

**HAŞHAŞ (*Papaver somniferum* L.) TOHUM YAĞI
EKSTRAKSİYONU VE YAĞIN
KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ**

**Kimya Müh. Bikem ÖZTÜRK KALENDER
YÜKSEK LISANS TEZİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Şubat - 2002

**HAŞHAŞ (*Papaver somniferum* L.) TOHUM YAĞI
EKSTRAKSİYONU VE YAĞIN
KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ**

Kimya Müh. Bikem ÖZTÜRK KALENDER
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat - 2002

“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 000255

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAŞHAŞ (*Papaver somniferum* L.) TOHUM YAĞI EKSTRAKSİYONU VE YAĞIN KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ

BIKEM ÖZTÜRK KALENDER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Nezihe AZCAN

2002, 88 sayfa

Bu çalışmada haşhaş tohum yağlarının ekstraksiyon parametreleri (ekstraksiyon tipi, ekstraksiyon süresi ve çözücü seçimi) ve kompozisyonları belirlenmiştir.

Sarı, beyaz ve gri-mavi haşhaş tohumlarından Türkiye’de yaygın olarak yetişmekte olan sarı tohumun içermiş olduğu kül miktarı (%5,7), ham protein miktarı (%20,3), ağır metaller (%0,012) ve besi elementleri (%0,675) tayin edilmiştir. Üç tip haşhaş tohumundan (sarı, beyaz, gri-mavi) Soxhlet ile farklı çözücüler kullanılarak ekstre edilen yağların verimleri kuru baz üzerinden hesaplanmış olup, sırasıyla %32,3 - 51,5, %36,1 - 37,4, %32,4 - 34,7 değerlerinde bulunmuştur. Sarı tohumun mekanik ekstraksiyonu (hidrolik pres ile) sonucunda %32,3 oranında yağ elde edilmiştir. Küspede kalan yağ miktarı %17,6 olup, protein miktarı ise %22,3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca sarı haşhaş tohumundan yerinde alkolleme (esterleştirme) reaksiyonları ile alkil esterleri formunda yağ elde edilmiştir.

Farklı yöntemlerle elde edilen yağların içermiş olduğu yağ asitleri metil esterleri formuna dönüştürülerek GC/MS analizi ile kompozisyonları belirlenmiştir. Kullanılan çözücü sistemine ve haşhaş tohumunun rengine göre yağların ana bileşiklerini linoleik (%56,4 - 72,6), oleik (%12,7 - 19,6), palmitik (%7,8 - 16,3) ve stearik (%1,9 - 3,2) asitler oluşturmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyon ile elde edilen yağların verimleri ve kompozisyonları karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Papaver somniferum* L., tohum yağı, ekstraksiyon, yağ asitleri, tohum analizi

TEŞEKKÜR

Tez süresi boyunca yakın ilgi, anlayış ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa KARA'ya

Yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Sedat H. BEİS'e,

Ağır metal analizlerine yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL'a,

GC/MS analizlerini yapan Yrd. Doç. Dr. Özlem ONAY'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen laboratuvar teknisyeni Hediye ATSÜREN'e

Tezin yazım aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen ablam Ferah ÖZTÜRK'e

Tez süresi boyunca bana manevi destek sağlayan eşim A. Said KALENDER'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Haşhaşın (<i>Papaver somniferum</i> L.) Özellikleri	3
2.1.1. Haşhaşın oluşum süreci.....	3
2.1.2. Haşhaşın botanik özellikleri.....	4
2.1.3. Haşhaşın Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı	5
2.1.3.1. Türkiye'nin haşhaş tohumu ihracatı.....	9
2.1.4. Haşhaşın kullanım alanları.....	10
2.1.4.1. Haşhaş kapsül kabuklarının kullanım alanları.....	11
2.1.4.2. Haşhaş tohum ve tohum yağının kullanım alanları.....	11
2.2. Katı ve Sıvı Yağlar.....	15
2.2.1. Yağ asitleri.....	16
2.2.1.1. Doymuş yağ asitleri.....	17
2.2.1.2. Doymamış yağ asitleri.....	18
2.3. Ekstraksiyon	20
2.4. Ekstraksiyona Etki Eden Faktörler	21
2.4.1. Ekstraktör yapısı.....	21
2.4.2. Çözücü özellikleri	23
2.4.3. Parçacık boyutu.....	24
2.4.4. Ekstraksiyon sıcaklığı.....	25

	Sayfa No
2.4.5. Nem	26
2.4.6. Çözücü/katı oranı.....	27
2.5. Ekstraksiyon Çeşitleri.....	27
2.5.1. Çözücü ekstraksiyonu.....	27
2.5.2. Mekanik ekstraksiyon.....	29
2.5.2.1. Mekanik ekstraksiyondan önce tohumlara uygulanan işlemler.....	30
2.5.2.2. Mekanik ekstraksiyona etki eden parametreler.....	31
2.5.2.3. Ekstre edilen yağa uygulanan işlemler.....	31
2.6. Yerinde Esterleştirme (In-Situ Alcoholysis) İle Metil Esteri Formunda Yağ Eldesi.....	32
2.7. Haşhaş Tohumu İle Yapılan Çalışmalar.....	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Aletler.....	35
3.1.1. Materyal.....	35
3.1.2. Kimyasal maddeler.....	35
3.1.3. Kullanılan aletler.....	36
3.2. Deneysel Çalışma.....	37
3.2.1. Kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	37
3.2.1.1. Nem tayini.....	37
3.2.1.2. Kül miktar tayini.....	37
3.2.1.3. Ham protein miktar tayini.....	38
3.2.1.4. Ağır metaller ve besi elementleri tayini.....	39
3.2.2. Haşhaş tohumundan yağ ekstraksiyonu	39
3.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu.....	39
3.2.2.2. Mekanik ekstraksiyon (presleme).....	41
3.2.3. Yerinde esterleştirme (in-situ alcoholysis) ile metil esteri formunda yağ eldesi	44

	Sayfa No
3.2.4. Ticari firmadan sağlanan küspe ve posanın yağ içerikleri.....	45
3.2.5. Yağlara uygulanan işlemler.....	45
3.2.5.1. Yoğunluk tayini.....	45
3.2.5.2. Ham protein miktar tayini.....	45
3.2.6. Yağ asidi metil esterlerinin hazırlanması.....	46
3.2.6.1. Boron triflorür ile esterleştirme.....	46
3.2.6.2. Metanol - potasyum hidroksit ile metilleme.....	46
3.2.7. Yağ asitlerinin tanımlanması.....	46
3.2.7.1. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC/MS)	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR.....	49
4.1. Hammaddenin Özellikleri.....	49
4.1.1. Nem miktarı.....	49
4.1.2. Kül miktar tayini.....	49
4.1.3. Ham protein miktar tayini.....	50
4.1.4. Ağır metaller ve besi elementlerinin tayini.....	50
4.2. Haşhaş Tohumundan Elde Edilen Yağ Verimleri.....	52
4.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu.....	52
4.2.3. Mekanik ekstraksiyon (presleme).....	59
4.3. Yerinde Esterleştirme (In-Situ Alcoholysis) İle Metil Esteri Formunda Yağ Eldesi.....	61
4.4. Ticari Firmadan Sağlanan Küspe ve Mumsu Kısımın Yağ İçerikleri.....	62
4.5. Yağlara Uygulanan İşlemler.....	62
4.5.1. Yoğunluk tayini.....	63
4.5.2. Ham protein miktar tayini.....	63
4.6. Yağ Asitleri.....	63
5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	77

KAYNAKLAR..... 84

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
2.1.	Haşhaşın Türkiye'deki dağılımı..... 6
2.2.	Haşhaş tohumu ihracat verilerinin yıllara göre değişimi..... 10
2.3.	Sarı renkli haşhaş tohumu..... 13
2.4.	Beyaz renkli haşhaş tohumu..... 13
2.5.	Gri-mavi renkli haşhaş tohumu..... 14
2.6.	Pembe renkli haşhaş tohumu..... 14
2.7.	Karosel tipi ekstraktör..... 23
2.8.	Vidali pres (Krupp)..... 30
3.1.	Soxhlet ekstraksiyon basamakları..... 40
3.2.	Mekanik ekstraksiyon ile yağ eldesi..... 42
3.3.	Mekanik ekstraksiyonda kullanılan pres..... 43
3.4.	Yerinde esterleştirme ile metil esteri formunda yağ eldesi..... 44
3.5.	Haşhaş tohumlarına uygulanan işlemler..... 48
4.1.	Sarı haşhaş tohumunun kompozisyonu..... 51
4.2.	Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağ verimlerinin zamana karşı değişimi..... 56
4.3.	Üç farklı haşhaş tohumundan (sarı, beyaz, gri-mavi) hekzan ile elde edilen yağ veriminin zamana karşı değişimi..... 57
4.4.	Sarı tohumun hekzanla ekstraksiyonunda 20 dakikalık fraksiyonların verimlerinin zamana karşı değişimi..... 59
4.5.	Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağların yağ asitlerinin ana bileşiklerinin karşılaştırılması.... 65
4.6.	Sarı haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağların yağ asidi ana bileşiklerinin zamana karşı değişimi 67
4.7.	Sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumlarından hekzan ile elde edilen yağların yağ asitleri ana bileşiklerinin karşılaştırılması..... 69
4.8.	Sarı haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın GC/MS kromatogramı..... 74

	Sayfa No
4.9. Ticari haşhaş yağının GC/MS kromatogramı.....	75
4.10. Sarı haşhaş tohumundan yerinde esterleştirme ile elde edilen metil esteri formundaki yağın GC/MS kromatogramı.....	76

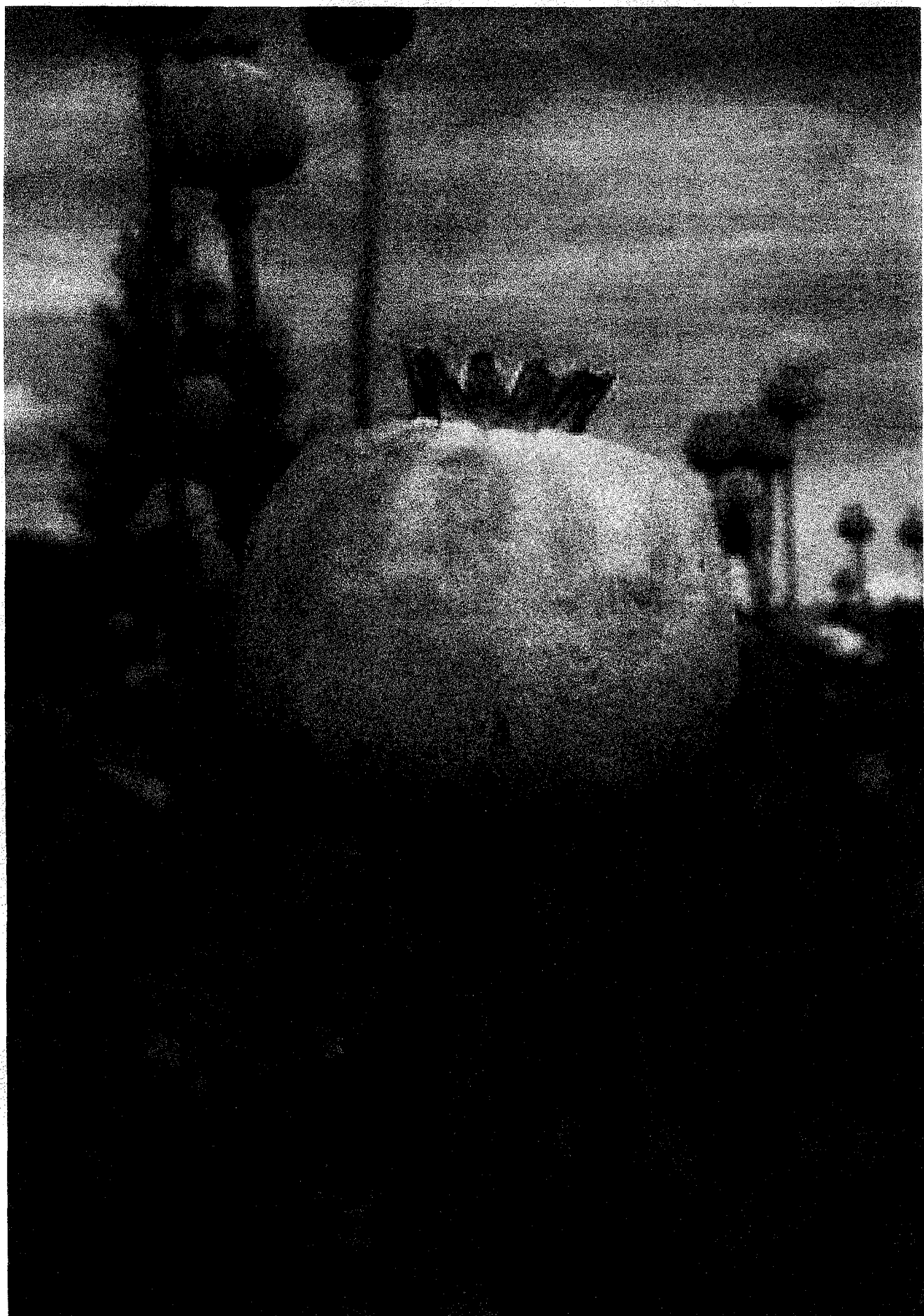
ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
2.1.	Haşhaş tohumu ihraç eden ülkeler (metrik ton)..... 7
2.2.	Haşhaş tohumu ithal eden ülkeler (metrik ton)..... 8
2.3.	Türkiye'nin haşhaş tohumu ihracat verileri..... 9
2.4.	Yaygın olarak bulunan doymuş yağ asitleri..... 17
2.5.	Yaygın olarak bulunan monoetilenik doymamış yağ asitleri..... 19
2.6.	Yaygın olarak bulunan polietilenik doymamış yağ asitleri..... 20
2.7.	Farklı ülkelerde yetişen haşhaş tohumunun içerdiği yağ asitleri..... 34
3.1.	Soxhlet ekstraksiyonunda kullanılan çözücü sistemleri..... 41
3.2.	Yağ asitleri için GC/MS analiz koşulları..... 47
4.1.	Farklı haşhaş tohumlarının içerdikleri nem miktarları..... 49
4.2.	Sarı haşhaş tohumunun içerdiği ağır metaller ve miktarları..... 50
4.3.	Sarı haşhaş tohumunun içerdiği besi elementleri ve miktarları..... 50
4.4.	Ezilmemiş sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağ verimleri 52
4.5.	Ezilmiş sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağ verimleri..... 53
4.6.	Ezilmiş sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağ verimleri..... 53
4.7.	Sarı haşhaş tohumunun ekstraksiyonu sırasında 2 saat aralıklarla alınan yağ fraksiyonları..... 54
4.8.	Beyaz ve gri-mavi haşhaş tohumunun ekstraksiyonu sırasında 2 saat aralıklarla alınan yağ fraksiyonları..... 55
4.9.	Sarı tohumun ekstraksiyonu sırasında 20 dakika aralıklarla alınan yağ fraksiyonları..... 58
4.10.	Ham yağın santrifüjlenmesi 60
4.11.	Sarı haşhaş tohumunun pres verimi, küspede kalan yağ ve ham protein miktarları 60

4.12.	Yerinde esterleştirme ile metil, etil, propil esteri formunda elde edilen yağ ve işlenmiş materyellerin içinde kalan yağ verimleri.....	61
4.13.	Presleme sonucu elde edilen küspe ve mumsu kısmın yağ içeriği.....	62
4.14.	Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemlerine göre elde edilen yağların kompozisyonu.....	64
4.15.	Sarı haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonunun zamana göre değişimi.....	66
4.16.	Beyaz haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonu.....	68
4.17.	Gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonu.....	68
4.18.	Sarı haşhaş tohumundan yerinde esterleştirme ile elde edilen metil etseri formundaki yağın kompozisyonu.....	70
4.19.	Ticari haşhaş yağının kompozisyonu.....	71
4.20.	Ticari firmadan sağlanan küspede kalan yağın kompozisyonu.....	72
4.21.	Ticari firmadan sağlanan mumsu kısmın içermiş olduğu yağın kompozisyonu.....	73
5.1.	Sarı haşhaş tohumunun kompozisyonu.....	77
5.2.	Üç tip tohumun hekzan ile ekstraksiyonundan elde edilen yağların kompozisyonu.....	79
5.3.	Pres ile elde edilen sarı haşhaş tohum yağı, küspesi ve mumsu kısmın yağ asidi bileşikleri.....	81
5.4.	Sarı tohumdan çözücü (hekzan) ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyonu ile elde edilen yağların kompozisyonlarının karşılaştırılması.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GC/MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi
D	: Difüzyon katsayısı
Mo	: Ekstre edilecek madde viskozitesi
Ms	: Çözücü viskozitesi
C	: Ekstraksiyon süresi (dk)
T	: Ekstraksiyon sıcaklığı (°F)
K ve n	: Ekstraksiyon sabitleri
Vs	: Titrasyonda sarfedilen asit hacmi
Ns	: Titrasyonda kullanılan asidin normalitesi
Vb	: Titrasyonda kör numune için sarfedilen asit hacmi
Fb	: Protein faktörü
d	: Yoğunluk
c	: Piknometrenin yağ ile birlikte tartımı
a	: Piknometrenin darası
b	: Piknometrenin su ile birlikte tartımı
T.M.O.	: Toprak Mahsülleri Ofisi
D.İ.E.	: Devlet İstatistik Enstitüsü



1.GİRİŞ ve AMAÇ

Çok eski zamanlardan beri yağların temel besin maddesi bileşenlerinden biri olduğu bilinmektedir. Yağlar hem yüksek miktarda enerji hem de vücut için gerekli olan temel maddeleri içermektedir. Bunlara ek olarak yiyeceklere hoş bir tat ve lezzet verir.

Sanayileşmiş toplumdaki bir insanın yaşamı boyunca yağ tüketimi yaklaşık 3 tondur. Bu miktarın hemen hemen yarısı dolaylı olarak alınmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ise yağ tüketimi Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün tavsiye ettiği miktarın çok altındadır. Bunun nedeni ise dünya kaynaklarının tam olarak değerlendirilememesidir. Arzu edildiği takdirde yağlı tohum tarımı dünya nüfus artış hızından daha hızlı artırılabilir. Tüketim fazlalığı ve besinlerin temel maddesi olmasından dolayı yağların ekonomik değeri çok büyüktür. Dünyada en çok ticareti yapılan ikinci büyük madde olması bunu kanıtlamaktadır ve birçok ülkede gayri safi milli hasılanın ve dövizin temel kaynağıdır (Bockisch, 1998).

Ülkemizde endüstriyel olarak zeytin, ayçiçeği, mısır, fındık, soya ve pamuktan yağ üretilmekte olup yağ verimi yüksek olan kanola bitkisinin tarımının yapılması da Tarım Bakanlığı'na onaylanmıştır. Devlet İstatistik Enstitüsü'nden alınan 1985 yılının verilerine göre, Türkiye'de yağlı tohum üretiminin yeterli olmadığı belirlenmesine rağmen bugün, bitkisel yağ üretimi yapan firmalardan edinilen bilgiler doğrultusunda Türkiye'nin ayçiçek yağı üretimi son yıllarda büyük bir hızla artış gözlendiği belirlenmiştir. Örneğin ayçiçek yağı ihracatı 1996 yılında 25.209 ton iken, 2001 yılındaki değer 39.076 tondur (Türkiye Tüm Birlikler, 2002). Yağ verimi yüksek olan haşhaş tohumundan yağ üretimi ise sadece presle atölye boyutlarında gerçekleşmekte olup, endüstriyel üretimine rastlanmamıştır. Elde edilen haşhaş yağı sadece yetiştirildiği yörelerde yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır.

Haşhaşla yapılan çalışmaların büyük bir kısmı kapsüllerinin narkotik özelliklerini ve uygulamalarını kapsamaktadır. Haşhaş tohumu ile ilgili çok fazla çalışma olmamasına rağmen tohumun değerlendirilmesi çok eski zamanlara dayanmaktadır. Hindistan'da üretilen tohumların büyük bir kısmı yemeklerde

baharat olarak kullanılırken kuru sapsarı ise yan ürün olarak değerlendirilmekte ve içermiş olduğu alkaloidlerin ekstraksiyonu için kimyasal fabrikalara satılmaktadır.

Haşhaş tarımının yapıldığı Avrupa'da ve dünyadaki diğer gelişmiş ülkelerde tohumun önemi son yıllarda artmaktadır. Tohumun içerisinde mevcut olan temel kimyasal bileşiklerden dolayı değerlendirme alanı oldukça geniştir. Tohum yağı yemeklik yağ olarak kullanılmasının yanında sabun, boya ve parlaticı üretiminde önemli bir hammaddedir. Avustralya'dan edilen bilgilere göre yıllık 1.700-2.300 ton tohumun %60'ı gıda, %40'ı ise endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır (Bernath, 1998).

Haşhaş tohum yağının biyolojik etkilerinin ayçiçek ve zeytin yağına benzer olduğu kanıtlanmış ve insan sağlığı için umut verici bir yağ olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel olarak üretimi henüz gerçekleştirilmeyen haşhaş tohum yağının ekstraksiyon parametrelerinin (ekstraksiyon tipi, ekstraksiyon süresi, çözücü sistemi), yağ kompozisyonunun belirlenmesidir. Ayrıca ticari bir firmanın pres ile üretmiş olduğu haşhaş yağının kompozisyonunun ve bu firmadan sağlanan küspe (yağı alınmış materyal) ile mumsu kısmın yağ içeriği ve kompozisyonunun belirlenmesidir.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde haşhaşın (*Papaver somniferum* L.) özellikleri, Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı, kullanım alanları, haşhaş tohumunun kimyasal bileşimi, haşhaş tohumu ve haşhaş yağının ithalat-ihracat değerleri, katı ve sıvı yağlar hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca yağ asitlerinin üretimi ve kullanımına dair bilgiler yer almaktadır.

2.1. Haşhaşın (*Papaver somniferum* L.) Özellikleri

Akdeniz kıyı kesimlerinde üretilen haşhaş, botanikte *Papaver somniferum* L. olarak adlandırılır. Bu tür, ilk olarak 1753'te Linnaeus tarafından Genera Plantarum olarak sınıflandırılmıştır. Çeşitli şekillerde faydalanılan kültür haşhaşının diğer bitkiler arasındaki gruplandırılması aşağıdaki gibidir:

Takım	: Rhoedales
Familya	: Papaveraceae
Cinsi	: <i>Papaver</i>
Tür	: <i>Papaver somniferum</i> L.

Papaver Latince'de gelincik, somniferum ise uyku verici-rüya gördürücü anlamına gelmektedir. Bu sınıflandırmaya göre tarımı yapılan haşhaş; tarlalarda, kırlarda kendiliğinden yetişen gelincikle uzaktan akrabadır. Pek çok alt türü olan *Papaver somniferum* L. türünün Türkiye'de yetiştirilen alt türü *Papaver somniferum* var. *glabrum* Boiss.'dir. (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 2000; Trease ve ark., 1972).

