

**FINDIK YAĞI-FÜZEL YAĞI FRAKSİYONU
ENZİMATİK ALKOLİZ REAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Cem AKDERE
(506001105)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2003**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Melek TÜTER
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Hakan BERMEK (İ.T.Ü.)**

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda yardımcı olan, her zaman manevi desteğini hissettiğim çok değerli ve sevgili hocam, Sayın Doç. Dr. Melek TÜTER'e, bilgi ve yardımları için hocam, Sayın Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY'a, ilgi ve desteklerinden dolayı hocam, Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na, desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Kimya Mühendisi Ebru PİRİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli arkadaşlarım, Kim. Müh. Ayşe GERZE'ye, Kim. Müh. İnan Küçükkaya'ya, Kim. Müh. Elif ORHAN'a ve Kimyager Emel ERGÜN'e verdikleri manevi destekleri için çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güvenen, sürekli destek olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS, 2003

Kim. Müh. Cem AKDERE

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK ÇALIŞMA	2
2.1. Fındık Bitkisi	2
2.2. Fındık Yağı	5
2.3. Esterleşme Reaksiyonları	7
2.3.1. Esterleşme	7
2.3.2. Asidoliz	8
2.3.3. Alkoliz	9
2.3.4. İç esterleşme	10
2.4. Yağ Asidi Esterlerinin Kullanımı ve Önemi	10
2.5. Füzel Yağı	11
2.6. Literatür Araştırması	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.2. Fındık Yağı ve Füzel Yağı Fraksiyonunun Karakterizasyonu	20
3.3. Deney Düzeneği	21
3.4. Fındık Yağının Enzimatik Alkoliz Reaksiyonu	21
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Farklı Adsorban Kullanımının Etkisi	23
4.2. Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Enzim Miktarının Etkisi	28
4.3. Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Alkol Mol Oranının Etkisi	30
4.4. Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi	33
4.5. Fındık Yağının Farklı Alkollerle Enzimatik Alkoliz Reaksiyonlarının İncelenmesi	37
4.6. Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Çözücü Ortamının Etkisi	43

5. VARGILAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ	68

KISALTMALAR

TLC	: İnce Yüzey Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
TAG	: Triaçilgliserol
DAG	: Diaçilgliserol
MAG	: Monoaçilgliserol
FFA	: Serbest Yağ Asidi (Free Fatty Acid)
FAE	: Yağ Asidi Esteri (Fatty Acid Ester)
CGC	: Kapiler Gaz Kromatografisi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Başlıca fındık üreten ülkeler, üretimleri, miktar ve dağılımları.....	5
Tablo 3.1. Fındık yağının bazı teknolojik özellikleri.....	20
Tablo 3.2. Füzel yağı bileşimi	21
Tablo 4.1. Fındık yağının adsorbanlı ve adsorbansız ortamda gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin zamana göre değişimi (yağ: 5g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek miktarı: 2.5g; silika jel miktarı: 2.5 g).....	24
Tablo 4.2. Farklı miktarlarda silika jel varlığında enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).....	25
Tablo 4.3. Farklı enzim miktarlarında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	28
Tablo 4.5. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin amil ester içeriklerinin ağırlık yüzdesi olarak zaman göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı:0.10; n-hekzan, 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	34
Tablo 4.6. Fındık yağının farklı alkollerle gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin	

	% ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	38
Tablo 4.7.	Fındık yağının farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; çözücü: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	43
Tablo A.1.	Fındık yağının adsorbansız ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).....	54
Tablo A.2.	Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek: 2.5 g).....	54
Tablo A.3.	Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel: 2.5 g).....	55
Tablo A.4.	Fındık yağının 1/0.8 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).....	55
Tablo A.5.	Fındık yağının 1/0.9 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).....	56
Tablo A.6.	Fındık yağının 0.01 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	56
Tablo A.7.	Fındık yağının 0.05 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz	

	reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	57
Tablo A.8.	Fındık yağının 0.15 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	57
Tablo A.9.	Fındık yağının 1/0.5 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	58
Tablo A.10.	Fındık yağının 1/2 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	58
Tablo A.11.	Fındık yağının 1/3 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	59
Tablo A.12.	Fındık yağının 1/4 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	59
Tablo A.13.	Fındık yağının 30°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	60
Tablo A.14.	Fındık yağının 55°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	60

Tablo A.15.	Fındık yağının 60°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	61
Tablo A.16.	Fındık yağının 70°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	61
Tablo A.17.	Fındık yağının metanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/metanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	62
Tablo A.18.	Fındık yağının 1-propanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/1-propanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	62
Tablo A.19.	Fındık yağının n-bütil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-bütil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	63
Tablo A.20.	Fındık yağının izo-bütil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-bütil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	63
Tablo A.21.	Fındık yağının n-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	64
Tablo A.22.	Fındık yağının izo-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	64
Tablo A.23.	Fındık yağının n-oktanol ile yürütülen enzimatik alkoliz	

	reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)...	65
Tablo A.24.	Fındık yağının asetonitril ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	65
Tablo A.25.	Fındık yağının toluen ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	66
Tablo A.26.	Fındık yağının n-heptan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	66
Tablo A.27.	Fındık yağının izo-oktan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 4.1** : Fındık yağının adsorbansız ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL)..... 25
- Şekil 4.2** : Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek: 2.5 g)..... 26
- Şekil 4.3** : Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel: 2.5 g)..... 26
- Şekil 4.4** : Fındık yağının 1/0.8 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL)..... 28
- Şekil 4.5** : Fındık yağının 1/0.9 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL)..... 28
- Şekil 4.6** : Fındık yağının 0.01 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 30

- Şekil 4.7** : Fındık yağının 0.05 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 30
- Şekil 4.8** : Fındık yağının 0.15 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 31
- Şekil 4.9** : Fındık yağının 1/0.5 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 33
- Şekil 4.10** : Fındık yağının 1/2 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 33
- Şekil 4.11** : Fındık yağının 1/3 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 34
- Şekil 4.12** : Fındık yağının 1/4 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 34
- Şekil 4.13** : Fındık yağının 30°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 36
- Şekil 4.14** : Fındık yağının 55°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika

	jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	37
Şekil 4.15	: Fındık yağının 60°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	37
Şekil 4.16	: Fındık yağının 70°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	38
Şekil 4.17	: Fındık yağının farklı alkollerle enzimatik alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester miktarına alkol zincir uzunluğunun etkisi.....	39
Şekil 4.18	: Fındık yağının metanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/metanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).....	40
Şekil 4.19	: Fındık yağının 1-propanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/1-propanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)....	41
Şekil 4.20	: Fındık yağının n-bütil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-bütil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)....	41
Şekil 4.21	: Fındık yağının izo-bütil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-bütil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)....	42
Şekil 4.22	: Fındık yağının n-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)....	42

- Şekil 4.23** : Fındık yağının izo-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).... 43
- Şekil 4.24** : Fındık yağının n-oktanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).... 43
- Şekil 4.25** : Fındık yağının asetonitril ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 45
- Şekil 4.26** : Fındık yağının toluen ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 46
- Şekil 4.27** : Fındık yağının n-heptan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 46
- Şekil 4.28** : Fındık yağının izo-oktan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)..... 47

FINDIK YAĞI-FÜZEL YAĞI FRAKSİYONU ENZİMATİK ALKOLİZ REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Yağ kimyası, kimya sanayiinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yağlardan elde edilen ürünler, geniş bir kullanım potansiyeli içermektedir. Özellikle bitkisel yağların enzimatik alkoliz reaksiyonları bu alandaki çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Alkoliz reaksiyonunda yağ, bir alkol ile katalizör varlığında gliserin ve yağ asidi esterleri vererek esterleşir. Ürün olarak ortaya çıkan yağ asidi esterleri günümüzde başta yağlama yağı, biyodizel ve ilaç hammaddesi olmak üzere pek çok uygulama alanlarına sahiptir.

Bu çalışmada, Türkiye kökenli fındık yağının, füzel yağı fraksiyonu ile Novozym 435 mikrobiyal lipazı varlığında, çözücü ortamındaki alkoliz reaksiyonunun gerçekleştirilmesi ve elde edilen yağ asidi esterlerinin, yağ kimyasında kullanılabilme olasılığı araştırılmıştır. Çalışmada, öncelikle fındık yağının karakterizasyonu ve enzimatik alkoliz reaksiyonunda etkin olan farklı adsorban kullanımı ve miktarı, enzim/yağ ağırlık oranı, yağ/alkol mol oranı, sıcaklık gibi çeşitli parametreler incelenmiştir.

Belirlenen en uygun adsorban silika jel olup, miktarı kullanılan yağın % 80'i olarak belirlenmiştir. Fındık yağı-füzel yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu için optimum enzim/yağ ağırlık oranının 0.10, yağ/alkol mol oranının 1/3, sıcaklığın 70°C olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda 2 saat sonunda elde edilen ester miktarı % 100'dür.

Fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonları, füzel yağı ve n-hekzan çözücü ortamı için belirlenmiş olan optimum koşullarda farklı alkoller (metanol, 1-propanol, n-bütil alkol, izo-bütil alkol, n-amil alkol, izo-amil alkol, n-oktanol) ile gerçekleştirilmiş ve en yüksek ester verimi, dallanmış yapıdaki alkollerle elde edilmiştir.

Farklı çözücü ortamlarında yürütülen fındık yağı-füzel yağı fraksiyonu enzimatik alkoliz reaksiyonu için n-hekzandan sonra en uygun çözücü ortamının izo-oktan olduğu belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF ENZYMATIC ALCOHOLYSIS OF HAZELNUT OIL WITH A FUSEL OIL FRACTION

SUMMARY

Oleochemistry is one of the important subject in chemical industry where oleochemicals have high potential applications. Especially the enzymatic alcoholysis reactions of vegetable oils have an important place in this area. In alcoholysis reactions, fatty acid reacts with alcohol in the presence of a catalyst to yield glycerides and fatty acid esters. These products are very important in chemical industry such as grease, biodiesel and drug chemicals productions.

The target of the present study is to investigate the alcoholysis reaction of hazelnut oil with fusel oil fraction in the presence of a solvent and Novozym 435 lipase, the potential use of the FAE obtained in oleochemistry. The hazelnut oil was characterized and several parameters such as type and amount of adsorbent, enzyme/oil weight and oil/alcohol molar ratios were investigated in the reactions.

Silica gel was found to be the most efficient adsorbent in the alcoholysis reactions. The reaction conditions were found to be optimum when the ratios of adsorbent:oil, enzyme:fatty acid and fatty acid:alcohol were 0.8, 0.10 and 1:3 respectively and the reaction temperature was 70°C. The reaction yields almost 100% ester at this condition in 2 hours. The enzymatic alcoholysis reaction of hazelnut oil was also conducted with various alcohols (methanol, 1-propanol, n-butyl alcohol, n- and i-amyl alcohol and n-octanol) at the optimum reaction condition. The highest yield was obtained with branched alcohols. Amongst the several solvents tested, iso-octane was found to be one of the best solvent beside n-hexane for enzymatic alcoholysis reaction of hazelnut oil with fusel oil fraction.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bitkisel yağlardan, esterleşme reaksiyonları ile elde edilen yağ kimyasallarının kimya sanayiinde önemli bir yeri vardır. Bitkisel yağların alkolizi, yağ kimyasında önemli ara maddeler olan yağ asidi alkil esterleri üretiminde kullanılan önemli reaksiyonlardan biridir.

Alkollerin yağ asidi esterlerine artan ekonomik ilginin yanısıra bu esterler, endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlar, yüzey aktif madde, yağlama yağları, çözücüler, hidrolik akışkanları, dağılım ajanları ve kozmetik üretimi gibi alanlardır. Endüstride, alkoliz reaksiyonları genellikle bitkisel yağların alkoller içinde 100-200°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilir [1]. Genellikle katalizör olarak kimyasal katalizörler kullanılmaktadır. Ancak bu katalizörler varlığında, oluşan gliserolün kazanımı, katalizörün uzaklaştırılması, yüksek enerji gereksinimi ve düşük ester verimi gibi çeşitli sorunlar oluşmaktadır. Alkoliz reaksiyonlarında, lipazların kullanımıyla birlikte bu sorunların aktif anlamda aşılmasının mümkün olacağı düşünülmektedir [2,3].

Fındık, toplam üretimin yaklaşık 3/4'ünün gerçekleştirildiği ülkemizde, özellikle gıda sanayiinde önemli bir yer tutmaktadır. Buna rağmen, fındık yağının üretimi ve kullanımı diğer bitkisel yağlara oranla çok azdır. Ülkemizde, fındık yağından endüstriyel alanda yeterince fayda sağlanamamaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye kökenli fındık yağının Novozym 435 mikrobiyal lipazı varlığında, n-hekzan ortamındaki enzimatik alkoliz reaksiyonu incelenmiştir. Alkol olarak, şeker üretimi yan ürünü olan melas füzel yağının fraksiyonu kullanılmıştır. Enzimatik alkoliz reaksiyonuna etki eden çeşitli parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca alkoliz reaksiyonları farklı alkoller ve çözücü ortamlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. TEORİK ÇALIŞMA

2.1. Fındık Bitkisi

Fındık yaklaşık 5 bin yıldan beri bilinmektedir. Boyu 4-6 metreye kadar ulaşan, 36. ve 41. enlemler arasında yetişen, kendine özgü bir iklime ihtiyaç duyan fındık kış aylarında çiçeklenen ve döllen tek bitkidir. Kıyılardan 30 km içerlerde, deniz seviyesinden 750-1800 metre yükseklikteki yerlerde yetiştirilir. Fındık, çok eski zamanlardan beri Anadolu'da bilinmesine rağmen, ticari amaçlı yetiştirilmesi ancak 20. yy başlarına dayanmaktadır. Kültür çeşitlerinin kaynağını oluşturan en önemli yabani türlerin Anadolu'da yayılmış olması; fındığın anayurdunun Anadolu olduğu görüşünü kuvvetlendirmektedir. Dünyanın en kaliteli fındık çeşitleri burada elde edilmiş ve yetiştirilmiştir. Dünyada ticari anlamda ilk fındık yetiştiriciliği ve ihracatı Anadolu'da başlamıştır. Daha da önemlisi, dünyada fındık üretimine en uygun ve en geniş ekolojik alan (iklim ve toprak) Anadolu'da bulunmaktadır [4].

Dünyada en önemli fındık dikim bölgeleri Türkiye, İtalya ve Amerika'dadır. Fındık dikimine ve yetiştirilmesine en uygun koşullara sahip ülkelerin başında Türkiye gelmektedir. Türkiye fındık rekoltesinin hemen hemen tamamına yakın bölümü, en uygun toprak ve iklim koşullarına sahip Karadeniz Bölgesinden elde edilir. Bugün ülkemizde başta doğu kesimleri olmak üzere tüm Karadeniz yöresinde 300 bine yakın aile yaklaşık 600 bin hektar alanda fındık yetiştiriciliği yapmakta ve yine yaklaşık 8 milyon kişi doğrudan veya dolaylı olarak geçimini fındık tarımından sağlamaktadır [5]. Akdeniz bölgesinde başlıca ham fındık üreticileri Türkiye ile birlikte, İtalya ve İspanya'dır [6]. Günümüzde, Türkiye fındıktan ihracat geliri olarak 1 milyar dolar elde etmektedir. Bu ihracat geliri genel olarak Avrupa'daki üretime ve fiyatlara bağlıdır.

Türk fındığı, kalite olarak Giresun ve Levant olmak üzere ikiye ayrılır [5]:

Giresun kalite fındık, tadı ve içerdiği yağ oranı ile yeryüzünün en üstün özellikli fındığıdır. Giresun ile Trabzon'un Beşikdüzü, Vakfıkebir, Çarşıbaşı ve Akçaabat ilçelerinde yetişir.

Levant kalite fındık, daha az yağ içerir. Trabzon ve bir bölümü ile Ordu, Samsun, Bolu, Sakarya, Zonguldak ve Bartın illerinde yetişir.

Bütün bu fındık çeşitleri Anadolu'da yetişen üç yabani fındık türünden (***Corylus avellana***, ***Corylus colurna*** ve ***Corylus maxima***) türemiştir. Türk fındığı, yıllık 520-1470 mm (ortalama 880 mm) yağış miktarında, yıllık 8.4-18.6 °C (ortalama 12°C) sıcaklıkta ve 5.3-7.2 pH (ortalama 6.6) aralığında yetişebilmektedir [7].

Eski çağlardan beri besin değeri yüksek olan insana güç ve kuvvet veren bir ürün olarak bilinen fındık sağlıklı beslenme açısından büyük önem taşıyan besin öğelerini bünyesinde bulundurmaktadır. TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Merkezi Gıda ve Soğutma Teknolojileri Araştırma Bölümünde bu konuda yürütülen kapsamlı çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre fındığın genel kimyasal bileşimi aşağıda verildiği gibidir [5]:

Fındığın genel kimyasal bileşimi (g/100g)

Nem : 4.6

Yağ : 62.7

Karbonhidrat : 11.6

Protein : 16.2

Selüloz : 2.7

Kül : 2.2

Enerji Değeri: 639 kcal/ 100 g

Fındığın içindeki Vitaminler (mg/100g)

B1 Vitamini :0.33

B6Vitamin :0.24

B2 Vitamini :0.12

E Vitamini :31.4

Niasin :1.75

Fındığın içindeki Minareller (mg/100g)

Demir :5.8

Potasyum :655.3

Bakır :1.3

Kalsiyum :160.0

Sodyum :2.1

Manganez :5.1

Çinko :2.2

Magnezyum :16.2

Önceleri kuruyemiş olarak tüketilen fındığın, gıda sanayiinin gelişmesiyle birlikte kullanım alanı oldukça genişlemiştir. Fındık; çikolata, bisküvi, şekerleme, tatlı pasta, dondurma imalatında yardımcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Çikolata ve bisküvi imalatında, dünyanın yıllık iç fındık tüketimi 300.000 ton'u aşmıştır. Fındık unu, çikolatalı ürünlerin temel unsurudur. Fındık ürünlerinin genellikle % 80'i çikolata imalatında, % 15'i şekerleme, bisküvi üretiminde ve % 5'i ise hiç bir işleminden geçmeden tüketilmektedir. Ayrıca çikolata, dondurma, pasta ve tatlılarda lezzet artırıcı olarakta kullanılmaktadır [6].

Fındık tarımında biyolojik, fizyolojik ve coğrafi faktörler doğrudan doğruya rekolteyi etkilemektedir. Bu nedenle gerek ülkemiz ve gerekse Dünya fındık üretimi yıldan yıla değişiklikler gösterir. Türkiye, son 6 yıldır yıllık yaklaşık 500 bin ton fındık üretimi ile halihazırda en büyük fındık üreticisi ülke konumundadır ve toplam üretim ve ihracatının % 80'ini karşılamaktadır [5]. Türkiye'yi sırasıyla 100000, 18150, 16500 ton/yıl toplam üretimleriyle İtalya, A.B.D. ve İspanya izlemektedir. Dünya'da başlıca fındık üreten ülkelerin üretimleri Tablo 1'de verilmiştir. Türkiye 2000 yılı rekoltesi stoğu 210000 ton'dur. Stoklar, yeniden değerlendirilen ürünlerin üretiminde kullanılabilirken, stokların 140000 tonu yağ ezimine tahsis edilmiş ve ekonomik değerinin çok altına satılmıştır [4,5].

Tablo 2.1 Başlıca fındık üreten ülkeler, üretimleri, miktar ve dağılımları [4].

Kaynak	Taşınan	Üretim	İthalat	Miktar	İhracat	Tüketim	Stok
Türkiye							
1996/97	40 000	500 000	0	540 000	383 000	52 000	105 000
1997/98	105 000	515 000	0	620 000	440 000	50 000	130 000
1998/99	130 000	625 000	0	755 000	420 000	180 000	155 000
1999/00	285 000	550 000	-	835 000	440 000	140 000	255 000
2000/01	150 000	550 000	-	700 000	420 000	70 000	210 000
İtalya							
1996/97	50 000	95 000	41 847	186 847	76 649	109 198	1 000
1997/98	1 000	87 000	45 000	133 000	27 000	103 000	3 000
1998/99	3 000	130 000	35 000	168 000	53 000	113 000	2 000
1999/00	4 000	100 000	50 000	154 000	38 000	114 000	2 000
2000/01	3 000	100 000	50 000	153 000	45 000	106 000	2 000
A.B.D.							
1996/97	4 788	16 783	9 772	31 343	16 612	14 264	467
1997/98	467	42 460	10 765	53 872	16 084	26 788	1 000
1998/99	1 000	13 154	16 000	30 154	8 000	22 154	0
1999/00	109	34 000	12 000	46 309	23 000	23 000	309
2000/01	8 000	18 150	12 600	38 750	11 600	24 200	2 950
İspanya							
1996/97	5 100	6 500	12 300	23 900	7 900	15 000	1 000
1997/98	1 000	18 900	7 000	26 900	10 400	16 000	500
1998/99	500	8 000	12 500	21 000	6 000	15 000	0
1999/00	-	16 000	6 000	22 000	7 000	14 000	1 000
2000/01	10 000	16 500	10 000	36 500	14 000	16 000	6 500

2.2 Fındık Yağı

Fındık %60-70 oranında yağ içermektedir. Bilindiği gibi yağların organizmada enerji sağlamalarının yanı sıra vücut ısısının korunması, dış etkenlere karşı korunma ve yağda çözünen vitaminlerin taşınması gibi önemli fonksiyonları vardır. Ayrıca yağların bileşiminde organizmamız için çeşitli görev ve yararları olan yağ asitleri bulunmaktadır.

