

DEFNE MEYVASI SABİT YAĞININ
EKSTRAKSİYONU VE KALİTESİNİN BELİRLENMESİ
KONUSUNDA ANALİTİK ÇALIŞMALAR

Ecz. Hülya TANRIVERDİ

Anadolu Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Farmakognozi Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer TUNÇEL

Eylül-1989

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

Hülya TANRIVERDİ'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Defne Meyvası Sabit Yağının Ekstraksiyonu ve Kalitesinin Belirlenmesi Konusunda Analitik Çalışmalar" başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

19 / 09 / 1989

Üye: Prof.Dr. K. Hüsnü Can BAŞER (imza)

Üye: Prof.Dr. Muzaffer TUNÇEL (imza)

Üye: Yrd.Doc.Dr. Neşe KIRIMER (imza)

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.09.1989. gün ve 122/271... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

(imza)
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Nurettin BAŞARAN

ASLI GİBİDİR
22 EYLÜL 1989
İsmet YILMAZ
Enstitü Sekreteri

ÖZET

Bu çalışmada; Hatay ve Silifke yöresinden sağlanan defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeği üzerinde laboratuvar ölçekte Soxhlet ve kaynatmalı ekstraksiyonlar uygulanmış, ekstraksiyon şeklinin, ekstraksiyon süresinin ve çözücünün, ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda, n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının çözücü olarak kullanıldığı iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonun, 1/2+1/2 katı/çözücü oranının ve 90+90 dakika ekstraksiyon süresinin, defne meyvasının çeşitli kısımlarından sabit yağ eldesi için uygun olabileceği saptanmıştır.

Hatay ve Silifke defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden elde edilen sabit yağların kaliteleri analitik yöntemlerle incelenmiş, sabit yağların yağ asitleri bileşimleri ve yüzdeleri gaz kromatografik yöntem ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Defne, Defne meyvası, Sabit yağ, Ekstraksiyon, Laurik asit, Oleik asit, Gaz kromatografisi

SUMMARY

Laurus nobilis L. tree grows abundantly in Turkey all along the sea coast. The berries of the tree contain valuable oil rich in lauric ester is presently extracted on a crude cottage scale by boiling in water.

Systematic studies have been conducted on bench scale to extract the oil from the whole berries, pericarp and kernels collected from Hatay and Silifke, using n-hexane and mixture of n-hexane and n-heptane, and other parameters, namely solid to solvent ratio time of extraction and method of extraction.

It has been conclusively established that the homogenous mixture of n-hexane and n-heptane in the ratio of 1:1, and 3 hours of extraction using solid to solvent ratio of 1:4 in Soxhlet method and twice boilig in solvent mixture (1:1) using fresh solvent each time for an optimum period of 90 minutes each are most favourable process parameters.

The quality and composition of fixed oils were evaluated using capillary GLC and established analytical techniques.

Key words: *Laurus nobilis* L., Laurel, Fructus Lauri, Fixed oil, Extraction, Lauric acid, Oleic acid, Gas Chromatography

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yapıcı eleştirileriyle tezimi yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Muzaffer TUNÇEL'e,

Araştırmalarımada Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi (TBAM)'nin tüm olanaklarından faydalanmamı sağlayan ve büyük desteğini gördüğüm Merkez Müdürü Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAŞER'e,

Çalışmalarımada büyük yardımlarını gördüğüm TBAM uzmanlarından Kimya Y. Müh. M.B. Narasimha'ya, Yrd. Doç. Dr. Neşe KIRIMER'e ve Yrd. Doç. Dr. Mete KOÇKAR'a,

Gaz kromatografisi analizlerimin TÜBİTAK-Gebze Gıda Teknolojisi Bölümünde yapılmasını sağlayan Dr. Artemis KARAALİ'ye ve TBAM'deki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Sonsuz maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme,
en içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Defne ağacı dalı	3
2.2. Defne ağacının Türkiye'de yayılışı	5
2.3. Defne meyvası sabit yağının köylerde üretimi	11
2.4. Defne meyvası sabit yağının köylerde üretimi	12
3.1. Volumetrik nem tayin apareyi	15
3.2. Soxhlet apareyi	15
4.1. Silifke Bölgesi defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeği üzerinde gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonunda çözücünün ekstraksiyon verimine etkisi	23
4.2. Hatay Bölgesi defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeği üzerinde gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonunda çözücünün ekstraksiyon verimine etkisi	24
4.3. Silifke defne meyvasının bütününde n-hekzan çözücüsü kullanılarak geri çeviren soğutucu altında gerçekleştirilen kaynatmalı ekstraksiyonlarda katı/çözücü oranının ekstraksiyon verimine etkisi	25
4.4. Hatay defne meyvasının bütününde n-hekzan çözücüsü kullanılarak geri çeviren soğutucu altında gerçekleştirilen kaynatmalı ekstraksiyonlarda katı/çözücü oranının ekstraksiyon verimine etkisi	26
4.5. Defne meyvası bütün meyva sabit yağının UV spektrumu	33
4.6. Defne meyvası perikarp sabit yağının UV spektrumu	33
4.7. Defne meyvası çekirdek sabit yağının UV spektrumu	34
4.8. Gar yağının UV spektrumu	34
4.9. Defne meyvası bütün meyva sabit yağının IR spektrumu	35
4.10. Defne meyvası perikarp sabit yağının IR spektrumu	36
4.11. Defne meyvası çekirdek sabit yağının IR spektrumu	37
4.12. Gar yağının IR spektrumu	38
4.13. Silifke defne meyvası bütün meyva sabit yağının gaz kromatogramı	40
4.14. Silifke defne meyvası perikarp sabit yağının gaz kromatogramı	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. Silifke defne meyvası çekirdek sabit yağının gaz kromatogramı	42
4.16. Silifke Bölgesi gar yağının gaz kromatogramı	43
4.17. Hatay defne meyvası bütün meyva sabit yağının gaz kromatogramı	44
4.18. Hatay defne meyvası perikarp sabit yağının gaz kromatogramı	45
4.19. Hatay defne meyvası çekirdek sabit yağının gaz kromatogramı	46
4.20. Hatay Bölgesi gar yağının gaz kromatogramı	47
4.21. Yağ asitlerinin karbon sayısına karşı logaritma alıkonma zamanı	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 1986-1988 Yılları arasındaki tüm bitkisel yağlardaki ithalat ve ihracatımız	6
2.2. Ülkelere göre 1986-1988 yılları arasındaki defne yağı ihracatımız	6
2.3. Defne meyvası sabit yağının içerdiği doymuş yağ asitleri	7
2.4. Defne meyvası sabit yağının içerdiği doymamış yağ asitleri	7
2.5. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen sabit yağların özellikleri	8
2.6. Karadeniz Bölgesi defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen sabit yağların yağ asitleri yüzdeleri	9
4.1. Materyallerin içerdikleri ortalama nem miktarı (%)	22
4.2. n-hekzan çözücüsü kullanılarak defne meyvasının bütününde geri çeviren soğutucu altında yapılan iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda elde edilen sabit yağ verimleri (%)	27
4.3. Silifke ve Hatay Bölgesi defne meyvası perikarp ve çekirdeğinde n-hekzan çözücüsü kullanılarak geri çeviren soğutucu altında gerçekleştirilen tek ve iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda elde edilen sabit yağ verimleri (%)	28
4.4. n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile geri çeviren soğutucu altında gerçekleştirilen iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağ verimleri (%)	28
4.5. Silifke ve Hatay defne meyvasının bütün meyva, perikarp ve çekirdeğindeki sabit yağ verimleri (%)	29
4.6. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen sabit yağların organoleptik özellikleri	30
4.7. n-hekzan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağlar ile gar yağı örnekleri üzerinde yapılan analizlerin sonuçları	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

- 4.8. n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağlar üzerinde yapılan analizlerin sonuçları 32
- 4.9. Silifke ve Hatay defne meyvasının bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden elde edilen sabit yağlar ile gar yağlarının yağ asitleri bileşim ve yüzdeleri 39

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KAYNAK TARAMASI	2
2.1. Defne Ağacının Botanik Özellikleri	2
2.2. Defne Ağacının Yayılışı	4
2.3. Bitkisel Yağların Türk Ekonomisindeki Yeri	4
2.4. Defne Meyvası Sabit Yağının Özellikleri	7
2.5. Kullanılışı	9
2.6. Defne Meyvası sabit Yağının (Oleum Lauri) Elde Edilme Yöntemleri ve Sabit Yağ Verimleri	10
3. GEREÇ ve YÖNTEMLER	13
3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler	13
3.2. Deneysel Çalışma	14
3.2.1. Nem tayini	14
3.2.2. Ekstraksiyon işlemleri	15
3.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu	15
3.2.2.2. Geri çeviren soğutucu altında kaynatmalı ekstraksiyon	16

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. Analitik çalışmalar	16
3.2.3.1. Yoğunluk tayini	17
3.2.3.2. Kırılma indisi	17
3.2.3.3. Asit sayısı	18
3.2.3.4. Sabunlaşma sayısı	18
3.2.3.5. Ester sayısı	18
3.2.3.6. İyot sayısı	19
3.2.3.7. Sabunlaşmayan madde miktarı	19
3.2.3.8. Ultraviyole (UV) spektroskopisi	20
3.2.3.9. Infrared (IR) spektroskopisi	20
3.2.3.10. Gaz kromatografisi (GK)	20
4. DENEYSEL BULGULAR	22
4.1. Nem Tayini	22
4.2. Ekstraksiyon İşlemlerinin Sonuçları	22
4.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu sonuçları	22
4.2.2. Kaynatmalı ekstraksiyon sonuçları	22
4.3. Defne meyvasının değişik kısımlarından elde edilen sabit yağlar üzerinde yapılan çalışmalar	29
4.3.1. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların organoleptik özellikleri	29
4.3.2. Defne yağlarında yapılan analitik çalışmaların sonuçları	29
4.3.3. Ultraviyole (UV) spektroskopisi	29
4.3.4. Infrared (IR) spektroskopisi	30
4.3.5. Gaz kromatografisi (GK)	30
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	49
KAYNAKLAR DİZİNİ	52

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya'da ve Türkiye'de nüfusun hızla artışına paralel olarak bitkisel yağ ihtiyacı artmakta ve bu soruna değişik çözümler aranmaktadır.

Tüm bitkisel yağ üretim rakamları incelendiğinde, ülkemiz üretiminin yetersiz olduğu, her geçen yıl ithalat ile ihracat arasındaki farkın ithalat yönünde arttığı görülmektedir.

Türkiye'de bitkisel yağ üretiminin ana hammaddeleri zeytin, ayçiçeği ve pamuk tohumudur. Bu hammaddelerden üretilen yağlar, yemeklik yağ tüketiminin yanısıra ülkemizde başlıca boya ve sabun sanayiinde olmak üzere endüstri yağı olarak kullanılmaktadır. Bu da rafine yemeklik yağ ve margarin endüstrisindeki açığın daha da artmasına neden olmaktadır. Oysa endüstri yağı olarak kullanılan bu yağların yerine, benzer özellikler taşıyan başka yağlar kullanılırsa endüstriyel kullanıma yönelik yemeklik yağ tüketimi önlenmiş olacaktır.

Bu olanakların araştırılması amacı ile çalışmamızda defne meyvasının çeşitli kısımlarından sabit yağ eldesi için gerekli olan yöntemler incelenmiştir.

Yurdumuz maki bitki örtüsü içerisinde doğal olarak geniş bir alanda bol olarak yetişen defne ağacının yaprakları (Folium Lauri) ve meyvaları (Fructus Lauri) halen kısıtlı oranda da olsa değerlendirilmektedir. Defne meyvalarından elde edilen sabit yağ ve defne yaprakları ile uçucu yağı ihraç ürünlerimizdendir.

Defne yaprakları %1-2 uçucu yağ taşımaktadır. Yaprak uçucu yağında 1,8-sineol (%50-60), sabinen (%5-7), α -pinen (%3-5), β -pinen (%3-4), terpinen-4-ol (%2-3), β -terpinen (%1) bulunmaktadır.

Defne meyvası sabit yağlarının fazla köpük sağlamaları ve İ.N.S faktörlerinin (Sabunlaşma sayısı-İyot sayısı) yüksek olması nedeni ile sabun sanayiinde kullanılmaları uygundur.

Ülkemiz sabunluk yağ ihtiyacının büyük bir kısmı ithal edilen hindistan cevizi yağı ve palmye çekirdek yağı gibi laurik gruba dahil köpürtücü yağlarla karşılanmaktadır.

Özellikle sabun sanayiinde geniş bir kullanım alanı bulabilecek olan defne meyvası sabit yağı, ülkemizde köylerde ilkel bir yöntem olan olgun meyvaların bir kazanda suda kaynatılması ile elde edilmekte, henüz endüstriyel üretimi yapılmamaktadır.

Bu çalışmada, defne meyvası sabit yağının endüstriyel üretimine temel olabilecek ekstraksiyon yöntemleri laboratuvar ölçeğinde araştırılmış, Hatay ve Silifke yöresinden temin edilen defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden iki ayrı çözücü sistemi kullanılarak elde edilen sabit yağların kalitesi analitik yöntemlerle incelenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde öncelikle üzerinde çalışılan defne ağacı tanıtılmış, özet olarak bitkisel yağların Türk ekonomisindeki yeri vurgulanmış, defne meyvası sabit yağının özellikleri ve kullanım alanları belirtilmiş, daha sonra da defne meyvası sabit yağının elde edilme yöntemleri verilmiştir.

2.1. Defne Ağacının Botanik Özellikleri

Laurus nobilis L. (Defne ağacı) Dicotyledonae sınıfının, Ranales takımının, Lauraceae familyasına dahildir.

Laurus nobilis L. Mart-Nisan aylarında çiçek açan, 3-8 m yüksekliğinde, kışın yapraklarını dökmeyen dioik bir ağaçtır.

Yapraklar özel kokulu, kısa saplı, stipulasız ve alternan dizilişlidir. Lamina tam, oval şekilli ve serttir. Kenarları dalgalı, üst tarafı parlak koyu yeşil, alt tarafı ise donuk yeşil renklidir. Damarlar her iki taraftan da kolayca görülür. Genellikle 5-10 cm uzunlukta ve 2-5 cm genişliktedir.

Çiçek tek cinsli, sarı renkli aktinomorf ve tetramer, 4-6 çiçek bir arada küçük durumlar oluşturur. Her durum yaklaşık 1cm uzunluğunda olan 1 sapa ve 4 tane esmer renkli brakteye sahiptir. Bu brakteler önce durumu sararlarsa da, çiçek durumu açılınca düşerler. Periant sarımsı renkli 4 parçadır. Erkek çiçek 8-12 tane vertisillat dizilmiş stamen taşır. Her bir stamenin 2 tekalı bir anteri vardır ve tekalar küçük birer kapak ile açılır. Çiçeğin ortasında bulunan stamenlerin filamentlerinin orta yerlerinde koyu renkli nektarlar bulunur. Dişi organın kısa bir stilusu ve her biri 2 nektar taşıyan 4 tane staminotu vardır. Dişi çiçek tek karperden yapılmış olan tek gözlü bir ovaryum taşır.

Meyvalar 2-3 cm uzunluğunda ve 1-1,5 cm çapında olan oval şekilli, tek tohumlu bir bakkadır. Genç iken yeşil renkli ise de Sonbahar'da olgunlaştığı zaman parlak siyah renk alır (1-4).

Anamirta cocculus meyvaları ve *Prunus lauracerasus* yaprakları sık sık yanlış benzetme sonucu *Laurus nobilis* L. meyva ve yaprakları ile karıştırılmaktadır. Bu nedenle dikkatli olmak gerekir (5).



Şekil 2.1. Defne Ağacı Dalı

2.2. Defne Ağacının Yayılışı

Defne ağacının esas vatanı Küçük Asya ve Balkan'lardır. Fakat daha antik devirde Akdeniz'in bütün kıyılarına götürülmüştür. Bugün Akdeniz'in karakteristik bitkilerinden biridir.

Dünya'da yayılış alanı olarak, Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü bütün Akdeniz ülkeleri ile kültüre alınarak yetiştirildiği Sovyetler Birliğinin Karadeniz kıyıları ve Hindistan gösterilebilir (6).

Türkiye'de Karadeniz Bölgesi (Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Samsun, Trabzon, Rize), Marmara Bölgesi (Çanakkale, Balıkesir, Bursa, İstanbul), Ege Bölgesi (İzmir, Aydın, Muğla) ve Akdeniz Bölgesi'nde (Antalya, İçel, Hatay) kıyıyı takip eden oldukça dar bir şerit içinde bol olarak yetişmektedir (7).