2.1.1. Haşhaşın oluşum süreci

Kültür haşhaşı tek yıllık bir bitkidir. Tohumlar yeterli rutubet ve sıcaklıkta 7-12 günde çimlenip, filizlenir. Haşhaş ilk çift yaprağını 10-14 günde, ikinci çift yaprağını 6-10 günde, üçüncü çift yaprağını 5-8 günde, dördüncü çift yaprağını ise 4-6 günde meydana getirir. Haşhaşın ekimi kışlık (sonbaharda) ve yazlık (ilkbaharda) olarak yapılabilir. Fakat kışıklarda tomurcuklanma 190-200 günde

başlarken, yazlıklarda bu süre 50-60 gün olmaktadır. Tomurcukların görülmesinden 9-13 gün sonra haşhaş çiçek açmaya başlar. Tohumların ekilmesinden kapsüllerin kurummasına kadar geçen süre; kışlık haşhaşta 270-280 gün, yazlıklarda ise 110-120 gün olmaktadır. Ekim ortasında ekilen kışlık haşhaşla, mart ortasında ekilen yazlık haşhaş arasında ekim zamanı bakımından 150 günlük bir fark olmakla birlikte, bu süre kapsül oluşmasında 7-15 güne düşer. Yani kışlık haşhaşlar yazlık haşhaşlardan bir, iki hafta daha erken olgunlaşır (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

2.1.2. Haşhaşın botanik özellikleri

Haşhaş bitkisinin boyu iklim ve yetiştirme şartlarına bağlı olarak 30-165 cm arasında değişmektedir. Ana kapsülün yerden yüksekliği dikkate alındığında, normal şartlarda yetiştirilen bitkilerin boyu ortalama 1 m civarındadır. Haşhaş bitkisi, pürüzsüz, az veya çok sıvama mum tabakasıyla kaplı, grimsi yeşil, olgunlaşma döneminde kahverengimsi sarı renkte sap ve dallara sahiptir. Bazı bitkilerde özellikle sap ve dalların kapsüle yakın kısımlarında dikenimsi tüylere rastlanır.

Yapraklar gerek şekil gerekse büyüklük itibarıyla bitkinin alt, orta ve üst kısımlarında farklılık göstermektedir. Alt kısımlardaki yapraklar ince-uzun, ortadaki yapraklar geniş-uzun, üst yapraklar ve özellikle de çiçek koruma yaprakları kalp şeklinde ve küçüktür. Yaprak kenarları az-çok dişli ve mum tabakası ile kaplıdır.

Haşhaş bitkisinde ana sap ve her dalın ucunda bir tomurcuk oluşur. Tomurcuklar, dışı yaprak renginde içi ise beyaz ve pamuksu görünümde iki adet çanak yaprağı ile sarılmıştır. İçte beyaz veya mor renkli dört adet taç yaprağı bulunmaktadır.

Tomurcuğun ortasında kapsül bulunur. Haşhaş sabahları tan yerinin ağırmasıyla çiçek açmaya başlar. Güneşin biraz yükselmesi ile çiçek açma son bulur. Açan çiçeklerde dıştaki iki adet çanak yaprağı hemen düşer. Taç yaprakları ise ortalama 24 saat üzerinde kalmaktadır. Haşhaşın taç yapraklarının (çiçek) rengi farklıdır. Sarı ve beyaz tohumlu haşhaş çeşitleri beyaz çiçek açar. Gri-mavi, çiğ kahve, pembe tohum renkli çeşitler ise, mor nadiren kırmızı çiçek açmaktadır.

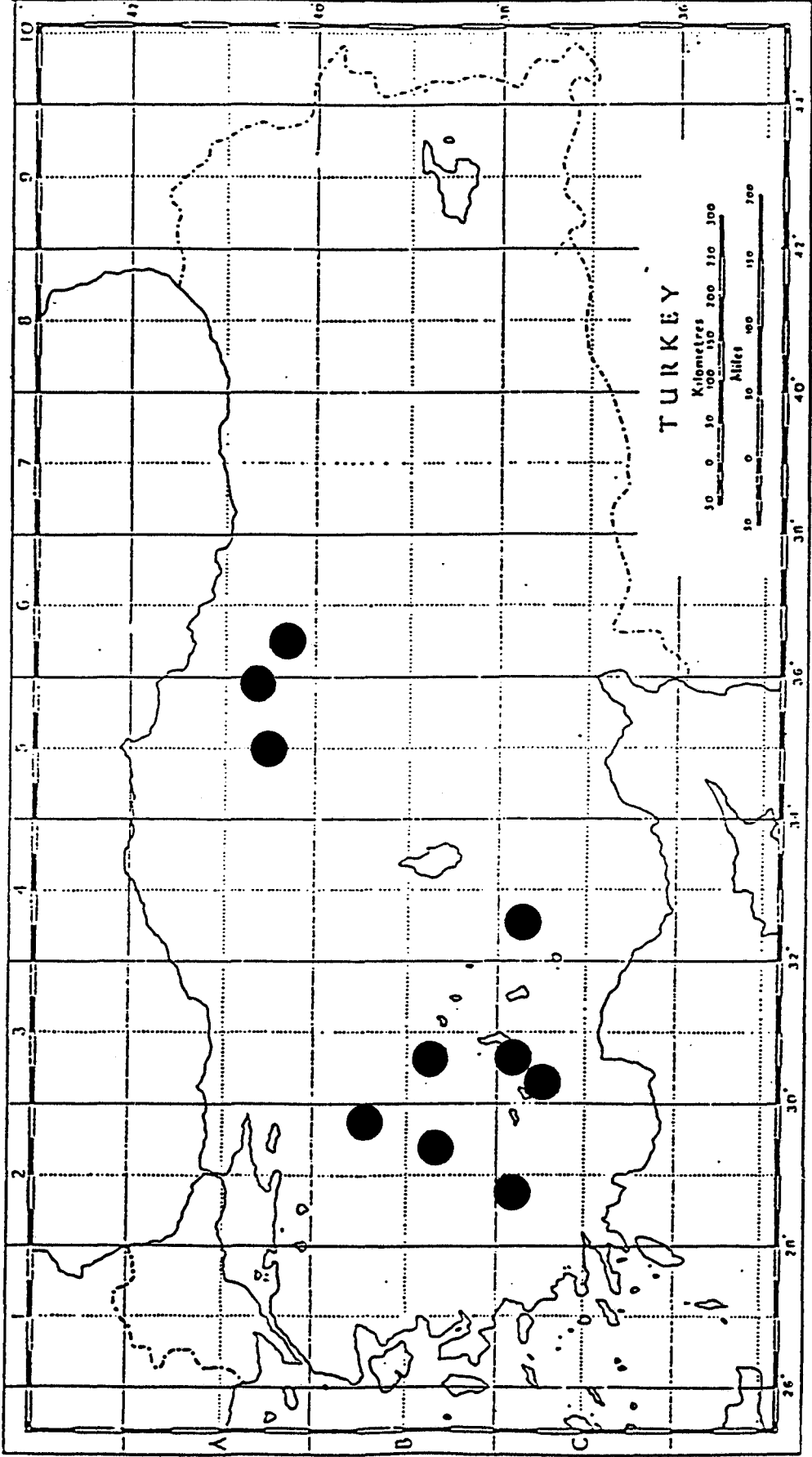
Türkiye’de en fazla yetiştirilen haşhaşlar sırasıyla sarı, gri-mavi ve beyaz çeşitlerdir. Diğer renklere ise bu çeşitler içinde karışık olarak rastlanır.

Kapsüller ana saptan yan dallara göre orantılı olarak küçülür. Haşhaş kapsülleri dış görünüş itibariyle oval, konik, yuvarlak ve fiçı şekillerinde olabilmektedir. Türkiye haşhaşlarında en fazla görünen şekiller konik ve yuvarlaktır. Haşhaş kapsülünün tepesinde ortalama 12 civarında parçalı tepecik (stigma) bulunur. Tepecik parçası sayısı kadar kapsül içinde zar (perde) bulunur ki tohumlar bunlar üzerinde oluşur. Özellikle kabuklardaki morfin verimi bakımından önemli olan kapsül özelliği pus (mum) örtüsüdür. Kapsüller olgunlaşınca kadar yüzeysel olarak, dallar ve yapraklarda olduğu gibi bir mum tabakasıyla kaplıdır. Bu mum tabakası parmakla sıyrılabilir. Bazı bitkilerde ise bu pus tabakası ya çok zayıftır ya da tamamen kaybolmuştur. Böyle bitkilere pussuz bitkiler denir. Pussuz çeşitlerin kapsül kabuklarında morfin oranı oldukça yüksektir (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

2.1.3. Haşhaşın Türkiye’deki ve dünyadaki yayılışı

Haşhaş tarımı ve ürünlerinin değerlendirilmesi, ülkemiz açısından olduğu kadar diğer ülkeler açısından da narkotik karakteri olması nedeniyle büyük öneme sahiptir. Haşhaş kapsülleri teknik olgunlukta çizildiğinde bitki usaresi dışarı sızmaktadır. Bu lateks ülkemizde Afyon olarak bilinmektedir. Afyon’un ihtiva ettiği morfin, kodein gibi alkaloidlerden tıpta faydalanılmakla birlikte, bağımlılık yapan ve yasa dışı pazarlanan uyuşturucuların imalinde de kullanılmaktadır. Bu özellikler nedeniyle haşhaş tarımı uluslararası platformda devamlı tartışma konusu olmuştur. Tartışmalar sonucunda çeşitli tarihlerde ve bağlayıcı nitelikte uluslararası antlaşmalar yapılmış, ülkemiz de bu antlaşmalarda yerini almıştır.

Günümüzde Afyon, Amasya, Burdur, Çorum, Denizli, Isparta, Konya, Kütahya, Tokat ve Uşak olmak üzere 10 ilimizde haşhaş ekimine izin verilmektedir. Haşhaşın Türkiye’deki dağılımı Şekil 2.1.’de gösterilmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990).



Şekil 2.1. Haşhaşın Türkiye'deki dağılımı

Dünyada yasal olarak haşhaş üretimi yapılan başlıca ülkeler Hindistan, Türkiye, Tazmanya ve Avustralya'dır. Güneybatı Asya'da Pakistan, İran ve Afganistan'da üretilmektedir. Ayrıca Lübnan, Guatemala, Kolombiya ve Meksika'da da ekimi yapılmaktadır. Bunun dışında yasal olmadan Birmanya, Laos ve Tayland'da, güneydoğu Çin'de ve kuzeybatı Vietnam'da üretilmektedir. Gıda ve Ziraat Organizasyonunun (FAO) 1996 yılı verilerine göre haşhaş tohum ihracatı ve ithalatı yapan ülkelerin beş yıllık değerleri Çizelge 2.1.-2.2.'de verilmektedir (Booth., 2000; Bernath, 1998).

Çizelge 2.1. Haşhaş tohumu ihraç eden ülkeler (metrik ton)

Ülkeler	Yıllar				
	1990	1991	1992	1993	1994
Avustralya	3013	3153	4688	5654	6904
Çek Cumhuriyeti	0	0	0	5386	20288
Danimarka	740	559	506	661	605
Fransa	391	809	2224	3220	1998
Almanya	666	2607	332	711	428
Macaristan	0	2988	1151	650	829
Hollanda	3423	3850	4931	10285	12161
Pakistan	6406	4419	1391	3596	9038
Slovakya	0	0	0	243	569
İspanya	1259	272	1671	1612	710
İsveç	25	59	8	122	137
Türkiye	3971	5066	6866	4995	6039
A.B.D.	278	97	80	118	388

Çizelge 2.1.'de görüldüğü gibi 1994 yılı verilerine göre Türkiye haşhaş tohum ihracatında beşinci sırayı almaktadır. 1990-1994 yılları içerisindeki verilere bakıldığında tohum ihracatında artış gözlenmektedir.

Çizelge 2.2. Haşhaş tohumu ithal eden ülkeler (metrik ton)

Ülkeler	Yıllar				
	1990	1991	1992	1993	1994
Avusturya	1695	1514	1398	1640	1662
Kanada	447	685	722	711	1548
Danimarka	1625	2095	1593	1786	1755
Fransa	297	273	755	1505	232
Almanya	5921	6022	7297	7560	6710
Macaristan	0	210	398	477	577
Hollanda	3821	4671	3897	3929	5283
Pakistan	922	37	322	392	311
Hırvatistan	0	0	151	163	216
Hindistan	2083	129	3192	3525	3525
İsveç	874	914	875	820	1142
İsrail	467	421	200	0	0
A.B.D.	3355	4989	4882	5162	5619
İtalya	99	112	90	139	172
Japonya	367	372	221	301	332
Malezya	254	467	344	285	461
Norveç	174	224	207	229	220
Kuzey Afrika	48	109	74	146	146
Birleşik Krallık	836	710	796	680	851
Yugoslavya	312	250	350	110	110

Çizelge 2.2.'de görüldüğü gibi 1994 yılı verilerine göre Almanya, Hollanda ve A.B.D. en fazla haşhaş tohum ithalatı yapan ülkelerdir. Türkiye'nin haşhaş tohum ithalatı bulunmamaktadır.

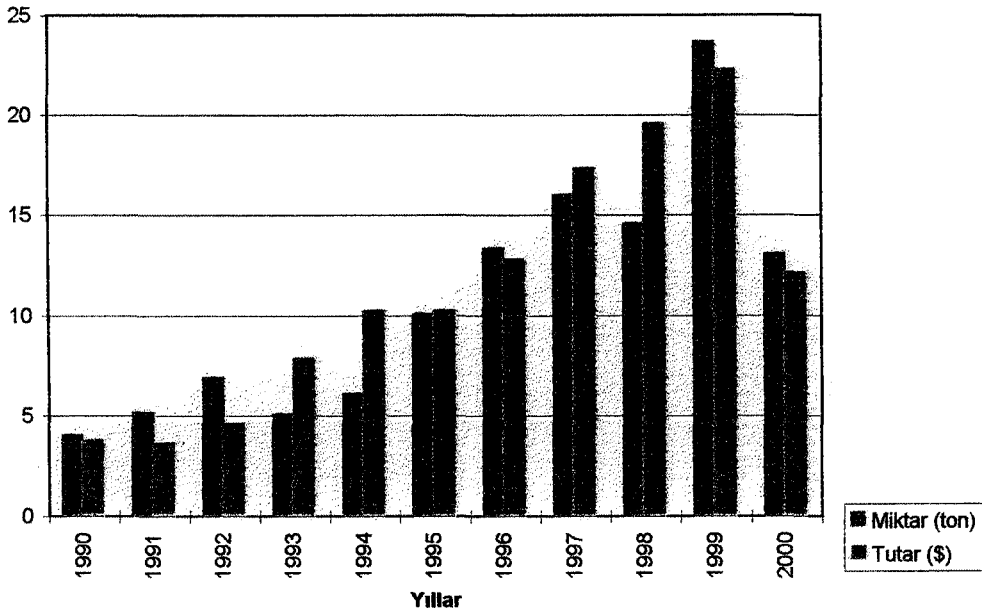
2.1.3.1. Türkiye'nin haşhaş tohumu ihracatı

Haşhaş üretim potansiyeli yüksek olan ülkemizde haşhaş tohumu, tohumluk ve tohumluk olmayan, şeklinde iki türlü ihraç edilmektedir. Haşhaş tohumu ile ilgili Devlet İstatistik Enstitüsü'nden alınan bilgiler Çizelge 2.3.'de verilmektedir. İhracat verilerinin yıllara göre değişimi ise sütun grafik olarak Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Türkiye'nin haşhaş tohumu ihracat verileri

YILLAR	TOHURLUK			TOHURLUK OLMAYAN			TOPLAM		
	Miktar (KG)	Tutar (\$)	Birim Fiyat (\$/KG)	Miktar (KG)	Tutar (\$)	Birim Fiyat (\$/KG)	Miktar (KG)	Tutar (\$)	Birim Fiyat (\$/KG)
1990	41.015	35.998	0,877	3.929.681	3.642.350	0,926	3.970.696	3.678.348	0,926
1991	-	-	-	5.065.899	3.545.237	0,699	5.065.899	3.545.237	0,699
1992	-	-	-	6.865.631	4.545.619	0,662	6.865.631	4.545.619	0,662
1993	16.470	14.658	0,889	4.994.911	7.753.637	1,552	5.011.381	7.768.295	1,550
1994	-	-	-	6.039.038	10.165.212	1,683	6.039.038	10.165.212	1,683
1995	-	-	-	10.011.502	10.173.554	1,015	10.015.502	10.173.554	1,015
1996	18.500	16.923	0,914	13.303.773	12.712.859	0,955	13.322.273	12.729.782	0,955
1997	75.460	82.700	1,095	15.903.366	17.189.336	1,080	15.978.826	17.272.036	1,081
1998	45.000	54.320	1,207	14.502.733	19.479.580	1,343	14.547.733	19.533.900	1,342
1999	71.880	61.198	0,851	23.599.836	22.148.930	0,938	23.671.716	22.210.128	0,938
2000	293.50	282.49	0,962	12.720.834	11.750.900	0,923	13.014.334	12.036.390	0,924
2001 *	304.00	298.86	0,983	19.263.955	15.295.680	0,794	19.567.955	15.594.540	0,796

*: İlk sekiz aya ait verilerdir.



Şekil 2.2. Türkiye'nin haşhaş tohumu ihracat verilerinin yıllara göre değişimi

Çizelge 2.3. ve Şekil 2.2'de görüldüğü gibi haşhaş tohumu ihracatı yıllara göre artış göstermiş olmasına rağmen 2000 yılında 1999 yılına göre belirgin bir düşüş gözlenmektedir. 2000 yılında iklim koşullarının olumsuz geçmesi nedeni ile önemli oranda üretim kaybı meydana gelmiştir (T.M.O., 2000). Bu verilere göre Türkiye 12 milyon dolar karşılığında yaklaşık 13 bin ton haşhaş tohumu ihraç etmiştir. Buna göre haşhaş tohumunun birim ihraç değeri kg başına 0,924 dolardır (D.İ.E., 2001).

Devlet İstatistik Enstitüsü'nden edinilen bilgiye göre tohum yağı ihracatı 1994 yılından beri küçük miktarlarda ve ara sıra yapılmakta fakat kayda değer veriler bulunmadığından burada verilmemektedir.

2.1.4. Haşhaşın kullanım alanları

Haşhaşın en önemli iki ürünü vardır, bunlar tohumu ve kapsül kabuğudur. Bunların dışında henüz genç devresindeki bitkiler yeşil salata, bitki artığı sapsarı ise yakacak olarak ekildiği yörelerde değerlendirilmektedir. Haşhaş, bitkilerinden faydalanma yönlerine göre yapılan sınıflandırmada endüstri bitkileri ana grubunda,

bu ana grubun da; hem yağ bitkileri, hem de ilaç baharat bitkileri alt grubunda yer almaktadır (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

2.1.4.1. Haşhaş kapsül kabuklarının kullanım alanları

Türkiye’de 1972 yılına kadar, haşhaş kapsüllerinden uygun bıçaklarla çizilerek çıkarılan usarelerin toplanması şeklinde afyon elde edilmiştir. 1974 yılından itibaren kapsül çizimi yasaklanmış olup, günümüzde çizilmemiş haşhaş kapsüllerinin tohumları alındıktan sonra geriye kalan kabuklar morfin üretimi için Bolvadin’de kurulmuş olan 20.000 ton/yıl kapasiteli Afyon Alkaloidleri Fabrikasında kullanılmaktadır. Haşhaş kapsül kabuklarından üretilen morfin, diğer alkaloid türevlerine de işlenerek tıbbın hizmetine sunulmaktadır. Afyon Alkaloidleri Fabrikası normal kapasitesi ile üretim yaptığında ürünlerinin %90’ından fazlasını ihraç etmektedir.

Kapsül kabuklarının morfini alındıktan sonra geriye kalan küspe tam olarak değerlendirilememesine rağmen, %78,5 oranında organik madde içerdiğinden organik maddece zayıf toprakların geliştirilmesinde kullanılması çalışmaları denenmektedir. Bu çalışmalardan alınan ilk sonuçlar oldukça olumludur (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

2.1.4.2. Haşhaş tohum ve tohum yağının kullanım alanları

Bölüm 2.1.2.’de açıklandığı gibi, haşhaş tohumları sarı, beyaz, gri-mavi, çiğ kahve ve pembe renklindedir. Farklı renlerdeki haşhaş tohumlarının fotoğrafları Şekil 2.3.-2.6.’da gösterilmektedir. Haşhaş tohumları narkotik özellikler içermemektedir çünkü haşhaşı oluşturan tomurcuğun içindeki sıvı, tohumlar tam olarak oluşmadan önce meydana gelmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 2000; Tyler ve ark.,1976).

Tohumlar ortalama %42-58 sınırları içerisinde yağ içermektedir. Tohumların yağ oranları renklerine göre farklılık göstermektedir. Haşhaş yağı ülkemizde halen, tohumların preslenmesi şeklinde elde edilmektedir. Yüksek

kalitede haşhaş yağı elde etmek için tohumların çok iyi temizlenmesi, acı tada sebep olan kapsül parçacıkları ve diğer yabancı maddelerden arındırılması gerekir (Erdurmuş ve Öneş, 1990).

Haşhaş tohumları olduğu gibi kullanılabilir. Sarı ve gri-mavi tohumlar kek ve ekmeklerin süslenmesinde kullanılırken, Hindistan'da beyaz tohumlar değirmende öğütölerek tatlandırıcı ve yoğunlaştırıcı olarak soslara eklenir. Kısacası tohumların hemen hemen bütün bir kısmı gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Booth, 2000).

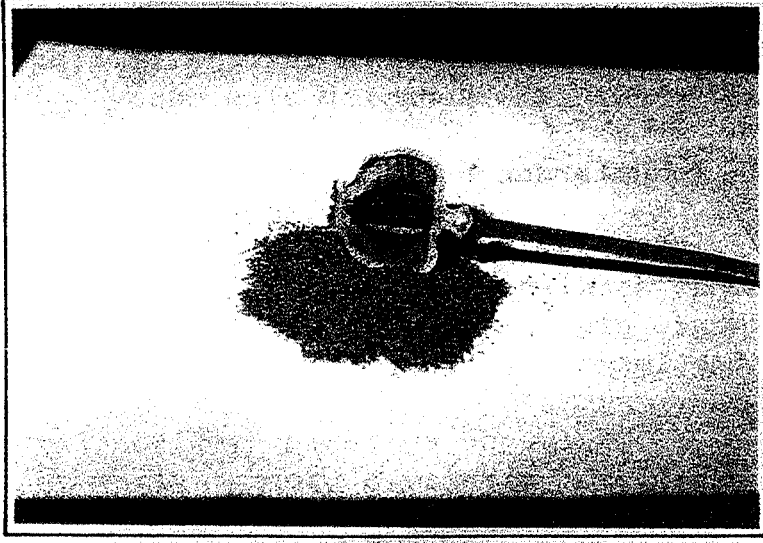
Haşhaş tohum yağı önemli bir yemeklik yağdır ve ekildiği yörelerde geleneksel Türk yiyeceklerinden olan haşhaş öreğinin yapımında kullanılmaktadır. Beyaz tohumdan elde edilen haşhaş tohum yağı belli belirsiz badem tadındadır ve yemek, salata için kullanıldığı gibi zeytin yağını inceltmek için de kullanılmaktadır. Ayrıca haşhaş yağı çabuk kuruma özelliğinden dolayı boya, vernik, sabun ve parfüm üretiminde de tercih edilmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 2000).



Şekil 2.3. Sarı renkli haşhaş tohumu



Şekil 2.4. Beyaz renkli haşhaş tohumu



Şekil 2.5. Gri-mavi renkli haşhaş tohumu



Şekil 2.6. Pembe renkli haşhaş tohumu (Türkiye’de yetişmemektedir.)

Haşhaş tohum yağının biyolojik özellikleri ayçiçek ve zeytin yağının sahip olduğu özelliklere benzerlik göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda haşhaş tohum yağının su ve yağ absorpsiyon kapasitesi, emülsifikasyon kapasitesi, köpürme kapasitesi ve yağ dengesi soya-fasülyesi ile benzer özellikler göstermekte olup, bazı avantajları belirlenmiştir (Bernath, 1998).

