

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK OLEİK ASİTLİ AYÇİÇEK YAĞININ ENZİMATİK
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gizem ÖZGÜN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2011

**YÜKSEK OLEİK ASİTLİ AYÇİÇEK YAĞININ ENZİMATİK
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem ÖZGÜN

(506091040)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 10 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY (İTÜ)
Doç. Dr. Sevil Yücel (YTÜ)

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Öncelikle bu projede bana çalışma fırsatı veren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN'e en derin teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Çalışmalarım süresince verdiği destek ve yardımlardan dolayı Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY ve Prof. Dr. Melek TÜTER'e de en derin teşekkürlerimi belirtmek isterim. Ayrıca arkadaşlıkları ve yardımları için, Hülya SİDAR'a, Kevser NEHİR DEMİR'e Çağlar YAMAN'a ve de her zaman beni destekleyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2011

Gizem ÖZGÜN
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Ayçiçeği ve Ayçiçek Üretimi Hakkında Bilgi	3
2.1.1 Ayçiçeği tarımı.....	5
2.1.2 Dünya’da ve Türkiye’de ayçiçeği üretimi	8
2.1.3 Ayçiçeğin kullanım alanları.....	10
2.2 Ayçiçek Yağı ve Üretim Değerleri Hakkında Bilgi	12
2.2.1 Ayçiçek yağı.....	12
2.2.2 Dünya’da ve Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi	15
2.3 Bitkisel Yağ Eldesi ve Rafinasyonu	16
2.3.1 Ön işlemler	16
2.3.2 Mekanik presleme yöntemi ile bitkisel yağ üretimi	19
2.3.3 Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile bitkisel yağ üretimi	19
2.3.4 Bitkisel yağ rafinasyonu.....	19
2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi.....	22
2.5 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Kullanılan Hammaddeler	27
3.2 Yöntemler	28
3.2.1 Ayçiçek tohumlarının elenmesi ve karakterizasyonu	28
3.2.2 Ayçiçek yağı örneklerinin yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi	29
3.2.3 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesi ve ekstraksiyon veriminin hesaplanması	30
3.2.4 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesine yüzey aktif madde katkısının incelenmesi	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1 Ayçiçek Tohumlarının ve Yağının Karakterizasyonu	33
4.2 Ayçiçek Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi.....	33
4.3 Ayçiçek Tohumlarından Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ile Yağ Eldesinde	
Yağ Verimine Ekstraksiyon Parametrelerinin Etkisi	34
4.3.1 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yağ verimine tane boyutu, pH ve enzim miktarının yağ verimine etkisi ..	34
4.3.2 Ayçiçek A1 tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, süre artışının yağ verimine etkisi	39

4.3.3 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, sıcaklık artışının yağ verimine etkisi	42
4.3.4 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, tuz katkısının yağ verimi üzerine etkisi	43
4.3.5 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yüzey aktif madde katkısının yağ verimi üzerine etkisi.....	43
5. VARGILAR VE ÖNERİLER...	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
AU	: Anson Birimi
A1	: < 0,6 mm tane boyutundaki ayçiçek tohumu
A2	: 0,6 - 1 mm tane boyutundaki ayçiçek tohumu
EGU	: Endo Glukanaz Birimi
ESE	: Enzimatik Sulu Ekstraksiyon
LDL	: Düşük Yoğunluklu Lipoprotein
PECTU	: Pektinaz Birimi
PEG	: Poli Etilen Glikol
SE	: Sulu Ekstraksiyon
V_K	: Enzimatik Yağ Verimi (Katı bakiye üzerinden)
V_S	: Enzimatik Yağ Verimi (Sıvı fraksiyonlar üzerinden)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Ayçiçeği tohumlarının ekim sıra arası ve mesafeleri.....	6
Çizelge 2.2: Dünya ayçiçek tohumu ekim alanı, üretim ve verim durumu.	8
Çizelge 2.3: Ülkeler itibariyle ayçiçek tohumu üretimi	9
Çizelge 2.4: Türkiye’de yıllara göre ayçiçek tohumu üretimi	10
Çizelge 2.5: Ayçiçeği tohumlarının kimyasal bileşimi	12
Çizelge 2.6: Kabuklu ve kabuksuz ayçiçeği küspesinin bileşimi	12
Çizelge 2.7: Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri.....	13
Çizelge 2.8: Ayçiçek yağı çeşitleri.....	13
Çizelge 2.9: Standart, orta-oleik ve yüksek oleik ayçiçek yağı besin değerleri.....	14
Çizelge 2.10: Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi.....	14
Çizelge 2.11: Dünya’da ayçiçek yağı üretimi.....	15
Çizelge 2.12: Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi.....	16
Çizelge 3.1: Gaz kromatografisi analiz koşulları	29
Çizelge 4.1: A1 ve A2 ayçiçek tohumu fraksiyonlarının yağ içerikleri.....	33
Çizelge 4.2: A1 ve A2 ayçiçek tohum fraksiyonlarının tohumlarının yağ asitleri bileşimleri.....	34
Çizelge 4.3: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.....	35
Çizelge 4.4: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun selüloz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.....	35
Çizelge 4.5: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.....	36
Çizelge 4.6: A2 tohum fraksiyonunun selüloz ve pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi	37
Çizelge 4.7: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi.....	38
Çizelge 4.8: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH’ın etkisi.....	38
Çizelge 4.9: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz ve pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi.....	39
Çizelge 4.10: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi.....	39
Çizelge 4.11: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun selüloz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi.....	40
Çizelge 4.12: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi.....	40
Çizelge 4.13: Ayçiçek A1 fraksiyonunun proteaz ve selüloz enzimi ile sulu ekstraksiyonunda, V_s / V_k verim değerlerine sıcaklığın etkisi	41

Çizelge 4.14: Ayçiçek A1 fraksiyonunun proteaz ve selüloz enzimi ile sulu ekstraksiyonunda, katılan tuz miktarının Vs verim değerlerine etkisi	43
Çizelge 4.15: Ayçiçek A1 fraksiyonunun, proteaz, Disponil, Disponil-proteaz karışımı ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimlerinin değişimi.....	44
Çizelge 4.16: Ayçiçek A1 fraksiyonunun, proteaz, Labsa 101, Labsa-proteaz karışımı ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimlerinin değişimi.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ayçiçeği bitkisi.....	4
Şekil 2.2: Ayçiçeği çekirdekleri.....	4
Şekil 3.1: Soxhlet düzeneği.....	28
Şekil 4.1: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH'ın etkisi	36
Şekil 4.2: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun selüloz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi ..	37
Şekil 4.3: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, V_s ve V_k yağ verimine sürenin etkisi.....	41
Şekil 4.4: Ayçiçek A1 fraksiyonunun selüloz ve proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sıcaklığın etkisi	42

YÜKSEK OLEİK ASİTLİ AYÇİÇEK YAĞININ ENZİMATİK EKSTRAKSİYONU

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) tohumlarından, çözücü ekstraksiyon yöntemine alternatif, çevre dostu, ekonomik ve sağlığa zararlı olmayan bir yöntem ile yüksek verimle yağ elde etmektir. Deneylerde % 68,4 oleik asit içeren, özellikleri zeytinyağına yakın ayçiçek tohumları kullanılmıştır. Alternatif ekstraksiyon yöntemi olarak enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi seçilmiştir. Bu tohumların enzimatik sulu ekstraksiyonunda, hücre çeperleri degrade edebilen proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ekstraksiyon ortamına katılmış ve her enzim için uygun çalışma koşulları (pH, enzim miktarı, sıcaklık ve süre) belirlenmiştir.

Enzimatik sulu ekstraksiyonunda, A1 (tane büyüklüğü 0,6 mm den küçük) ve A2 (tane büyüklükleri 0,6-1mm arasında olan) tohum fraksiyonları ile çalışılmıştır. Ekstraksiyonlar, 1:7 tohum:tampon çözelti oranında, pH 4-8 arasında, gram tohum başına 0,25-1 mL enzim kullanılarak 40-60 °C arasında 4-28 saat sürede yürütülmüştür. Proteaz olarak Alcalase 2.5L, selüloz olarak Celluclast 1.5L ve pektinaz olarak Pectinex Ultra Clear ve Pectinex 5XL enzimleri kullanılmıştır.

Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile ayçiçek tohumlarından yağ eldesinde, en yüksek yağ verimleri proteaz (Alcalase 2.5 L) enzimi ile elde edilmiştir. Bu enzim ile pH 4 de, 0,63 mL/g tohum enzim miktarında, 50 °C da 24 saat ekstraksiyon uygulandığında, ayçiçek yağı ekstraksiyon verimi, sulu ortamdan geri kazanılan yağ miktarı üzerinden, % 59,8 olarak saptanmıştır. Bu koşullarda küspede kalan yağ üzerinden hesaplanan verim değeri ise % 75,7 dir.

Çalışmamızda ayrıca ekstraksiyon ortamına tuz (NaCl) ve anyonik yüzey aktif madde katılmasının ekstraksiyon verimine olan etkileri incelenmiştir. Disponil NP10 yüzey aktif maddesi ve ortama tuz ilavesinin yağ verimini artırıcı etkisi gözlenmemiştir. Buna karşılık Labso 101 yüzey aktif maddesinin sadece % 0,3 oranında ekstraksiyon çözeltisine katılması ile % 57,7 verimle yağ elde edilebilmiştir. Proteaz enzimi için saptanmış en iyi koşullarında Alcalase 2.5L ve Labso 101 birlikte kullanımı ile yağ verimi % 65,8 'e yükseltilmiştir. Enzim ile birlikte yüzey aktif madde kullanımı yağ verimini artırıcı etki yapmıştır.

ENZYMATIC EXTRACTION OF HIGH OLEIC SUNFLOWER OIL

SUMMARY

The purpose of this study is to obtain high oil yield by an environmentally friendly, economical and healthy method as an alternative to solvent extraction method. In experiments sunflower seeds, that is similar to olive oil properties and that contains 68.4 % oleic acid, were used. Aqueous enzymatic extraction method was chosen as an alternative method of extraction. In aqueous enzymatic extraction of these seeds, protease, cellulase and pectinase enzymes which can degrade the cell walls are added to extraction media and for each enzyme appropriate working conditions (pH, enzyme amount, temperature and time) were determined.

In enzymatic aqueous extraction, with A1 (particle size less than 0.6 mm) and A2 (particle size between 0.6-1mm) seed fractions were studied. Extractions were carried out at 1:7 seed:buffer solution rate, pH between 4-8, 0.25 to 1 mL enzyme per gram of seed between 40-60 °C in 4-28 hours. Alcalase 2.5L as protease, Celluclast 1.5L as cellulase and Pectinex Ultra Clear and Pectinex 5XL enzymes as pectinase were used.

By enzymatic aqueous extraction method of obtaining oil with sunflower seeds, the highest oil yield was obtained with protease (Alcalase 2.5 L) enzyme. With this enzyme at pH 4, 0.63 ml/g seed in the enzyme amount, when 24-hour extraction at 50 °C is applied, the sunflower oil extraction yield, the amount of oil recovered from aqueous solution, was determined as 59.8 % respectively. At that conditions the yield, calculated from the oil that stays on the remaining pulp, is 75.7 %.

In our study, the effect on the extraction yield were investigated by addition of salt (NaCl) and anionic surfactant in the extraction medium. Oil yield-enhancing effects were observed when Disponil NP10 surfactant and salt in media were supplemented. In contrast, oil can only be obtained by 57.7 % yield when 0.3 % Labsa 101 surfactant was supplemented to extraction solution. Oil yield was increased to 65.8 % when the detected best conditions of protease enzyme with using Alcalase 2.5L and Labsa 101 together. By using surfactant with enzyme made an enhancing effect on the oil yield.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizde soya, kanola, yerfıstığı, zeytin, mısır ve ayçiçek tarımı önemli yer tutmaktadır. Özellikle ayçiçeği, ülkemizde Trakya Bölgesi'nde yoğun olarak yetiştirilmektedir. Dünya'da ise Rusya, Ukrayna, AB, Arjantin gibi ülkeler ayçiçeği üretiminde büyük paya sahiptirler.

Yağlı tohumlardan elde edilen yağlar, kullanıma bağlı olarak yemeklik yağ ve yenmeyen yağ olarak 2'ye ayrılırlar. Ayçiçek yağının her iki alanda da kullanımı mevcuttur. Yenmeyen cinsine örnek, biyodizel üretiminde kullanılmasıdır. Biyodizeller çevre dostu ve ekonomiktir. Ayçiçeğin yemeklik yağ olarak kullanımı da yaygındır. Ayrıca ayçiçek yağları E vitamini yönünden zengindir. Ayçiçeğin kabuk kısmı küspe eldesinde önemli yer tutar, zararsız olduğu için yem, etil alkol, boya malzemesi gibi birçok alanda kullanılırlar.

Oleik asit içeriğine göre 3 tip ayçiçek yağı mevcuttur. Bunlar, standart, orta oleik (NuSun) ve yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağlarıdır. Oleik asidin yüksek olması birçok avantajı beraberinde getirir. Orta oleik asitli ayçiçek yağlarının diğer yağlardan ayrılan en önemli özelliği, kızartma yağı olarak kullanılabilmesi ve daha ucuz olmasıdır. Oleik asitçe zengin türleri kızartma yağı olarak sağlıklı bir şekilde kullanılabilirler ve yağın raf ömrünü uzatırlar.

Bitkisel yağlar mekanik presleme ve solvent ekstraksiyonu gibi geleneksel yöntemlerle üretilirler. Çözücü olarak genelde *n*-hekzan kullanılır. *n*-hekzan ile ekstraksiyonda çok yüksek yağ verimi elde edilir. Fakat organik bir çözücü olan *n*-hekzan toksik bir maddedir ve patlayıcı özelliği vardır. Ayrıca atmosfere zehirli uçucu madde salınımı yapar. Böyle zararlı bir maddenin kullanımını durdurmak ve çevre dostu, güvenli ve yüksek verimde yağ elde edebilmek amacıyla sulu ve enzim katkılı sulu ekstraksiyon yöntemine yönelinmiştir.

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

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

Bu çalışmada, enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemiyle yüksek oleik asitli ayçiçek tohumundan yağ eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, tohumların hücre duvarlarını degrade edebilen proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ekstraksiyon ortamına ilave edilmiştir. Ekstraksiyon parametreleri olarak pH, süre, enzim cinsi ve miktarı, tanecik boyutu ve sıcaklığın ekstraksiyon verimine olan etkileri incelenmiştir.