2.3. Bitkisel Yağların Türk Ekonomisindeki Yeri

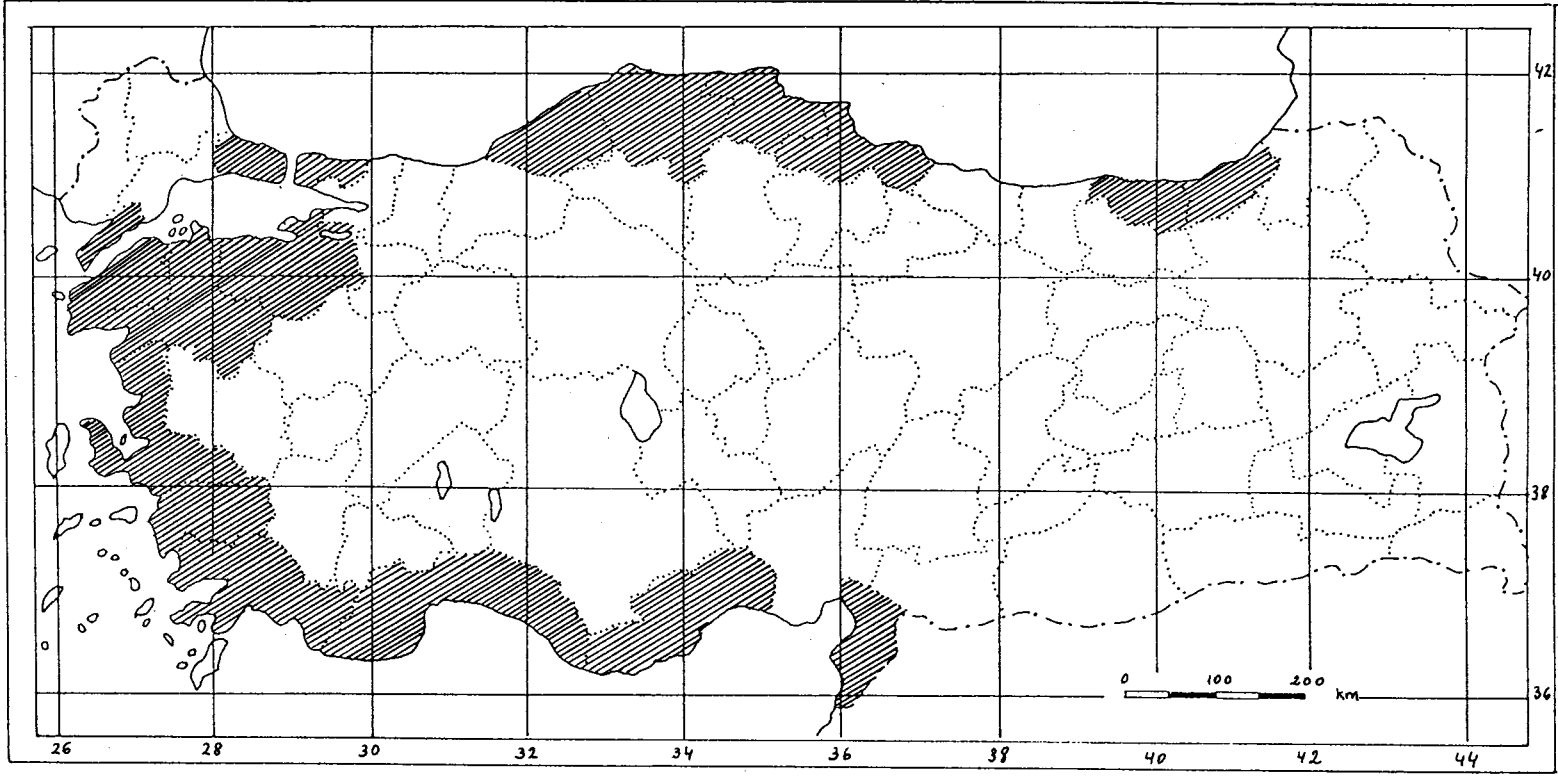
Ülkemizde 1988-89 sezonunda yağlı tohum rekoltesi ve ham yağ üretimi aşağıdaki şekilde tahmin edilmektedir.

1.050.000	ton ayçiçeği tohumu	420.000 ton yağ
800.000	ton pamuk çigidi	120.000 ton yağ
120.000	ton soya fasulyesi	20.000 ton yağ
		<hr/>
	TOPLAM	560.000 ton yağ

Yapılan araştırmalar, Türkiye'de kişi başına yılda 7 kg margarin ile 7 kg rafine bitkisel yağ tüketildiğini göstermektedir. Bu değer yılda yaklaşık 750.000 ton ham yağ talebi karşılığıdır.

Ülkemizde her yıl 50.000-300.000 ton arasında ham yağ açığı bulunmaktadır. Bu değer 1989 yılı için yaklaşık 200.000 ton dolaylarında olacağı tahmin edilmektedir (8).

Tüm bitkisel yağlarda 1986-1988 yılları arasındaki ithalat ve ihracatımız Tablo 2.1 de görülmektedir (9).



Şekil 2.2. Defne Ağacının Türkiye'de Yayılışı

Tablo 2.1. 1986-1988 Yılları Arasındaki Tüm Bitkisel Yağlardaki İthalat ve İhracatımız

	1986		1987		1988(8 aylık)	
	<u>1000\$</u>	<u>TON</u>	<u>1000\$</u>	<u>TON</u>	<u>1000\$</u>	<u>TON</u>
İTHALAT	116.715	270.300	119.016	319.118	136.279	303.870
İHRACAT	63.464	75.372	69.342	78.096	39.887	39.259
FARK	53.231	194.928	49.674	241.091	96.392	264.611

1988 yılında 358.790 kg defne yağı ihraç edilmiş ve 916.285 \$ girdi sağlanmıştır. 1986-1988 yılları defne yağı ihracat rakamları Tablo 2.2 de verilmiştir (10).

Tablo 2.2. Ülkelere Göre 1986-1988 Yılları Arasındaki Defne Yağı İhracatımız

	<u>1986</u>		<u>1987</u>		<u>1988</u>	
	<u>Miktar</u> <u>(Kg)</u>	<u>Değer</u> <u>(\$)</u>	<u>Miktar</u> <u>(Kg)</u>	<u>Değer</u> <u>(\$)</u>	<u>Miktar</u> <u>(Kg)</u>	<u>Değer</u> <u>(\$)</u>
BATI ALMANYA	3.000	16.360	3.400	19.576	6.125	46.851
AVUSTURYA	-	-	-	-	0.136	8.433
FRANSA	1.000	5.267	1.200	5.963	1.600	7.239
IRAK	70.000	221.132	72.000	227.640	150.419	574.265
KIBRIS	-	-	-	-	26.315	18.342
LÜBNAN	5.084	14.235	10.025	26.165	4.401	7.246
SURIYE	242.889	669.949	82.073	203.446	169.794	253.937
TOPLAM	341.923	971.428	168.698	482.810	358.790	916.285

2.4. Defne Meyvası Sabit Yağının Özellikleri

Defne meyvası sabit yağı tereyağı kıvamında, özel aromatik kokulu, acı lezzetli, taşıdığı klorofilden dolayı yeşil renkli, yaklaşık 32-36°C de eridiğinden sıcak mevsimlerde yarı katıdır (3,11-13).

Defne meyvası sabit yağında bulunan doymuş ve doymamış yağ asitlerinin sistematik isim ve formülleri Tablo 2.3 ve Tablo 2.4 de görülmektedir (14,15).

Tablo 2.3. Defne Meyvası Sabit Yağının İçerdiği Doymuş Yağ Asitleri

<u>Genel İsmi</u>	<u>Sistematik İsmi</u>	<u>Strüktür formülü</u>
Laurik asit	n-Dodekanoik asit	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COOH}$
Miristik asit	n-Tetradekanoik asit	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	n-Hekzadekanik asit	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	n-Oktadekanik asit	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$

Tablo 2.4. Defne Meyvası Sabit Yağının İçerdiği Doymamış Yağ Asitleri

<u>Genel İsmi</u>	<u>Sistematik İsmi</u>	<u>Strüktür formülü</u>
Palmitoleik asit	9-Hekzadekanik asit	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$
Oleik asit	9-Oktadekanik asit	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$
Lineolik asit	cis,cis-9,12-Oktadekanik asit	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$
Linolenik asit	cis,cis,cis-9,12,15-Oktadekanik asit	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$

Hatay defne meyvasının çeşitli kısımlarından petrol eteri ekstraksiyonuyla elde edilen yağların ve Hatay'da halk tarafından elde edilen yağın (Tehnel, Gar yağı) özellikleri Tablo 2.5 de verilmiştir (16).

✧ Tablo 2.5. Defne Meyvasının Çeşitli Kısımlarından Elde Edilen Sabit Yağların ✧ Özellikleri

	Hatay yağı	Bütün tane yağı	Et yağı	Çekirdek yağı
Renk	Kırmızımsı sarı	Esmer sarı	Esmer sarı	Sarı
Görünüş (20°C)	Altta katı tortu Üstte berrak sıvı	Altta katı tortu Üstte berrak sıvı	Altta katı tortu Üstte berrak sıvı	Tamamen katı
Koku	Aromatik	Aromatik	Aroma yok	Çok aromatik
Tad	Özel	Acımsı	Aroma yok	Acı
Yoğunluk (20°C)	0.9267	0.9214	0.911	0.9363
Refraksiyon (30°C)	1.4694	1.4642	1.4628	1.4662
Donma noktası	37.0	19.6	12.6	26.6
Asit sayısı	4.4	33.5	44.7	1.6
Sabunlaşma sayısı	199.5	209.8	195.3	222.9
iyot sayısı	61.2	55.8	68.4	42.5
Sabunlaşmayanlar	1.13	1.25	0.82	1.98

Yazıcıoğlu (16), bütün meyvedan elde edilen yağın %35.4 doymuş asitler, %32.9 oleik asit, %31.7 linoleik asit içerdiğini belirtmektedir. Pruthi (17) ve Duke (18) ise meyva yağının %30-35 laurik asit, %10-11 palmitik asit olmak üzere %40-46 doymuş asitler, %33-40 oleik asit, %18-32 linoleik asit içerdiğini bildirmektedir.

Hegnauer (19) defne meyvası perikarpının %24-55 sabit yağ içerdiğini ve perikarp sabit yağının %0-2.7 laurik asit, %19-24 palmitik asit, %56-63 oleik asit, %14-22 linoleik asit, %2.5 linolenik asit taşıdığını belirtmektedir.

Rıaz ve Ashraf (13) ise perikarp yağının %1 laurik asit, %19.3 palmitik asit, %56.5 oleik asit, %21 linoleik asit, %2.5 linolenik asit, çekirdek yağının %45.1 laurik asit, %3.8 palmitik asit, %28.0 oleik asit, %23.1 linoleik asit taşıdığını bildirmektedir.

Yazıcıoğlu ve Karaali (20) ise Karadeniz Bölgesi'nden sağladıkları defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen sabit yağların yağ asitleri yüzdelerini Tablo 2.6 da görüldüğü şekilde vermektedirler.

Tablo 2.6. Karadeniz Bölgesi Defne Meyvasının Çeşitli Kısımlarından Elde Edilen Sabit Yağların Yağ Asitleri Yüzdeleri

	<u>Tüm tane yağı</u>	<u>Etlı kısım yağı</u>	<u>Çekirdek yağı</u>
Laurik asit	11.10	-	38.70
Miristik asit	1.82	eser	2.20
Palmitik asit	17.45	21.38	9.14
Palmitoleik asit	1.61	2.04	-
Stearik asit	1.91	1.73	0.64
Oleik asit	40.57	50.10	28.54
Linoleik asit	23.21	22.86	19.40
Linolenik asit	1.91	1.91	1.40
Doymuş yağ asitleri	32.28	23.11	50.68
Doymamış yağ asitleri	67.30	76.91	49.34

✧ 2.5. Kullanılışı ✧

Defne incil kayıtlarına göre hırs ve şeytanlığın sembolüdür. Antik çağın olimpik oyunlarında zafer kazanan yarışmacıların defne dallarından oluşan bir taç ile ödüllendirildiği, M.Ö. 342 yılına ait bazı altın Roma paralarının üzerinde de defne yaprağı bulunduğu bildirilmektedir (18).

Defne yapraklarının eskiden infüzyon ve çay olarak kullanıldığı, meyva tozu ve infüzyonunda obstrüktif hastalıkları iyileştirmek, iştahı arttırmak için ve emenagog olarak alındığı bilinmektedir. Ayrıca sıtmayı da tedavi ettiği söylenmektedir (18).

Kurutulmuş yapraklar yemeklerde koku ve tat verici olarak, yapraklardan elde edilen uçucu yağ ise parfümeri ve gıda sanayiinde kullanılmaktadır (5).

Defne yaprakları ve meyvaları iştah açıcı, karminatif, diüretik, emetik, emenagog, narkotik, stimulan, midevi ve diyaforetik, ayrıca halk ilacı olarak amenore, kolik, kondilomata, histeri, apse, polip, skleroz, spazm ve iyi huylu cilt tümörlerinin tedavisinde kullanılmaktadır (5,18).

Meyvadan hazırlanan çeşitli preparatların uterus fibroma ve skleromasına, eklem, karaciğer fibroma ve sertliklerine, göz tümörlerine iyi geldiği, ham meyvaların abortus oluşturmak için kullanıldığı bildirilmektedir (18).

Defne meyvası sabit yağı ise haricen burkulma ve çarpmaya bağlı morarmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca sabit yağdan sabun yapımında ve veteriner hekimlikte de yararlanılmaktadır (5). Defne sabunu içerdiği trigliseritlerden dolayı bol köpük verir ve antiseptiktir (13).

Meyvaların taşıdığı 3,4-dimetoksiallilbenzen düşük dozlarda farelerde sedasyon, yüksek dozlarda ise reversibl narkoz oluşturmakta ve sitrikninin letal konvülsan dozları verilen farelerde ölümü engellemektedir. Sinir sisteminin ve miyonöral etkilerin nispeten daha spesifik kontrolünü sağlamaktadır. Bu belki de 3,4-dimetoksiallil-benzenin klinik önemi olabileceğini göstermektedir (18, 21)

2.6. Defne Meyvası Sabit Yağının (Oleum Lauri) Elde Edilme Yöntemleri ve Sabit Yağ Verimleri

Oleum Lauri, *Laurus nobilis* L.türünün olgun meyvalarından elde edilen sabit yağdır. Halk arasında Tehnel veya Gar yağı olarak bilinmektedir.

Defne meyvaları Eylül-Ekim aylarında toplanmaktadır. Defne yağı Avrupa'da kurutulmuş ve toz edilmiş meyvaların sıcakta sıkılması ile, Türkiye'de (Hatay, Silifke ve Sinop köylerinde) ise olgun meyvaların suda kaynatılması ile elde edilmektedir (3, 4, 17).

Köylerde, olgun meyvalar bir kazanda, yaklaşık meyvaların 3 katı kadar su ile çıplak ateşte 4-5 saat kaynatılmaktadır (Şekil 2.3-2.4). Soğuması için yaklaşık yarım gün beklendikten sonra bu karışım üzerinde elek olan başka bir kazana parça parça aktarılmaktadır. Bu sırada defne meyvasının etli kısmı eleğin üstünden elle ovularak çekirdeğinden ayrılıp, aşağıdaki kaba daha önce kullanılan kazandaki su ile beraber geçirilmektedir. Bu sırada çekirdeğin ezilmesine izin verilmemektedir. Çünkü pişmiş ve ezilmiş çekirdek bir zambak gibi suyu ve yağı absorbe ettiğinden yağ verimini düşürmektedir. Üzerinde elek bulunan ikinci kazan daha önce defne meyvası ile birlikte kaynamış ve yağ içeren su ile tekrar kaynatılmaktadır. Bu sırada soğuk su azar azar ilave edilerek üstte biriken yağ kepçeler ile toplanmaktadır. Bu yöntemle yaklaşık %10 verimle

defne yağı elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen yağ eritilip, süzöldükten sonra tenekelere doldurulup, tenekeler içinde alıcıya sunulmaktadır.

Hatay'dan sağladığı meyvaların çeşitli kısımlarında ayrı ayrı sabit yağ miktarlarını tayin eden Yazıcıoğlu (16), sabit yağ verimlerini bütün tanede %36.5, etli kısımda %55.6, kabukta %9.9, çekirdekte %25.6 olarak bildirmektedir. Duke (18) ise bütün meyvadaki sabit yağ miktarını %20-34 olarak belirtmektedir.



Şekil 2.3. Defne Meyvası Sabit Yağının Köylerde Üretimi



Şekil 2.4. Defne Meyvası Sabit Yağının Köylerde Üretimi

3.GEREÇ ve YÖNTEMLER

Bu bölümde öncelikle çalışmamızda kullanılan bitkisel materyal, kimyasal maddeler ve aletler belirtilmiş, daha sonra yapılan deneysel çalışmalar konusunda bilgi verilmiştir.

