

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE
EKSTRAKTE EDİLEN MENENGİÇ (*Pistacia terebinthus* L.)
EKSTRAKTININ VE YAĞININ İNCELENMESİ**

**RESEARCH OF MENENGİÇ (*Pistacia terebinthus* L.)
EXTRACT AND OIL BY USING SUPERCRITICAL
CARBONDIOXIDE EXTRACTION**

ATAKAN SÜR

PROF. DR. HALİL VURAL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

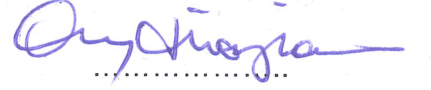
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

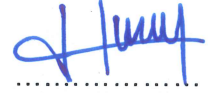
2017

ATAKAN SÜR' ün hazırladığı "Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Ekstrakte Edilen Menengiç (*Pistacia terebinthus* L.) Ekstraktının ve Yağının İncelenmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

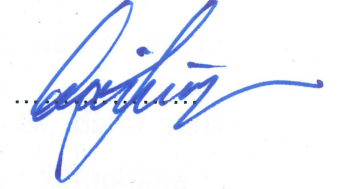
Prof. Dr. Aydın ÖZTAN
Başkan



Prof .Dr. Halil VURAL
Danışman



Doç. Dr. Ali TOPCU
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etseniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 21/04/2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

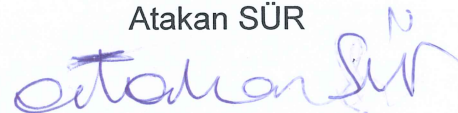
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

18/04/2017

Atakan SÜR



Aileme...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezi herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

18/04/2017

ATAKAN SÜR

Atakan Sür

ÖZET

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONU İLE EKSTRAKTE EDİLEN MENENĞİÇ (*Pistacia terebinthus* L.) EKSTRAKTININ VE YAĞININ İNCELENMESİ

Atakan SÜR

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Halil VURAL

Nisan 2017, 84 sayfa

Süperkritik akışkan ekstraksiyon cihazı kullanılarak iki farklı sıcaklık (30 ve 50 ° C), üç farklı basınç (250, 300 ve 350 Bar), üç farklı çözücü konsantrasyonu (% 0, 5, 10) ve iki farklı ekstraksiyon süresince (60 dk ve 120 dk) elde edilen 36 farklı menengiç ekstraktı ve yağında, fenolik bileşen (mirisetin, kuersetin, gallik asit ve kateşin), yağ asidi profili, tokoferol içeriği (α -, β -, γ -, δ - izomerleri) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) termogramları incelenmiştir.

Yapılan fenolik bileşen analizine göre 36 farklı menengiç ekstraktı arasında kuersetin değerleri 12.19 ppm ile 268.75 ppm arasında bulunmuştur. İstatistiksel analiz sonucu sıcaklık ve basıncın kuersetin üzerinde anlamlı etkisi tespit edilemezken ($p>0.05$); çözücü oranı ve ekstraksiyon süresi kuersetin miktarını anlamlı olarak değiştirmiştir ($p<0.05$).

Kateşin miktarları açısından değerlendirildiğinde, numunelerin 0 ppm ile 49.89 ppm arasında kateşin içerdiği tespit edilmiştir. 13 farklı ekstraktta kateşin belirlenememiştir. İstatistiksel analiz sonucu basınç, çözücü konsantrasyonu ve

ekstraksiyon süresi kateşin miktarını anlamlı olarak değiştirirken ($p<0.05$); sıcaklık kateşin konsantrasyonunu anlamlı olarak etkilememiştir ($p>0.05$).

Numunelerin gallik asit miktarları 0 ppm ile 29.11 ppm arasında değişmektedir. 31 ekstraktta gallik asit saptanamamıştır. Yapılan istatistiksel hesaplama göre gallik asit sadece sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenmiştir ($p<0.05$).

Analiz edilen 36 numunede mirisetin miktarı da tespit edilmeye çalışılmış, ama hiçbir örnekte mirisetin bileşenine rastlanmamıştır.

Yapılan yağ asidi profili analizine göre doymuş yağ asitlerinden palmitik ve stearik; doymamışlardan ise palmitoleik, oleik ve linoleik asit içeriğinin yüksek olduğu bulunmuştur. En baskın yağ asidi % 41.76 ila % 45.14 olan oleik asit çıkmıştır. Bundan sonra ikinci sırada çıkan doymamış yağ asidi linoleik asittir (% 21.05-% 22.64).

Doymamış yağ asitlerinden ise palmitik (% 21.1-% 23.85) ve stearik asit (%1.58-%1.83) yüksek oranda çıkmıştır. Bütün bu doymuş ve doymamış yağ asitlerinin sıcaklık, basınç ve çözücü oranının değişiminin bunların konsantrasyonu üzerine olumlu etkisi gözlemlenmiştir ($p<0.05$).

Tokoferol analizi sonuçlarına göre α -tokoferol miktarları 0.48 ppm ile 153.34 ppm arasında çıkmıştır. Yapılan istatistiki çalışmaya göre sıcaklık, çözücü yüzdesi ve ekstraksiyon süresi α -tokoferol miktarını anlamlı olarak etkilerken ($p<0.05$); basıncın herhangi anlamlı bir etkisi bulunamamıştır ($p>0.05$).

β -tokoferol miktarları 0 ppm ile 205.57 ppm arasında saptanmıştır. Sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresi değişkenlerinin β -tokoferol üzerinde anlamlı etkisi bulunmazken ($p>0.05$); çözücü yüzdesi anlamlı etki bırakmıştır ($p<0.05$).

γ -tokoferol miktarları 36 numune içinde 0.40 ppm ile 13.42 ppm arasında değerler almaktadır. γ -tokoferol miktarları sadece basıncın etkisi ile anlamlı değişime uğramıştır ($p<0.05$). Sıcaklık, etanol oranı ve ekstraksiyon süresi γ -tokoferol miktarlarını anlamlı şekilde değiştirmemiştir ($p>0.05$).

δ -tokoferol miktarları 0 ppm ile 13.90 ppm arasında tespit edilmiştir. 10 numunede δ -tokoferol bulunamamıştır. İstatistiksel hesaplamalara göre δ -tokoferol sadece

etanol oranından anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$). Genel anlamda ise menengiç örneklerinde en baskın tokoferoller α - ve γ - olarak görülmektedir.

DSC analizleri yorumlandığında düşük sıcaklık, basınç, çözücü oranı ve ekstraksiyon süresinin özütlerin daha fazla termal kararlılık göstermesini sağladığı belirlenmiştir. Yüksek oranda doymuş yağ içeren örnekler daha geniş sıcaklık aralıklarında pikler göstermiştir.

Anahtar kelimeler: *Pistacia terebinthus* L., yağ asitleri, fenolik bileşenler, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, tokoferoller, gaz kromatografisi, diferansiyel taramalı kalorimetre

ABSTRACT

RESEARCH OF MENENĞİÇ (*Pistacia terebinthus* L.) EXTRACT AND OIL BY USING SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE EXTRACTION

Atakan SÜR

Master of Science, Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Halil VURAL

April 2017, 84 pages

In this study, the terebinth fruit oil is used extracted by using supercritical carbondioxide in different conditions such as temperature (30 and 50 °C), pressure (250, 300 ve 350 Bar), co-solvent concentration (% 0, 5, 10) and extraction duration (60 and 120 min). After the different extraction procedures the samples were analyzed according to their phenolics (myricetin, quercetin, catechin and gallic acid), fatty acid profile, tocopherol content (α -, β -, γ -, δ - isomers) and DSC profile.

In the experiments we have satisfactory results such as high quercetin concentration as phenolics; high oleic and linoleic acid as fatty acids. Change in temperature of extraction, has no effect on quercetin concentration meaningfully. As in this condition pressure altering has no effect on extraction procedure ($p < 0.05$). Temperature cannot affect the catechin concentration as in the case of quercetin. However, pressure parameter alters the catechin concentration alone. Another point of this view, gallic acid is the only temperature dependent material that we found ($p < 0.05$).

The fatty acid content of terebinth fruit oil contains palmitic and stearic acid as saturated; palmitoleic, oleic and linoleic acids as unsaturated fatty acids. The most abundant fatty acid in terebinth fruit oil is found as oleic acid (41.76 %-45.14 %). Linoleic acid is found as second high one in samples (21.05 %-22.64 %). The other highly ones are palmitic (21.1 %-23.85 %) and stearic acid (1.58 %-1.83 %). All these unsaturated and saturated fatty acids are easily affected by temp., pressure, co-solvent percent and duration of extraction regulation ($p < 0.05$).

The tocopherol analysis made by HPLC gives results like the temperature changes affect the α -isomer concentration co-solvent percent is also altering all of the isomers as α - one. Temperature and pressure have a positive effect on β -tocopherol. γ -isomer is pressure dependent alone ($p < 0.05$). δ -tocopherol concentration, except the other isomers, can easily be affected by co-solvent ratio. In general the most abundant isomers in *Pistacia terebinthus* L. are α - and γ -.

In general low temperature; pressure, co-solvent concentration and time period of extraction leads relatively high thermal stable compounds as in our example when analyzing DSC peaks. Also, highly unsaturated fatty acid content has wider temperature peaks.

Keywords: *Pistacia terebinthus* L., fatty acids, phenolics, supercritical fluid extraction, high performance liquid chromatography, tocopherols, gas chromatography, differential scanning calorimetry

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli öngörülerini, bilimsel katkıları ile bana yol gösteren, yüksek lisans eğitimimde önemli yeri olan, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halil VURAL' a

Değerli öneri ve katkılarından dolayı tez jüri üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Aydın ÖZTAN ve Doç. Dr. Ali TOPCU' ya

Tez çalışmam için FHD-2015-5503 proje no' su ile "Hızlı Destek Projesi" kapsamında finansman sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi' ne

Tez çalışmamın bir kısmını yürütmek üzere her konuda yardımcı olan Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI, Prof. Dr. Dilek Sivri ÖZAY, Doç. Dr. Ali TOPCU, Özay MENTEŞ ve tüm bölüm personeline

Bu süreç içerisinde laboratuvar aşamasında yardımlarını esirgemeyen Gizem ÖNER ve Esmael GHANBARI' ye

Hayatımın hiçbir aşamasında beni yalnız bırakmayan değerli dostlarıma

Yine hayatımın her safhasında olduğu gibi tez çalışmam esnasında da gösterdikleri fedakarlık ve hoşgörü ile bu tezin tamamlanmasında çok fazla emeği olan sevgili annem Hülya SÜR, babam Veysel SÜR ve kardeşim Cem Gürkan SÜR' e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2. 1. Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu.....	8
2. 2. Fenolik Bileşenler	15
2. 3. Yağ asidi profili	18
2. 4. Tokoferol analizi	21
2. 5. Diferansiyel Termal Analiz.....	23
3. MATERYAL VE METOT	28
3. 1. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu.....	28
3. 2. Menengiç ekstraktlarında fenolik bileşen analizi.....	29
3. 3. Yağ asidi miktarlarının belirlenmesi	30
3. 4. Tokoferol Analizi	30
3. 5. Ekstraktların termal analizi	31
3. 6. İstatistiksel Analiz	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4. 1. Menengiç Ekstraktlarında Saptanan Fenolik Bileşenler.....	33
4. 2. Menengiç Ekstraktlarının Yağ asidi Profili	45
4. 3. Menengiç Ekstraktlarının Tokoferol Miktarları	52
4. 4. DSC ile yapılan termal davranış analizi	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ	122

ÇİZELGELER

Çizelge 2. 1. Akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	9
Çizelge 2. 2. Biyokimyasal ürünler için uygun bazı süperkritik akışkanlar.....	10
Çizelge 2. 3. Bitkilerde fenolik bileşenler ve yapıları	16
Çizelge 2. 4. Fenolik maddelerin elde edilme yöntemleri	18
Çizelge 4. 1. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait kuersetin analiz sonuçları (ppm cinsinden).....	34
Çizelge 4. 2. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait kateşin analiz sonuçları (ppm cinsinden)	38
Çizelge 4. 3. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait gallik asit analiz sonuçları (ppm cinsinden).....	41
Çizelge 4. 4. 50 °C sıcaklık; 250, 300, ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait yağ asidi oranları	46
Çizelge 4. 5. 30 °C sıcaklık; 250, 300, ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait yağ asidi oranları	47
Çizelge 4. 6. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait α-tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)	54
Çizelge 4. 7. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait β-tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)	56
Çizelge 4. 8. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait γ-tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden).....	57

Çizelge 4. 9. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait δ -tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden) 59

Çizelge 4. 10. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300,350 Bar basınç; % 0, 5 ve 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç numunelerine ait DSC termogramlarının analiz sonuçları 62

ŞEKİLLER

Şekil 1. 1. Menengiç ağacının ve tanelerinin görünümü.....	1
Şekil 2. 1. Menengiç kahvesi	4
Şekil 2. 2. Saf bir maddenin basınç-sıcaklık diyagramı.....	8
Şekil 2. 3. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu proses şeması.....	10
Şekil 2. 4. Bazı yağ asitlerinin yapısal formülleri (yukarıdan aşağıya sırasıyla bütirik, palmitik ve araşidik asit.....	19
Şekil 2. 5. Tokoferol ve tokotrienol formülleri	22
Şekil 2. 6. Fruktoz, sakkaroz ve glukozu ait örnek bir DSC termogramı	24
Şekil 2. 7. DSC' nin şematik gösterimi ve piklerinin nasıl yorumlanması gerektiği	25
Şekil 3. 1. Süperkritik karbondioksit ekstraktörü (SFE-100-2-FMC10, Thar Instruments, PA, USA)	28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- m** metre
 α alfa
 β beta
 δ delta
 γ gama
Fe demir
Zn çinko
Cu bakır
Ni nikel
Co kobalt
SC akışkan süperkritik akışkan
SC-CO₂ süperkritik karbondioksit
°C santigrat derece
DSC diferansiyel taramalı kalorimetre
USDA Amerikan Tarım Bakanlığı
ARS Tarım Araştırmaları Birimi
T_c Kritik sıcaklık
P_c Kritik basınç
cm³ santimetreküp
cp centipoise
cm²/s santimetre²/saniye
kPa kilopaskal
DPPH 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
 μ g mikrogram
PE pirokateşol eşdeğeri
QE kuersetin eşdeğeri
EGCG epigallokateşingallat
EGC epigallokateşin
ECG epikateşin gallat
DTA diferansiyel termal analiz
PDSC basınçlı diferansiyel taramalı kalorimetre