Ayrıca ekstraksiyon ortamına, tuz ve yüzey aktif madde olarak Disponil NP10 ve Labsa 101 bileşikleri katılmış ve bu katkıların yağ verimine olan etkisi de incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Ayçiçeği ve Ayçiçek Üretimi Hakkında Bilgi

Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) çiçekli bitkilerin en geniş familyalarından biri olan *Asteraceae* (*Compositae*) familyasındandır. Maryland Üniversitesi'nden James L. Reveal'a göre bu familyanın 1550 cinsi ve yaklaşık 24000 türü vardır [1]. Tam bilimsel sınıflandırması ise; *Plantae* alemi, *Magnoliophyta* bölümü, *Magnoliopsida* sınıfı, *Asterales* takımı, *Asteraceae* familyası, *Asteroidea* alt familyası, *Heliantheae* oymağı, *Helianthus* cinsi ve *Helianthus annuus* türüdür [2]. Ayçiçeği ilk olarak M.Ö. 3000'lerde Orta ve Kuzey Amerika'da ortaya çıkmıştır. İspanyol kaşif Monardes bu bitkiyi 1569'da Avrupa'ya getirmiştir. Burada Hintliler tarafından yemek ve saç yağı için kullanılmıştır. Büyük Peter ise ayçiçeğini Avrupa'dan Rusya'ya götürmüştür [3]. Ayçiçeklerinin çekirdeklerinden ilk defa ticari amaçla yağ üretenler İngilizlerdir. Rusya Ortodoks Kilisesi Paskalya sırasında birçok yağ besinlerinin tüketimini yasakladığı halde ayçiçeği yasaklananlar listesinde bulunmadığından bu yağ popülerite kazanmıştır [4]. Rusya tek başlı, kısa, erken çiçek açan ve yağ yüzdesi yüksek ayçiçekleri geliştiren ilk ülkedir. Günümüzde yüksek oleik asit içeren ayçiçeklerini de geliştiren ülke olması sebebiyle Rusya ayçiçeğinin 2. gelişim merkezi sayılmaktadır [5]. 19. yüzyılın sonlarında Rusya ayçiçeği tohumları Birleşik Devletlerinde ekilmeye başlamıştır. Kanada 1930'larda ilk resmi ayçiçeği ekimi koruma programını başlatmıştır [6]. Ülkemize ise ayçiçek tohumları Balkanlardan gerçekleşen göçler esnasında getirilmiş olup 70-80 yıldan beri tarımı yapılmaktadır [7]. Ayçiçeği Türkiye'de en çok Marmara Bölgesi'nde özellikle Trakya Bölgesi'nde ekilir [2].



Şekil 2.1: Ayçiçeği bitkisi

Helianthus Yunanca'da *helios* yani güneş anlamına, *anthus* ise çiçek anlamına gelmektedir. Ayçiçeği dik, büyük, sarı başlı, çekirdekleri yenilebilen ve yağ üretimi için kullanılabilen bir bitkidir. Sapı genelde 3 m'ye kadar uzayabilir. Baş kısmı 30 cm çapa sahip olabilir. Ayçiçekleri $2n=34$ kromozomludur.

Şekil 2.1 'de görüldüğü gibi, ayçiçeğinin baş kısmında iç ve dış çiçekçik adı verilen bölümler bulunur. Dış çiçekçik sarı, turuncu ve daha birçok farklı renkte olabilir. İç çiçekçik ise çekirdek olarak bilinen fakat aslında bitkinin meyve kısmı olan disk şeklindeki yapıdır [3].

Ayçiçeğinin kafasında bulunan çiçekçiklerin modeli 1979'da H.Vogel tarafından öne sürülmüştür. Bu kutupsal koordinatlar ile ifade edilmiştir:

$$r = c\sqrt{n}, \quad (2.1)$$

$$\theta = n \times 137.5^\circ, \quad (2.2)$$

θ ; açı, r ; merkeze olan uzaklık, n çekirdek sayısı ve c ise sabit ölçeklendirme faktörüdür. 137.5° açısı altın oran ile bağlantılıdır. Sol ve sağ spiraller Fibonacci sayılarını sağlar [2].



Şekil 2.2 Ayçiçeği çekirdekleri

Ayçiçeğinin morfolojik özellikleri (boy, çap, çekirdek boyutu, yağ içeriği gibi) çoğunlukla toprak iklimine bağlıdır. Ayçiçekleri, deniz seviyesinde ve 3.000 m yüksekliğe kadar değişik birçok bölgede yetişir. Olgunluk çağında, bu bitkilerin çeşitli fenotipik varyasyonları bulunur. Boyları 1-4 m arasında değişir fakat genellikle 1.6 m'dir. Dallı ya da dalsız, pürüzsüz ya da tüylü olabilir. Yaprakları genelde ovaldir. 5-35 cm genişlikte ve 10-50 cm uzunlukta olabilir. Sapın çapı 0,5 ile 10 cm arasında değişir. Yaprakları kalp şeklinde, genellikle kısa ve güçlü tüylüdür. 3 ana damar bulunan tüy yapraklara sahiptir. Bir ayçiçeğinde ortalama 12-40 adet yaprak bulunur. Kökleri; şartlar uygunsa 5 m derine kadar inebilir fakat çok az derine nüfuz etme gücü vardır [5].

2.1.1 Ayçiçeği tarımı:

Ayçiçek bitkisi yıllık 700-800 mm veya yetiştirme döneminde 350-400 mm yağış alan bölgelerde sulamadan yetişebilir. Çimlenme olabilmesi için toprak sıcaklığının 8-10 °C, gelişmesi için 15-20 °C sıcaklık ister. Fakat +4 °C altındaki sıcaklıklardan olumsuz etkilenmektedir. Bitki kotiledon yapraklı (ilk çıkan iki yaprak dönem) dönemde, -5 °C kadar dayanabilmektedir. Bitkinin düşük sıcaklıklara direnci 6-8 yapraklı döneme kadar kademeli olarak azalmaktadır. Adaptasyon kabiliyeti birçok bitkiye göre daha yüksektir. Yıllık toplam sıcaklık isteği 2600-2850 °C 'dır. Ayçiçeği tarımında üretim için optimum 21-24 °C gündüz hava sıcaklığı gereklidir. Toprak isteği bakımından seçici değildir. Her türlü toprakta yetişir.

Ana ürün koşullarında ekim zamanı toprak ısı ile ilişkilidir. Çimlenmenin iyi olabilmesi için toprak ısı en az 8- 10 °C olmalıdır. Kuru şartlarda ayçiçek üretimi için ekimin erken yapılması, ayçiçeğin kış ve ilkbahar yağışlarından faydalanmasını sağlar. Dolayısıyla verim miktarına müspet etki eder [8]. Türkiye'de ayçiçek ekimi genelde Nisan ayı başı-Mayıs ortası arasında yapılır [2].

Toprak işleminin amacı, ön bitki artıklarını toprağa karıştırmak, yabancı otları yok etmek, iyi tohum yatağı hazırlamak, çimlenme ve büyüme için uygun rutubet, havalanma ve sıcaklığı sağlamaktır. Bu amaçla; ayçiçeği ekilecek tarla bir önceki mahsul kaldırıldıktan sonra uygun bir zamanda soklu pulluk ile 20-25 cm derinlikte sürülür. Sürümün 2-3 yılda bir daha derin yapılması, altta oluşan pulluk tabanı denilen sert toprak katının kırılmasını sağlar. İlk sürümden sonra, sonbahar yağışları

nedeniyle tarlada fazlaca bir otlama görülürse, bu otları kazayağı ile 8-10 cm derinlikte işleyerek yok etmelidir.

Ayçiçeği nemli ve sıkı bir tohum yatağı ister. Bunu sağlamak için ilkbaharda toprak tava geldiğinde, tarla kazayağı ve tırmık ile 8-10 cm derinlikte işlenerek ekime hazır hale getirilir. Tırmık arkasına sürgü takılırsa toprağı bastırması açısından çok faydalı olacaktır. Toprak neminin kaybolmasını önlemek için ilkbaharda pullukla sürümden kaçınılmalıdır. II. ürün ayçiçeği tarımı için; arpa buğday hasadından sonra tarla sulanır ve tava geldiğinde 15-20 cm derinlikte sürülür. Sürümden sonra diskaro ve sürgü çekilerek tarla hazırlığı tamamlanır. Ayçiçek tohumluk miktarı yüksek olduğundan; mekanik mibzerleri ile dekara 1-1,5 kg pnömatik mibzerler ile dekara 300-500 g'dan fazla kullanılmamalıdır.

Optimum verim için bölge koşullarında yapılan araştırmalarda 7-8 kg saf azot (N) ve aynı miktarda fosfor yeterli olur. Ancak sulu koşullarda bu miktarları arttırmak gerekir. Toprak analizi yapıp tarlanın besin maddesi içeriğı belirtildikten sonra gübre uygulamak son derece önemlidir. Eğer toprakta yeterli miktarda fosfor varsa 7-8 kg saf azotu içeren 15-16 kg üre (% 46 N) veya 25-30 kg amonyum nitrat (%26 N) gübresi serpilerek karıştırılır ve ardından ekim yapılır. Eğer toprak potasyumca zengin ise, bu besin maddesini içeren gübre tavsiye edilmez. Ancak toprak tahlil sonucu bu besin maddesinin eksikliği belirtiliyorsa, topraktaki mevcut duruma da bağlı olarak, yeterli miktarda gübresi uygulamak gerekir [2].

Ekimde başarının ilk şartı uygun ekimdir. Ekim normunu belirlerken toprak yapısı, sulama durumu, gübreleme, çeşit, bölge göz önünde bulundurulmalıdır. Tavsiye edilen sıra arası ve sıra üzeri mesafeler Çizelge 2.1 'deki gibidir.

Çizelge 2.1: Ayçiçeği tohumlarının ekim sıra arası ve mesafeleri [8]

KURU			SULU	
Sıra Arası	Sıra Üzeri	Bitki Sayısı	Sıra Üzeri	Bitki Sayısı
65 cm	37 cm	4000	30 cm	5000
70 cm	35 cm	4000	28 cm	5000

En uygun ekim derinliği ise 2-3 cm tavlı toprağa olmalıdır. Ekimde tavsiye edilen sıra üzeri, bitki aralığından sık ise, bitki boyları 10-15 cm olduğu zaman seyreltme yapılmalıdır. Bitkiye zarar vermeyecek en erken dönemde sıra araları yırtıcı toprak işleme aletleri ile işlenmelidir. Bu işlem birkaç defa yapılmalıdır. Ayrıca ara işlemlerde kazayağı kullanılabilir. Boğaz doldurma işlemi en son ara işlemi esnasında yapılmalıdır. İyi bir boğaz doldurma işleminin sağlayacağı avantajlar, bitkinin kök bölgesindeki tavlı uzun süre muhafaza etmesini sağlayacaktır. Sulama yapılan yerlerde veya gevşek zeminlerde yatmaya karşı bitkinin mukavemetini artıracaktır.

Ayçiçeği bitkisinin en yoğun su tüketimi: çiçeklenmeden 20 gün önce ile, çiçeklenmeden 10 gün sonraki devrelerde olmaktadır. İhtiyaca ve duruma göre 1-3 sulama uygulanabilir. Eğer 1 su verilecekse; çiçeklenme başlangıcında, eğer 2 su verilecekse, 1. su tabla çapı 4-6 cm olduğu devrede, 2. su çiçeklenme zamanında verilmelidir. Çiçeklenme zamanı kesinlikle yağmurlama sulama yapılmalıdır. Eğer 3 su verilecekse; yukarıda belirtilen 2 sulama durumuna ek olarak çiçeklenmeden 10-15 gün sonra 3. su verilebilir.

Sap üzerindeki yapraklar alttan yukarıya doğru kurumuş, tabla ve kuruyan yaprakları kahverengi olması gerekmektedir. Hasat nemi % 8-9 olmalıdır. Hasat kriterleri;

- Sarı çiçekler kurumuş yada ölmüş olmalıdır.
- Fertil çiçeklerin büyük kısmı dökülmüş taneler ortaya çıkmıştır.
- Gövde kahverengine yakın renkte olmalıdır.
- Tablaların kenarındaki koruyucu yapraklar kahverengi renk almalıdır.

Ayçiçek ürünün depolanacağı depoların çok iyi havalanabilir olması ve yığın yüksekliğinin 1,5 m olması gerekmektedir. Depolanacak üründe maksimum % 9 nem olmalıdır [8].

Ayçiçeğinin en önemli zararlısı orobanş parazitidir. Ancak bu parazite dayanıklı hibritler piyasada mevcuttur. Bunun yanında diğer hastalıklar ayçiçeği mildiyösü, sap, kök ve tabla çürüklükleridir. Ayçiçeği mildiyösüne karşı hibrit tohumlar ilaçlı olup, ancak özellikle sulu alanlarda ortaya çıkan Slerotinia'ya karşı dayanıklı çeşit olmayıp, ilaçlı mücadelesi de yoktur [2].

2.1.2 Dünya’da ve Türkiye’de ayçiçeği üretimi

Ayçiçeği ülkemizde ve dünyada yağlık ve çerezlik olarak iki tip olarak yetiştirilir. Ancak bahçelerde süs bitkisi ve kesme çiçek olarak değerlendirilen tipleri de mevcuttur. Çerezlik olarak insanların tüketimi ve kuşyemi olarak değerlendirilir. Yağlık olmayan tipler ise çerezlik olarak adlandırılır ve tohumları çizgili ve iri, yağlık tiplere göre kalın kabuklu olup, kabuğu çabuk ayrılmaya müsaittir. Bu tiplerden iri olmayanlar ise, kuşyemi olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanında yağlık tiplerden daha düşük yağ oranına ve test ağırlığına sahiptir. Yağlık ayçiçeği tipleri ise, genelde siyah renkli, ince kabuklu ve linoleik ve oleik yağ asitleri içeren tiplerdir. Yağ içerikleri genelde % 35-45 arasındadır. % 45 ’ten yüksek oranda olanları da vardır.

Ayçiçeği dünyada ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden biri olup, ülkemizde çoğunlukla yağlık olarak yetiştirilir. Dünya ayçiçeği üretimi son yıllarda yaklaşık 23 milyon ton civarında olmaktadır [9]. Dünya ayçiçeği üretiminde; Rusya, Ukrayna, AB, Hindistan, Arjantin, Çin ve ABD en yüksek paya sahip ülkelerdir [10]. Çizelge 2.2 ’de Dünya’da ayçiçek tohumunun durumu gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Dünya ayçiçek tohumu ekim alanı, üretim ve verim durumu [10]

YILLAR	EKİM ALANI (Milyon Ha)	ÜRETİM (Milyon Ton)	VERİM (Ton/Ha)
2001/02	17,70	20,40	1,15
2002/03	19,39	24,48	1,26
2003/04	23,45	27,73	1,18
2004/05	21,44	26,11	1,22
2005/06	23,21	30,57	1,32
2006/07	24,41	30,40	1,24
2007/08	23,54	29,32	1,25
2008/09	24,72	34,70	1,40
2009/10	23,81	31,51	1,32
2010/11	25,20	34,33	1,36

Çizelge 2.2 incelendiğinde yıllara göre ayçiçeği ekim alanlarında artış olduğunda verimde de artış olduğuna dikkat edilmelidir. Ekim alanı ve verimdeki artışa bağlı olarak üretimde de artış olmuştur. Yıllara göre ayçiçeğinde gözlenen artışta, hastalık ve zararlara dayanıklı ve yağ verimleri yüksek hibrit çeşitlerin üretiminin yaygınlaşmasının önemli etkisi olmuştur. Çizelge 2.3 'e göre dünya ayçiçeği yağı üretiminde ilk sırayı AB almaktadır. Sonra sırasıyla Rusya ve Ukrayna gelmektedir[11].