3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler

Bitkisel Materyal

Çalışmamızda Hatay ve Silifke yörelerinden sağlanan defne meyvaları kullanılmıştır. Meyvalar gölgede kurutulduktan sonra perikarp ve çekirdek kısımlarına ayrılmış, çalışmalar her iki yöre meyvalarında bütün meyva, perikarp ve çekirdek olmak üzere üç materyal ile yapılmıştır. Materyaller kabaca öğütüldükten sonra kullanılmıştır. ✖

✖ Kimyasal Maddeler ✖

n-hekzan	(Teknik, tekrar distile edilerek saflaştırıldı)
Eter	(Teknik, tekrar distile edilerek saflaştırıldı)
Etil Alkol	(Teknik, tekrar distile edilerek saflaştırıldı)
Petrol Eteri	(40-60°C, Merck)
n-heptan	(Merck)
Ksilen	(Merck)
Hidroklorik Asit	(Merck)
Glasiyal Asetik Asit	(Merck)
Borontriflorür/Metanol	(Merck)
Brom	(Merck)
Potasyumhidroksit	(Merck)
Potasyumhidrojenbiftalat	(Merck)
Fenolftalein	(Merck)
Potasyumiyodür	(Merck)
Sodyumtiyosülfat	(Merck)
Sodyumklorür	(Merck)
Potasyumbikromat	
İyot	
Nişasta	

✧ Aletler ✧

Abbe Refraktometresi (Shimadzu)

Infrared (IR) Spektrofotometresi (Shimadzu IR-435)

Ultraviyole (UV) Spektrofotometresi (Shimadzu UV-240 ve Grafik Printer PR-1)

Gaz Kromatografi Cihazı (Philips PYE Unicam PU 4500 Capillary Chromatography) ile Kaydedicisi (SP 4290 İntegratör)

Vakumlu Döner Buharlaştırıcı (165 Vakum Kontrolörlü RE-111 Rotavapor)

Cam Volumetrik Nem Tayin Apareyi

Cam Soxhlet Apareyi (250 ve 500 ml lik)

Hamilton Şırınga (10 ml lik)

Büret (0.1 ml duyarlılıkta 25 ve 50 ml lik)

Pirinç Havan ve Havaneli ✧

3.2. Deneysel Çalışma

Bu bölümde, defne meyvasından sabit yağ eldesi için yapılan ekstraksiyon işlemleri ve sabit yağın kalitesinin belirlenmesi için gerçekleştirilen analitik çalışmalar verilmiştir.

3.2.1. Nem tayini

Ekstraksiyon ürününün verimi kuru baz üzerinden hesaplandığı için ekstraksiyon işleminden önce materyallerin içerdikleri nem miktarı volumetrik yöntem ile belirlenmiştir. Bu yöntemle yapılan nem miktarı tayininde Şekil 3.1 de görülen volumetrik nem tayin apareyi kullanılmıştır. Yöntemde 10-15 g dolayında öğütülmüş materyal tam olarak tartılıp, 250 ml lik bir balona konmuş ve üzerine 100 ml su ile doyurulmuş ksilen ilave edilip, su fazı sabit kalıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen+su karışımı tamamen ayrıldıktan sonra dip kısımda toplanan su miktarı okunup, materyalin içerdığı yüzde nem miktarı hesaplanmıştır.

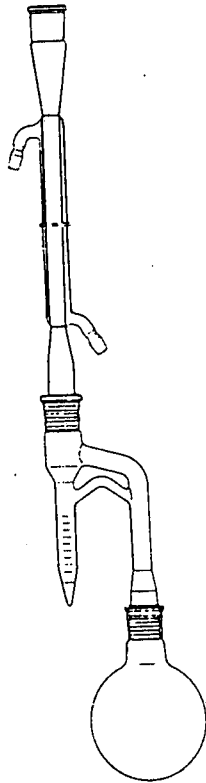
3.2.2. Ekstraksiyon işlemleri

Ekstraksiyonlarda çözücü olarak n-hekzan, n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının kullanıldığı bu çalışmada; Soxhlet ekstraksiyonu ve geri çeviren soğutucu altında kaynatmalı ekstraksiyon bütün meyva, perikarp ve çekirdek üzerinde ayrı ayrı her iki yöre için uygulanmış ve ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

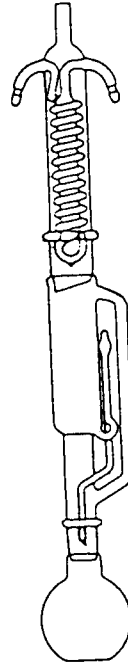
3.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonlarının ilk aşamasında her iki yöre için öğütülmüş, nemi belirlenmiş, 50g bütün meyva, perikarp ve çekirdek n-hekzan çözücüsü kullanılarak Soxhlet apareyinde (Şekil 3.2) 1, 3, 5, 8, 11 ve 15 saat süreyle ayrı ayrı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen ekstraktler kaba süzgeç kağıdından süzülmüş, vakumlu döner buharlaştırıcıda, 50°C sıcaklıkta n-hekzan çözücüsü uzaklaştırılmış, n-hekzanın tamamen uzaklaştırılması azot gazı altında yapılmış ve zamana karşı ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

İkinci aşamada ise aynı işlemler n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile tekrar edilmiştir.



Şekil 3.1. Volumetrik Nem Tayin Apareyi



Şekil 3.2. Soxhlet Apareyi

3.2.2.2. Geri Çeviren Soğutucu Altında Kaynatmalı Ekstraksiyon

Her iki yöreden sağlanan defne meyvaları ayrı ayrı n-hekzan çözücüsü kullanılarak geri çeviren soğutucu altında kaynatmalı ekstraksiyona tabi tutulmuştur.

Kaynatmalı ekstraksiyonlarda öncelikle 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 katı/çözücü oranları ile 1, 3, 5, 9 saat sürelerde ekstraksiyon gerçekleştirilmiş, zamana karşı ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Daha sonra gerçekleştirilen iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda bütün meyva n-hekzan çözücüsü kullanılarak belirli katı/çözücü oranı ile ekstre edildikten sonra, ekstre süzülerek ayrılmış, posa üzerine tekrar aynı katı/çözücü oranı ilave edilerek ekstraksiyon işlemine devam edilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda 1/1.5+1/1.5, 1/2+1/2 katı/çözücü oranları ile 30+30, 90+90, 150+150 dakika sürelerde ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş ve ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Belirlenen uygun katı/çözücü oranı ve ekstraksiyon verimi kullanılarak, perikarp ve çekirdekte n-hekzan çözücüsü ile, bütün meyva, perikarp ve çekirdekte n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyon işlemleri tekrar edilmiştir.

Laboratuvarda; bütün meyva, perikarp ve çekirdekdeki yağ yüzdelerinin hesaplanması amacı ile n-hekzan çözücüsü kullanılarak yapılan çok aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda, posada yağ kalmayınca kadar ekstraksiyona devam edilmiş ve bu yaklaşımla materyallerdeki sabit yağ miktarları hesaplanmıştır.

Geri çeviren soğutucu altında yapılan kaynatmalı ekstraksiyonlarda da öğütülmüş, nemi belirlenmiş, 50 g materyal kullanılmış ve sonuçta elde edilen ekstrelerden çözücü vakumlu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış, daha sonra çözücünün tamamen uzaklaştırılması azot gazı altında yapılmıştır.

3.2.3. Analitik çalışmalar

Bütün meyva, perikarp ve çekirdekten elde edilen sabit yağlarda yoğunluk (d_{20}), kırılma indisi [n_{20}], asit sayısı, sabunlaşma sayısı, ester sayısı, iyot sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı ve gaz kromatografisinde (GK) yağ asitleri yüzdesi tayin edilmiştir. Aynı tayinler Hatay ve Silifke yöresinden sağlanan gar yağı örneklerinde de ofisinal yöntemlere göre yapılmıştır.

3.2.3.1. Yoğunluk tayini

Yoğunluk tayininde 25 ml lik piknometre kullanılmıştır. Piknometre önce boş, sonra distile su ile, en son numune ile doldurulup tartılmış ve yağların yoğunlukları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (22).

$$d = \frac{c - a}{b - a} \quad \text{Eşitlik 1}$$

Bu denklemde;

c : Piknometre + yağ tartımı (g)

b : Piknometre + su tartımı (g)

a : Boş piknometre tartımı (g) nı simgelenmektedir.

3.2.3.2. Kırılma indisi

Abbe refraktometresi ile ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağların kırılma indisi doğrudan ölçülmüştür.

3.2.3.3. Asit sayısı

Asit sayısı tayininde USP XX (23) ve BP 1980 (24) de verilen, doğrudan titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Asit sayısı; 1 g maddenin içerdiği serbest asidi nötralize etmek için gereken potasyumhidroksitin miligram miktarıdır. Bu değer yağın saflığı hakkında bilgi vermek açısından çok önemlidir.

1.5 g dolayında örnek tam olarak tartılmış ve 50 ml nötralize edilmiş etanol(%96):eter (1:1) karışımında çözülmüş, 1 ml etanollü fenolftalein çözeltisi ilave edilip, pembe renk sabit kalıncaya kadar 0.1 N etanollü potasyumhidroksit ile titre edilmiştir.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \quad \text{Eşitlik 2}$$

Burada;

N : Potasyumhidroksitin normalitesi

V : Sarfedilen potasyumhidroksitin miktarı (ml)

m : Tartılan örnek miktarı (g) ile simgelenmiştir.

3.2.3.4. Sabunlaşma sayısı

Sabunlaşma sayısının tayininde USP XX (23) ve BP 1980 (24) de verilen geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

Sabunlaşma sayısı; 1 g sıvı veya katı yağın hidrolizi ile oluşan yağ asitlerini nötralize eden potasyumhidroksitin miligram miktarıdır.

Yaklaşık 1.5 g tam tartılmış numune üzerine 50 ml 0.1 N etanollü potasyumhidroksit ilave edilip, geri çeviren soğutucu altında 30 dakika kaynatılmıştır. 1 ml etanollü fenolftalein TS eklenip, alkalinin fazlası standart 0.1 N hidroklorik asit ile titre edilmiştir.

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} - N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) \times 56.1}{m} \quad \text{Eşitlik 3}$$

Burada;

N_{KOH} : Potasyumhidroksitin normalitesi

V_{KOH} : İlave edilen potasyumhidroksitin miktarı (ml)

N_{HCl} : Hidroklorik asitin normalitesi

V_{HCl} : Harcanan hidroklorik asitin miktarı (ml)

m : Tartılan örnek miktarı (g) ile simgelenmiştir.

3.2.3.5. Ester sayısı

1 g yağda bulunan esteri sabunlaştırmak için gerekli olan potasyumhidroksitin miligram miktarıdır.

$$\text{Ester sayısı} = \text{Sabunlaşma sayısı} - \text{Asit sayısı} \quad \text{Eşitlik 4}$$

3.2.3.6. İyot sayısı

İyot sayısının tayininde BP 1980 (24) deki iyotbromür yöntemi kullanılmıştır. İyot sayısı; 100 g maddenin absorbe ettiği iyodun gram olarak miktarıdır.

0.15/0.25 g madde tam olarak tartılıp, 15 ml kloroformda çözülmüştür. 25 ml iyotmonobromür çözeltisi ilave edilip, 30 dakika karanlıkta ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. 20 ml %10 luk potasyumiyodür çözeltisi ve 100 ml distile su eklenip, 0.1 N sodyumtiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Sarı renk hemen hemen kaybolunca 5 ml nişasta TS indikatörü ilave edilip, renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. Aynı şekilde numune konmadan boş deney yapılmıştır.

$$\text{İyot Sayısı} = \frac{(b - a) \times N \times 12.69}{m} \quad \text{Eşitlik 5}$$

Burada;

a : Harcanan sodyumtiyosülfatın miktarı (ml)

b : Boş deneyde harcanan sodyumtiyosülfatın miktarı (ml)

N : Sodyumtiyosülfatın normalitesi

m : Numune tartımı (g) ile simgelenmiştir.

3.2.3.7. Sabunlaşmayan madde miktarı

Sterin hidrokarbonlar, alkoller gibi sabunlaşma kabiliyeti olmayan maddelerin miktarını bulmak için yapılır.

Sabunlaşmayan madde miktarı tayininde petrol eteri metodu kullanılmıştır (26).

2 g dan az 2.5 dan fazla olmayan numune tam olarak tartılıp, üzerine 25 ml 0.5 N etanollü potasyumhidroksit ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak yağ sabunlaştırılmış ve sabun çözeltisi ayırma hunisine aktarılmıştır. Balon 50 ml distile su ile yıkanmış, bu da aynı ayırma hunisine aktarıldıktan sonra ayırma hunisi içindeki çözelti soğutulmuştur. 3 defa 50 ml petrol eteri (K.N.40-60°C) ile ayırma hunisi içindeki sabun çözeltisi ekstre edilip, petrol eterli fazlar birleştirilmiştir. Bir araya toplanan petrol eterli fazlar 3 defa 50 ml etanol:su (1:1) karışımı ile yıkanmıştır. Petrol eterli faz darası alınmış bir balona aktarılıp, petrol eteri vakumlu döner buharlaştırıcıda uçurulmuştur. Sabit tartıma gelinceye kadar balon kurutulmuş ve tartım farkından sabunlaşmayan madde miktarı hesaplanmıştır.

3.2.3.8. Ultraviyole (UV) spektroskopisi

Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen yağlar n-hekzanda çözülmüş, 190-400 nm dalga boyları arasında UV spektrumları alınmıştır.

3.2.3.9. Infrared (IR) spektroskopisi

Hazır potasyumbromür diskine numunelerden damlatılarak ince bir şekilde sürülmüş ve havaya karşı IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3.10. Gaz kromatografisi (GK)

Silifke ve Hatay defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinde n-hekzan : n-heptan (1:1) karışımı ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonlarından elde edilen sabit yağların ve her iki yöre gar yağlarının içerdikleri yağ asitleri uçucu metil esterlerine dönüştürülmüş, uçucu metil esterlerine dönüştürülen yağ asitleri ve bunların göreceli yüzdeleri gaz kromatografisi yöntemi belirlenmiştir.

Yöntemin temeli:

Uçucu metil esterlerine dönüştürülen yağ asitleri gaz kromatografisi cihazı ile birbirinden ayrıştırılıp, kolonda alıkonma zamanları göz önünde bulundurularak saptanmıştır. Her yağ asidi metil esterinin pik alanının toplam pik alanına oranından, o yağ asidinin tüm yağ içindeki oransal niceliği saptanmıştır (Gaz kromatografik analizler TÜBİTAK-Gebze Araştırma Enstitüsü Gıda Teknolojisi Bölümünde yapılmış ve değerlendirilmiştir).

Esterleştirme:

Yağın içerisinde bulunan yağ asitleri alkali ile sabunlaştırılarak gliserinden ayrıştırılmakta ve bu şekilde açığa çıkan yağ asitleri borontriflorür/metanol çözeltisi ile uçucu metil esterlerine dönüştürülmektedir (20, 22).

Küçük bir şilifli balona 0.15-0.20 g yağ örneği hassas olmadan tartılmıştır. Üzerine 5ml 0.5 N metanollü sodyumhidroksit çözeltisi ilave edilip, kaynar su banyosunda geri çeviren soğutucu altında 10 dakika tutularak sabunlaştırılmıştır.

Soğutucunun üzerinden 5 ml borontriflorür/metanol çözeltisi akıtılmış ve 2 dakika daha kaynatılmıştır. Yine soğutucu üzerinden 5 ml n-heptan akıtılarak 1 dakika daha kaynatılmış, su banyosundan alınıp soğutulmuş ve 25 ml lik bir balonjojeye aktarılmıştır. Esterleştirmenin yapıldığı balon doymuş sodyumklorür çözeltisi ile çalkalanıp, bu çözelti de aynı balon jojeye ilave edilerek 25 ml ye tamamlanmıştır. Balon jojenin ağzı kapatılmış, bir kaç defa ters çevrilerek çalkalanmış, fazlar tamamen ayrılincaya kadar beklenmiş, üstteki n-heptan fazından 1 ml kadar mikropipet ile çekilip, kapaklı küçük bir cam şişeye aktarılmıştır. Kalan suyu tutmak için, birkaç kristal susuz sodyumsülfat ilave edilmiş, şişenin üzerine azot gazı verilerek havası uzaklaştırılmış ve ağzı sıkıca kapatılarak buzdolabında saklanmıştır. Daha sonra gaz kromatografik analiz yapılmıştır.