OFW Ozawa-Flynn-Wall metodu
OSI oksidatif kararlılık indeksi
RBDPO arıtılmış, ağartılmış ve kokusu giderilmiş palm olein
HPLC yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
UHPLC ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
rpm dakidaki devir sayısı
DAD diodearray detektör
nm nanometre
IOOC Iranian Offshore Oil Company
M molar
KOH potasyum hidroksit
GC gaz kromatografisi
AOCS American Oil Chemists' Society
Macademia integrifolia Makadamyacı fındığı
Sea buckthorn Yalancı iğde, çıçırgan
BHT bütillendirilmiş hidroksi toluen
BHA bütillendirilmiş hidroksi anisol
TAG triaçilgliserol
W/g watt/gram
J/g joule/gram
SSU doymuş-doymuş-doymamış
SUU doymuş-doymamış-doymamış
UUU doymamış-doymamış-doymamış

1. GİRİŞ

“Menengiç” veya diğer ismiyle “çitlembik” sakız ağacıgiller ailesine mensup ülkemizin neredeyse tamamında doğal olarak yetişen, aroma bileşenlerini yüksek miktarda içeren bir üründür. Kırsal kesimde menengiçten elde edilen ezmenin, incirle beraber gözleme olarak pişirilip tüketildiği bilinmektedir. Menengiç macunu, Güney Doğu Anadolu bölgesinde sıcak içecek olarak ‘menengiç kahvesi’ adıyla, özellikle de Gaziantep ve Elazığ’ da yoğun olarak tüketilir [1, 2]. Ayrıca bu yörelerde menengiç meyvesinin öğütülmesi ile elde edilen toz bazı baharat çeşitleri ile harmanalanarak ‘zahter’ adı verilen karışım baharatın içerisinde de kullanılmaktadır. Bu ağaç özellikle Toros Dağları’ nın eteklerinde, yaklaşık 1600 m rakıma kadar yetişmektedir [3]. Dünyanın bazı yerlerinde bu bitkinin farklı kısımları, farklı amaçlar için, bazı sağlık sorunlarının tedavisinde kullanılmaktadır [4]. Menengiç ekstraktı, güney bölgelerimizde yiyeceklerin hazırlanmasında olduğu gibi sabun hammaddesi olarak da rağbet görmektedir. Özellikle Mardin yöresinde bittim (bir tür menengiç) sabunu adı altında üretilip satışa sunulmaktadır. Ağacın reçinesi güzel kokulu olduğundan parfümlerin içeriğinde; mide rahatsızlıklarında ve mikrop kırıcı özelliğinden dolayı solunum sistemi hastalıklarında kocakarı ilacı olarak hazırlanmaktadır [3]. Bu ağacın ve tanelerinin görünümü Şekil 1.1’ de verilmiştir. Aynı familyadan geldiği Antep fıstığına benzerliği oldukça dikkat çekicidir.



Şekil 1. 1. Menengiç ağacının ve tanelerinin görünümü

Menengiç % 58-60 arası yağ içeriğine sahip olup, bu yağın büyük kısmının oleik, linoleik ve palmitik yağ asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir [5]. Yapılan araştırmalarda genellikle klasik ekstraksiyon yöntemi kullanılmış olup, menengicin yağ asidi profili, tokoferol ve sterol kompozisyonu belirlenmiştir [6].

Menengiç üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalarda klasik ekstraksiyon yöntemleri kullanılmış olup, bu yöntemin dezavantajları yüksek çözücü sarfiyatı, ekstraksiyon süresinin oldukça uzun olması (4-6 saat), çözücünün analiz sonucunda ekstraktan tam olarak ayrılmasının çok zor olması (matriks etkileşimi) v. b. olarak sayılabilir. Ayrıca bu yöntemde özütleme hızını arttırmak için görece yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekir. Bundan dolayı da sıcaklığa direnci çok az olan bileşenler (fenolik maddeler gibi) bu yöntemle çalışıldığı zaman kayba uğramakta ve yanlış sonuçlar verebilmektedir. Bu gibi nedenlerden dolayı bu tarz maddelerin özütlenmesi için son yıllarda oldukça yaygınlaşan süperkritik akışkan ekstraksiyonu tercih edilmelidir.

Ekstraksiyon, yağ sanayinde yağlık tohumlardan yağ eldesi, şeker sanayinde şeker pancarı ve kamışından şeker eldesi, farklı bitkilerden aromatik bileşiklerin ayrıştırılmasında çoğunlukla tercih edilen bir ayırma işlemidir. Doğal materyallerin, özellikle ısıya, ışığa ve oksijene karşı kolaylıkla reaksiyon veren bileşenlerinin ayrıştırılması için süperkritik akışkanların kullanımı birçok araştırmacı tarafından tavsiye edilmiştir. Süperkritik karbondioksit (SFC-CO₂) ile yapılan çalışmaların artması bu yöntemin ticari olarak kullanımını da gündeme taşımıştır.

Ticari olarak kahve dekafeinizasyonda [7], şerbetçi otu özütlemesinde [8], süt yağından kolesterolün ayrıştırılmasında, büyükbaş hayvan etinde kolesterol ve yağ miktarının azaltılmasında [9], yumurtadan kolesterolün uzaklaştırılmasında [10], mısır, soya ve pamuktan yağ çıkarılmasında, balık yağı özütlemesinde, tütünden nikotin eldesinde ve alglerden beta-karoten eldesinde süperkritik akışkan ekstraksiyonundan yararlanıldığı bilinmektedir. Annatto bitkisinden gıda boyası ekstraksiyonunda, yonca yaprağından flavonoid özütlemesinde, tatlı patatesten SFC-CO₂ ile β-karoten eldesinde çalışmalar laboratuvar ortamında deneysel olarak uygulanıp başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bugüne kadar menengiç meyvelerinin SFC-CO₂ ile ekstraksiyonu konusunda bir yapılmış bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu çalışmanın amacı SFC-CO₂ ile farklı ekstraksiyon koşullarında menengiç ekstrakt bileşiminde oluşan değişimlerin saptanmasıdır. Bu amaçla iki farklı sıcaklık (30 °C ve 50 °C), üç farklı basınç (250 Bar, 300 Bar ve 350 Bar), üç farklı çözücü konsantrasyonu (% 0, % 5 ve % 10 etanol) ve iki farklı ekstraksiyon süresi (60 dk ve 120 dk) kullanılarak elde edilen ekstraktın

fenolik bileşenler, tokoferoller ve yağ asidi profili araştırılmıştır. Hangi sıcaklık, basınç ve çözücü oranının ekstrakt bileşimini ne kadar etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen ekstraktların diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal davranışları da analiz edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

“Menengiç”, *Pistacia terebinthus* L. bitkisinin meyvesi olup, Akdeniz havzasında yetişen ve aroması oldukça yoğun olan yabani bir bitki türüdür. Çerez olarak, kavrulmuş ya da ezme halinde tüketilir. Kırsal kesimde menengiçten elde edilen ezmenin, incirle beraber gözleme olarak pişirilip tüketildiği bilinmektedir. Kavrulmuş tanelerinden elde edilen macunu, Doğu ve Güney Doğu Anadolu’ da menengiç kahvesi şeklinde kullanılır (Şekil 2.1.) [1]. Menengiç kahvesi Türk kahvesine nazaran içiminin hafif olması sebebiyle ve kendine özgü aromasıyla özellikle ülkemizin doğusunda, oldukça fazla tercih edilen bir üründür. Aynı bölgelerde menengiçten elde edilen toz formunun, bazı baharatlar ile karıştırılarak “zahter” ismiyle de tüketildiği bilinmektedir.



Şekil 2. 1. Menengiç kahvesi

Yapılan çalışmalar menengiç meyvesinin % 58-60 arası yağ içeriğine sahip olduğunu, bu yağın büyük kısmının oleik, linoleik ve palmitik yağ asitlerinden oluştuğunu göstermiştir [5].

Ayrancı ve Dalgıç [2], menengicin yağ, protein, nem ve kül değerlerini sırasıyla 387, 146, 72 ve 25 g/kg olarak tespit etmiştir. Menengiç tanelerinin protein izolasyonu yöntemi ile köpüklenme, emülsifikasyon, denatürasyon ve nem sorpsiyonu gibi özellikleri de incelenmiştir [2]. Menengiç meyvelerinden ekstrakte edilen proteinlerin yenilebilir filmlerin nem geçirgenliği üzerine etkisi ve amino asit profili belirlenmiştir [11].

Couladis ve ark. [12], menengiç meyvelerinin su ile ekstraksiyonunu yaparak kuru ağırlık yönünden % 0.73 esansiyel yağ elde etmiş, elde edilen özütün farklı

terpenoidler ihtiva ettiği bulunmuş ve limonin, beta pinen, alfa fellandren, alfa pinen' in bunların arasında en baskın bileşenler olarak tayin edilmiştir. Bu terpenlerin çeşitli hastalıkların önlenmesindeki fonksiyonları bazı çalışmalarda incelenmiştir [13, 14]. Lipofilik yapıları sayesinde dokulara kolaylıkla penetre olabilen bu kimyasal yapıların serbest oksijeni bağlayarak, yani antioksidan etki gösterdiği de belirlenmiştir [15].

Diğer bir incelemede Filistin menşeilli menengiç tanelerinde de benzer maddelerin bulunduğu tespit edilmiş ve miktarları hesaplanmıştır [16]. Ayrıca menengiç ve diğer *Pistacia* türlerinin çeşitli bölümlerinin esansiyel yağ miktarı ve bunların mikroorganizmalar üzerine etkileri göz önünde bulundurulurak araştırmalar yapılmıştır [17, 18, 19, 20, 21]. Bir tür yaprak bitinden dolayı enfekte olmuş menengiç yapraklarından ayrıştırılan bileşenlerin anti-inflamatuar etkisi tespit edilmiştir [22]. Tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalarda kandaki yüksek kolesterolü azalttığı görülmüştür [23].

Matthaus ve zcan [6], yaptıkları çalışmada klasik çözücü ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen, Türkiye' nin farklı bölgelerinden 14 farklı menengiç numunesinin kimyasal kompozisyonunu (yağ asidi, tokoferol, sterol v. b.) incelemişlerdir. Bu 14 farklı numunenin yağ oranlarının 38.4 g/100 g ile 45.1 g/100 g arasında değiştiğini, baskın yağ asidi olarak % 43.0 ila % 51.3 arası oleik asit içerdiğini ve toplam tokoferol içeriğinin ise 396.8 mg/kg ile 517.7 mg/kg arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Örneklerin kompozisyonlarının yetiştiği bölgedeki toprak ve iklim özelliklerine göre değiştiği düşünülmektedir. Baskın tokoferol izomerleri α - ve γ -tokoferol olarak bulunmuştur.

zcan [24], yaptığı diğer bir çalışmada Türkiye' de yabani olarak yetişen menengicin meyve karakteristik özelliklerini ve içeriğinde bulunan yağın özelliklerini incelemiştir. Olgun meyvelerde nem, ham protein, ham yağ, ham lif, esansiyel yağ verimi, ağırlık ve genişlik/uzunluk oranı belirlenmiştir. Menengiç yağının fiziksel ve kimyasal kalite parametrelerini de incelemiştir. En baskın yağ asitleri oleik, palmitik ve linoleik asit sırasıyla bulunmuştur. Ayrıca yine bu çalışmada sodyum, potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum gibi eser elementler açısından da menengiç meyveleri incelenmiştir. Meyveler protein, yağ, lif, doymamış yağ asitleri ve mineraller açısından oldukça zengin bulunmuştur.

Başka bir çalışmada Çiftçi ve ark. [25], Elazığ yöresinde yetişen menengiç bitkisinden elde edilen kahvenin yağ asitlerini, bazı vitaminleri (D₂, D₃, K₁, α-tokoferol, retinol ve α-tokoferol asetat) ve bazı eser elementlerin (Fe, Zn, Cu, Ni, Co) içeriğini incelemişlerdir. Sonuçlar literatürdeki diğer kahve türleri ile kıyaslanabilir niteliktedir. Bu sonuçlardan menengicin yüksek bir mineral ve vitamin kaynağı olduğunu belirtmişlerdir.

Geçgel ve Arıcı [26], Mersin ve Karaman yörelerinden 15 farklı menengiç numunesinin fizikokimyasal özellikleri ile yağ asitleri kompozisyonlarını belirlemişlerdir. Serbest yağ asitliği % 0.76-2.40, peroksit miktarları 0.45-0.76 meq O₂/kg ve iyot sayıları da 81.9-90.8 aralığında tespit edilmiştir. Toplam *trans* yağ oranlarının % 0.16-0.89 arasında değiştiği de görülmüştür.

Papageorgiu ve ark. [17], Sakız adasına özgü olan bir çeşit menengiç (Chios turpentine) numunesinin esansiyel yağ bileşenlerini tespit etmiştir. Sonuçlara göre 101 farklı bileşen bulunmuş ve bunların 81 tanesi tanımlanabilmiştir. Ana bileşenler α-pinen (% 39.6), β-pinen (% 19.5), sabinen (% 6.5) ve δ-3-karen (% 3.3) olarak bulunmuştur.

Özcan ve ark. [27], Türkiye' de yabani olarak yetişen 15 farklı yöreden menengicin esansiyel yağ kompozisyonunu incelemişlerdir. Majör komponentler α-pinen (% 9.5- % 51.3 arası), limonen (eser miktarda-% 39.0 arası) ve karbofilen oksit (eser miktarda- % 51.5 arası) olarak belirlenmiştir. Farklı iklim ve toprak çeşitleri bileşenlerin geniş bir alanda dağılmasına sebep olmuştur.

Göğüş ve ark. [28], yaptıkları çalışmada kavrulmuş ve kavrulmamış menengiç örneklerinde kavurma süresinin uçucu bileşenler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Numuneler 200 °C' de 5, 10, 15, 20 ve 25' er dk kavrulmuş ve buna göre sonuçlar alınmıştır. Taze menengiçte α-pinen (% 9.62), limonin (% 5.53), β-pinen (% 5.46) baskın esansiyel yağlar olarak bulunmuştur. Toplamda 83 tane uçucu bileşen tanımlanmıştır. Kavurma süresi değiştikçe uçucu bileşenlerin yapısı ve sayısı değişmektedir. 25. dk' dan sonra 104 uçucu bileşen tespit edilmiştir. Bunlar arasında 5-metil furfural (5-MF) (% 4.78), 5-hidroksimetil furfural (5-HMF) (% 3.89) ve dimetilmetoksifuranon (C₇H₁₀O₃) (% 3.67) gibi ısı işleme bağlı istenmeyen zararlı bileşenler gözlemlenmiştir.

Duru ve ark. [20], *Pistacia* türlerinin kimyasal kompozisyonunu ve içeriklerinde bulunan esansiyel yağlarının antifungal etkilerini araştırmışlardır. Antifungal etkiler zirai patojenlerden olan *Pythium ultimum*, *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium sambucinum* üzerinde test edilmiştir. Türlerin içeriğinde bulunan esansiyel yağların *R. solani*'nin büyümesini inhibe ettiği gözlemlenmiştir. *P. ultimum* ve *F. sambucinum* üzerinde herhangi bir inhibisyon gözlemlenmemiştir. Aksine *F. sambucinum*'un büyüme hızında artış görülmüştür.