Çizelge 2.3 Ülkeler itibariyle ayçiçek tohumu üretimi (1.000 ton) [11]

ÜLKELER	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11
AB-27	5.720	6.410	4.970	6.910	6.870	6.810
Rusya	6.440	6.350	5.500	7.300	6.300	7.300
Ukrayna	4.950	5.550	4.880	7.020	7.000	7.200
Arjantin	3.840	3.190	4.620	3.200	2.300	3.400
ABD	1.720	1.000	1.310	1.555	1.380	1.400
G.Afr.Cum.	520	300	870	800	500	660
Çin	1.928	1.805	1.670	1.750	1.650	1.680
Hindistan	1.490	1.450	1.460	1.150	1.000	1.130
Türkiye	780	820	670	850	790	850

Türkiye üretimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yer almaktadır. Ülkemizde yağlık ayçiçeği üretimi, genelde Trakya-Marmara Bölgesinde yoğunlaşmış iken, çerezlik üretimi ise, çoğunlukla İç ve Doğu Anadolu Bölgesinde, az miktarda diğer bölgelerde de ekimi yapılmaktadır. Ülkemiz yağlık ayçiçeği ekim alanları son yıllarda iklim koşullarına ve uygulanan fiyat politikalarına bağlı olarak 500-600 bin ha, üretimi de 600-950 bin ton civarında değişmektedir. Türkiye’de ekimi yapılan yağ bitkileri arasında ise birinci sırayı ayçiçeği almaktadır. Ayçiçeği ekim alanları, mekanizasyona en uygun bitki olması ve fazla işgücü gerektirmemesi nedeniyle, değişik yörelerde yıldan yıla artmaktadır [9].

Türkiye ayçiçeği tohumu üretimiyle ancak dünya üretiminin 32’de birini üretmektedir. Türkiye’nin yıllık bitkisel yağ ihtiyacı 1,5 milyon ton civarında olup, bütün bitkisel yağ ihtiyacını kapsamaktadır, yani üretimi tüketime yetmemektedir ve Türkiye bitkisel yağ ihtiyacının % 65’ini ithal yoluyla karşılamaktadır.

2008 yılı başında dünya borsalarında 600\$/ton olan ayçiçeği fiyatları ekonomik krizden dolayı 2008 yılı sonlarına doğru 300\$'lara kadar düşünce ister istemez dünya fiyatları içerideki fiyatları da etkiledi. Diğer taraftan 1995 yılında AB ile imzalanan gümrük birliği antlaşmasına göre ayçiçeği ithalatında en fazla % 27 ham yağda ise % 36 gümrük vergisi uygulanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı da yurt içindeki ayçiçeği fiyatları bu seviyelere düşmüş ve bunun sonucu çiftçi de daha iyi gelir getiren buğday veya kanola ekimine yönelmiştir [10].

Çizelge 2.4: Türkiye’de yıllara göre ayçiçek tohumu üretimi (1.000 ton) [11]

YILLAR	EKİM ALANI (Ha)	ÜRETİM (Ton)	VERİM (Kg/Ha)
2001/02	510.000	650.000	1,275
2002/03	550.000	850.000	1,545
2003/04	545.000	800.000	1,468
2004/05	550.000	900.000	1,636
2005/06	566.000	975.000	1,720
2006/07	585.000	1.118.000	1,910
2007/08	490.000	770.000	1.571
2008/09	500.000	900.387	1,801
2009/10	505.000	960.300	1,901
2010/11(Tah.)	525.000	1.000.000	1,905

Çizelge 2.4 ’te görüldüğü gibi yağlık ayçiçeği ekim alanları ortalama 500 bin hektar civarında olup, üretim son iki yılda 900-960 bin ton civarında gerçekleşmiştir. 2006 yılında ekim alanında önemli değişimler olmamasına rağmen üretimin 1.118 bin ton olması, hibrit çeşitlerin kullanımı ve iklim şartlarının uygun olması ile ilgilidir [11].

2.1.3 Ayçiçeğin kullanım alanları

Yapılan araştırmalarda ayçiçeği işleyen bazı fabrikalarda kabuk tamamen küspe eldesinde kullanılırken, bazı fabrikalarda da özellikle yüksek proteinli küspe elde edilmek istendiğinde, yaklaşık % 7-12 arasında bir ek ürün olarak çıkmakta, bu durumda da ısıtma kazanlarda enerji ihtiyacını karşılamak için kömür ile karıştırılarak yakılmaktadır. Ayçiçeği gerek tanesinin tümü, gerekse sadece kabuğu, herhangi bir kimyasal maddeyle muamele edilmediği müddetçe, zararlı bir madde

içermez. Ancak yakılma işlemi sırasında çıkardığı atmosfere karışan karbondioksit ve diğer gazlar, aynen diğer yakacak ürünlerinin kullanılmasında olduğu gibidir.

Ayçiçeği kabuğu her bitkide olduğu gibi, taneyi kaplar ve dış etmenlerden korur. Yağlık ayçiçeği tanesinin toplam ağırlığın yaklaşık % 21-30'u kabuktur. Çerezlik çeşitlerde bu oran % 36-50 arasında değişir. Ancak çerezlik ve yağlık tiplerin kimyasal kompozisyonları arasında, çerezliklerin biraz daha fazla lif içermesi hariç, belirgin bir fark yoktur.

Yağlık ayçiçeği kabukları çerezlik tiplere nazaran daha yüksek oranda protein ve yağ içerdikleri için, hayvanlar için iyi bir yem kaynağıdır. Ayçiçeği kabukları sığır yetiştiriciliğinde saman yerine altlık olarak kullanılabilir. Çünkü saman ile aynı oranda sıvı emme kapasitesine sahiptir. Ayrıca bu kabuklar kereste endüstrisinde dolgu ve yalıtım maddesi, biyolojik yakıt eldesinde ve paketlenme materyali olarak da kullanılır. Ayrıca, Kanada'da silindir şeklinde preslenerek çıra malzemesi ve Rusya'da da etil alkol ve boya malzemesi eldesinde kullanılır.

Ayçiçeği kabuğunun bir diğer kullanım alanı da, özellikle de bazı türlerde kabuğunda içerdiği antosiyanin olarak bilinen kırmızı boya maddesi nedeniyle gıdalarda doğal katkılı boya olarak kullanılmasıdır. Bilindiği üzere gıda sektöründe kullanılan yapay renklendiricilerin yan etkileri üzerine, kırmızı ve pembe renk veren doğal antosiyanin kaynakları oldukça önem kazanmıştır.

Ligno-selülozik bir madde olarak ayçiçeği kabuğu, fermentasyon yoluyla şeker üretiminde, bazı kimyasallara ve değerli bileşiklere dönüşümde oldukça ucuz bir kaynaktır. Örneğin ayçiçeği kabuğunun asit veya selüloz enzimleriyle hidrolizi, kabukta şeker oranını arttırarak besi değerinin artmasına ve yine maya için gerekli maddelerin oluşumuna yol açmaktadır [12].

Ayçiçeği yağı yemeklik olarak kullanılabildiği gibi biyodizel olarak da kullanımı önemli yer teşkil etmektedir. Ayrıca kızartma yağı olarak kullanılır. Ayçiçeği yağı uzun raf ömrü sağlar. Kozmetikte kullanım alanları mevcuttur [2].

Ayçiçek tohumları ile kabuklu ve kabuksuz küspenin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6 'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.5: Ayçiçeği tohumlarının kimyasal bileşimi [13]

Bileşim	Ortalama Değer (%)
Nem	7
Ham yağ	37
Ham protein	24
Hazmolabilir protein	13
Ham kül	4
Azotsuz öz maddeler	28
Selüloz	28

Çizelge 2.6: Kabuklu ve kabuksuz ayçiçeği küspesinin bileşimi [13]

Bileşim	Kabuksuz Ortalama (%)	Kabuklu Ortalama (%)
Nem	15,7	10,8
Ham yağ	1,1	4,9
Ham protein	49,5	19,6
Hazmolabilir protein	45,0	16,3
Azotsuz öz maddeler	28,6	27,0
Ham selüloz	5,4	35,9
Ham kül	5,9	5,6
Kalsiyum	0,26	-
Fosfor	1,22	-

2.2 Ayçiçek Yağı ve Üretim Değerleri Hakkında Bilgi

2.2.1 Ayçiçek yağı

Doğal ve sağlıklı olan ayçiçek yağı, ayçiçeği tohumlarından üretilir. Ayçiçek yağı soluk sarı renkte bir sıvı olup, hoş a giden tadı ve kokusu vardır. Titre bulanma derecesi 17-20 °C donma derecesi 17-18 °C ‘dir. Tekli ve çoklu doymamış yağ oranı yüksek, doymuş yağ oranı ise düşüktür [14]. Ayçiçek yağının bazı özellikleri Çizelge 2.7 ’de verilmiştir.

Çizelge 2.7: Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri [14]

Özellikler	Değerler
Özgül ağırlık (25°C)	0,915-0,919
Kırılma indeksi (25°C)	1,472-1,474
İyot sayısı	125
Sabunlaşma sayısı	188-194
Sabunlaşmayan madde (%)	1,5

Oleik asit içeriğine göre 3 tip ayçiçek yağı vardır. Bunlar, standart (linoleik), orta oleik (NuSun) ve yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağlarıdır. Bu yağların oleik asit içerikleri Çizelge 2.8 'de gösterilmektedir. [15].

Çizelge 2.8 Ayçiçek yağı çeşitleri [15]

Yağ cinsi	Oleik asit miktarı (%)
Standart	14-39
Orta-oleik (NuSun)	42-72
Yüksek oleik	75-91

NuSun yani orta oleik asitli ayçiçeği yağı, bitki genetikçisi Jerry F. Miller ve biyokimyager Brady. A. Vick tarafından 1995'te Northern Crop Science laboratuvarında geliştirilmiş bir orta oleik asitli ayçiçeğinden elde edilen yağdır.

Ticari üretimi 1997-1998'de başlamıştır. Orta oleik asitli ayçiçeği yağının 2 önemli avantajı vardır. Bunlar kızartma yağının endüstriyel uygulamalarında hidrojenasyona gerek kalmaması ve genetik modifiye olmamış bitkiden üretilmesidir [16].

Standart, orta-oleik ve yüksek oleik asitli ayçiçek yağlarının besin değerleri ile yağ asitleri bileşimleri Çizelge 2.9 ve Çizelge 2.10 'da gösterilmektedir [2].

Çizelge 2.9: Standart, orta-oleik ve yüksek oleik ayçiçek yağı besin değerleri [2]

	Besin Değerleri (100 g)		
	Standart	Orta -oleik (NuSun)	Yüksek oleik
Enerji	3,699 kJ (884 kcal)	3,699 kJ (884 kcal)	3,699 kJ (884 kcal)
Karbonhidrat	0 g	0 g	0 g
Yağ	100 g	100 g	100 g
Doymuş yağ asidi	10,3 g	9,009 g	9,748 g
Tekli doymamış yağ asidi	19,5 g	57,344 g	83,594 g
Çoklu doymamış yağ asidi	65,7 g	28,962 g	3,798 g
Protein	0 g	0 g	0 g
Vitamin E	41,08 mg (%274)	41,08 mg (%274)	41,08 mg (%274)
Vitamin K	5,4 µg (%5)	5,4 µg (%5)	5,4 µg (%5)

Çizelge 2.10: Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi [17]

Yağ Asidi	Bileşim (%)		
	Standart	Orta oleik (NuSun)	Yüksek oleik
Laurik (12:0)	< 0,1	< 0,05	< 0,05
Miristik (14:0)	0,1	0,1-0,8	< 0,1
Palmitik (16:0)	2,0-7,6	4,0-5,5	2,6-5
Palmitoleik (16:1)	< 0,3	<0 ,05	< 0,1
Stearik (18:0)	1,0-6,5	2,1-5,0	2,9-6,2
Oleik (18:1)	14-39	42-72,2	75-91
Linoleik (18:2)	48,3-74	18,7-45,3	2,1-17
Linolenik (18:3)	< 0,3	< 0,1	< 0,3
Araşidik (20:0)	0,1-0,5	0,2-0,4	0,2-0,5
Behenik (22:0)	0,3-1,5	0,6-1,1	0,5-1,6

Orta oleik asit içeren yağlar standart ve yüksek oleiklilere göre tercih sebebidir. Çünkü standart ayçiçeği yağına göre daha sağlıklıdır, yüksek oleikli ayçiçeği yağının olduğu gibi genetiğiyle oynanmamış ve daha ucuzdur [18].

Oleik asidin yüksek oksidatiflik performansı, düşük stearik asit ve çoklu doymamış yağ asidi miktarı, bu yağı kozmetik, ilaç, deterjan, yüzey aktif madde ve kimyasal sentez gibi endüstriyel uygulamalar için uygun hale getirir [19,20].

Oleik asitçe zengin ayçiçeği yağları LDL (Low Density Lipoprotein)'yi ve kolesterolü düşürerek koroner kalp rahatsızlıklarını azaltır [21].

2.2.2 Dünya’da ve Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi

Dünya ayçiçeği yağı üretiminde ilk sırayı AB ülkeleri almaktadır. Sonra sırasıyla Rusya ve Ukrayna gelmektedir. Çizelge 2.11 ’de yıllara göre ayçiçek yağı üretim dağılımı görülmektedir [11].

Çizelge 2.11: Dünya’da ayçiçek yağı üretimi (1.000 ton)[11]

ÜLKELER	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09	2009/10
AB-27	2.210	2.290	1.825	2.600	2.520
Rusya	2.365	2.465	2.000	2.890	2.495
Ukrayna	1.990	2.255	1.900	2.685	2.800
Arjantin	1.630	1.315	1.575	1.485	1.110
ABD	240	260	275	280	300
Güney Afr.Cum.	220	165	225	310	270
Çin	235	230	200	210	190
Hindistan	500	480	475	385	330
Türkiye	465	495	460	490	530
Diğer ülkeler	1.200	1.365	1.260	1.540	1.400
DÜNYA	11.055	11.320	10.195	12.875	11.945

Ülkemizin ayçiçek yağı üretim durumu ise Çizelge 2.12 ’de görülmektedir. Son beş yılın ortalaması 490 bin ton civarındadır [11].