Gaz Kromatografisi Analiz Koşulları:

Kolon : Carbowax 20 M Cam Kapiler Kolon (25 m)

Detektör : F.I.D

Gaz Akış Hızları :

Helyum (Taşıyıcı Gaz) : 30 ml/dakika

Hidrojen : 30 ml/dakika

Hava : 2.5 ml/dakika

Sıcaklıklar :

Dedektör : 250°C

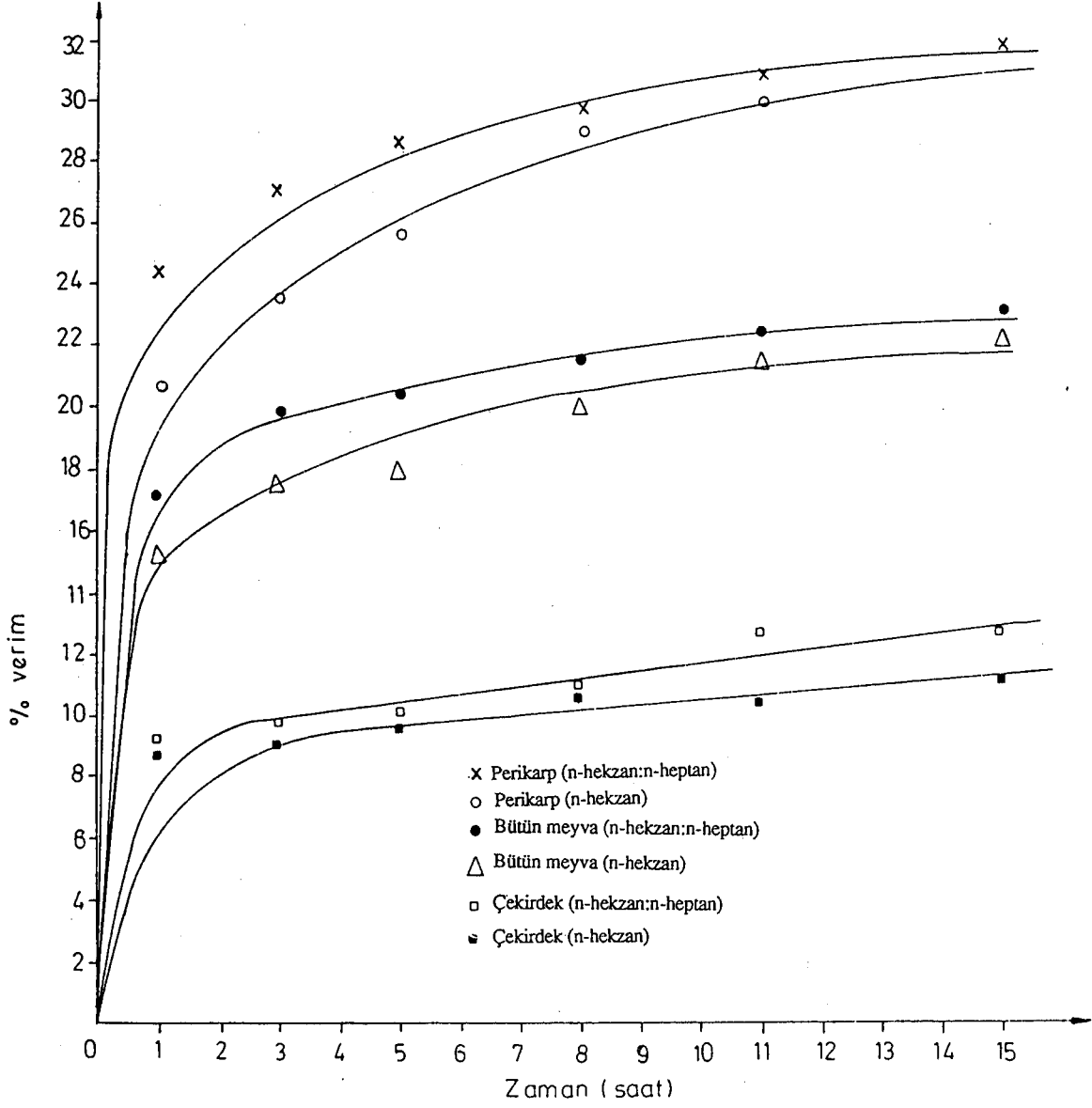
Kolon : 185°C

Enjeksiyon : 220°C

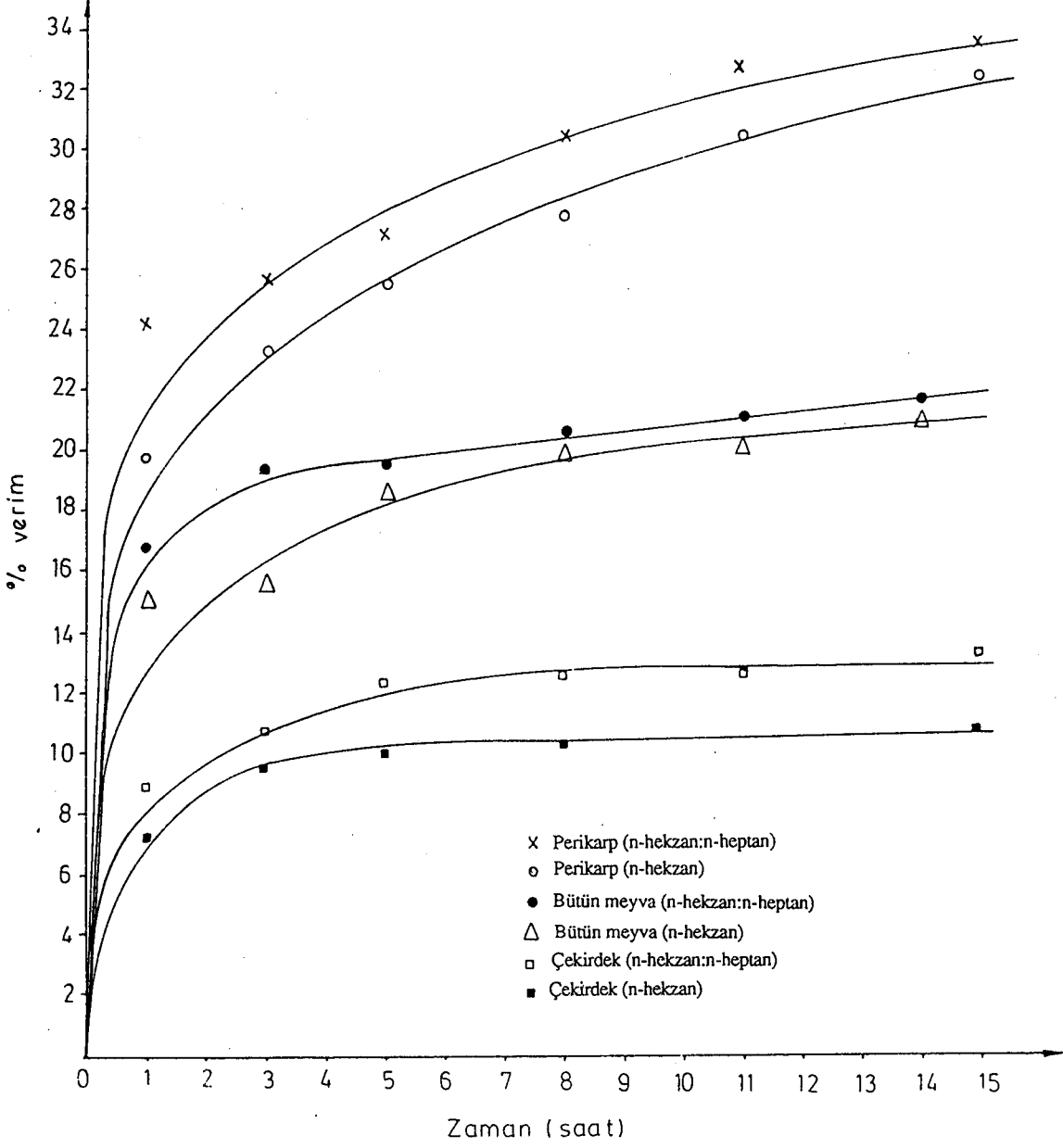
Kağıt hızı : 4 mm/dakika

Program : İzotermal (185°C de 30 dakika)

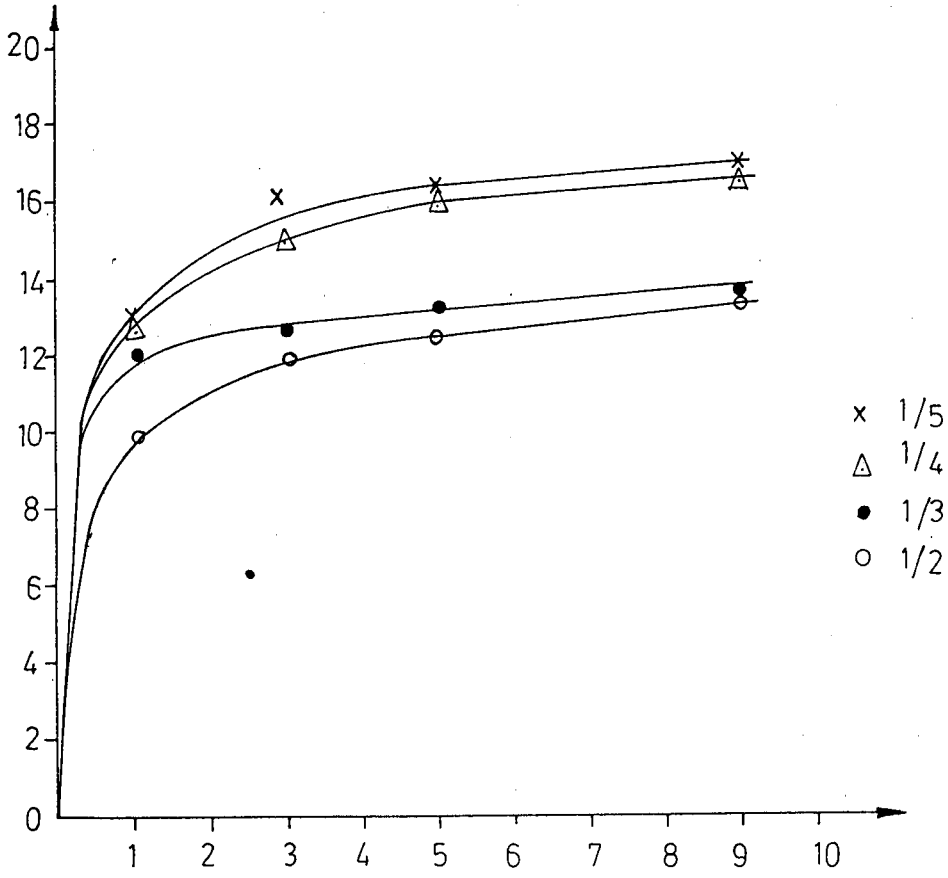
İnjeksiyon miktarı : 1 µl



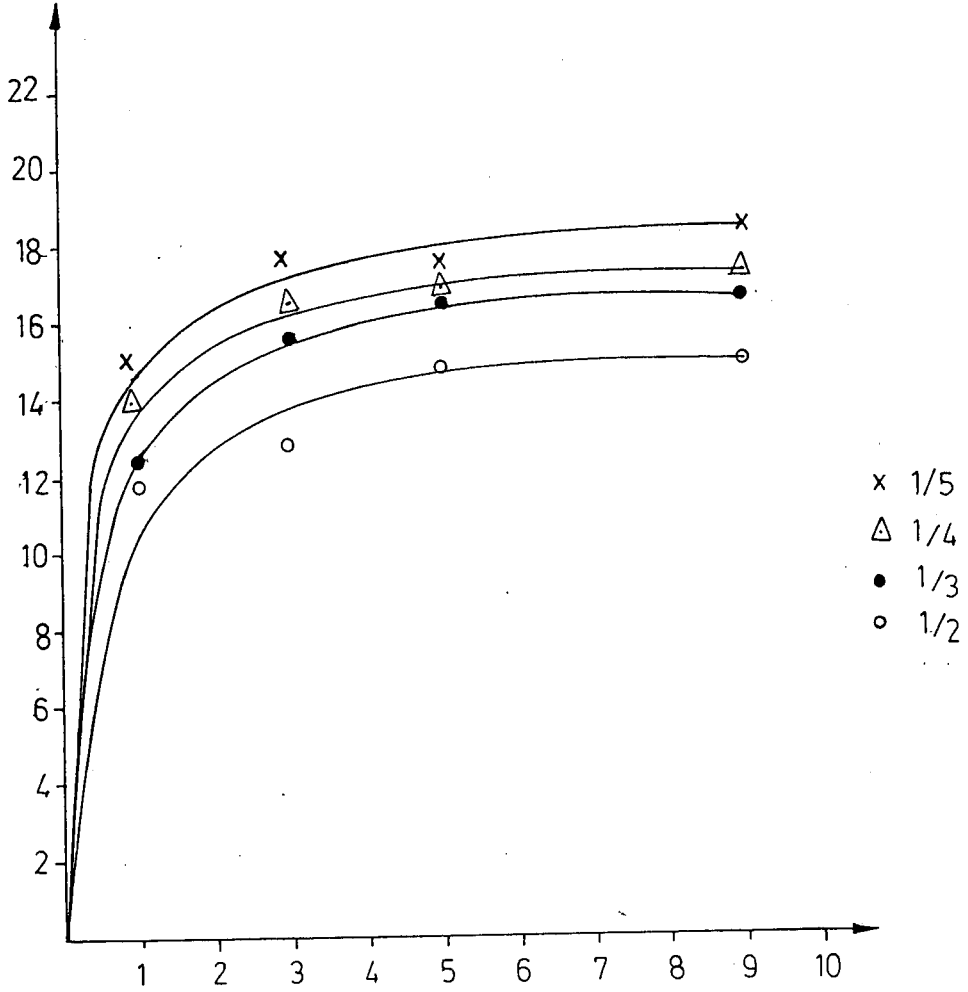
Şekil 4.1. Silifke Bölgesi Defne Meyvasının, Bütün Meyva, Perikarp ve Çekirdeği Üzerinde Gerçekleştirilen Soxhlet Ekstraksiyonunda Çözücünün Ekstraksiyon Verimine Etkisi



Şekil 4.2. Hatay Bölgesi Defne Meyvasının, Bütün Meyva, Perikarp ve Çekirdeği Üzerinde Gerçekleştirilen Soxhlet Ekstraksiyonunda Çözücünün Ekstraksiyon Verimine Etkisi



Şekil 4.3. Silifke Defne Meyvasının Bütününde n-hekzan Çözücüsü Kullanılarak Geri Çeviren Soğutucu Altında Gerçekleştirilen Kaynatmalı Ekstraksiyonlarda Katı/Çözücü Oranının Ekstraksiyon Verimine Etkisi



Şekil 4.4. Hatay Defne Meyvasının Bütününde n-hekzan Çözücüsü Kullanılarak Geri Çeviren Soğutucu Altında Gerçekleştirilen Kaynatmalı Ekstraksiyonlarda Katı/Çözücü Oranının Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Bölüm 3.2.2.2 de belirtildiği şekilde her iki yöreye ait defne meyvaları 1/1.5+1/1.5, 1/2+1/2 katı/çözücü oranları ile 30+30, 90+90, 150+150 dakika geri çeviren soğutucu altında iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyona tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 de verilmiştir.

✱ Tablo 4.2. n-hekzan Çözücüsü Kullanılarak Defne Meyvasının Bütününde Geri Çeviren Soğutucu Altında Yapılan İki Aşamalı Kaynatmalı Ekstraksiyonlarda Elde Edilen Sabit Yağ Verimleri (%) ✱

Zaman (dak.)	SİLİFKE MEYVA Katı / Çözücü oranı		HATAY MEYVA Katı / Çözücü oranı	
	1/1.5+1/1.5	1/2+1/2	1/1.5+1/1.5	1/2+1/2
30'+30'	15.8	16.0	12.3	13.8
90'+90'	16.9	17.6	13.3	15.8
150'+150'	18.6	18.6	14.5	16.2

Elde edilen tek aşamalı kaynatmalı ekstraksiyon sonuçlarına göre uygun katı/çözücü oranı 1/4 ve ekstraksiyon süresi 180 dakika, iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyon sonuçlarına göre uygun katı/çözücü oranı 1/2+1/2 ve ekstraksiyon süresi 90+90 dakika kabul edilmiştir. Bu katı/çözücü oranlarında ve ekstraksiyon sürelerinde n-hekzan çözücüsü kullanılarak her iki yöre perikarp ve çekirdeğinde ayrı ayrı gerçekleştirilen tek ve iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 de verilmiştir.

Yapılan tek aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlara oranla iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda daha yüksek verim elde edildiğinden; n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile her iki yöre için bütün meyva, perikarp ve çekirdek üzerinde iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen ekstraksiyon sonuçları Tablo 4.4 de verilmiştir.

Tablo 4.3. Silifke ve Hatay Bölgesi Defne Meyvası Perikarp ve Çekirdeğinde n-hekzan Çözücüsü Kullanılarak Geri Çeviren Soğutucu Altında Gerçekleştirilen Tek ve İki Aşamalı Kaynatmalı Ekstraksiyonlarda Elde Edilen Sabit Yağ Verimleri (%)

Katı çözücü oranı Zaman (dak.)	SİLİFKE		HATAY	
	Perikarp	Çekirdek	Perikarp	Çekirdek
1/4 ve 180'	24	8.8	22.8	8.7
1/2 + 1/2 90' + 90'	29	9.6	24.6	9.6

Tablo 4.4. n-hekzan:n-heptan (1:1) Karışımı ile Geri Çeviren Soğutucu Altında Gerçekleştirilen İki Aşamalı Kaynatmalı Ekstraksiyonlardan Elde Edilen Sabit Yağ Verimleri (%)

Katı çözücü oranı Zaman (dak.)	SİLİFKE			HATAY		
	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek
1/2 + 1/2 90' + 90'	20.7	32.4	13.9	18.6	24.2	11.9

n-hekzan çözücüsü kullanılarak Silifke ve Hatay defne meyvasının; bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinde yapılan çok aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda, posada yağ kalmayınca kadar ekstraksiyona devam edilmiştir ve bulunan sonuçlar Tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5. Silifke ve Hatay Defne Meyvasının; Bütün Meyva, Perikarp ve Çekirdeğindeki Sabit Yağ Verimleri (%)

<u>Materyal</u>	<u>Silifke</u>	<u>Hatay</u>
Bütün meyva	24	22
Perikarp	34	34
Çekirdek	16	13

4.3. Defne Meyvasının Değişik Kısımlarından Elde Edilen Sabit Yağlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde ekstraksiyonlardan sonra elde edilen sabit yağlar ile Silifke ve Hatay yöresinden sağlanan gar yağı örneklerinde, yağların kalitesinin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçları verilmiştir.

4.3.1. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların organoleptik özellikleri

Defne meyvasının bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden elde edilen yağların organoleptik özellikleri Tablo 4.6 da verilmiştir.