Fındık yağı yağ asitleri bileşiminin yaklaşık %83'ünü oleik asit oluşturmaktadır. Son yıllarda TÜBİTAK, Yıldız Teknik Üniversitesi, 19 Mayıs Üniversitesi ve Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığınca yapılan pek çok bilimsel araştırmalarda; Oleik asidin kandaki kolesterolün yükselmesini önlediği ve kolesterolü %26.2 oranında düşürdüğü, kan şekerini düzenlediği, kalp-damar hastalıklarına karşı koruyucu etkiye sahip olduğu, kalp hastalıklarında koruyucu Apoprotein A-1'i % 28 artırdığı, riskli Apaprotein B'yi %7,5 azalttığı sonuçları elde edilmiştir [5].

Fındık yağında %12 oranında linoleik asit vardır Esansiyel bir yağ asidi olan linoleik asit vücut tarafından yapılamamakta, vücudumuz bu maddeyi dışarıdan yani gıdalarla almaktadır. Organizmanın büyümesi ve sağlıklı gelişmesi için son derece gerekli olan bu asit fındık yağında bol miktarda bulunmaktadır. Dolayısıyla fındık yağı, oleik asit ve linoleik asit gibi 2 önemli yağ asidini bileşiminde bulunduran ender besinlerden birisidir. Fındık yağının bileşimde (mg/100g) baz alındığında E vitamini: 11.29, Kalsiyum: 450.00, Demir: 2.69 ve Bakır: 0.75 miktarında bulunmaktadır.

E vitamininin bilinen en iyi kaynağı fındık yağıdır. Bu vitamin kalp ve diğer kasların sağlığı ve üreme sisteminin normal çalışması için gereklidir. Alyuvarların parçalanmasını önleyerek kansızlığa karşı koruyucu etki yapmaktadır. E vitaminin son yıllarda ortaya konan bir başka özelliği de kanser yapıcı etmenlerin oluşmasını önleyerek veya oluştuktan sonra onları etkisiz hale getirerek bu hastalığa karşı vücudu korumasıdır. Görülüyor ki içerdiği zengin vitamin yapısıyla fındık yağı, kalp damar hastalıklarının yanı sıra kansere karşı da koruyucu etkiye sahiptir.

Fındık yağı kemiklerin ve dişlerin güçlenmesi için gerekli olan kalsiyum, kan yapımında görev alan demir, büyüme ve cinsiyet hormonlarının gelişimde rol oynayan çinko için en iyi bitkisel kaynaktır. Ayrıca sinirlerin uyarımı ve kas dokusunun çalışması için gerekli olan potasyumca da zengindir. Bu açıdan bakıldığında fındık yağının sağlıklı yaşamda yeri olan değerli bir yağ olduğu görülmektedir [5].

Fındık yağı, kısa dalga UV ışınlarını tutması ve sadece cilde zarar vermeden bronzlaşmayı sağlayan radyasyonun geçişine izin vermesi gibi fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kozmetik uygulamaları için oldukça uygundur. Yüksek oranda doymamış yağ asidi içerdiğinden dolayı cilt tarafından kolaylıkla emilebilen fındık

yağı, güneş ışığından koruyucu losyonlar ve diğer koruyucu kremler gibi ürünlerin formülasyonlarında başlıca kullanılan bileşenlerden biridir [8].

Türk fındık çeşitlerinin yağ, protein, vitamin, karbonhidrat, mineral, amino asit ve yağ asitleri içerikleri üzerine yapılan araştırmalarda, en yaygın fındık çeşidi olan tombul fındıkta % 60-80 yağ ve % 15-19 protein olduğu tespit edilmiştir. Fındığın bileşenleri hasat zamanından etkilenmektedir. Hasat zamanına bağlı olarak tombul ve palaz çeşiti fındıkların protein oranının % 2 azalabileceği buna rağmen yağ oranının % 8 artabileceği tespit edilmiştir [4].

Bazı çalışmalarda, fındık yağının 100 gramında 83-85 g oleik asit (18:1); 6-8 g linoleik asit (18:2) ve 5-6 g palmitik asit (16:0) içerdiği belirtilmiştir [9]. Bu yönüyle fındık yağı, Akdenizli kuzeni zeytin yağına oldukça benzemektedir. Her ikisinin de ana yağ asidi bileşenleri, oleik ve linoleik asitlerdir [6]. Türkiye’de yapılan çalışmalarda ise, Giresun iline ait tombul fındık çeşitinden elde edilen fındık yağının 100 g’ında 90.71 g oleik asit (18:1); 5.81 g linoleik asit (18:2); 2.96 g palmitik asit (16:0) ve 0.5 g stearik asit (18:0) olduğu tespit edilmiştir [4].

2.3. Esterleşme Reaksiyonları

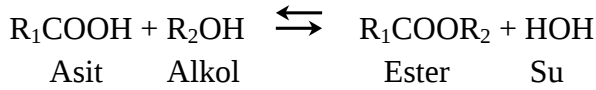
Katı, sıvı yağlardan ve yağ asitlerinden yağ asidi esterlerinin üretimi yağ endüstrisinde önemli uygulama alanlarına sahiptir. Esterleşme reaksiyonları genel olarak 4 grupta incelenmektedir [10]:

- Esterleşme
- Asidoliz
- Alkoliz
- İç Esterleşme

Genellikle son üç reaksiyon birlikte transesterifikasyon olarak adlandırılmaktadırlar [11].

2.3.1. Esterleşme

Bir alkol ile asidin katalizör varlığında reaksiyona girerek ester oluşturduğu reaksiyonlara **esterleşme** reaksiyonu denir. Bu reaksiyonun tersi hidroliz reaksiyonudur [10].



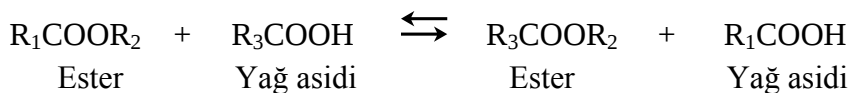
Esterleşme reaksiyonları genellikle asit katalizörler varlığında yürütülmektedir. Özellikle çeşitli sülfonik asit katalizörler, reaksiyon sırasında oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla esterleşmenin hızla tamamlanmasını sağlarlar [12].

Esterleşme reaksiyonlarında çeşitli zincir uzunluklarına sahip alkoller kullanılır. Kısa zincir uzunluğuna sahip alkoller kullanıldığında alkol/yağ asidi ağırlık oranı 2-4/1 olarak alınabilmektedir. Bu ağırlık oranı 10-20/1 molar oranına denk gelmektedir. Yüksek mol oranlarında çalışıldığında % 95'in üzerinde verim elde edilir. Orta uzunlukta zincir yapısına sahip olan ve suyla karışmayan alkoller kullanıldığında asit ve alkol stokiometrik oranda kullanılabilir. Distilasyonla toluen ve ksilen kullanılarak su ortamdan uzaklaştırılır. Uzun zincirli alkoller kullanıldığında suyun uzaklaştırılması, azeotropik distilasyonla inert bir gaz ile dağıtılarak veya reaksiyon, düşük basınç altında gerçekleştirilerek yapılabilir.

Monohidrik alkoller kullanılarak üretilen esterler plastikleştirici olarak ve kozmetikte kullanılırlar. Polihidrik alkoller olarak genellikle etilen, propilen, dietilen ve polietilen glikoller, gliserin, pentaeritritol ve bazı karbonhidratlar kullanılırlar. Poliollerle yapılan esterleşme reaksiyonları basit alkollerle yapılanlara göre daha karmaşıktır. Çünkü polioller yağ asitleriyle veya esterlerle karışmazlar. İyi bir reaksiyon için 230-235 °C sıcaklık ve iyi bir karıştırma gereklidir [13].

2.3.2. Asidoliz:

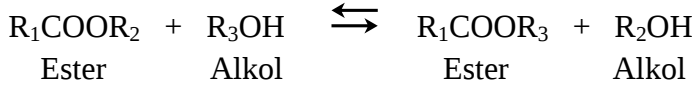
Bir asit ile esterin reaksiyona girmesiyle alkil gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni bir ester oluşmasına **asidoliz** denir.



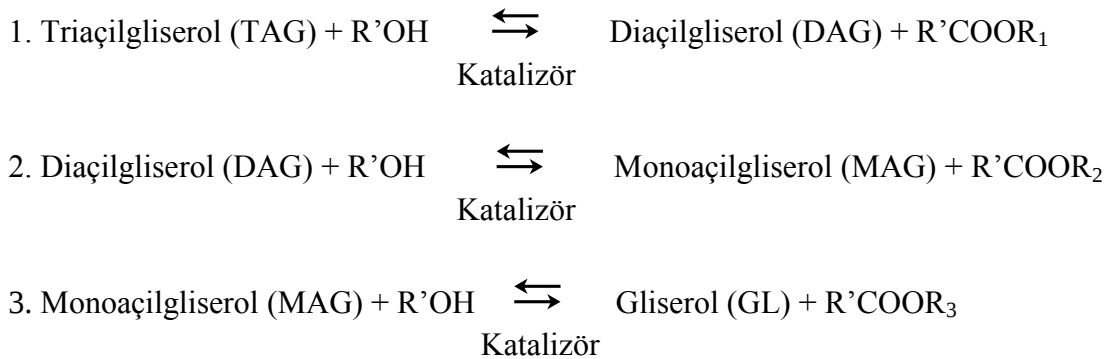
Bu reaksiyonlar, yüksek sıcaklık ve bazik katalizörler varlığında yürütülürler.

2.3.3. Alkoliz:

Bir alkol ile esterin reaksiyona girmesiyle alkil gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni bir ester ve alkol oluşmasına **alkoliz** denir.



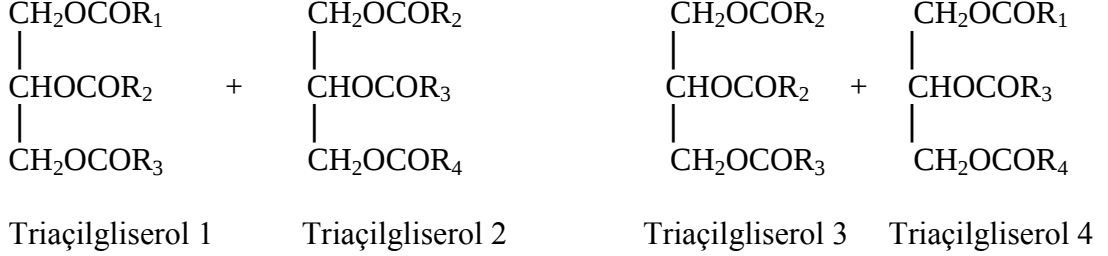
Bitkisel yağların ve hayvansal yağların alkolizi, yağ kimyasında değerli bir ara madde olan yağ asidi alkil esterlerinin ve mükemmel bir dizel yakıt alternatifi olan metil ve etil esterlerinin üretimini sağlayan önemli bir reaksiyondur [1,14,15]. Bitkisel yağların alkolizinde, trigliserid güçlü bir asit ya da baz varlığında alkollerle tepkimeye girerek yağ asidi alkil esterleri ve gliserol oluşturur. Alkoliz reaksiyonu, di- ve monogliseridlerin ara ürün olduğu 3 ardışık ve geri dönüşümlü reaksiyon şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon kademeleri aşağıda verilmiştir. Stokiometrik reaksiyon, 1 mol trigliserid ve 3 mol alkol gerektirir [16].



Endüstriyel olarak alkoliz reaksiyonu, genellikle bitkisel yağların güçlü bir asit veya baz varlığında 100 ile 200 °C arasında ısıtılmasıyla gerçekleşir. Çeşitli katalizörlerin kullanıldığı geleneksel kimyasal teknoloji ile alkil esterlerin üretimi, gliserolün yeniden elde edilme zorluğu, katalizörün uzaklaştırılması ve yüksek enerji sarfıyatı gibi pek çok dezavantaja sahiptir. Bu nedenle alkoliz reaksiyonlarında lipazların kullanımının bu dezavantajları ortadan kaldıracabileceği düşünölmektedir. Bununla birlikte, endüstriyel uygulamadaki büyük potansiyeline rağmen bitkisel yağların lipazlarla alkolizi kapsamlı olarak incelenmemiştir [1,2,16].

2.3.4. İç Esterleşme

İki ester arasında gerçekleşen ve farklı iki ester oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlardır. Ancak alkoliz kadar çok kullanılmazlar ve genellikle alkoliz reaksiyonlarından daha yavaştırlar [17,18].



Doğal yağların ve ester karışımlarının özelliklerinin geliştirilmesi, yağların erime noktalarının değiştirilmesi bu reaksiyonla mümkündür. Doğal yağlardan veya suni karışımlardan yüksek oranda triaçilgliserol içeren ürün elde etmek için kullanılabilen proses, reaksiyon süresince ürünlerden birinin ortamdan alınmasına dayanır.

2.5. Yağ Asiti Esterlerinin Kullanımı ve Önemi

Yağ asidi metil esterleri, pek çok yararlı kimyasallara ve çeşitli sentezler için hammaddelere dönüştürülebilir. Metil esterlerinden üretilen alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici ajanı gibi kullanım alanlarına sahiptirler. Metil esterlerden üretilen yağ alkolleri, zincir uzunluklarına bağlı olarak ilaç ve kozmetik katkı maddesi (C₁₆-C₁₈), yağlama yağı ve plastikleştirici ajanı (C₆-C₁₂) olarak kullanılmaktadırlar. İzo-propil esterlerin plastikleştirici ajanı ve yumuşatıcı olarak uygulama alanları bulunmaktadır. Yağ asiti metil esterleri ise iyonik olmayan yüzey aktif madde ve kalorisiz yemeklik yağ olarak kullanılabilen karbonhidrat yağ asiti esterlerinin (sakkaroz poliesterleri)

üretiminde ve dizel motorları için alternatif yakıt (biyodizel) olarak kullanılmaktadır. Farklı yağ asidi bileşimine sahip pek çok bitkisel yağ biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Soya, kolza, ayçiçek ve palm yağları biyodizel üretiminde en çok kullanılan yağlardandır. Alkol olarak metanolün kullanılması, gliserolün aynı zamanda ayırımına izin verdiği için önemli bir avantaj sağlamaktadır [19].

Bazı esterler, düşük uçuculuk, yüksek alevlenme noktası, düşük zehirlilik gibi özelliklerinden dolayı yağlama yağı olarak kullanılabilirler. Sentetik yağlama yağlarının en önemli sınıflarından birini, dikarboksil asitlerin ve kısmen adipik asitlerin esterlerinden elde edilen ürünler oluşturmaktadır [20].

2.6 Füzel Yağı

Füzel yağı 2-5 karbonlu düz ve dallanmış zincirli monohidrik alkollerin tek doğal kaynağıdır. Fermentasyon yoluyla etil alkol eldesinde distilasyon bakiyesi olarak ele geçer. Fermentasyon sırasında oluşan i-amil, i-bütil ve n-propil alkoller ile etil alkol ve sudan oluşur. Kaynağına göre bir miktar fenolik bileşikler bulunabilir. Fermente edilen hammaddenin cinsine göre renksiz, sarımtırak, yeşil veya bulanık kahverengi olabilen, çok keskin ve öksürtücü kokuya sahip yağimsı sıvıdır.

Fermentasyonda şeker içeren tüm tarım ürünlerinden başka mısır ve patates gibi nişastalı ürünler ile odun ve kağıt fabrikası artığı olan sülfite likörü gibi selülozik ürünlerden elde edilebilmektedir. Kaynak farklılığı, özelliklerde de bir miktar değişikliğe sebep olmaktadır. Renk ve berraklık farklarının yanısıra yoğunluk 0.83-0.85 g/cm³ arasında değişmektedir. Ham füzel yağı basit distilasyona tabi tutulduğunda 80-83°C arasında kaynamaya başlar ve 90 °C civarında % 50'lik kısmı geçmiş olur. Kalan yaklaşık % 45'lik kısımda 135°C'ye kadar geçer. Füzel yağında, yüksek alkol fraksiyonunda amil alkol miktarı % 45-95, n-propil alkol miktarı % 2-15, i-bütil alkol miktarı % 15-30 arasında değişmektedir [21,22].

2.6. Literatür Araştırması

Daha önce bahsedildiği gibi esterleşme ve iç esterleşme reaksiyonları yüksek sıcaklık ve katalizör etkisiyle gerçekleşen ve katalitik etkinin asit veya alkali hidroksitlerle sağlandığı reaksiyonlardır. Ancak kimyasal katalizörler varlığında reaksiyon çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve ürünün rengi koyulaşmakta, katalizörün ester

üründen ayrılması büyük sorun yaratırken korozyon etkisi de yapmaktadır. Bu nedenle enerji sarfiyatının fazla olması göz önüne alındığında kimyasal katalizör kullanımı hem elde edilen ürün açısından hem de ekonomik açıdan pek çok dezavantaja sahiptir. Son yıllarda bu proseslerin daha düşük sıcaklık ve basınçta, daha ekonomik olmasını hedefleyen enzimatik esterleşme çalışmalarına hız verilmiştir.

20. yüzyılın başından beri yağların ve lipidlerin biyoteknolojik prosesleri için lipazlarla katalizlenen reaksiyonlar incelenmektedir. Lipaz katalizörlü reaksiyonların en önemli avantajı, kullanılan lipazın substrat seçiciliğine bağlı olarak farklı bileşim ve özelliklere sahip pek çok ürünün elde edilebilmesidir. Daha önemli bir avantajı ise lipaz katalizörlü reaksiyonların ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleşmesinden dolayı enerji tüketiminin düşük olması ve reaktanlar ile ürünlerin termal bozunmaya uğramamasıdır.

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada fındık yağının, endüstriyel bir yan ürün olan fuzel yağı fraksiyonu ile lipaz katalizörlü alkoliz reaksiyonu için uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Çalışmanın daha iyi anlaşılması ve yorumlanabilmesi için kapsamlı bir literatür çalışması yapılmıştır. Bu bölümde yapılan literatür çalışmalarından örnekler sunulmuştur.

Y.Y. Linko ve arkadaşları, kolza yağının 2-Etil-1-Hekzanol ile transesterifikasyon reaksiyonunu çözücüsüz ortamda gerçekleştirmişlerdir. Farklı enzimlerin kullanıldığı çalışmada, en iyi sonuç *Candida rugosa* ile elde edilmiştir. En yüksek dönüşümün elde edildiği optimum koşullar; 1/2.8 yağ/alkol mol oranı, ağırlıkça % 1 su miktarı, 37-55 °C sıcaklık ve % 14.6 enzim miktarı olarak belirlenmiştir. Aşırı miktarda alkol kullanıldığında ise ester veriminin düşük olduğu, ayrıca ortamda alkol ve yağ fazlası birikimi olduğu belirlenmiştir. Reaksiyonda su kullanılmadığında, enzimin kendi yapısındaki suyun da yetersiz kaldığından dolayı 7 saatte ancak % 25 dönüşüm elde edilmiştir. % 1, % 3 ve % 50 su miktarlarında çalışıldığında ise dönüşümde bir değişiklik olmadığı için, çalışmalar % 1 su miktarı ile yürütülmüştür [23].

L.A. Nelson, T.A. Foglia ve W.N. Marmer, yaptıkları çalışmada, trigliseridlerin kısa zincirli alkollerle, alkil esterlere transesterifikasyonunda lipazların katalitik etkisini incelemişlerdir. Trigliseridlerin birincil alkollerle kendi alkil esterlerine dönüşümünde en etkili lipaz *Mucor miehei* olurken, ikincil alkoller içinse en etkili

dönüşümü *Candida antarctica* lipazı sağlamıştır. Donyağından, % 90'nın üzerindeki bir dönüşümle, kısa zincir alkil esterleri elde edilmiştir [24].

N. Goma-Doncescu ve çalışma arkadaşları, stearil alkol ile oleik asit metil esterinin Lipozyme IM varlığında gerçekleştirdiği transesterifikasyon reaksiyonunda, optimum mol oranı 1/0.5 (metil oleat/stearil alkol) olarak belirlenmiştir. Alkol mol oranı arttıkça, reaksiyonun başlangıç hızında bir düşüş görülmüştür. Bu da alkolün substratı inhibe etmesi olarak açıklanmıştır ve yüksek alkol konsantrasyonlarında transesterifikasyon veriminin düşmesi kütle iletimi probleminden kaynaklandığı düşünülmüştür. Enzim miktarının artmasıyla reaksiyon hızında da artış gözlenmiştir [25].