Çizelge 2.12: Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi [11]

YILLAR	ÜRETİM (ton)
2001/02	253.000
2002/03	350.000
2003/04	312.000
2004/05	320.000
2005/06	465.000
2006/07	495.000
2007/08	500.000
2008/09	485.000
2009/2010	500.000

2.3 Bitkisel Yağ Eldesi ve Rafinasyonu

2.3.1 Ön işlemler

Bitkisel yağ üretiminde kullanılan yağlı tohumların tümünde mevcut yağ miktarı, bunların üretiminde kullanılan gübreleme, sulama, hastalık ve zararlılarla mücadele, bakım gibi tarımsal tekniklere özellikle kullanılan tohumların sahip oldukları niteliklere ve iklim şartlarına göre değişiklikler gösterebilmektedir.

Yağlı tohumlardan bitkisel yağ üretimi sonrasında yan ürün olarak elde edilen küspe miktarı, işlenen hammaddenin sahip oldukları kalite değerleri yanında üretimde kullanılan teknolojik yöntemlerin özelliklerine de bağlı bulunmaktadır.

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

Ön işlemleri; temizleme, pamuk tohumu için linterleme, tohumun nemlendirilmesi, kabuk kırma ve ayırma, pulcuk haline getirme ve kavurma olarak sayabiliriz.

İnsanlar tarafından çeşitli şekillerde tüketilen bitkisel kaynaklı bütün gıdaların işlenmesinde uygulanan aşamalardan ilki genellikle hammaddenin temizlenmesidir. Hammadde çoğu zaman farklı oranlarda taş, toprak, kum, metal parçaları, bitkisel

kalıntılar vb. yabancı maddeler içerir. Yağlı tohumlardaki yabancı maddeler, irilik, şekil, yoğunluk ve manyetik özelliklerinden yararlanarak çalışan sistemler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Elekler, triyörler, pnömatik (havalı) ayırıcılar, mıknatıs sistemi, linterleme makinaları (pamuk tohumunu liflerinden ayırmada), fırçalama makinaları yağlı tohumların temizlenmesinde kullanılan başlıca sistemlerdir. Aşağıda bu sistemlerin tohumun hangi özelliğinden yola çıkılarak oluşturulduğu açıklanmıştır.

Elekler: İrilik esasına göre ayırmada kullanılır.

Triyörler: Şekil farkından faydalanarak ayırmada kullanılır.

Pnömatik ayırıcılar: Yoğunluk farkından yola çıkılarak ayırmada kullanılır.

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

Yağlı tohumların nemlendirilmesi:

Yağlı tohumlarda kabuk kırma ve ayırma, pulcuklandırma, kavurma gibi işlemlerin daha kolay uygulanabilmesi için tohumun nem oranının % 16-18 olması gerekmektedir. Bu nedenle yağlı tohumların istenen nem derecesine getirilebilmeleri için aşağıda belirtildiği şekilde nemlendirilmeleri gerekmektedir [22]:

*Tohuma verilen su, homojen bir dağılım sağlamak için püskürtme şeklinde verilmelidir.

*Tohumun suyla temas süresi mümkün olduğunca uzun tutulmalıdır. Eğer yığında zedelenmiş tohum miktarı yüksek değilse bu süre 3-4 gün olabilir.

*Nemlendirmeden sonra tohumun yüzeyinde su kalmamalıdır.

*Nemlendirilmiş tohumlar çabuk bozulacağı için hemen yağa işlenmelidir.

Kabuk kırma ve ayırma :

Kabuk % 1 yağ içermesi, protein içeriğinin ise çok düşük olması nedeniyle tohumdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Kabuğun tohumla uzun süre temas halinde bulunması, presleme sırasında kabuk tarafından emilen yağın geri kazanılamaması nedeniyle yağ kaybına, çözgen ekstraksiyonu sırasında kabuğun renk, tat ve koku maddeleri de çözündüğünden yağın kalitesinin bozulmasına, presleme sırasında pres

kapasitesinin düşmesine neden olduğundan kabuk kırma ve ayırma işlemi önem arz etmektedir. Yabancı maddelerden ayrılıp temizlenen tohumlar özel kırıcılarda santrifüj çarpma yöntemiyle kırılırlar. Silindirik sabit bir gövde içinde dakikada 600-650 devirle dönen paletlerden oluşan bir tambur üstten gelen tohumları cidara savurarak çarptırır. Silindirik gövdenin içi setlerle ve çentiklerle kaplıdır. Kırma işlemi cidar ile tamburun mesafesi ayarlanarak yapılır. Çarpma sonucu tohumların bir kısmı bütün, bir kısmı parçalanmış halde kabuklarından ayrılır. Pamuk tohumu, ayçiçeği ve yerfıstığı gibi esnek kabuklarla kaplı yağlı tohumların kabuklarının soyulmasında bar ve disk kabuk soyucular kullanılır. Ketan tohumu, kolza ve susam gibi çok küçük hacimli yağlı tohumlarda kabuk soyma işlemi çok zor olduğundan uygulanmaz. Kabuk soyma makinaları her yağlı tohumun özelliğine göre düzenlenmiştir [23].

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

Burada belirtilmesi gereken bir husus, kabukların presleme sırasında olumlu katkısının olduğu ancak kabukların presleme kapasitesini düşürdüğüdür. Kabukların fiziksel özelliklerinin farklılıkları dikkate alındığında her iki görüşün de farklı tohumlar için doğruluğu saptanabilir.

Tohum içinin (bademin) ezilmesi:

Pulcuklandırma işlemiyle yağ hapseden hücre ve dokular, parçalanarak yağın kendiliğinden dışarı akışı sağlanır. Pulcuklandırma işlemiyle hem hücre içindeki yağın dışarıya sızma alanı genişletilmiş, hem de yağ çıkışına karşı tohum yapısının gösterdiği direnç azaltılmış olmaktadır. Özellikle çözücü ekstraksiyonunda çözgenin içe difüzyonu kolaylaşmakta, bu da ekstraksiyon hızını artırmaktadır [22].

Tohumların kavrulması :

Yağlı tohumların yağ verimlerini artırmak ve küspenin daha iyi değerlendirilmesini sağlamak için kavrulması gerekir. Sıcaklık uygulanarak yağın viskozitesi azaltılıp, akıcılığı artırılır. Hücre proteinleri koagüle edilerek, hücre zarlarına gevreklik verilerek yağın hücreden kolayca çıkması sağlanır. Tohumdaki su oranı % 7-8' den

% 4-4,5' a düşürülür. Kavurma işlemi küçük işletmelerde doğrudan ateşle ısıtılan tek katlı tavalarda, büyük ve modern işletmelerde ise 4-5 katlı tavalarda yapılmaktadır. Tavalara alınan tohum önce 15-20 dakika ısıtılır ve üzerine su buharı veya sıcak su püskürtülüp nemi % 16-18'e çıkartılır. Tohum sıcaklığı 80-90 °C' ye çıkartılarak kavurma işlemine geçilir. 20-30 dakika kavruan tohumun proteinleri koagüle edilmiştir. Daha sonra 110-115 °C sıcaklıkta nem oranı % 4-4,5' a düşürülür, pres veya ekstraktöre sevk edilir [24].

2.3.2 Mekanik presleme yöntemi ile bitkisel yağ üretimi :

Mekanik presleme işlemi, katı-sıvı faz ayırımı yöntemi olarak tanımlanabilir. Genellikle yağ oranı % 20'den daha yüksek olan yağlı tohumların ham yağa işlenmesinde mekanik presleme yöntemi kullanılabilir. Mekanik presleme işlemi sonucu esas ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak yağı alınmış küspe elde edilmektedir. Mekanik presleme işleminde kesikli çalışan hidrolik presler, sürekli vidalı presler ve döner presler kullanılabilir [25].

2.3.3 Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile bitkisel yağ üretimi

Çözücüyle ekstraksiyonun temeli, yağın içinde çözündüğü bir organik çözücü ile yağlı tohumları muamele edilmesi ve böylece yağın çözücüye geçmesini sağlamaktır. Sonra çözücü süzülerek ayrılıp, uçurulur ve geriye ham yağ kalır. Pres yöntemine göre üstünlüğü küspede en fazla % 1 oranında yağ kalır ve bu değer çoğunlukla % 0,5 civarında bulunmaktadır. Bu yöntemle yağ elde etme özellikle yağ miktarı düşük olan soya ve çığıt gibi yağlı tohumlarda kullanılmaktadır. Yağ çözücü olarak bir çok organik madde kullanılmakla birlikte günümüzde Türkiye ve Dünya'da en yaygın kullanılan kaynama noktası 64-68 °C olan hekzandır [25].

2.3.4 Bitkisel yağ rafinasyonu

Rafinasyon işlemini kısaca berrak ve normal tatta yağ elde etmek için ham yağda bulunan ve istenmeyen tüm maddelerin yağdan uzaklaştırılması olarak tanımlayabiliriz. Ham yağlar ne kadar özenli ve temiz elde edilirse edilsin mutlaka rafine edilmelidir. Çünkü tüketici açık renkli, kokusuz, serbest yağ asidi bulunmayan ve berrak yağ satın almak ister. Rafine edilmeden tüketilen tek bitkisel yağ, iyi kalite zeytinlerden elde edilen zeytin yağıdır. Fakat kötü vasıfta olan zeytin yağları da rafine edilir. Türkiye'nin kırsal kesiminde ayçiçeği, susam, haşhaş vb. gibi

hammadelerden elde edilen yağlar yerel halk tarafından rafine edilmeden tüketilir. Musilaj giderme, asit giderme, ağartma, koku giderme ve vinterizasyon rafinasyon işleminin aşamalarıdır [26].

Musilaj giderme (Degumming) :

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

Asit giderme (Nötralizasyon) :

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

giderilmezse serbest yağ asitleri duman çıkararak yanar. Nötralizasyon kuru ve yağ olarak yapılır.

Ağartma (Renk giderme=Bleaching) :

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

Koku giderme (Deodorizasyon) :

Koku alma işleminin amacı istenmeyen koku ve tat maddelerinin yağdan uzaklaştırılmasıdır. Koku alma işlemini kısaca yağın tat ve kokusunu bozan bazı uçucu maddeleri, su buharı ile yağdan ayırmak şeklinde tanımlayabiliriz. Koku alma için; kurutma ve gazları uçurma, ısıtma, koku alma, soğutma, boşaltma işlemleri uygulanır. Yağlarda koku alma işlemi sürekli ve kesikli olarak yapılır. Ülkemizde daha çok kesikli yöntem uygulanmaktadır. Kokusu giderilecek yağ kazana alınır. Kazana alttan buhar verilerek sıcaklık, 3-5 mm’lik vakumda 180 °C’ye çıkarılır. Buhar kazana alttan verildiğı için aynı zamanda yağ karıştırılmış olur. Bu sırada yağda istenmeyen koku maddeleri buharla birlikte uzaklaştırılmış olur. Kokusu

giderilmiş yağ yüksek vakum altında 100 °C'ye soğutulur. Oradan da plakalı soğutuculara gönderilerek sıcaklık 30-50 °C'ye soğutulur. Bu arada oksidasyonu önlemek amacıyla 1 kg yağa 50 mg sitrik asit çözeltisi verilmelidir.

Vinterizasyon :

Yemeklik yağlara uygulanan bir işlemdir. Yağlarda bulunan doymuş trigliseridlerin; özellikle de stearinlerin, 8-10 °C'de donarak yağı bulandırmalarını önlemek amacıyla yapılır. Bu işlem genellikle ayçiçeği, çığıt ve mısırözü gibi yağlarda yapılır. Rafinasyonu biten yağ kristalizatörlere alınır ve istenilen kristalizasyon sıcaklığına kadar (0-10 °C) soğutulur. Böylece yağlarda bulunan ve yüksek derecede eriyen trigliseridlerle (genelde stearin) vakslar (mumlar) ayrılır. Bu işlemle yağın oda derecesinde kristalleşmeler sonucu bulanması önlenmiş olur. Ayırma işleminden sonra yağ soğutulmuş filtrelerden geçirilerek berrak kısım alınır. Vinterizasyonun başarılı olabilmesi için yağ mutlaka diğer rafinasyon aşamalarından geçmiş olmalıdır. Aksi halde ortamdaki serbest asitlik, yapışkan maddeler ve renk maddeleri kristalizasyonu güçleştirir [26].

2.4 Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Yöntemi

Solvent ekstraksiyonu yüksek yağ verimliliği açısından yaygın kullanılan bir yöntemdir. Fakat yöntemin yanıcılık ve patlayıcılık gibi güvenlik sorunları bulunmaktadır, uçucu organik madde salınımı yapar ve kurulum ve işletim maliyeti yüksektir. Sulu ekstraksiyon prosesi ise çözücü olarak su kullanıldığından çevre dostudur ve atmosfere uçucu organik bileşik salınımı yapmaz. Fakat prosesinde yağ verimi düşüktür. Daha yüksek yağ verimlerine ulaşılabilmek için, proste enzimler ilave edilmektedir. Enzimler, hücre duvarını parçalayarak yağ çıkışını sağlarlar. Hücre duvarı yıkımı, hücre zarlarından yağ geçirgenliğini artırır. Proteaz, amilaz, selüloz, hemiselüloz ve pektinaz gibi enzimler bu amaçla bitkisel yağ ekstraksiyonunda etkili olarak kullanılabilirler. Enzimler ayrı ayrı işlev görebildiği gibi, enzim karışımları da yağ verimini arttırmak için kullanılabilir [27]. Enzimatik sulu ekstraksiyon prosesinde yağ verimine etkiyen çeşitli faktörler vardır. En önemli faktörler, pH, optimum enzim konsantrasyonu ve cinsi, çalkalama hızı, sıcaklık ve inkübasyon zamanıdır [28].

Kanola gibi bazı bitkisel tohumlar oligosakkaritler, fenolik bileşikler ve glukosinolat gibi besleyici olmayan maddeleri içerirler. Enzimatik sulu ekstraksiyon prosesinde bu istenmeyen bileşikler yağa geçmezler. Daha yüksek kalitede yağ elde edilebilir [27]. Örneğin ayçiçeği tohumlarında bulunan besleyici olmayan polifenolik maddeler proteinlerle etkileştiğinden küspenin sindirilebilirliğini azaltır. Dolayısıyla küspeden uzaklaştırılmaları gerekir. Aynı zamanda bu maddeler ekstrakte edilen yağın koyu renkte olmasına da sebep olur. Enzimatik sulu ekstraksiyon ile bu maddelerin yağa geçmesi ve küspede kalması önlenmektedir [29].