Durmaz ve Gökmen [29], menengiç yağının kavrulmasıyla oluşan oksidatif stabilitesini, antioksidan kapasitesini ve fitokimyasal değişimini incelemiştir. Yağlar 180 °C' de 0-40 dk arasında kavrulmuş menengiç numunelerinden ekstrakte edilmiştir. Kavurma işlemi ile beraber fenolik bileşenlerin artış eğilimi gösterdiği ama tokoferol, lutein ve beta-karoten miktarının azaldığı bulunmuştur. Yine kavurma ile beraber antioksidan kapasitesi ve oksidatif stabilitenin arttığı bulunmuştur. Oluşan Maillard reaksiyonun göstergesi olarak HMF oluşumu ve renk yoğunluğunda değişiklik gözlemlenmiştir. Yağ asitleri kompozisyonun ısı işleminden etkilenmediği tespit edilmiştir.

Durak ve Uçak [30], Türkiye' de yetişen menengiç örneklerinin ekstraksiyonu için çözücü optimizasyonu ve bu örneklerin yağ asidi profilinin karakteristiğini, antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerini araştırmışlardır. Bileşenlerin ekstraksiyonu için optimum sonuç veren solvent karışımı %39 su ve % 61 aseton olarak tespit edilmiştir. Antimikrobiyal etkinin tespiti için 2 farklı gram (-) (*E. coli* O157:H7 ve *S. enterica* subsp. *enterica* serovar Typhimurium) bakteri ve 2 farklı gram (+) (*Staphylococcus aureus* ve *Listeria monocytogenes*) bakteri kullanılmıştır. *L. monocytogenes* ve *Salmonella* Typhimurium ekstraktlara karşı *E. coli* O157:H7 ve *S. aureus*' a göre daha duyarlı davrandığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile menengiç bitkisinin içeriğindeki yağ asitleri ve esansiyel yağlarla beraber, güçlü biyoaktif ve antimikrobiyal etkilere sahip olduğu teyit edilmiştir.

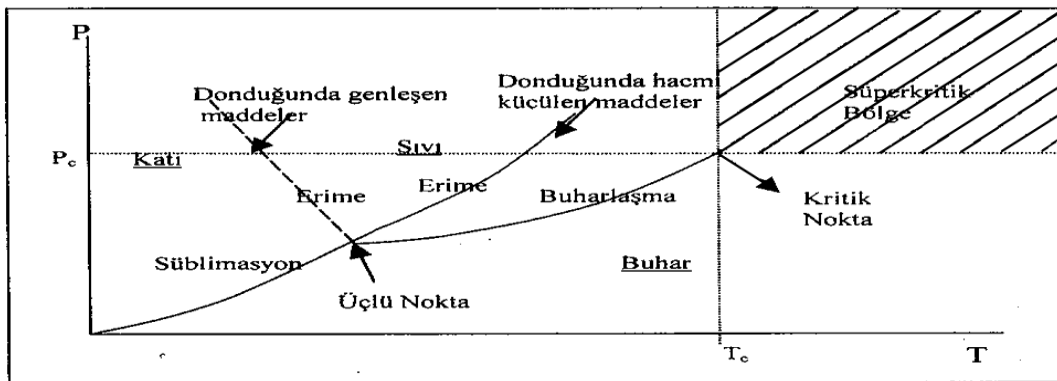
Topçu ve ark. [31], yaptıkları çalışmada menengiç meyvelerinin aseton ve metanol ekstraktlarını ayrı ayrı toplam fenolik madde ve flavonoid içeriği, β -karoten ağartma potansiyeli, DPPH (2, 2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikali süpürme etkisi, süperoksit anyon radikali süpürme etkisi, indirgeme gücü ve Fe^{+2} kelat oluşturma etkisini incelemiştir. Her iki ekstrakt da birbirine çok benzer kimyasal özellikler göstermiş

ve süperoksit anyon radikali ve DDPH radikalini yüksek süpürme etkisi göstermişlerdir.

Certel ve ark. [32], menengicin bileşimi, proses esnasında içerik değişimi ve kullanılma olanaklarının geliştirilmesi konusunu çalışmışlardır. Menengiç örneklerinin ham madde bileşimi belirlenmiş, daha sonra ürünler çeşitli kavurma proseslerine tabi tutulup ezme haline getirilmiştir. Kavurma işlemlerinin içerikte bulunan bileşenlerin üzerine etkileri belirlenmiştir. Kavurma işlemi bazı uçucu bileşenlerin azalmasına, daha az uçucu olanların ise göreceli olarak artmasına, toplam aromatik profilde kavrulmuş tat ve lezzet oluşmasına neden olmuştur. Üretilen ezmeler farklı sıcaklıklarda yaklaşık 6 ay süreyle takip edilmiş ve tekstürel ve duyu analizi yöntemleriyle raf ömrü belirlenmeye çalışılmıştır.

2. 1. Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu

Sıcaklık ve basınç kritik noktanın üzerine çıktığında akışkan maddeler "süperkritik" forma geçer. Saf maddenin basınç-sıcaklık diyagramı Şekil 2. 2' de verilmiştir. Kritik nokta, maddenin gaz ve sıvı hallerinin dengede olabileceği en yüksek sıcaklık ve basıncı karşılayan kavramdır. Bu değer altında iki faz bulunurken, üzerinde basıncın yükseltilmesiyle faz ayrımı olmaz. Süperkritik akışkanlar, düşük viskozite ve yüksek yayınlılık özelliklerinden dolayı gaza; yüksek yoğunluk ve çözme gücünden dolayı ise sıvı maddelere benzediklerinden, basınç ve sıcaklık parametrelerinin değiştirilmesi ile kolaylıkla manipüle edilebilirler [33].



Şekil 2. 2. Saf bir maddenin basınç-sıcaklık diyagramı [33]

Süperkritik alanda, çözme gücü yoğunluğa bağlı olduğundan ekstraksiyon parametrelerindeki manipülasyonlarla normal çözücülere kıyasla çok ayrıntılı çözümler yaratırlar. Süperkritik akışkan özütlemesinde

- Kritik noktasına kolay ulaşılması ($T_c = 303,8 \text{ K}$, $P_c = 7.3 \text{ MPa}$),
- Yanıcı, patlayıcı ve zehirli olmaması,
- Kolaylıkla ayrıştırılabilmesi ve kalıntı oluşturmaması,
- Ucuz ve ticari olarak kolay bulunabilir olması
- Kullanımının ve geri dönüşümünün kolaylığı,
- Çevreye dost olmasından

ötürü çoğunlukla karbondioksit kullanılır.

Çizelge 2. 1' de ise akışkan maddelerinin sıvı katı ve gaz hallerindeyken yoğunluk (cm^3), vizkozite (cp) ve yayınlıkları (cm^2/s) karşılaştırılmıştır. Çizelgeden de görüldüğü üzere süperkritik akışkanlar, sadece gaz veya sadece sıvılar ile yapılan özütlemeye göre performans olarak büyük avantajlar sağlamaktadır [34].

Çizelge 2. 1. Akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [34]

Özellik	Sıvı	SC Akışkan	Gaz
Yoğunluk (cm^3)	1.0	0.2-0.7	0.001
Vizkozite (cp)	0.5-1.0	0.05-0.1	0.01
Yayınlılık (cm^2/s)	10^{-5}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-1}

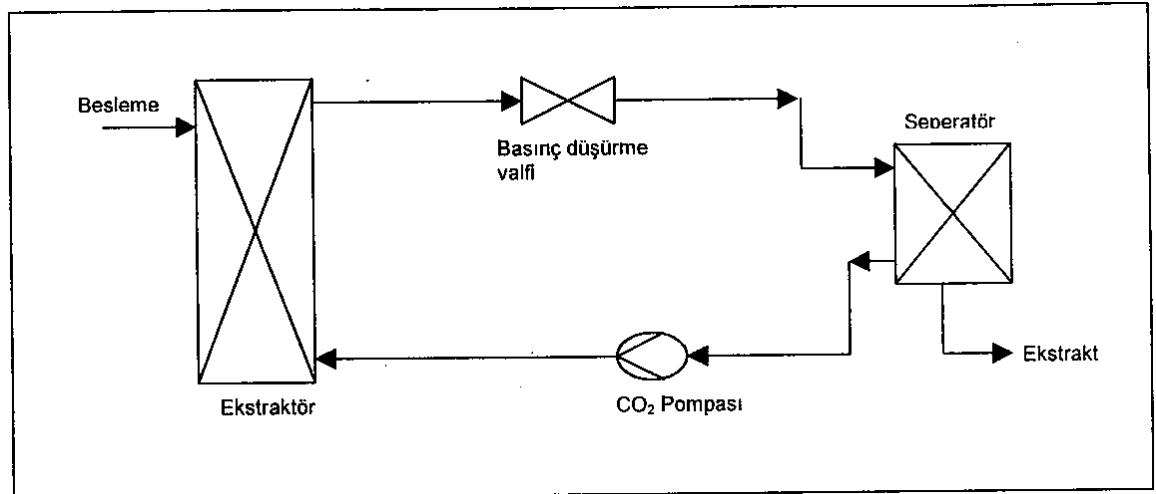
Çizelge 2. 2' de biyokimyasal ürünler için kullanılacak bazı süperkritik akışkanlar gösterilmiştir. Burada yukarıda saydığımız birçok avantajlı özelliğinden dolayı özellikle gıda sanayinde karbondioksitin kullanılması tavsiye edilmektedir. Triflorometan (CHF_3) ve klorotriflorometan (CClF_3) gibi kimyasallar, kritik noktalara karbondioksite göre kolayca ulaşabilmelerine rağmen, insan veya hayvan sağlığına zararlı olacağı için, çoğunlukla karbondioksit tercih edilir [35].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda sıvı karbondioksit pompa yardımıyla istenen basınçta ayarlanılarak iletilir. Cihaz ya ısıtma ceketli ile ısıtılır veya akışkan sisteme verilirken bir ısı değiştirici plaka vasıtasıyla istenilen çalışma sıcaklığına ulaşır. Cihazda bulunan materyal ile etkileşime girer, çalışma parametrelerine bağlı şekilde özütleyebileceği bütün bileşikleri bünyesine toplar. Karışım (SC-CO₂ ve çözünen bileşenler) daha sonra separatöre ulaşır. Bu bölümde çözme gücünü yitiren akışkan kalıntısız bir biçimde sistemden ayrılır [33].

Çizelge 2. 2. Biyokimyasal ürünler için uygun bazı süperkritik akışkanlar [35]

Madde	T _c (K)	P _c (kPa)
Karbondioksit	304.25	7376.46
Etan	305.35	4883.86
Etilen	282.65	5035.85
Nitrozoksit	309.55	7244.74
Triflorometan (CHF ₃)	299.05	4660.95
Klorotriflorometan (CClF ₃)	302.05	3921.28

Şekil 2. 3' de yukarıda belirtilen proses şematik olarak da görülebilir.



Şekil 2. 3. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu proses şeması [33]

Uzaklaştırılan karbondioksit gazı yine saf olduğundan dolayı, sistem bu işe uygunsa, soğutucudan geçirildikten sonra tekrar sisteme verilerek kullanılabilir. Bu da çözücünden tasarruf etme imkanı sağlar. Separatördeki özüt saf durumdadır, kalıntı içermediğinden ve yüksek sıcaklıkta işlem görüp bozunmadığından doğrudan başka işlemler için kullanılabilir. Bu sayede ayrıştırılmak istenilen bileşik bir seferde ve saflaştırma gerektirmeksizin özütlenebilir.

Diğer enstrümental analiz yöntemleriyle bütünleşik olarak da SFE metodu kullanılabilir. Birçok avantajlarından dolayı ticari örneklerine rastlanılan bir ayırma prosesidir [36]. Klasik ekstraksiyon yöntemlerine göre artıları şöyle özetlenebilir [33]:

- Süperkritik akışkan maddeler, düşük viskozite ve yüksek yayınlılık özelliğinden ötürü sıvı solventlere nazaran kolayca etki edebilmektedir. Yüksek difüzyon hızı, kütle transferini arttırmakta olduğundan ve ayrıca akışkanın yüzey geriliminin az olmasından dolayı, bu maddeler yapılaraya kolay penetre olabilmektedir. Kütle aktarım hızının yükselmesiyle beraber, işlem süresi çok kısalmaktadır.
- Süperkritik akışkan cihaza sürekli biçimde verilerek maddenin akışkanla devamlı teması sonucu işlem hızını yükseltmektedir.
- Süperkritik akışkanların özellikleri bazı manipülasyonlarla değiştirilebilmekte, bu da çözücünün seçiciliğini arttırmaktadır.
- Basıncın ve sıcaklığın indirilmesini müteakiben akışkan madde ekstraktan zorlanmaksızın uzaklaştırılabilmektedir.
- Kullanılan madde miktarını ele aldığımızda, klasik yöntemlere nazaran az çözücü tüketilir, kayıp yaşanmaz ve saflaştırmaya gerek kalmadan tekrar tekrar kullanılabilir.
- Göreceli olarak düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden, ısıdan kolaylıkla etkilebilen bileşiklerin özütlenmesi için mükemmel bir yöntemdir.
- Doğal materyallerde çok az oranlarda bulunan bileşiklerin ayrıştırılması için biçilmiş kaftandır.

Tüm bu avantajlarına rağmen süperkritik ekstraksiyon yönteminin yaygın kullanılmamasının nedenleri: ekstraksiyonun yüksek basınçlarda gerçekleşmesi,

kullanılan cihazların oldukça hassas ve dikkat gerektiren cihazlar olması, yetkin personel azlığı ve en önemlisi de ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır.

Palazoğlu ve Balaban [37], yaptıkları çalışmada kavrulmuş Antep fıstığının süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile lipidlerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 20.7 MPa, 27.6 MPa ve 34.5 MPa basınç; 50, 60, 70 ° C sıcaklık ve % 0, 5 ve 10 çözücü (etanol) parametrelerini kullanmışlardır. Verim en yüksek % 66 ile 34.5 MPa, 60 °C ve % 10 etanol ile yapılan ekstraksiyonda alınmıştır. Sıcaklık değişiminin ekstraksiyon verimini değiştirmedığı, verimin basınç ve çözücü yüzdesi ile doğru orantılı değiştiği tespit edilmiştir. Antep fıstığı yağının 34.5 Mpa ve 60 °C' deki çözünürlüğünün aynı koşullarda % 10 etanolle ekstrakte edilende (% 1.29 wt), çözücü kullanılmadan özütlenene (% 0.27 wt) göre 5 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası yapılan duyusal ve tekstürel analizde aroma yoğunluğunda azalma gözlenmiştir.