19. yüzyılda, Türk üreticiler haşhaşın büyük bir kısmını değerlendirmişlerdir. Preslenen tohumlardan yağ elde ederken, yağı alınmış materyal olan küspe (pres atığı) ile bitki saplarını süt hayvanlarının beslenmesinde kullanmışlardır. Haşhaş küspesi ortalama %28 ham protein ve %12 civarında ham yağ içerdiğinden, bu küspe ile beslenen hayvanlardan elde edilen süt ve bu sülle yapılan yoğurt kaliteli olmaktadır. Ayrıca pres sonucu elde edilen yağın dinlendirilmesinden sonra yağdan ayrılan mumsu kısım da yakacak olarak değerlendirilmektedir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Booth, 2000).

2.2. Katı ve Sıvı Yağlar

Katı ve sıvı yağlardan oluşan sabit yağlar üç hidrojenli gliserol ve yağ asitlerinin esterlerinden meydana gelmektedir. Sabit yağların temel bileşeni, yüksek yağ asitlerinin gliserin triesterleri olan trigliseritlerdir. Yağ molekülünün toplam ağırlığının %94-96'sını yağ asitleri, %4-6'sını ise gliserin oluşturmaktadır.

Yağlar, bitkisel veya hayvansal kaynaklardan değişik yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Sabit yağlar süt yağı ve iç yağı olarak hayvansal kaynaklardan elde edilebileceği gibi, bitkilerin meyve ve tohumlarından da (soya fasulyesi, zeytin, ayçiçeği, susam, fıstık vb.) elde edilmektedir.

Bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu bitkinin genetik çeşitliliği, yetiştirme mevsimi, iklim şartları, toprak tipi gibi koşullara göre değişmektedir (Keskin, 1970 ve Boskisch, 1998).

Yağ asidi esterlerinin, merkezde bir pozisyon (2-), dışta iki benzer pozisyondan (1-, 3-) oluşan gliserol moleküllerinin yapısı simetrikdir. Yağ asitlerinin türü de bu pozisyonların dağılımı ve trigliseritlerin karakterizasyonu ile belirlenir.

Ayrıca karbon zincirinde bulunan karbon atomu sayısına ve içermiş olduğu çift bağ sayısına göre her bir yağ asidi karakterize edilebilir.

Yağ asitlerinin yapısının, fiziksel özelliklerine çok büyük etkisi vardır. Katı ve sıvı yağların yağ asidi kompozisyonu ve doymuşluk-doymamışlık özellikleri oda sıcaklığında fiziksel olarak farklılık göstermelerine neden olmaktadır. Çifte bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir ve genellikle katıdır. Çifte bağ içeren yağ asitleri ise doymamış olarak adlandırılırlar ve genellikle sıvıdır. (Boskisch, 1998; Dieckelmann ve Heinz, 1988).

2.2.1. Yağ asitleri

Günümüzde 200'den fazla yağ asidi bilinmektedir. Bunlardan sadece çok az kısmı (%3) yenilebilir katı ve sıvı yağlarda bulunmaktadır. İlk olarak Chevreuil tarafından 1820'de palmitik ve stearik asit bulunmuştur. Daha sonra sırasıyla laurik, kaprilik, behenik, araşidik ve lignoserik asit bulunmuştur. Doğal olarak elde edilen yağ asitleri dallanmamış yapıdadır ve çoğunlukla doymuş veya 1,2 çift bağ içeren asitlerdir. Bitkisel veya hayvansal yağlar düz zincirli, 4-26 karbon atomu sayısına sahip olan trigliseritler ve 38 karbon atomu sayısına kadar olan mumsu kısımları içermektedir (Boskisch, 1998).

Cenevre isimlendirme sistemine göre her bir asit için sistematik bir isim verilmiştir. Yaygın olarak bulunan yağ asitleri basit isimlerle bilinirler; palmitik, oleik, stearik gibi. Doymuş yağ asitleri karbon atomları sayısının Grek örnekleri ile ifade edilerek, sonuna getirilen eklerle (-anoik) adlandırılırlar. Örneğin, 16 karbonlu yağ asidi hegzadekanoik asittir ve palmitik asit basit ismi ile adlandırılır.



Benzer hidrokarbonun isminin sonuna - *oik asit* eki getirilir. Karboksil grubundaki C, 1 olarak numaralandırılır. Numaralar zincir sonuna kadar düzenli verilir ve doymamışlık merkezlerini de belirler. Bir yağ asidi, toplam karbon atomu sayısına ve doymamış merkez sayısına göre belirlenir (Gunstone, 1995).

2.2.1.1. Doymuş yağ asitleri

En düşük karbon sayısına sahip olan 4 karbonlu butirik asit ilk kez tereyağında bulunmuştur ve onun ismini belirtmektedir. 8 karbonlu kadar olan yağ asitleri sıvıdır ve genellikle süt yağlarında bulunur. Kaprilik, miristik ve laurik asit ise hindistan cevizi yağı ve palmye çekirdek yağında bulunmaktadır.

Palmitik asit ve stearik asit en yaygın yağ asitleridir. Palmitik asit tüm hayvansal ve bitkisel yağlarda en az %5 oranında, stearik asit ise bitkisel yağlarda %1-5 arasında, hayvansal yağlarda %10-35 arasında bulunmaktadır. Çizelge 2.4' de yaygın olan bazı doymuş yağ asitleri verilmektedir.

Çizelge 2.4. Yaygın olarak bulunan doymuş yağ asitleri (Boskisch, 1998)

Genel formül: $C_nH_{2n+1}COOH$		
Sistematik İsim	Basit İsim	Molekül Ağırlığı
Butanoik asit	Butirik	88,1
Hekzanoik asit	Kaproik	116,2
Oktanoik asit	Kaprilik	144,2
Dekanoik asit	Kaprik	172,3
Dodekanoik asit	Laurik	200,3
Tetradekanoik asit	Miristik	228,4
Hekzadekanoik asit	Palmitik	256,4
Oktadekanoik asit	Stearik	284,5
Eikosanoik asit	Araşidik	312,5
Dokosanoik asit	Behenik	340,6
Tetrakosanoik asit	Lignoserik	368,6
Hekzakosanoik asit	Serotik	396,7

2.2.1.2. Doymamış yağ asitleri

Doğal olarak oluşan doymamış yağ asitlerinin birçoğu çift sayıda (çoğunlukla 18) karbon atomu içerir. Genellikle *cis* formundadırlar ancak nadiren *trans* asitlere de rastlanır.

Çift bağ sayısı 7'ye kadar olan doymamış yağ asitleri katı ve sıvı yağların bileşiminde bulunmaktadır. Bunlardan 18 karbon atomuna sahip olan 1-3 çift bağ içeren yağ asitleri bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan önemli doymamış yağ asitleridir. Doğada bulunan doymamış yağ asitleri içinde en yaygın olanı oleik asittir (Bailey, 1996; Keskin, 1970).

A. Bir çift bağına sahip (monoetilenik) doymamış yağ asitleri

Doymuş yağ asitlerinden 2 hidrojen atomu daha az taşırlar. Çoğunlukla sıvı veya düşük erime noktasına sahip katılardır (Gunstone, 1975).

Monoetilenik yağ asitlerinden en yaygın ve en önemli olanları oleik ve palmitoleik asittir. Yüksek oranda oleik asit içeren sıvı yağlar genellikle iyi aromaya sahiptir. Bilinen doğal oleik asit yapısı *cis* izomerdir. Oleik asit (*cis*-9-oktadekenoik) hem bitkisel hem de hayvansal yağlarda bulunur. Yer fıstığı yağı (%60), çay tohumu yağı (%85) oleik asit bakımından oldukça zengin kaynaklardır.

Birçok hayvansal ve bitkisel yağlar oleik asidin yanısıra izomerik doymamış dekenoik asitleri de içermektedir. Yaygın olarak bulunan monoetilenik doymamış yağ asitleri Çizelge 2.5.'de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Yaygın olarak bulunan monoetilenik doymamış yağ asitleri (Boskisch, 1998)

Genel formül: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-CH=CH-(CH}_2)_n\text{COOH}$		
Sistemik İsim	Basit İsim	Molekül Ağırlığı
5-Dodekenoik asit	Lauroleik	198,3
9-Tetradekenoik asit	Miristoleik	226,3
9-Hekzadekenoik	Palmitoleik	254,4
9-Oktadekenoik asit	Oleik	282,5
<i>trans</i> -9-Oktadekenoik asit	Elaidik	282,5
<i>cis</i> -6-Oktadekenoik asit	Petroselinik	282,5
<i>trans</i> -11-Oktadekenoik asit	Vaksenik	282,5
9-Eikosenoik asit	Gadoleik	310,5
11-Eikosenoik asit	Gondoik	310,5
13-Dokosenoik asit	Erüsik	338,6

B. Birden fazla çift bağına sahip (polietilenik) doymamış yağ asitleri

Polietilenik yağ asitleri birçok sınıflara ayrılabilir. Her bir sınıftaki yağ asidi bir veya daha fazla *cis*-çift bağ, tek metilen grup ile ayrılırlar. Yaygın olarak bulunan polietilenik doymamış yağ asitleri Çizelge 2.6.'da verilmektedir.

Çizelge 2.6. Yaygın olarak bulunan polietilenik doymamış yağ asitleri

Genel formül: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_x(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$		
Sistematik İsim	Basit İsim	Molekül Ağırlığı
9,12-Oktadekadienoik asit	Linoleik	280,4
9,12,15-Oktadekatrienoik asit	α -Linolenik	278,4
6,9,12- Oktadekatrienoik asit	γ - Linolenik	278,4
<i>cis,trans,trans</i> -9,11,13- Oktadekatrienoik asit	α -Eleostearik	278,4
5,8,11,14-Eikosatetraenoik asit	Araşidonik	304,5
5,8,11,14,17- Eikosapentenoik asit	Timnodonik	302,4
4,8,12,15,19-Dokosapentenoik asit	Klupadonik	330,5
4,7,10,13,16,19-Dokosaheksaenoik asit	Servonik	328,5

Polietilenik doymamış yağ asitlerinin en önemlisi ve en yaygın bulunanı linoleik asittir. Besleyici temel yağ asitlerinden birisidir ve F vitamini olarak adlandırılır. Ticari bitkisel yağların çoğunda yüksek oranda bulunur (Bockisch, 1998).

2.3. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, çözeltilerden veya katı karışımlardan bir maddeyi, grubu veya istenmeyen safsızlıkları ayırmak için uygulanan bir işlemdir. Çözeltilerden ayrılması istenen madde veya grubun çözücü yardımıyla alınması sıvı ekstraksiyonu, katı materyalden herhangi bir madde veya grubun uygun bir çözücü kullanılarak ayrılması ise katı ekstraksiyonu (leaching) olarak adlandırılır. Organik maddeler genellikle organik çözücülerde suda çözündüklerinden daha fazla çözünürler. Bu nedenle organik maddelerin ekstraksiyonunda çözücü olarak organik çözücüler kullanılır (Mc Cabe ve ark., 1993; Humprey ve Keller, 1997).

Sıvı ekstraksiyonu, karışmayan aynı miktar iki sıvıda çözünen bir maddenin bu iki fazdaki konsantrasyonları oranının belli bir sıcaklıkta sabit olması şeklinde

tanımlanan dağılma kanunu temeline dayanır. Katı ekstraksiyonunda ise, ayrılması istenen maddenin belirli sıcaklık ve basınçta iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanır (Humprey ve Keller, 1997).

Katı ekstraksiyonunda kullanılan çözücü katı veya granül haldeki materyal ile temas ettiğinde hücrelerden içeri girerek, çözülebilir kısmı bünyesine alır ve difüzyon yoluyla hücreden dışarı çıkar. Ekstraksiyon işlemi sırasında katı madde özellikleri büyük oranda değişir ve çözülebilir kısım alındıktan sonra, katı madde şekli değişir (Mc Cabe ve ark., 1993).

Yağlı tohumlar için uygulanan iki tip ekstraksiyon işlemi vardır. Bunlar; çözücü kullanılarak gerçekleştirilen çözücü ekstraksiyonu (leaching) ve pres kullanılarak gerçekleştirilen mekanik ekstraksiyondur. Yüksek oranda yağ içeren yağlı tohumlar için mekanik ekstraksiyon işlemi uygulanır. Çünkü ticari olarak mekanik ekstraksiyon çözücü ekstraksiyonuna göre daha avantajlıdır. Düşük oranda yağ içeren yağlı tohumlar çözücü ekstraksiyonuna tabi tutulur. Yüksek oranda yağ içeren tohumlar için mekanik ekstraksiyondan sonra çözücü ekstraksiyonunun uygulanması yağ verimini arttırmaktadır (Bockish, 1998).

2.4. Ekstraksiyona Etki Eden Faktörler

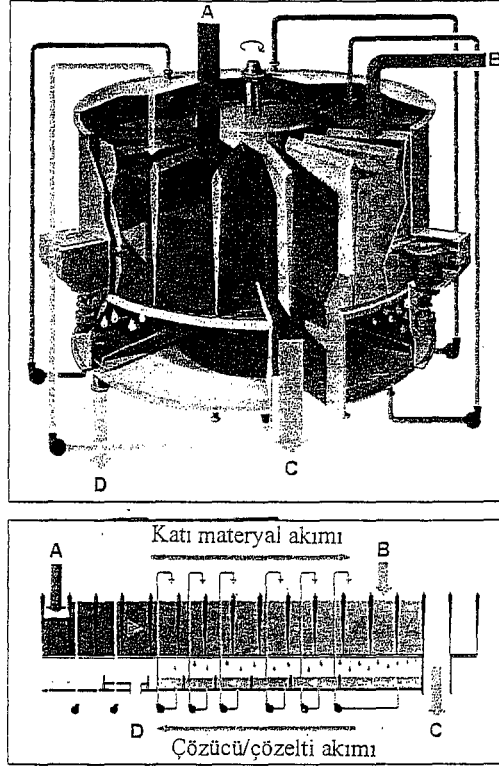
2.4.1. Ekstraktör yapısı

Ekstraksiyon olayının gerçekleşmesi için gerekli olan katı ve çözücü teması ekstraksiyonda en önemli faktördür. Süzme tipi ekstraktörlerde çözücünün katı taneciklerden oluşan yataktan geçişinde katı-sıvı teması üzerindeki en büyük etki çözücü akış hızıdır. Süzme hızını etkileyen en önemli faktörler, ekstraktörün mekanik yapısı ve katı yatağının çözücü ile süzülmesi sırasında akışla birlikte sürüklenen ince tanecikleri kontrol ve uzaklaştırma yeteneğidir. Ekstraktörde katı yatağını destekleyen delikli levha, tel örgü gibi malzemelerden oluşan ızgara yapısının süzme hızında bir azalmaya neden olmaması için sürekli temiz kalması gerekmektedir. Bazı durumlarda ızgaraların tıkanması çok ani bir şekilde gerçekleşebilir. Ekstraksiyon sırasında sürekli olarak ızgara yüzeyinin azalması

süzme hızının veya akış hızının da sürekli olarak azalmasına neden olur. Bunun sonucunda da ızgara üzerinde ince taneciklerin sürekli birikmesi, süzmenin tamamen durmasına kadar varan durumlara neden olabilir. Son 10 yıl içerisinde süzme tipi ekstraktörlerin yapımı ve kapasitelerinde büyük artışlar olmuştur. Günümüzde 3.000-4.000 ton/gün kapasiteli ekstraktörler kullanılmaktadır. Bunlar Karosel ekstraktör, Fransız Yağ Sabit Sepetli Ekstraktörü ve Crown Iron Works'un ters akımlı ekstraktörü az hacim kaplayan ve üzerinde ince taneciklerin birikmesini önleyen, iyileştirilmiş tel ızgaralı tabana sahip ekstraktörlerdir (Kehse, 1970).

Yüzdürme tipi ekstraktörlerde amaç, tüm hammadde partiküllerinin çözelti ile mükemmel bir şekilde temasını gerçekleştirmek olduğundan hammadde partikülleri mümkün olduğu kadar inceltmelidir. Bu tip ekstraktörlerde en önemli problem, ekstraksiyon sonucunda posa ile çözeltinin ayrılmasındaki güçlüktür. Elde edilen çözelti bulanık olabilir. Bunlara örnek olarak Kennedy ekstraktörü, Bonato ekstraktörü ve Allis-Chalmers ekstraktörü verilebilir. Hem süzme hem de yüzdürme prensiplerinin beraberce uygulandığı ekstraktörler de vardır. Bunlara en iyi örnek hareketli yatak ekstraktörüdür. Uygun ekstraktör tipinin seçimi hammaddenin fiziksel özelliklerine, ekstraksiyon şartlarına, üretim kapasitesine ve ekonomiyi etkileyen diğer parametrelere bağlıdır (Mc Cabe ve ark.,1993; Perry, 1981).

Yağlı tohum ekstraksiyonu sürekli (kontinü) veya kesikli (diskontinü) ekstraktörler kullanılarak yapılmaktadır. Bu ekstraksiyon yöntemlerinden sürekli olanı bantlı, kovalı ve rotosel tipinde, kesikli olanı ise patlamalı tipindedir. Yağlı tohumlar için sürekli ekstraksiyon tipi olan karosel ekstraktör (Şekil 2.7) yaygın olarak kullanılmaktadır (Boskisch, 1998).



Şekil 2.7. Karosel tipi ekstraktör

2.4.2. Çözücü özellikleri

Ekstraksiyonda kullanılacak çözücülerde olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ekstre edilecek bileşenler için seçici olması,
- Doymuluk derişiminin yüksek olması,
- Viskozitesinin ve yüzey geriliminin düşük olması,
- Kaynama noktasının düşük, donma noktasının 0°C'nin altında olması,
- Yoğunluğunun düşük olması,
- Isı ekonomisi bakımından, spesifik ısısının düşük olması,
- Korozif, toksik ve patlayıcı olmaması,
- Kolay bulunması,
- Taşınması, depolanması ve kullanılması kolay olmalıdır.

kadar küçültülmelidir. Süzme tipi ekstraktörlerde ise hammadde parçacıklarından oluşan gözenekli yataklarda, yatağı meydana getiren parçacıkların çapı, geometrik şekli, yatağı doldurma düzeni yatak içinde çözücünün akış hızına ve dolayısıyla ekstraksiyon hızına önemli derecede etki eder. Çünkü yatak içinde çözücü belirli bir hızla akarak, her parçacığa ulaşmak ve difüzyon ile parçacığın içinden çıkıp yatağı terk etmek durumundadır. Bu akış sırasında çözücü hızı yatak içindeki sürtünme ile ters orantılıdır. Buna göre oldukça büyük çaplı parçacıklardan oluşmuş bir gözenekli yatakta çözücü hızı yüksek olur ve çözücü yatak içinde difüzyon için yeterli zamanı bulamadan yatağı terk eder. Ayrıca kanallaşma denilen, çözücünün sadece belirli bölgeden hızla geçmesi ihtimali de büyüktür. Bunun aksi olarak çok küçük çaplı parçacıklardan oluşmuş bir gözenekli yatakta da, çözücü hızı çok düşük olacağından, yine belirli bölgelerde göllenme denilen çözücü birikmesi söz konusu olabilir. Pratikte bu iki limit durumdan da kaçınılır (Karnofsky, 1949).

Yağlı tohumların partikül boyutunun küçültülmesi ezme silindirleri ile gerçekleştirilir. Ezme silindirlerinin tipi ve sayısı tohumdaki yağın hangi ekstraksiyon işlemi ile (direk presleme, direk çözücü ekstraksiyonu, ön-pres-çözücü ekstraksiyonu) alınacağına bağlıdır (Bekbay,1969).

2.4.4. Ekstraksiyon sıcaklığı

Sıcaklık arttıkça ekstraksiyon verimi genellikle artar. Sıcaklığın artışı, ekstre edilecek madde ve çözücünün viskozitesini azaltıcı etkisinin yanında, çözünürlüğün artmasına neden olur. Wingard ve Phillips, aynı kalınlıkta pullar haline getirilmiş pamuk tohumunu hekzan ile farklı sıcaklıklarda ekstre etmişler ve sıcakta yapılan ekstraksiyondan daha iyi sonuçlar alındığını göstermişlerdir. Yine bu araştırmacılar, ekstraksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki analitik bağıntıyı;

$$C=K \times (T)^n \quad (2.2.)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Bu formülde K ve n ekstre edilen maddenin cinsine ve diğer ekstraksiyon şartlarına göre değişen sabitlerdir. C kuru bazdaki temele göre,

posada %1 ekstre edilen madde kalması için gerekli ekstraksiyon süresi (dk), T ekstraksiyon ortamının sıcaklığıdır ($^{\circ}\text{F}$). n sabiti genel olarak (-2) civarındadır ve buradaki (-) işareti, ekstraksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça, gerekli ekstraksiyon süresinin azalacağını vurgulamaktadır (Wingard, 1951).

Karnofsky ise, 0,4 mm kalınlığındaki pamuk tohumu pulları ile heptan kullanarak (kaynama sıcaklığı 98°C) yaptığı ekstraksiyon denemeleri sonucunda posada %3 kalan yağ seviyesine inmek için gerekli sürenin, ekstraksiyon ortamı sıcaklığının 38°C 'den 89°C 'ye yükseltilmesi ile %80 oranında azaldığını tespit etmiştir.

Herhangi bir ekstraksiyon ortam sıcaklığının, kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığına bağımlı bir üst sınırı bulunmaktadır. Çünkü ekstraksiyon ortamının sıcaklığı, çözücünün kaynama sıcaklığına yaklaştıkça çözücü buharlaşması artacağından ekstraksiyon için yararlı çözücü miktarı azalır. Bunun için uygulamada ekstraksiyon ortamının sıcaklığı kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığından $10-12^{\circ}\text{C}$ daha düşük tutulur (Karnofsky, 1949).

2.4.5. Nem

Nem, ekstraksiyon işleminin tamamında önemli bir faktördür. Ancak ekstraksiyon hızına etkisi henüz açıklığa ulaşmamıştır. Nem; taşıma, depolama ve yağlı tohum işlenmesinde doğrudan ya da ısı ile birlikte dolaylı etki yapar. Nemin doğrudan etkileri tohumların depolanabilirliği, yağın serbest asit değeri, kırma, kabuk ayırma verimliliği, ön pres, pulların geçirgenliği ve pul yatağından süzülmesinde açık olarak kendini gösterir. Isı ile nemin birlikte etkisi pullanma ve sonrasında çözücü ekstraksiyonunu etkileyen şartlandırma aşamasının sonuçlarını etkiler.

Düşük nem, fosfatların çözünürlüğünü azaltması nedeni ile düşük ekstraksiyon verimine sebep olabilir. Aşırı nem ise proteinlerin fazla şişmesine bağlı olarak çözücünün difüzyon yollarının kapanmasına neden olabilir.

Fan ve Morris, pullar haline getirilmiş %13 nemli yer fıstığının neminin %8'e düşürülmesi ile toplam ekstre edilen yağ miktarının %1 arttığını göstermişlerdir (Fan ve Morris,1948).

2.4.6. Çözücü/katı oranı

Ekstraksiyonun ilk anlarında saf çözücünün katıya teması yüzey etkileri nedeni ile güçlükle gerçekleşir, daha sonra çözeltide bulunan yağ, katıdaki çözünmemiş yağlarla çözücü arasında bir köprü gibi davranarak çözeltinin çözünme gücünü arttıran bir etki oluşturur.

Ekstraksiyon sırasında kullanılacak çözücü/katı oranı çalışılan hammaddeye, hammaddenin işleme hazırlanma tekniğine ve kullanılan ekstraktör tipine göre farklılık gösterir. Yüksek çözücü/katı oranı, daha fazla maddeyi çözmesine rağmen son çözeltinin düşük derişimlerde elde edilmesine neden olur. Bu ise çözücü geri kazanımı sırasında daha çok çözücünün buharlaştırılmasını ve daha fazla enerji kullanılmasını gerektirir (Karnofsky, 1986).