Ayrıca enzimatik sulu ekstraksiyon prosesinde elde edilen yağın rafinasyonunda bazı işlemlere (müsilaj giderme, ağartma ve nötralizasyon) de gerek duyulmayabilir [28].

Enzimatik sulu ekstraksiyonda karşılaşılan en büyük zorluklardan biri oluşan yağ-su emülsiyonun yağ verimini düşürmesidir. Bu emülsiyonlardan yağ hekzan ile ekstrakte edilebilir, emülsiyon dondurma-eritme gibi yöntemlerle kırılabilir [30].

Enzimatik sulu ekstraksiyonda genellikle enzimatik hidroliz için uzun proses sürelerine ihtiyaç vardır. Diğer bir sorun ise her yağlı tohuma uygun ticari efektif enzimlerin bulunabilmesinde yaşanan zorluktur [31].

2.5 Literatürde Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Literatürde enzimatik sulu ekstraksiyonla ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

Latif ve arkadaşları, enzimatik prosesin ayçiçek yağ kalitesine etkilerini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemyzme enzimlerini kullanmıştır. Enzim kullanmadan yapılan sulu ekstraksiyonda elde edilen verimler % 26,6, % 39,7 ve % 18,3 civarında olmuştur. Solvent ekstraksiyonunda bulunan yağ verimi % 45,5 olup, enzimatik sulu ekstraksiyon ile elde edilen en yüksek verim % 39,7 ile Viscozyme L ile olmuştur. En düşük enzimatik ekstraksiyon verimi ise % 20,63 ile Alcalase 2.4L ile bulunmuştur. Protex 7L ise % 4,3 ile en yüksek protein verimini vermiştir [28].

Latif ve arkadaşları bir diğer çalışmasında kanola yağı ve proteinlerinin enzimatik sulu ekstraksiyonunu incelenmiştir. 4 çeşit enzim kullanılmıştır. Bunlar; Protex 7L, Multifect Pectinex FE, Multifect CX13L ve Natuzyme enzimleridir. Enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ verimi % 22,2-26 arasında bulunmuştur. Enzimsiz sulu

ekstraksiyonda ise bu değer % 16,48'dir. Bu çalışmada tohumlardan çözücü ekstraksiyonu ve enzimatik sulu ekstraksiyon ile ekstrakte edilen kanola yağlarının fizikokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Serbest yağ asidi içeriği, peroksit değeri, renk ve tokoferol (alfa, gama ve delta) konsantrasyonlarında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Ancak, iyod değeri, kırılma indeksi (40  C), yoğunluk (24  C), saponifikasyon değeri ve yağ asidi bileşimlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Enzim ekstraksiyonlu yağın kalitesinin üzücü ekstraksiyonlu yağın kalitesinden daha iyi olduğu belirlenmiştir [27].

Nyam bir araştırmasında, Kalahari kavun çekirdeği yağının eldesinde uygulanan yöntemin yağın fizikokimyasal özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Üzücü ekstraksiyonu ve enzimatik ekstraksiyonunu karşılaştırmıştır. Enzim olarak Neutrase 0.8L ve Flavourzyme 1000L kullanılmıştır. Ekstrakte edilen yağların donma noktaları -18,7  C ve -17,5  C arasında olduğu saptanmıştır. İki ayrı yöntemle de elde edilen yağların donma noktalarının çok farklı olmadığı ve fenolik asit değerlerinin yakın olduğu gözlemlenmiştir. Enzimatik ekstraksiyonla elde edilen yağın renginin, üzücü ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen yağa göre daha hafif ve sarı olduğu saptanmıştır [32].

Jiang ve arkadaşları, yerfıştığından enzimatik ekstraksiyonla yağ ve protein eldesini incelemiştir. Enzim olarak Alcalase 2.4L kullanılmıştır. Optimum proses koşulları; hidroliz sıcaklığı; 60  C, pH 5, tohum-su oranı 1:5 (ağ/hac), enzim miktarı %1,5 (ağ/ağ) ve hidroliz zamanı 5 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yağ ve protein hidralizat verimleri sırasıyla % 79,32 ve % 71,38 olarak bulunmuştur. AS1398 enzimi kullanıldığında verimler sırasıyla % 91,98 ve % 88,21 değerlerine ulaşmıştır [33].

Dominguez ve arkadaşları, soya yağının enzimatik ekstraksiyonunda inkübasyon zamanının yağ veriminde önemli etkisi olduğunu ve çalışmalarında en uygun sürenin 6 saat olduğunu belirtmiştir. Ayrıca enzim-yağlı tohum oranının ve nem oranının da yağ veriminde önemli etkilerinin olduğunu vurgulamıştır. Tanecik boyutunun küçük (<1mm) olması, enzimin hücre duvarına daha rahat erişebilmesi açısından yağ verimini arttırıcı bir etken olduğu belirlenmiştir. İşlem sırasında % 50-70 nem oranı (soya-su oranı 1:1-1:2) maksimum yağ verimini sağlamıştır. Selülaz ve hemiselülaz karışımı kullanılması verimi % 44'lere kadar çıkarmıştır [34].

Rosenthal ve arkadaşları, proteaz (Alkalaz) enziminin yağ ve protein verimini nasıl etkilediğini araştırmıştır. Alkalaz enzimiyle protein verimi % 66,2, yağ verimi de % 58,7 olarak belirlenmiştir. Selüloz, hemiselüloz ve pektinazla karşılaştırıldığında, proteaz ile daha yüksek verim değerlerine ulaşılabileceği saptanmıştır [35].

Sharma ve arkadaşları, *Jatropha curcas* L. tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ve ultrasonikasyon uygulamasını birlikte kullanarak yağ ekstrakte etmiştir. Ultrasonikasyonun ekstraksiyondan önce ön işlem olarak yapılması yararlı bulunmuştur. 10 dakikalık ve pH 9'da yapılan ultrasonikasyonla sulu ekstraksiyon verimi % 67 olarak tespit edilmiştir. pH 9'da 5 dakika ultrasonikasyon sonrasında alkali proteaz (Protizyme) enzimi ile muamele edildiğinde ekstraksiyon verimi % 74'e çıkmıştır. Ayrıca ultrasonikasyon işleminin proses zamanını 18 saatten 6 saate düşürdüğü de tespit edilmiştir [31].

Tano-Debrah ve arkadaşları, Shea çekirdeklerini proteaz, selüloz ve hemiselülozdan oluşmuş enzim karışımı ile işleme tabi tutmuştur. Enzimsiz ekstraksiyonda yağ verimi % 48 iken enzimli ekstraksiyonda verim %72'ye kadar çıkmıştır. Prosesin optimum koşulları, % 1 enzim konsantrasyonu, 1:2 tohum su oranı, 4 saat ve 30 °C inkübasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir [36].

Caetano ve çalışma arkadaşları ise ayçiçek yağının ekstraksiyonunda, termoplastik çekme (ekstrüzyon) ve enzimatik sulu ekstraksiyonunun kombinasyonu kullanmışlardır. Bu yöntemlerin birlikte kullanımının yağ verimini arttırdığı beyan edilmiştir. Ekstraksiyon prosesi için koşullar: 70 °C, 4 saat, ekstrüzyon dönüş hızı 180 rpm, seyreltme oranı 1:5 ve enzim miktarı % 0,3 (ağ/ağ) olarak seçilmiştir. Ekstrüzyon prosesi yağ verimini yaklaşık % 54 arttırmıştır. Enzimatik sulu ekstraksiyonda laboratuarda hazırlanan E122-V2000 enzimi ile % 82 ve ticari enzim ile % 70 yağ verim değerlerine ulaşılmıştır [37].

Bu çalışmada ise Türkiye'de ilk kez ayçiçek tohumlarından sulu enzimatik ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesi incelenecektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Emek Yağ Fabrikası'ndan öğütülmüş olarak temin edilen ayçiçek (*Helianthus annuus* L.) tohumları kullanılmıştır. Tohumlar buzdolabı koşullarında +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Ayçiçek tohumlarından enzimatik ekstraksiyon yöntemi deneylerinde proteaz olarak Alcalase 2.5L Type-DX, selülaz olarak Celluclast 1.5L ve pektinaz olarak Pectinex Ultra Clear ve Pectinex 5XL ticari enzimleri kullanılmıştır. Bu enzimler sıvı olarak Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark) firmasından temin edilmiştir.

Alcalase 2,5L, *Bacillus licheniformis* mikroorganizmalarından elde edilmiş ve proteolitik aktivitesi 2,5 AU/g (Anson Units / gram) olan yüksek aktiviteye sahip proteaz'dır. Enzimin aktif olduğu optimum koşullar; sıcaklık 55-70 °C ve substrat tipine bağlı olarak pH 4-8 aralığıdır. Celluclast 1,5L, *Trichoderma reesei* mikroorganizmalarından elde edilmiş ve selulolitik aktivitesi 1,5 EGU/g (Endo-Glucanase Units / gram) olan selülaz'dır. Enzimin aktif olduğu optimum koşullar; sıcaklık 50-60 °C ve substrat tipine bağlı olarak pH 4,5 - 6,0 aralığıdır [38,39]. Pectinex Ultra Clear ve Pectinase 5XL, *Aspergillus niger* mikroorganizmalarından elde edilmiş ve esas olarak poligalakturonaz, pektinesteraz ve pektin transeliminaz'dan ibaret pektinaz enzimidir. Pectinex Ultra Clear'ın aktivitesi 26000 PG/mL'dir (Poligalakturonaz / mililitre). Enzimin aktif olduğu optimum reaksiyon koşulları; substrat tipine bağlı olarak pH 3,5 - 6,0 ve sıcaklık 50 °C. Pectinex 5XL'in aktivitesi ise 4500 PECTU/mL'dir (Pectinase unit/mililitre) [40,41].

Fosfat tampon çözeltileri potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) (1/15 mol/L) stok çözeltisi ile disodyum hidrojen fosfat (Na₂HPO₄) (1/15 mol/L) stok çözeltisinin karışımı ile hazırlanmıştır.

Yağ ekstraksiyonunda yüzey aktif maddesi olarak Labsa 101 ve Disponil 10NP kullanılmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeleri jel kıvamındadır ve Cognis Deutschland GmbH & Co. Firması tarafından tedarik edilmiştir. Labsa 101 Lineer

Alkil Benzen Sülfonik Asit kimyasal yapısında anyonik bir yüzey aktif maddesidir ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Disponil NP10 ise non-iyoniktir ve emülsiyon ve dispersiyonlarda stabilize edici özellik gösterir [42].

Tüm enzimler buzdolabında saklanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck Chemical Co. tarafından temin edilmiş olup bu reaktifler analitik kullanım amaçlı ve en yüksek saflık değerindedir. Ayrıca tüm deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

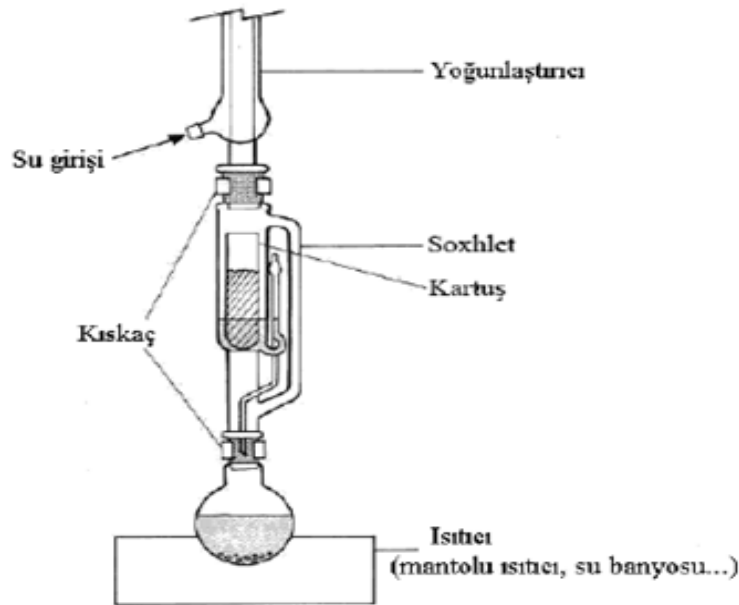
3.2 Yöntemler

3.2.1 Ayçiçek tohumlarının elenmesi ve karakterizasyonu

Tohumlara homojenizasyon, ultrasonikasyon [31], mekanik işlemler (ekstrüzyon ve rendeleme) [39, 43], sıcak su banyosunda inkübasyon (hidrotermal ön işlem) [44] ve 105 °C’de fırında kurutma gibi ön işlemler uygulanmamıştır.

Tohumlar öğütülmüş halde olduğu için sonraki adım olarak eleklerden geçirilmiş ve tane büyüklüğüne göre iki gruba ayrılmıştır. Tane boyutları 0,6 mm’den daha küçük taneleri içeren fraksiyon A1 ve 0,6 - 1,0 mm aralığında olan fraksiyon ise A2 olarak adlandırılmıştır. Her iki fraksiyonun yağ içerikleri AOCS standartlarına göre belirlenmiştir [45].

Ayçiçek tohum fraksiyonlarının yağ içeriklerinin saptanmasında kullanılan Soxhlet düzeneği Şekil 3.1 ’deki gibidir.



Şekil 3.1: Soxhlet düzeneği [46]

Tohumların yağ içeriğinin belirlenmesi için, 5'er gram A1 veya A2 fraksiyonu Soxhlet cihazının ekstraktör bölümüne kartuş içinde yerleştirilmiş ve ilk sifon zamanından sonra 4 saat boyunca hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası hekzan çözeltisi darası belli balona alınmış ve hekzan döner buharlaştırıcıda (Laborata 4000-efficient Heidolph, USA) 85 °C'de uçurulmuştur. İşlem sonucunda balon tekrar tartılmış ve elde edilen yağ miktarı üzerinden tohumların yağ içerikleri hesaplanmıştır.

3.2.2 Ayçiçek yağı örneklerinin yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi

Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen ayçiçek yağı örneklerin yağ asidi bileşimlerinin belirleyebilmek için yağ asitleri önce BF₃ ile metanollü ortamda metil esterleri haline dönüştürülmüştür. Daha sonra bu metil esterlerinin yağ asidi bileşimi Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett-Packard, Waldron/Almanya) gaz kromatografi cihazı ile saptanmıştır. Uygulanan kromatografik analiz koşulları Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Gaz kromatografisi analiz koşulları

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

⁽¹⁾ Alev iyonizasyon dedektörü

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

0,8 µL hacmindeki numune enjektör iğnesiyle split oranı 1:88 olan ayırma modunda enjekte edilmiştir. Kromatogramda görülen yağ asitleri pikleri, piklerin alıkonma

zamanlarının aynı koşullarda standart metil esterlerine ait alıkonma zamanları ile karşılaştırılması yolu ile tanımlanmıştır.