Yılmaz ve ark. [38], üzüm çekirdeğinden süperkritik karbondioksit ile proantosyanidin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Farklı sıcaklık, basınç ve etanol yüzdeleri kullanılarak bu değişkenlerin ekstraksiyon üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Etanol yüzdesinin ekstraksiyona en fazla etki eden parametre olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen fenolik maddeler farklı polaritelerde olduğundan, her biri farklı parametrelerde maksimum ekstraksiyon verimine ulaşmıştır. Gallik asit, epigallokateşin ve epigallokateşin gallat 300 Bar, 50 °C ve % 20 etanol ile maksimum ekstraksiyon seviyesine ulaşmıştır. Kateşin ve epikateşin ise 300 Bar, 30 °C ve % 20 etanol varlığında maksimum ekstraksiyon seviyesine ulaşırken sadece epikateşin gallat 250 Bar 30 °C ve % 15 etanol seviyesinde en iyi ekstraksiyon miktarına ulaşmıştır.

Öztaş ve ark. [39], süperkritik karbondioksit ekstraksiyonuyla böğürtlen meyvesinde antioksidan tespitinde bulunmuşlardır. Dondurulmuş böğürtlenlerle farklı basınçlar altında, ama sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Sıcaklık düşük tutularak antioksidanların ısı bozunmasını önlemek amaçlanmıştır. Ekstraksiyon verimine en yüksek 90 Bar' da 14.06 mg/100 g şeklinde ulaşılmıştır. Verimin klasik ekstraksiyonuna kıyasla daha iyi sonuç verdiği, etkin antioksidan bileşen ise siyanidin olarak saptanmıştır.

Yıkar ve ark. [40], gıda sektörü atıklarından süperkritik karbondioksit ile yağ eldesini, klasik çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Turunçgil

artıkları, kayısı çekirdekleri, prina ve cibre üzerinde çalışılmıştır. Elle toplanmış lavanta ve defne yaprağı karşılaştırma amacıyla deneylerde kullanılmıştır. Portakal kabuğunda temel bileşenlerin limonin ve sitral olduğu, lavanta için temel bileşenlerin fenkon ve kamfor (yaklaşık % 75' i), defne yaprakları içinse 1, 8-cineole, linalool ve α - terpinil astat (yaklaşık % 50 'si) olduğu belirlenmiştir.

Ergüt [41], çalışmasında portakal ve limon posasındaki fenolik maddeleri süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ayrıştırıp incelemeye tabi tutmuştur. Soxhlet ekstraksiyonunu da karşılaştırma amacıyla yapmıştır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve Soxhlet ekstraksiyonu süreçleri sonucu limon posasında toplam fenolik madde sırasıyla 778.75, 1164.71 ve 8790 $\mu\text{g/g}$ kuru posa; flavonoid içeriği ise 3.31, 3.93 ve 28.46 mg kuersetin/g kuru posa olarak bulunmuştur. SFE ve Soxhlet ekstraksiyonları sonucu portakal posasında toplam fenolik madde sırasıyla 1268.69, 1839.54 ve 9599.42 $\mu\text{g/g}$ kuru posa; flavonoid içeriği ise 3.49, 4.53 ve 19.67 mg kuersetin/g kuru posa olarak bulunmuştur.

Martino ve Guyer [42], kırmızı ve sarı soğan kabuğunda etanol kullanarak süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile kuersetin tespitinde bulunmuşlardır. Ekstraksiyon koşulları deney boyunca sabit olup (5700 psi, 40 ° C, % 7.6 etanol ve 2.5 saat süre) kırmızı soğan kabuğunda 0.024 g serbest kuersetin/kg, sarı soğan kabuğunda 0.020 g serbest kuersetin/kg belirlenmiştir. Burada en önemli etken çözücü yüzdesi olarak tespit edilmiştir. Etanolün artışının kuersetinin de artışını tetiklediği bulunmuştur.

Pinelo ve ark. [43], damıtılmış beyaz üzüm posasını iki farklı yöntemle ekstrakte edip sonuçları karşılaştırmışlardır. Bunlardan biri katı-sıvı ekstraksiyonu diğeri ise karbondioksit kullanarak yapılan ve etanol ile modifiye edilen süperkritik akışkan ekstraksiyonudur. Alınan sonuçlara göre süperkritik akışkan ekstraksiyonunda elde edilen fenolik bileşen miktarı, normal ekstraksiyonun neredeyse iki katıdır (400 ppm). Ayrıca sıcaklığın 25 ° C' den 50 ° C' ye ve özütleme süresinin de 30 dk'dan 90 dk' ya çıkmasının ekstraksiyon verimini arttırdığı tespit edilmiştir. % 8' lik etanol modifiyesi de aynı şekilde verime olumlu anlamda etki etmiştir. Normal ekstraksiyon ile ekstrakte edilen materyaller genellikle proantosyanidinlerden oluşurken, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile gallik asit, kateşin ve epikateşin gibi daha spesifik bileşenler özütlenebilmiştir.

Aliakbarian ve ark. [44], şarap yapılırken ortaya çıkan artıklardan (cibre) kritik noktanın altındaki su ile antioksidan madde ekstrakte etmişlerdir. Sıcaklık olarak 100, 120 ve 140 °C; basınç olarak da 8, 11.5 ve 15 MPa basınç ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Konvansiyonel metodlarda özütlenenden çok daha fazla fenolik ve antioksidan bileşen tespit edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulu 11.5 MPa ve 140 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşulda 31.69 mg gallik asit eşdeğeri/g cibre toplam fenolik, 15.28 mg kateşin eşdeğeri/g cibre toplam flavonoid tespit edilmiştir.

Laroze ve ark. [45], ahududu, yaban mersini ve kızılçık sularının artıklarını konvansiyonel ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile ekstrakte edip incelemişlerdir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu 80-300 Bar basınç arasında, 60 °C sıcaklık ve 2 saat süre ile yapılmıştır. En yüksek ekstraksiyon verimi 200 Bar basınçta % 5.20 ile ahududu' ya ait bulunmuştur. En yüksek fenolik bileşen oranı ise 9 mg gallik asit eşdeğeri/100 g ekstrakt olarak yaban mersini' ninde hesaplanmıştır.

Gelmez ve ark. [46], kavrulmuş buğday ruşeyminin antioksidan bileşenlerinin süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunun optimizasyonunu çalışmışlardır. Basınç (148-602 Bar), sıcaklık (40-60 °C), sürede (10-60 dk) arası çalışılmıştır. Buna göre optimum ekstraksiyon koşulu 336 Bar, 58 °C ve 10 dk ekstraksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu koşulda ekstraksiyon verimi % 5.3 toplam fenolik 6 mg GAE/100 g şeklinde bulunmuştur.

Mansoori ve ark. [47], pelin bitkisine (wormwood) acı tadını veren absintini ekstrakte etmişlerdir. Süperkritik ekstraksiyon prosesi ile, kümes hayvanları ve büyükbaş hayvan etlerinin ürünlerinden steroidler ve diğer çeşitli steroller, androsteron, progesteron, kortizon, pregnandiol ve kolestreolün ekstraksiyonunda [9] olduğu gibi, kopra (kurutulmuş hindistan cevizi içi) gibi bitki dokusunda triaçilgilseroller de ekstrakte edilebilmektedir. Süperkritik karbondioksit ile kekik ekstraksiyonunda diğer tekniklerle olandan daha kaliteli kekik yağı elde etmek mümkündür [48].

Juhler [49], etten süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile % 78-95 arsında pestisit ekstrakte etmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile yapılmış bazı diğer çalışmalar; yumurtadan yağ ekstraksiyonu [50], kurutulmuş yumurta sarısından serbest kolesterolün ekstrakte edilmesi [10], bazı yumurta içeren gıdalardan serbest

kolesterolün serbest kolesterolün ekstraksiyonu [51], şerbetçi otundan aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu [7], nane yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile elde edilmesi [52] ve kırmızı biberden beta-karoten ekstraksiyonu [53] olarak sayılabilir.

Doğal ve sentetik pek çok sayıda bileşik (vitaminler, proteinler, enzimler ve özel kimyasal maddeler) ısıya duyarlıdır. Böyle bileşiklerin bilinen ısı tekniklerle saflaştırılması kısmen ya da tamamen ayrışmaya neden olur. Süperkritik ekstraksiyon işlemi, ısıya duyarlı bileşiklerin düşük sıcaklıklarda ekstraksiyonuna olanak sağlar. Peyniraltı suyu ve yenilebilir yağlar gibi bazı ürünlerin koku giderme işlemi de bu yolla yapılabilir [48].

Yağların derişik hale getirilmesi ya da ayrılması genellikle yüksek sıcaklıklarda vakumda damıtmayı gerektirir. Yine bu proseste de ısı bozunma kaçınılmazdır. Pratikte tüm yağlı tohumlar, mükemmel sonuçlar alınarak, süperkritik akışkanlarla ekstrakte edilmektedir [54]. Bir başka uygulama da patates cipsi gibi besinlerden yağların uzaklaştırılması işlemidir [55].

Bunlardan farklı olarak son yıllarda, bazı maddelerin fermentasyon ile üretildikten sonra seyreltik sulu çözeltilerinden süperkritik akışkan ile geri kazanılmasına ilgi giderek artmaktadır [56]. Bu uygulamanın bir örneği de etanolün fermentasyon çözeltilisinden süperkritik karbondioksit ile ayrılmasıdır [57].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, sayılan pek çok avantajı nedeniyle geleneksel sıvı solvent ekstraksiyonuna bir alternatif olarak değerlendirilmekte ve tüm dünyada bu konu ile çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir. Günümüzde biyoteknoloji, besin ve ilaç endüstrilerinde kullanılan sıvı solventlerin çoğunun tehlikeli yapısı, pahalılığı, olumsuz çevresel etkileri göz önüne alındığında, bunların yerine karbondioksit, su ya da azot gibi akışkanların süperkritik formlarının kullanımı önem kazanmaktadır.

2. 2. Fenolik Bileşenler

Fenolik bileşenler gıdaların lezzetini ve rengini etkileyen, genel anlamda düşük oranlarda olan fakat önemli olan bir kimyasal madde grubudur [58]. Bunlar aromatik halkasında hidroksit ihtiva eden bileşenlerdir [58]. En basit fenolik bileşiğin yapısında tek hidroksit barındıran fenol olduğu, diğer fenolik bileşiklerinden bundan

türediği bulunmuştur [59]. Basit fenolikler ve polifenoller olmak üzere genellikle iki grupta incelenmektedir. Meyve ve sebzelerde yaygın şekilde rastlanan fenolik bileşikler hidroksibenzoik ve hidroksisinamik asitler ve flavonoidler şeklinde üç alt grupta incelenmektedirler. Flavonoidler de kendi arasında kateşinler, antosiyanidinler, flavonoller, flavanonlar ve proantosiyanidinler (löykoantosiyanidinler) olarak beş kısma ayrılmaktadırlar [59]. Çizelge 2. 3' de bitkilerde bulunan fenolik bileşenler tablo şeklinde yapıları ile beraber sunulmuştur.

Çizelge 2. 3. Bitkilerde fenolik bileşenler ve yapıları [58]

Fenolik madde türleri	Yapısı
Basit fenolikler, benzokinonlar	C_6
Hidroksibenzoik asitler	C_6-C_1
Asetofenonlar, fenilasetik asitler	C_6-C_2
Hidroksisinamik asitler, fenilpropanoidletler	C_6-C_3
Naftokinonlar	C_6-C_4
Ksantonlar	$C_6-C_1-C_6$
Stilbenler, antrakınonlar	$C_6-C_2-C_6$
Flavonoidler, isoflavonoidler	$C_6-C_3-C_6$
Lignanlar, neolignanlar	$(C_6-C_3)_2$
Biflavonoidler	$(C_6-C_3-C_6)_2$
Ligninler	$(C_6-C_3)_n$
Kondanse tanninler (proantosiyanidinler ya da flavolanlar)	$(C_6-C_3-C_6)_n$

Menengiç ile ilgili yapılmış bir çalışmada toplam fenolik madde analizi ve flavonoid içeriğine bakılmıştır. Bu çalışmada aseton ve metanol gibi iki farklı solvent kullanılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş toplam fenolik madde ve flavonoid analizi, β -karoten ağartma potansiyeli, DPPH radikal temizleme etkisi ve Fe^{+2} iyonu ile kelat oluşturma etkisi incelenmiştir [31]. Bu çalışmadan elde edilen bilgiler menengicin toplam fenolik madde, kateşin ve kuersetin yönünden oldukça zengin olduğunu göstermiştir. Asetonla yapılan ekstraksiyon sonucu toplam fenolik madde içeriği ortalama 61.05 μg PEs/mg ekstrakt (PE: pirokateşol eşdeğeri), toplam flavonoid içeriği ise ortalama 5.49 μg QEs/mg ekstrakt (QE: kuersetin eşdeğeri) olarak tespit edilmiştir. Metanol ile yapılan ekstraksiyon sonucu ise ortalama 61.05

μg PEs/mg toplam fenolik kontenti ve 22.60 μg QEs/mg ortalama toplam flavonoid içeriğine rastlanmıştır.

Kulevanova ve ark. [60], yaptıkları çalışmada Makedonya orijinli 10 farklı bitkisel ilaçta mirisetin, kuersetin, kamferol ve toplam flavonoid miktarını incelemiştir. İnceledikleri 9 örnekte kuersetin, 7 örnekte kamferol ve sadece bir örnekte mirisetine rastlamışlardır. Bitkilerde bulunan kuersetin miktarı % 0.026 ila % 0.506, kamferol miktarı % 0 ila % 1.246 arasında değişmektedir. Mirisetin içeriği ise % 0.102 olarak belirlenmiştir.

Ashokkumar ve ark. [61], köri (*Murraya koenigii* L.) bitkisinde flavonoid profilini incelemiştir. Körinin içeriğinde rutin bileşeni 924.25 mg/kg, kuersetin 85.88 mg/kg, mirisetin içeriği 5.88 mg/kg ve kamferol içeriği 0.020 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Toplam flavonoid oranı 1415.5 mg/kg köri olarak bulunmuştur. Körinin rutin ve kuersetin fenolik bileşenleri bakımından çok iyi bir kaynak olduğu belirlenmiştir.

Zoral ve Turgay [62], Antep fıstığı, portakal ve ceviz kabuğu, ceviz ve biber yaprağı gibi materyalleri kurutup farklı çözücüler ile ekstrakte ederek fenolik madde içeriğini belirlemiştir. Toplam fenolik madde içeriği en yüksek antep fıstığı kabuğunun saf su özütlerinde (2478 mg gallik asit eşdeğeri/100 g), en düşük portakal kabuğunun etil asetat özütlerinde (441.3 mg gallik asit eşdeğeri/100 g) bulunmuştur.

Sernikli [63], yaptığı çalışmada, karadut (*Morus nigra*) suyunda toplam fenolik bileşen ve suda çözünen vitaminlerin ısıl parçalanma kinetiği üzerine çalışmıştır. Buna göre karadut suyunun 1 litresinde 1430.6 mg toplam fenolik madde tespiti yapılmıştır. 70, 80, 90 ve 95 °C' de yapılan ısıl işlem sonucunda toplam fenolik maddede meydana gelen bozunma sırasıyla % 29.5, % 49.7, % 55.00 ve % 55.83 olarak bulunmuştur.