M. Ghosh ve D.K. Bhattacharyya, soya fosfolipidlerin, lipaz katalizörlüğünde enzimatik alkolizi sonucunda lysofosfolipidlerin ve kendi alkollerinin yağ asidi esterlerinin oluşumunu incelemişlerdir. Alkoliz reaksiyonu, soya fosfolipidleri ve kendi alkollerinin karışımının eşdeğer mol oranlarında, % 10 (reaktan ağırlığınca) *Mucor miehei* lipazı varlığında 55°C ve 24 saat boyunca karıştırılmasıyla gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Lipaz uzaklaştırıldıktan sonra ürünler, kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. Soya fosfolipidlerinden (% 69-78 mol veriminde) lysofosfolipidler elde edilmiş ve çeşitli alkollerin ester veriminin, teorik verimlere yakın bulunduğu belirtilmiştir [26].

M. Basri ve çalışma arkadaşları, *Rhizopus rhizopodiformis*'den hazırlanan bir lipaz ile palm yağı ara fraksiyonunun (PMF) alkoliz reaksiyonunu organik çözücüler içerisinde incelemişlerdir. Çalışmada alkol olarak metanol veya propanol kullanıldığında PMF'nin alkil esterlere dönüşümünün yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada metil ve propil esterlerin oluşumunda, palmitik asidin oleik aside göre daha fazla tercih edildiği sonucuna varılmıştır. Optimum yağ metanol oranının 1:2 olarak belirlendiği çalışmada, lipazın nonpolar çözücülü ortamlarda (log P>2) daha yüksek aktivite gösterdiği de belirtilmektedir [1].

Ayçiçek yağının (SFO), çözücüsüz ortamda immobilize lipaz (Lipozyme) katalizörlüğündeki etanolizi B. Selmi ve D. Thomas tarafından araştırılmıştır. Yağ/etanol mol oranı, sıcaklık, eklenen su miktarı ve enzim miktarının etkileri incelenmiştir. Optimum şartlar; 1:3 yağ/etanol mol oranı, 50 °C sıcaklık, % 0 su içeriği, 5.7 mmol ayçiçek yağı başına 0.4 g Lipozyme enzimi olarak belirlenmiştir. Enzim reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmiş ve böylece katalizör

maliyetinin azalması sağlanmıştır. Enzimin tekrar kullanıldığı son üç seferde, silikajel kullanılarak gerçekleştirilen SFO etanoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester dönüşümü, standart koşullarda gerçekleştirilen etanoliz sonucunda elde edilen dönüşümden yüksek olduğu belirtilmiştir [15].

B.K. De, D.K. Bhattaacharyya ve C. Bandhu, yaptıkları çalışmalarda *Madhuca latifolia*, *Mangifera indica* ve *Shorea robusta* gibi ikincil öneme sahip bazı yağların, düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı alkol esterlerine lipaz katalizörlüğündeki dönüşümlerini incelemişlerdir. Çözücüsüz ortamda bu yağların, *Mucor miehei* lipazının ağırlık bazında % 10'luk bir miktarıyla alkolizinin, alkol ester üretimde iyi bir sonuç verdiği belirtilmiştir. C₄, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ ve C_{18:1} alkollerinin, kendi alkol esterlerine mol bazında dönüşüm oranlarının, % 86.8 ile % 99.2 arasında değiştiği; yağ bazında ise bu değişimlerin, % 108 ile % 123.5 arasında değiştiği belirlenmiştir [27].

S. Gryglewicz, çalışmasında, bazı karboksilik ve polihidrik alkollerin esterlerinin çok daha iyi özellikleri ile çevreye dost yağlama yağları olduğunu belirtmiştir. Magnezyum metoksit, kalsiyum oksit, kalsiyum alkoksitler ve baryum hidroksidin transesterifikasyon için aktif katalizörler olarak önerildiği çalışmada elde edilen esterlerin, yağlama yağı olarak uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir [28].

G. Steinke ve çalışma grubu, crambe yağı ve camelina yağının, oleil alkol, crambe ve camelina yağlarından elde edilen alkoller, n-oktanol ve iso-propanol ile Novozyme 435, Lipozyme IM ve papaya latex lipazlarının katalizörlüğünde transesterifikasyonunu incelemişlerdir. En fazla alkil ester dönüşümünün çoğu durumda Novozyme 435 (%95'e varan) ile elde edildiği belirtilmiştir. Uzun zincirli alkollerin (oleil alkol, crambe alkolleri ve camelina alkolleri), orta uzunlukta zincirli n-oktanol'e oranla daha yüksek dönüşüm sergilediğini belirtmişlerdir. Biyokatalizör olarak Novozyme 435 kullanarak, crambe yağı ve camelina yağının oleil ve n-oktil esterlerine dönüşümü, reaksiyona giren maddelerin oranından fazla etkilenmemiş, fakat Lipozyme IM varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda dönüşümler alkol fazlalığı ile artış göstermiştir [29].

Y. Watanabe, Y. Shimada ve arkadaşları, *Candida antarctica* lipazı varlığında bitkisel yağdan sürekli sistemle biyodizel üretmişlerdir. *Candida antarctica*

lipazının, 1:2 metanol/yağ asidi mol oranından fazla metanol ve bitkisel yağ karışımı içinde inaktive olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ise lipazın açılıgliseroller (AG) ve % 33 metil ester (ME) karışımı içinde 2/3 mol oranında metanolle inaktive olmadığı görülmüştür. Bu yüzden iki kademeli metanoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. % 4 enzim kullanılarak 30°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda, birinci kademede 1/3 oranında metanol kullanılmıştır. 24 saat sonra 2/3 mol oranında metanol ilave edilmiş ve reaksiyon 12 saat daha devam ettirilmiştir. İki kademeli metanoliz reaksiyonu sonunda % 95 dönüşüm elde edilmiştir. Substrat karışımına immobilize lipaz alınarak reaksiyon tekrarlandığında, enzimin dönüşüm oranında azalma olmadan 70 kere daha kullanılabildiği görülmüştür. Çalışmada ayrıca immobilize *Candida antarctica* lipazı ile doldurulmuş kolonda akışlı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. AG ve % 33 ME karışımı ve 2/3 mol oranında metanol kolona beslendiğinde kolonun içinde lipazın inaktive olduğu görülmüştür. Bu yüzden reaksiyon 3g immobilize lipazla doldurulmuş üç kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda % 93 ME dönüşümü elde edilmiştir ve lipazın dönüşümde azalma olmaksızın 100 gün kullanılabildiği belirlenmiştir [30].

A. Özgülsün ve çalışma arkadaşları, yağlama yağı üretimi için, füzal yağ ile oleik asidin esterleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada ester ürünü etkileyen sıcaklık, oleik asit/alkol mol oranı ve katalizör miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Suyu uzaklaştırmak için granül silikajel, magnezyum sülfat ve benzen yerine toz silikajelin daha uygun olduğu tespit edilen çalışmada, optimum reaksiyon koşullarında ağırlıkça % 97.3 ester içeren ürün elde edilmiştir [31].

N.R. Kamini ve H. Iefuji, bitkisel yağların, *Cryptococcus* sp. S-2 lipazı ile sulu ortamdaki metanolizini incelemişlerdir. Çalışmada, mayadan üretilen ham lipazın % 40 su ve 1:1 yağ/metanol mol oranı varlığında bitkisel yağların metanolizi için uygun bir katalizör olduğu belirtilmektedir. Farklı su, metanol ve enzim miktarlarında, pirinç kepeği yağı ile 30 °C’de 96 saat yürütülen reaksiyonlar sonucunda yüksek metil ester içerikli ürünler elde edilmiştir. Yağa göre, 4 Meq metanol ve ağırlıkça % 100 su içeren karışımlarla yürütülen reaksiyonlarda enzim, aktivitesini kaybetmemiştir. Çalışmada, artan metanol ve su miktarına göre metil ester içeriğinin arttığı belirtilmektedir. Optimum reaksiyon koşulları; 1:4 yağ/metanol mol oranı, yağın ağırlıkça % 80’i kadar su, 2000 U ham lipaz miktarı, 30 °C sıcaklık ve 120 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir [2].

V. Dossat ve çalışma grubu, yüksek oleik asit içerikli ayçiçek yağının, bütanol ile immobilize bir lipaz olan Lipozyme enzimi katalizörlüğündeki transesterifikasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Reaksiyonlar, n-hekzan içerisinde ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların ilk hızlarının daha yüksek olmasına karşın, termodinamik açıdan oleik asidin estere dönüşümü ancak % 60 olurken, bu dönüşüm n-hekzan ortamında % 95 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ürün, ester, monoglisericid, diglisericid ve triglisericid karışımından oluşmakla birlikte yağlama yağı, yüzey aktif madde ve ürünün kendi bileşimi, ilk substrat oranına bağlı olmaktadır [3].

Y. Shimada ve çalışma grubu, yaptıkları çalışmada kullanılabilir atık yağın biyodizele enzimatik olarak dönüşümü incelenmiştir. *Candida antarctica* lipazının kullanıldığı, atık yağın kesikli ve sürekli metanoliz reaksiyonları incelenmiştir. 1/3 metanol/yağ asidi mol oranında metanol ile başlanan üç kademeli kesikli metanoliz reaksiyonuna, ikinci ve üçüncü kademede metanol tükendikten sonra 1/3 mol oranında metanol ilave edilmiştir. Birinci kademede % 34, ikinci kademede % 66, üçüncü kademede % 90 dönüşüm elde edilmiştir. Lipaz, yeni reaksiyon karışımına alınarak, kesikli reaksiyonlar devam ettirilmiştir. Atık yağın üç kademeli sürekli metanoliz reaksiyonu 3 g immobilize *Candida antarctica* lipazı ile doldurulmuş üç kolonda gerçekleşmiştir. Birinci kademede atık yağ ve 1/3 metanol/yağ asidi mol oranında metanol substrat olarak kullanılmıştır. İkinci ve üçüncü kademelerde ise birinci ve ikinci kademelerden alınan ürünler ve 1/3 mol oranında metanol kullanılmıştır. Karışımlar birinci ve ikinci kolona 6 mL/h, üçüncü kolona 4 mL/h debiyle beslendiğinde % 90'lık bir verim elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca atık yağın tek kademeli sürekli reaksiyonu da incelenmiştir. % 90 ME içeren ürün karışımı, atık yağ ve eşit mol oranında metanol, 3 g immobilize lipazla doldurulmuş kolona 4 mL/h debiyle beslenmiştir. Reaksiyon sonunda % 90 ester verimine ulaşılmıştır. Her iki sürekli sistemde de lipazın, dönüşümde azalma olmaksızın 100 gün kullanılabileceği belirtilmiştir [32].

N.N. Gandhi ve K.D. Mukherjee, gerçekleştirdikleri çalışmada, biyokatalizör olarak papaya (*Carica papaya*, CPL) latex lipazı, *Candida antarctica* immobilize lipazı (Lipaz B, Novozym, NOV), ve *Rhizomucor miehei* immobilize lipazı (Lipozyme, LIP) kullanılarak, kaprilik asit çeşitli alifatik alkoller esterleştirilmiştir. Bu alkoller, düz zincir doymuş C₄-C₈ alkoller ve *cis*-9-octadecenyl (oleyl), *cis*-6-octadecenyl

(petroselinyl), bütün *cis*-9,12,15-octadecatrienyl (α -linolenyl), ve bütün *cis*-6,9,12-octadecatrienyl (γ -linolenyl) gibi doymamış C₁₈ alkollerini olarak belirlenmiştir. CPL'nin, en yüksek aktiviteyi oktil ve decyl kaprilat sentezinde gösterdiği, NOV ve LIP'in ise alkol substratlara karşı geniş zincir uzunluğu özelliği gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmada birincil orta zincir uzunluğuna sahip alifatik alkollerin kaprilat esterlerinin sentezinde, CPL'nin iyi bir uygulanabilirliğe sahip olduğu saptanmıştır [33].

Ö. Köse, M. Tüter ve H.A. Aksoy, yaptıkları çalışmada Türkiye orijinli rafine pamuk tohumu yağının, birincil ve ikincil alkollerle, immobilize Novozyme 435 enzimi varlığında çözücüsüz ortamda alkolizini incelemişlerdir. Metanoliz reaksiyonu için optimum koşullar; yağ ağırlığının % 30'u kadar enzim miktarı, 1:4 yağ/alkol mol oranı, 50 °C sıcaklık ve 7 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Maksimum metil ester verimi ise % 91.5 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar, pamuk tohumu yağının alkoliz ürünlerinin yağ kimyasalları üretiminde, değerli bir ara ürün olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Aynı reaksiyon koşullarında kısa zincirli birincil ve ikincil alkollerle yürütülen alkoliz reaksiyonlarında ester dönüşümü % 72 ile % 94 arasında değişmektedir [34].

M. Vacek ve çalışma grubu, siyah kuşüzümü yağının, lipaz katalizörlüğünde etanol ile 30 °C'de alkolizini gerçekleştirmişler ve 16 saat sonra triaçilgliserollerin % 95'ini yağ asiti esterlerinin, serbest yağ asitlerinin, monoaçilgliserol ve diaçilgliserollerin bulunduğu bir karışıma dönüşmüş olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada en yüksek yağ asidi etil esterlerinin % 52 ile 8 saat sonunda gözlenmiştir [35].

Y. Watanabe ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında ham soya yağının, *Candida antarctica* lipazı ile metanolizinin gerçekleşmemesini fakat reçineleşmemiş soya yağıyla metanolizin gerçekleşmesini incelemişlerdir. Bundan dolayı, reçineleşmenin giderildiği kademedeki ayrılan maddenin, soya yağı trigliseridlerinin (TAGs) metanolizini engellediğini tahmin etmişlerdir. Soya yağı reçinesinin ana bileşeni olan fosfolipidlerin, aslında metanoliz reaksiyonunu engellediğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, ham soya yağının metanolizinde kullanılmakta olan immobilize lipazın kloroform/metanol (MeOH) ekstraktında da PLs varlığının belirlendiği belirtmişlerdir. Bu yüzden, enzimatik metanoliz reaksiyonu için reçineleşmemiş soya yağının kullanılması gerektiğini söylemişlerdir. Üç kademeli metanoliz sonucunda, reçineleşmemiş soya yağının, % 93.8 oranında metil esterlerine dönüştüğünü ve

lipazın, aktivitesinde hiçbir azalma olmadan 25 kere kullanılabildiği belirtilmiştir [36].

Ayçiçek yağından, transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimi, G. Antolin ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Daha sonra optimizasyon için sıcaklık durumu, reaktanların özellikleri ve saflaştırma metodu gibi önemli değişkenler seçilmiştir. Elde edilen ayçiçek yağı metil esterlerinin, dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için viskozite, alevlenme noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve asit değeri gibi belli kriterler test edilmiştir. Elde edilen verilerle, optimum şartlar altında biyodizelin, fosil yakıtlara mükemmel bir alternatif yakıt olduğu belirtilmiştir [37].

Trigliseridlerin setil alkolle n-hekzan çözücü ortamında lipaz katalizörlüğündeki alkolizinden elde edilen (vaks) esterlerin sentezi hakkında A. Salis ve çalışma grubu, araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda koyun sütü yağının ağır trigliserid fraksiyonu hammadde olarak kullanılmıştır. Gaz kromatografisi (GC) analizi sonucunda yağ karışımında, vaks ester üretimi için yararlı olan palmitik, miristik, stearik ve oleik asidin bolca bulunduğu tespit edilmiştir. Farklı miktarlarda Lipozyme RMIM lipazı için reaksiyonlar yapılmış ve optimum lipaz miktarı 10 mg lipaz/ml çözücü olarak belirlenmiştir. Vaks ester üretimi için, Lipozyme RMIM lipazının, Novozyme 435 lipazına göre daha etkili olduğu belirtilmiştir [38].

S. Wongsakul ve arkadaşları, ticari immobilize lipazları, palm yağı ve tuna yağının organik çözücü ortamında etanol ile alkoliz reaksiyonuyla 2-monogliserid (2-MG) sentezi için kullanmışlardır. Immobilize lipazın türü, su aktivitesi, çözücü tipi ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenleri incelemişlerdir. Tuna yağının alkoliz reaksiyonu için optimum koşullar, 0.43 su aktivitesi, 60°C sıcaklık, 12 saat ve % 81'e varan 2-MG dönüşümü olarak belirlenmiştir. Palm yağının alkoliz reaksiyonu için optimum koşullar benzer olarak belirlenmiştir [39].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada; Türkiye kökenli fındık yağının Novozym 435 mikrobiyal lipazı varlığında, füzeli yağ fraksiyonu ile enzimatik alkoliz reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon üzerinde etkili olabilecek parametreler tespit edilmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir:

- 1.Fındık yağının karakterizasyonunun belirlenmesi,
- 2.Fındık yağı-füzeli yağ fraksiyonu enzimatik alkoliz reaksiyonu için optimum koşulların belirlenmesi,
- 3.Fındık yağının farklı alkollerle enzimatik alkoliz reaksiyonlarının incelenmesi,
- 4.Fındık yağı-füzeli yağ fraksiyonu enzimatik alkoliz reaksiyonuna çözücü ortamının etkisinin incelenmesi.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan fındık yağı Oruçoğlu Yağ Fabrikası'ndan (Afyon) temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan *Candida antarctica* orijinli Novozym 435 mikrobiyal lipazı, Novo Nordisk A/S (Danimarka) firması tarafından hediye edilmiştir. Novozym 435, geniş bir substrat seçiciliğine sahiptir. Pozisyon seçiciliği substratlara bağlı olan immobilize lipazın, bazı reaksiyonlarda 1,3 pozisyon seçiciliği gösterirken, bazı reaksiyonlarda da pozisyon seçiciliği göstermediği belirtilmektedir. Lipazın, 1-Propanolün laurik asitle esterleşmesi üzerinden firma tarafından tayin edilmiş aktivite değeri Propil Laurat birimi olarak 7000 PLU/g' dır. Kullanılan immobilize enzim % 1-2 oranında su içeriğine sahiptir [40]. Deneylerde F. Karaosmanoğlu'nun doktora tezi çalışmasında hazırlanan ve özellikleri belirlenen füzeli yağ fraksiyonu kullanılmıştır [21]. Kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

3.2. Fındık Yağı ve Füzel Yağı Fraksiyonunun Karakterizasyonu

Fındık yağının asit değeri ve sabunlaşma değeri standart yağ analiz yöntemleri ile belirlenmiştir [41]. Tablo 3.1’ de bu özellikler, yağın yağ asidi bileşimi değerleri ile birlikte verilmiştir. Fındık yağının yağ asidi bileşiminin kapiler gaz kromatografisi (CGC) yöntemi ile belirlenmesinde Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett Packard, Waldron, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Ayırma işlemi Ultra 1 (25 m x 0.32 mm x 0.52 µm film kalınlığında % 100 dimetil polisiloksan içeren) kapiler kolonunda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot debisi 4.5 ml/dak, hava debisi 400 ml/dak, hidrojen debisi 30 ml/dak olacak şekilde ayarlanmış, enjektör sıcaklığı 250°C, dedektör (FID) sıcaklığı 280°C olarak seçilmiştir. Fırın sıcaklığı 170°C (5 dak); 170-300°C (10°C/dak); 300°C (10 dak) olacak şekilde programlanmıştır. Yağın kromatografik analizi için gerekli metil ester karışımı BF₃ yöntemine göre hazırlanmıştır [42].

Fındık yağının, İnce Yüzey Kromatografisi-Alev İyonizasyon Dedektör (TLC-FID) kombine sistemi olan Iatroscan TH10 cihazı ile yapılan analizi sonucunda ağırlık yüzdesi olarak % 100 triaçilgliserol (TAG) içerdiği belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Fındık yağının bazı teknolojik özellikleri.

Özellikler	Fındık yağı
Asit değeri, mg KOH/g	0.395
Sabunlaşma değeri, mg KOH/g	185.08
Yağ asidi bileşimi, ağırlık %’si	
C _{16:0}	5.52
C _{18:0}	10.04
C _{18:1}	74.94
C _{18:2}	2.51
Diğer	6.99
Yağın ortalama molekül ağırlığı, kg/mol kg	909.34

Füzel yağı fraksiyonu, Eskişehir Şeker Fabrikası’ndan sağlanan melas füzel yağının, otomatik kontrollü fraksiyonlu distilasyon cihazında destillenmesi ile elde edilmiştir. Füzel yağı fraksiyonunun gaz-sıvı kromatografisi analizine göre belirlenen bileşimi Tablo 3.2’de verilmiştir. Füzel yağının bileşiminden mol ağırlığı 86.04 kg/kmol olarak hesaplanmıştır [21,31].

Tablo 3.2 Füzel yağı bileşimi [34].

Alkoller	Miktar (% Ağırlık)
Etanol	0.06
1-Propanol	0.41
1-Bütanol	13.03
Fermentasyon Amil Alkoller	86.50

Ayrıca kullanılan füzel yağı fraksiyonu % 0.1 oranında su içermektedir [21].

3.3. Deney Düzenegi

Enzimatik alkoliz reaksiyonu, su banyosu içine yerleştirilmiş, 50 ml hacimli yuvarlak cam bir balonda gerçekleştirilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı özel bir ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Framo-Geratatechnik M22/1 5655 Franz Morad Eisenbach, Almanya) ile $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyetle kontrol edilmiştir. Deneysel çalışmalarda karıştırma hızı 800 devir/dak olarak sabit tutulmuştur.