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

Bu araştırmada, yüksek oleik asit içeren ayçiçek tohumlarından sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesine, süre, pH, enzim cinsi ve miktarı ile sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan çalışma prosedürü Moreu ve arkadaşlarının [47] uyguladıkları yöntemin modifiye edilmiş halidir.

Deneylerde 4 gram ayçiçek tohumu (A1, A2), 50 mL'lik polikarbonat falkon santrifüj tüplerine konulmuştur, üzerilerine 1:7 (ağ/hac) oranında yaklaşık 30 mL pH'ı belli tampon çözeltiler (KH_2PO_4 ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ilave edilmiştir. Çözeltilere belirli miktarda enzim (proteaz, selüloz veya pektinaz) ilave edildikten sonra, tüpler orbital çalkalayıcıya (Edmund Bühler, KS-15, Germany), yatay olarak yerleştirilmiştir. Tüpler 200 rpm hızında, 50 °C'de, 4-8 saat çalkalanmıştır.

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

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

Enzimatik sulu ekstraksiyon denemelerinde karşılaşılan en büyük zorluk, enzimatik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan hidroliz ürünleri ile sulu ortama geçen yağ molekülleri arasında oluşan emülsiyonlardır. Bu sebeple yağın tamamının yüzeyde toplanması güçleşmektedir [48]. Bundan dolayı bu çalışmada, yağ verimleri iki farklı yöntem ile belirlenmiştir.

Çözücü vasıtasıyla sıvı fazlardan geri kazanılan yağ üzerinden yağ veriminin (V_s) hesaplanması: Santrifüj tüpündeki katı kısım hariç diğer fazlar, içerisinde çözücü (50 mL hekzan) bulunan 1. ayırma hunisine aktarılır. Bir süre çalkalandıktan sonra fazların ayrılması beklenir. Oluşan fazlar sulu faz ve hekzan fazıdır. Sulu faz 1. ayırma hunisinden alınır ve içerisinde 50 mL hekzan bulunan 2. ayırma hunisine aktarılır. Karışım iyice çalkalanır, fazların ayrılması beklenir. Hekzan fazı 1.ayırma

hunisine aktarılır. Sulu fazın hekzan ile ekstraksiyonu aynı şekilde 2-3 defa daha tekrarlanır. 1. ayırma hunisinde toplanan hekzan fazları su ile yıkanır ve darası belli balona alınır. Balon döner buharlaştırıcıya yerleştirilir. Hekzanın buharlaştırılma işlemi normal atmosferde 80-85 °C’de yapılır. Balon içerisinde kalan az miktarda hekzanı uçurmak için sisteme vakum uygulanır. İşlemler sonunda balonda bakiye olarak kalan yağ tartılır ve V_s verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

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

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

Küspede kalan yağ üzerinden yağ veriminin (V_k) hesaplanması: Santrifüj tüpünde kalan katı faz süzgeç kağıdına konur ve 105 °C’de, 0,5-1 saat kurutulur. Ardından 250 mL’lik beherde 15 mL/g hekzan ile manyetik karıştırıcıda 800 rpm’de 1,5 saat karıştırılır. Karışım süzgeç kağıdından süzülerek darası belli balona alınır. Balon döner buharlaştırıcıya yerleştirilir, 80-85 °C’de hekzan buharlaştırılır. Balonda kalan yağ miktarı üzerinden aşağıdaki formüle göre V_k verimi hesaplanır [49]:

$$V_k (\%) = [(Y_b - Y_k) / Y_b] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, Y_b = Kullanılan tohumların içerdiği başlangıç yağ miktarı, gram; Y_k = Küspede kalan yağ miktarı, gram’dır.

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

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

Çalışmamızın bu bölümünde, Disponil NP 10 ve Labsa 101 anyonik yüzey aktif maddeler ile denemeler yapılmıştır. Enzimatik sulu ekstraksiyon çalışmalarımızda en yüksek verim elde ettiğimiz enzim ile çalışılmıştır. Bu enzimin belirlenen optimum (pH, sıcaklık) koşullarında ekstraksiyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yüzely aktif madde katkılı ekstraksiyon deneylerinde Bölüm 3.2.3 ‘de açıklanan çalışma prosedürü aynen uygulanmıştır. Verim hesaplamalarında da aynı eşitlikler kullanılmıştır.

Önce, en etkili enzimin optimum koşullarında ortama ilave edilecek NaCl miktarı belirlenmiştir. Yüzey aktif madde katkılı denemelerde, ekstraksiyon ortamına % 0,3 yüzey aktif madde katılmıştır. Sadece yüzey aktif madde içeren deneylerin sonuçları enzim ve yüzey aktif maddeyi birlikte içeren denemelerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Ayçiçek Tohumlarının ve Yağının Karakterizasyonu

A1 ve A2 ayçiçek tohumu fraksiyonlarının Soxhlet ekstraksiyon yöntemine göre belirlenmiş yağ yüzdeleri Çizelge 4.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: A1 ve A2 ayçiçek tohumu fraksiyonlarının yağ içerikleri

	A1	A2
Tohum boyutu (mm)	< 0,6	0,6-1,0
Yağ miktarı (%)	51,1	42,1

Çizelge 4.1 'e göre ayçiçek tohumlarının soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile belirlenmiş yağ içerikleri literatürdeki değerler ile uyum göstermektedir. Yağ miktarı ve diğer özellikler ayçiçek çeşidi, iklim koşulları, çekirdeklerin hasat zamanı ve ekstraksiyon koşulları gibi etkenlere bağlı olarak farklılıklar gösterebilir.

4.2 Ayçiçek Tohumu Yağının Yağ Asitleri Bileşimi

Ayçiçek tohumlarından (A1 ve A2 fraksiyonlarının) elde edilmiş yağların yağ asitleri bileşimleri Bölüm 3.2 'de anlatılan yöntemle gaz kromatografi cihazı kullanılarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 'den, A1 ve A2 fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri arasında fark olmadığı görülmektedir. Standart ayçiçek yağları linoleik asitçe zengindir. Sonuçlar bu çalışmada kullanılan ayçiçek tohumlarının oleik asitçe zengin olduğunu, literatüre göre Orta-Oleik ayçiçek sınıfı tohum olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Çizelge 4.2: A1 ve A2 ayçiçek tohum fraksiyonlarının tohumlarının yağlarının yağ asitleri bileşimleri

Yağ Asitleri	Yağ Asitleri Bileşimi(%)	
	A1	A2
Palmitik asit (16:0)	4,6	4,7
Palmitoleik asit (16:1)	0,2	0,7
Stearik asit (18:0)	3,0	3,1
Oleik asit (18:1)	68,4	69,8
Linoleik asit (18:2)	23,1	21,8

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

Bu çalışmada ayçiçek tohumlarından selüloz, proteaz ve pektinaz enzimleri katkılı sulu ekstraksiyon yöntemi yağ elde eldesi üzerinde çalışılmıştır. Yağ ekstraksiyon verimine tanecik boyutu, pH, enzim miktarı, enzim cinsi, inkubasyon sıcaklığı ve süresi ile yüzey aktif madde katkısının etkileri incelenmiştir.

Ekstraksiyon deneylerinde, çalkalama hızı olarak 200 rpm, santrifüjleme hızı 4000 rpm olarak seçilmiş ve 1:7 (ağ/hac) tohum:tampon çözelti oranında çalışılmıştır.

Çalışmalarımızda her enzim için, 40-60 °C sıcaklık aralığında, 4-28 saat inkübasyon süresinde, pH 4-8 değerlerinde 4 gram tohum için 1-4 mL enzim miktarları kullanılarak ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür [50].

4.3.1 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, tane boyutu, pH ve enzim miktarının yağ verimine etkisi

Daha önce bahsedildiği gibi A2 tohumu 0,6-1 mm, A1 tohumu ise 0,6'dan küçük boyuttaki tanecikleri içermektedir. Ekstraksiyon çalışmalarımızda önce A2 tohum fraksiyonu kullanılmıştır. Selüloz, proteaz ve pektinaz enzimlerinin etkin olduğu pH aralığını ve süreyi belirlemek için, pH 4-8 değerlerinde 0,25 mL/g enzim miktarlarında 4-8 saat ekstraksiyon sürdürülmüştür. Çizelge 4.3-Çizelge 4.5 'te

sırasıyla proteaz, selüloz ve pektinaz enzimi ile elde edilmiş ekstraksiyon verim değerlerinin pH ve süre ile değişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.3: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 °C; 0,25 mL enzim/g tohum)

Süre	Yağ verimi (%V _s)				
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
4 saat	26,4	27,5	25,6	26,5	24,3
6 saat	30,2	21	26,5	16,5	15
8 saat	25,7	28	22,5	30	24,5

Ayçiçek A2 tohum fraksiyonu içerisinde kabuk parçacıklarının homojen dağılmamış olmasından tutarlı sonuçlar alınamamıştır. % 15-30 arasında verim değerleri değişmiş olup süre ile pH etkisi net gözlenememiştir.

Çizelge 4.4: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun selüloz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 °C; 0,25 mL enzim/g tohum)

Süre	Yağ verimi (%V _s)				
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
4 saat	2,1	4,4	4,0	3,4	2,7
6 saat	5,2	5,3	3,3	3,1	2,0
8 saat	2,5	3,6	2,7	1,9	1,7

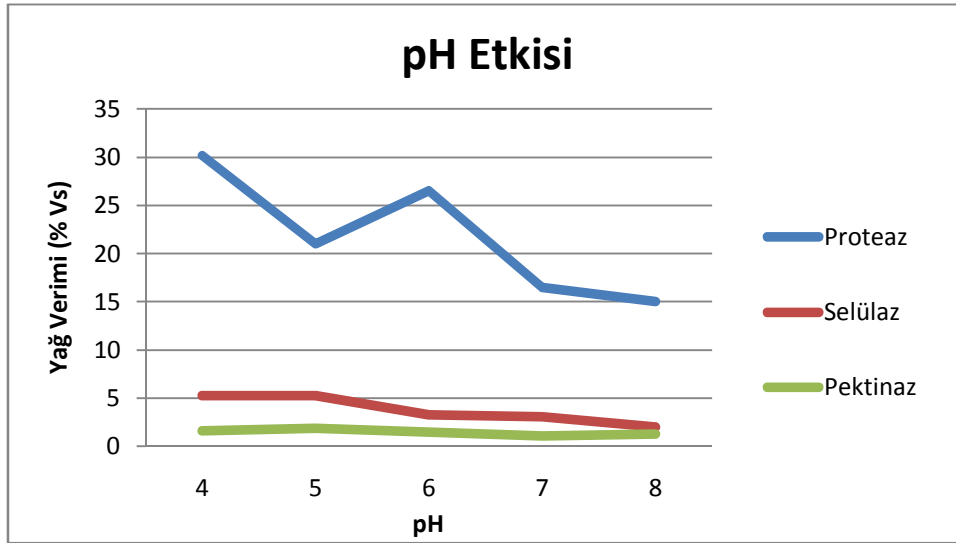
Çizelge 4.4 'te verilen selüloz enzimi ile yürütülmüş çalışmaların sonuçları incelendiğinde, selüloz enziminin yağ verimine çok az etkisi olduğu, verim değerlerinin % 1,7-5,3 arasında değiştiği ve pH 5'te en iyi değerlerin elde edildiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.5: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 °C; 0,25 mL enzim/g tohum)

Süre	Yağ verimi (%V _s)				
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
4 saat	1,7	1,8	1,0	0,5	1,5
6 saat	1,6	1,9	1,5	1,1	1,3
8 saat	1,6	2,8	3,3	1,4	1,7

Deneylerin bu bölümünde pektinaz olarak Pectinex Ultra Clear enzimiyle çalışılmıştır. Çizelge 4.5 'te de görüldüğü üzere verimler değerleri çok düşük çıkmıştır.

Şekil 4.1 'de proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile 6 saatlik ekstraksiyon süresinde elde edilen yağ verimlerinin pH ile değişim eğrileri topluca gösterilmiştir.



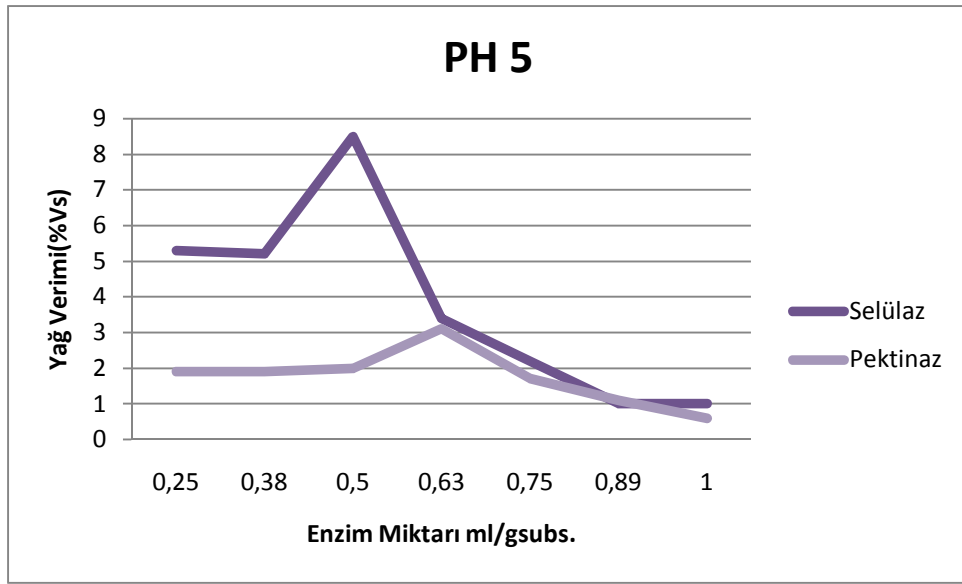
Şekil 4.1: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH'ın etkisi (50 °C; 6 saat; 0,25 mL enzim/g tohum)

Selülaz ve pektinaz enzimleri ile ekstraksiyon çalışmalarına devam edilmiş ve enzim miktarının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.6: A2 tohum fraksiyonunun selülaaz ve pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi (50 °C; 6 saat)

Enzim cinsi	Yağ verimi (%Vs)						
	0,25 mL/g	0,38 mL/g	0,50 mL/g	0,63 mL/g	0,75 mL/g	0,88 mL/g	1,00 mL/g
Selülaaz (pH 5)	5,3	5,2	8,5	3,4	2,2	1	1
Pektinaz (pH 5)	1,9	1,9	2	3,1	1,7	1,1	0,6

Selülaaz enzimi miktarı iki katına çıkarıldığında verim değeri % 8,5 olmuş, daha yüksek enzim miktarlarında ise verim hızla düşmüştür. Pektinaz enzimi ile gram tohum başına 0,63 mL enzim kullanıldığında en yüksek verim değeri (% 3,1) elde edilmiştir. Şekil 4.2 'de selülaaz ve pektinaz enzimleri ile çalışıldığı denemelerde, enzim miktarı ile verim değerlerinin değişim eğrileri topluca verilmiştir.