2.5. Ekstraksiyon Çeşitleri

Genel olarak uygulanan ekstraksiyon çeşitleri çözücü ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyon olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

2.5.1. Çözücü ekstraksiyonu

Katı karışımlardan istenilen bir maddeyi ayırmak için belli çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemidir. Yağlı tohumlar için n-hekzan, benzen, aseton, etil alkol gibi çözücüler kullanılır. Çözücü ekstraksiyonunda ekstre edilecek materyal (yağlı tohum, küspe) ekstraktörde ters akım prensibine göre çözücü ile temas ettirilerek yağı alınır. Tohumdaki yağın bir kısmının pres ile alınmasından sonra küspede kalan diğer bir kısmının uygun çözücü ile ayrılması ön-pres- çözücü ekstraksiyonu olarak adlandırılır. Yağ oranı yüksek olan

tohumlarda (keten, fıstık, kopra ve ayçiçeği gibi) önpres-çözücü ekstraksiyonu uygulanır. Yağın tamamının çözücü ekstraksiyonu ile elde edildiği işlem ise direk çözücü ekstraksiyonu olarak adlandırılır. Direk ekstraksiyon, yağ oranı düşük olan tohumlarda (soya gibi) tercih edilmektedir (Humprey ve Keller,1997; Sanayi Dairesi,1971).

Katı/sıvı ekstraksiyonunda katı içinde bulunan bir madde, bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımı ile alınır. Fazlar ayrıldıktan sonra herhangi bir yoldan uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ekstre edilmiş olur. Ayçiçeği ve pamuk çekirdeklerindeki yağın hekzan ile ekstre edilmesi katı/sıvı ekstraksiyonuna en iyi örnektir.

Hüresel yapıya sahip olan maddelerin katı/sıvı ekstraksiyonunda iki fiziksel proses aynı anda gerçekleşir:

- Boyut küçültme ile parçalanmış hücrelerin çözücü tarafından yıkanarak hücrelerdeki çözünebilir maddelerin kolayca çözeltiye geçmesi,
- Parçalanmayan hücrelerdeki çözünebilir maddelerin difüzyonla çözeltiye geçmesi.

Parçalanmış hücrelerin çözücü tarafından yıkanması oldukça hızlı olacağından ekstraksiyon süresi de oldukça kısadır. Fakat saflaştırma kademesinde zorluk çıkabilir. Parçalanmamış hücrelerin ekstraksiyonunda ise çözücü özellikle difüzyonla hücre içerisine girer, çözünebilir maddeleri çözer ve çözelti içerisindeki çözünebilir maddeler yine difüzyonla dışarıya çıkar. Bu süreçte difüzyonla kütle transferi çok yavaş olduğundan ekstraksiyon hızı da oldukça yavaştır. Fakat istenmeyen maddelerin çözeltiye geçmesi de bir önceki yıkama prosesine göre çok daha azdır.

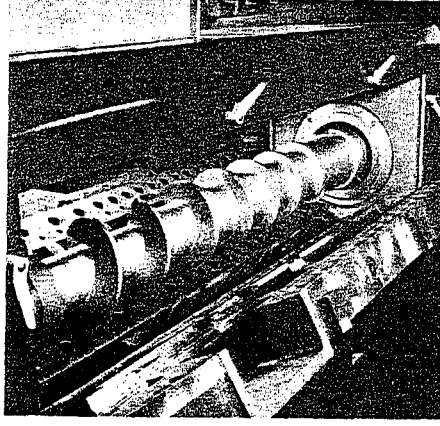
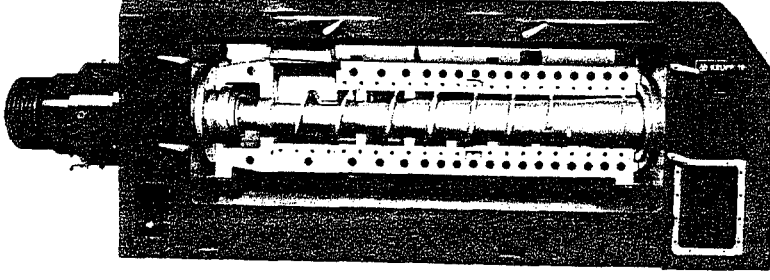
Katı/sıvı ekstraksiyonunda itici güç, ekstraksiyon işlemine tabi tutulan maddenin içerisindeki ekstre edilecek madde konsantrasyonu ile bu maddenin ekstre çözelti içerisindeki konsantrasyonu arasındaki farktır. Bu fark ne kadar büyük olursa ekstraksiyon hızı da o kadar yüksek olur (List ve Schmidt, 1989; McCabe ve ark., 1993).

2.5.2. Mekanik ekstraksiyon

II. Dünya Savaşı'ndan sonra mekanik ekstraksiyon çözücü ekstraksiyonundan daha fazla kullanılmasına rağmen, sonraki yıllarda preslemeye olan ilgi azalmış ve sadece çözücü ekstraksiyonundan önce önpresleme basamağı olarak uygulanmıştır. Son zamanlarda ise çevrecilerin etkisinden dolayı çözücü ekstraksiyonuna göre daha fazla tercih edilmektedir (Boskisch, 1998).

Mekanik ekstraksiyon işlemi için genel olarak iki tip pres kullanılır. Bunlar hidrolik pres (açık pres) ve vidalı pres (kapalı, sürekli pres)'lerdir. Hidrolik presler yüksek işçilik maliyetleri ve küspede kalan yağ miktarının oldukça fazla (%16-18) olması nedeniyle modern ticari işletmelerde ekonomik olmamaktadır. Yağlı tohumlar için genellikle vidalı presler kullanılmaktadır. Günümüzde hidrolik presler zeytin yağı ekstraksiyonunda, vidalı presler ise soya, kanola, kolza tohumu, pamuk çekirdeği ve fındık ekstraksiyonunda kullanılmaktadır (Wan ve Wakelyn, 1997; Bekbay, 1969).

Bir kafes içinde dönen sonsuz vidadan oluşan vidalı preslerde koni şeklindeki başlığın ayarlanması ile sürekli hareket sağlanır ve böylece yağ kafesten dışarı alınır. Küspenin sürekli olarak tekrar prese beslenmesi sonucunda yüksek oranda yağ verimi elde edilir. Vidalı presler ile yapılan ekstraksiyon işleminde küspede kalan yağ miktarı %2-4 arasındadır. Günümüzde tasarımı yapılan özel vidalı presler sayesinde tohumlar hiçbir ön-işleme (kıрма, pulsu yapıya dönüştürme, ısıtma gibi) tabi tutulmadan direk presleme uygulanabilir. En çok kullanılan vidalı pres Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Boskisch, 1998; Sanayi Dairesi, 1971).



Şekil 2.8. Vidali pres (Krupp)

2.5.2.1. Mekanik ekstraksiyondan önce tohumlara uygulanan işlemler

1. **Temizleme:** Bitkisel yağ üretiminde kullanılan tohumlar toz, kum, taş, toprak gibi yabancı maddelerden uzaklaştırılır. Bunun için eleklerden meydana gelen makineler kullanılmaktadır.
2. **Kırma** : Kabuklu tohumlar (ay çiçeği gibi) silindirik sabit bir gövde içerisinde belli bir hızla dönen kırıcılarda kabuklarından ayrılmaktadır.

3. **Ezme** : Tohumlardaki yağın bulunduğu hücre ve dokuların parçalanarak yağın kolayca alınmasını sağlamak için tohumlar ezme işlemine tabi tutulur. Bunun için kanallı ezme silindirlerine sahip değirmenler kullanılmaktadır.
4. **Kavurma** : Öğütülerek ezilen tohumlar ham yağ verimini arttırmak için kavrulur. Kavurma işlemi preslerin üzerine yerleştirilmiş tavalarda yapılmaktadır. Bazı durumlarda yağ içeren maddeler kavurma işlemine tabi tutulmadan preslenir. Bu tür işleme soğuk presleme adı verilir (Bingöl, 1984; Wan ve Wakelyn, 1997).

2.5.2.2. Mekanik ekstraksiyona etki eden parametreler

- **Su içeriği** : Presleme için tohumların su içeriğinin %3-6 arasında olması hedeflenir. Küspede kalan yağ miktarı tohumun içerdiği nem miktarına göre doğrusal olarak değişmektedir.
- **Uygulanan güç** : Presleme ile elde edilen küspedeki yağ miktarı materyale uygulanan güç ile ters orantılıdır. Uygulanan güç arttıkça küspede kalan yağ miktarı azalmaktadır (Boskisch, 1998).

2.5.2.3. Ekstre edilen yağa uygulanan işlemler

Pres ile elde edilen tüm yağlar katı maddeler (mumsu kısım), renk, koku ve tatlarını etkileyen yabancı maddeler içerir. Bu yüzden elde edilen yağların bir takım işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. İşlem basamakları aşağıdaki gibidir;

- **Filtrasyon** : Ham yağın posadan ayrılması için kademeli separatörler kullanılmaktadır. Çöken maddeler dışarıya alınarak kurutulur ve yeniden preslenmek üzere pişiriciye gönderilir. Katı maddelerden ayrılan yağ ise içerdiği ince taneciklerden ayrılması için santrifüjlenir (Boskisch,1998; Wan ve Wakelyn, 1997).
- **Nötralizasyon** : Ham yağlarda %1-1,5 oranında bulunan serbest yağ asitlerinin miktarının artması gıda sektöründe kullanılmasını güçleştirdiğinden

bu asitlerin nötralizasyon yöntemi ile giderilmesi gerekir. Bunun için iki farklı nötralizasyon yöntemi uygulanır:

A. Kesikli (açık kazan tipi) nötralizasyon sistemi

B. Sürekli (yüksek devirli santrifüj) nötralizasyon sistemi

- **Ağartma** : Bitkisel yağlarda bulunan boyar maddeler (pigmentler) nötralizasyon sırasında kısmen giderilse de absorbe edici maddeler (ağartma toprağı ile doğal kilin asitle yıkanarak aktif hale getirilmesi) ile tamamen giderilebilir.
- **Deodorizasyon** : Bitkisel yağların bir çoğunda bulunan ağır kokuların giderilmesi için basınç altında su buharı distilasyonu uygulanır. Uçucu olan koku maddelerinin buharla sürüklenerek ayrılması sağlanır.
- **Vinterizasyon** : Bitkisel yağlardaki doymuş gliseritlerin -10°C ile -5°C arasında belli bir süre soğutulması ile kristallendirilmesi işlemidir. Böylece yağda hedeflenen stabil bir renk ve berraklık sağlanır (Sanayi Dairesi, 1971).

2.6. Yerinde Esterleştirme (In-Situ Alcoholysis) İle Metil Esteri Formunda Yağ Eldesi

Yağ asidi metil esterleri, yağ asitleri, yağ alkolleri, yağ aminleri yağ kimyasalları endüstrisinin en önemli temel maddelerindendir. Özellikle bu sınıfın içinde yer alan yağ asitleri metil esterleri, yağ asidi türevlerinin üretiminde avantajlı olduklarından yağ asitlerine göre daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca yağ asidi metil esterleri günümüzde alternatif dizel yakıtı (biyomotorin) olarak kullanılmaktadır. Ester yakıtlar zehirli olmayan, biyolojik olarak çabuk ve kolay bozunabilen mevcut çevre dostu en iyi motorin alternatifidir. Bu nedenle özellikle Avrupa'da metil esterlerinin üretimi üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları giderek yoğunlaşmaktadır. Bu araştırmalarda daha çok yeni yöntemler ve yeni hammaddeler gündeme gelmektedir. Örneğin kullanılmış kızartma yağları, yüksek asitli yağlar, tarımsal atıklar kimyasal ve enzim katalizörleri varlığında yağ asidi metil esterleri formuna dönüştürülmektedir.

Yağ asidi metil esterlerinin üretimi geleneksel olarak yağların alkali katalizörlü ortamda esterleşmesi (alkoliz) ya da yağ asitlerinin metanol ile doğrudan esterleşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Yüksek asitli yağların (%10'dan fazla) ise tek kademede esterleşmesi mümkün değildir (Yücel ve Türkay, 2000).

2.7. Haşhaş Tohumu İle Yapılan Çalışmalar

Yapılan literatür taramaları sonucunda haşhaş tohumu ile yapılmış birçok çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalar tohumun içermiş olduğu protein miktarını, metal analizlerini, kül miktarını, yağ verimini ve kompozisyonunu kapsamaktadır. Çalışmaları özetleyecek olursak;

Pakistan'da haşhaş tohumları ile yapılan bir çalışmada yağ verimi %47-53 arasında değişirken Hindistan'da yapılan diğer bir çalışmada ise %41,4-49,1 arasında değişmektedir (Bernath, 1998). Türkiye'de yetişen haşhaş tohumu ile yapılan çalışmalarda ise yağ verimi %44-57 değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir (Erdurmuş ve Öneş, 1990; Demirbaş ve ark., 1994; Nergiz ve Otles, 1994).

İsveç'te yetişen beyaz ve gri-mavi tohumlar ile yapılmış çalışmada yağ verimleri sırasıyla %40 ve %33 olarak belirlenirken; tohumların protein içeriği de %27 ve %21 olarak bulunmuştur (Bernath, 1998).

Farklı ülkelerde haşhaş tohum yağının kompozisyonu ile ilgili yapılmış çalışmalar Çizelge 2.7.'de verilmektedir.

Çizelge 2.7. Farklı ülkelerde yetişen haşhaş tohumlarının içerdği yağ asitleri

Yağ Asitleri	Rusya (%) (Bernath, 1998)	Hindistan % (Bernath, 1998)	Türkiye % (Demirbaş ve ark., 1994)
Palmitik	7,8-9,6	8,9-21,5	12,6
Stearik	1,7-2,4	1,4-10,8	4,0
Oleik	14,7-16,2	13,2-36,8	22,3
Linoleik	72,2-75,0	41,0-68,0	60,2
Linolenik	-	Eser-9,4	0,5

Çizelge 2.7.'de görüldüğü gibi farklı ülkelerde yetişen haşhaş tohum yağlarının içermiş olduğu yağ asidi ana bileşikleri linoleik (%41,0-75,0), oleik (%13,2-36,8), palmitik (%7,8-21,5), stearik (%1,4-10,8) asit olarak belirlenmiştir. Bunun yanında Hindistan ve Türkiye'de yetişen tohumlardan elde edilen yağlarda linolenik asit tanımlanmıştır.

Literatürden edinilen bilgilere göre haşhaş tohumları yaklaşık olarak %4,3-5,2 nem, %21,1-24,4 protein, %4,8-5,8 ham petrol lifi, %5,6-6,3 kül, 8,5-11,1 mg/100 g demir, %0,8-0,9 fosfor, %1,0-1,6 kalsiyum, 800-1280 mg/100 g nikotinik asit, 6 mg/kg iyot, 29 mg/kg mangan, 22,9 mg/kg bakır, 15,6 g/kg magnezyum, 0,3 g/kg sodyum, 5,25 g/kg potasyum, 130 mg/kg çinko içermektedir (Duke, 1985; Nergiz ve Otles, 1994).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmalar süresince kullanılan materyaller, kimyasal maddeler, aletler, yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Aletler

3.1.1. Materyaller

- Sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumları
- Afyon'da ticari olarak pres ile haşhaş yağı üretimi yapan bir firmadan sağlanan sarı haşhaş tohum yağı, küspe ve mumsu kısım

3.1.2. Kimyasal maddeler

Hekzan ⁽¹⁾	Teknik-Merck
Etanol ⁽¹⁾	Teknik-Merck
Petrol eteri ⁽¹⁾	Teknik
Aseton ⁽¹⁾	Teknik
Kloroform ⁽¹⁾	Teknik-Merck
Metanol ⁽¹⁾	Teknik-Merck
Propanol	Merck
Bütanol	Merck
n-heptan	Merck
Sülfürik asit	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Perklorik asit	Merck
Hidrojen peroksit	Merck

⁽¹⁾ Teknik çözücüler distile edildikten sonra kullanılmıştır.

Potasyum sülfat	Merck
Bakır sülfat (Cu ₂ SO ₄ .5H ₂ O)	Merck
Borik asit	Merck
Potasyum hidroksit	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Susuz sodyum sülfat	Merck
Borontriflorür	Sigma
Azot gazı	Teknik
Sodyum klorür	Merck
Ksilen	Teknik
Metilen kırmızısı	
Bromkresol yeşil	

3.1.3. Kullanılan aletler

- 250 ml kapasiteli Soxhlet
- 60 ton basınçlı, 5,5 L hacimli, içi krom dışı demir, tepsili hidrolik pres
- Ayırma hunisi
- Döner buharlaştırıcı (Büchi Rotavapor R-114)
- Volumetrik nem miktar tayin apareyi
- Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi sistemi (GC/MS), (Hewlett Packard HP GC 6890 MS 5973)
- Su banyosu (Elektro-mag M 254)
- Etüv (Nüve FN 500)
- Santrifuj (Nüve NF 1215)
- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Varian Spektra A 250 Plus Model)
- Kjeldahl azot miktar tayin cihazı (Gerhardt Turbotherm TT 6/4, Gerhard Vapodest 40)
- Piknometre
- Fırın (Nüve MF 120)

- Elektrikli ısıtıcı (Elektro-mag MX 225)
- Alev Fotometresi (Eppendorf ELEX 6361)

3.2. Deneysel Çalışma

3.2.1. Kullanılan hammaddelerin özellikleri

Bu bölümde materyalin içerdiği nem, kül, ham protein, ağır metaller ve besi elementlerinin miktarları belirlenmiştir.

3.2.1.1. Nem tayini

Bitkisel materyallerin içerdiği nem miktarları volümetrik yöntemle belirlenmiştir (Williams, 1984).

Yaklaşık 10 g materyal 250 ml'lik bir balona yerleştirilmiş ve üzerine materyal miktarının yaklaşık 10 katı su ile doyurulmuş ksilen ilave edilmiştir. Su miktarı sabit kalıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen ve su fazları tamamen ayrıldıktan sonra dip kısımda toplanan su miktarı okunup materyalin içerdiği nem miktarı hesaplanmıştır.

Haşhaş tohumunun özellikleri ve yağ verimleri kuru madde bazında hesaplanmıştır.

3.2.1.2. Kül miktar tayini

Sarı renkteki haşhaş tohumunun içerdiği kül miktarını tayin etmek amacıyla, 2 g materyal porselen bir krozede önce bek alevinde hafif ateşte, daha sonra kül fırınında 550°C'de sabit tartıma gelinceye kadar yakılmıştır (Williams, 1984).

3.2.1.3. Ham protein miktar tayini

Sarı haşhaş tohumundaki protein miktarını belirlemek amacıyla Kjeldahl metodu uygulanmıştır. Bu yöntemle göre tüplerden birine 1 g materyal konularak, üzerine 10 ml sülfürik asit, katalizör olarak birer spatül bakırsülfat ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potasyum sülfat ve 3 damla hidrojen peroksit eklenmiştir. Diğer bir Kjeldahl tüpüne ise sadece kimyasallar konularak kör numune hazırlanmıştır. Numuneler 410°C 'de 50 dakika boyunca yakılmıştır. Daha sonra yakılan materyal ve kör numune %40'lık sodyum hidroksit, %10'luk borik asit ve saf su ile distilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Distilasyon sonucunda alınan çözelti 0,1 N'lik hidroklorik asit ve indikatör (metilen kırmızısı, Bromkresol yeşil) kullanılarak titre edilmiştir. Titrasyon sonucunda azot miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki formül kullanılarak azot miktarından protein miktarı hesaplanmıştır (TS 1748, Kjeldahl Kataloğu).

$$\% \text{ protein} = \frac{(V_s \times N_s - V_b \times N_s) \times 1,4 \times F_b}{\text{madde miktarı (g)}} \quad (3.1)$$

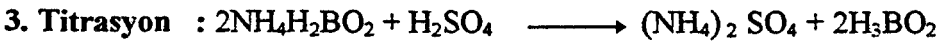
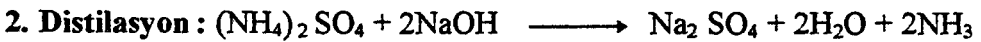
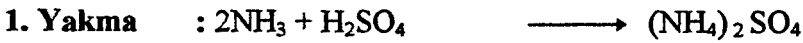
V_s : Titrasyonda sarfedilen asit hacmi

N_s : Titrasyonda kullanılan asidin normalitesi

V_b : Titrasyonda kör numune için sarfedilen asit hacmi

F_b : Protein faktörü (6,25)

İşlemler sırasında gerçekleşen reaksiyonlar;



şeklindedir.

3.2.1.4. Ağır metaller ve besi elementleri tayini

Sarı haşhaş tohumunun içermiş olduğu ağır metaller ve besi elementlerinin (Ca, Na, K) analizini yapmak amacıyla, 5 g materyal 105°C'da 24 saat bekletilerek sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra cam balon içerisine aktarılarak sülfirik asit ve perklorik asit ilave edildikten sonra mineralizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Organik yıkımı biten örnekler siyah bant filtreden süzülerek, hacmi N/10'luk HCL ile 250 ml'ye tamamlanmıştır. Bakır, demir, çinko ve krom analizleri Varian Spectra A 250 Plus Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde yapılmıştır (Greenberg ve ark., 1992; Çiçek ve Koparal, 2001). Kalsiyum, sodyum ve potasyum miktar tayinleri de Eppendorf ELEX 6361 Alev Fotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.2. Haşhaş tohumundan yağ ekstraksiyonu

Farklı renkteki haşhaş tohumlarından yağ elde etmek için Soxhlet ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyon (presleme) yöntemleri uygulanmıştır.

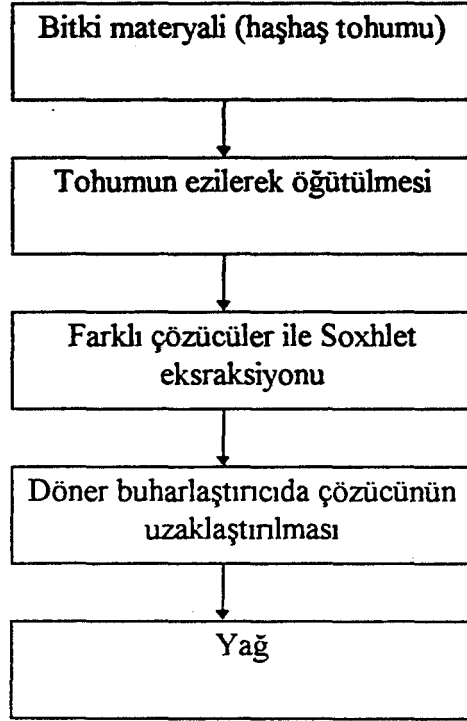
3.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu

250 ml kapasiteli Soxhlet ekstraksiyon cihazında farklı çözücü sistemleri (Çizelge 3.1.) kullanılarak, ezilmiş materyallerin (sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumu, presleme sonucunda elde edilen küspe ve posa) içermiş olduğu yağın tamamı tüketilinceye kadar (8 saat) ekstraksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ekstraktların düşük basınçta döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra, yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanmış olup, GC/MS analizi ile kompozisyonları belirlenmiştir.