3.4 Fındık Yağının Enzimatik Alkoliz Reaksiyonu

Enzimatik alkoliz reaksiyonu için 5 g yağ, belirli oranlarda füzel yağı fraksiyonu (veya farklı alkoller) ve çözücü olarak n-hekzan (veya farklı çözücüler) reaksiyon balonuna alınarak ısıtılmış ve karışım istenilen sıcaklığa ulaşıldığında enzim ve silika jel ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Bu koşullar altında reaksiyon devam ettirilirken belirli zaman aralıklarında numuneler alınmıştır (yaklaşık 1 mL). Alınan numuneler yaklaşık 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 15 dakika bekletilerek enzimin inaktif hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra üzerlerine 5 ml n-hekzan ve 2ml distile su konulan numuneler santrifüjlenerek yağ ve su fazına ayrılmıştır. Yağ fazı ayrılmış ve n-hekzan içindeki yağ fazını kurutmak için üzerine susuz Na_2SO_4 ilave edilmiştir. Hazırlanan numunelerin üzerine 3 mL daha n-hekzan eklendikten sonra bileşimleri, TLC-FID kombine sistemi ile belirlenmiştir. Analiz işleminde yürütücü sistem olarak benzen:kloroform:asetik asit (hacmen 50:20:0.7) ve benzen:n-hekzan (hacmen 35:35) ikili sistemi kullanılmıştır. Ürün bileşenlerinin yürümesi için rodlar 23 dakika birinci sistemde bekletildikten sonra 60°C 'lik etüve (Rod Dryer TK 5 Iatron Lab. Inc., Tokyo, Japonya) konulmuştur. Çözücülerin uçması için 3 dakika etüvde bekletilen rodlar daha sonra ikinci sisteme alınarak bu sistemde 30 dakika bekletilmiştir. Tekrar 60°C 'lik etüvde 3 dakika tutulup çözücülerin uçması sağlanmıştır. Örneklerin TLC-FID sistemindeki analizi için hidrojen gazı debisi 160

ml/dak, hava debisi 2200 ml/dak ve tarama hızı 30 s/tarama olarak ayarlanmıştır. Bu koşullar altında çalışılarak reaksiyon ürünlerinin içerdiği yağ asidi esteri (FAE), triağılglicerol (TAG), diağılglicerol (DAG), monoağılglicerol (MAG) ve serbest yağ asidi (FFA) miktarları ağırlık yüzdesi olarak belirlenmiştir.

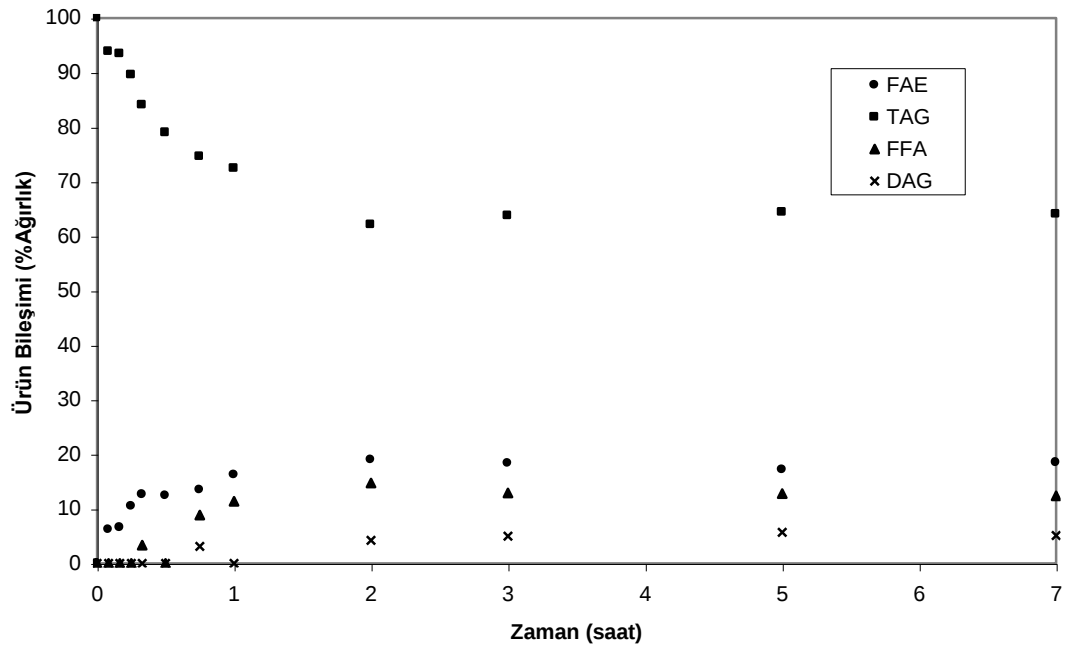
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Farklı Adsorban Kullanımının Etkisi

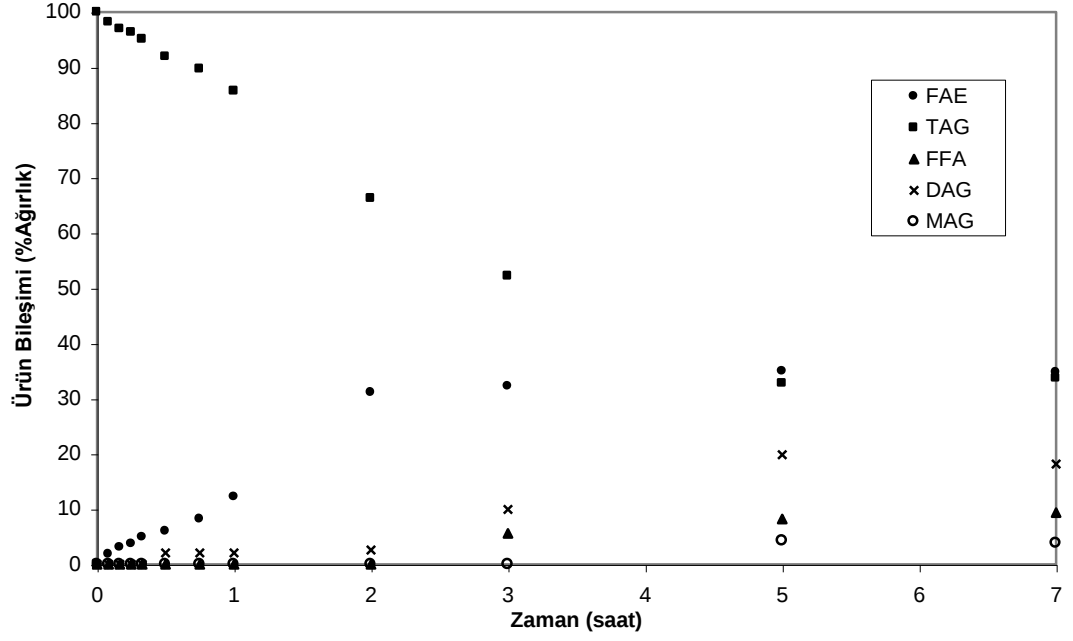
Fındık yağının füzel yağı fraksiyonu ile enzimatik alkoliz reaksiyonu 40°C’de, 1/1 yağ/alkol mol oranında ve 0.10 enzim/yağ ağırlık oranında, 25 mL n-hekzan ortamında gerçekleştirilmiştir. Ancak 24 saat sonunda elde edilen ürünün ağırlıkça % 29.79 yağ asidi esteri içerdiği görülmüştür. Bilindiği gibi alkoliz reaksiyonu sonucu alkil ester dışında gliserin de oluşmaktadır. Literatürde belirtildiği gibi reaksiyon ortamına ilave edilen çeşitli adsorbanlar, gliserin toplayıcısı olarak davranmakta ve böylece oluşan gliserinin enzim üzerine adsorbsiyonu önlenerek enzimin aktivitesi korunmuş olmaktadır [15]. Bu bilgi doğrultusunda alkoliz reaksiyonları, ortama farklı adsorbanlar ilave edilerek yürütülmüştür. Adsorban olarak gözenek açıklığı 4 Å olan, 120°C’de 18 saat kurutulmuş zeloit yapıdaki moleküler elek ve 180°C’de 20 dakika kurutulmuş silika jel 60, 0.2-0.5 mm, kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin FAE içeriklerinin zamana göre değişimleri karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.1’de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri ise Şekil 4.1-4.3’de ve Ekler bölümünde Tablo A.1-A.3’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Fındık yağının adsorbanlı ve adsorbansız ortamda gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin zamana göre değişimi (yağ: 5g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek miktarı: 2.5g; silika jel miktarı: 2.5 g).

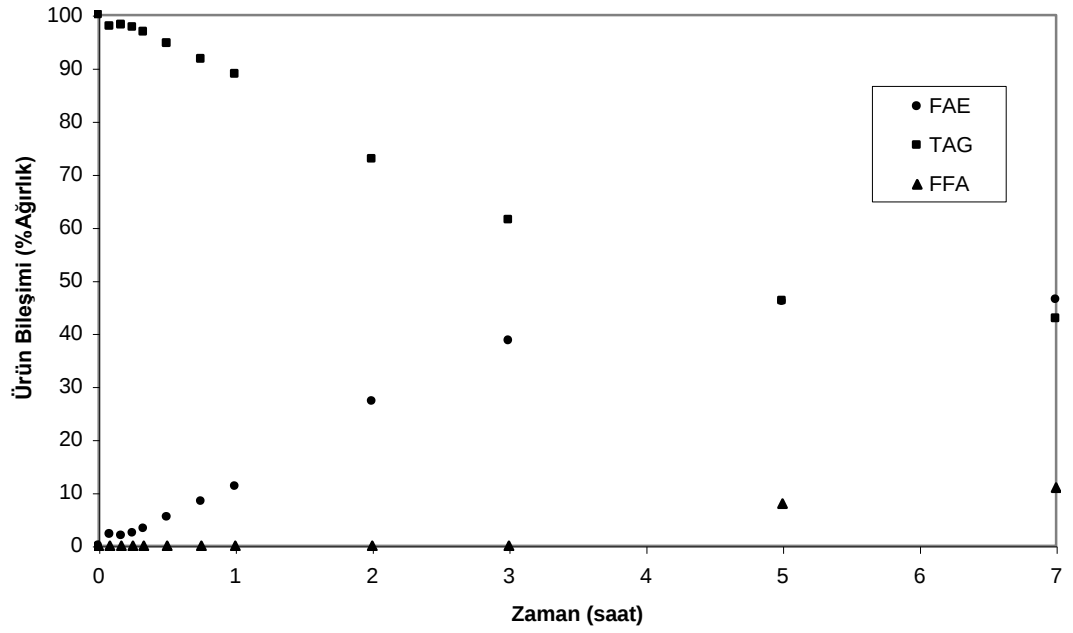
Zaman	% FAE (% Ağırlık)		
	Adsorbansız	Moleküler elek	Silika jel
0	--	--	--
5 dak	6.14	1.88	2.19
10 dak	6.55	3.08	1.85
15 dak	10.44	3.70	2.36
20 dak	12.60	4.91	3.22
30 dak	12.39	6.01	5.37
45 dak	13.46	8.21	8.29
1 saat	16.23	12.20	11.15
2 saat	18.97	31.14	27.19
3 saat	18.33	32.24	38.61
5 saat	17.13	34.93	45.97
24 saat	29.79	33.70	49.12



Şekil 4.1 Fındık yağının adsorbansız ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).



Şekil 4.2 Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek: 2.5 g).



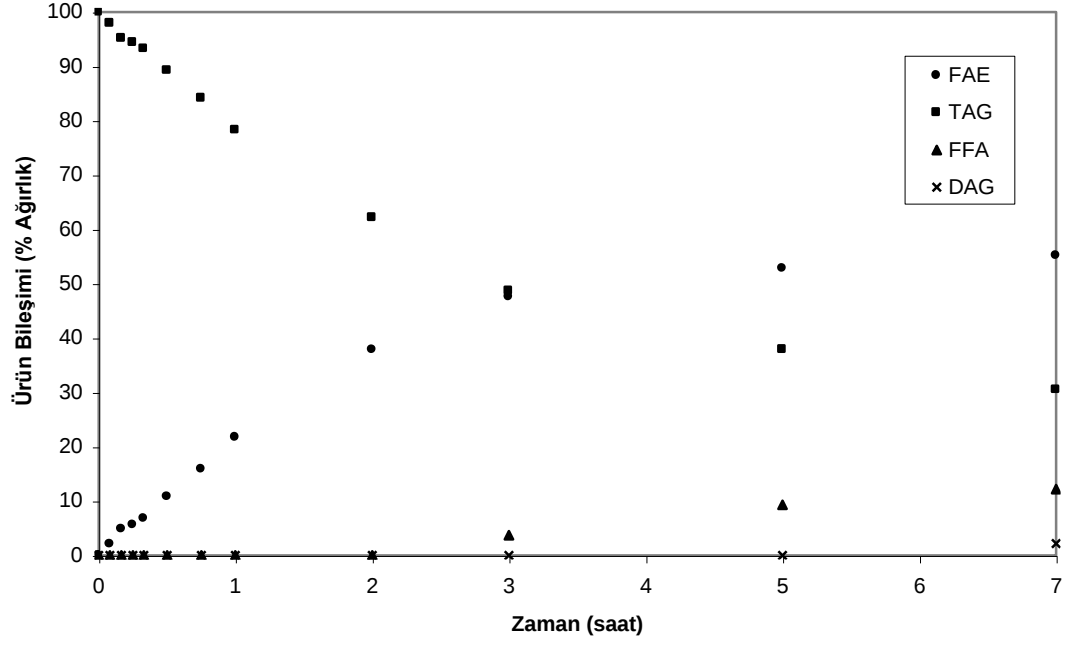
Şekil 4.3 Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel: 2.5 g).

Elde edilen sonuçlara göre adsorban kullanımının ester ürün içeriğini attırdığı görülmüştür. Bunun nedeni daha öncede belirtildiği gibi kullanılan adsorbanın, gliserin toplayıcısı olarak davranması ve enzimin aktivitesini korumasına yardımcı olmasıdır [15]. Sonuçlar incelendiğinde adsorban olarak silika jel kullanıldığında ester dönüşümünün daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde adsorban olarak silika jel kullanılmıştır. Çalışmada, önce kullanılacak silika jel miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla reaksiyonlar 1/0.5, 1/0.8, 1/0.9 yağ/silika jel ağırlık oranlarında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Tablo 4.2’de verilmiştir. Ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri ise Şekil 4.3-4.5 ve Ekler bölümünde Tablo A.3-A.5’de verilmiştir. Elde edilen ester ürünün FFA içeriklerinin yüksek olması reaksiyonun hidroliz yönüne kaymasından kaynaklanmaktadır.

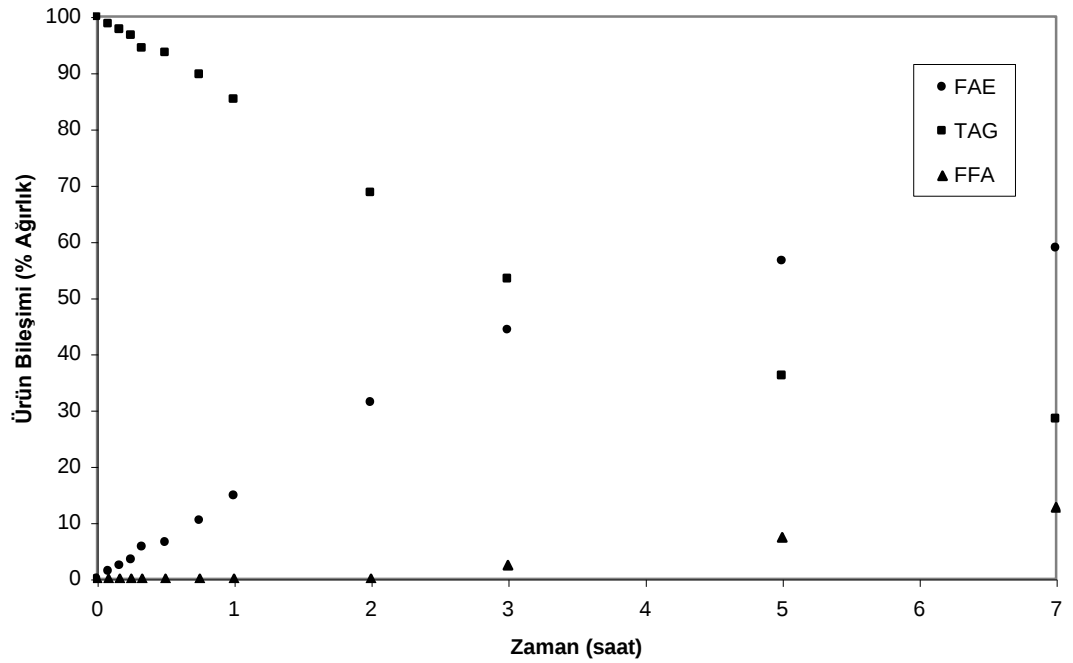
Tablo 4.2 Farklı miktarlarda silika jel varlığında enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).

Zaman	% FAE (% ağırlık)		
	Silika jel (1/0.5)	Silika jel (1/0.8)	Silika jel (1/0.9)
0	--	--	--
5 dak	2.19	2.07	1.39
10 dak	1.85	4.82	2.34
15 dak	2.36	5.60	3.43
20 dak	3.22	6.80	5.66
30 dak	5.37	10.76	6.49
45 dak	8.29	15.85	10.37
1 saat	11.15	21.72	14.77
2 saat	27.19	37.83	30.36
3 saat	38.61	47.57	44.24
5 saat	45.97	52.77	56.53
7 saat	46.61	55.14	58.85
24 saat	49.12	49.84	47.48

Tablo 4.2 incelendiğinde 1/0.8 yağ/silika jel ağırlık oranında adsorban kullanıldığında reaksiyonun daha hızlı ilerlediği görülebilmektedir. Bu nedenle hem reaksiyonun daha hızlı olması hem de reaksiyon ortamının daha iyi karıştırılabilmesi için uygun adsorban miktarı 1/0.8 yağ/silika jel ağırlık oranı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4 Fındık yağının 1/0.8 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).



Şekil 4.5 Fındık yağının 1/0.9 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).

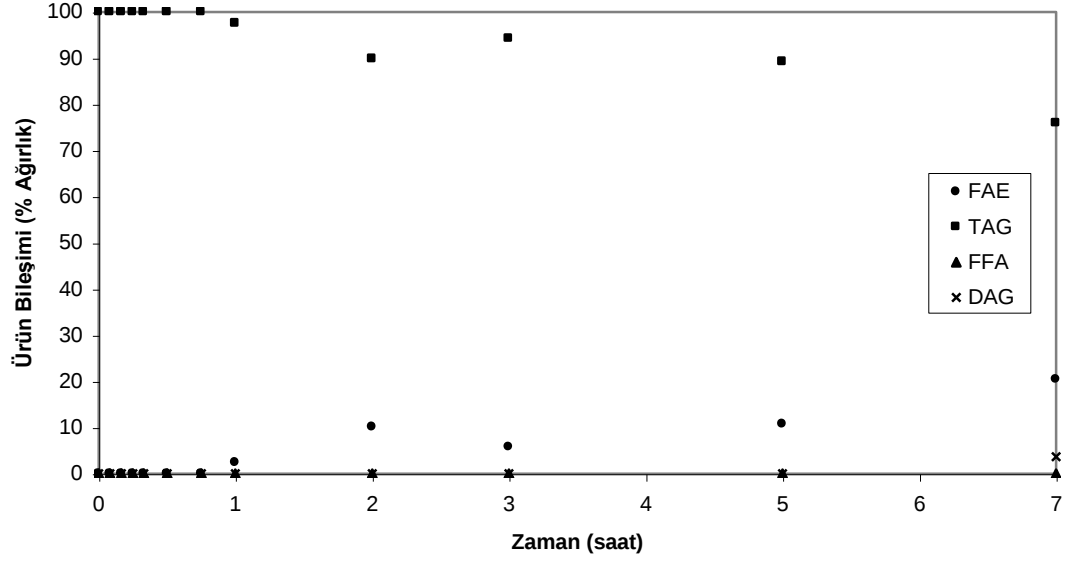
4.2 Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Enzim Miktarının Etkisi

Optimum enzim miktarını belirlemek için 40°C’de, 5 g yağ, 1/1 yağ/alkol mol oranında, 1/0.8 yağ/silika jel ağırlık oranında, 25 mL n-hekzan içerisinde yürütülen reaksiyonlarda enzim/yağ ağırlık oranları 0.01, 0.05, 0.10, 0.15 olarak seçilmiştir. Elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içerikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3’de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri ise Şekil 4.4,4.6-4.8 ve Ekler bölümünde Tablo A.4, A.6-A.8’de verilmiştir.