Şekil 4.2: Ayçiçek A2 tohum fraksiyonunun selülaaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi (50 °C; pH 5; 6 saat)

Bütün bu incelemeler neticesinde, özellikle proteaz enzimi kullanıldığında net bir sonuç alınamadığından, A2 tohum fraksiyonunda homojen numune alınamadığından bu fraksiyon ile çalışmalara devam edilmemiştir. Çalışmamızın devamında A1 tohum fraksiyonu kullanılmıştır.

Ayçiçek A1 tohum fraksiyonu ile deneylere başlanmış ve ilk olarak süre ile pH'ın verim değerlerine olan etkileri incelenmiştir. Proteaz ve pektinaz enzimleri

kullanıldığı ekstraksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH ve sürenin etkisi (50 °C; 0,25 mL/g proteaz)

Süre	Yağ verimi (%V _s)				
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
4 saat	55,0	51,0	48,4	45,7	43,3
6 saat	56,0	55,2	52,0	46,0	48,7
8 saat	55,8	52,0	50,4	46,0	45,6

Çizelge 4.7 'den görüldüğü üzere proteaz enzimi ile % 43-56 arası oldukça yüksek verim değerleri elde edilmiştir. pH 4 de en yüksek verim değerleri gözlenmiştir. 4-8 saat aralığında inkübasyon sürelerinde sürenin verim üzerine etkisi az olmuştur. Elde edilen en iyi sonuç pH 4 de 6 saat çalışıldığında elde edilen % 56 yağ verimidir.

Pektinaz enzimi ile denemelerde Pectinex Ultra Clear yerine Pectinex 5XL enzimi kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8 'de görülmektedir.

Çizelge 4.8: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine pH'ın etkisi (50 °C; 0,25 mL enzim/g tohum)

Süre	Yağ verimi (%V _s)				
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
6 saat	16,3	18,2	12,3	15,3	9,5

Pektinaz enzimiyle yapılan ekstraksiyon işlemlerinde en iyi sonuç % 18,2 ile pH 5'te elde edilmiştir.

Proteaz enzimi ile pH 4'te ve pektinaz enzimi ile pH 5'de 6 saat inkübasyon süresinde enzim miktarının yağ verimine olan etkisi incelenmeye alınmış ve sonuçlar Çizelge 4.9 'da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz ve pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine enzim miktarının etkisi (50 °C; 6 saat)

Enzim cinsi	Yağ verimi (%V _s)				
	0,25 mL/g	0,38 mL/g	0,50 mL/g	0,63 mL/g	0,75 mL/g
Proteaz (pH 4)	56	55,8	57,0	59,0	58,3
Pektinaz (pH 5)	18,2	19,6	18,1	-	-

Çizelge 4.9 'dan görüldüğü üzere en yüksek yağ verimleri, proteaz için 0,63 mL/ g ve pektinaz için 0,38 mL/g enzim miktarları ile alınmıştır.

4.3.2 Ayçiçek A1 tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, süre artışının yağ verimine etkisi

Proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ile daha uzun süre ekstraksiyonlar yürütülmüş ve her deneme için V_s ve V_k verim değerleri hesaplanmıştır. Ekstraksiyon süresi 6, 18 ve 24 saat olarak seçilmiştir. Proteaz enzimi için ek olarak 28 saatte de çalışılmıştır. Proteazla 0,63 mL enzim/g tohum ve pH 4, selülozla 0,50 mL enzim/g tohum ve pH 5, pektinazla ise 0,38 mL enzim/g tohum ve pH 5 koşullarında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 'te verilmiştir.

Çizelge 4.10: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi (50 °C, pH 4, 0,63 mL enzim/g tohum)

Süre (saat)	Verim (% V _s)	Verim (% V _k)
6	55,3	79,0
18	56,0	78,7
24	59,8	75,7
28	58,5	77,5

Çizelge 4.10 'da görüldüğü üzere, proteaz enzimi ile sürenin 6 saatten 24 saate çıkarılması ile V_s verim değerlerinde % 5 artış sağlamıştır. Verim değeri % 60 olmuştur. Sürenin 28 saate uzatılması artış getirmemiştir. V_k verim değerlerinde ise sürenin artışı ile pratik olarak artış olmamış hatta % 1-2 düşme gözlenmiştir.

Çizelge 4.11: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun selüloz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi (50 °C, pH 5, 0,50 mL enzim/g tohum)

Süre (saat)	Verim (%V _s)	Verim (% V _k)
6	13,5	73,8
18	36,8	79,7
24	31	71,5

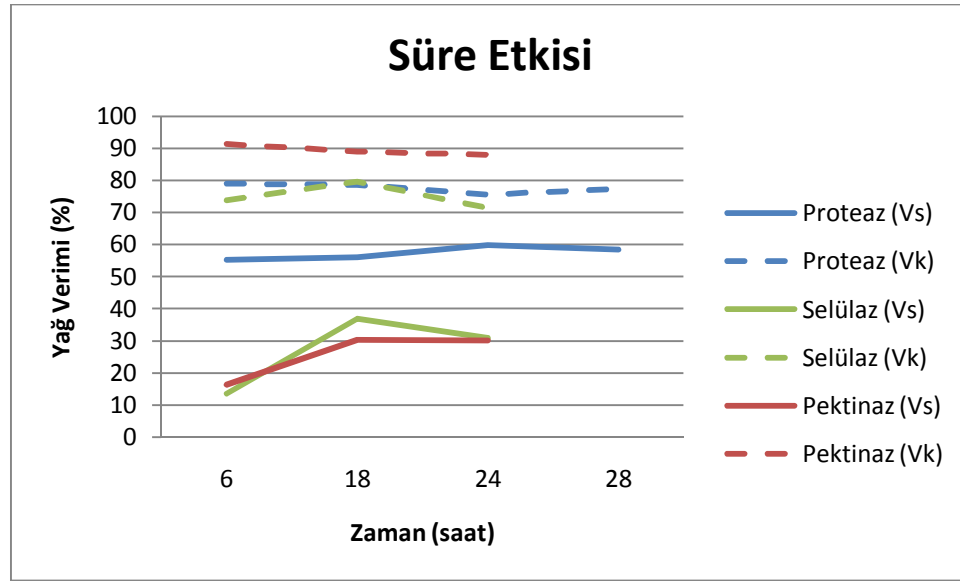
Selüloz enzimi ile çalışıldığında, süre artışının verime etkisinin incelendiği denemelerde en yüksek verim % 36,8 ile 18 saatte gerçekleşmiştir. Bu saatten sonra verimde düşme gözlenmiştir. V_k verim değerlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek verim % 79,7 ile yine 18 saatlik ekstraksiyon süresinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.12: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun pektinaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sürenin etkisi (50 °C, pH 5, 0,38 mL enzim/g tohum)

Süre (saat)	Verim (%V _s)	Verim (%V _k)
6	16,4	91,3
18	30,4	88,9
24	30,1	88,0

Pektinaz enzimi ile ekstraksiyonlarda, süre artışının verim değerlerine olan etkisi diğer enzimlerden daha farklı olmuştur. V_k verim değerleri çok yüksek bulunmuştur. % 90 civarında yağ sulu faza geçtiği halde, sulu fazdan geri kazanılan yağ ancak % 30 olabilmektedir. Geri kazanabilen yağ miktarının az olması pektinaz enzimleri hidroliz ürünlerinin muhtemelen yağ-su emülsiyonunun kuvvetlendirmesi ve hekzan ile yağın ekstrakte edilmesini de güçleştirmesi ile açıklanabilir.

Proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda, süre artışının verim değerleri üzerine olan etkileri topluca Şekil 4.3 'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Ayçiçek A1 tohum fraksiyonunun proteaz, selülaz ve pektinaz enzimleri ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, V_s ve V_k yağ verimine sürenin etkisi (50 °C; proteaz, pH 4, 0,63 mL enzim/g; selülaz, pH 5, 0,50 mL enzim/g; pektinaz, pH 5, 0,38 mL enzim/g)

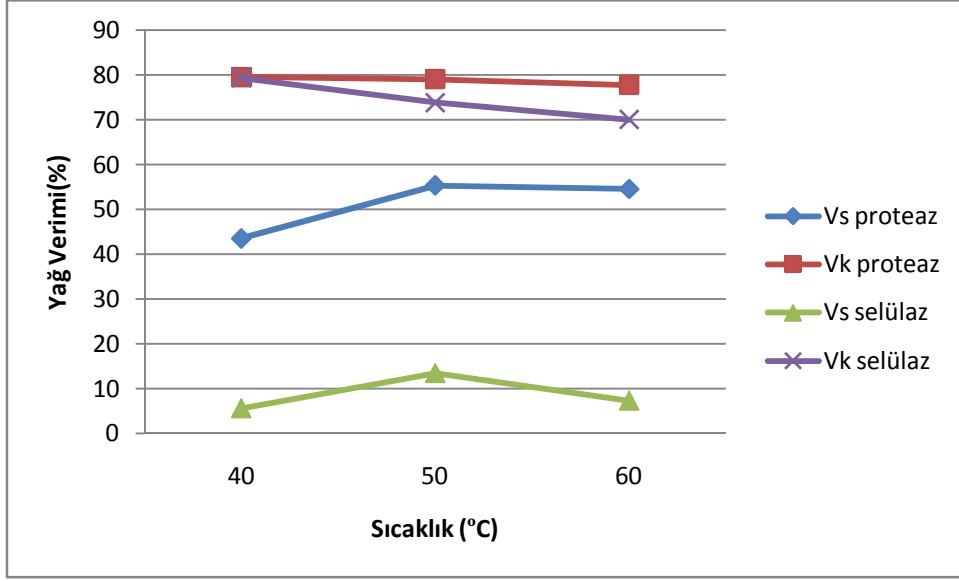
Şekil 4.3 'den, enzimler arasında proteaz enziminin ekstraksiyona etkisi en yüksek enzim olduğu anlaşılmaktadır. Proteaz ile % 60 verim değerlerine erişilebilmiştir.

4.3.3 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, sıcaklık artışının yağ verimine etkisi

Çalışmamızın bu bölümünde, sıcaklık ile yağ verimi ilişkisi incelenmiştir. Deneyler selülaz ve proteaz enzimlerinin optimum pH ve enzim miktarlarında, 6 saat devam edilmiştir. 40 °C, 50 °C ve 60 °C'da yürütülmüş ekstraksiyon çalışmalarından elde edilmiş sonuçlar Çizelge 4.13 'te ve değişim eğrileri Şekil 4.4 'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.13: Ayçiçek A1 fraksiyonunun proteaz ve selülaz enzimi ile sulu ekstraksiyonunda, V_s / V_k verim değerlerine sıcaklığın etkisi (6 saat)

Enzim cinsi	40 °C		50 °C		60 °C	
	% V_s	% V_k	% V_s	% V_k	% V_s	% V_k
Proteaz (pH 4, 0,63 mL/g)	43,5	79,5	55,3	79,0	54,5	77,7
Selülaz (pH 5, 0,50 mL/g)	5,6	79,3	13,5	73,8	7,3	70,0



Şekil 4.4: Ayçiçek A1 fraksiyonunun selülaz ve proteaz enzimi ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimine sıcaklığın etkisi (6 saat; proteaz: pH 4; 0,63 mL enzim/g tohum, selülaz: pH 5; 0,50 mL enzim/g tohum)

Her iki enzimle de en uygun sıcaklığın 50 °C olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça enzimlerin yapısal bozulmaya başlaması ve dolayısıyla aktivitesinde düşme olması ekstraksiyon yağ veriminin düşmesine neden olabilir.

4.3.4 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, tuz katkısının yağ verimi üzerine etkisi

Deneylerin bu bölümünde yüzey aktif maddeyle ekstraksiyona geçmeden önce tohumlara katılan tuzun ekstraksiyon verimine herhangi bir etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Enzim olarak en yüksek verimi elde ettiğimiz proteaz enzimi 0,63 mL/g miktarında pH 4'te, selülaz enzimi 0,50 mL/g miktarında pH 5'te, 50 °C'de 6 saat kullanılmıştır. Tuzun konsantrasyonlarını değiştirerek denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.14 'te sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 4.14: Ayçiçek A1 fraksiyonunun proteaz ve selüloz enzimi ile sulu ekstraksiyonunda, katılan tuz miktarının V_s verim değerlerine etkisi (24 saat, 50 °C)

Tuz Miktarı (%)	Yağ Verimi (% V_s)	
	Proteaz (0,63mL/g, pH 4)	Selüloz (0,50 mL/g, pH 5)
0,0	59,8	36,8
5,0	60,6	29,1
10,0	58,9	28,9
15,0	58,6	28,8

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere ekstraksiyon ortamına tuz katılımının yağ verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamaktadır. Proteaz enzimi ile çalışıldığında % 5 tuz ilavesi verim değerini % 1 artırmıştır. Selüloz enzimi ile tuzlu ortamda daha düşük verim değerleri elde edilmiştir.

4.3.5 Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ile yağ eldesinde, yüzey aktif madde katkısının yağ verimi üzerine etkisi

Çalışmamızın bu son bölümünde ise ekstraksiyon ortamına yüzey aktif madde olarak % 0,3 Disponil NP10 ve Labsa 101 maddeleri katılmıştır. Bu yüzey aktif maddeler anyonik karakterdedir. Herbir yüzey aktif madde ile 2 seri deney yürütülmüştür. 1. seride sadece yüzey aktif madde ve tuz ortamında ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş, 2. seride ise proteaz enziminin optimum koşullarında yine ortama yüzey aktif madde katılmıştır. Böylece enzim ve yüzey aktif madde katılımı birlikte incelenmiştir. Çizelge 4.15 'te Disponil katkılı Çizelge 4.16 'da ise Labsa 101 katkılı ekstraksiyonlara ait verim değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.15: Ayçiçek A1 fraksiyonunun, proteaz, Disponil, Disponil-proteaz karışımı ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimlerinin değişimi (50 °C, 24 saat, pH 4, 0,63ml/g proteaz, % 5 NaCl)

	Yağ Verimi (%V _s)
Disponil (su ortamı)	28,5
Disponil (tampon ortamı)	25,7
Disponil + Proteaz	56,5
Proteaz	60,6

Disponil NP 10 yüzey aktif maddesi katılmış su ve pH değeri 4 olan tampon çözelti ile ekstraksiyonlarda verim değerleri % 26-29 olmuştur. Proteaz enzimi ve % 5 NaCl içeren ekstraksiyon çözeltisi ile tohumlardan yağ % 60,6 verimle elde edilirken bu çözeltiye Disponil ilavesi verim değerini % 56,5 düşürmüştür. Bu sonuçlara göre Disponil yüzey aktif maddesinin ekstraksiyon ortamına katılmasının verim açısından pozitif bir etkisi görülmemiştir.