8 saatlik ekstraksiyon işlemi sırasında 2 saat aralıklarla fraksiyonlar alınmıştır. Her bir fraksiyonun yağ verimleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

Ayrıca sarı tohumun ilk iki saatlik ekstraksiyon süresinde alınan yağ verimi, 20 dakikalık aralıklarla alınan fraksiyonlarla incelenmiş olup, herbir fraksiyonda alınan yağ verimleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

Soxhlet ekstraksiyon basamakları Şekil 3.1.'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Soxhlet ekstraksiyon basamakları

Çizelge 3.1. Soxhlet ekstraksiyonunda kullanılan çözücü sistemleri

Kullanılan Materyal (Haşhaş Tohumu)	Çözücü Sistemi
Sarı	Hekzan
Sarı	Etanol
Sarı	Petrol Eteri
Sarı	Aseton
Sarı	Kloroform-Metanol (2:1, v/v)
Sarı	Metanol
Beyaz	Hekzan
Gri-mavi	Hekzan

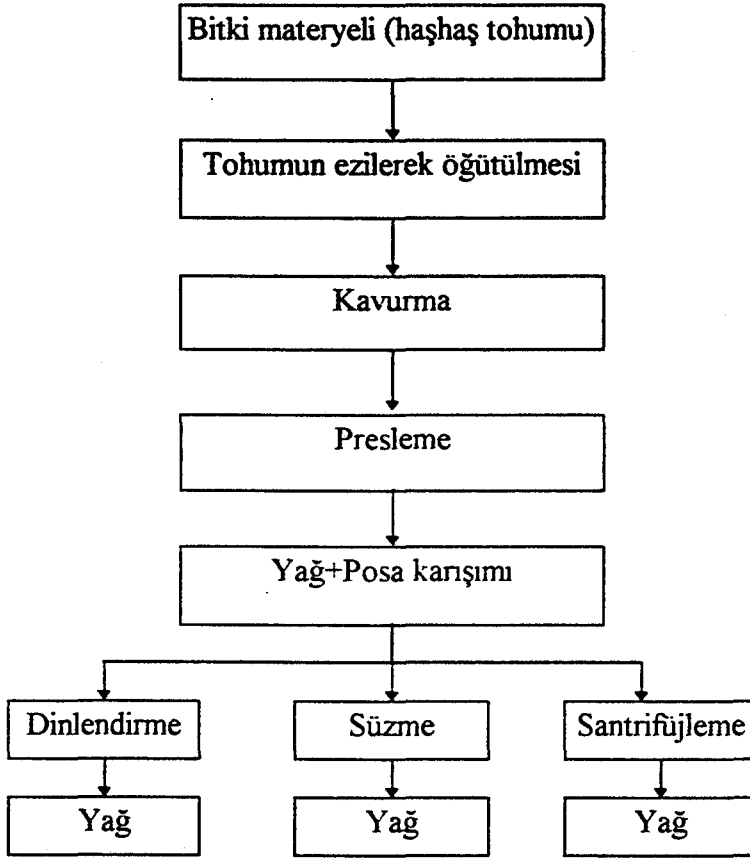
3.2.2.2. Mekanik ekstraksiyon (presleme)

Bu çalışmada 60 ton basınçlı, 5,5 L hacimli, içi krom dışı demir, tepsili hidrolik pres kullanılmıştır. 800 gram ezilmiş haşhaş tohumu kavrulduktan sonra, içerisindeki yağ tüketilinceye kadar presleme işlemine devam edilmiştir (2 saat). İşlem basamakları Şekil 3.2.'de, kullanılan presin fotoğrafı Şekil 3.3.'de verilmektedir.

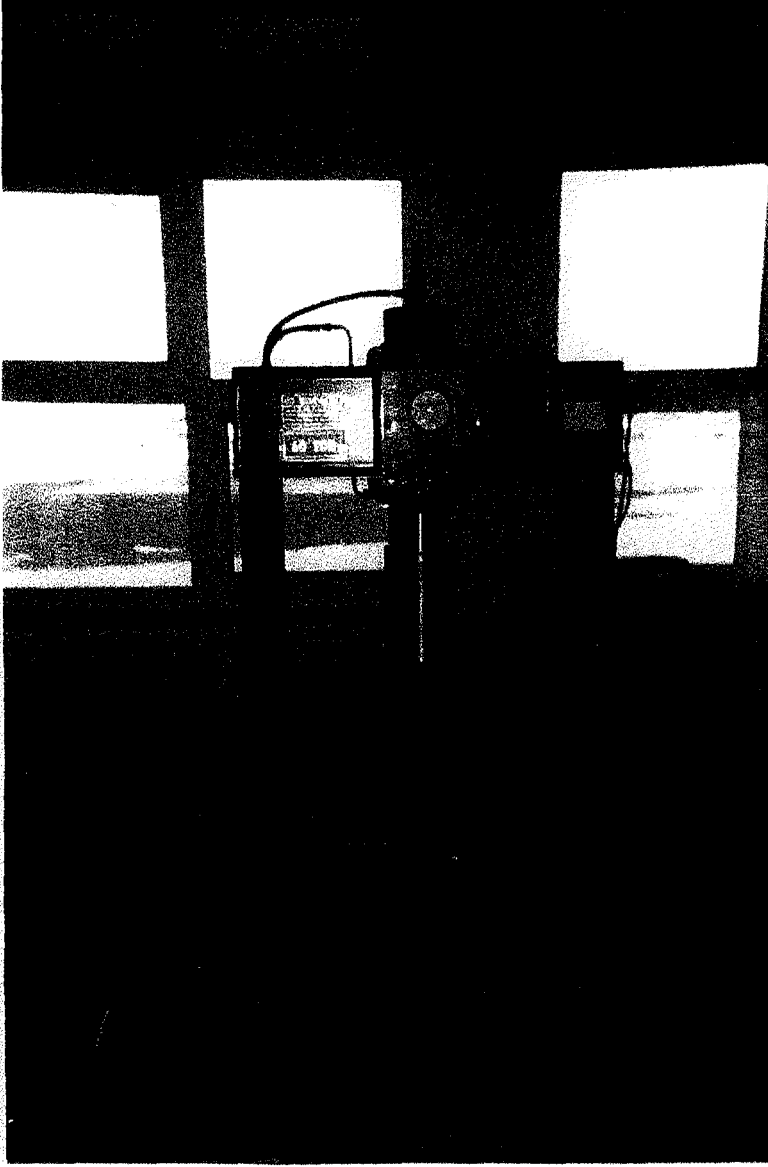
Presten elde edilen yağın içermiş olduğu posayı ayırmak için farklı ayırma işlemleri uygulanmıştır;

- 1. Dinlendirme** : Yağ, ayırma hunisinde bekletildikten sonra posanın çökme süresi belirlenmiştir.
- 2. Süzme** : Kaba süzgeç kağıdından vakum altında ve susuz sodyum sülfat kullanılarak süzülmüştür.
- 3. Santrifüjleme** : 5 ml ham yağ 4.000 devir/dk hızla farklı sürelerde santrifüjlenerek, posanın yağdan ayrılması sonucunda yağ içerisindeki oranı belirlenmiştir.

Pres sonucunda yağı alınmış materyal olan küspe Soxhlet cihazında hekzan ile ekstre edilerek yağ içeriği ve ham protein miktarı belirlenmiştir.



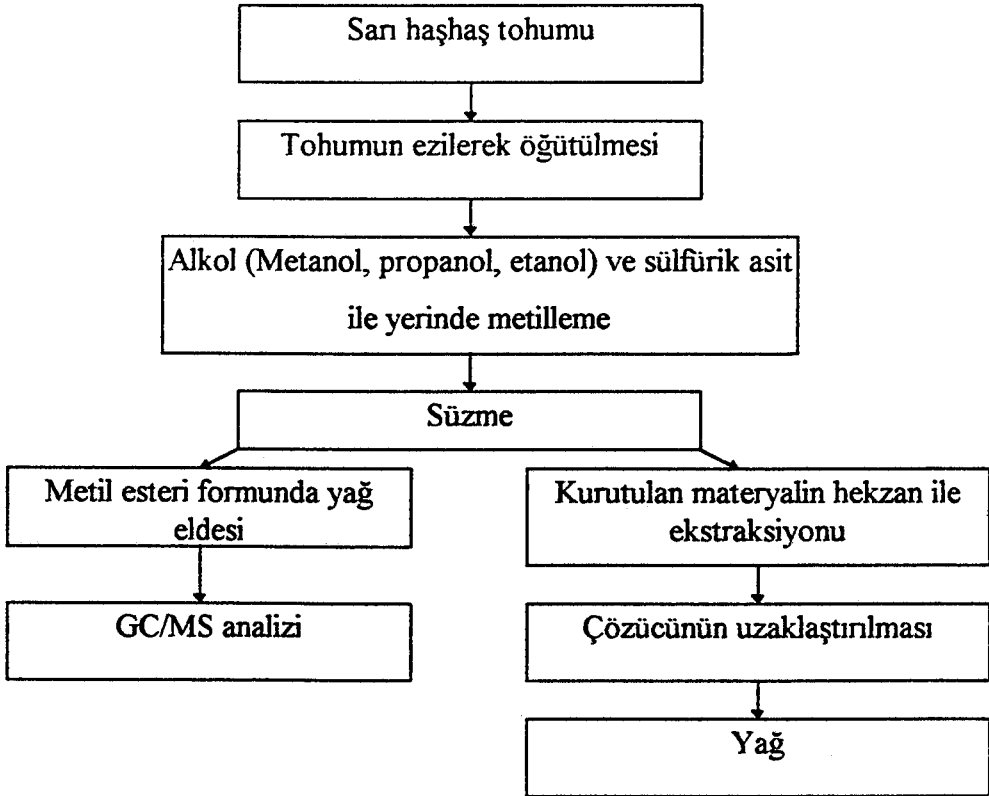
Şekil 3.2. Mekanik ekstraksiyon ile sabit yağ eldesi



Şekil 3.3. Mekanik ekstraksiyonda kullanılan pres

3.2.3. Yerinde esterleştirme (in-situ alcoholysis) ile metil esteri formunda yağ eldesi

Bu çalışmada çözücü olarak metanol, propanol ve etanol olmak üzere üç farklı alkol kullanılmıştır. 25 g dövülmüş haşhaş tohumu üzerine 75 ml alkol ve 3 ml sülfürik asit eklenmiştir. Sıcak su banyosu üzerinde geri soğutucu altında, 3 saat süren reaksiyon sonunda karışım vakum-filtreden süzöldükten sonra, 100 ml alkol ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdında kalan materyal bir gece oda sıcaklığında kurutulduktan sonra hekzan ile 5 saat süre ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak kalan yağ miktarı tespit edilmiştir. Erlende kalan çözeltiliye ise 50 ml su ilave edilerek 3 kez 25 ml hekzan ile ekstre edilmiştir. Üst fazlar birleştirilerek su ile yıkanmış ve susuz sodyum sülfattan süzölmüştür. Daha sonra düşük sıcaklık ve düşük vakumda hekzan uzaklaştırılarak verim hesaplanmıştır (Kıldiran ve ark., 1996). Bu işlem metanol, etanol ve propanol için ayrı ayrı yapılmıştır. Yerinde metilleme ile metil esteri formunda yağ eldesi işlem basamakları Şekil 3.4.'de verilmektedir.



Şekil 3.4. Yerinde esterleştirme ile metil esteri formunda yağ eldesi

3.2.4. Ticari firmadan sağlanan küspe ve posanın yağ içerikleri

Ticari bir firmadan sağlanan pres ile elde edilmiş olan yağdan geriye kalan küspenin ve posanın içermiş olduğu yağ verimi Soxhlet ekstraksiyonu ile (hekzan kullanılarak) belirlenmiş olup, tohum yağının, küspe ve posadan elde edilen yağların kompozisyonları GC/MS ile belirlenmiştir.

3.2.5. Yağlara uygulanan işlemler

Bu bölümde, presle elde edilen yağlara uygulanan deneysel çalışmalar verilmektedir.

3.2.5.1. Yoğunluk tayini

Haşhaş yağının yoğunluğu piknometre ile belirlenmiştir. Piknometrenin darası alındıktan sonra saf su ile doldurulup tartılmıştır. Daha sonra yağ ile tartılarak aşağıdaki formül uyarınca yoğunluk tayini yapılmıştır (Helrich, 1990).

$$d = \frac{(c - a)}{b - a} \quad (3.2)$$

d : Yoğunluk

c : Piknometrenin yağ ile birlikte tartımı

a : Piknometrenin darası

b : Piknometrenin su ile birlikte tartımı

3.2.5.2. Ham protein miktar tayini

Haşhaş yağının protein miktarını tayin etmek için Bölüm 3.2.1.3.'de belirtilen yöntem uygulanmış olup, yağın sülfirik asit ile yakma süresi 90 dakikaya ayarlanmıştır.

3.2.6. Yağ asidi metil esterlerinin hazırlanması

Elde edilen yağların kompozisyonunu GC/MS analizi ile belirlemek için yağ asidi bileşikleri metil esterleri türevlerine dönüştürülerek uçucu hale getirilmiştir. Metilleme için metanollü %14 boron triflorür, metanol - potasyum hidroksit olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmıştır.

3.2.6.1. Boron triflorür ile esterleştirme

0,2 g haşhaş yağı üzerine metanollü 0,5 N NaOH'ten 6 ml ilave edilmiştir. Sıcak su banyosu üzerinde geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldıktan sonra, %14'lük BF₃-Metanol eklenerek 2 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra 5 ml heptan ilave edilerek 1 dakika daha kaynatılmıştır. Karışım balon jöjeye alınarak doygun tuz çözeltisi ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Faz ayrımı oluştuktan sonra heptanlı faz olan üst faz bir flakona alındıktan sonra azot gazı geçirilerek heptan uzaklaştırılmıştır (Kuksis, 1978).

3.2.6.2. Metanol - potasyum hidroksit ile metilleme

0,4 g haşhaş yağı üzerine 4 ml metanol ve 5 ml 1 N metanollü KOH ilave edilerek, su banyosu üzerinde geri soğutucu altında 25 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra karışım ayırma hunisine alınarak 2 ml heptan ve daha sonra 4 ml su ilave edilmiştir. Heptanlı faz ayrıldıktan sonra sulu faza 2 ml heptan ilave edilmiştir. Oluşan ikinci heptanlı faz birinci heptanlı faz ile birleştirilerek 2 ml'lik yıkama suyu ile iki kez yıkandıktan sonra heptanlı faz bir flakona alınmış ve azot gazı geçirilerek heptan uzaklaştırılmıştır (European Pharmacopoeia, 1997).

3.2.7. Yağ asitlerinin tanımlanması

Farklı haşhaş tohumlarından ekstraksiyonla elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla GC/MS analiz yöntemi uygulanmıştır.

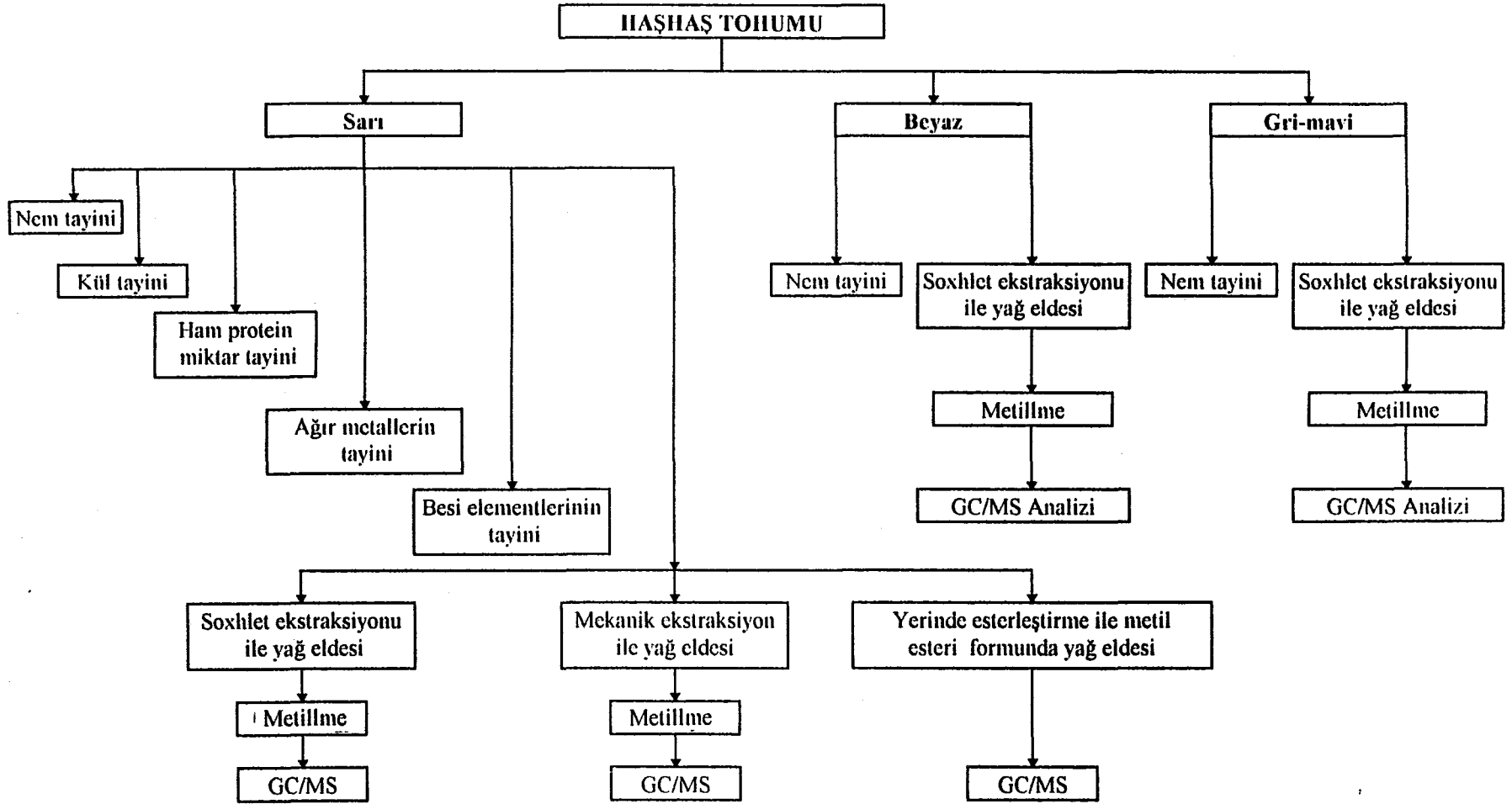
3.2.7.1. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC/MS)

Metil esterleri formundaki yağ asitlerinin bileşikleri gaz kromatografisi kolonunda ayrılıp iyonlaştırıldıktan sonra herbirinin tek tek kütle spektrumları alınmıştır. Değerlendirmeler Wiley GC/MS kütüphanesi kullanılarak yapılmıştır. Analiz koşulları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Yağ asitleri için GC/MS analiz koşulları

Sistem	Hewlett Packard GC 6890 MS 5973
Kolon	Innowax (60 m*0.25 ϕ , 0.25 μ m film kalınlığı) fused silika kapiler kolon
Taşıyıcı Gaz ve Akış Hızı	Helyum, 1 ml/dak
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon Sıcaklığı	250 ^o C
Kolon Sıcaklığı	60 ^o C’de 10 dak, 4 ^o C artışla 220 ^o C’ye, 220 ^o C’de 10 dak, 1 ^o C artışla 240 ^o C’ye
Split Oranı	50:1
Elektron Enerjisi	70 eV
Kütle Aralığı	35-425 m/z
Enjeksiyon Miktarı	1 μ l

Farklı haşhaş tohumlarına uygulanan işlemler Şekil 3.5.’de özetlenmektedir.



Şekil 3.5. Haşhaş tohumlarına uygulanan işlemler

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde haşhaş tohumu, küspesi, mumsu kısmı ve yağı ile yapılan çalışmaların sonuçları verilmektedir.

4.1. Hammaddenin Özellikleri

Çalışmada kullanılan hammaddenin özellikleri bu bölümde verilmektedir.

4.1.1. Nem miktarı

Bölüm 3.2.1.1.'de belirtilen yöntemle belirlenen haşhaş tohumlarının içermiş olduğu nem miktarları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Bu nem miktarları dikkate alınarak çalışmalardaki bütün yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı haşhaş tohumlarının içerdikleri nem miktarları

Haşhaş Tohumu	Nem Miktarı (%)
Sarı	6,0
Beyaz	5,3
Gri-Mavi	7,4

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi haşhaş tohumlarının içermiş olduğu nem miktarları tohum cinsine göre %5,3-7,4 arasında değişmekte olup en fazla nemi gri-mavi tohum içermektedir.

4.1.2. Kül miktar tayini

Bölüm 3.2.1.2.'de belirtildiği şekilde yapılan kül miktar tayini sonucunda sarı haşhaş tohumunun içerdığı kül miktarı %5,7 olarak bulunmuştur.

4.1.3. Ham protein miktar tayini

Bölüm 3.2.1.3.'de belirtildiği gibi gerçekleştirilen yöntem sonucunda sarı tohumun içermiş olduğu ham protein miktarı %20,3 olarak belirlenmiştir.

4.1.4. Ağır metaller ve besi elementlerinin tayini

Bölüm 3.2.1.4.'de belirtildiği gibi sarı haşhaş tohumunda tanımlanan ağır metaller ve besi elementlerinin miktarları Çizelge 4.2.-4.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Sarı haşhaş tohumunun içerdiği ağır metaller ve miktarları

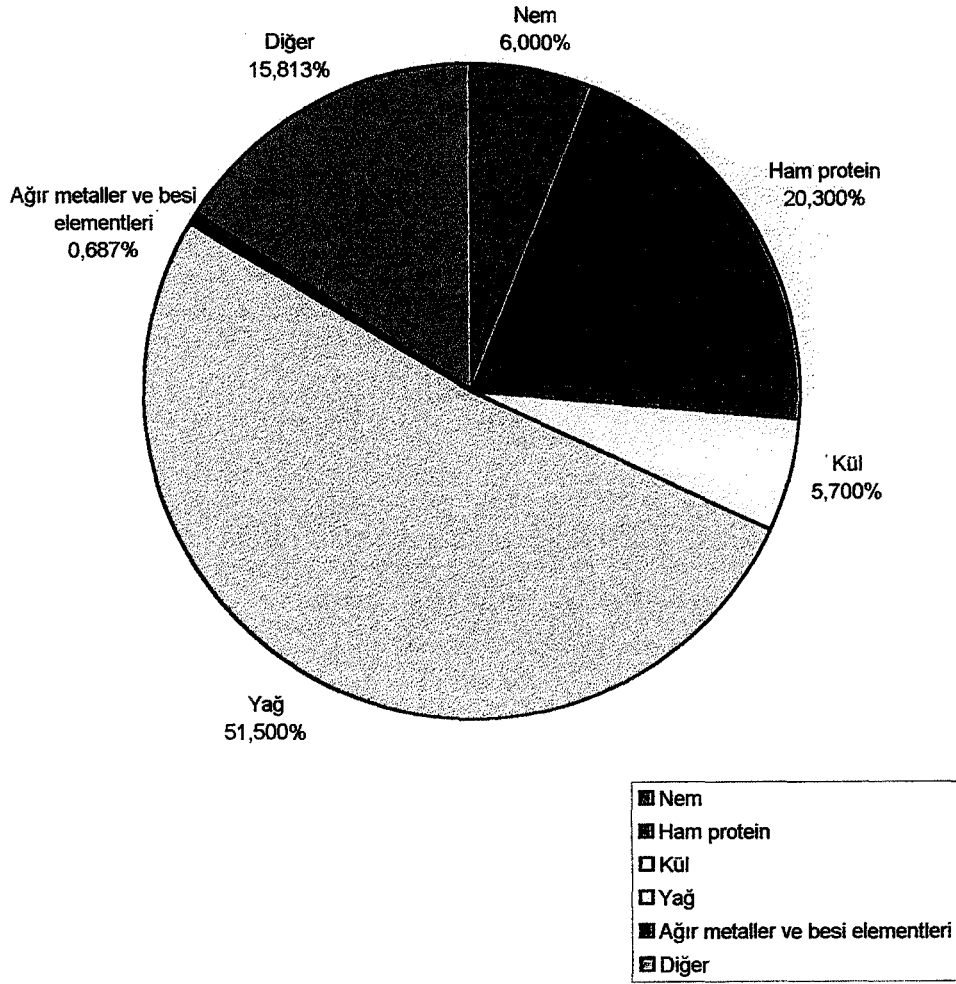
Ağır Metaller	Miktar (mg/kg)
Bakır	1,60
Demir	44,78
Çinko	74,50
Krom	Yok

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi haşhaş tohumunda belirlenen ağır metaller bakır, çinko ve demir olup, bu metallere en fazla miktarda (74,50 mg/kg) olan çinkodur. Sarı haşhaş tohumunun %0,012'sini ağır metaller, %0,675'ini besi elementleri oluşturmaktadır.