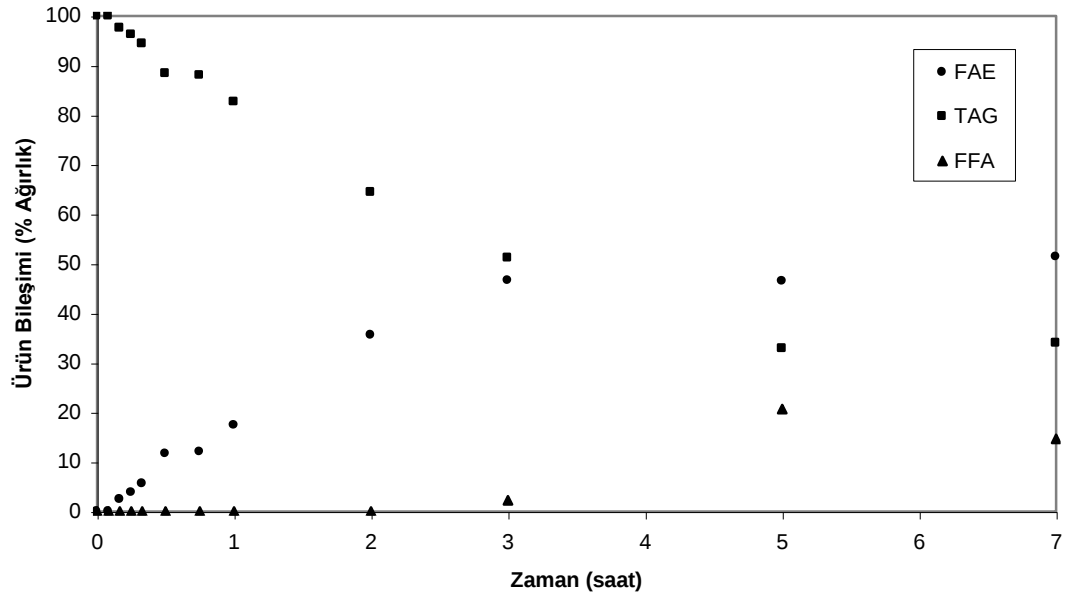
Tablo 4.3 Farklı enzim miktarlarında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Enzim/Yağ Ağırlık Oranı			
	0.01	0.05	0.10	0.15
0	--	--	--	--
5 dak	--	--	2.07	1.88
10 dak	--	2.47	4.82	3.65
15 dak	--	3.82	5.60	5.68
20 dak	--	5.61	6.80	7.56
30 dak	--	11.63	10.76	11.17
45 dak	--	12.04	15.85	18.61
1 saat	2.45	17.37	21.72	25.37
2 saat	10.11	35.62	37.83	41.17
3 saat	5.74	46.58	47.57	48.66
5 saat	10.77	46.45	52.77	53.02
7 saat	20.39	51.34	55.14	52.86
24 saat	51.95	51.78	49.84	49.59

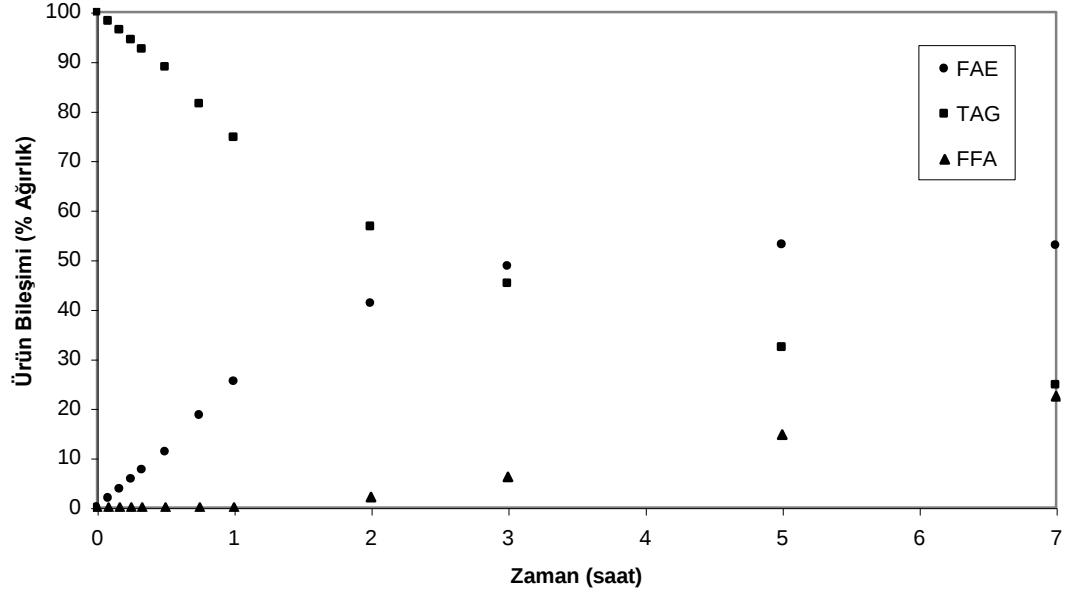
Sonuçlar incelendiğinde enzim/yağ ağırlık oranı değiştikçe 24 saat sonunda elde edilen yağ asidi esteri içeriği hemen hemen aynıdır. Ancak 0.01 ağırlık oranında ilk 45 dakika içerisinde hiç ester oluşumu gözlenmemiştir. En yüksek ester dönüşümü (% 55.14) 7 saatlik reaksiyon sonunda 0.10 enzim/yağ ağırlık oranında elde edilmiştir. Enzimlerin, teknolojik işlemler sonucu elde edilen pahalı katalizörler olduğu göz önünde bulundurulduğunda, enzim miktarının 0.10 enzim/yağ ağırlık oranı olması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.6 Fındık yağının 0.01 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.7 Fındık yağının 0.05 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.8 Fındık yağının 0.15 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

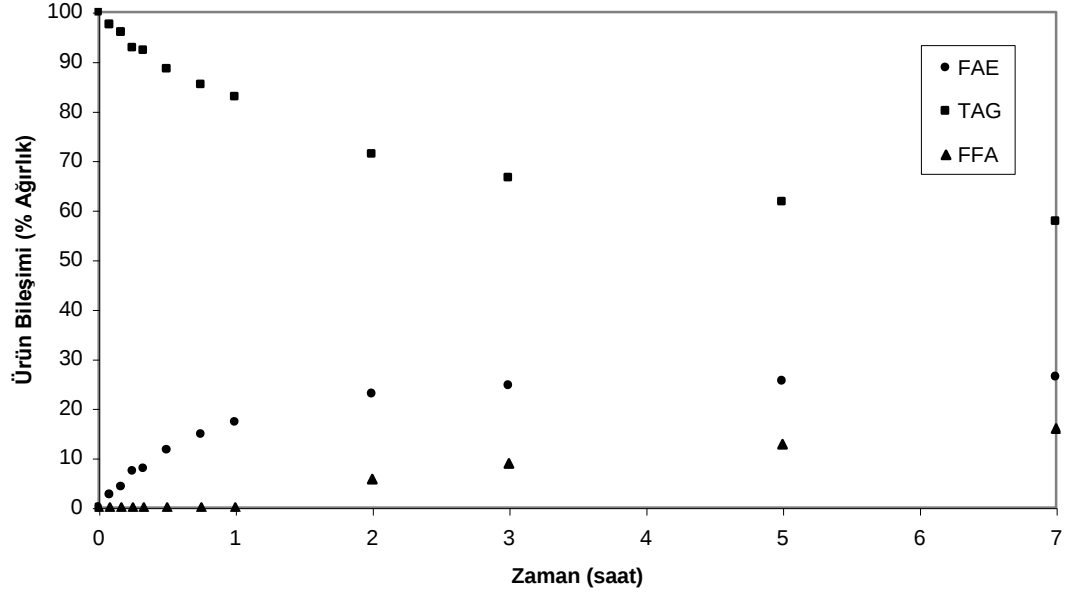
4.3 Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Alkol Mol Oranının Etkisi

Fındık yağının enzimatik alkoliz reaksiyonuna yağ/alkol mol oranının etkisini belirlemek için 40°C’de, 5 g yağ, 0.10 yağ/enzim ve 0.8 silika jel/yağ ağırlık oranlarında, 25 mL n-hekzan içerisinde yürütülen reaksiyonlarda yağ/alkol mol oranları 1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 olarak seçilmiştir. Elde edilen ürünlerin FAE içerikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4’de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.4, 4.9-4.12 ve Ekler bölümünde Tablo A.4, A.9-A.12’de verilmiştir.

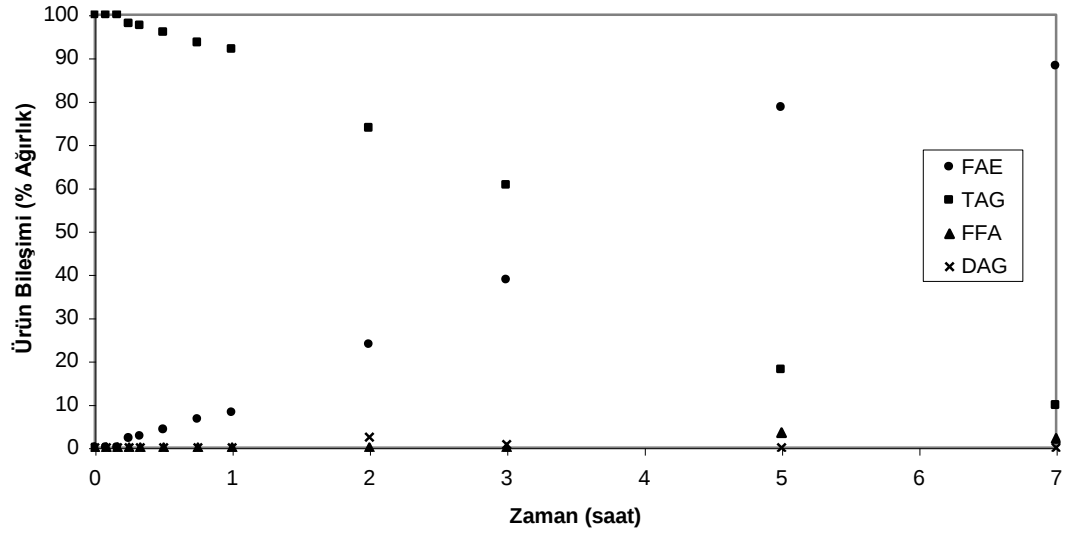
Tablo 4.4 Farklı yağ/alkol mol oranlarında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zaman göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)

Zaman	Yağ/alkol mol oranı				
	1/0.5	1/1	1/2	1/3	1/4
0	--	--	--	--	--
5 dak	2.56	2.07	--	--	--
10 dak	4.14	4.82	--	2.69	2.83
15 dak	7.33	5.60	2.14	2.46	6.79
20 dak	7.83	6.80	2.56	5.67	6.39
30 dak	11.58	10.76	4.12	4.68	4.66
45 dak	14.73	15.85	6.51	7.20	--
1 saat	17.17	21.72	8.04	8.46	5.90
2 saat	22.95	37.83	23.81	10.16	13.41
3 saat	24.60	47.57	38.68	12.72	6.97
5 saat	25.54	52.77	78.59	43.66	55.48
7 saat	26.38	55.14	88.11	91.15	56.34
24 saat	25.71	49.84	93.83	100	89.41

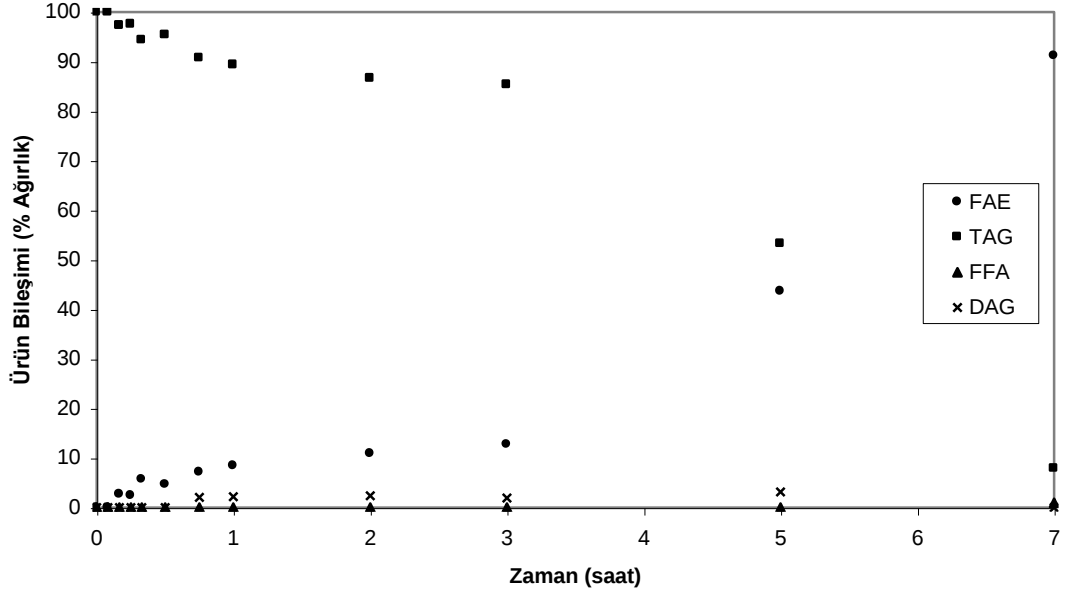
Tablo 4.4'den de görüldüğü gibi en yüksek ester içeriğine yağ/alkol mol oranı 1/3 olduğu zaman erişilmiştir. Yağ/alkol mol oranı 1/0.5 ve 1/1 olduğunda düşük değerler elde edilmiştir. Bunun nedeni, ortamdaki füzel yağı fraksiyonunun alkoliz reaksiyonu için yeterli miktarda olmamasından ileri geldiği şeklinde açıklanabilir. 1/4 yağ/alkol mol oranında ester oranının düşük olması ise ortamdaki fazla alkolün reaksiyona girmeden damlacıklar halinde bulunması ve enzimin bu damlacıklarla teması sonucu inaktive olması olarak açıklanabilmektedir [43]. En yüksek ester miktarını vermesinden dolayı, bundan sonraki deneylerde optimum yağ/alkol mol oranı 1/3 olarak alınmıştır.



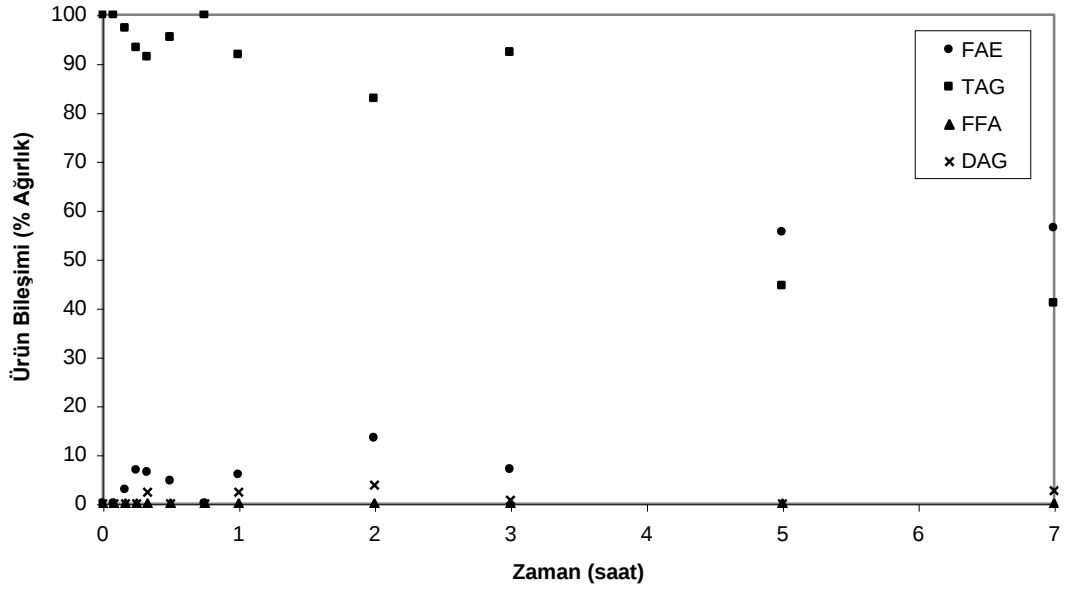
Şekil 4.9 Fındık yağının 1/0.5 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.10 Fındık yağının 1/2 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.11 Fındık yağının 1/3 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.12 Fındık yağının 1/4 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

4.4 Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Enzimatik alkoliz reaksiyonlarında kullanılan Novozym 435 immobilize lipazının 40-80°C arasında aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Novozym 435 mikrobiyal

lipazının fındık yağının alkoliz reaksiyonunda en yüksek aktiviteyi gösterdiği sıcaklığı bulmak için deneyler yapılmıştır. 5 g yağ, 0.10 enzim/yağ ağırlık oranı, 1/0.8 yağ/silika jel ağırlık oranı ve 1/3 yağ/alkol mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklıklar 30°C, 40°C, 55°C, 60°C ve 70°C olarak değiştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin FAE içerikleri Tablo 4.5’de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri ise Şekil 4.11, 4.13-4.16 ve Ekler bölümünde Tablo A.11, A.13-A.16’da verilmiştir.

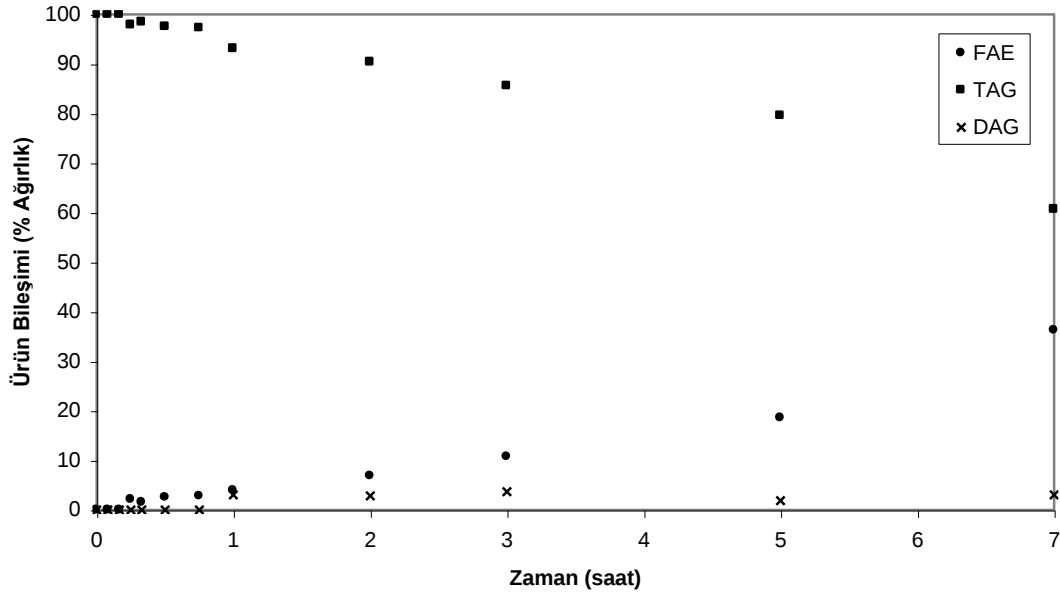
Tablo 4.5 Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin amil ester içeriklerinin ağırlık yüzdesi olarak zaman göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı:0.10; n-hekzan, 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)

Zaman	Sıcaklık				
	30°C	40°C	55°C	60°C	70°C
0	--	--	--	--	--
5 dak	--	--	--	--	3.96
10 dak	--	2.69	--	--	7.34
15 dak	2.13	2.46	--	--	8.41
20 dak	1.54	5.67	--	4.47	13.32
30 dak	2.53	4.68	5.21	6.74	25.04
45 dak	2.81	7.20	6.66	9.76	48.99
1 saat	3.91	8.46	9.87	15.17	76.57
2 saat	6.82	10.16	25.96	34.57	100
3 saat	10.75	12.72	42.25	56.99	100
5 saat	18.59	43.66	87.56	90.03	100
7 saat	36.27	91.15	98.48	100	100

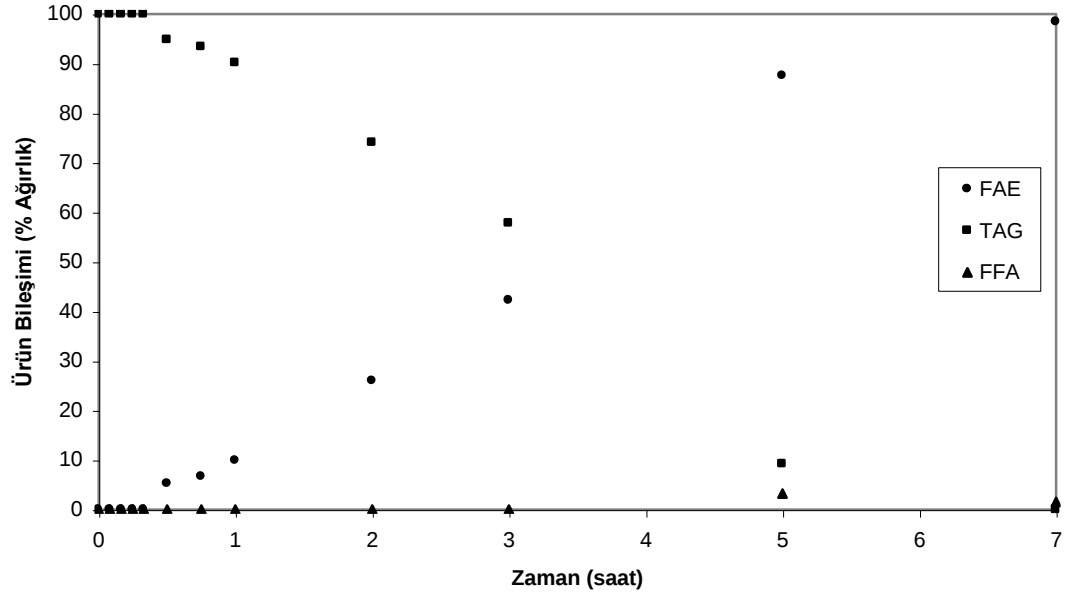
Tablo 4.5 incelendiğinde sıcaklığın artması ile elde edilen ester içeriğinde arttığı görülmektedir. Sıcaklık 70°C olduğunda reaksiyonun 2 saatte tamamlandığı ve reaksiyon süresinin uzatılması ile elde edilen ester miktarının değişmediği görülmüştür. Sıcaklık 55°C ve 60°C olduğunda 7 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilen ester içeriklerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Sıcaklık 30°C olduğunda ise en düşük ester içeriği elde edilmiştir. Bilindiği gibi aynı enzim için optimum aktivite göstereceği sıcaklık, uygulanan reaksiyona ve reaktanların çeşidine göre farklılık gösterebilmektedir. Pamuk yağının metanoliz reaksiyonunda kullanılan Novozym 435 mikrobiyal lipazı için optimum sıcaklık 50°C olarak belirtilirken, yemeklik yağın biyodizele dönüşümünün incelendiği bir diğer çalışmada ise aynı enzim için optimum sıcaklık 30°C olarak belirtilmektedir [34,43]. Novozym 435 mikrobiyal lipazının ayçiçek ve mısır asidik yağlarının metanoliz reaksiyonlarındaki katalitik etkisinin incelendiği çalışmalarda ise optimum sıcaklık sırasıyla 40°C ve

30°C olarak belirlenmiştir [13]. Bu sonuçlara göre fındık yağının enzimatik alkoliz reaksiyonunda Novozym 435 mikrobiyal lipazı için en uygun reaksiyon sıcaklığı 70°C olarak belirlenmiştir.