Çam [64], yaptığı çalışmada Kayseri yöresinde yetişen gilaburu (*Viburnum opulus*) suyunun organik asit ve fenolik bileşenlerini HPLC yöntemi ile belirlemiştir. Buna göre gilaburu suyunda fenolik bileşen olarak klorejnik asit 798.81 mg/l, kafeik asit 26.22 mg/l, p-hidroksibenzoik asit 92.10 mg/l, p-kumarik asit 3.38 mg/l ve mirisetin 35.97 mg/l olarak tespit edilmiştir. Fenolik bileşenlerin geri kazanım oranları % 61.3- % 89.4 arasında hesaplanmıştır.

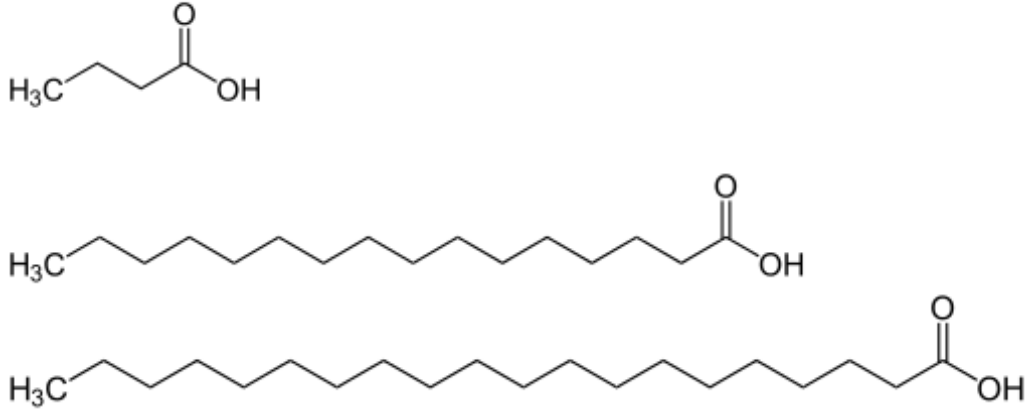
Çizelge 2. 4' de sebze meyve diğer bitkilerden fenolik maddelerin ekstraksiyonu ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2. 4. Fenolik maddelerin elde edilme yöntemleri [65]

Metot	Uygulama	Çözücü bileşenler	Kullanım Alanı
Ekstraksiyon	Çözücü Ekstraksiyonu	Metil alkol Aseton Hekzan Eter Etil asetat Diklormetan Benzen Tuz çözeltisi Etil alkol Kloroform Saf su	Kekik, lavanta, mercanköşk, nane, fesleğen, pirinç kabuğu, zeytin, kuşyemi, nişasta atık suları, biberiye, patates kabuğu, elma posası, susam çekirdeği, sarımsak, adaçayı, mandalina atıkları
Distilasyon	Buhar distilasyonu, vakum distilasyon, moleküler distilasyon		
Kromatografi	Kolon kromatografisi Sıvı kromatografisi		Elma posası Ayçiçeği küsbesi
Membran filtrasyon			Elma suyu

2. 3. Yağ asidi profili

Yağ asidi, genellikle uzun, alifatik kuyruklu karboksilik asit olarak tanımlanmaktadır. Karboksil içeren asitlerden 4 karbonlu ve daha uzun zincirli olanları yağ asidi olarak anılır. Şekil 2. 4' de bütirik, palmitik ve araşidik asitlerin açık formülleri görülebilir. Yağ asitleri çift sayıda karbon içerir, çünkü bunlar sentezlenirken iki karbon atomu bulunduran asetat kökü kullanılır. Endüstriyel anlamda yağ asitleri trigliseritlerdeki ester bağının kırılması ve gliserinin uzaklaştırılması ile elde edilir.



Şekil 2. 4. Bazı yağ asitlerinin yapısal formülleri (yukarıdan aşağıya sırasıyla bütirik, palmitik ve araşidik asit

Yapılan incelemeler sonucu, canlıların beslenme alışkanlıkları ile sağlık sorunları arasında bir korelasyon belirlenmiştir. Bu konuda en çok araştırılan besin maddesi ise yağlardır. Yağ asitlerinin doymuş veya doymamış olmaları, *cis* veya *trans* durumu, kolesterol ve esansiyel yağ asidi oranları ve oksidatif kararlılığının sağlık üzerindeki etkileri araştırılmaktadır [66]. Yağlar ayrıca yağda çözünen vitaminleri içermeleri (A, D, E, K) ve kan yağları üzerindeki etkilerinden dolayı oldukça önemlidir [67]. Doymuş yağlardan alınan enerjinin %10' dan az olması, yağlardan alına günlük enerjinin ise % 30-35' den çok olmaması sağlık açısından önemlidir [68].

Özcan [69], yaptığı araştırmada Türkiye' de yabani olarak yetişen menengiç bitkisinin meyve karakteristik özelliklerini ve içeriğinde bulunan yağın özelliklerini incelemiştir. Olgun meyvelerde nem, ham protein, ham yağ, ham lif, esansiyel yağ verimi, ağırlık ve genişlik/uzunluk oranı belirlenmiştir. Menengiç yağında, en hakim yağ asitleri sırasıyla oleik, palmitik ve linoleik asit olarak tespit edilmiştir.

Matthaus ve Özcan [6], yaptıkları çalışmada klasik çözücü ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen, Türkiye' nin farklı bölgelerinden 14 farklı menengiç numunesinin kimyasal kompozisyonunu (yağ asidi, tokoferol, sterol) incelemiştir. Bu 14 farklı numunenin yağ oranlarının 38.4 g/100 g ila 45.1 g/100 g arasında değiştiğini, baskın yağ asidi olarak %43.0 ile % 51.3 arası oleik asit içerdiğini belirlemiştir.

Geçgel ve Arıcı [26], Mersin ve Karaman yörelerinden farklı menengiç numunelerinin fizikokimyasal özellikleri ile yağ asidi kompozisyonlarını

belirlemişlerdir. Serbest yağ asitliği, peroksit miktarları ve iyot sayıları da ayrıca belirlenmiştir. Toplam *trans* yağ oranlarının % 0.16-0.89 arsında değiştiği de görülmüştür.

Durmaz ve Gökmen [29], menengiç yağının kavrulmasıyla değişen oksidatif stabilitesini, antioksidan kapasitesini ve fitokimyasal değişimini yayın haline getirmişlerdir. Yağlar 180 °C' de 0-40 dk arasında kavrulmuş menengiç numunelerinden ekstrakte edilmiştir. Kavurma işlemi ile beraber fenolik bileşenlerin artış eğilimi gösterdiği ama tokoferol, lutein ve beta-karoten miktarının azaldığı bulunmuştur. Yağ asitlerinin ısı işleminden etkilenmediği tespit edilmiştir.

Durak ve Uçak [30], Türkiye' de yetişen menengiç örneklerinin ekstraksiyonu için solvent optimizasyonu ve bu örneklerin yağ asidi profilinin karakteristiğini, antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerini çalışmışlardır. Antimikrobiyal etkinin tespiti için 2 farklı gram (-) (*E. coli* O157:H7 ve *S. enterica* subsp. *enterica* serovar Typhimurium) bakteri ve 2 farklı gram (+) (*Staphylococcus aureus* ve *Listeria monocytogenes*) bakteri kullanılmıştır. *L. monocytogenes* ve *Salmonella* Typhimurium ekstraktlara karşı *E. coli* O157:H7 ve *S. aureus*' a göre daha duyarlı davrandığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile menengiç bitkisinin içeriğindeki yağ asitleriyle birlikte güçlü biyoaktif ve antimikrobiyal etkilere sahip olduğu teyit edilmiştir.

Farklı bir çalışmada Çiftçi ve ark. [70], Doğu anadolu' da yetişen çörek otu (*Nigella sativa* L.) tohumunun yağ asidi bileşimini % 66.5 linoleik asit, % 23.5 oleik asit olarak hesaplamıştır.

Duru ve ark. [71], Anadolu' da yetişen bazı mantar türlerinden olan *Ganoderma applanatum*, *Pleurotus eringii*, *Suillus granulatus* ve *Leucopaxillus gentianeus* mantarlarının yağ asidi kompozisyonlarını incelemiştir. *G. applanatum*' da linoleik asit (% 36.62), palmitik asit (% 21.16); *S. granulatus* ve *L. gentianus* cinslerinde sırasıyla linoleik asit (% 48.75- % 40.92) ve oleik asit (% 36.47- % 39.78) olarak hesaplanmıştır. *P. eringii* türünde ise palmitik asit (% 36.8), oleik asit (% 26.05), linoleik asit (% 17.48) olarak belirlenmiştir. Türlerin linoleik/oleik asit oranı 0.68 ile 4.61 arasında değişim göstermektedir.

Toker ve ark. [72], Türkiye' de yetiştirilen pikan cevizi çeşitlerinin yağ içeriği ve yağ asitleri bileşimine bakmışlardır. Yağ içeriği olarak % 65.5 ile Mahan ve % 76 ile Mohawk türleri en çok yağ içeren türler olarak tespit edilmiştir. Baskın yağ asitleri olarak oleik asit % 55.2 ila % 71.88 arasında bütün türler arasında değişim göstermiştir.

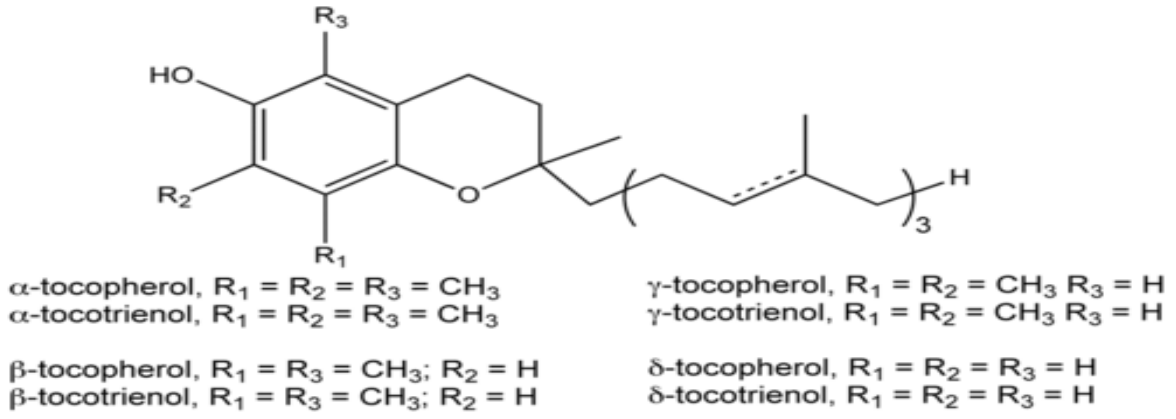
2. 4. Tokoferol analizi

E vitamini kimyasal açıdan bakıldığı zaman bir tokoldür. Tokol, yağlı tohumlar ve yenen yağların minör bileşenleri olan tokoferol ve tokotrienollerin ikisine birden verilen addır [73]. Yağda çözünebilen önemli bir antioksidandır ve özellikle hücre zarları ve lipoproteinlerde önemli fonksiyonlara sahiptir. Bazı hastalıkların riskini derinlemesine düşürdüğü yapılan araştırmalarda belirtilmektedir [73].

Yağlar elde edildikleri kaynaklara ve işleme usullerine göre, minör bileşenleri değişik miktarlarda bulundurmaktadırlar. Bitkisel yağlar göz önüne alındığı zaman, sinir dokusu için gerekli olan fosfolipitleri, yağda stabiliteyi artıran ve vücudun esas yağ asitlerinden gerektiğince faydalanmasını sağlayan tokoferolleri, beta-karoten ve steroller gibi A ve D grubu provitaminleri içermeleri [74], beslenme açısından bedenimizdeki fonksiyonlarını ortaya koymaktadır [75].

Gıda maddelerinin ısı işlemleri sırasında, yağda kalmasını istediğimiz ve önemli işlevleri olan bazı bileşenlerin oranında da değişim oluşmaktadır. Tokoferoller bu önemli maddelerden birisidir [76]. Antioksidan olarak bitkisel ve hayvansal yağların stabil hale getirmede yaygın olarak tokoferoller kullanılır [77].

Sinir sisteminin, hormonların ve üreme sisteminin işlevleri yönünden de aşırı derecede önemlidir. Atardamar hastalıklarının ve kanserin önlenmesi için gereklidir. Bütün vitaminler gibi eksikliği normal gelişmeyi durdurur ve bazı nefrolojik hastalıklara neden olur [73]. Eksikliğinde hücrelerde doymamış yağ asitleri azalır ve organellerde normal olmayan değişimler görülebilir [73].



Şekil 2. 5. Tokoferol ve tokotrienol formülleri [73]

Vitamin etkinlikleri ve antioksidan özelliklerinden dolayı, insan yaşamı için esansiyel bileşenlerden olan tokoferollerin iki tipi vardır. Doymuş yan zincirli olanlara tokoferol, doymamış yan zincirli olanlara ise tokotrienol adı verilir. Doymuş tokoferollerin 4 farklı izomeri vardır. Bunlar alfa-, beta-, gama-, delta- tokoferollerdir. Şekil 2. 5' den bunların yapıları ile ilgili bilgi sahibi olunabilir. Toplam tokoferol terimi, tokoferol ve tokotrienollerini içerir [78].

Matthaus ve Özcan [6], yaptığı çalışmada klasik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen menengiç yağında tokoferol, tokotrienol ve plazokromanol-8 içeriğine bakılmıştır. Burada en baskın izomerlerin α - ve γ -tokoferol olduğu tespit edilmiştir. α -tokoferol ortalaması 134.9 mg/kg, γ - tokoferol ortalaması ise 135.6 mg/kg olarak bulunmuştur [6]. E vitamini özelliği gösteren toplam bileşen oranı ise ortalama 465.7 mg/kg menengiç olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar soya ve kolza yağı gibi diğer bazı bitkisel yağlarla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Fakat yine de yenilebilir yağ içeren tohumlar arasında oldukça yüksek bir E vitamini içeriğine sahiptir.

Çiftçi ve ark. [25], Elazığ yöresinde yetişen menengiç bitkisinden elde edilen kahvenin bazı vitaminler (D_2 , D_3 , K_1 , α - tokoferol, retinol ve α - tokoferol asetat) açısından içeriğini incelemiştirlerdir. Sonuçlar literatürdeki diğer kahve türleri ile kıyaslanabilir niteliktedir. Bu sonuçlara göre menengiç kahvesi yüksek bir mineral ve vitamin kaynağıdır.

Çakır ve Bayrak [79], presyon (sıkma) ve çözücü özütlemesiyle ayçiçeği ve mısırözü yağlarının E vitamini içeriklerini yüksek basınçlı sıvı kromatografisi metoduyla

belirlemiştir. Sıkma ve çözücü özütlemesiyle ayçiçek yağlarındaki α - tokoferol, β - ve γ - tokoferol ve δ -tokoferole nazaran fazlayken, tokotrienolün nispeten düşük olduğu belirlenmiştir. Sıkma mısırözü yağındaki β - ve γ -tokoferol' ün, α -tokoferol ve δ -tokoferolden daha çok olduğu saptanmıştır. Ayçiçeğinde baskın tokoferol α - iken, mısırözünde β - ve γ - tokoferol izomerleridir.