Çizelge 4.3. Sarı haşhaş tohumunun içerdiği besi elementleri ve miktarları

Metaller	Miktar (mg/kg)
Kalsiyum	1.590
Sodyum	50
Potasyum	5.110

Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi haşhaş tohumu potasyum (5.110 g/kg) bakımından oldukça zengin olup tohumun %0,675'ini besi elementleri oluşturmaktadır. Sarı haşhaş tohumunun kompozisyonu Şekil 4.1.'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Sarı haşhaş tohumunun kompozisyonu

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi haşhaş tohumunun büyük bir kısmını (%50) sabit yağ oluşturmaktadır. Ayrıca %20,300'ünü ham protein, %0,687'sini ağır metaller ve besi elementleri, %6,000'ini nem, %5,700'ünü kül, ve %15,813'ünü diğer bileşikler oluşturmaktadır.

4.2. Haşhaş Tohumundan Elde Edilen Yağ Verimleri

4.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu

Bölüm 3.2.2.1.'de belirtildiği gibi yürütülen deneyler sonucunda üç farklı haşhaş tohumunun içermiş olduğu yağ verimleri değişik çözücü sistemleri kullanılarak hesaplanmış olup, 8 saatlik ekstraksiyon süresiyle materyalin içermiş olduğu yağın tamamı tüketilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4.-4.9.'da verilmektedir.

Çizelge 4.4. Ezilmemiş sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağ verimleri

Ezilmemiş Haşhaş Tohumu	Verim (%)	
	Toplam Ekstraksiyon Süresi (10 saat)	
	8 st	(+) 2 st
Sarı	1,5	0,7
Beyaz	0,2	0,1
Gri-Mavi	0,5	0,1

Çizelge 4.4.'de görüldüğü gibi 8 saatlik ekstraksiyon süresinden sonra taze çözücü kullanılarak 2 saat süre ile ekstraksiyona devam edilmiş ve kalan yağ miktarı kontrol edilmiştir. 2 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda verimde kayda değer bir değişim olmadığından diğer çalışmalarda 8 saat ekstraksiyona devam edilmiştir. Ezilmemiş haşhaş tohum çeşitlerinden %0,2-1,5 arasında yağ ekstre edilebilmektedir.

Çizelge 4.5. Ezilmiş sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağ verimleri

Ezilmiş Haşhaş Tohumu	Verim (%)
	Toplam Ekstraksiyon Süresi 8 saat
Sarı	45,9-51,5
Beyaz	36,1-37,4
Gri-Mavi	32,4-34,7

Çizelge 4.5.'de görüldüğü gibi ezilmiş haşhaş tohumları %32,4-51,5 arasında yağ içermektedir. En fazla yağ içeren tohum çeşidi ise %51,5 verim ile sarı tohumdur. Çizelge 4.4. ve 4.5.'deki değerler karşılaştırıldığında dövülmemiş tohumdan elde edilen yağ verimi ezilmiş tohumun yağ verimi yanında ihmal edilecek kadar düşüktür. Dolayısıyla diğer ekstraksiyon işlemlerinde ezilmiş tohum kullanılmıştır.

Çizelge 4.6. Ezilmiş sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağ verimleri

Çözücü	Verim (%)
	Toplam Ekstraksiyon Süresi 8 saat
Hekzan (%99)	45,9
Etanol %96)	32,3
Petrol Eteri	41,8
Aseton	43,7
Kloroform-Metanol (2:1, v/v)	44,4
Metanol	45,2

Çizelge 4.6.'da görüldüğü gibi sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağ verimleri %32,3-45,9 arasında değişmektedir. Kullanılan farklı çözücü sistemleri arasında hekzan ile en yüksek verim (%45,9) sağlandığından diğer materyallerde (beyaz ve gri-mavi haşhaş tohumu, küspe, posa) çözücü sistemi olarak hekzan kullanılmıştır.

Bölüm 3.2.2.1'de belirtildiği gibi Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulan haşhaş tohumlarının toplam 8 saatlik ekstraksiyon süresi boyunca 2 saat aralıklarla alınan fraksiyonların yağ verimleri Çizelge 4.7.-4.8.'de, zamana karşı verimdeki değişimler ise Şekil 4.2.-4.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Sarı haşhaş tohumunun ekstraksiyonu sırasında 2 saat aralıklarla alınan yağ fraksiyonları

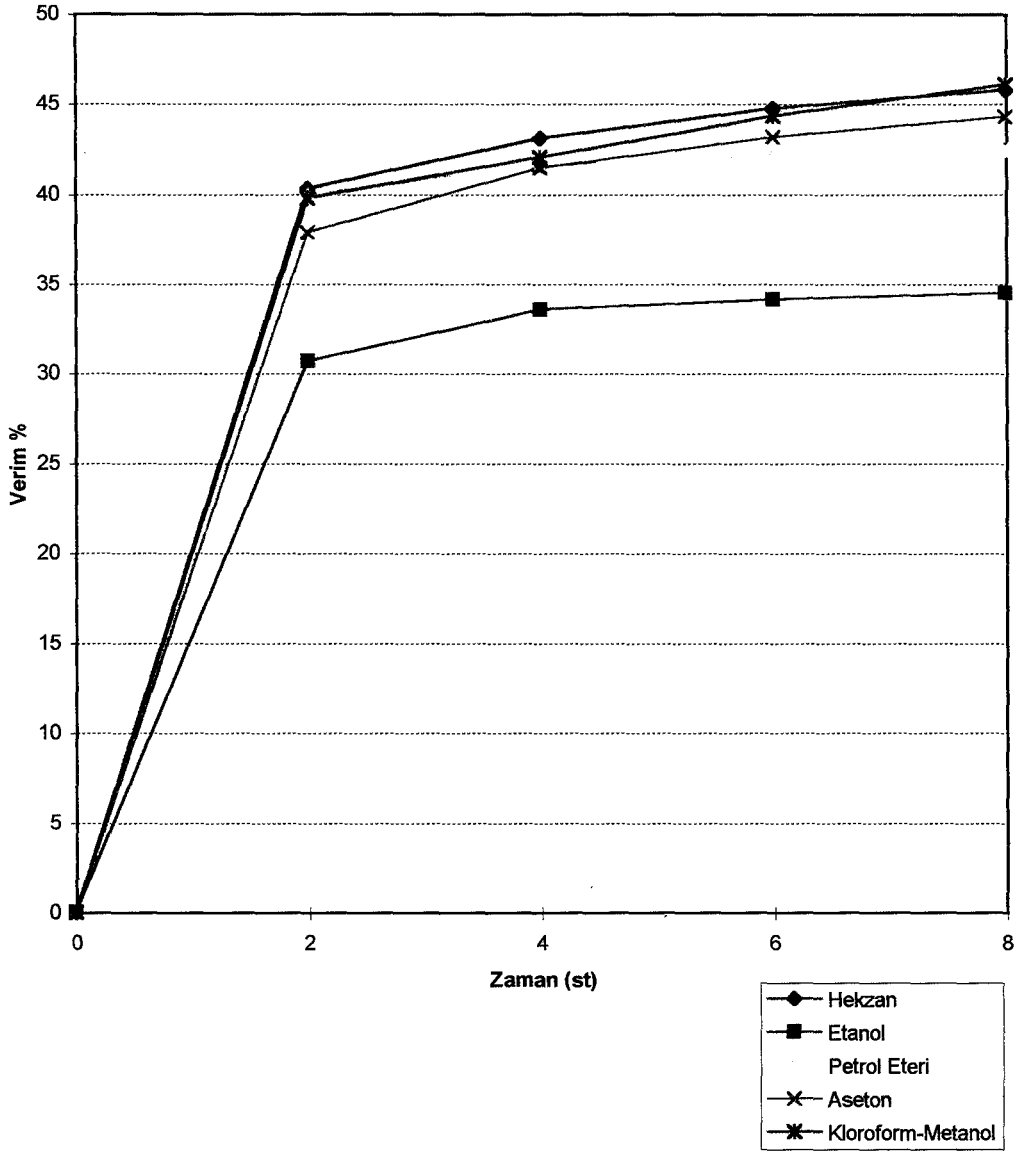
Materyal: Sarı Haşhaş Tohumu				
Çözücü	Verim (%)			
	2 st	4 st	6 st	8 st
Hekzan (%99)	40,3	43,1	44,8	45,9
Etanol (%96)	30,7	33,4	34,1	34,5
Petrol Eteri	40,0	41,5	42,1	42,4
Aseton	37,9	41,4	43,2	43,4
Kloroform-Metanol (2:1,v/v)	39,8	42,1	44,3	45,6

Çizelge 4.7.'de görüldüğü gibi, sarı haşhaş tohumu için toplam 8 saatlik ekstraksiyon süresince 2 saatlik zaman aralıklarında alınan yağ verimleri, ilk iki saatten sonra oldukça azalmaktadır. İlk iki saatteki en yüksek yağ verimi petrol eteri (toplam yağın %94'ü) ile alınmakta olup, diğer çözücülerle yapılan ekstraksiyonlarda ise ilk iki saatte alınan yağ, toplam yağın yaklaşık %88'ini oluşturmaktadır. Farklı çözücü sistemleri için 8 saatlik yağ verimleri %34,5-45,9 arasında değişmekte olup, en yüksek verim %45,9 oranında hekzan ile sağlanmıştır. Bu nedenle diğer iki tip tohumun fraksiyonlu ekstraksiyonu hekzan ile gerçekleştirilmiştir.

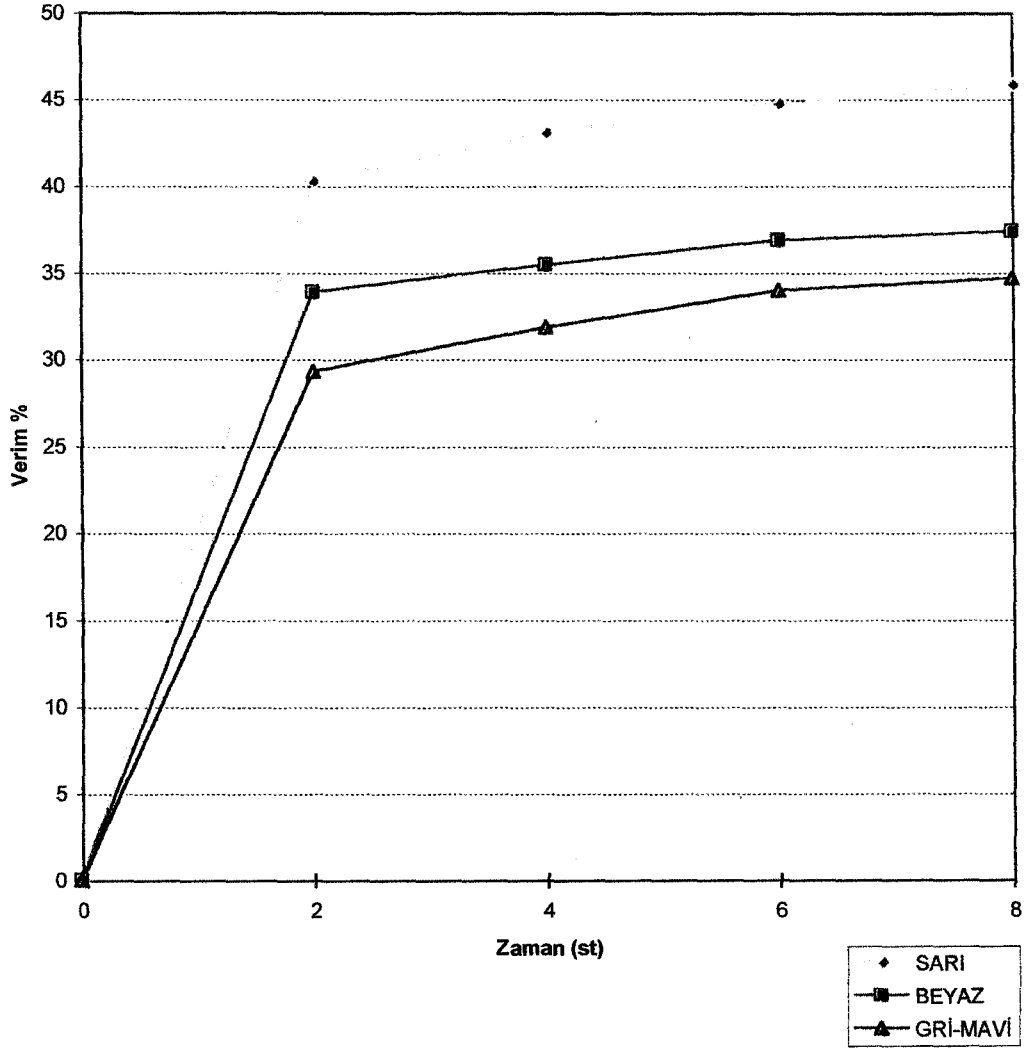
Çizelge 4.8. Beyaz ve gri-mavi haşhaş tohumunun ekstraksiyonu sırasında 2 saat aralıklarla alınan yağ fraksiyonları

Çözücü: Hekzan				
Materyal (Haşhaş Tohumu)	Verim (%)			
	2 st	4 st	6 st	8 st
Beyaz	33,9	35,5	36,9	37,4
Gri-Mavi	29,3	31,9	34,0	34,7

Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi beyaz ve gri-mavi haşhaş tohumu için 2 saatlik zaman aralıklarında alınan yağ verimleri, ilk iki saatten sonra oldukça azalmaktadır.



Şekil 4.2. Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağ verimlerinin zamana karşı değişimi



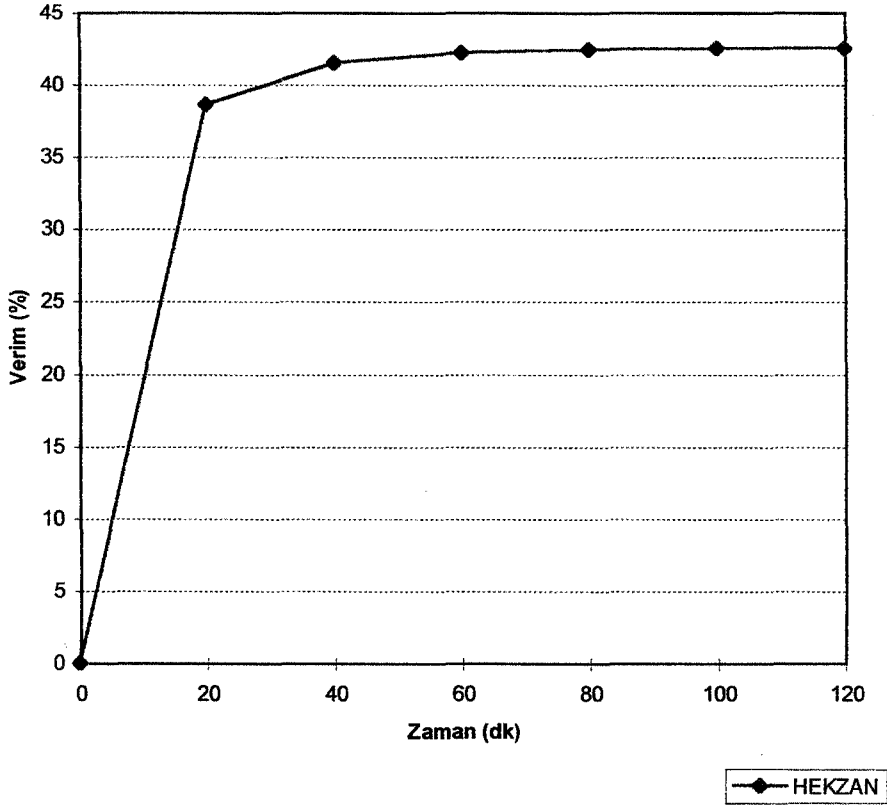
Şekil 4.3. Üç farklı haşhaş tohumundan (sarı, beyaz, gri-mavi) hekzan ile elde edilen yağ veriminin zamana karşı değişimi

Şekil 4.3’de görüldüğü 2 saat aralıklarla yağ fraksiyonları alınmış olup, 8 saat sonunda elde edilen toplam yağ veriminin ortalama %88’ine ilk iki saatlik ekstraksiyon sonucunda ulaşılmıştır. Bu nedenle ilk iki saatlik ekstraksiyon sırasında 20 dakika aralıklarla fraksiyonlar alınarak yağ verimleri incelenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 4.9.’da, yağ verimlerinin zamana karşı değişimleri de Şekil 4.4.’de verilmektedir.

Çizelge 4.9. Sarı tohumun ekstraksiyonu sırasında 20 dakika aralıklarla alınan yağ fraksiyonları.

Materyal (Haşhaş Tohumu)	Verim (%)					
	Toplam Ekstraksiyon Süresi (2st)					
	20 dk	40 dk	60 dk	80 dk	100 dk	120 dk
Sarı	38,61	41,51	42,22	42,41	42,50	42,52

Çizelge 4.9.’da görüldüğü gibi 20 dakika aralıklarla alınan fraksiyonların ilk 20 dakikasında ulaşılan verim, 2 saat sonunda elde edilen verimin %91 gibi önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.



Şekil 4.4. Sarı tohumunun hekzan ile ekstraksiyonunda 20 dakikalık fraksiyon verimlerinin zamana karşı değişimi

4.2.3. Mekanik ekstraksiyon (presleme)

Bölüm 3.2.2.2.'de belirtildiği gibi yürütülen deneyler sonucunda sarı haşhaş tohumunun içermiş olduğu yağ miktarı, presleme yöntemi ile belirlenmiştir. Pres sonucunda alınan yağ ve posa karışımına farklı ayırma işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler ile elde edilen değerlendirmeler aşağıda belirtilmektedir:

1. Ayırma hunisinde dinlendirilen yağ ve posa karışımının (ham yağ) 10 gün sonunda tamamen ayrıldığı ve yağın berraklaştığı gözlenmiştir.
2. Elde edilen yağ ve posa karışımı dinlendirilmeden kaba süzgeç kağıdından süzildükten sonra, yağda hala bulanıklık olduğu gözlemlendiğinden susuz sodyum sülfattan tekrar süzülmüştür. Bu işlemten sonra yağın tam olarak berraklaştığı gözlenmiştir.

3. Pres sonucunda elde edilen ham yağdan alınan 5 ml numune, santrifüjlenerek zamana karşı posanın çökmesi gözlenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 4.10.'da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Ham yağın santrifüjlenmesi

Süre (dk)	Gözlenen Çökme Miktarı
10	Çökme çok az, yağda bulanıklık mevcut
20	Çökme daha fazla, yağ daha berrak
30	Çöken posa çok belirgin, yağ oldukça berrak
40	30 dakikaya göre çökme miktarında değişim az
50	Çökme ve yağın berraklığı aynı

Çizelge 4.10.'da görüldüğü gibi ham yağ 40 dakika boyunca santrifüjlendiğinde yağ tam olarak posadan ayrılmıştır. Bu işlem sonunda ham yağın yaklaşık %5'inin posa olduğu belirlenmiştir.

Presleme ile elde edilen yağ verimi ve pres atığı olan küspenin hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulması sonucu küspede kalan yağ miktarı ve ham protein miktarları Çizelge 4.11.'de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Sarı haşhaş tohumunun pres verimi, küspede kalan yağ ve ham protein miktarları

Materyal	Ekstraktör Tipi	Ekstraksiyon Süresi (st)	Verim (%) (Posası Ayrılmış)	Protein %
Sarı Haşhaş Tohumu	Mekanik Ekstraksiyon	2	32,3	0,008
Pres Atığı Küspe	Soxhlet Ekstraksiyonu (Hekzan ile)	8	17,6	22,3

Çizelge 4.11.'de görüldüğü gibi sarı tohumdan presleme yöntemi ile elde edilen yağ verimi (%32,3), Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ veriminden (%51,5) oldukça düşüktür. Sarı tohum toplam %51,5 yağ içerirken, presle (sıkma ile) yöntemi ile ancak %32,3'lük verim sağlanmaktadır. Küspe ise %17,6 oranında yağ içermektedir. Buna göre haşhaş tohumunun preslenmesi sonucunda içermiş olduğu %49,9 toplam yağın, %65'i pres ile elde edilirken, diğer %35'lik kısmı ise küspede kalmaktadır.

4.3. Yerinde Esterleştirme (In-Situ Alcoholysis) İle Metil Esteri Formunda Yağ Elde Edilmesi

Bölüm 3.2.3.'de belirtildiği gibi gerçekleştirilen yerinde esterleştirme reaksiyonu sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.12.'de verilmektedir.

Çizelge 4.12. Yerinde esterleştirme ile metil, etil, propil ester formunda elde edilen yağ ve işlenmiş materyaller içinde kalan yağ verimleri

Çözücü	Metil, etil, propil ester formunda yağ eldesi (3 st) Verim (%)	Kurutulan materyalin Soxhlet ekstraksiyonu (hekzan ile) (5 st) Verim (%)
Metanol	9,9	36,1
Etanol	10,0	20,9
Propanol	6,2	33,9

Çizelge 4.12.'de görüldüğü gibi sarı haşhaş tohumunun yerinde esterleştirme reaksiyonundan sonra metil ester formunda elde edilen yağ verimi %9,9 (sarı tohumun içermiş olduğu toplam yağın %19,2'si) olarak belirlenmiştir. Ekstre edilmiş materyal içerisinde kalan yağın Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda ise %36,1 (sarı tohumun içermiş olduğu toplam yağın %70,1'i) yağ elde edilmiştir. Benzer şekilde etanol kullanıldığında %10 etil esterleri (sarı tohumun içermiş olduğu toplam yağın %47,2'si), propanol kullanıldığında ise %6,2 (sarı tohumun

içermiş olduğu toplam yağın %12'si) oranında propil esterleri formunda yağ elde edilmiştir.

4.4. Ticari Firmadan Sağlanan Küşpe Ve Mumsu Kısımın Yağ İçerikleri

Pres ile %27 verimde haşhaş yağı üretimi yapan bir firmadan sağlanan küspe ve mumsu kısmın içermiş oldukları yağ miktarı Soxhlet ekstraksiyonu ile belirlenmiş olup, değerler Çizelge 4.13.'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Presleme sonucu elde edilen küspe ve mumsu kısmın yağ içeriği

Materyal	Verim (%)
	Toplam Ekstraksiyon Süresi (8 st)
Küşpe	20,4
Mumsu Kısım	45,7

Çizelge 4.13.'de görüldüğü gibi mekanik ekstraksiyon yöntemi ile ticari olarak haşhaş yağı üretimi yapan firmadan sağlanan küspe (%20,4) ve mumsu kısım (%45,7) yüksek oranlarda yağ içermektedir. Mumsu kısımdaki yağ miktarının yüksek olması yağdan yeterince ayılamamasından kaynaklanmaktadır. Ticari yağ ile küspeden ve mumsu kısımdan elde edilen yağların kompozisyonları Bölüm 4.6.'da belirtilmektedir.