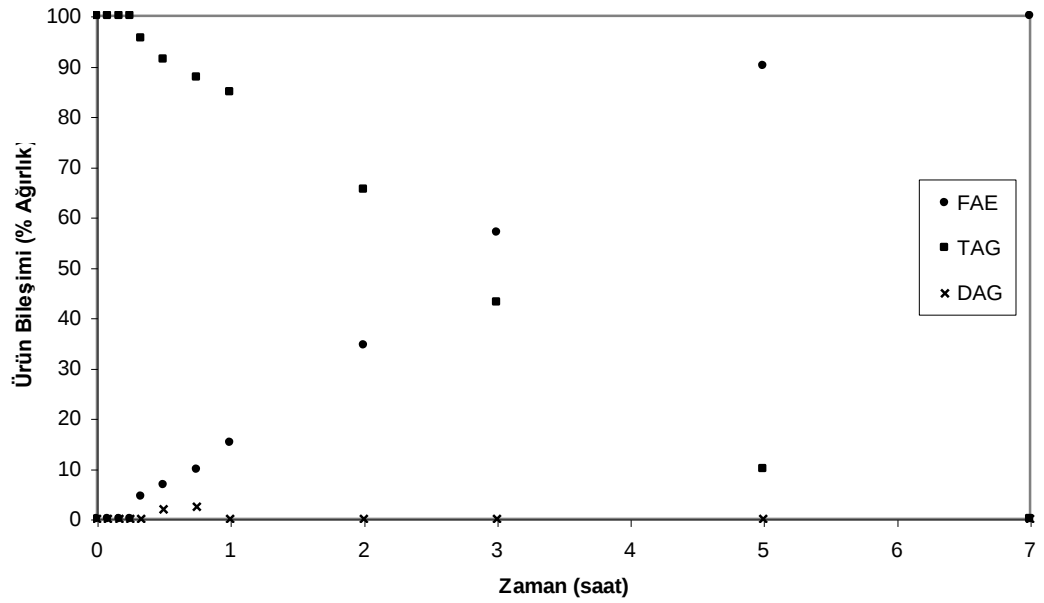
Tablo 4.5’de görüldüğü gibi 70°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda 2 saat sonunda % 100 ester ürün elde edilmiştir. Bu nedenle reaksiyon süresi için en uygun değerin 2 saat olduğu söylenebilir.



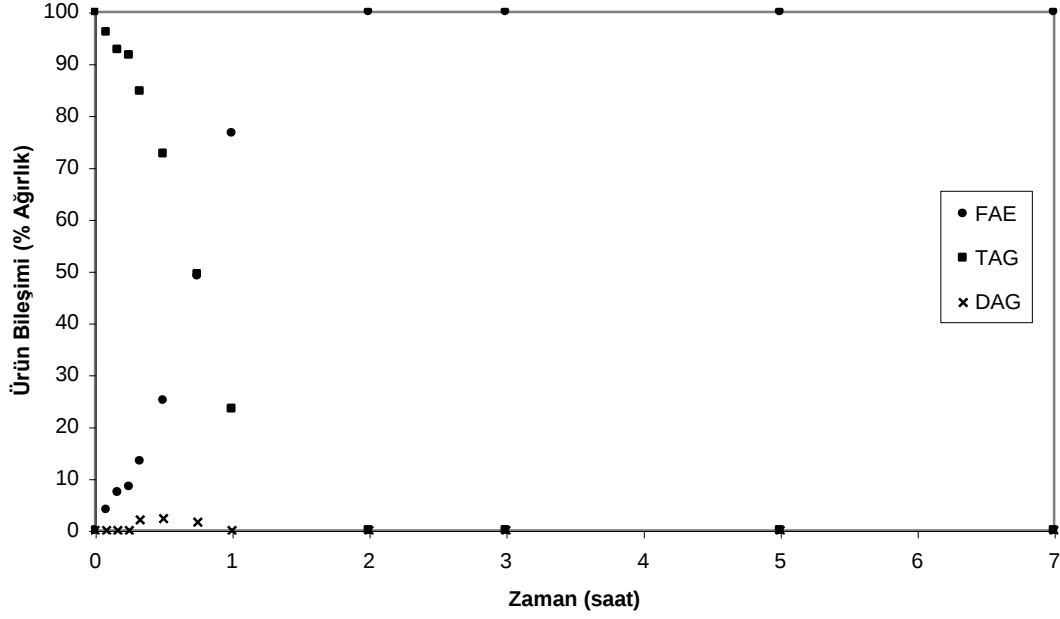
Şekil 4.13 Fındık yağının 30°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.14 Fındık yağının 55°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.15 Fındık yağının 60°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



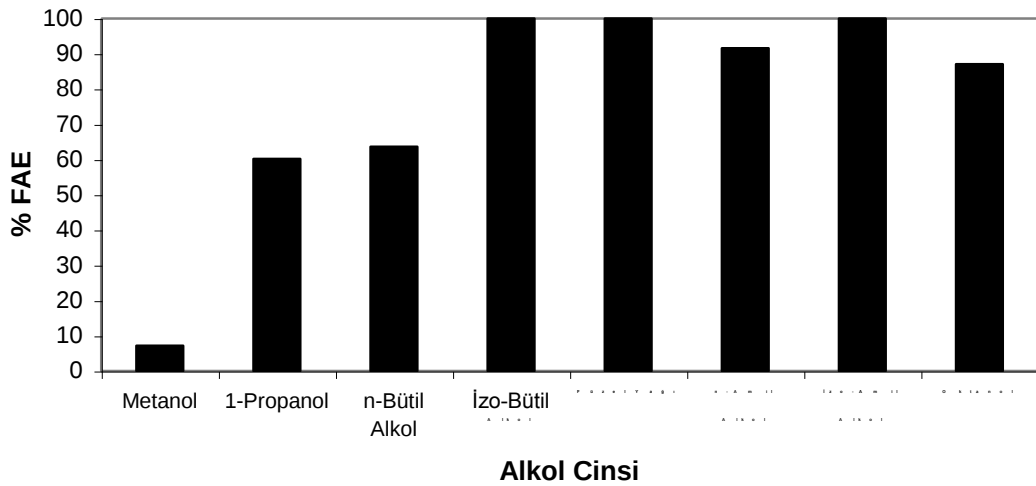
Şekil 4.16 Fındık yağının 70°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

4.5 Fındık Yağının Farklı Alkollerle Enzimatik Alkoliz Reaksiyonlarının İncelenmesi

Alkoliz reaksiyonlarında kullanılan farklı zincir uzunluklarına sahip alkollerin reaksiyonu etkilediği bilinmektedir [27,29,33]. Bu nedenle fındık yağının enzimatik alkoliz reaksiyonu farklı zincir uzunluğuna sahip alkollerle yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. 70°C’de, 1/3 yağ/alkol mol oranında ve 0.10 enzim/yağ ve 1/0.8 yağ/silika jel ağırlık oranlarında 25 mL n-hekzan ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda alkol olarak metanol, 1-propanol, n-bütıl alkol, izo-bütıl alkol, n-amıl alkol, izo-amıl alkol ve n-oktanol kullanılmıştır. Reaksiyon süresi, ester dönüşümlerini daha iyi karşılaştırabilmek amacıyla 3 saat olarak seçilmiştir. Elde edilen ürünlerin FAE içerikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6’da, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.16, 4.18-4.24 ve Ekler bölümünde Tablo A.16-A.23’de verilmiştir.

Tablo 4.6 Fındık yağının farklı alkollerle gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi esteri içeriklerinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı:1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık:70°C; n-hekzan: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Metanol	1-Propil Alkol	n-Bütil Alkol	İzo-Bütil Alkol	n-Amil Alkol	İzo-Amil Alkol	n-Oktan	Füzel yağı fraksiyonu
0	--	--	--	--	--	--	--	--
5 dak	3.91	--	--	4.52	--	--	--	3.96
10 dak	5.21	4.55	--	7.37	--	--	--	7.34
15 dak	6.11	10.14	--	10.41	4.51	9.34	--	8.41
20 dak	6.00	15.99	--	14.57	4.00	13.18	4.74	13.32
30 dak	5.70	31.03	5.89	24.44	6.53	27.09	7.63	25.04
45 dak	5.63	49.34	8.24	39.68	10.67	36.42	11.95	48.99
1 saat	5.46	52.07	12.42	59.52	17.61	55.16	16.97	76.57
2 saat	6.31	57.97	43.40	100	56.02	97.05	52.20	100
3 saat	7.20	60.14	63.57	100	91.52	100	87.04	100

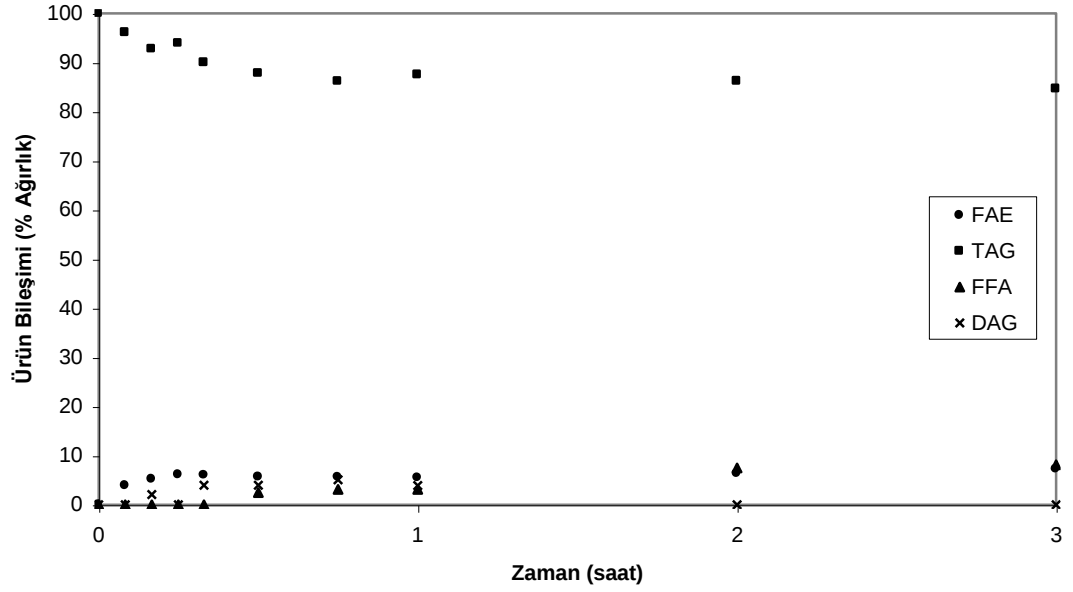


Şekil 4.17 Fındık yağının farklı alkollerle enzimatik alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester miktarına alkol zincir uzunluğunun etkisi.

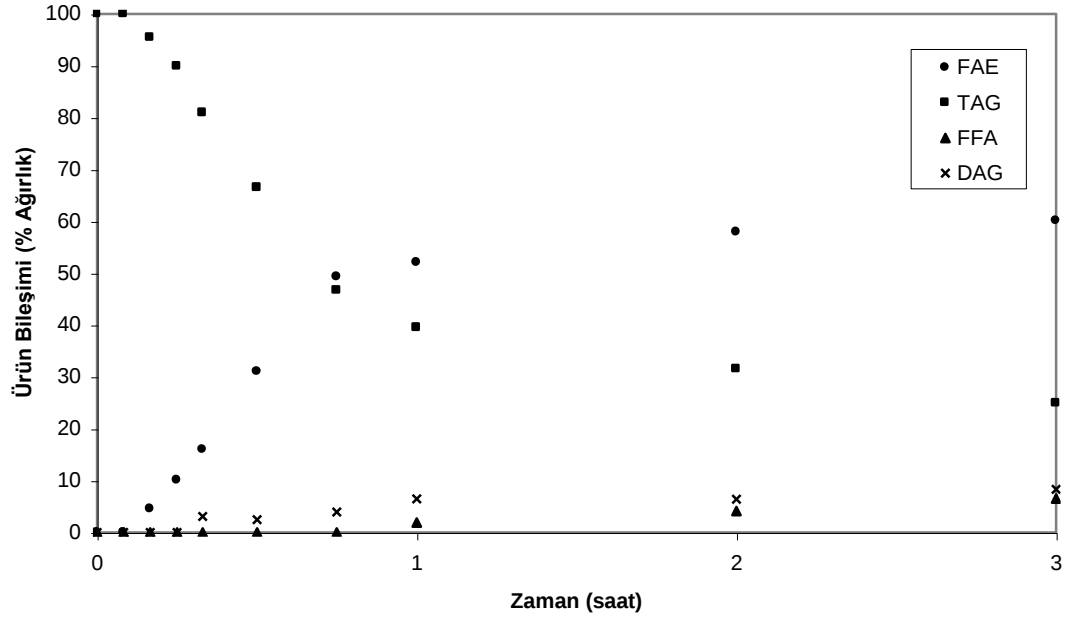
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde fındık yağının enzimatik alkolizi için kullanılan alkolün zincir uzunluğu arttıkça ürünlerin ester içeriği de artmaktadır. İzo-Bütil alkol ve İzo-Amil alkol gibi dallanmış yapıya sahip alkoller kullanıldığında 3 saat içinde % 100 ester dönüşümü elde edilirken, n-oktan gibi daha uzun zincir yapısına sahip alkol ile elde edilen ester miktarında düşüş görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, fındık yağının, farklı alkollerle yürütülen alkoliz reaksiyonunda Novozym 435 mikrobiyal lipazının dallanmış yapıdaki alkollere karşı bir substrat seçiciliği gösterdiği söylenebilir.

Sonuçlar, aynı reaksiyon koşullarında füzel yağı fraksiyonu ile yürütülen alkoliz reaksiyonundan elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, farklı zincir uzunluklarına

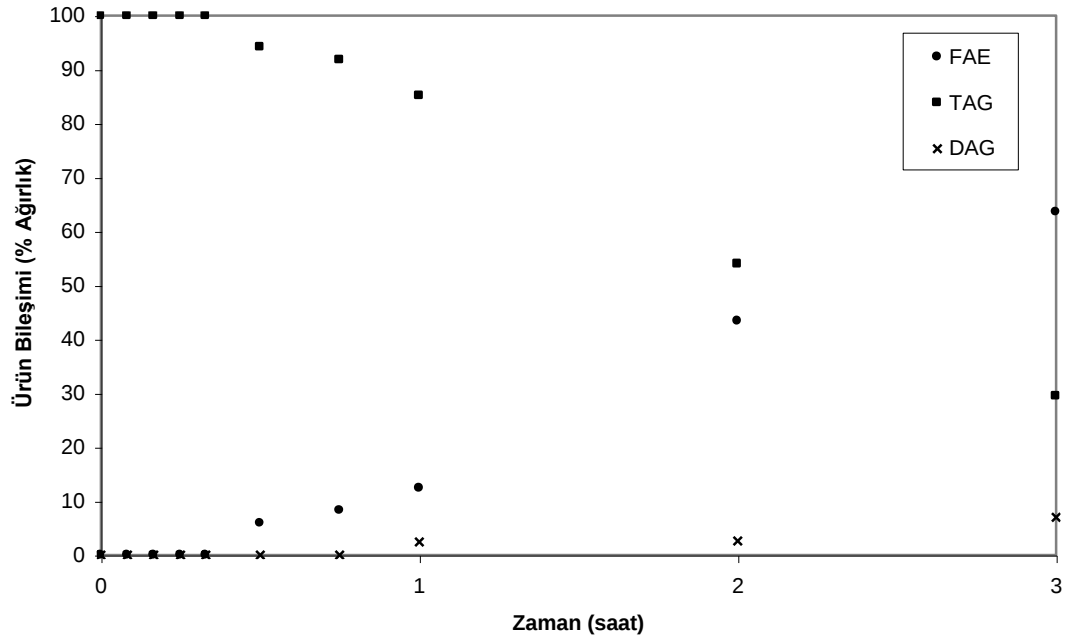
sahip alkollerin bileşiminden oluşan füzöl yağ fraksiyonunun, fındık yağının enzimatik alkoliz reaksiyonu için uygun bir alkol karışımı olduğu söylenebilir. Böylece şeker üretiminde yan ürün olarak ele geçen füzöl yağının destilasyonu sonucu elde edilen fraksiyonun, değerli yağ kimyasallarından olan alkil esterlerin eldesinde alkol olarak kullanılması çalışmaya ekonomik açıdan önem kazandırmaktadır.