4.3.2. Defne yağlarında yapılan analitik çalışmaların sonucu

Her iki yöre defne meyvasının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden n-hekzan, n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağlarda ve her iki yöreden sağlanan gar yağı örneklerinde yapılan yoğunluk, kırılma indisi, asit sayısı, sabunlaşma sayısı, iyot sayısı ve sabunlaşmayan madde miktarı tayinlerinde bulunan sonuçlar Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 de verilmiştir.

4.3.3. Ultraviyole (UV) spektrokopisi

Ekstraksiyonlardan elde edilen sabit yağlar n-hekzanda çözülmüş, 190-400 nm dalga boyları arasında UV spektrumları alınmıştır. Bütün meyva yağının Şekil 4.5, perikarp spektrumu Şekil 4.6, çekirdek yağının Şekil 4.7 ve gar yağının Şekil 4.8 de UV spektrumları verilmiştir.

Tablo 4.6. Defne meyvasının çeşitli kısımlarından elde edilen yağların organoleptik özellikleri

	Perikarp	Meyva	Çekirdek
Renk	Koyu yeşil	Açık yeşil	Sarı
Görünüm	Berrak sıvı	Yarı katı	Katı
Koku	Az aromatik	Aromatik	Çok aromatik
Tat	Hafif aromatik	Az acımsı	Acımsı

4.3.4. Infrared (IR) spektroskopisi

Elde edilen sabit yağların IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında Bölüm 3.2.3.9 da belirtildiği şekilde alınmıştır. Bütün meyva yağının Şekil 4.9, perikarp yağının Şekil 4.10, çekirdek yağının Şekil 4.11 ve gar yağının Şekil 4.12 de IR spektrumları verilmiştir.

4.3.5. Gaz kromatografisi (GK) sonuçları

Silifke ve Hatay defne meyvasının bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinde n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının çözücü olarak kullanıldığı Soxhlet ekstraksiyonlarından elde edilen sabit yağlar ile her iki yöre gar yağları Bölüm 3.2.3.10 da belirtildiği şekilde uçucu metil esterleri biçiminde türevlendirilmiş ve daha sonra gaz kromatografisi ile yağ asitleri bileşimleri ve yüzdeleri tespit edilmiş, sonuçlar Tablo 4.9 da verilmiştir.

Silifke defne meyvası; bütün meyva sabit yağının Şekil 4.13, perikarp yağının Şekil 4.14, çekirdek yağının Şekil 4.15, Silifke gar yağının Şekil 4.16, Hatay defne meyvası; bütün meyva sabit yağının Şekil 4.17, perikarp yağının Şekil 4.18, çekirdek yağının Şekil 4.19 Hatay gar yağının Şekil 4.20 de gaz kromatogramları verilmiştir.

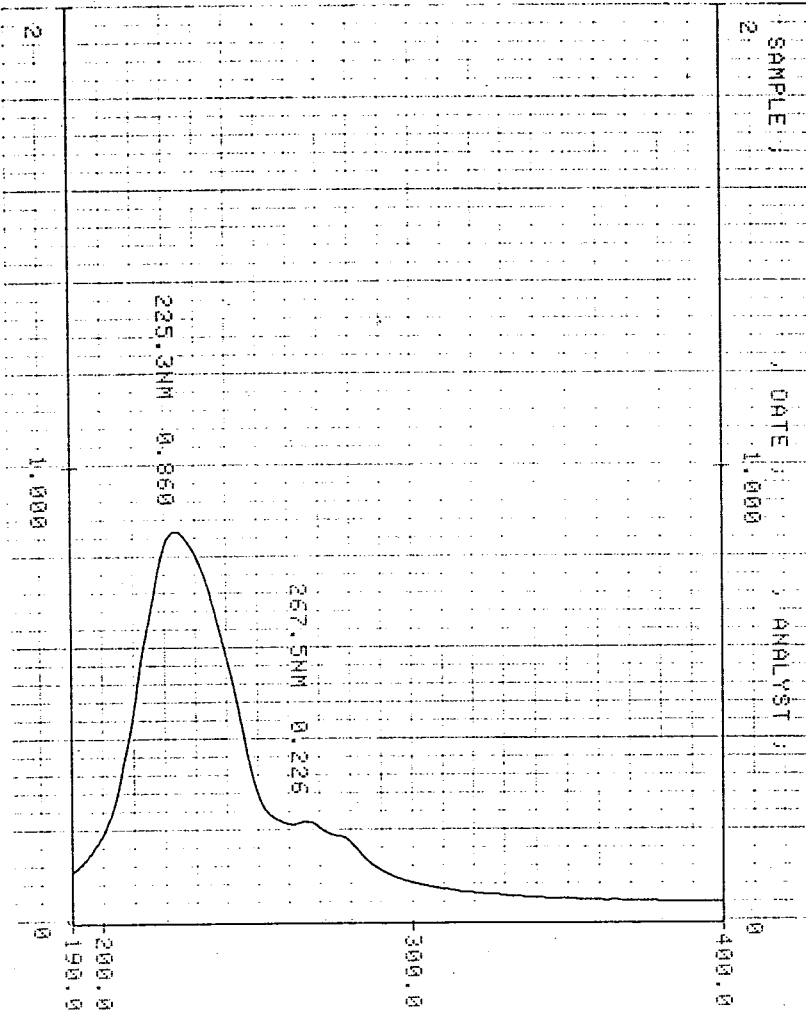
Gaz kromatografik analizlerde elde edilen gaz kromatogramları incelendiğinde, bileşenler yönünden fark olmadığı, yalnızca bileşenlerin miktarları açısından fark olduğu gözlenmiştir.

✂ Tablo 4.7. n-hekzan Çözücüsü Kullanılarak Gerçekleştirilen Ekstraksiyonlardan Elde Edilen ✂
Sabit Yağlar ile Gar Yağı Örnekleri Üzerinde Yapılan Analizlerin Sonuçları

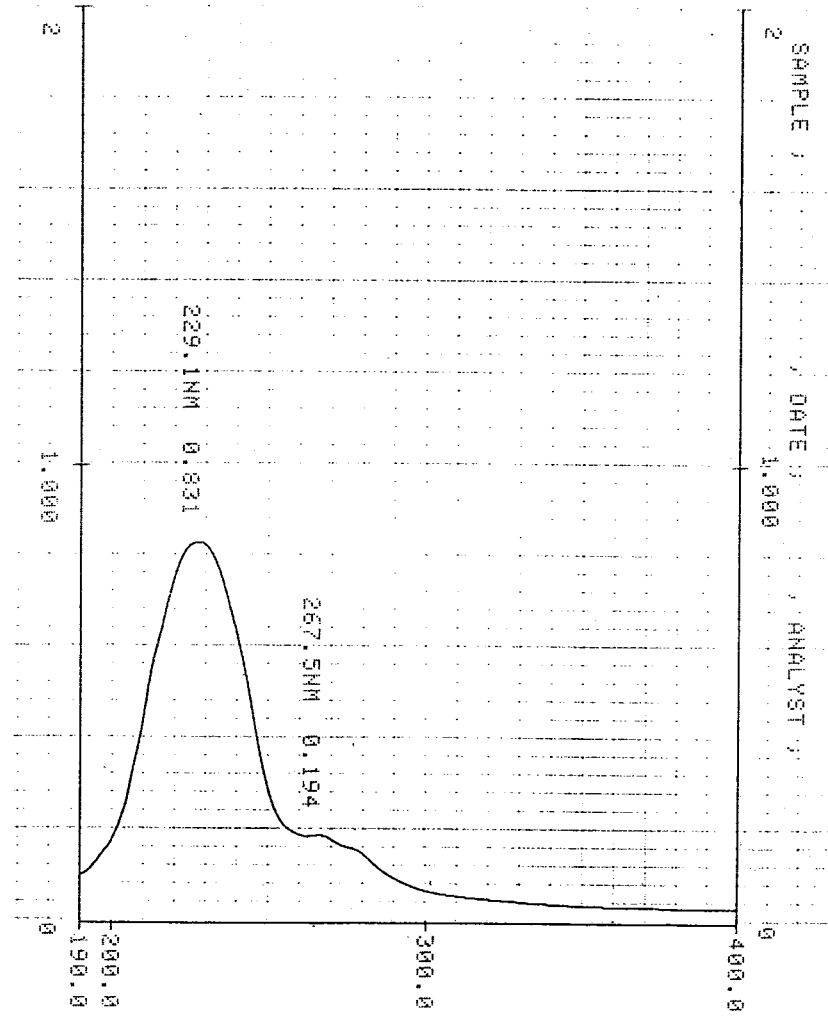
ANALİZLER	SİLİFKE						HATAY						KÖY	
	Kaynatmalı			Soxhlet			Kaynatmalı			Soxhlet			ÜRETİMİ	
	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Silifke Gar yağı	Hatay Gar yağı
Yoğunluk (d ₂₀)	0.9143	0.9073	0.9336	0.9139	0.9135	0.9318	0.9182	0.9067	0.9322	0.9097	0.9063	0.9377	0.9418	0.9413
Kırılma indisi (n ₂₀)	1.4697	1.4697	1.4697	1.4677	1.4687	1.4687	1.4697	1.4687	1.4687	1.4677	1.4687	1.4697	1.4717	1.4717
Asit sayısı	8.9	16.2	3.6	8.9	14.6	4.8	14.4	28.6	4.1	17.4	27.9	4.2	1.6	3.5
Sabunlaşma sayısı	205.8	194.1	189.6	177.6	173.9	212.1	182.5	174.3	209.4	187.1	156.3	215.7	197.1	190.6
Ester sayısı	196.9	177.9	186.0	168.7	159.3	207.3	168.1	145.5	205.3	169.7	128.4	211.5	195.5	187.1
Sabunlaşmayan kısım (%)	1.16	0.76	1.61	1.60	1.00	0.75	1.60	1.14	1.95	1.18	1.19	2.08	2.06	2.38
İyot sayısı	69.4	78.8	62.2	71.6	80.1	64.2	74.6	78.6	60.3	73.8	79.9	61.8	76.0	81.5

✱Tablo 4.8. n-hekzan:n-heptan (1:1) Karışımı Kullanılarak Gerçekleştirilen Ekstraksiyonlardan Elde Edilen Sabit Yağlar Üzerinde Yapılan Analizlerin Sonuçları ✱

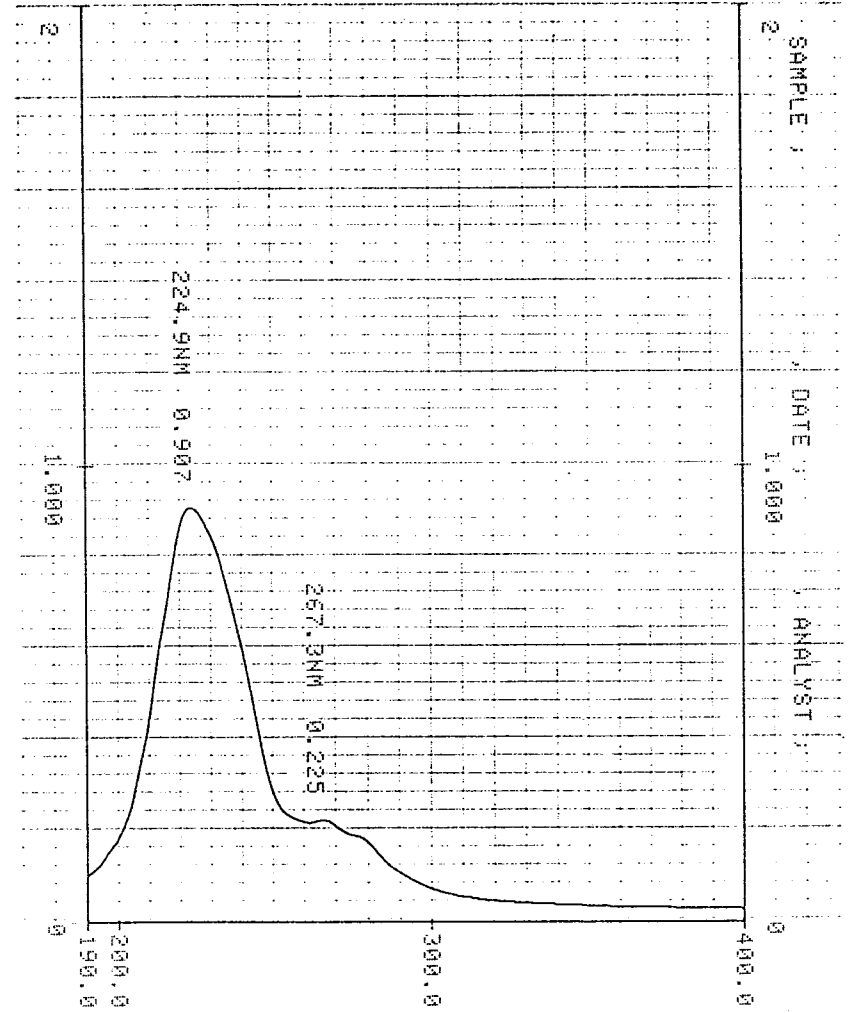
ANALİZLER	SİLİFKE						HATAY					
	Kaynatmalı			Soxhlet			Kaynatmalı			Soxhlet		
	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek
Yoğunluk (d ₂₀)	0.9106	0.9012	0.9368	0.9092	0.9096	0.9464	0.9088	0.8868	0.9228	0.8664	0.8975	0.9187
Kırılma indisi (n ₂₀)	1.4687	1.4676	1.4667	1.4667	1.4687	1.4667	1.4687	1.4677	1.4667	1.4687	1.4667	1.4657
Asit sayısı	8.4	9.4	3.6	7.4	14.7	3.0	14.7	24.1	3.9	13.4	24.2	3.2
Sabunlaşma sayısı	185.5	177.5	204.9	187.6	182.4	202.6	183.4	165.6	175.5	172.0	192.8	165.6
Ester sayısı	177.1	166.1	201.3	180.2	167.7	199.6	167.7	141.5	171.6	158.6	168.6	162.4
Sabunlaşmayan kısım (%)	1.94	0.77	1.93	1.16	0.74	2.01	2.32	1.58	2.15	1.02	0.8	1.83
İyot sayısı	71.4	78.2	64.5	70.6	79.0	65.3	75.5	82.1	63.5	74.4	84.9	64.7



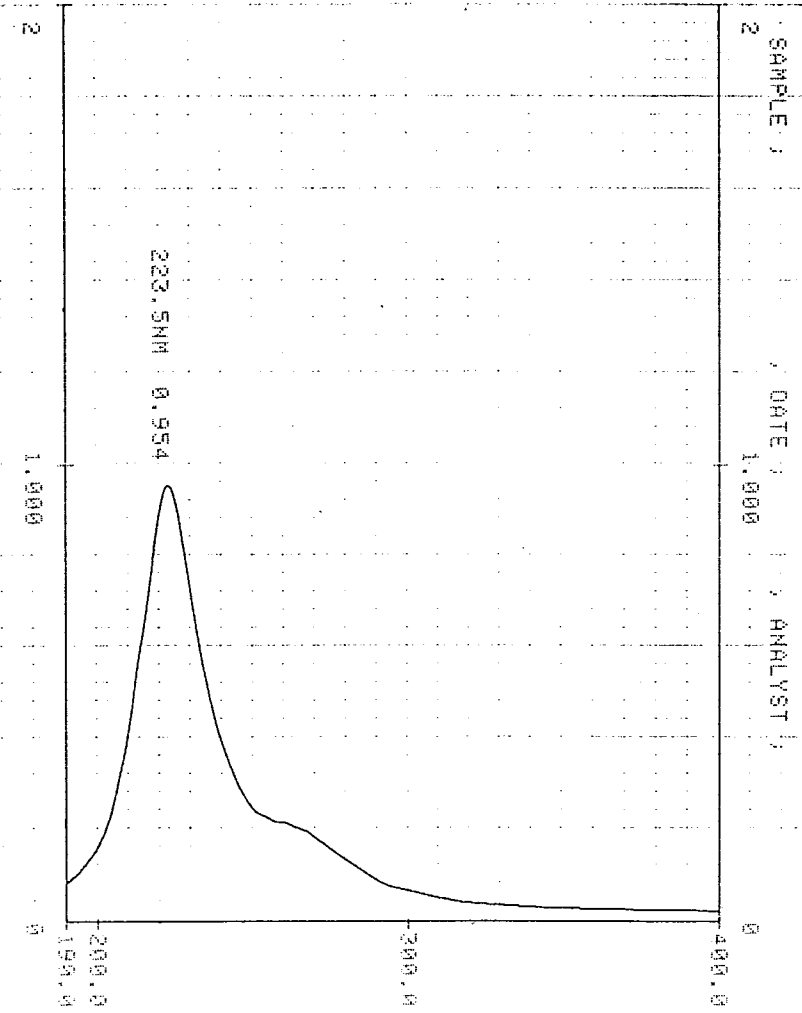
Şekil 4.5. Defne Meyvası Bütün Meyva Sabit Yağının UV Spektrumu