Bozkurt [80], susam yağı numunelerinde 426.1-1104.3 mg/kg toplam, 412.8-1076.8 mg/kg γ - , 5.7-52.7 mg/ kg δ - ve 1.1-23.0 mg/kg α - tokoferol saptamıştır. Tokoferoller arasında % 89.4-98.9 oranında γ - bulunurken, α - % 0.1-3.2 oranında ve δ -tokoferol % 0.5-7.4 oranında bulunmuştur.

Kanbur ve ark. [81], yem fabrikalarından edinilen bazı soya örneklerinin tokoferol içeriğini incelemiştir. Numunelerde α - 93.62-408.21 mg/kg, β - 9.93-472.96 mg/kg, γ - 1.14-71.60 mg/kg ve δ -tokoferol 0.33-9.12 mg/kg aralığında bulunmuştur.

Baş ve ark. [82], farklı fındık türlerinde E vitamini miktarlarını araştırmış, Tombul' da 20.6 mg/100 g, Fosa' da 18.9 mg/100 g ve Palaz' da ise 16.3 mg/ 100 g olarak bulmuştur. Fındıklar üzerinde yapılan diğer araştırmalarda E vitamini miktarları 19.5-65.5 mg/100 g aralığında tespit edilmiştir.

Türkiye' de yetişen Kabuli cinsi nohutun E vitamini miktarı 0.8-13.7 mg/100 g aralığında belirlenmiştir. [83].

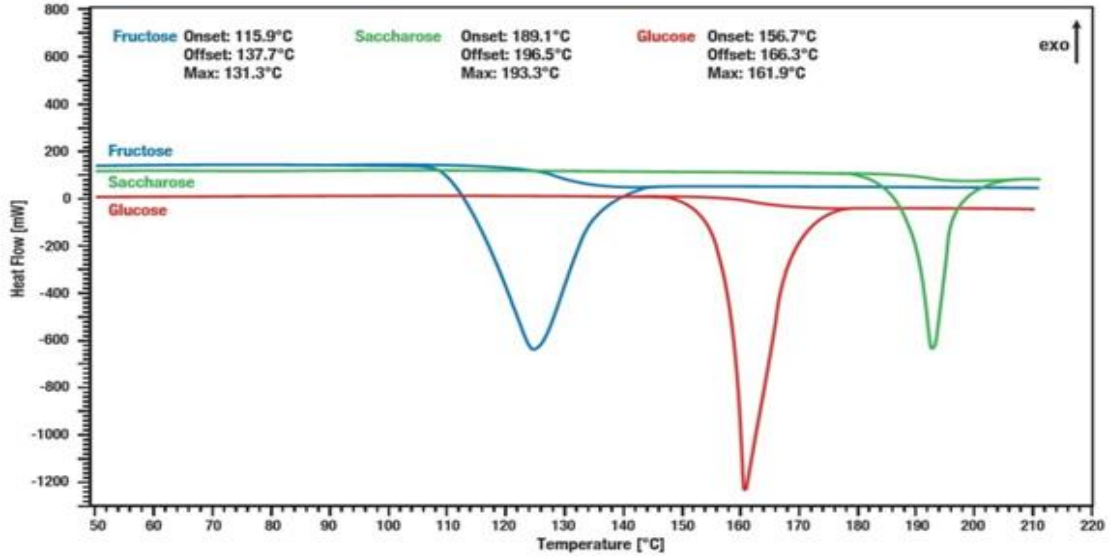
Kurilich ve Juvik [84], tatlı mısırlar için toplam tokoferolü 15-40 mg/kg aralığında saptamışlardır.

Dolde ve ark. [85], farklı buğday çeşitlerinin ruşeym özütlerinde 1947-4082 mg/kg aralığında tokoferol içeriği saptamıştır.

2. 5. Diferansiyel Termal Analiz

Spektroskopik analiz yöntemlerinde de olduğu gibi, materyallerin özelliklerini tespit etmek için birçok metot bulunmaktadır. Diğer tekniklerde maddelerin bileşenleri arasında farklar rahatlıkla görülemezken kalorimetri bunu kolaylıkla tespit edebilir [86]. Kalorimetri meydana gelen değişimin miktarını ve bunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini de saptayabilir. Değişimler kimyasal değişimler; otokatalitik tepkimeler, çözücü reaksiyonları, hidroliz ve fotolitik tepkimeler, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları olarak ele alınabilir. Hidratlardaki, faz, yüzey alanındaki ve polimorfik değişimler bunun metotlar ile tespit edilebilir. Ayrıca, maddelerdeki değişim basınç, sıcaklık gibi çevresel durumlara bağlı olabilir [86].

Kalorimetrimin çeşitli endüstri alanlarında aktif araştırma alanları vardır [86]. Gıda uygulamaları genellikle raf ömrünün belirlenmesiyle alakalıdır [86]. Fruktoz, sükroz ve glukozu ait örnek bir DSC termogramı Şekil 2. 6' de verilmiştir. Buradan maddenin kompleks yapısı arttıkça ısıya karşı daha dayanıklı olduğu gözlemlenebilir. Sakkaroz' un daha yüksek sıcaklıklara kadar bozunmaya fruktoz ve glukozdan daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

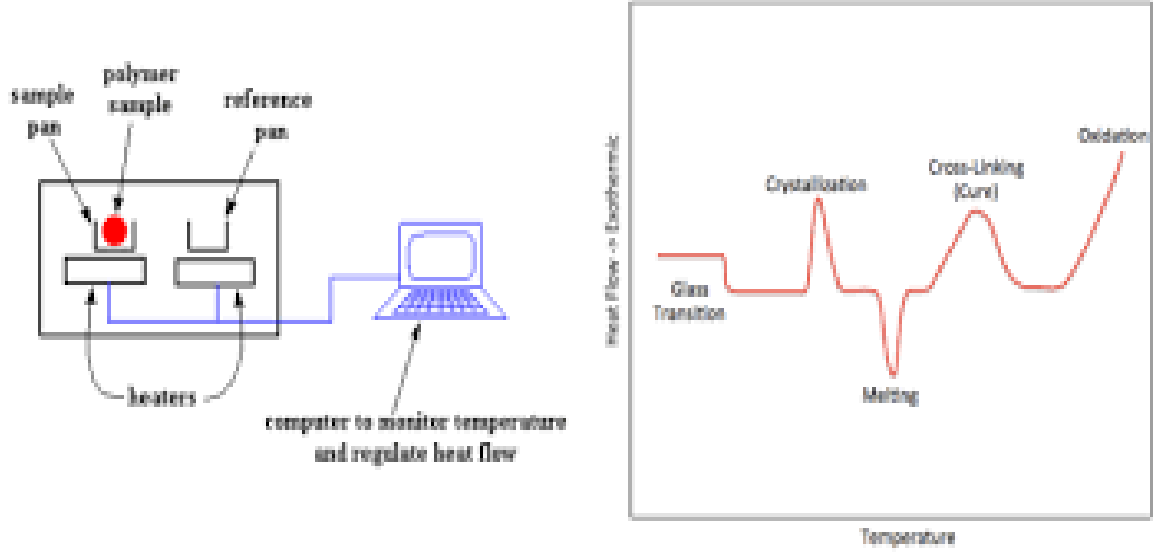


Şekil 2. 6. Fruktoz, sakkaroz ve glukozu ait örnek bir DSC termogramı

Kalorimetri de temel prensip, çalışma altında belirli sıcaklık ve basınç ortamı altındaki bir tepkimenin termal davranış grafiğini çıkarmaktır. Deney sırasında toplanan veri, tepkime termodinamikleri, kinetikleri, ısı kapasite değişimi, entalpi değişimi, entropi değişimi, denge sabiti, reaksiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler sunar. Tepkime değişkenleri başlangıcından sonuna dek aynı olmalıdır [86].

DTA ve DSC tüm termal inceleme teknikleri arasında en çok tercih edilenleridir. Örnek ve kaynak aynı hücrelerde yer alır. Sıcaklık sensörü, örneği ısıtan aksesuar ve kaynak aynı bölümde birleştirilmiştir. DSC yazılımı çeşitli kontrol fonksiyonlarını gerçekleştirir (veri eldesi ve veri analizi gibi). Örnekten, kaynaktan ve cihazdan gelen sinyal ile iki sensörün cevabı arasındaki farka bağlıdır. Burada diferansiyel

terimi aradaki farkı temsil eder. Burada sinyal, her iki sensöre de eşit şekilde etki eden çeşitli termal etkilerden arı termal değişmeyi ifade eder.



Şekil 2. 7. DSC' nin şematik gösterimi ve piklerinin nasıl yorumlanması gerektiği

DSC cihazının şematik olarak gösterimi ve termogram piklerinin nasıl yorumlanması gerektiği Şekil 2. 7' de verilmiştir. Buradan görüleceği üzere maddelerin camsı-geçiş sıcaklığı, kiralizasyon ve oksidasyon sıcaklıkları uygun parametreler ayarlanılarak kolayca tespit edilebilir.

Kowalski [87], PDSC yöntemiyle sebze yağlarının oksidasyona karşı direncini belirlemiştir. Kolza, soya, mısır ve ayçiçek yağlarını basınçlı diferansiyel taramalı kalorimetre hücresinde okside ederek karakteristik pikler elde etmiştir. Ayçiçek yağının en az kararlılığa sahip örnek olduğu bulunmuştur. Diğer çeşitlerin yükseltgenmeye karşı direncinin sıcaklıkla beraber değiştiği bulunmuştur. 110 °C' de kararlılık indekslerinin aşağı yukarı aynı olduğunu ama daha yüksek sıcaklıklarda mısır yağının nispeten az dayanıklı olduğunu bulmuştur. Düşük sıcaklıklarda bunun tam tersi sonuçlar elde edilmiştir.

Kowalski [88], yağların termal olarak parçalanmasını diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemiyle araştırmıştır. Yağların kararlılıkları 360 °C' ye kadar numunelerin ısıtılmasıyla belirlenmiştir. Isıtma hızları 5-20 °C/dk arasında

değişmektedir. Çok bayat iki kolza yağı numunesi, ayçiçek yağı, propil gallat, 2,6-di-bütül-4-metilfenol ve 2-t-butül-4 metoksifenol ile inhibisyona uğratılmış 7 kolza yağı numunesi de ayrıyeten incelenmiştir. Bayat yağların yükseltgenme sıcaklıkları taze yağlara nazaran oldukça düşük bulunmuştur. Antioksidan kullanılarak bozunması inhibe edilen kolza yağının termal kararlılığında kullanılan antioksidana bağlı olarak değişime uğramıştır. Propil gallat kullanılan kolza yağının kararlılığında gözle görülür bir yükselme farkedilmiştir.

Kasprzycka-Guttman ve Odzeniak [89], yağlar üzerinde termoanalitiksel çalışmalar yaparak DSC metoduyla bezir, zeytin ve hint yağlarının kinetik özelliklerini araştırmıştır.

Litwinienko ve Guttman [90], hardal yağının termoksidasyon kinetiğini izotermal olmayan DSC metoduyla çalışmışlardır. Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metodunu kullanarak yağların yükseltgenmesinin kinetik parametreleri ve aktivasyon enerjilerini belirlemişlerdir.

Tan ve Man [91], DSC yöntemiyle ısıtılmış yağların oksidatif bozunmalarını izlemişlerdir. Mısır yağı, arıtılmış, ağartılmış ve kokusu giderilmiş palm olein (RBDPO) ve soya yağı kullanılan materyaller arasındadır. DSC cihazı 30 °C' den 85 °C' ye kadar 1 °C/dk ısıtma hızında kullanılmıştır. İstatistiksel kıyaslama sonucu DSC metodu ile kimyasal metotlar arasında iyi bir korelasyon olduğu ortaya konmuştur.

Tan ve ark. [92], OSI metotları ve DSC ile yağların kararlılıklarını kıyaslamak için incelemelerde bulunmuşlardır. Oksidatif kararlılık indeksi cihazı (OSI) 110 °C' de başlatılmıştır. DSC metodunda ise 4 farklı izotermal sıcaklıkta (110, 120, 130 ve 140 °C) çalışılmıştır. DSC metoduyla yağların oksidatif kararlılığını saptamanın daha uygun olduğu bulunmuştur.

Kowalski [93], DSC ile kolza yağında antioksidan aktiviteyi incelemiştir. Antioksidan katılan kolza numuneleri DSC hücrelerinde yükseltgenmeye zorlanmıştır. Kullanılan antioksidanlar BHT (bütillendirilmiş hidroksi toluen), BHA (bütillendirilmiş hidroksi anisol) ve PG (propil gallat) gibi yapay antioksidanlardır. Kolza yağını oksidasyondan korumak için kullanılan antioksidanların etkinlikleri çoktan aza doğru sırayla PG, BHA ve BHT olarak tespit edilmiştir.

Kaprzycka-Guttman ve ark. [94], yer fıstığı yağının oksidatif bozunmasının öz ısılarını ve kinetiklerini belirlemişlerdir. Yağın öz ısı 70-140 °C' de ölçülmüştür.

Santos ve ark. [95], termogravimetri yöntemiyle yağların termal kararlılığını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, içeriklerde bulunan yağ asitleri bileşimine bağlı olarak bulunmuştur.

Souza ve ark. [96], ayçiçek yağında çeşitli analizler yapmışlardır. Antioksidanlı, antioksidansız ayçiçek yağlarının kinetik ve termo analitik parameterleri DSC ile hesaplanmıştır. Kızartma zamanının artmasıyla termal bozunma sıcaklığında azalma görülmüştür.

Çolakoğlu [97], stearik asit, demir ve monoolein varlığında soya yağının yükseltgenmesini araştırmıştır. Bunların eklenmesi lipid oksidasyonun hızlanmasına sebep olmuştur. Demir peroksit değerini yükseltirken, monooleinde de oksijen tüketimini hızlandırmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu

Araştırmada kullanılan menengiç meyveleri mevsiminde Gaziantep' ten yerel bir pazardan tedarik edilmiştir. Elde edilen bu meyveler daha sonra süperkritik karbondioksit ekstraksiyon işleminden önce yabancı maddelerinden arındırılmıştır. Her bir ekstraksiyon işlemi için yaklaşık 30' ar gram menengiç meyvesi homojenite sağlanması ve temas alanı artırılması amacıyla havanda yaklaşık 10 dk dövülmüştür. Yardımcı çözücü olarak etanol (absolute 99.8 % Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi için laboratuvar tipi analitik süperkritik akışkan ekstraktörü kullanılmıştır (SFE-100-2-FMC10, Thar Instruments, PA, USA). Kullanılan cihaz Şekil 3. 1' de gösterilmiştir. Cihaz otomatik basınç regülatörü, 100 ml ekstraksiyon haznesi, 500 ml toplama haznesi, 6 bölgeli sıcaklık kontrolü, yüksek basınca dayanıklı (600 Bar) P- 50 seri pompa, glikol içeren soğutma sistemi ve yardımcı çözücü için seri 3 (Thar Instruments, Series 3 Pump, Manuel) pompadan oluşmaktadır [98].