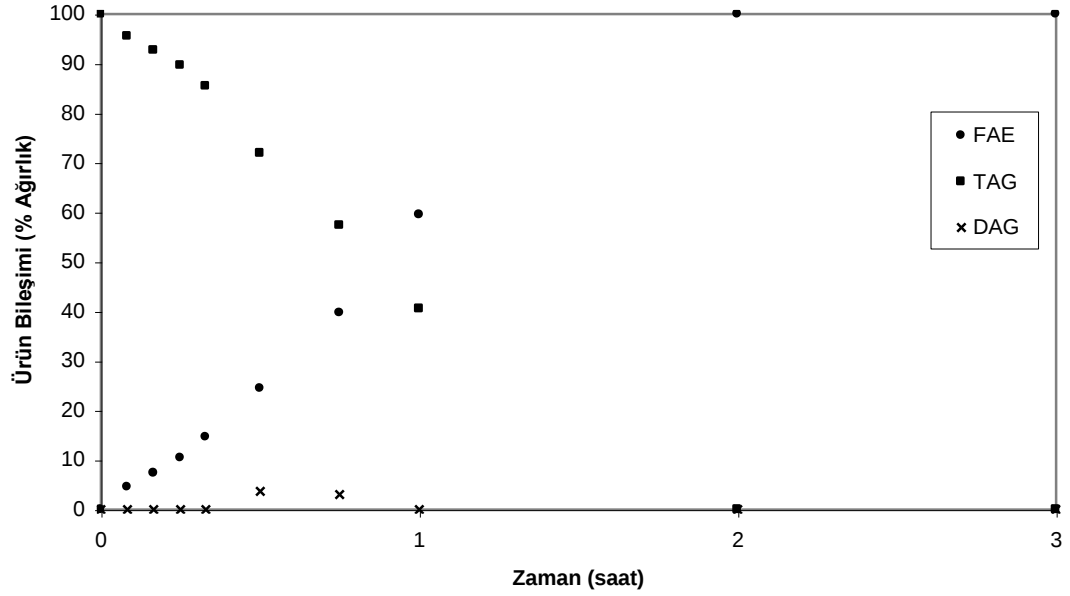
Şekil 4.18 Fındık yağının metanol ile yürütölen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değışimi (yağ: 5 g; yağ/metanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



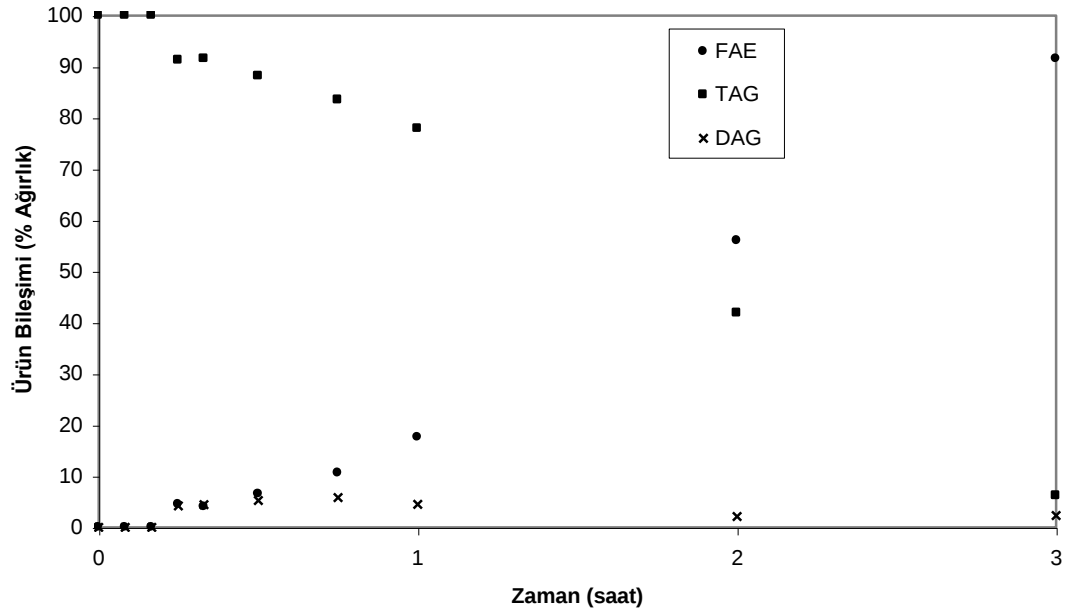
Şekil 4.19 Fındık yağının 1-propanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/1-propanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



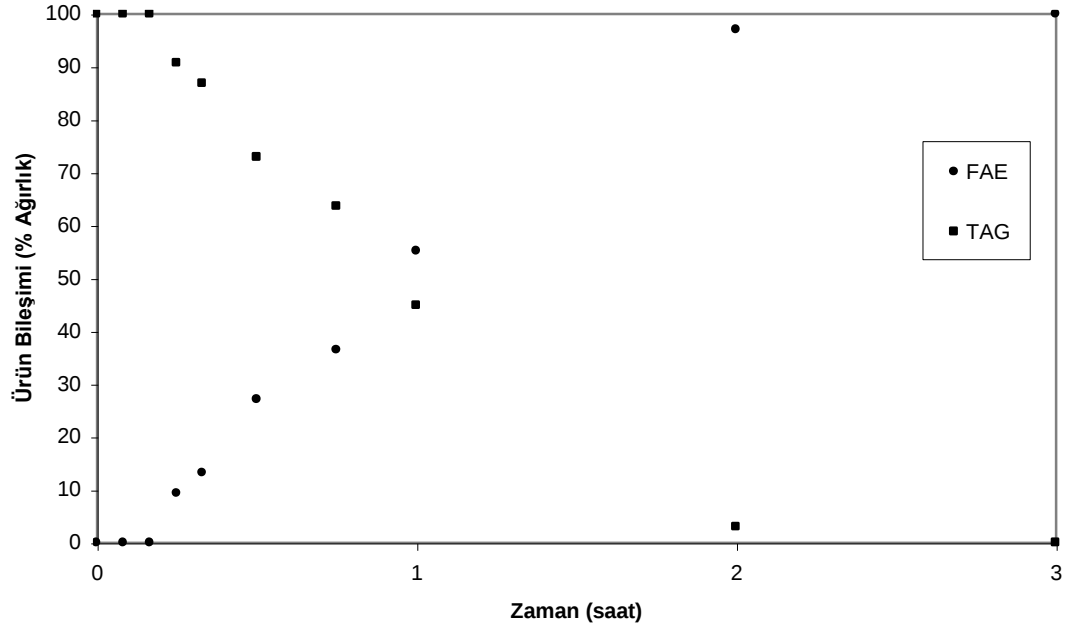
Şekil 4.20 Fındık yağının n-bütül alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-bütül alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



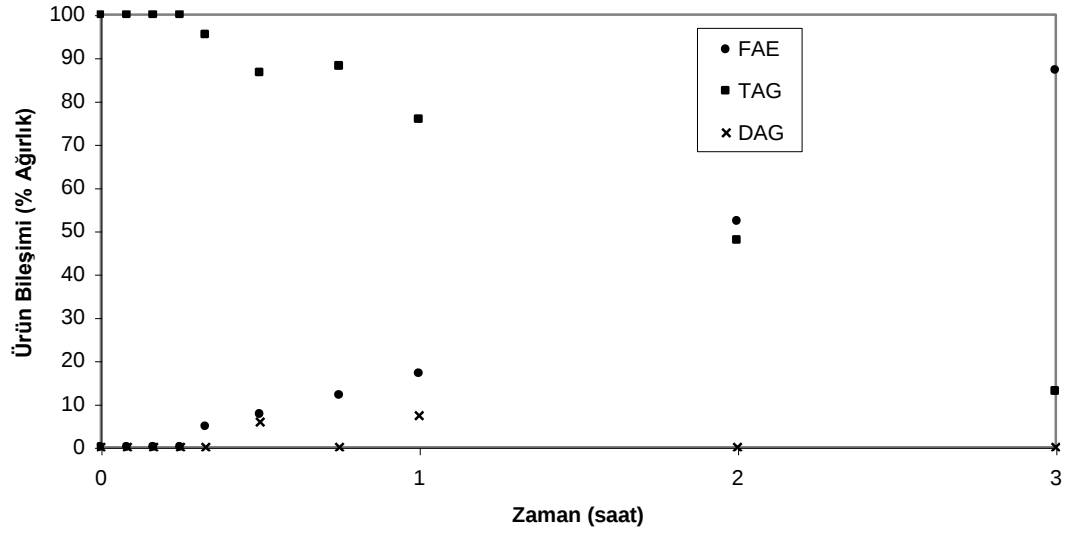
Şekil 4.21 Fındık yağının izo-bütil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-bütil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.22 Fındık yağının n-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.23 Fındık yağının izo-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.24 Fındık yağının n-oktanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

4.6 Fındık Yağı-Füzel Yağı Fraksiyonu Enzimatik Alkoliz Reaksiyonuna Çözücü Ortamının Etkisi

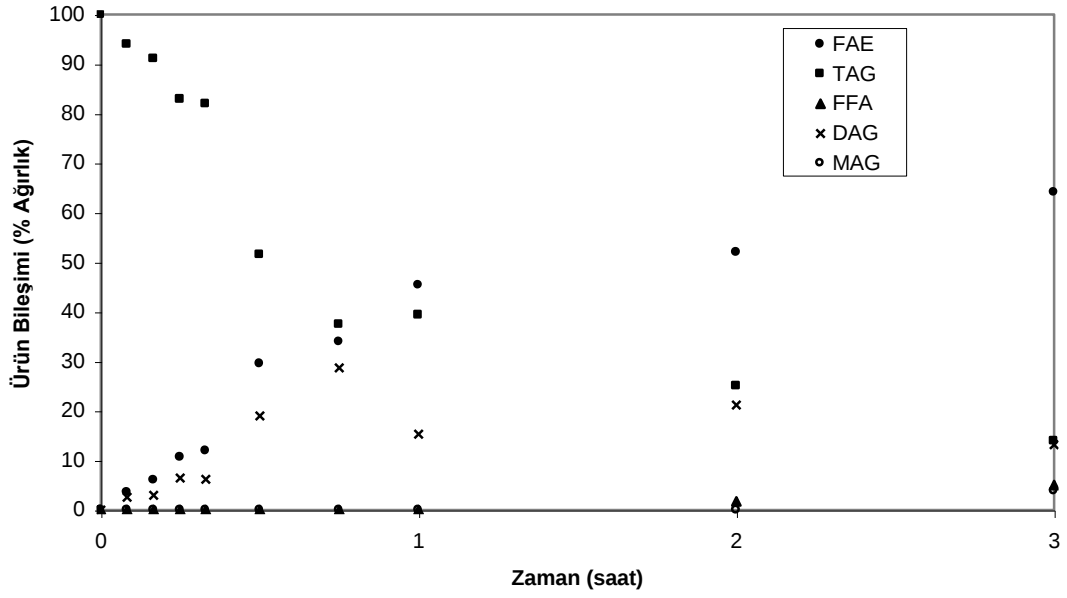
Çözücü ortamında yürütülen enzimatik reaksiyonlarda çözücü tipinin reaksiyonu etkilediği bilinmektedir [44,45]. Çalışmanın bu aşamasında daha önce belirlenen en uygun reaksiyon koşullarında (yağ: 5 g ; sıcaklık: 70°C; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8; çözücü miktarı: 25 mL) enzimatik alkoliz reaksiyonları farklı çözücü ortamlarında yürütülmüştür. Çözücü ortamı olarak n-heptan, toluen, izo-oktan ve asetonitril kullanılmıştır. Reaksiyon süreleri, ester dönüşümlerini daha iyi karşılaştırabilmek amacıyla 3 saat olarak seçilmiştir. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ester miktarlarının zamana göre değişimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7’de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimleri ise Şekil 4.16, 4.25-4.28 ve Tablo A.16, 4.24-4.27’de verilmiştir.

Tablo 4.7 Fındık yağının farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yağ asidi ester içeriğinin % ağırlık olarak zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı:1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; çözücü: 25 mL, silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8)

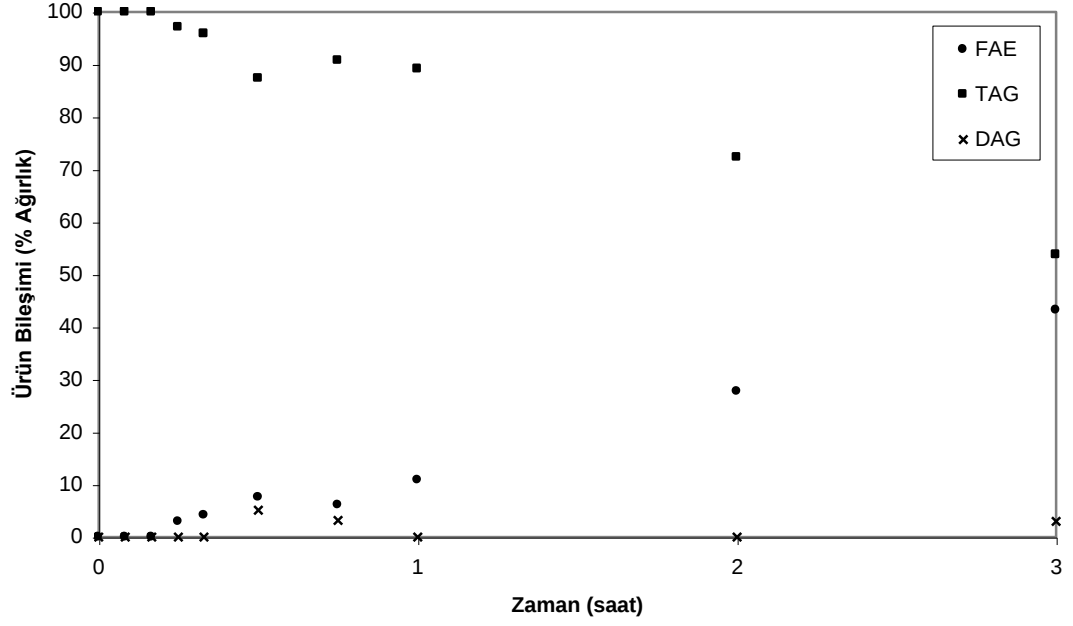
Zaman	Asetonitril	Toluen	n-Heptan	İzo-Oktan	n-Hekzan
0	--	--	--	--	--
5 dak	3.53	--	--	5.43	3.96
10 dak	--	--	5.03	3.90	7.34
15 dak	10.64	2.92	7.38	6.89	8.41
20 dak	11.94	4.12	9.63	9.66	13.32
30 dak	29.52	7.56	15.90	13.84	25.04
45 dak	33.93	6.10	30.07	23.21	48.99
1 saat	45.35	10.83	39.27	35.02	76.57
2 saat	52.00	27.68	81.38	84.79	100
3 saat	64.09	43.21	95.69	100	100

Tablo 4.7 incelendiğinde, fındık yağı-füzel yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu için n-hekzanın en uygun çözücü olduğu görülmektedir. n-Hekzan dışında çözücü ortamı olarak izo-oktan ve n-heptan kullanıldığında yüksek ester dönüşümleri elde edilmiştir. En düşük ester dönüşümü (% 43.21), toluenin çözücü ortamı olarak kullanıldığı deneyde elde edilmiştir. Kullanılan çözücülerin Log *P* (oktanol-su ikili sisteminde, verilen bir komponentin dağılım katsayılarının oranlarının logaritması) değerleri asetonitril, toluen, n-heptan, izo-oktan ve n-hekzan için sırası ile -0.33, 2.60, 4.05, 4.58 ve 3.52 şeklindedir [46]. Literatürde, log *P* değerlerinin 4’den büyük olduğu çözücülerin enzimatik reaksiyonlar için uygun olduğu belirtilmesine rağmen

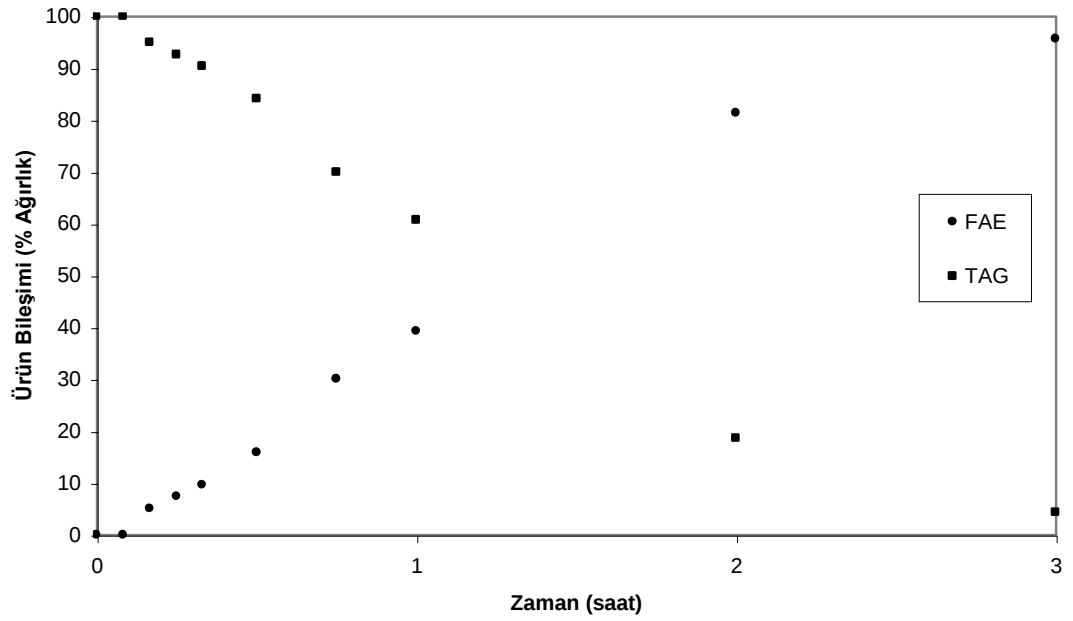
bunun spesifik bir değer olarak kabul edilemeyeceği de söylenmektedir. Genellikle bu değerin 2-4 arasında olabileceği ancak çözücünün yapısına bağlı olarakta değişik sonuçların elde edilebileceği de ayrıca belirtilmiştir [45,46]. Farklı çözücü ortamlarında yürütölen alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen sonuçlar, literatürle uyumluluk göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre fındık yağı-füzel yağı fraksiyonu enzimatik alkoliz reaksiyonu için en uygun çözücü ortamının n-hekzan olduğu söylenebilir.



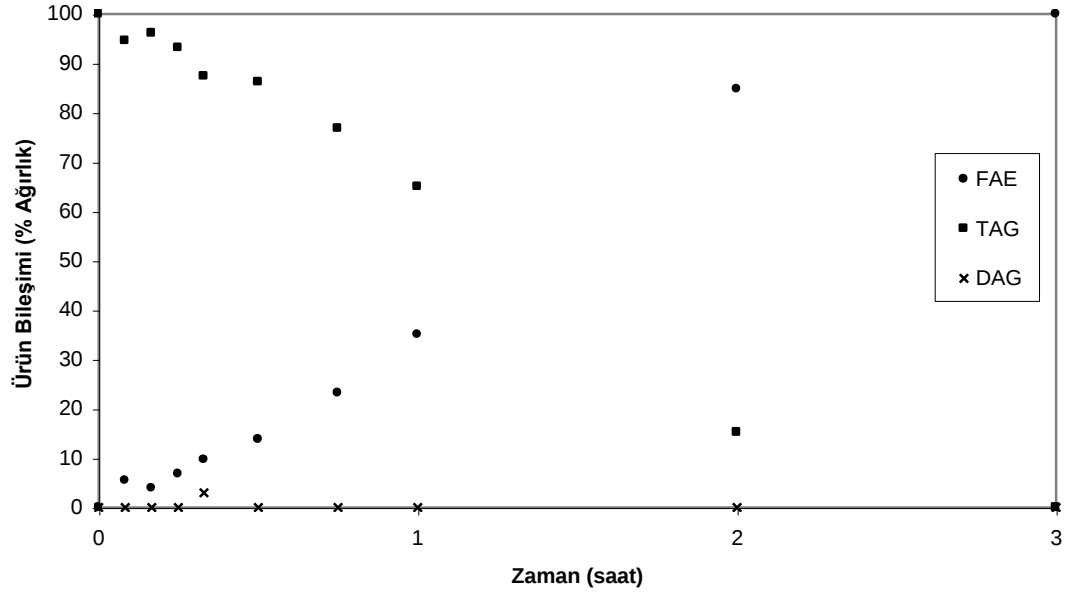
Şekil 4.25 Fındık yağının asetonitril ortamında geręekleştiren enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.26 Fındık yağının toluen ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.27 Fındık yağının n-heptan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).



Şekil 4.28 Fındık yağının izo-oktan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye kökenli fındık yağının Novzym 435 lipazı varlığında n-hekzan ortamında enzimatik alkoliz reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır:

1.Fındık yağı-füzel yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu için elde edilen en uygun reaksiyon koşulları şu şekilde sıralanabilir:

-yağ/alkol mol oranı:1/3,

-enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10,

-sıcaklık: 70°C,

-silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8,

-reaksiyon süresi: 2 saat,

-n-hekzan: 25 mL.

2.Fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu farklı alkollerle gerçekleştirilmiş ve en yüksek ester içeriği, 2 saat sonunda izo-bütül alkol, izo-amil alkol ve füzel yağı ile elde edilmiştir.

3.Fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilmiş ve en uygun çözücü ortamı n-hekzan olarak belirlenmiştir.

4.Fındık yağının Novozym 435 lipazı varlığında yürütülen alkoliz reaksiyonlarında, kullanılan lipazın dallanmış yapıdaki alkollere karşı bir substrat seçiciliğinden söz edilebilir. Ancak kesin bir sonuç elde edebilmek için reaksiyonlar, farklı dallanmış zincir yapısına sahip alkollerle de gerçekleştirilmelidir.

5.En uygun reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmesine karşın 1. ve 2. saatler arasında daha sık numune alınarak dönüşümün kesin saati belirlenebilir.

6.Fındık yağının Novozym 435 varlığında enzimatik alkoliz reaksiyonu incelenmiştir. Fakat farklı enzimlerin fındık yağı enzimatik alkoliz reaksiyonuna

olabilecek etkileri incelenmemiştir. Farklı enzimlerin reaksiyon hızına ve ester dönüşümüne olası etkilerinin incelenmesi bu konudaki çalışmalar açısından yararlı olacaktır.

7.Fındık yağı-füzel yağı enzimatik alkoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen yağ asidi esterinin, yağlama yağı olarak kullanılmaya müsait teknolojik özelliklere sahip olduğu tahmin edilmektedir. Bu konu üzerine yapılacak çalışmalar, bu esterlerin yağlama yağı olarak kullanılma potansiyellerini göz önüne serecektir.