4.5. Yağlara Uygulanan İşlemler

Bu bölümde yağlara uygulanan yoğunluk tayini ve ham protein miktar tayininin sonuçları verilmektedir.

4.5.1. Yoğunluk tayini

Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde sarı haşhaş tohumundan pres ile elde edilen yağın yoğunluğu 0,94 olarak belirlenmiştir.

4.5.2. Ham protein miktar tayini

Bölüm 3.2.5.2.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntem sonucunda sarı haşhaş tohum yağı içerisinde eser miktarda ham protein (%0,008) tespit edilmiştir.

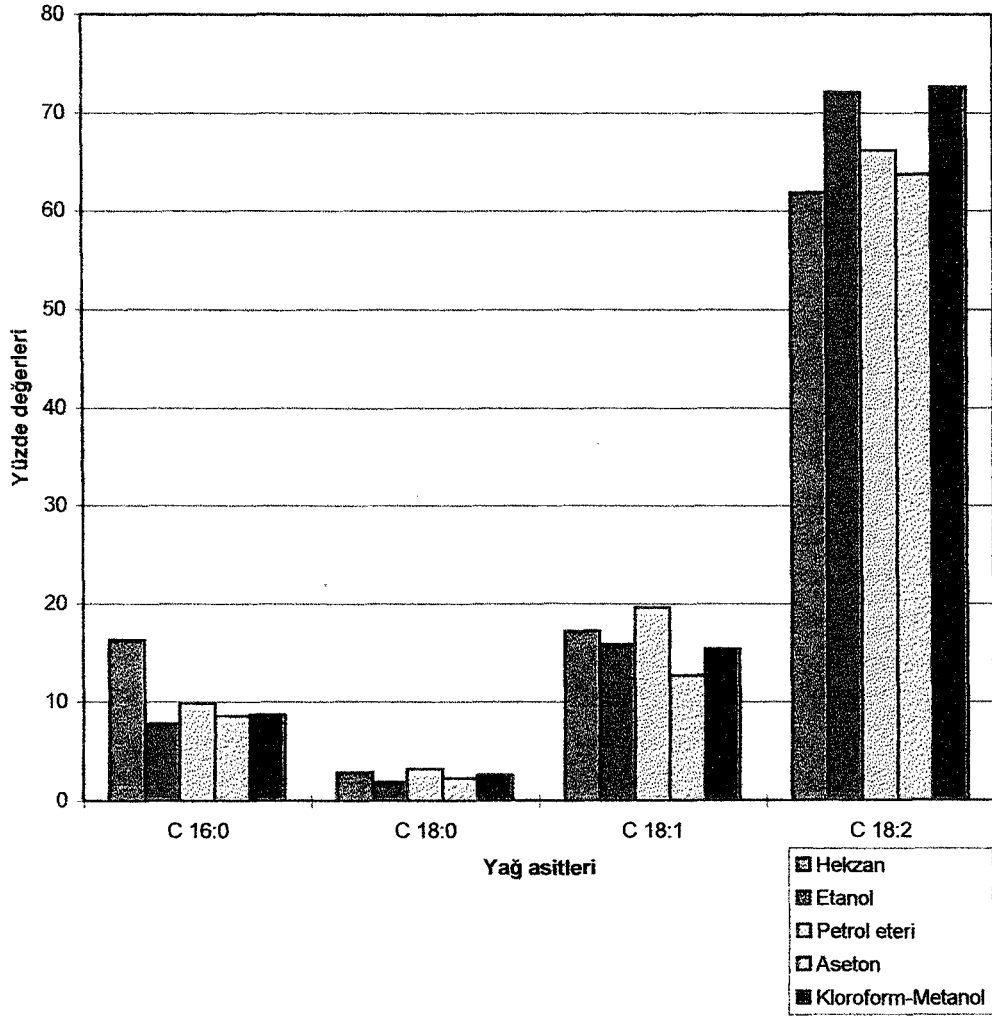
4.6. Yağ Asitleri

Farklı tipteki haşhaş tohumlarından elde edilen yağlar ve piyasadan sağlanan pres ile elde edilmiş haşhaş yağı, küspeden ve mumsu kısımdan elde edilen yağlar bölüm 3.2.6.'da belirtildiği şekilde boron triflorür ve metanol-potasyum hidroksit yöntemleri ile metil esterleri formuna getirilmiştir. Her iki yöntem sonucu karşılaştırıldığında fark gözlemlenmediğinden metilleme reaksiyonları metanol-potasyum hidroksit yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Metil esterleri formuna dönüştürülen yağların yağ asidi kompozisyonları GC/MS analizi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.14.-4.21.'de verilmektedir.

Çizelge 4.14. Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemlerine göre elde edilen yağların kompozisyonu

Çözücü Sistemi					
Yağ Asitleri	Hekzan	Etanol	Petrol	Aseton	Kloroform- Metanol (2:1)
	(%)	(%)	Eteri (%)	(%)	(%)
Miristik 14:0	0,1	-	-	-	-
Palmitik 16:0	16,3	7,8	9,9	8,6	8,7
Palmitoleik 16:1 (Δ7)	0,2	-	-	-	-
16:1 (Δ9)	-	-	0,1	-	-
Stearik 18:0	2,9	1,9	3,2	2,3	2,6
Oleik 18:1	17,2	15,8	19,6	12,7	15,4
Linoleik 18:2	61,8	72,1	66,1	63,2	72,6
Linolenik 18:3	0,76	0,42	0,62	-	-
Araşidik 20 :0	-	-	0,2	-	-
Σ Doymuş Yağ Asitleri	19,3	9,7	13,3	10,9	11,3
Σ Doymamış Yağ Asitleri	79,9	88,3	86,4	75,9	88,0
Σ Yağ Asitleri	99,2	98,0	99,7	86,8	99,3

Çizelge 4.14.'de görüldüğü gibi, farklı çözücü sistemleri ile elde edilen haşhaş tohum yağlarının hepsinin yağ asidi ana bileşiklerini linoleik (%61,8-72,6) asit oluşturmaktadır. En yüksek linoleik asit içeriğine etanol (%72,1) ve kloroform-metanol (%72,6) ile elde edilen yağlarda rastlanmıştır. Oleik asit oranı ise aseton ile elde edilen yağ hariç (%12,7), çözücü sistemine göre önemli bir farklılık göstermemektedir. Bunun yanında üçüncü ana bileşik olan palmitik asit oranı (%16,3) en çok hekzan ile elde edilen yağda tespit edilmiştir. Bu değer diğer çözücülerle elde edilen yağlardaki oranın yaklaşık iki katı kadar olduğu belirlenmiştir. Yağ asitlerinin zamana karşı değişimleri Şekil 4.5'de sütun grafik olarak verilmektedir.

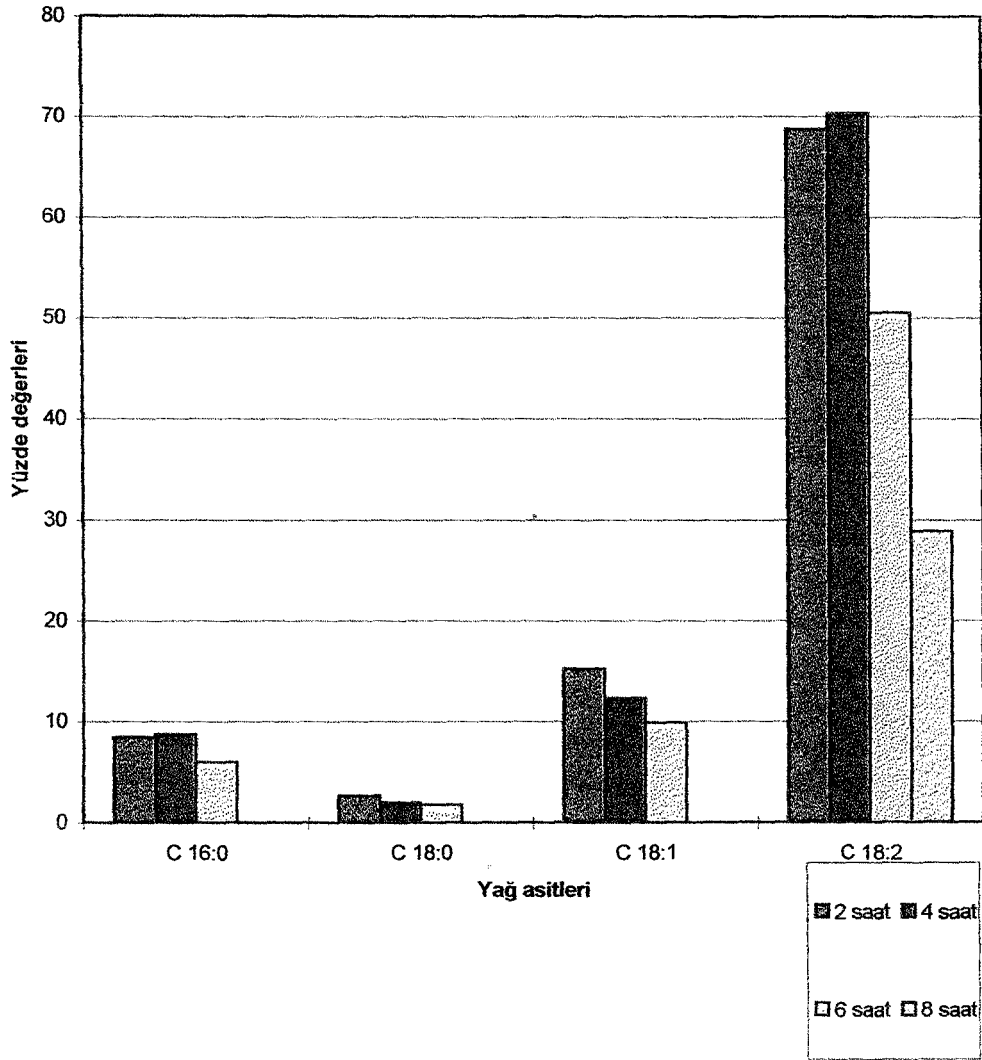


Şekil 4.5. Sarı haşhaş tohumundan farklı çözücü sistemleri kullanılarak elde edilen yağların yağ asidi ana bileşiklerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.15. Sarı haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonunun zamana göre değişimi

Yağ Asitleri %	2 st	4 st	6 st	8 st
Palmitik 16:0	8,5	8,7	6,0	-
Stearik 18:0	2,7	2,0	1,8	-
Oleik 18:1	15,2	12,3	9,9	-
Linoleik 18:2	68,7	70,3	50,5	28,9

Çizelge 4.15.'de görüldüğü gibi sarı haşhaş tohum yağındaki yağ asitleri ana bileşiklerinin (linoleik, oleik, palmitik ve stearik) zamana göre değişimi incelenecek olursa, linoleik asit miktarı ilk iki saatte %68,7 olup dördüncü saat sonunda %70,3 maksimum değerine ulaşmaktadır. Daha sonraki iki saatte ise %50,5 değerine düşmektedir. Oleik asit oranında ise dördüncü saatten sonra düşüş gözlenmektedir. Ekstraksiyon süresi belirlenirken yağın kompozisyonunun da dikkate alınması gerekir. Yağ asitlerinin zamana göre değişimi sütun grafik olarak Şekil 4.6.'da verilmektedir.



Şekil 4.6. Sarı haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağların yağ asidi ana bileşiklerinin zamana karşı değişimi

Çizelge 4.16. Beyaz haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonu

Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	10,6
Stearik 18:0	2,5
Oleik 18:1	16,1
Linoleik 18:2	69,2
Linolenik 18:3	0,6
Σ Doymuş Yağ Asitleri	13,1
Σ Doymamış Yağ Asitleri	85,9
Σ Yağ Asitleri	99,0

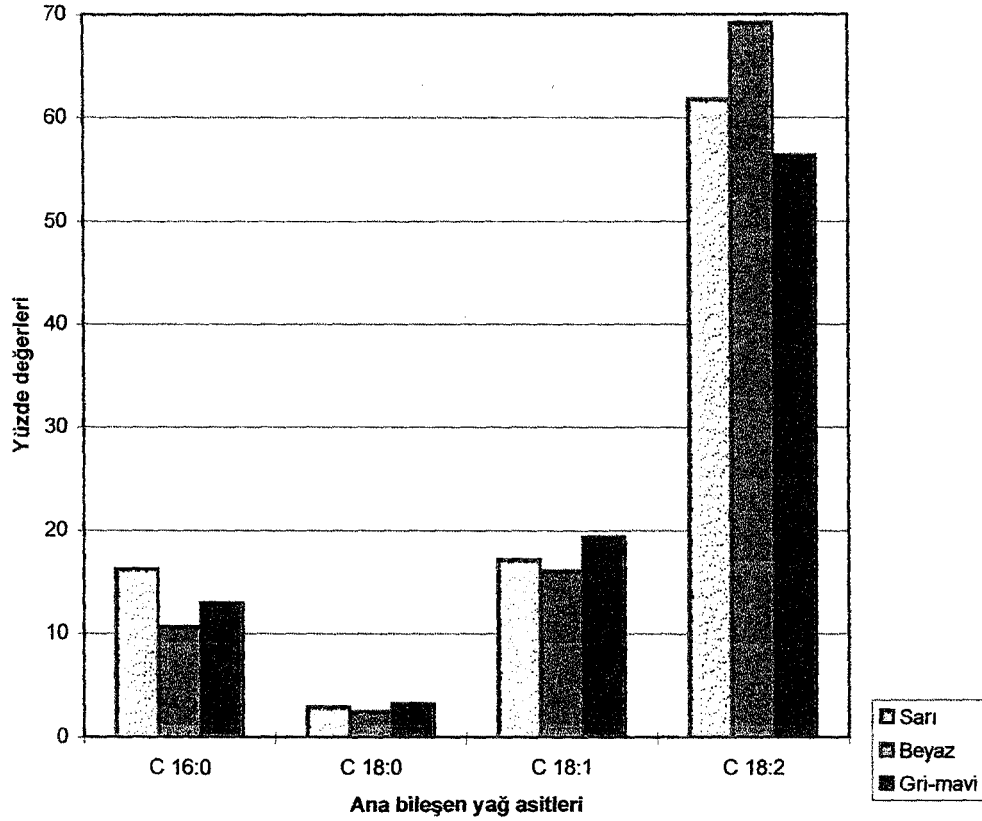
Çizelge 4.16.'da görüldüğü gibi beyaz haşhaş tohumunun içermiş olduğu yağ asidi kompozisyonu incelendiğinde ana bileşenler linoleik asit (%69,2), oleik asit (%16,1), palmitik asit (%10,6) ve stearik asit (%2,5) olarak belirlenmiştir. %99 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %13,1'ini doymuş yağ asitleri ve %85,9'unu ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır.

Çizelge 4.17. Gri-mavi haşhaş tohumundan hekzan ile elde edilen yağın kompozisyonu

Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	13,0
Stearik 18:0	3,2
Oleik 18:1	19,4
Linoleik 18:2	56,4
Σ Doymuş Yağ Asitleri	16,2
Σ Doymamış Yağ Asitleri	75,8
Σ Yağ Asitleri	92,0

(%19,4), palmitik asit (%13,0) ve stearik asit (%3,2) olarak belirlenmiştir. %92 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %16,2'sini doymuş yağ asitleri ve %75,8'ini ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır.

Sarı, beyaz ve gri-mavi haşhaş tohum yağlarının yağ asitlerinin ana bileşenleri olan linoleik, oleik, palmitik ve stearik asit değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.7.'de sütun grafik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumlarından hekzan ile elde edilen yağların yağ asidi ana bileşiklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi üç farklı haşhaş tohumu için yağ asidi ana bileşenlerin yüzde değerleri tohum rengine göre çok fazla farklılık göstermemektedir.

Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi üç farklı haşhaş tohumu için yağ asidi ana bileşenlerin yüzde değerleri tohum rengine göre çok fazla farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.18. Sarı haşhaş tohumundan yerinde esterleştirme ile elde edilen metil esteri formundaki yağın kompozisyonu

Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	10,4
Palmitoleik 16:1 (Δ^7)	0,2
Stearik 18:0	2,6
Oleik 18:1	18,2
Linoleik 18:2	67,6
Σ Doymuş Yağ Asitleri	13,0
Σ Doymamış Yağ Asitleri	86,0
Σ Yağ Asitleri	99,0

Çizelge 4.18.'de görüldüğü gibi yerinde esterleştirme ile sarı haşhaş tohumundan elde edilen yağın ana bileşimini linoleik asit (%67,6) oluşturmaktadır ve diğer yöntemlerle elde edilen yağların kompozisyonu ile benzerlik göstermektedir. %99 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %13'ünü doymuş yağ asitleri ve %86'sını ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır.

Çizelge 4.19. Ticari haşhaş yağının kompozisyonu

Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	10,0
Stearik 18:0	3,2
Oleik 18:1	24,7
Linoleik 18:2	59,4
Linolenik 18:3	0,4
Araşidik 20:0	0,2
Behenik 22:0	0,4
Σ Doymuş Yağ Asitleri	13,8
Σ Doymamış Yağ Asitleri	84,5
Σ Yağ Asitleri	98,3

Çizelge 4.19.'da görüldüğü gibi ticari olarak üretimi yapılan sarı haşhaş tohum yağının içermiş olduğu yağ asidi kompozisyonu incelendiğinde ana bileşenler linoleik asit (%59,4), oleik asit (%24,7), palmitik asit (%10,0) ve stearik asit (%3,2) olarak belirlenmiştir. %98,3 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %13,8'ini doymuş yağ asitleri ve %84,5'ini ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır.

Çizelge 4.20. Ticari firmadan sağlanan küspede kalan yağın kompozisyonu

Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	9,8
Stearik 18:0	2,7
Oleik 18:1	16,6
Linoleik 18:2	69,9
Linolenik 18:3	0,6
Σ Doymuş Yağ Asitleri	12,5
Σ Doymamış Yağ Asitleri	87,1
Σ Yağ Asitleri	99,6

Çizelge 4.20.'de görüldüğü gibi, sarı haşhaş tohumunun preslenmesi sonucu elde edilen küspenin içermiş olduğu yağ asidi kompozisyonu incelendiğinde ana bileşenler linoleik asit (%69,9), oleik asit (%16,6), palmitik asit (%9,8) ve stearik asit (%2,7) olarak belirlenmiştir. %99,6 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %12,5'ini doymuş yağ asitleri ve %87,1'ini ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır.

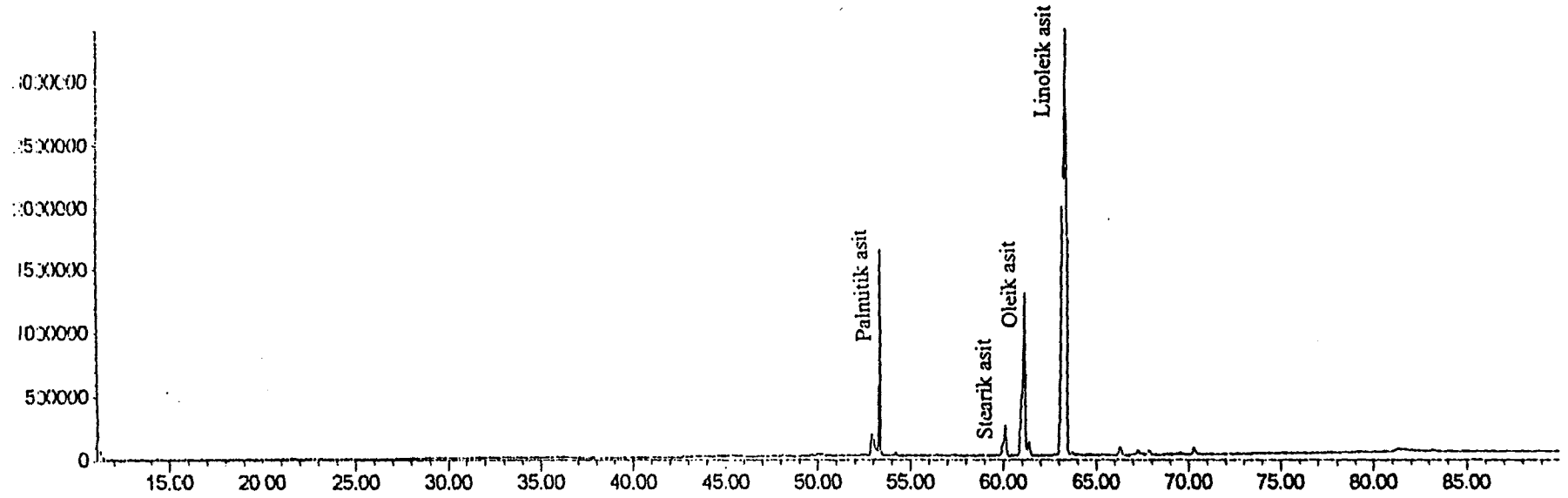
Presle elde edilen yağın kompozisyonu ile küspeden Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağın kompozisyonu arasında farklılık gözlenmektedir. Örneğin linoleik asit oranı presle elde edilen yağda %59,4 iken küspeden elde edilen yağda ise %69,9 olmaktadır. Bu farklılığın uygulanan ekstraksiyon yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.21. Ticari firmadan sağlanan mumsu kısmın içerdiği yağın kompozisyonu

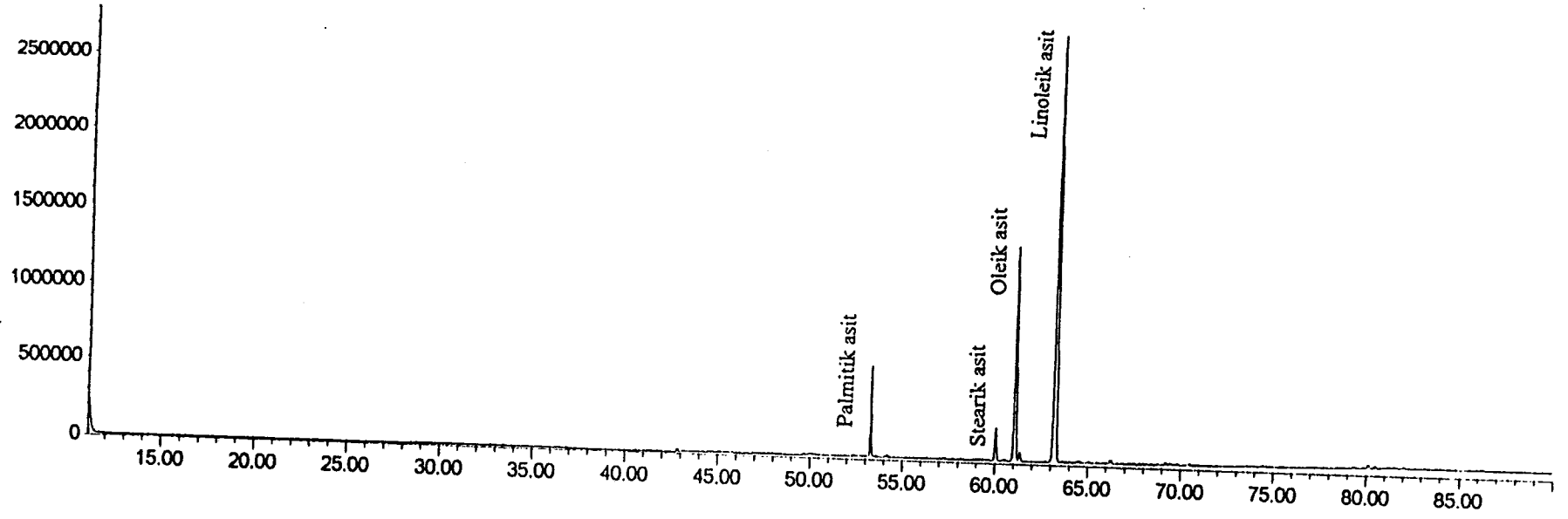
Yağ Asitleri	%
Palmitik 16:0	12,8
Stearik 18:0	2,9
Oleik 18:1	14,3
Linoleik 18:2	68,9
Linolenik 18:3	0,6
Σ Doymuş Yağ Asitleri	15,7
Σ Doymamış Yağ Asitleri	83,8
Σ Yağ Asitleri	99,5

Çizelge 4.21.'de görüldüğü gibi, sarı haşhaş tohumunun preslenmesi sonucu elde edilen yağdan ayrılan mumsu kısmın içerdiği yağ asidi kompozisyonu incelendiğinde ana bileşenler linoleik asit (%68,9), oleik asit (%14,3), palmitik asit (%12,8) ve stearik asit (%2,9) olarak belirlenmiştir. %99,5 oranında tanımlanan yağ asitlerinin %15,7'sini doymuş yağ asitleri ve %83,8'ini ise doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır. Mumsu kısımdan elde edilen yağın kompozisyonu ile küspeden elde edilen yağın kompozisyonu benzerlik göstermektedir.