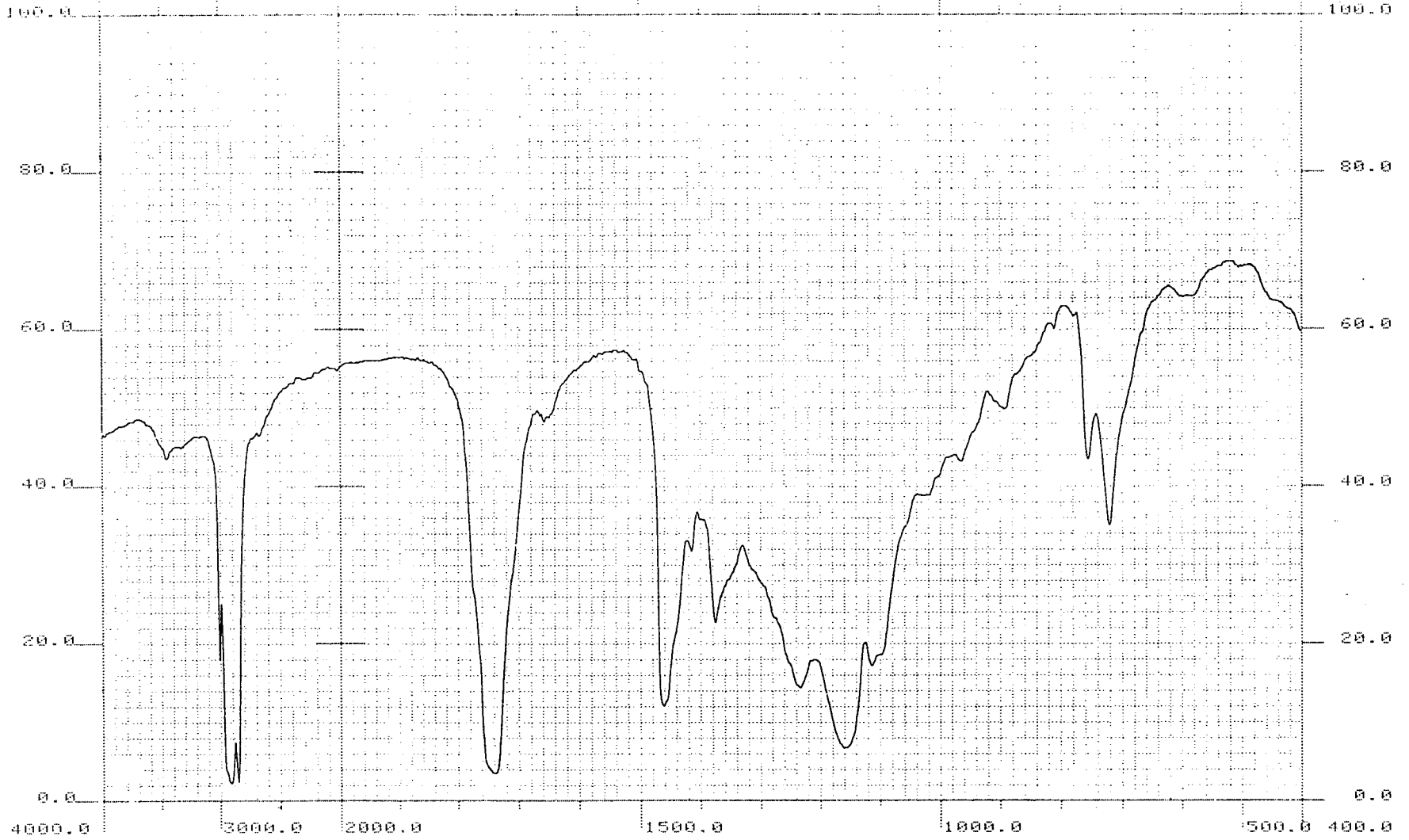
Şekil 4.6. Defne Meyvası Perikarp Sabit Yağının UV Spektrumu



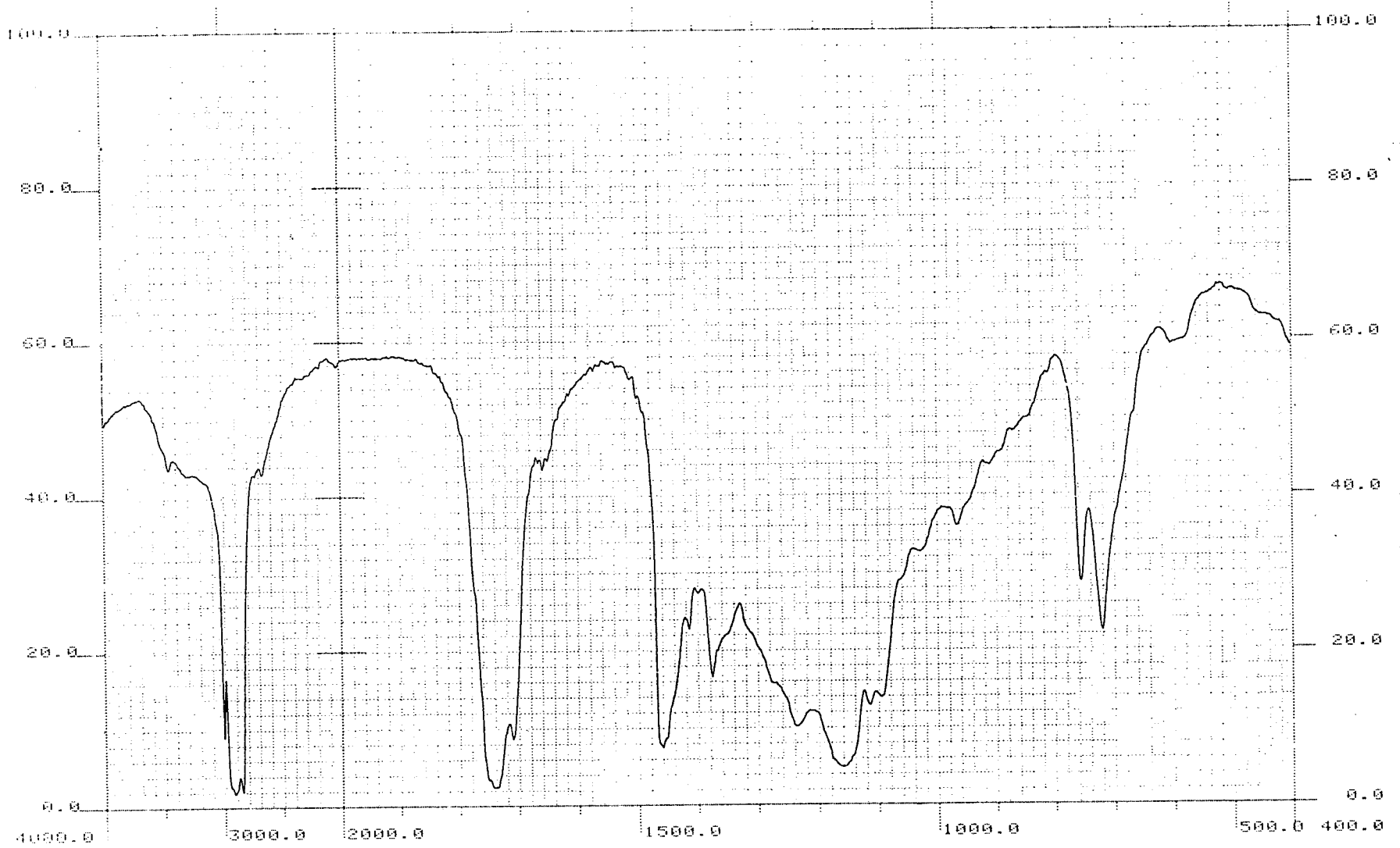
Şekil 4.8. Gar Yağının UV Spektrumu .



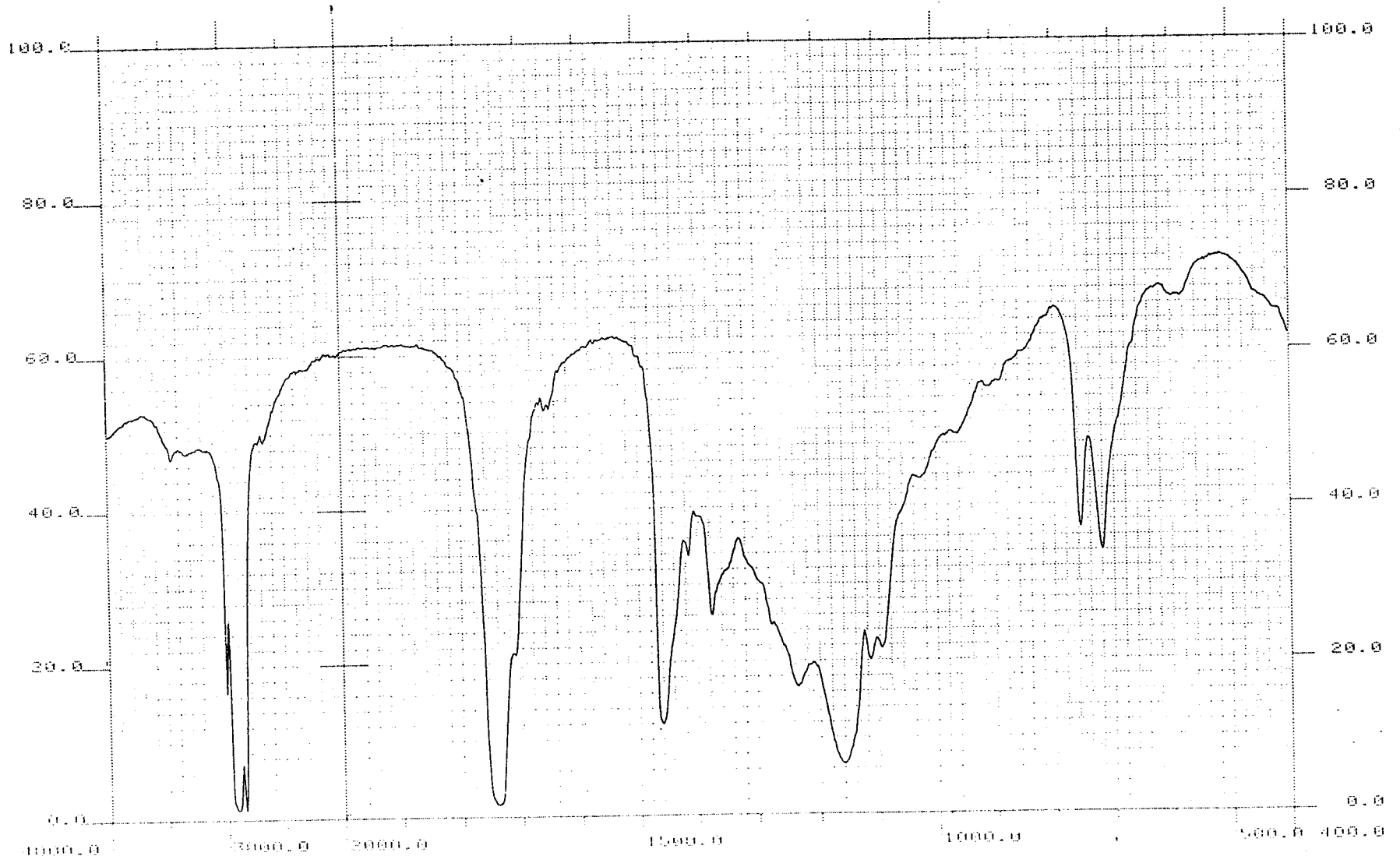
Şekil 4.7. Defne Meyvası Çekirdek Sabit Yağının UV Spektrumu



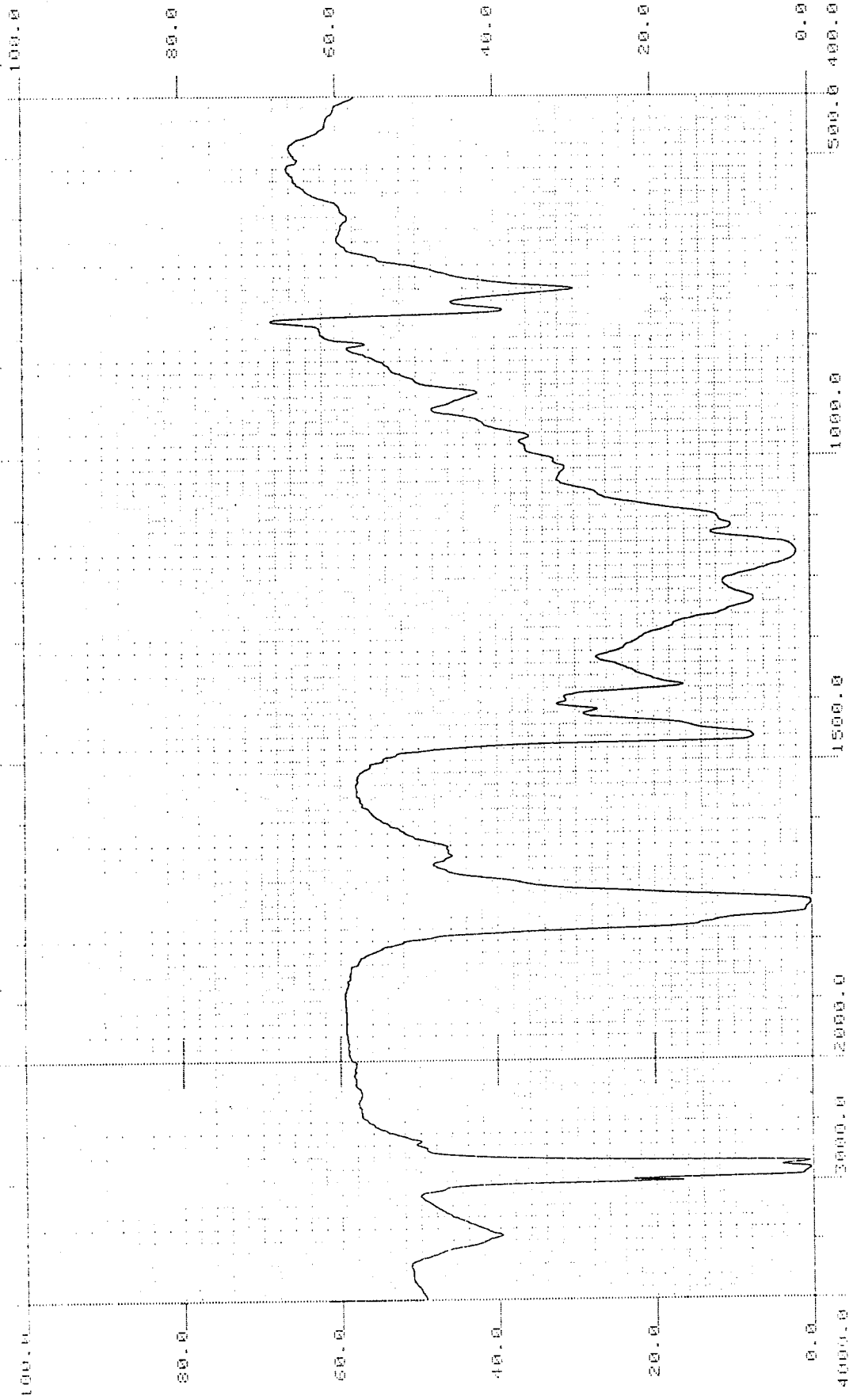
Şekil 4.9. Defne Meyvası Bütün Meyva Sabit Yağının IR Spektrumu



Şekil 4.10. Defne Meyvası Perikarp Sabit Yağının IR Spektrumu



Şekil 4.11. Defne Meyvası Çekirdek Sabit Yağının IR Spektrumu

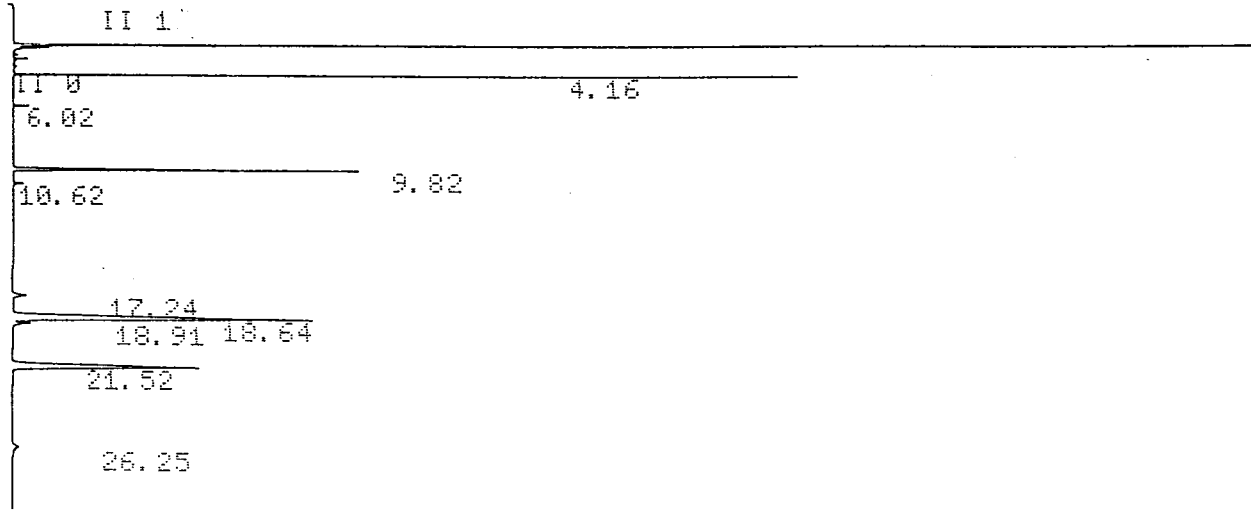


Şekil 4.12. Gar Yağının IR Spektrumu

Tablo 4.9. Silifke ve Hatay Defne Meyvasının Bütün Meyva, Perikarp ve Çekirdeğinden Elde Edilen Sabit Yağlar ile Gar Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri ve Bulunan Göreceli Yüzdeleri