Şekil 3. 1. Süperkritik karbondioksit ekstraktörü (SFE-100-2-FMC10, Thar Instruments, PA, USA)

Karbondioksitin akış hızı bütün parametreler için 5 g/dk olarak ayarlanmıştır. Akış hızının düşük seçilmesinin nedeni karbondioksitin ekstraksiyon haznesinde menengiç ile daha fazla temas etmesini sağlamaktır. Karbondioksit apolar bir çözücü olduğundan dolayı genellikle yanında polar bir yardımcı çözücü (ko-solvent) kullanılmaktadır. Gıda sanayinde genellikle etanol kullanılmaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu iki farklı sıcaklık (30 ve 50 °C), iki farklı süre (1 ve 2 saat) ve üç farklı çözücü konsantrasyonu (% 0, % 5, % 10) uygulanmış ve bunlardan ekstrakte edilen numuneler arasındaki farklar belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen 36 farklı numuneden yardımcı çözücü olarak etanol içerenler dönerli vakum evaporator kullanılarak 45 °C ve 110 rpm' de yaklaşık 13' er dk süre ile muamele edilerek etanolün numunelerden uzaklaştırılması sağlanmıştır (Büchi, B465, Switzerland). Etanol uzaklaştırıldıktan sonra elde kalan numuneler daha sonraki analizlerde (fenolik madde analizi, yağ asidi profili) kullanılmak üzere 4 °C' de, buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3. 2. Menengiç ekstraktlarında fenolik bileşen analizi

Elde edilen ekstraktlar, Pirisi ve ark. [99], tarafından geliştirilen zeytinyağında fenolik madde analizi metoduna uygun olarak analiz edilmiştir. Bu metoda göre 1 ml ekstrakt ile 1 ml metanol (Chromalsolv, gradient grade, for HPLC, 99.9 %) karıştırılıp 2 dk boyunca vortekslenmiştir. Bu işlemden sonra numuneler 10 dakika boyunca 3000 rpm' de santrifüjlenmiştir (Nüve, NF 1215, İstanbul, Türkiye). Santrifüjden sonra iyice ayrışan fazlardan üstte kalan berrak kısımdan HPLC' ye (Agilent 1100 RP-HPLC) 20 mikrolitre olarak enjeksiyon yapılmıştır. Kullanılan kolon C18 RP-HPLC kolonudur (250*4.6 mm, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA). DAD detektör kateşin ve gallik asit için maksimum absorbans olan 280 nm' ye; mirisetin ve kuersetin için maksimum absorbans değeri olan 370 nm' ye ayarlanmıştır. Kullanılan standard materyaller Sigma-Aldrich markadır. Mobil fazın akış hızı 1 ml/dk' ya enjeksiyon hacmi 20 mikrolitreye ayarlanmıştır. Gradient akış kullanılmıştır. Mobil fazın birinde % 2 asetik asit çözeltisi (A) ve diğerinde ise % 100 asetonitril (B) kullanılmıştır. Analiz toplamda 30 dk' da tamamlanmıştır. Asetonitril konsantrasyonu 20. dk' ya kadar % 50' ye çıkarılmış, 5 dk aynı şekilde kalmıştır. 26. dk' ya kadar asetonitril yüzdesi 0' a kadar düşürülmüş ve yine aynı şekilde 30. dk' ya kadar da bu şekilde devam etmiştir. Kalibrasyon analizleri sonucunda gallik asitin tutunma

süresi 4.4 dk, kateşinin tutunma süresi 9.7 dk, mirisetinin 15.7 dk, kuersetinin tutunma süresi ise 18.2 dk olarak bulunmuştur.

3. 3. Yağ asidi miktarlarının belirlenmesi

Yağ asitleri kompozisyonu gaz kromatografisinde incelenmiştir [100]. Elde edilen ekstraktlardan 0.1 gram olacak şekilde tartılmış daha sonra 2 ml heptan ve 0.2 ml 2 M (11.2 gram KOH 100 ml HPLC grade metanolde çözdürülmüştür.) metanollü KOH eklenmiştir. Bu aşamadan sonra 15 dk vorteksleme işlemi yapılmıştır [100]. Burada amaç sabunlaşmanın hızlandırılarak yağ asitlerinin metil esterlerinin oluşturulması ve bunların GC ile kolayca analiz edilebilmesidir. Vorteksleme işleminden sonra 5000 rpm' de 5 dk da santrifüj yapıldıktan sonra üstteki berrak fazdan the TRACE Ultra GC' ye (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA) analiz için enjekte edilmiştir.

Analiz programı:

Detektör: Alev iyonizasyonu detektörü

Kolon: 100 metre uzunluk, 0.25 mm iç çap, 0.20 µm film kalınlığı

Taşıyıcı gaz: Helyum (1 ml/dk)

Sıcaklık artış programı: 4 °C/dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 240 °C

Bölünme oranı: 40:1

Detektör sıcaklığı: 250 °C

3. 4. Tokoferol Analizi

2 g yağ örneği 25 mL' lik balon joje içerisine tartılmıştır. Önce bir miktar hekzan ilave edilip iyice karıştırılmış, daha sonra hegzanla 25 mL' ye tamamlanmış ve 15 dk vortekslenmiştir. Hazırlanan çözelti 0.45 µm' lik şırınga tipi HPLC filtrelerinden (PVDF, Millipore Millex-HV) geçirilerek HPLC vialine aktarılmış ve UHPLC: Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (Dionex Ultimate 3000) sisteminde LiChrosorb SI 60-5 kolon (4.6 mm iç çapı × 250 mm uzunluğu ve 5 µm partikül çapında) ile analiz gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı analiz süresince 30 °C' de sabit tutulmuştur. Tokoferoller 1 mL/dk akış hızında izopropanol: hekzan (0.5/99.5 %, v/v) izokratik karışımı kullanılarak ayrılmış ve 292 nm maksimum dalga boyunda

izlenmiştir [101]. Analiz süresi 30 dk ve enjeksiyon hacmi 100 µL olarak ayarlanmıştır. Tokoferol izomerleri standarttaki bileşenlerin alıkonma süreleri ile karşılaştırılarak tanımlanmış ve pik alanlarından yararlanarak miktarları ppm olarak hesaplanmıştır [101].

α-Tokoferol Standart Çözeltisi:

10 mg standart 100 mL 'lik balon joje içerisine tartılmış ve hekzanla hacmi tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 10 mL alınıp balona aktarılmış ve ışıktan korumak için etrafı folyo ile kaplanmıştır. Çözücü 35-38°C' de dönerli vakum evaporatörde uzaklaştırılmıştır (ısıl bozunmayı önlemek için sıcaklık 40 °C' yi aşmamalıdır). Çözücünün tamamı uzaklaştırıldıktan sonra azot gazı altında 10 mL metanol ilave edilmiş ve tokoferolün çözünmesi için iyice karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti vialle alınmış ve UHPLC sisteminde 292 nm' de analiz edilmiştir.

β- , γ- ve δ- tokoferol standartları da aynı şekilde hazırlanmıştır. (β-tokoferol: 296 nm, γ- ve δ- tokoferol: 298 nm). Alıkonma süreleri α-tokoferol için 8.01 dk, β- için 14.12 dk, γ- için 15.87 dk ve δ- tokoferol izomeri için 28.77 dk olarak standartlardan bulunmuştur.

HPLC Çalışma Koşulları:

Mobil faz: izopropanol: hekzan (0.5/99.5 %, v/v)

Sıcaklık: 30°C

Akış: 1 mL/dk

Enjeksiyon: 100 µL

Analiz süresi: 30 dk

Kolon: LiChrosorb SI 60-5 (25cm × 4.6 mm, 5 µm)

3. 5. Ekstraktların termal analizi

DSC ile termal analiz TA instruments Q20 model DSC cihazı ile farklı parametrelerden seçilmiş olan 7 farklı numune kullanılarak yapılmıştır. Cihaza entegre şekilde çalışan, numunenin uygun koşullarda çalışması için bir soğutucu ve yüksek sıcaklığa bağlı bozunmayı (piroliz) önlemek için azot gazı bağlıdır. Yapılan analizler sonucu farklı ekstraksiyon parametrelerinin termal davranışa nasıl etki

ettiği anlaşılmaya çalışılmıştır. Analiz Tan ve Man' ın [92] yenilebilir yağlarda yaptığı DSC deneylerine benzer prosedürde yapılmaya çalışılmıştır.

DSC programı:

Başlangıç sıcaklığı: 25 °C

Ramp: 20 °C/dk hızla, -70 °C' ye kadar, 2 dk izotermal (soğutma)

Ramp: 20 °C/dk hızla, 230 °C' ye kadar (ısıtma)

3. 6. İstatistiksel Analiz

Araştırma sonuçları SPSS 24 istatistik programı kullanılarak çok yönlü varyans analizi (MANOVA) ile değerlendirilmiştir. Örnekler arası farklar önemli bulunduğunda ortalamalar Tukey oklu karşılaştırma testi uygulanarak karşılaştırma yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4. 1. Menengiç Ekstraktlarında Saptanan Fenolik Bileşenler

30 ve 50 °C sıcaklık; 250 Bar, 300 Bar ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktlarında HPLC ile kuersetin, kateşin, gallik asit ve mirisetin fenolik bileşenleri incelenmiştir. Sonuçlar HPLC piklerinden alan olarak okunduktan sonra tüm fenolik bileşenler için çizilen kalibrasyon eğrilerinde yerlerine konularak hesaplanıp tablo halinde sunulmuştur.

Kuersetin için elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi $y = 33.924x - 188.6$ ($R^2 = 0.9643$), kateşin için $y = 10.296x - 183.27$ ($R^2 = 0.9921$), gallik asit için $y = 37.405x - 218.7$ ($R^2 = 0.9896$) ve mirisetin için ise $y = 23.22x - 47.07$ ($R^2 = 0.994$) olarak bulunmuştur. Sonuçlar ppm cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. incelendiğinde; en yüksek kuersetin içeriğinin 50 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 268.75 ppm, en düşük kuersetin içeriğinin ise 30°C sıcaklık; 250 Bar basınç; % 0 etanol oranı ve 120 dk sürede özütlenen menengiç ekstraktlarında 12.19 ppm belirlendiği görülmektedir. Çizelge 4.1' deki sonuçlar istatistiksel analize (SPSS for Windows 24) tabi tutulduğunda; sıcaklık değişiminin ve farklı ekstraksiyon basınçlarının kuersetin ekstraksiyonu üzerine etkisi istatistiksel anlamda önemli bulunmazken ($p > 0.05$), etanol oranı ve ekstraksiyon süresinin ise ekstraktteki kuersetin oranını anlamlı olarak değiştirdiği tespit edilmiştir ($p < 0.05$) (EK-1).

Aynı sıcaklık, basınç ve süre altında ekstraksiyon yapılırken sadece etanol oranı artış gösterdiğinde kuersetin miktarlarında genellikle artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin 50 °C' de 350 Bar basınçta, 120 dk süre ile ekstrakte edilen menengiç numunelerinin kuersetin miktarları % 0 etanolde 13.38 ppm, % 5 etanolde 41.67 ppm, % 10 etanolde 230.73 ppm olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde 30 °C' de 350 Bar basınçta, 120 dk süre ile ekstrakte edilen menengicin kuersetin miktarı % 0 etanol için 13.69 ppm, % 5 etanol için 41.30 ppm, % 10 etanol içinse 238.92 ppm olarak tespit edilmiştir. Ancak, bazı örneklerde beklenen artışlar gözlemlenememiştir. Örneğin 30 °C' de 250 Bar basınçta, 120 dk süre ile ekstrakte edilen menengiç numunelerinde % 0 etanol varken 12.19 ppm, % 5 etanol varken

44.54 ppm, % 10 etanol varken 20.12 ppm kuersetin ekstrakte edilebilmiştir. Menengiç ekstraktlarında saptanan kuersetin miktarları Çizelge 4. 1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait kuersetin analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Kuersetin miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	230.73
			60	91.35
		% 5	120	41.67
			60	34.83
		% 0	120	13.38
			60	14.39
	300 Bar	% 10	120	268.75
			60	106.03
		% 5	120	17.23
			60	29.55
		% 0	120	13.51
			60	15.08
	250 Bar	% 10	120	195.43
			60	118.73
		% 5	120	30.32
			60	24.20
		% 0	120	24.62
			60	15.35
30 °C	350 Bar	% 10	120	238.92
			60	79.09
		% 5	120	41.30
			60	58.76
		% 0	120	13.69
			60	14.84
	300 Bar	% 10	120	264.98
			60	136.62
		% 5	120	44.00
			60	32.90
		% 0	120	13.62
			60	16.20
	250 Bar	% 10	120	20.12
			60	144.06
		% 5	120	44.54
			60	38.56
		% 0	120	12.19
			60	23.91

Aynı şekilde ekstraksiyon süresinin artışı da aynı koşullar altında, özütlenen kuersetin miktarının anlamlı olarak artmasına sebebiyet vermiştir. ($p < 0.05$) (EK-1) Örneğin 50 ° C' de 300 Bar basınçta, % 10 etanol ile ekstrakte edilen menengiç numunesinde 60 dk sürede 106.03 ppm kuersetin ekstrakte edilebilirken; 120 dk sürede 268.75 ppm kuersetin tespit edilmiştir. Bir başka örnekte 30 ° C' de 300 Bar basınçta, % 10 etanol ile ekstrakte edilen menengiçte 60 dk' da 136.62 ppm kuersetin elde edilirken; süre 120 dk' ya yükseldiğinde bu miktarın 264.98 ppm' e yükseldiği belirlenmiştir.

Kuersetin miktarları açısından basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bulunurken, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir. ($p > 0.05$) (EK-1).

Yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre basıncın kuersetin üzerine herhangi anlamlı bir etkisi olmamasına karşın, etanol oranı arttıkça kuersetin miktarının arttığı belirlenmiştir ($p < 0.05$) (EK-2). Kuersetin ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar ve sonuçları karşılaştırma amacıyla aşağıda verilmiştir.

Miean ve Mohamed [102], çalışmalarında mirisetin, kuersetin, kamferol, luteolin ve apigenin gibi flavonoidleri 62 farklı yenilebilir tropikal bitkide incelemişlerdir. En yüksek flavonoid içeriği 1497.50 mg/kg kuersetin ile soğanda tespit edilmiştir. Bu 62 bitkide en çok rastlanan fenolik bileşen yine aynı şekilde kuersetin olarak bulunmuştur.