8.Yapılan bu çalışma ile, Dünya fındık yağı potansiyelinin büyük kısmına sahip olan ülkemizde yağ kimyasalları üretiminde, fındık yağının hammadde olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Ayrıca şeker üretiminde yan ürün olarak ele geçen füzel yağından elde edilen bir fraksiyonun alkol olarak değerlendirilmesi de ekonomik açıdan önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Basri, M., Heng, A.C., Razak, C.N.A., Wan, W.M.Z., Yunus, M.A., Rahman R.N.A, Ampon, K., Salleh, A.B., 1997. Alcoholysis of palm oil mid-fraction by lipase from *Rhizopus rhizopodiformis*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 113-116.
- [2] Kamini, N.R., Iefuji, H., 2001. Lipase catalyzed methanolysis of vegetable oils in aqueous medium by *Cryptococcus* Spp. S-2, *Process Biochemistry*, **37**, 405-410.
- [3] Dossat, V., Combes, D., Marty, A., 2002. Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil, *Enzyme and Microbial Technology*, **30**, 90-94.
- [4] Seyhan, F.G., 2002. Properties and thermal inactivation kinetics of lipase and peroxidase from hazelnut in relation to natural hazelnut meal stability, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Fiskobirlik Firması, “Fındık ve fındık yağının tarihçesi”, web sayfası, www.fiskobirlik.org.tr
- [6] Parcerisa, J., Casals, I., Boatella, J., Codony, R., Rafecas, M., 2000. Analysis of Olive and hazelnut oil mixtures by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of triacylglycerols and gas-liquid chromatography of non-saponifiable compounds, *Journal of Chromatography A*, **881**, 149-158.
- [7] Duke, J.A., 1989. The Handbook of Nuts, pp. 124-125, CRC Press Inc., Florida.
- [8] Santamaria, R.I., Soto, C., Zuniga, M.E., Chamy, R., Munguia, A.L., 2003. Enzymatic extraction of oil from *Gevunia avellana*, the Chilean hazelnut, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 33-36.
- [9] Bernardo-Gil, M.G., Grenha, J., Santos, J., Cardoso, P., 2002. Supercritical fluid extraction and characterization of oil from hazelnut, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**, 402-409.
- [10] Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A., 2001. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 139-145.
- [11] Gandhi, N.N., 1997. Applications of lipase: Review, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 621-634.

- [12] **Bailey, A.E.**, 1982. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, **Vol. 2**, pp. 127-133, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [13] **Kurşun, E.**, 2002. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi ile yağ asidi esterlerinin üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Mittelbach, M.**, 1990. Lipase catalysed alcoholysis of sunflower oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 168-170.
- [15] **Selmi, B., Thomas, D.**, 1998. Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in a solvent-free medium, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 691-695.
- [16] **Fukuda, H., Kando, A., Noda, H.**, 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**, 405-416.
- [17] **Mert, Ş.**, 1994. Gliserinin yağ asitleri ile çörekotu tohumu varlığında enzimatik esterleşme reaksiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Kirk, R.E., Othmer, D.F.**, 1965. Encyclopedia Chemical Technology, **Vol. 8**, pp. 357-363, 374-375, 818-820, Interscience Publishers a Division of John Wiley and sons Inc., New York.
- [19] **Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M.**, 1998. Transesterification of vegetable oils: a Review, *Journal of Brazil Chem. Soc.*, **9**, 199-210.
- [20] **Gryglewicz, S.**, 2001. Enzyme catalysed synthesis of some adipic esters, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **15**, 9-13.
- [21] **Özgülsün, A.**, 1997. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme ürününün yağlama yağı olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Tanrıverdi, H.İ.**, 1996. Füzel alkollerden asetat esterleri üreten reaksiyonlu distilasyon prosesinin incelenmesi ve kontrolü, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Linko, Y.Y., Lämsä, M., Huhtala, A., Rantanen, O.**, 1995. Lipase biocatalysis in the production of esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 1293-1299.
- [24] **Nelson, L.A., Foglia, T.A., Marmer, W.N.**, 1996. Lipase-catalyzed production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 1191-1195.

- [25] **Goma-Doncescu, N., Legoy, M.D.**, 1997. An original transesterification route for fatty acid ester production from vegetable oils in a solvent-free system, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1137-1143.
- [26] **Ghosh, M., Bhattacharyya, D.K.**, 1997. Enzymatic alcoholysis reaction of soy phospholipids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 597-599.
- [27] **De, B.K., Bhattacharyya, D.K., Bandhu, C.**, 1999. Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 451-453.
- [28] **Gryglewicz, S.**, 2000. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis, *Applied Catalysis A: General*, **192**, 23-28.
- [29] **Steinke, G., Kirchhoff, R., Mukherjee, K.D.**, 2000. Lipase-catalyzed alcoholysis of crambe oil and camelina oil for the preparation of long-chain esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 361-366.
- [30] **Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y.**, 2000. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 355-360.
- [31] **Özgülsün, A., Karaosmanoğlu, F., Tüter, M.**, 2000. Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 105-109.
- [32] **Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.**, 2001. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 703-707.
- [33] **Gandhi, N.N., Mukherjee, K.D.**, 2001. Specificity of *papaya* lipase in esterification of aliphatic alcohols- A comparison with microbial lipases, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 161-165.
- [34] **Köse, Ö., Tüter, M., Aksoy, H.A.**, 2002. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium, *Bioresource Technology*, **83**, 125-129.
- [35] **Vacek, M., Zarevucka, M., Wimmer, Z., Stransky, K., Mackova, M., Demnerova, K.**, 2001. Enzymic alcoholysis of blackcurrant oil, *Biotechnology Letters*, **23**, 27-32.
- [36] **Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.**, 2002. Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **17**, 151-155.

- [37] Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I., 2002. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresource Technology*, **83**, 111-114.
- [38] Salis, A., Solinas, V., Monduzzi, M., 2003. Wax esters synthesis from heavy fraction of sheep milk fat and cetyl alcohol by immobilized lipases, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **21**, 167-174.
- [39] Wongsakul, S., Prasertsan, P., Bornscheuer, U.T., H-Kittikun, A., 2003. Synthesis of 2-monoglycerides by alcoholysis of palm oil and tuna oil using immobilized lipases, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **105**, 68-73.
- [40] Novo Nordisk Firması, "What Are Enzymes?", web sayfası, [www.novo.dk/enymes/what are.htm](http://www.novo.dk/enymes/what%20are.htm).
- [41] Cocks, L.V., Van Rede, C., 1966. Laboratory Handbook of Oil and Fat Analysis, Academic Press, London and New York.
- [42] Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils, 1973. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Official Method Ce 2-66.
- [43] Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y., 1999. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789-793.
- [44] Tüter, M., Secundo, F., Riva, S., Aksoy, H.A., Üstün, G., 2003. Partial purification of *Nigella sativa* L. seed lipase and its application in transesterification reactions, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 43-48.
- [45] Yadav, G.D., Lathi, P.S., 2003. Kinetics and mechanism of synthesis of butyl isobutyrate over immobilized lipases, *Biochemical Engineering Journal*, **3724**, 1-8.
- [46] Janssen, A.E.M., Van der Padt, A., Van Sonsbeek, H.M., Van't Riet, K., 1992. The effect of organic solvents on the equilibrium position of enzymatic acylglycerol synthesis, *Biotechnology and Bioengineering*, **41**, 95-103.

EK A

Tablo A.1. Fındık yağının adsorbansız ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	6.14	93.86	--	--	--
10 dak	6.55	93.45	--	--	--
15 dak	10.44	89.56	--	--	--
20 dak	12.60	84.05	3.35	--	--
30 dak	12.39	78.95	--	--	--
45 dak	13.46	74.57	8.84	3.13	--
1 saat	16.23	72.40	11.37	--	--
2 saat	18.97	62.06	14.73	4.24	--
3 saat	18.33	63.74	12.91	5.02	--
5 saat	17.13	64.37	12.80	5.70	--
24 saat	29.79	61.46	8.75	--	--

Tablo A.2. Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; moleküler elek: 2.5 g).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	1.88	98.12	--	--	--
10 dak	3.08	96.92	--	--	--
15 dak	3.70	96.30	--	--	--
20 dak	4.91	95.09	--	--	--
30 dak	6.01	91.91	--	2.08	--
45 dak	8.21	89.69	--	2.10	--
1 saat	12.20	85.69	--	2.11	--
2 saat	31.14	66.24	--	2.62	--
3 saat	32.24	52.22	5.60	9.94	--
5 saat	34.93	32.77	8.19	19.84	4.27
7 saat	34.33	36.01	5.95	23.71	--
24 saat	33.70	42.32	20.02	3.96	--

Tablo A.3. Fındık yağının adsorbanlı ortamdaki enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel: 2.5 g).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	2.19	97.81	--	--	--
10 dak	1.85	98.15	--	--	--
15 dak	2.36	97.64	--	--	--
20 dak	3.22	96.78	--	--	--
30 dak	5.37	94.63	--	--	--
45 dak	8.29	91.71	--	--	--
1 saat	11.15	88.85	--	--	--
2 saat	27.19	72.81	--	--	--
3 saat	38.61	61.39	--	--	--
5 saat	45.97	46.10	7.93	--	--
7 saat	46.61	42.45	10.94	--	--
24 saat	49.12	13.27	37.61	--	--

Tablo A.4. Fındık yağının 1/0.8 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	2.07	97.93	--	--	--
10 dak	4.82	95.18	--	--	--
15 dak	5.60	94.40	--	--	--
20 dak	6.80	93.20	--	--	--
30 dak	10.76	89.24	--	--	--
45 dak	15.85	84.15	--	--	--
1 saat	21.72	78.28	--	--	--
2 saat	37.83	62.17	--	--	--
3 saat	47.57	48.70	3.73	--	--
5 saat	52.77	37.90	9.33	--	--
7 saat	55.14	30.49	12.21	2.16	--
24 saat	49.84	7.17	42.99	--	--

Tablo A.5. Fındık yağının 1/0.9 silika jel/yağ ağırlık oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	1.39	98.61	--	--	--
10 dak	2.34	97.66	--	--	--
15 dak	3.43	96.57	--	--	--
20 dak	5.66	94.34	--	--	--
30 dak	6.49	93.51	--	--	--
45 dak	10.37	89.63	--	--	--
1 saat	14.77	85.23	--	--	--
2 saat	31.36	68.64	--	--	--
3 saat	44.24	53.32	--	--	--
5 saat	56.53	36.08	7.39	--	--
7 saat	58.85	28.40	12.75	--	--
24 saat	47.48	10.23	42.29	--	--

Tablo A.6. Fındık yağının 0.01 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	--	100	--	--	--
20 dak	--	100	--	--	--
30 dak	--	100	--	--	--
45 dak	--	100	--	--	--
1 saat	2.45	97.55	--	--	--
2 saat	10.11	89.89	--	--	--
3 saat	5.74	94.26	--	--	--
5 saat	10.77	89.23	--	--	--
7 saat	20.39	75.95	--	3.66	--
24 saat	51.95	34.21	9.93	3.91	--

Tablo A.7. Fındık yağının 0.05 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	2.47	97.53	--	--	--
15 dak	3.82	96.18	--	--	--
20 dak	5.61	94.39	--	--	--
30 dak	11.63	88.37	--	--	--
45 dak	12.04	87.96	--	--	--
1 saat	17.37	82.63	--	--	--
2 saat	35.62	64.38	--	--	--
3 saat	46.58	51.16	2.26	--	--
5 saat	46.45	32.85	20.70	--	--
7 saat	51.34	34.01	14.65	--	--
24 saat	51.78	11.00	37.22	--	--

Tablo A.8. Fındık yağının 0.15 enzim/yağ ağırlık oranında yürütülen alkolic reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/1; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	1.88	98.12	--	--	--
10 dak	3.65	96.35	--	--	--
15 dak	5.68	94.32	--	--	--
20 dak	7.56	92.44	--	--	--
30 dak	11.17	88.83	--	--	--
45 dak	18.61	81.39	--	--	--
1 saat	25.37	74.63	--	--	--
2 saat	41.17	56.68	2.15	--	--
3 saat	48.66	45.16	6.18	--	--
5 saat	53.02	32.27	14.71	--	--
7 saat	52.86	24.66	22.48	--	--
24 saat	49.59	9.40	41.01	--	--

Tablo A.9. Fındık yağının 1/0.5 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkolic reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	2.56	97.44	--	--	--
10 dak	4.14	95.86	--	--	--
15 dak	7.33	92.67	--	--	--
20 dak	7.83	92.17	--	--	--
30 dak	11.58	88.42	--	--	--
45 dak	14.73	85.27	--	--	--
1 saat	17.17	82.83	--	--	--
2 saat	22.95	71.28	5.77	--	--
3 saat	24.60	66.48	8.92	--	--
5 saat	25.54	61.64	12.82	--	--
7 saat	26.38	57.68	15.94	--	--
24 saat	25.71	16.33	57.96	--	--

Tablo A.10 Fındık yağının 1/2 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	2.14	97.86	--	--	--
20 dak	2.56	97.44	--	--	--
30 dak	4.12	95.88	--	--	--
45 dak	6.51	93.49	--	--	--
1 saat	8.04	91.96	--	--	--
2 saat	23.81	73.77	--	2.42	--
3 saat	38.68	60.57	--	0.75	--
5 saat	78.59	17.92	3.49	--	--
7 saat	88.11	9.76	2.13	--	--
24 saat	93.83	2.19	3.98	--	--

Tablo A.11. Fındık yağının 1/3 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	2.69	97.31	--	--	--
15 dak	2.46	97.54	--	--	--
20 dak	5.67	94.33	--	--	--
30 dak	4.68	95.32	--	--	--
45 dak	7.20	90.71	--	2.09	--
1 saat	8.46	89.37	--	2.17	--
2 saat	10.94	86.65	--	2.41	--
3 saat	12.72	85.34	--	1.94	--
5 saat	43.66	53.20	--	3.14	--
7 saat	91.15	7.90	0.95	--	--
24 saat	100	--	--	--	--

Tablo A.12. Fındık yağının 1/4 yağ/alkol mol oranında yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 40°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	2.83	97.17	--	--	--
15 dak	6.79	93.21	--	--	--
20 dak	6.39	91.27	--	2.34	--
30 dak	4.66	95.34	--	--	--
45 dak	--	100	--	--	--
1 saat	5.90	91.75	--	2.35	--
2 saat	13.41	82.78	--	3.81	--
3 saat	6.97	92.30	--	0.73	--
5 saat	55.48	44.52	--	--	--
7 saat	56.34	40.97	--	2.69	--
24 saat	89.41	8.80	1.79	--	--

Tablo A.13. Fındık yağının 30°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	2.13	97.87	--	--	--
20 dak	1.54	98.46	--	--	--
30 dak	2.53	97.47	--	--	--
45 dak	2.81	97.19	--	--	--
1 saat	3.91	93.06	--	3.03	--
2 saat	6.82	90.35	--	2.83	--
3 saat	10.75	85.55	--	3.70	--
5 saat	18.59	79.53	--	1.88	--
7 saat	36.27	60.67	--	3.06	--

Tablo A.14. Fındık yağının 55°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	--	100	--	--	--
20 dak	--	100	--	--	--
30 dak	5.21	94.79	--	--	--
45 dak	6.66	93.34	--	--	--
1 saat	9.87	90.13	--	--	--
2 saat	25.96	74.04	--	--	--
3 saat	42.25	57.75	--	--	--
5 saat	87.56	9.18	3.26	--	--
7 saat	98.48	--	1.52	--	--

Tablo A.15. Fındık yağının 60°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	--	100	--	--	--
20 dak	4.47	95.53	--	--	--
30 dak	6.74	91.37	--	1.89	--
45 dak	9.76	87.78	--	2.46	--
1 saat	15.17	84.83	--	--	--
2 saat	34.57	65.43	--	--	--
3 saat	56.99	43.01	--	--	--
5 saat	90.03	9.97	--	--	--
7 saat	100	--	--	--	--

Tablo A.16. Fındık yağının 70°C’de yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	3.96	96.04	--	--	--
10 dak	7.34	92.66	--	--	--
15 dak	8.41	91.59	--	--	--
20 dak	13.32	84.64	--	2.04	--
30 dak	25.04	72.65	--	2.31	--
45 dak	48.99	49.41	--	1.60	--
1 saat	76.57	23.43	--	--	--
2 saat	100	--	--	--	--
3 saat	100	--	--	--	--

Tablo A.17. Fındık yağının metanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/metanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	3.91	96.09	--	--	--
10 dak	5.21	92.71	--	2.08	--
15 dak	6.11	93.89	--	--	--
20 dak	6.00	90.00	--	4.00	--
30 dak	5.70	87.86	2.47	3.97	--
45 dak	5.63	86.13	3.13	5.11	--
1 saat	5.46	87.47	3.13	3.94	--
2 saat	6.31	86.19	7.50	--	--
3 saat	7.20	84.65	8.15	--	--

Tablo A.18. Fındık yağının 1-propanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/1-propanol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	4.55	95.45	--	--	--
15 dak	10.14	89.86	--	--	--
20 dak	15.99	80.95	--	3.06	--
30 dak	31.03	66.52	--	2.45	--
45 dak	49.34	46.70	--	3.96	--
1 saat	52.07	39.54	1.89	6.50	--
2 saat	57.97	31.50	4.12	6.41	--
3 saat	60.14	24.88	6.56	8.32	--

Tablo A.19. Fındık yağının n-bütül alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-bütül alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	--	100	--	--	--
20 dak	--	100	--	--	--
30 dak	5.89	94.11	--	--	--
45 dak	8.24	91.76	--	--	--
1 saat	12.42	85.12	--	2.46	--
2 saat	43.40	53.97	--	2.63	--
3 saat	63.57	29.41	--	7.02	--

Tablo A.20. Fındık yağının izo-bütül alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-bütül alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	4.52	95.48	--	--	--
10 dak	7.37	92.63	--	--	--
15 dak	10.41	89.59	--	--	--
20 dak	14.57	85.43	--	--	--
30 dak	24.44	71.90	--	3.66	--
45 dak	39.68	57.29	--	3.03	--
1 saat	59.52	40.48	--	--	--
2 saat	100	--	--	--	--
3 saat	100	--	--	--	--

Tablo A.21. Fındık yağının n-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/n-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	4.51	91.31	--	4.18	--
20 dak	4.00	91.54	--	4.46	--
30 dak	6.53	88.18	--	5.29	--
45 dak	10.67	83.51	--	5.82	--
1 saat	17.61	77.88	--	4.51	--
2 saat	56.02	41.88	--	2.10	--
3 saat	91.52	6.18	--	2.30	--

Tablo A.22. Fındık yağının izo-amil alkol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	9.34	90.66	--	--	--
20 dak	13.18	86.82	--	--	--
30 dak	27.09	72.91	--	--	--
45 dak	36.42	63.58	--	--	--
1 saat	55.16	44.84	--	--	--
2 saat	97.05	2.95	--	--	--
3 saat	100	--	--	--	--

Tablo A.23. Fındık yağının n-oktanol ile yürütülen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/izo-amil alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; n-hekzan: 25 mL; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	--	100	--	--	--
20 dak	4.74	95.26	--	--	--
30 dak	7.63	86.52	--	5.85	--
45 dak	11.95	88.05	--	--	--
1 saat	16.97	75.72	--	7.31	--
2 saat	52.20	47.80	--	--	--
3 saat	87.04	12.96	--	--	--

Tablo A.24. Fındık yağının asetonitril ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	3.53	93.90	--	2.57	--
10 dak	--	--	--	--	--
15 dak	10.64	82.89	--	6.47	--
20 dak	11.94	81.88	--	6.18	--
30 dak	29.52	51.46	--	19.02	--
45 dak	33.93	37.38	--	28.69	--
1 saat	45.35	39.34	--	15.31	--
2 saat	52.00	25.03	1.77	21.20	--
3 saat	64.09	13.88	5.03	13.18	3.82

Tablo A.25. Fındık yağının toluen ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	--	100	--	--	--
15 dak	2.92	97.08	--	--	--
20 dak	4.12	95.88	--	--	--
30 dak	7.56	87.35	--	5.09	--
45 dak	6.10	90.76	--	3.14	--
1 saat	10.83	89.17	--	--	--
2 saat	27.68	72.32	--	--	--
3 saat	43.21	53.79	--	3.00	--

Tablo A.26. Fındık yağının n-heptan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	--	100	--	--	--
10 dak	5.03	94.97	--	--	--
15 dak	7.38	92.62	--	--	--
20 dak	9.63	90.37	--	--	--
30 dak	15.90	84.10	--	--	--
45 dak	30.07	69.93	--	--	--
1 saat	39.27	60.73	--	--	--
2 saat	81.38	18.62	--	--	--
3 saat	95.69	4.31	--	--	--

Tablo A.27. Fındık yağının izo-oktan ortamında gerçekleştirilen enzimatik alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ: 5 g; yağ/alkol mol oranı: 1/3; enzim/yağ ağırlık oranı: 0.10; sıcaklık: 70°C; silika jel/yağ ağırlık oranı: 0.8).

Zaman	Ürün Bileşimi(% Ağırlık)				
	FAE	TAG	FFA	DAG	MAG
0	--	100	--	--	--
5 dak	5.43	94.57	--	--	--
10 dak	3.90	96.11	--	--	--
15 dak	6.89	93.11	--	--	--
20 dak	9.66	87.37	--	2.97	--
30 dak	13.84	86.16	--	--	--
45 dak	23.21	76.79	--	--	--
1 saat	35.02	64.98	--	--	--
2 saat	84.79	15.21	--	--	--
3 saat	100	--	--	--	--