YAĞ ASITLERİ	SİLİFKE			HATAY			Silifke Gar yağı	Hatay Gar yağı
	Meyva	Perikarp	Çekirdek	Meyva	Perikarp	Çekirdek		
Laurik asit	17.809	0.482	63.266	17.930	0.140	44.958	23.095	17.779
Miristik asit	0.531	0.096	1.686	1.239	-	1.485	0.675	0.637
Palmitik asit	18.51	24.341	5.226	16.024	21.247	6.652	15.084	18.865
Palmitoleik asit	0.553	0.887	-	0.428	0.645	-	0.481	0.554
Stearik asit	1.124	1.605	0.698	1.606	1.633	1.980	1.143	1.440
Oleik asit	35.66	44.128	12.026	34.186	43.660	21.767	38.429	34.804
Bilinmeyen	1.595	2.100	-	1.267	1.902	-	1.601	1.589
Linoleik asit	23.414	25.193	16.961	25.986	29.403	23.158	18.791	23.300
Linolenik asit	0.798	1.160	-	0.774	1.371	-	0.701	0.899
Doymuş yağ asitleri	37.974	26.524	70.876	36.799	23.02	55.075	39.997	38.721
Doymamış yağ asitleri	60.425	71.368	28.987	61.374	75.079	44.925	58.402	59.557

CHANNEL A INJECT 18/05/19 12:02:00

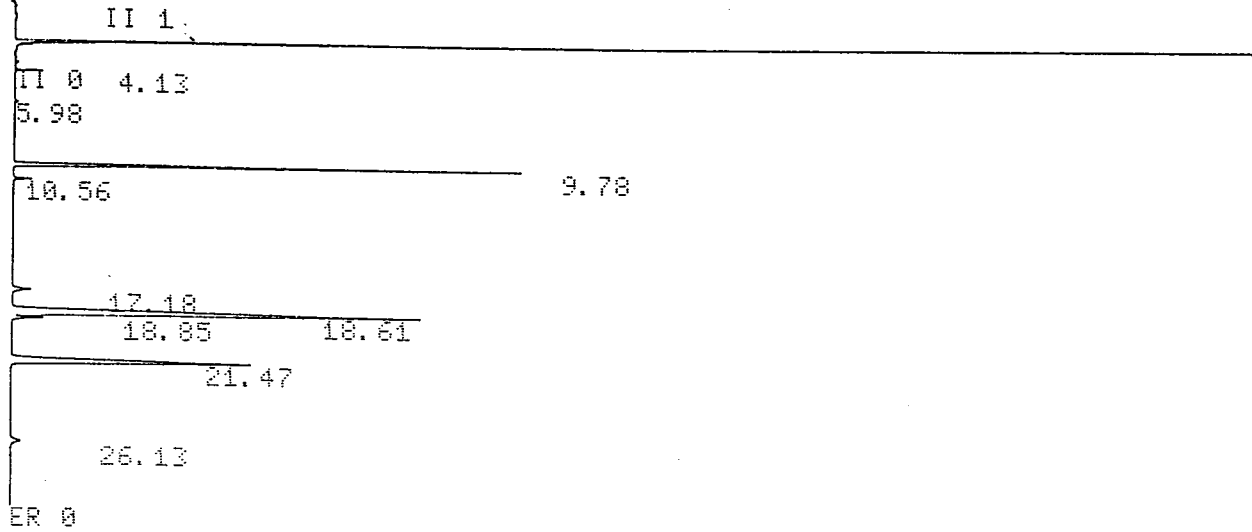


18/05/19 12:02:00 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	4	4
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	17.809	4.16	11041 01
2	0.531	6.02	329 01
3	18.51	9.82	11476 01
4	0.553	10.62	343 01
5	1.124	17.24	697 01
6	35.666	18.64	22112 02
7	1.595	18.91	989 03
8	23.414	21.52	14516 01
9	0.798	26.25	495 01
TOTAL	100.		61998

Şekil 4.13. Silifke Defne Meyvası Bütün Meyva Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 18/05/19 10:55:35

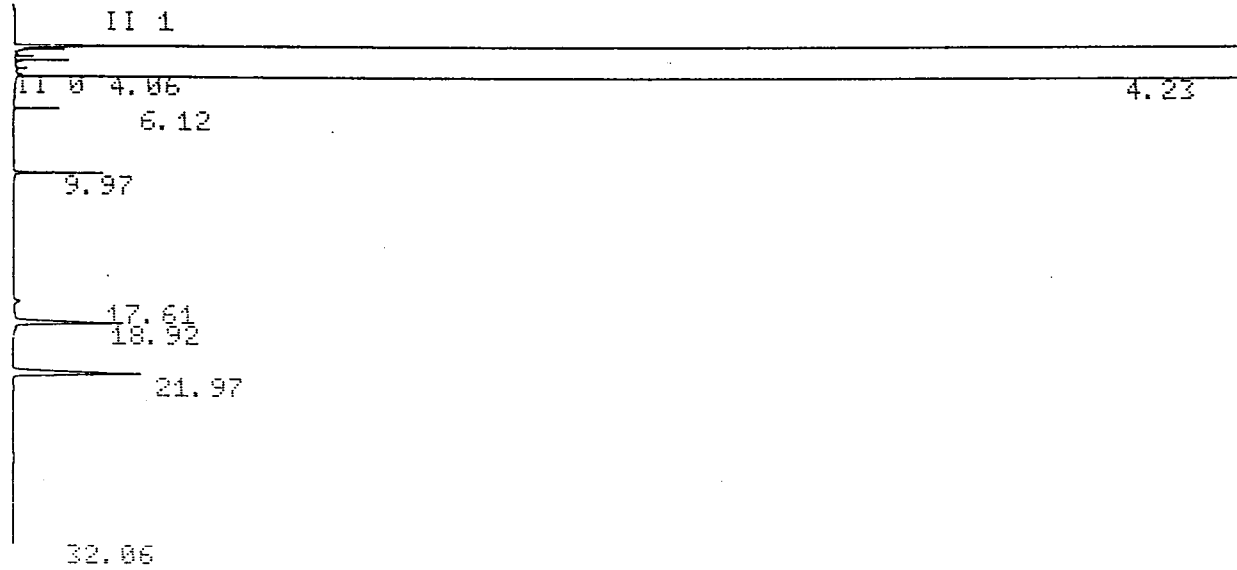


18/05/19 10:55:35 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	2	INDEX	2
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		0.482	4.13	357	01		
2		0.096	5.98	71	01		
3		24.341	9.78	18027	01		
4		0.887	10.56	657	01		
5		1.605	17.18	1189	01		
6		44.128	18.61	32681	02		
7		2.108	18.85	1561	03		
8		25.193	21.47	18658	01		
9		1.16	26.13	859	01		
TOTAL		100.		74060			

Şekil 4.14. Silifke Defne Meyvası Perikarp Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 17/05/19 16:33:14

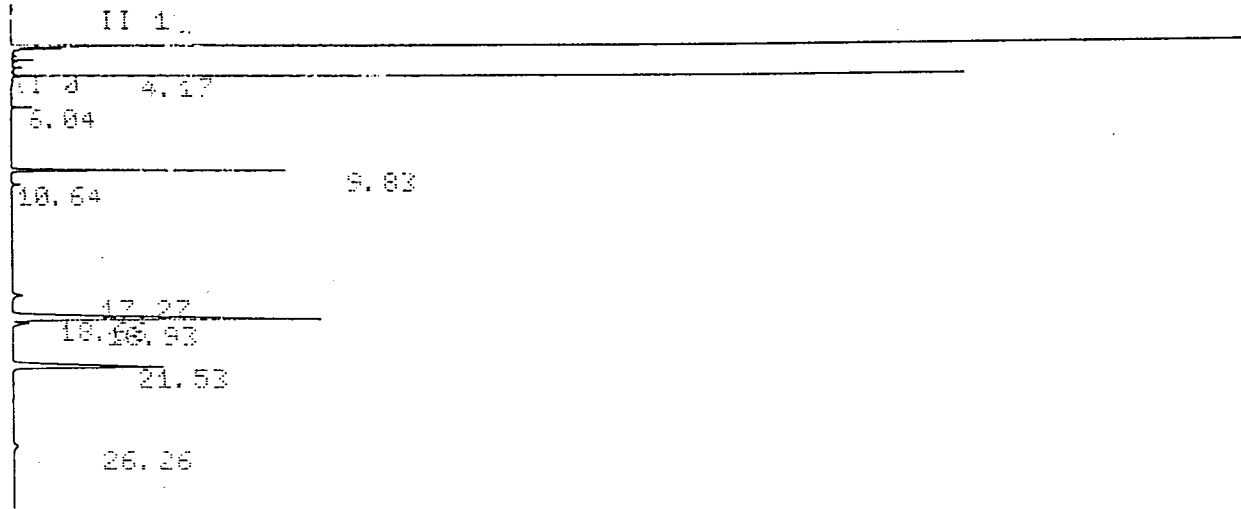


17/05/19 16:33:14 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	1	INDEX	1
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	0.137	4.06	78	01			
2	63.266	4.23	35988	01			
3	1.686	6.12	959	01			
4	5.226	9.97	2973	01			
5	0.698	17.61	397	01			
6	12.026	18.92	6841	01			
7	16.961	21.97	9648	01			
TOTAL	100.		56884				

Şekil 4.15. Silifke Defne Meyvası Çekirdek Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 18/05/19 12:39:39

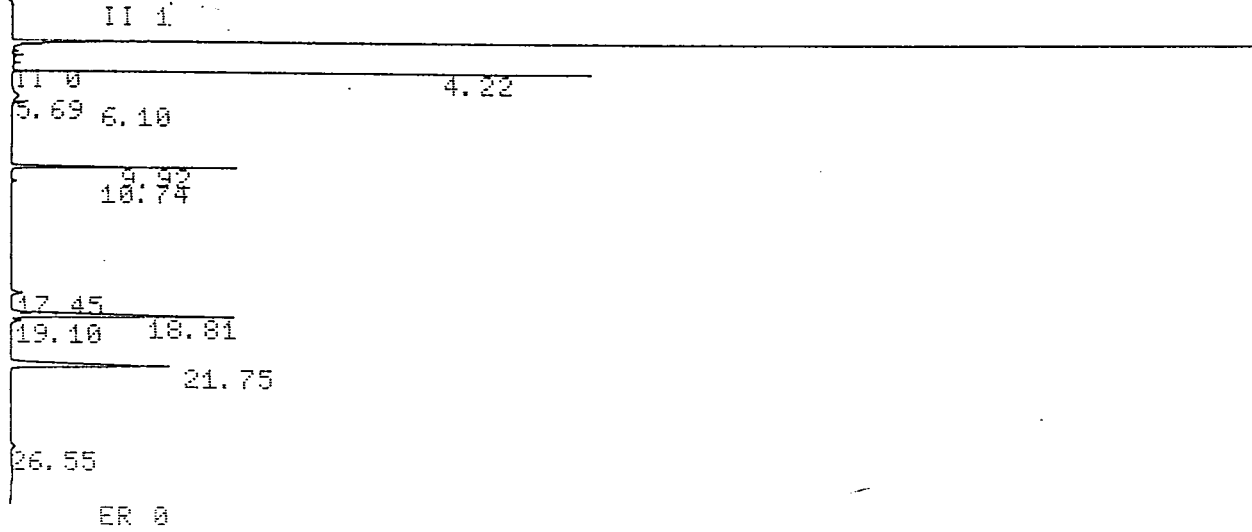


18/05/19 12:39:39 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	5	INDEX	5
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	23.095	4.17	13541	01			
2	0.675	6.04	396	01			
3	15.084	9.83	8844	01			
4	0.481	10.64	282	01			
5	1.143	17.27	670	01			
6	38.429	18.66	22532	02			
7	1.601	18.93	939	03			
8	18.791	21.53	11018	01			
9	0.701	26.26	411	01			
TOTAL	100.		58633				

Şekil 4.16. Silifke Bölgesi Gar Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 18/05/19 14:45:18

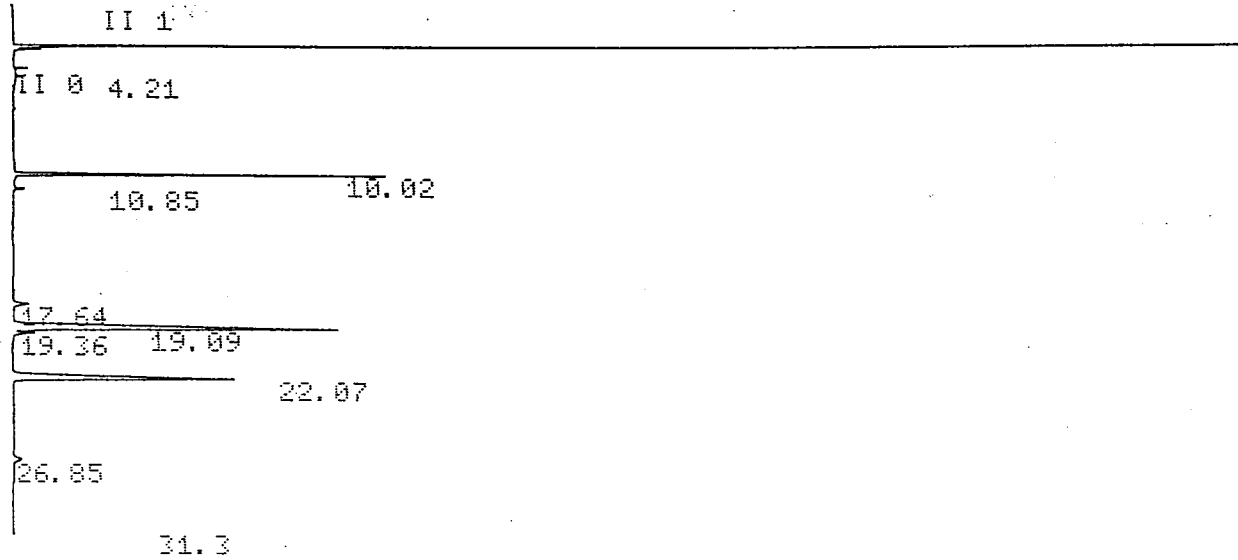


18/05/19 14:45:18 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	7	INDEX	7.
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	17.93	4.22	8250	01			
2	1.239	5.69	570	02			
3	0.561	6.1	258	03			
4	16.024	9.92	7373	01			
5	0.428	10.74	197	01			
6	1.606	17.45	739	01			
7	34.186	18.81	15730	02			
8	1.267	19.1	583	03			
9	25.986	21.75	11957	01			
10	0.774	26.55	356	01			
TOTAL	100.		46013				

Şekil 4.17. Hatay Defne Meyvası Bütün Meyva Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 17/05/19 16:00:01

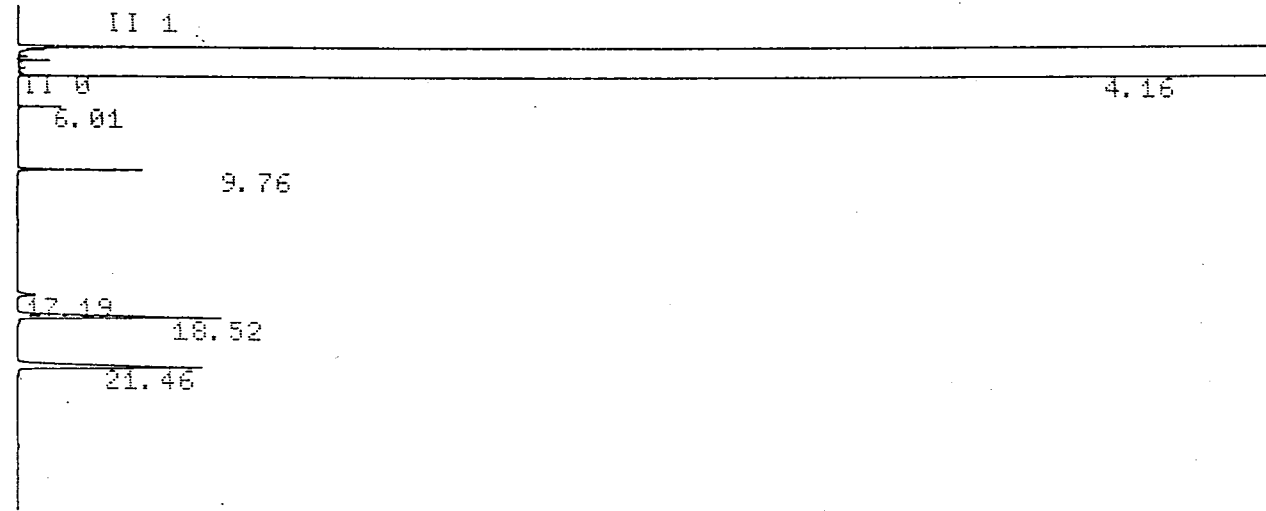


17/05/19 16:00:01 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	1	1
PEAK#	AREAX	RT	AREA BC
1	0.14	4.21	84 01
2	21.247	10.02	12724 01
3	0.645	10.85	386 01
4	1.633	17.64	978 01
5	43.66	19.09	26146 02
6	1.902	19.36	1139 03
7	29.403	22.07	17608 01
8	1.371	26.85	821 01
TOTAL	100.		59886