Çizelge 4.16: Ayçiçek A1 fraksiyonunun, proteaz, Labsa 101, Labsa-proteaz karışımı ile enzimatik sulu ekstraksiyonunda, yağ verimlerinin değişimi (50 °C, 24 saat, pH 4, 0,63ml/g proteaz, % 5 NaCl)

	Yağ Verimi (%V _s)
Labsa (hekzan ile ekstraksiyon)	57,7
Labsa (pastör pipeti ile toplama)	15,8
Proteaz (hekzan ile ekstraksiyon)	60,6
Labsa + Proteaz (hekzan ile ekstraksiyon)	65,8
Labsa+Proteaz (pastör pipeti ile toplama)	36,0

Labsa 101 yüzey aktif maddesi katılmış ekstraksiyon çözeltileri ile yapılan çalışmalarda yağ verimini artırıcı olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Sadece % 0,3 Labsa 101 katkısı (% 57,7) ile proteaz enzimi ortamında elde edilen (% 60,6) verim değerine çok yakın sonuç alınmıştır. Proteaz enzimi ve Labsa 101 birlikte kullanıldığında verim değeri % 65,8 olmuştur. Yani Labsa 101 yağ verimini artırıcı bir etki göstermiştir. Sadece yüzey aktif madde ilavesi yapılmış deneylerde yüzeyde yağ toplanması istenilen seviyede olmamıştır. Bu yöntem ile % 15,8 yağ verimi

gerçekleşmiştir. Proteaz ve Labsa birlikte kullanıldığı deneylerde yüzeyde toplanan yağ üzerinden yağ verimi % 36 değerine ulaşmıştır. Bu çalışma sonuçları, yüzey aktif madde konsantrasyonunun artırılması ile daha iyi sonuçlar alınabileceğinin işaretini vermiştir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, ayçiçek tohumlarından çözücü ekstraksiyon yöntemine alternatif çevre dostu, ekonomik ve sağlığa zararlı olmayan bir ekstraksiyon yöntemi ile mümkün olduğu kadar yüksek verimle yağ elde etmektir. Deneylerde % 68,4 oleik asit içeren, özellikleri zeytinyağına yakın ayçiçek tohumları kullanılmıştır. Alternatif ekstraksiyon yöntemi olarak enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi seçilmiştir. Bu tohumların enzimatik sulu ekstraksiyonunda, hücre çeperleri degrade edebilen proteaz, selüloz ve pektinaz enzimleri ekstraksiyon ortamına katılmış ve her enzim için uygun çalışma koşulları (pH, enzim miktarı, sıcaklık ve süre) belirlenmiştir.

Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile yağ eldesinde en yüksek yağ verimleri proteaz (Alcalase 2.5 L) enzimi ile elde edilmiştir. Bu enzim ile pH 4 te, 0,63 mL/g tohum enzim miktarında, 50 °C da 24 saat ekstraksiyon uygulandığında, ayçiçek yağı ekstraksiyon verimi, sulu ortamdan geri kazanılan yağ miktarı üzerinden, % 59,8 olarak saptanmıştır. Bu koşullarda küspede kalan yağ üzerinden hesaplanan verim değeri ise % 75,7 dir.

Çalışmamızda ayrıca ekstraksiyon ortamına tuz (NaCl) ve yüzey aktif madde katılmasının ekstraksiyon verimine olan etkileri incelenmiştir. Ortama tuz ilavesinin yağ verimini arttırıcı etkisi gözlenmemiştir. Buna karşılık anyonik karakterdeki Labsa 101 yüzey aktif maddesinin % 0,3 oranında ekstraksiyon çözeltisine katılması ile % 57,7 verimle yağ elde edilebilmiştir. Proteaz enzimi için saptanmış en iyi koşullarda proteaz ve Labsa'nın birlikte kullanımı ile yağ verimi % 65,8 'e yükseltilmiştir. Enzim ile birlikte yüzey aktif madde kullanımı yağın verimini arttırıcı etki yapmıştır.

Ayçiçek tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile daha yüksek verimle yağ eldesi için, farklı proteaz enzimlerinin denenmesi gereklidir. Ayçiçek tohumlarına rendeleme, ekstrüzyon, kavurma gibi ön işlemler uygulanarak yağ verimi arttırılabilir. Sulu yöntemde ekstraksiyondan sonra oluşan emülsiyon büyük problem yaratmaktadır. Bu emülsiyon sorununu ortadan kaldırmak için çeşitli

yöntemler geliştirilmelidir. Yüzey aktif madde katkısı yapılmış çalışmalarımızda yağın daha belirgin bir şekilde sulu ortam yüzeyinde toplandığı gözlemlenmiştir. Yüzey aktif madde cinsi ve miktarları değiştirilerek, ekstraksiyon ortamından santrifüjleme yolu ile direkt yağ eldesi için uygun çalışma yollarının tespiti önerilmektedir.

Yüzey aktif maddelerin maliyeti enzim maliyetinden daha düşüktür. Maliyet açısından da yüzey aktif madde katkısının arttırılması, enzim miktarının azaltılması düşünülebilir. Prosese bu yollarda bir avantaj sağlanabilir.

Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre çevre, insan sağlığı ve güvenlik açısından avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemle zararlı çözücülerin kullanımı ortadan kalkmaktadır. Ekstraksiyonların ticari uygulama potansiyeli açısından pilot ölçekte bu çalışmalara devam edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Anonymous**, <<http://waynesword.palomar.edu/ww0903a.htm>>, retrieved 21 February 2011.
- [2] **Anonymous**, <http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower_oil>, retrieved 22 February 2011.
- [3] **Bassam, N.El.**, 2010. Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference To Species, Development and Applications, *Earthscan Publ*, London.
- [4] **Anonim**, <<http://www.aybilgi.net/makaleler/4206>>, alındığı tarih 22 Şubat 2011.
- [5] **OECD Consensus Documents**, 2006. Safety Assessment of Transgenic Organisms, Vol:1, *OECD Publishing*.
- [6] **Anonymous**, <<http://www.sunflowerusa.com/oil/linoleic-sunflower-oil/>>, retrieved 10 January 2011.
- [7] **Anonim**, <http://www.nk.com.tr/aycicegi/aycicegi_tarimi>, alındığı tarih 10 Ocak 2011.
- [8] **Anonim**, <<http://www.karstarim.gov.tr/asp>>, alındığı tarih 15 Ocak 2011.
- [9] **Anonim**, <<http://www.tarimziraat.com/yetistiricilik>>, alındığı tarih 16 Ocak 2011.
- [10] **Anonim**, <<http://www.tekirdagziraatodasi.gov.tr>>, alındığı tarih 15 Ocak 2011.
- [11] Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Teşkilatlandırma Genel Müdürlüğü 2010 Yılı Ayçiçeği Raporu.
- [12] **Kaya Y.**, Ayçiçeği Kabuğunun Değerlendirilmesi ve İçeriği, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Edirne.
- [13] **Küçükyavuz, O.**, 1996. Ayçiçek Yağı Üretim Tesisi Sanayi Profili, Ankara.
- [14] **Gunstone, F.D., Padley, F.B.**, 1997. Lipid Technologies and Applications *Marcel Dekker Pub.*, New York.
- [15] **Zheljaskova, V.D., Vick, B.A., Baldwin, B.S., Buehrin, N., Coker, C., Astatkie, T., and Johnson, B.**, 2011. Oil productivity and composition of sunflower as a function of hybrid and planting date, *Industrial Crops and Products*, **33**, 537-543.
- [16] **Kiatsrichart, S., Brewer, M.S., Cadwallader, K.R., and Artz, W.E.**, 2003. Pan-Frying Stability of NuSun Oil, a Mid-Oleic Sunflower Oil, *JAOCs*, Vol. 80, no. 5.
- [17] **Warner, K., Vick, B., Kleingartner, L., Isaak, R., and Doroff, K.**, 2003. Compositions of Sunflower NuSun, (Mid-Oleic Sunflower) and High Oleic Sunflower Oils, *The Codex Committee on Fats and Oils*.

- [18] **Kleingartner, L.**, 2002. NuSun Sunflower Oil: Redirection of an Industry, ASHS Press, Alexandria, VA.
- [19] **Mohamed, S., Boehm, R., and Schnabl, H.**, 2006. Stable genetic transformation of high oleic *Helianthus annuus* L. genotypes with high efficiency, *Plant Science*, **171**, 546-554.
- [20] **Smith, S.A., King, R.E., Min, D.B.**, 2007. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil, *Food Chem.*, **102**, 1208-1213.
- [21] **Flagella, Z., Rotunno, T., Tarantino, E., Di Caterina, R., De Caro, A.**, 2002. Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and the water regime, *European Journal of Agronomy*, **17**, 221–230.
- [22] **Kayahan, M.**, 2004. Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi No:7, Ankara.
- [23] **Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M.**, 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yayın No:005, Denizli.
- [24] **Ergönül, B., Günç, P.**, 2003. Tüketilebilir Bitkisel Sıvı Yağ Üretim Hattında HACCP Sisteminin Uygulanması. 3. Gıda Mühendisliği Kongresi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitapları, 311-320, Ankara.
- [25] **Gümüşkesen, A.S.**, 1999. Bitkisel yağ teknolojisi. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, yayın no. 5, sayfa.59, İzmir.
- [26] **Kayahan, M.**, 2005. Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi, TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi No:10, Ankara.
- [27] **Latif, S., Diosady, L.L., Anwar, F.**, 2008. Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from canola (*Brassica napus* L.) seeds, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 887–892.
- [28] **Latif, S., Anwar, F.**, 2009. Effect of Aqueous Enzymatic Processes on Sunflower Oil Quality. *J Am Oil Chem Soc*, **86**, 393-400.
- [29] **Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M.J., and Lema, J.M.**, 1997. Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds, *Food Chem*, **61**, 467-474.
- [30] **Nyam, K.L., Tan, C.P., Lai, O.M., long, K., Che Man, Y.B.**, 2009. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Kalahari Melon Seed Oil: Optimization Using Response Surface Methodology, *J Am Oil Chem Soc.*, **86**, 1235-1240.
- [31] **Shah, S., Sharma, A., and Gupta, M. N.**, 2005. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction, *Fuel and Energy Abstracts*, **46**, 316.
- [32] **Womeni, H.M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Mbiapo, F.T., Parmentier, Fanni, J.**, 2008. Aqueous Enzymatic Oil Extraction from *Irvingia gabonensis* Seed Kernels, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 232–238.

- [33] **Jiang, L., Hua, D., Wang, Z., and Xu, S.,** 2009. Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates, *Food Sci. Technol.*, **14**, 533-540.
- [34] **Dominguez, H., Nunez, M.J., and Lema, J.M.,** 1993. Oil Extractability from Enzymatically Treated Soybean and Sunflower: Range of Operational Variables, *Food Chem.*, **46**, 277–284.
- [35] **Rosenthal, A., Pyle, D.L., Niranjan, K., Gilmour, S., and Trinca, L.,** 2001. Combined Effect of Operational Variables and Enzyme Activity on Aqueous Enzymatic Extraction of Oil and Protein from Soybean, *Enzyme Microb. Technol.*, **28**, 499–509.
- [36] **Tano-Debrah, K., and Ohta, K.,** 1994. Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Fat from Kernels of the Shea Tree *Butyrospermum parkii*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 979–982.
- [37] **Caetano, M. F., Couri, S., Freitas, S. P.,** 2002. Enzymatic aqueous extraction of sunflower oil from extruded kernels, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, **79**, 165-169.
- [38] **Womeni, H.M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Mbiapo, F.T., Parmentier, Fanni, J.,** 2008. Aqueous Enzymatic Oil Extraction from *Irvingia gabonensis* Seed Kernels, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 232–238.
- [39] **Freitas, S.P., Hartman, L., Couri, S., Jablonka, F.H., and de Carvalho, C.W. P.,** 1997. The Combined Application of Extrusion and Enzymatic Technology for Extraction of Soybean Oil, *Fett Lipid*, **99** (9), 333-337.
- [40] **Kashyap, D.R., Vohra, P.K., Chopra, S., And Tewari, R.** 2009. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. *Bioresource Technology*, **77**, 215-227.
- [41] **Alemawor, F., Dzogbefia, V.P., Oddoye, E.O.K., Oldham, J.H.** 2001. Enzyme Cocktail for Enhancing Poultry Utilisation of Cocoa Pod Husk, *Scientific Research and Essay*, Vol 4 (6), 555-559.
- [42] Merck product data sheet, Disponil NP10, Labsa 101.
- [43] **Lamsal, B. P., MurpHy, P. A., Johnson, L.A., Lamsal, B. P.,** 2006. Flaking and Extrusion as Mechanical Treatments for Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Oil from Soybeans, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83** (11), 973-979.
- [44] **Zhang, S.B., Wang, Z., and Xu, S.Y.,** 2007. Optimization of the Aqueous Enzymatic Extraction of Rapeseed Oil and Protein Hydrolysates, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84** (1), 97- 105.
- [45] **American Oil Chemists' Society (AOCS),** 1997. Official and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 5th edn. AOCS Press, Champaign.
- [46] The Soxhlet Extractor, 25 Mart 2010, <http://www.campbell.edu/faculty/jung/>

- [47] **Moreau, R.A., Johnston, D.B., Powell, M.J., and Hicks, K.B.,** 2006. A Comparison of Commercial Enzymes for the Aqueous Enzymatic Extraction of Corn Oil from Corn Germ, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81** (11),1071-1075.
- [48] **Santamaría, R.I., Soto, C., Zúñiga, M.E., Chamy, R., and López-Munguía, A.,** 2003. Enzymatic Extraction of Oil from *Gevuina avellana*, the Chilean Hazelnut, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 33-36.
- [49] **Shao Bing Zhang, Zhang Wang, Shi Ying Xu,** 2007. Downstream Processes for Aqueous Enzymatic Extraction of Rapeseed Oil and Protein Hydrolysates, *J Amer. Oil Chem. Soc.*, **84**,693–700
- [50] **Rüçhan D. Gibbins,** 2010. Optimization of aqueous enzymatic oil extraction from safflower via response surface methodology, ITU M.Sc. Thesis.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gizem ÖZGÜN

Doğum Yeri ve Tarihi: Isparta, 1986

Adres: Fulya Mah. Görüntü Sk. Uğur Apt. No:4/9 Şişli - İstanbul

Lisans Üniversitesi:

2005 – 2009 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans Üniversitesi:

2009 – İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği

Staj:

2007 BOSCH San. Ve Tic. A.Ş.
Laboratuvar stajı

2008 TOFAŞ
İşletme stajı