraksiyon sırasında oluşan emülsiyonların kırılabilmesi için yöntemler geliştirilmelidir. Hekzanlı ekstraksiyonla ayırma, dondurma ve ısıtma gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir.

Enzim ve/veya yüzey aktif madde katkılı sulu ekstraksiyon prosesleri özellikle çevre ve güvenlik açısından emniyetli gözükmeştir. Ayrıca enzim maliyetleri açısından bakıldığında da yüzey aktif madde katkılı ekstraksiyon yöntemi daha da avantajlı görünmektedir.

İleriye dönük çalışmalarda, çeşitli yüzey aktif maddelerinin denemesi, emülsiyon kırma yöntemlerinin geliştirilmesi önerilmektedir.

Çevre dostu bu prosesler ekstraksiyonda çevreye zararlı çözücülerin kullanılmasının gerek olmadığını görülmektedir. Prosesi ticari açıdan cazip hale getirebilmek için pilot ölçekte çeşitli araştırmalar gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kadiroğlu, A.**, (2008). Yerfıstığı Yetiştiriciliği, *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları*, Antalya.
- [2] **Öztürk, P.K.**, (2007). Doğu Akdeniz Bölgesi'nde Yetiştirilen Yerfıstıklarında Zararlı Virüs Hastalıklarının Saptanması Ve Tanılanması, *Çukurova Üniversitesi Bitki Koruma Anabilim Dalı Yayınları*, Adana.
- [3] Kabuklu Fıstık Tarihçesi, (2008). Alındığı Tarih: 15.12.2011, adres: <http://www.ziraatbilgisi.com/yerfistigi.html>
- [4] Yerfıstığı, *Temel Britanica*, Cilt 19, 942.
- [5] **Üçecam, D. ve Hayli, S.**, (2004). Osmaniye İlinde Yerfıstığı Tarımı ve Önemi, *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **14** (2), 67-92.
- [6] **ARIOĞLU, H.**, (2010). Yerfıstığı Tarımı, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, *Adana İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Yayınları*, Adana.
- [7] **Zhao, X., Chen, J. and Du, F.**, (2011). Potential use of peanut by-products in food processing: a review, *J Food Sci Technol*, **88**(5), 727-732.
- [8] Turkey Peanut Oilseed Production by Year, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.indexmundi.com/agriculture/?country=tr&commodity=peanut-oilseed&graph=production>
- [9] Peanut Area, Yield, and Production, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.fas.usda.gov/wap/current/>
- [10] Turkey Peanut Oilseed Area Harvested by Year, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.indexmundi.com/agriculture/?country=tr&commodity=peanut-oilseed&graph=area-harvested>
- [11] **Arıoğlu, H. H., Kolsarıcı, Ö., Göksu A. T., Güllüoğlu, L., Arslan, M., Çalışkan, S., Söğüt, T., Kurt, C., Arslanoğlu, F.**, (2009). Yağ Bitkileri Üretiminin Artırılması Olanakları, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü ve Ceyhan Meslek Yüksekokulu, Adana.
- [12] **Augstburger, F., Berger, J., Censkowsky, U., Heid, P., Milz, J. and Streit, A.**, (2000). Organic Farming in the Tropics and Subtropics , Peanuts, *Naturland e.V.* – 1st edition, 4-20.
- [13] **Pattee, H. E.**, (2005). Peanut Oil, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- [14] Nutritional Value of Peanuts, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.pca.com.au/nutritional-value-of-peanuts.php>