Şekil 4.18. Hatay Defne Meyvası Perikarp Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 18/05/19 11:26:57

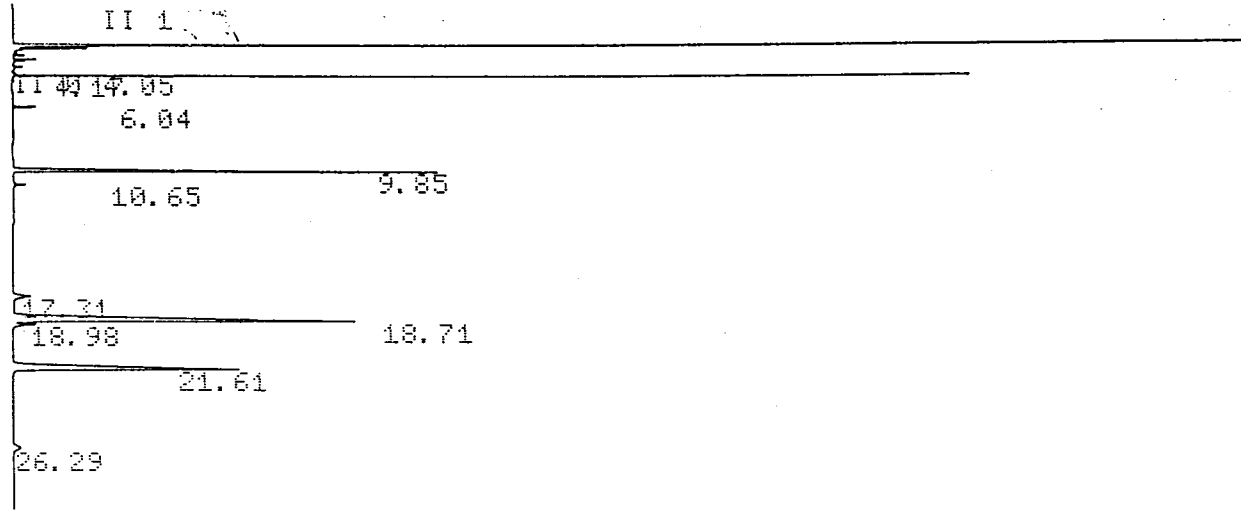


18/05/19 11:26:57 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	3	INDEX	3
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		44.958	4.16	27185	01		
2		1.485	6.01	898	01		
3		6.652	9.76	4022	01		
4		1.98	17.19	1197	01		
5		21.767	18.52	13162	01		
6		23.158	21.46	14003	01		
TOTAL		100.		60467			

Şekil 4.19. Hatay Defne Meyvası Çekirdek Sabit Yağının Gaz Kromatogramı

CHANNEL A INJECT 18/05/19 13:14:16

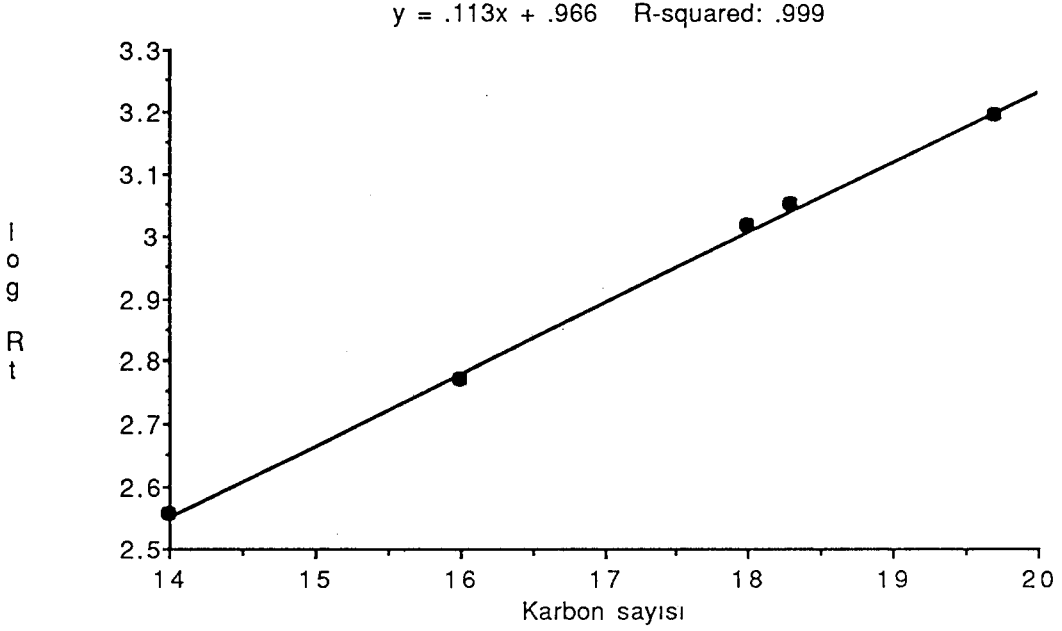


18/05/19 13:14:16 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	6	INDEX	6
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		0.133		4.05		100	02
2		17.779		4.17		13349	03
3		0.637		6.04		478	01
4		18.865		9.85		14164	01
5		0.554		10.65		416	01
6		1.44		17.31		1081	01
7		34.804		18.71		26131	02
8		1.589		18.98		1193	03
9		23.3		21.61		17494	01
10		0.899		26.29		675	01
TOTAL		100.				75081	

Şekil 4.20. Hatay Bölgesi Gar Yağının Gaz Kromatogramı

Bu kromatogramlar bileşenler yönünden incelendiğinde Yazıcıoğlu ve Karaali (1982) nin belirttikleri yağ asitlerinden farklı olarak 18.85 dakika alıkonan bilinmeyen bir pike rastlanmıştır. Bu bilinmeyen pikin hangi yağ asidi olduğu araştırılmış, bu amaçla yağ asitlerinin alıkonma zamanlarının logaritması grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.19 da görülen lineer bir ilişki ile ilgili eşitlik bulunmuştur (26).



Şekil 4,21. Yağ asitlerinin karbon sayısına karşı logaritma alıkonma zamanının grafiği

Bu eşitliğin;

$$y = 0.113 \cdot X(\text{karbon sayısı}) + 0.966$$

olduğu saptanmıştır.

Görüldüğü gibi noktalar arasında $R^2=0.999$ gibi iyi bir ilişki bulunmaktadır. Bu doğru denklemden bulunan karbon sayısı ile bilinmeyen yağ asidinin Kovats indeksinden (26) yararlanılarak 11-oktadekanoik asit olabileceği sonucuna varılmıştır.

✧ 5. SONUÇ VE TARTIŞMA ✧

Defne ağacı (*Laurus nobilis* L.) giriş kısmında da belirtildiği gibi ülkemizin sahil şeridinde doğal olarak bol şekilde yetişmektedir (Şekil 2.2). Bu bitkinin meyvalarından (Fructus Lauri) endüstriyel olarak sabit yağ (Oleum Lauri) üretimi henüz yapılmamaktadır. Halen ülkemizde defne yağı Silifke, Hatay ve Sinop köylerinde ilkel bir yöntem olan suda olgun meyvaların kaynatılması ile elde edilmektedir.

Bu şekilde üretilen defne yağının büyük bir kısmı özellikle Arap Ülkeleri ve Fransa'ya ihraç edilmektedir (Tablo 2.2). Bu nedenle defne yağının önemli bir ekonomik değeri bulunmaktadır.

Bu çalışmada; defne meyvasından sabit yağ üretimi için geliştirilebilecek endüstriyel çalışmalara temel teşkil edecek laboratuvar ölçekte araştırmalar amaçlanmıştır. Yaptığımız çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde, Hatay ve Silifke yörelerinden sağlanan defne meyvasının; bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden ayrı ayrı sabit yağ eldesi için uygun ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon süresi ve değişik çözücülerin ekstraksiyon verimine etkisi, ikinci bölümde ise ekstraksiyon ürünlerinin analitik açıdan kalitesinin göstergeleri araştırılmıştır.

n-hekzan, n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının çözücü olarak kullanıldığı Soxhlet ekstraksiyonlarında, n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile en yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.1-Şekil 4.2).

Geri çeviren soğutucu altında yapılan kaynatmalı ekstraksiyonlarda ise katı/çözücü oranı ve ekstraksiyon süresi saptanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla n-hekzan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen kaynatmalı ekstraksiyonlarda 1/4 katı/çözücü oranında ve 3 saat ekstraksiyon süresinde, defne meyvasındaki sabit yağın yaklaşık %75 i ekstre edilebilmektedir (Şekil 4.3-Şekil 4.4). n-hekzan çözücüsü kullanılarak geri çeviren soğutucu altında yapılan iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda elde edilen ekstraksiyon verimleri, tek aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlara oranla daha fazladır. n-hekzan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 1/2+1/2 katı/çözücü oranının ve 90+90 dakika ekstraksiyon süresinin, ekstraksiyon verimi açısından uygun olduğu görülmektedir (Tablo 4.2-Tablo 4.3). Aynı katı/çözücü oranı ve ekstraksiyon süresi kullanılarak n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımı ile tekrarlanan iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlarda, n-hekzan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonlara oranla daha yüksek verim elde edilmiştir (Tablo 4.4).

Elde edilen tüm ekstraksiyon verimleri incelendiğinde; defne meyvasının çeşitli kısımlarından sabit yağ eldesi için n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının kullanıldığı iki aşamalı kaynatmalı ekstraksiyonun, 1/2+1/2 katı/çözücü oranının ve 90+90 dakika ekstraksiyon süresinin uygun olabileceği görülmektedir.

Defne meyvasının çeşitli kısımlarında yapılan ekstraksiyonlarda, meyvada en yüksek yağ verimi perikarptan elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre; sabit yağ verimi azalan sıraya göre; perikarp, bütün meyva ve çekirdek şeklinde sıralanmaktadır.

Analitik çalışmalarda en yüksek asit sayıları ve en düşük sabunlaşma sayıları perikarp yağlarında, en yüksek sabunlaşma sayıları ve en düşük asit sayıları çekirdek yağlarında bulunmuştur. Asit sayıları Hatay meyvasından elde edilen yağlarda, Silifke meyvasından elde edilen yağlara oranla daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4.7-Tablo 4.8).

Köylerde elde edilen defne sabit yağının asit sayısının düşük olmasının, taze meyva kullanılmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Perikarp yağında, çekirdek yağına oranla daha yüksek asit sayılarının elde edilmesi, katı çekirdek yağının doymuş yağ asitlerince zengin olmasından dolayı ransiditeye daha dayanıklı olması ile açıklanabilir.

Defne meyvasının; bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden elde edilen sabit yağların içermiş oldukları yağ asitlerinin analizleri gaz kromatografisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz borontriflorür-metanol çözeltisi ile referanslarda belirtilen şekilde türevlendirme yöntemi ile yapılmıştır (20, 22).

Gaz kromatografik analizler, Hatay ve Silifke bölgelerinden sağlanan defne meyvalarının, bütün meyva, perikarp ve çekirdeğinden n-hekzan:n-heptan (1:1) karışımının çözücü olarak kullanıldığı Soxhlet ekstraksiyonlarından elde edilen sabit yağlarda ve her iki yöreden temin edilen gar yağı örneklerinde yapılmıştır. Sonuçta yağ asitlerinin göreceli miktarlarına göre; Silifke bölgesi defne meyvası çekirdek yağının %63 laurik asit, perikarp yağının %44 oleik asit, Hatay bölgesi defne meyvası çekirdek yağının %45 laurik asit, perikarp yağının %43 oleik asit taşıdığı saptanmıştır. Silifke bölgesi defne meyvası çekirdek yağı göreceli miktar olarak %70.87 doymuş, %28.98 doymamış yağ asitleri, Hatay defne meyvası çekirdek yağı %55 doymuş, %44.9 doymamış yağ asitleri içermektedir (Tablo 4.9). Bu değerler doymuş yağ asitleri açısından literatür değerlerine göre daha yüksektir (20).

Bu değerlere göre defne meyvası çekirdek yağı, %44-52 laurik asit içeren hindistan cevizi yağı (coconut oil) ve %40-52 laurik asit içeren palmye çekirdek yağı (palm kernel oil) gibi yüksek oranlarda laurik asit içermektedir (14). Bu oranda yüksek laurik asit içeren yağların şampuan ve sabun formülasyonlarında kullanıldığı göz önüne alınırsa, defne meyvası çekirdek yağı belirtilen bu kozmetik alanlarda büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu sonuçlara göre defne meyvası çekirdek yağı değerlendirildiğinde, her yıl memleketimiz tarafından ithal edilen hindistan cevizi yağı ve palmiye çekirdek yağı konusunda büyük ölçüde ithal ikamesi sağlanabilir. Bu amaçla defne meyvası çekirdeğinden sabit yağ üretimi düşünülürse, öncelikle perikarp ve çekirdeğin birbirinden kolayca ayrılması için gerekli olan yöntemin araştırılması gerekir. ✎

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Baytop, A. : "Farmasötik Botanik" İstanbul Üniv. Yay. No. 3158, İstanbul, 1983, s.197
2. Tanker, M. ve Tanker, N. : "Farmakognozi-II Ders Kitabı" Reman Basımevi, İstanbul, 1976. s.62-63
3. Baytop, T. : "Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri" İstanbul Üniv. Yay. No. 1039, İstanbul, 1983. s.143-145
4. Baytop, T. : "Farmakognozi-II Ders Kitabı" İstanbul Üniv. Yay. No. 2003, İstanbul, 1983. s.112
5. Grieve, M. : "A Modern Herbal" Middlesex, England, 1982. p. 464
6. Acar, İ. : Defne (*Laurus nobilis* L.) Yaprağı ve Yaprak Eterik Yağının Üretilmesi ve Değerlendirilmesi, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten Seri No. 186, Ankara, 1987. s. 10
7. Davis, P. H. : "Flora of Turkey" 7, Edinburg, 1982. p. 535
8. Yurdagül, M. : Bitkisel Yağ Sanayiinin Ülkemiz Ekonomisindeki Yeri ve Sanayinin Sorunları, İGEME Dış Ticaret Forum, 2(12), Ankara, 1988. s.4-6
9. Gök, S. : Bitkisel Yağlar ve İhracat Potansiyelleri, İGEME Dış Ticaret Forum, 2(12), Ankara, 1988. s. 7-12
10. İGEME, Dış Ticaret İstatistikleri, Ankara, 1989. s.183-184
11. Fachini, S. : Industrial Utilization of the Laurel, Giorn. Chim. Ind. Applicata 2: 1920. s.163-166 CA: 14: 2725 (1920).
12. Windholz, M., Budavari, S., Blumetti, R.F., Otterbein, E.S. : "The Merck Index" Rahway, U.S.A., 1983. s.775
13. Rıaz, M., Ashraf, C.M., Merdical and Insecticidae Plants of Lauraceae Family. Miscella Neous Aspects of the Plant *Laurus nobilis* Linn. Part I, Hamdard, 30(4) 1987. s.21-30
14. Swern, D.: Bailey's Industrial Oil and Products, John Wiley and Sons, New York, 1979.
15. Trease, G. E. and Evans, W. C. : "Pharmacognosy" Bailliere Tindall, London, 1978. s.296
16. Yazıcıoğlu, T. : Türk defne (*Laurus nobilis* L.) Meyvalarının Terkibi ve Bu Meyvalardan Elde Olunan Yağlar Üzerinde Araştırmalar, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yıllığı 2 : 1952. s. 51

17. Pruthi, I. S. : "Spiced and Condiments" National Book Trust, New Delhi, India, 1979. s.35-38
18. Duke, A.J. : "Handbook of Medicinal Herbs" Florida, U.S.A., 1987. s. 271
19. Hegnauer, R.: Chemotaxonomie der Pflanzen, Bant 4, Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart, 1966. p.363
20. Yazıcıoğlu, T., Karaali, A. : Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri, TÜBİTAK, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, Yayın No. 70, Gebze, 1983. s.66-69
21. Mac Gregor, J.T., Laylon, L.L. , Buttery, R.G. : California Bay Oil, II. Biological Effects of Constituents, J. Agric, Food Chem. 22(5) 1974. s.777-80
CA : 81:146658q (1974).
22. Williams, S. : "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists" Virginia, U.S.A., 1984. p. 503-515
23. The United States Pharmacopeia (U.S.P XX), Mach Printing Co. Easton , Pa., 1980. p. 919-920
24. British Pharmacopeia, Vol. II, The University Printing House, Cambridge, England, 1980. p. A101-103
25. Alpar, S.R. : "Sınai Kimya Analiz Metodları" İstanbul, 1982. s.430
26. Kusz, P., Andrysiak, A., Czelakowski, W., Bobinski, J. : Gas Chromatographic Separation of Chlorinated C₁ - C₃ Hydrocarbons, Journal of Chromatography, 254, 1983. s.163-170