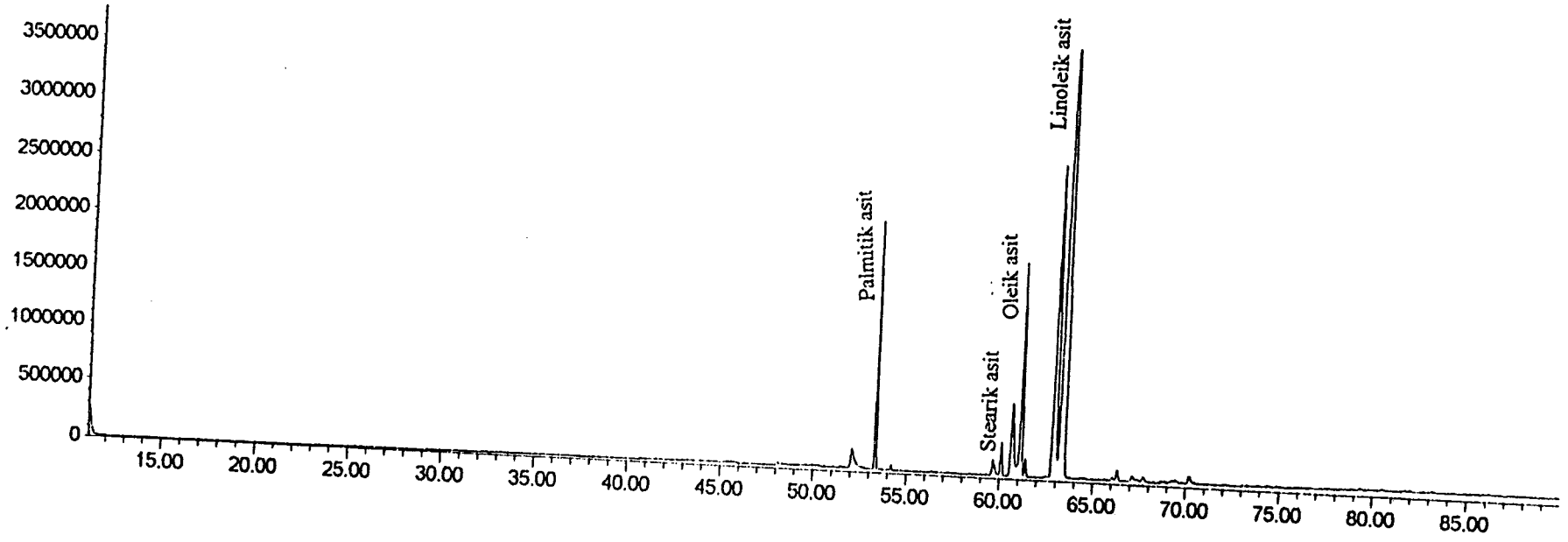
GC/MS analizi sonucunda alınan bazı kromatogramlar Şekil 4.8.-4.10'de verilmektedir.



Şekil 4.8. Sarı haşhaş tohum yağının hekzan ile elde edilen GC/MS kromatogramı



Şekil 4.9. Afyon'da pres ile sarı haşhaş tohum yağı üreten firmadan sağlanan yağın GC/MS kromatogramı



Şekil 4.10. Sarı haşhaş tohumundan yerinde esterleştirme ile elde edilen metil esteri formundaki yağın GC-MS kromatogramı

5- TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Türkiye’de yetiştirilen endüstriyel bitkilerden biri olan haşhaş çok yönlü olarak değerlendirilmektedir. Haşhaş kapsüllerinden alkaloidlerin üretimi Türkiye’de ve dünyada büyük bir öneme sahiptir. Bunun yanında haşhaş ve tohumu farklı şekilde değerlendirilmektedir. Sapları yakacak olarak kullanılırken tohumları tam olarak değerlendirilememektedir. Üretilen tohumun küçük bir kısmı olduğu gibi veya ezilmiş olarak hamur işlerinde kullanılırken, haşhaş tohum yağı Afyon yöresinde küçük atölyelerde presle üretilmekte ve yağın kalitesi belirlenmeden yemeklerde kullanılmaktadır. İstatistiki bilgilere göre Türkiye'nin tohum üretiminin yaklaşık %90'ı ihraç edilmekte olup %10'luk kısmı iç piyasada tüketilmektedir. Bu değerlerden de görülmüyor ki tohumun çoğu değerlendirilmeden olduğu gibi ihraç edilmektedir.

1994 yılından günümüze kadar bir kaç kez çok az miktarda tohum yağı ihraç edilmişse de kayda değer bir bilgi edinilememiştir.

Bu çalışmada, haşhaş tohum yağının ekstraksiyon parametrelerini (ekstraktör tipi, ekstraksiyon süresi, çözücü sistemi) belirlemek amacıyla Türkiye’de yetismekte olan sarı, beyaz ve gri-mavi tohumlarla çalışmalar yapılmıştır. Bu üç tip tohumdan üretim potansiyeli en büyük olan sarı tohumdur (T.M.O., 2000).

Sarı, beyaz, gri-mavi haşhaş tohumunun içermiş olduğu nem volumetrik olarak belirlenip yağ verimleri kuru madde bazında hesaplanmıştır. Sarı tohumun özelliklerini (nem, kül, protein, ağır metaller, besi elementleri) belirlemek için yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 5.1.'de özetlenmektedir.

Çizelge 5.1. Sarı haşhaş tohumunun özellikleri

Materyal	Nem %	Kül %	Protein %	Ağır Metaller %	Besi Elementleri %
Sarı Tohum	6,0	5,7	20,3	0,012	0,675

Nem ve kül miktarları literatürlerden edinilen değerlerle uyum içerisinde olup, ağır metal ve besi elementleri içeriği açısından farklılık göstermektedir. Bu sonuçların da bitkinin yetiştiği bölge koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Duke, 1985; Nergiz ve Otlas, 1994; Erdurmuş ve Öneş, 1990).

Sarı, beyaz, gri mavi tohumlar olduğu gibi (ezilmeden) Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulduğunda elde edilen yağların verimi çok düşük olduğundan (%1,5; 0,2; 0,5) yapılan diğer çalışmalarda ezilmiş tohum kullanılmasına karar verilmiştir.

Ekstraksiyon işlemine 8 saat süreyle devam edilmiş olup, yağın tamamının tüketilip tüketilmediğini kontrol etmek amacıyla 2 saat daha çalışılmıştır. Son iki saatlik süre içinde elde edilen yağ miktarının ihmal edilebilecek değerde olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla ekstraksiyon işlemleri 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Farklı çözücüler [hekzan, etanol, petrol eteri, aseton, kloroform-metanol (2:1 v/v), metanol] kullanılarak elde edilen tohum yağlarının verimleri %32,3- 45,9 arasında değişmektedir (Çizelge 4.6). En yüksek verim hekzanla sağlandığından diğer tip tohumların Soxhlet ekstraksiyonunda çözücü olarak hekzan kullanılmıştır (Şekil 4.2). Beyaz ve gri-mavi tohumdan elde edilen yağların verimleri sırasıyla %36,1-37,4; 32,4-34,7 olarak bulunmuştur. En yüksek yağ verimi sarı tohumdan alınmıştır. Her üç tohumun ekstraksiyonu sırasında 2 saat aralıklarla alınan yağ fraksiyonları ilk 2 saat sonunda alınan toplam yağ veriminin %88'ini oluşturmaktadır (Şekil 4.3).

Sarı tohumla yapılan diğer bir çalışmada ise 2 saatlik ekstraksiyon süresi boyunca 20 dakika aralıklarla fraksiyonlar alınarak, 2 saatlik süre sonunda elde edilen yağın %91'inin ilk 20 dakikada alındığı tespit edilmiştir (Şekil 4.4).

Elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonlarını belirlemek için yağ asidi metil esterleri formunda GC/MS analizleri yapılmıştır. Sarı tohumdan farklı çözücülerle Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda elde edilen yağları yağ asidi kompozisyonu açısından değerlendirildiğinde (Çizelge 4.14.) en düşük doymuş yağ asidi ve yüksek linoleik asit içeriğine etanol ile ulaşılmıştır. Fakat etanol yağ verimi en düşük olanıdır (%32,3). Kloroform-metanol çözücü sistemi kullanılarak

ekstre edilen yağın doymamış yağ asidi oranının düşük, linoleik asit oranının ise yüksek olmasına rağmen bu çözücü sisteminin endüstriyel olarak kullanımı ekonomik olmamaktadır. Hekzan ile ekstre edilen yağ veriminin yüksek (%45,9-51,5), hekzanın kolay sağlanabilir ve ucuz olmasından dolayı çözücü olarak hekzanın uygun olduğu düşünülmektedir (diğer yağlı tohumların ekstraksiyonunda tercih edildiği gibi). Sarı, beyaz ve gri-mavi tohumların hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda yağ asidi ana bileşikleri Çizelge 5.2.'de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Üç tip tohumun hekzan ile ekstraksiyonundan elde edilen yağların kompozisyonları

Yağ Asitleri %	Tohum Tipi		
	Sarı	Beyaz	Gri-mavi
Miristik	0,1	-	-
Palmitik	16,3	10,6	13,0
Palmitoleik	0,2	-	-
Stearik	2,9	2,5	3,2
Oleik	17,2	16,1	19,4
Linoleik	61,8	69,2	56,4
Linolenik	0,8	0,6	-
Σ Doymuş	19,3	13,1	16,2
Σ Doymamış	79,9	85,9	75,8

Doymamış yağ asidi ve linoleik asit içeriği açısından en iyi tohum tipinin beyaz tohum olduğu Çizelge 5.2.'den görülmektedir. En düşük linoleik asit içeriğine ise gri-mavi tohum sahiptir.

Uygun ekstraksiyon süresini belirlemek için 8 saat boyunca 2 saatlik aralıklarla fraksiyonlar alınıp verimin zamana karşı değişimi incelenerek yağ asidi kompozisyonundaki değişim gözlenmiştir. Çizelge 4.15.'de görüldüğü gibi ilk iki saat sonunda yağın büyük bir kısmı alınırken linoleik asit içeriğinin düşük olduğu ve dördüncü saatin sonunda maksimum (%70,3) değere ulaştığı gözlenmiştir. Altıncı

saatte alınan fraksiyonun linoleik asit içeriği %50,5'e düşerken bu fraksiyonun yağ verimi ise %1,2 gibi düşük bir değer olduğundan uygun ekstraksiyon süresinin 4 saat olduğu düşünülmektedir (linoleik asitçe zengin bir yağ üretilmek istenmesi durumunda).

Sarı tohumun hidrolik pres kullanılarak mekanik ekstraksiyonu sonucunda %32,3 verimle yağ elde edilirken küspede kalan yağ oranı ise %17,6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen yağın ve küspenin protein miktarları sırasıyla %0,008, %22,3 olarak belirlenmiştir. Yağda proteinin olmaması veya eser miktarda olması beklenen sonuçtur. Bu değerler literatür değerleriyle uyum içersinde olmaktadır (Bingöl, 1984; Erdurmuş ve Öneş, 1990; Nergiz ve Otlas, 1994).

Hidrolik presin düşük yağ verimi ile çalıştığı ve küspede kalan yağ miktarının yüksek olduğu literatürlerden bilinmektedir. Bu nedenle yağ endüstrisinde sürekli vidalı presler kullanılmaktadır. Presle elde edilen yağın yoğunluğunun 0,94 olduğu belirlenmiştir.

Piyasada ticari olarak %27 verimle haşhaş yağı üretimi yapan bir firmadan (atölye boyutlarında) alınan küspe ve mumsu kısmın içermiş olduğu yağ verimleri sırasıyla %20,4, %45,7 olarak tespit edilmiştir. Bu yağların GC/MS analizi sonucunda belirlenen başlıca yağ asidi bileşikleri Çizelge 5.3.'de özetlenmektedir.

Çizelgede de görüldüğü gibi aynı materyalden elde edilen ürünlerin kompozisyonu karşılaştırıldığında küspede kalan yağın linoleik asit içeriğinin en fazla olduğu gözlenmektedir. Mumsu kısımdan elde edilen yağın kompozisyonunun diğerlerinden pek farklı olmamasının nedeni mumsu kısmın tam olarak çökmemesi ve bünyesinde yağ (%45,7 değerinde) bulunduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda santrifüjle kısa sürede (40 dakika) yağın içermiş olduğu mumsu kısım tamamen çöktürülebilmektedir.

Sarı tohumdan hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyonla elde edilen yağların kompozisyonları Çizelge 5.4'de özetlenmektedir.

Çizelge 5.3. Presle elde edilen sarı haşhaş tohum yağı, küspesi ve mumsu kısmın yağ asidi bileşikleri

Yağ Asitleri	Yağ	Mumsu Kısım	Küspe
Palmitik	10,0	12,8	9,8
Stearik	3,2	2,9	2,7
Oleik	24,7	14,3	16,6
Linoleik	59,4	68,9	69,9
Linolenik	0,4	0,6	0,6
Araşidik	0,2	-	-
Behenik	0,4	-	-
Σ Doymuş	13,8	15,7	12,5
Σ Doymamış	84,5	83,8	87,1

Çizelge 5.4. Sarı tohumdan çözücü (hekzan) ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyonla elde edilen yağların kompozisyonlarının karşılaştırılması

Yağ Asitleri	Hekzanla elde edilen yağ	Presle elde edilen yağ
Miristik	0,1	-
Palmitik	16,3	10,0
Palmitoleik	0,2	-
Stearik	2,9	3,2
Oleik	17,2	24,7
Linoleik	61,8	59,4
Linolenik	0,8	0,4
Araşidik	-	0,2
Behenik	-	0,4
Σ Doymuş	19,3	13,8
Σ Doymamış	79,9	84,5

Çizelge 5.4.'de görüldüğü gibi presle elde edilen yağın doymamış yağ asitleri oranı (%84,5) daha büyüktür. Yemelik yağlarda bu değerin büyük olması arzu edilir. Çözücü ekstraksiyonunda ise doymamış yağ asidi oranı daha düşüktür.

Her iki yöntem ile elde edilen yağların linoleik asit içeriğinde büyük bir fark gözlenmemektedir. Pres ile elde edilen yağın oleik asit oranının (%24,7) yüksek olması ise yağın kalitesini arttırmaktadır. Doymamış yağ asitleri antioksidan etkiye sahip olmalarının yanı sıra kandaki kolesterol seviyesini düşürme özelliğine de sahiptir (Castro ve ark.,1986).

Sarı haşhaş tohumundan yerinde esterleştirme (alkolleme) reaksiyonları ile elde edilen metil, etil, propil esterleri formundaki yağ verimleri sırasıyla (%9,9; 10,0; 6,2) olarak belirlenmiştir. Buna göre ester formunda yağ eldesi yönteminde en yüksek verim sağlayan alkol, etanoldür.

Sonuçları özetleyecek olursak;

- Materyalin gerek çözücü ekstraksiyonu gerekse mekanik ekstraksiyon işlemine tabi tutulmadan önce partikül boyutunun küçültülmesi gerekir,
- Yağ verimi ve kompozisyonu göz önünde bulundurulduğunda Soxhlet ekstraksiyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir,
- Soxhlet ekstraksiyonunda uygun çözücü hekzandır,
- Üç tip haşhaş tohumundan sarı olanı en yüksek yağ verimine sahiptir,
- En iyi kalitede yağ, beyaz haşhaş tohumundan elde edilmiştir,
- Yerinde esterleştirme (alkolleme) yöntemi ile elde edilen yağ asidi alkil esterleri yağ kimyasında büyük bir öneme sahiptir,
- Ekstraksiyon tipi seçimi yağın kullanım amacına göre değişmektedir. Eğer gıda amaçlı kullanılacaksa mekanik ekstraksiyon tercih edilir. Çünkü ürün çözücünden kaynaklanan safsızlık içermemesinin yanında yüksek oranda doymamış yağ asidi içermektedir. Dolayısıyla insan sağlığı için en uygun

yağ, pres ile elde edilmektedir. Yağ verimi düşük olmasına rağmen (%32,3), küspede kalan yağ çözücü ekstraksiyonu ile elde edilip, endüstriyel amaçlı (boya, sabun ve vernik üretiminde) kullanılabilir. Ayrıca küspe protein açısından zengin (%22,3) olmasından dolayı hayvan yemi olarak hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanıldığı gibi, küspeden protein elde edilerek gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

BAILEY, A.E., *Bailey's industrial oils and fats products*, 5th edition., 16-43, New York, (1996).

BEKBAY, F., *Yağ sanayiinde kullanılan makinalar ve bunların yerli olarak imal imkanları*, VI. Yağ Semineri, İzmir, 93-107, (1969).

BERNATH, J., *Poppy the genus papaver*, 335-341, Hungary, (1998).

BİNGÖL, Ş., *Bitkisel yağ sanayiinin durumu ve teknolojik gelişmeler*, Milli Prodüktive Merkezi Yayınları, Ankara, No: 306, 14-23, (1984).

BOCKISCH, M., *Fats and oils handbook*, AOCS press, 53-150, 345-411, Champaign, Illinois, (1998).

BOOTH, M., *Opium*, 1-16, Saint Martins, (2000).

CASTRO, M.R., PRATT, D.E. ve MILLER, E.E., *Natural antioxidants of chia seeds*, Proceedings of World Conference, Emerging Technol. Fats Oils Ind., Es., Baldwin, A., Am-Oil Chem. Soc., Champaign, 24-29, (1989).

ÇİÇEK, A. ve KOPARAL, A.S., *Porsuk baraj gölünde yaşayan cyprinus carpio ve barbus plebejus da kurşun, krom ve kadmiyum seviyeleri*, Ekoloji Çevre Dergisi, Sayı:39, 3-6, (2001).

DEMİRBAŞ, A., MUSTAFA, C. ve YAYLI, N., *Analysis of fatty acids from Turkish plants*, Modell. Meas. Control, 45(1), 21-26, (1994).

D.İ.E., Devlet İstatistik Enstitüsü, Dış Ticaret İstatistik Ruloları, (2001).

DIECKELMANN, G. ve HEINZ, H.J., *The basic of industrial oleochemistry, A comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats*, 13-16, Mülheim-Saarn, (1988).

DUKE, J.A., *CRC handbook of medicinal herbs, Germplasm Ressources Laboratory*, 345, Washington D.C., (1985).

ERDİK, E., *Deneysel organik kimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, No:145, 81, Ankara, (1987).

ERDURMUŞ, A. ve ÖNEŞ, Y., *Haşhaş*, TMO-Alkasan Yayınları, 1-24, Ankara, (1990).

European Pharmacopoeia, 3rd edition, Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, 2,4,22, 58-59, (1997).

FAN, H.P., MORRIS, J.C. ve WAKEHAM, H., *Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil-effect of celluler structure*, Ind. Eng.Chem., 2, 195-199, (1948).

GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S. ve EATONN, D., *Standart methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, 18th edition, Washington, USA, (1992).

GUNSTONE, F. D., *An introduction to the chemistry of fatty acids and their gliserides*, 12-37, London, (1975).

HELDRICH, K., *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, 15th Ed., Ass. Of off. Analy. Chem. Inc., Virginia (1990).

HUMPREY, J. L. ve KELLER II, G.E., *Separation process technology*, Mc Graw-Hill, New York, 113-126, (1997).

KARNOFSKY, G., *The theory of solvent extraction*, J. Am. Oil Chemistry Soc, **26**, 564-569 (1949).

KARNOFSKY, G., *Desing of oil extractor multicomponent extractions*, J. Am. Oil Chemistry Soc., **63**(8), 1015-1016 (1986).

KEHSE, W., *Solid/Liquid extractions in the carrousel extractor*, 56-62, USA, (1970).

KESKİN, H., *Gıda kimyası*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No:15-25, 53-54, İstanbul, (1970).

KILDIRAN, G., YÜCEL, Ö.S. ve TÜRKAY, S., *In-situ alcoholysis of soybean oil*, JAOCS, **73**, (2), 225-228, (1996).

Kjeldahl Kataloğu, Guideline Methodology Method, No: GM D1, Method, No: GMV1, (1998).

KUKSIS, A., *Handbook of lipid research 1, fatty acids and glycerindes*, 346-347, USA, (1978).

LIST, P.H. ve SCHMIDT, P.C., *Phytopharmaceutical technology*, 77-94, UK, (1989).

MC CABE, L.W., SMITH, J.C. ve HARRIOT, P., *Unit operation of chemical engineering*, 614-632, New York, (1993).

NERGİZ, C. ve OTLES, S., *The proximate composition and some minor constituents of poppy seeds*, Celal Bayar Üniversitesi, J. Sci. Food Agric., 66(2), 20-24, (1994).

ÖZKAYA, H., *Analitik gıda kalite kontrolü*, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, No:1086, 137, Ankara, (1988).

PERRY, R.H. ve CHILTON, C.H., *Chemical Engineers Handbook*, 6th edition, 45-62, USA, (1984).

Preparation of biological samples for inorganic chemical analysis 1, Annual Book of ASTM Standards, D-19, 140-147 (1985).

TEREASE, G.E. ve EVANS, W.C., *Pharmacognosy*, 10th edition, 410-411, G.B., (1972).

T.M.O., Toprak Mahsülleri Ofisi'nden edinilen bilgi (faks), (2000).

T.S.E., Türk Standartları Enstitüsü, *Et ve et mamülleri azot miktarının tayini*, TS 1948, 1. Baskı, (1974).

Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği, Sanayi Dairesi-0/70/17, *Türkiye'de bitkisel yağ sanayii ve gelişme imkanları*, Ankara, 51-55, (1971).

Türkiye (Tüm Birlikler), *Ayçiçek yağı ihracat değerleri*, Marsa, (2002).

TYLER, E.V., BRADY, L.R. ve ROBBERS, J.E., *Pharmacognosy*, 8th edition, 225-229, USA., (1976).

YÜCEL, Ö.S. ve TÜRKAY, S., *Saf yağ asidi metil esterleri üretimi için yeni bir yöntem*, IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 817-820, (2000).

WAN, P.J. ve WAKELYN, P.J., *Technology and solvents for extracting oil seeds and nonpetroleum oils*, AOCS press, 107-109, Champaign, Illinois, (1997).

WILLIAMS, S., *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, 503-515, Virginia, USA, (1984).

WINGARD, M.R. ve PHILLIPS, R.C., *The effect of temperature on extraction rate*, J. Am. Oil Chemistry Soc., 28, 149-152, (1951).