- [15] **Welch, Holme & Clark Co.,** (t.y.), FDA Registered Refined Peanut Oil, Alındığı tarih: 15.12.2011, http://www.welch-holme-clark.com/peanut_oil_-_refined_spec_-_ve.html
- [16] Peanut Oil Production by Year, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.indexmundi.com/agriculture/?country=cn&commodity=peanut-oil&graph=production>
- [17] Turkey Peanut Oil Production by Year, (t.y.), Alındığı tarih: 15.12.2011, <http://www.indexmundi.com/agriculture/?country=tr&commodity=peanut-oil&graph=production>
- [18] **Kayahan, M.,** (2004). Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi, *TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi, 7*, Ankara.
- [19] **Nas, S., Gökalp H.Y. ve Ünsal, M.,** (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yayın No:005*, Denizli.
- [20] **Ergönül, B., Güneç, P.,** (2003). Tüketilebilir Bitkisel Sıvı Yağ Üretim Hattında HACCP Sisteminin Uygulanması, 3. Gıda Mühendisliği Kongresi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitapları, 311-320, Ankara.
- [21] **Gümüşkesen, A.S.,** (1999). Bitkisel Yağ Teknolojisi, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, 5(59), İzmir.
- [22] **Kayahan, M.,** (2004). Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi No:10, Ankara.
- [23] Yağ Üretim Teknolojisi, (2008). Alındığı tarih: 15.12.2011, agr.ege.edu.tr/sutteknolojisi/Ders_Notlari/GBT_Kitap%203.pdf
- [24] **Latif, S. and Anwar, F.,** 2009). Effect of Enzymatic Processes on Sunflower Oil Quality, *J Am Oil Chem Soc*, **86**, 393-400.
- [25] **Ramadan, M.F., Moersel, T.,** (2009). Oil extractability from enzymatically treated goldenberry (*Physalis peruviana* L.) pomace: range of operational variables. *International Journal of Food Science and Technology*, **44**, 435-444.
- [26] **Dominguez, H., Nunez, M.J., and Lema, J.M.,** (1993). Oil Extractability from Enzymatically Treated Soybean and Sunflower: Range of Operational Variables, *Food Chem.*, **46**, 277-284.
- [27] **Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjana, K., Gilmour, S., and Trinca, L.,** (2001). Combined Effect of Operational Variables and Enzyme Activity on Aqueous Enzymatic Extraction of Oil and Protein from Soybean, *Enzyme Microb. Technol.*, **28**, 499-509.
- [28] **Latif, S., Diosady, L.L. and Anwar, F.,** (2008). Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from canola (*Brassica napus* L.) seeds, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 887-892.
- [29] **Nyam, K.L.,** (2009). Physicochemical properties of Kalahari melon seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods, *Int. J. Food Sci.*, **44**, 694-701.

- [30] **Jiang, L., Hua, D., Wang, Z., and Xu, S.,** (2009). Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates, *Food Sci. Technol.*, **14**, 533-540.
- [31] **Dominguez, H., Nunez, M.J., and Lema, J.M.,** (1993). Oil Extractability from Enzymatically Treated Soybean and Sunflower: Range of Operational Variables, *Food Chem.*, **46**, 277-284.
- [32] **Sharma, A., Khare, S.K., and Gupta, M.N.,** (2002). Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Peanut Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 215-218.
- [33] **Tano-Debrah, K., and Ohta, K.,** (1994). Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Fat from Kernels of the Shea Tree *Butyrospermum parkii*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 979-982.
- [34] **Caetano, M.F., Couri, S., Freitas, S.P.,** (2002). Enzymatic aqueous extraction of sunflower oil from extruded kernels, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, **79**, 165-169.
- [35] **Moreau, R.A., Johnston, D.B., Powell, M.J., and Hicks, K.B.,** (2006). A Comparison of Commercial Enzymes for the Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Oil from Corn Germ, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (11), 1071-1075.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Bahar DEĞERLİ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1985

Adres: Çarşı Mh. Elmas Sk. Özkent Sit. A1 Blok D:9 Yakacık-Kartal/ İstanbul

E-Posta: bahardegerli@gmail.com

Lisans: 2004 – 2009 Yeditepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Staj: 2008 - Tübitak MAM Enerji Enstitüsü Laboratuvar Stajı