Sultana ve Anwar [103], 22 farklı bitkisel materyalde flavanol (kamferol, kuersetin ve mirisetin) analizi yapmışlardır. Analiz yapılan sebzeler arasında ıspanak ve karnabaharın en yüksek flavanol içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir (1720.50 ve 1603.9 mg/kg sırasıyla). Meyveler arasında ise çilek 3574.4 mg/kg flavanol oranı ile en zengin kaynak olarak bulunmuştur. Tıbbi amaçlı kullanılan bitkiler arasında ise moringa bitkisi ve aloe vera en zengin flavanol kaynakları olarak tespit edilmiştir (6125.60 ve 1636.04 mg /kg sırasıyla).

Ergüt [41], yaptığı çalışmasında portakal ve limon posasındaki fenolik maddeleri süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ayırıştırıp incelemeye tabi tutmuştur. Soxhlet ekstraksiyonunu da karşılaştırma amacıyla yapmıştır. SFE ve Soxhlet ekstraksiyon süreçleri sonunda limon posasından elde edilen ekstraktların; toplam fenolik madde içeriği, flavonoid madde içeriği ve antioksidan aktiviteleri sırasıyla, 778.75 – 1164.71 ve 8790 µg gallik asit eşdeğeri/g kuru posa; 3.31 – 3.93 ve 28.46 mg kuersetin/g kuru posa; 2.003 – 2.415 ve 23.80 µmol trolox /g kuru posa olarak belirlenmiştir. SFE ve Soxhlet ekstraksiyon süreçleri sonunda portakal posasından elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içeriği, flavonoid madde içeriği ve antioksidan aktiviteleri ise sırasıyla, 1268.69 – 1839.54 ve 9599.42 µg GAE/g kuru posa; 3.49 – 4.53 ve 19.67 mg kuersetin/g kuru posa ve 3.067 – 3.369 ve 25.74 µmol trolox /g kuru posa olarak hesaplanmıştır.

Perva-Uzunalic ve ark. [104], yaptıkları çalışmada yeşil çayda bulunan aktif bileşenleri farklı çözücüler (etanol, aseton, metanol, asetonitril) kullanarak, farklı sıcaklıklarda (60, 80, 95 ve 100 °C) ve farklı sürelerde (5 dk' dan 240 dk'ya kadar) ekstrakte etmişlerdir. Ekstraktlar kateşinler, proantosiyandinler ve flavanoller (mirisetin, kamferol ve kuersetin) bakımından analize tabi tutulmuştur. Başlangıçta 191 g toplam kateşin/kg materyal ve 5.2 g toplam flavanol/kg içerik tespiti yapılmıştır (kuru ağırlık bazında). Ortalama ekstraksiyon verimi asetonitril ve aseton hariç etanol ve metanolde % 30 olarak tespit edilmiştir. Aseton ve asetonitril daha düşük polariteye sahip olduklarından dolayı bunlarda yaklaşık % 3 ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır.

Numata ve Tanaka [105], yaptıkları çalışmada çözücü olarak etanol ve metanol kullanarak Raman spektroskopisi metoduyla ile soğanda kuersetin analizi yapmışlardır. Etanol kullanılan numunede 73 mg/100g, metanol kullanılan numunede ise 70 mg/100 g kuersetin tespit edilmiştir. Değerler diğer yöntemlerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve uyumlu bulunmuştur.

Martino ve Guyer [42], kırmızı ve sarı soğan kabuğunda etanol kullanarak süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile kuersetin tespitinde bulunmuşlardır. Ekstraksiyon koşulları deney boyunca sabit olup (5700 psi, 40 °C, % 7.6 etanol ve 2.5 saat süre) kırmızı soğan kabuğunda 0.024 g serbest kuersetin/kg, sarı soğan kabuğunda 0.020

g serbest kuersetin/kg belirlenmiştir. Burada en önemli etken yardımcı çözücü (etanol yüzdesi) olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 2 incelendiğinde; en yüksek kateşin içeriğinin 50 °C sıcaklık; 350 Bar basınç; % 5 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 49.89 ppm olarak saptanmış, 13 örnekte ise kateşin saptanamamıştır.

Çizelge 4. 2' deki sonuçlar istatistiksel analize tabi tutulduğunda; kateşinin konsantrasyonu, kuersetinde de olduğu gibi diğer tüm koşullar sabitken (basınç, etanol yüzdesi, ekstraksiyon süresi) sıcaklığın değişimi ile beraber anlamlı olarak değişmemiştir. Basınç artışının ise kuersetinin aksine kateşin üzerine olumlu bir etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde çözücü konsantrasyonu ve sürenin de diğer tüm fenolik bileşenlerde olduğu gibi kateşin konsantrasyonunda da anlamlı etki gösterdiği gözlemlenmiştir ($p < 0.05$) (EK-1).

Diğer tüm koşullar sabitken artan basınçla beraber 50 °C sıcaklık için, 350 bar basınç, % 5 etanol oranı, 120 dk ekstraksiyon süresinde ekstrakte edilen kateşin 49.89 ppm; 300 Bar için 38.96 ppm; 250 Bar için 30.32 ppm bulunmuştur. Burada basınç artışı ile beraber ekstrakte edilen kateşin miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Ama, yine 50 °C sıcaklık için, 350 Bar ve 300 Bar basınç altında, % 10 etanol oranı, 120 dk ekstraksiyon süresinde hiç kateşin gözlemlenememiştir. Sadece 250 Bar' da, % 10 etanolde ve 120 dk ekstraksiyon süresinde özütlenen menengiç numunesinde 47.7 ppm kateşin özütlenebilmiştir. 30 °C sıcaklık için 350 bar basınç, % 5 etanol oranı, 120 dk ekstraksiyon süresinde ekstrakte edilen kateşin miktarı 41.40 ppm; 300 Bar için 44.24 ppm; 250 Bar için 41.08 ppm olarak bulunmuştur. Kateşinde artışın genellikle düzenli olmadığı görülmektedir.

Aynı koşullar altında artan çözücü oranı da genellikle kateşin miktarını artırmıştır ($p < 0.05$). Örneğin 30 °C, 250 bar basınçta ve 120 dk ekstraksiyon süresinde, % 0 etanol varken 38.12 ppm kateşin; % 5 varken 41.08 ppm kateşin; % 10 varken 44.18 ppm kateşin belirlenmiştir. 50 °C sıcaklık için, 250 Bar basınçta ve 120 dk ekstraksiyon süresinde, % 0 etanol varken 0 ppm; % 5 varken 30.32 ppm; % 10 varken 47.7 ppm kateşin belirlenmiştir. Burada kateşin oldukça polar bir bileşen olduğunda dolayı en çok polar bir bileşen olan etanol yüzdesinin değişiminden etkilendiği rahatlıkla söylenebilir.

Menengiç ekstraktlarında saptanan kateşin miktarları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait kateşin analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü Konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Kateşin miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	0
			60	46.51
		% 5	120	49.89
			60	49.67
		% 0	120	46.43
			60	48.96
	300 Bar	% 10	120	0
			60	39.55
		% 5	120	38.96
			60	38.77
		% 0	120	0
			60	0
	250 Bar	% 10	120	47.70
			60	43.07
		% 5	120	30.32
			60	44.86
		% 0	120	0
			60	0
30 °C	350 Bar	% 10	120	0
			60	40.76
		% 5	120	41.40
			60	44.62
		% 0	120	0
			60	0
	300 Bar	% 10	120	0
			60	45.21
		% 5	120	44.24
			60	46.06
		% 0	120	0
			60	0
	250 Bar	% 10	120	44.18
			60	45.07
		% 5	120	41.08
			60	38.21
		% 0	120	38.12
			60	0

Kateşin miktarları açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi ve etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi

çiftli interaksiyonları ile, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi ve basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bulunurken, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir ($p > 0.05$) (EK-1).

Yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre kateşinin en çok 350 Bar basınçta elde edilebildiği görülmüştür. Çözücü yüzdesi olarak da en çok kateşin % 5 etanol varlığında özütlenebilmiştir. ($p < 0.05$) (EK-2) Kateşinle ilgili yapılan bazı çalışmalar ve sonuçları karşılaştırma amacıyla aşağıda verilmiştir.

Yılmaz ve Toledo [106], yaptıkları çalışmada üzüm çekirdeklerinde ve kabuklarında kateşin, epikateşin ve gallik asit miktarını incelemiştir. Muscadine, Merlot ve Chardonnay tipi üzümler incelenmiş Muscadine türünde gallik asit, kateşin ve epikateşin sırasıyla 99, 12 ve 96 mg/kg, Chardonnay türünde sırasıyla 15, 358 ve 421 mg/kg, Merlot türünde ise sırasıyla 10, 127 ve 115 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Pinelo ve ark. [43], yaptıkları çalışmalarında damıtılmış beyaz üzüm posasını iki farklı yöntemle ekstrakte edip sonuçları karşılaştırmışlardır. Bunlardan biri katı-sıvı ekstraksiyonu diğeri ise karbondioksit kullanarak yapılan ve etanol ile modifiye edilen süperkritik akışkan ekstraksiyonudur. Alınan sonuçlara göre süperkritik akışkan ekstraksiyonunda elde edilen fenolik bileşen miktarı, normal ekstraksiyonun neredeyse iki katıdır (400 ppm). Ayrıca sıcaklığın 25 °C' den 50 °C' ye, özütleme süresinin 30 dk'dan 90 dk' ya çıkması da ekstraksiyon verimini artırdığı tespit edilmiştir. % 8' lik etanol modifiyesi de aynı şekilde verime olumlu anlamda etki etmiştir. Normal ekstraksiyon ile ekstrakte edilen materyaller genellikle proantosiyanidinlerden oluşurken, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile gallik asit, kateşin ve epikateşin gibi daha spesifik bileşenler özütlenebilmiştir.

Marinova ve ark. [107], Bulgaristan' da yetişen 42 farklı meyve ve sebze de toplam fenolik ve flavonoid miktarını incelemiştir. Flavonoid miktarı en yüksek yaban mersininde 190.3 mg kateşin eşdeğeri/100 g olarak bulunmuştur.

Khokhar ve ark. [108], ters faz HPLC metoduyla siyah, yeşil ve oolong (uzakdoğuya özgü bir tür çay çeşidi) çaylarında kateşin miktarlarını tespit etmişlerdir. Farklı çay çeşitlerinde kateşin miktarları şu şekilde değişmektedir: <5-287 mg/l epigallokateşin, 17-94 mg/l epikateşin, 18-408 mg/l epigallokateşin gallat, 8-85 mg/l epikateşin gallat.

Aliakbarian ve ark. [44], şarap yapılırken ortaya çıkan artıklardan (cibre) kritik noktanın altındaki su ile antioksidan madde ekstrakte etmişlerdir. Sıcaklık olarak 100, 120 ve 140 °C; basınç olarak da 8, 11.5 ve 15 MPa basınç ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Konvansiyonel metodlarda özütlenenden çok daha fazla fenolik ve antioksidan bileşen tespit edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulu 11.5 MPa ve 140 °C olarak belirlenmiştir. 15.28 mg CE/g cibre toplam flavonoid tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 3 incelendiğinde, en yüksek gallik asit içeriğinin 50 °C sıcaklık; 300 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 29.11 ppm, en düşük gallik asit içeriğinin ise 30 °C sıcaklık; 250 Bar basınç; % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 20.24 ppm olduğu görülmüştür. 31 farklı örnekte gallik asit tespit edilememiştir. Bu sonuçlara ve yapılan istatistiki çalışmaya göre diğer analizi yapılan fenolik maddelerden (kuersetin, kateşin) hariç olarak sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenen tek fenolik bileşenin gallik asit olduğu görülmüştür. (p<0.05) (EK-1)

30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen gallik asit 20.24 ppm iken, sıcaklık diğer koşullar sabitken 50 °C' ye çıkarıldığında 24.81 ppm gallik asit elde edilmiştir. Basınç açısından değerlendirildiği zamanda yine aynı şekilde artışın ekstraksiyon üzerine olumlu etkisi tespit edilmiştir. (p<0.05) (EK-1)

30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince 20.24 ppm gallik asit tespit edilirken; diğer tüm koşullar sabitken basınç 300 Bar çıkarıldığında 23.48 ppm, 350 Bar' a çıkarıldığında 25.99 ppm gallik asit elde edilmiştir. Çözücü oranının değişimi ve süre de gallik asit miktarına anlamlı etkisi görülmektedir. (p<0.05) (EK-1)

Menengiç ekstraktlarında saptanan gallik asit miktarları Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait gallik asit analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü Konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Gallik asit miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	0
			60	0
		% 5	120	0
			60	0
		% 0	120	0
			60	0
	300 Bar	% 10	120	29.11
			60	0
		% 5	120	0
			60	0
		% 0	120	0
			60	0
250 Bar	% 10	120	24.81	
		60	0	
	% 5	120	0	
		60	0	
	% 0	120	0	
		60	0	
30 °C	350 Bar	% 10	120	25.99
			60	0
		% 5	120	0
			60	0
		% 0	120	0
			60	0
	300 Bar	% 10	120	23.48
			60	0
		% 5	120	0
			60	0
		% 0	120	0
			60	0
250 Bar	% 10	120	20.24	
		60	0	
	% 5	120	0	
		60	0	
	% 0	120	0	
		60	0	

Etanol oranı %10' a artırıldığında 50 °C sıcaklık, % 10 etanol oranı, 120 dk ekstraksiyon süresince analiz edilen numune hariç bütün numunelerde gallik asit

tespit edilmiştir. Sürenin 60 dk' dan 120 dk'ya çıkarılması da gallik asit ekstraksiyonunu olumlu anlamda teşvik etmiştir. Fakat % 5 ve % 0 etanol varlığında hiçbir numunede gallik asit tespit edilememiştir.

Gallik asit miktarları açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi ve etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ve sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ve sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi dördü etkileşimleri anlamlı ($p < 0.05$) sonuçlar vermiştir. (EK-1)

Tukey çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre; 300 Bar basınçta ve % 10 etil alkol konsantrasyonunda yapılan özütlemenin en yüksek oranda sonuç verdiği belirlenmiştir ($p < 0.05$) (EK-2). Gallik asitle ilgili yapılmış bazı çalışmalar ve sonuçları karşılaştırma amacıyla aşağıda verilmiştir.

Laroze ve ark. [45], ahududu, yaban mersini ve kızılıcık sularının artıklarını konvansiyonel (klasik yöntem) ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile ekstrakte edip incelemiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu 80-300 Bar basınç arasında, 60 °C sıcaklık ve 2 saat süre ile yapılmıştır. En yüksek ekstraksiyon verimi 200 Bar basınçta % 5.20 ile ahududu' ya ait bulunmuştur. En yüksek fenolik bileşen oranı ise 9 g gallik asit eşdeğeri/100 g ekstrakt olarak yaban mersini' ninde hesaplanmıştır.

Gelmez ve ark. [46], kavrulmuş buğday ruşeyminin antioksidan bileşenlerinin süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunun optimizasyonunu çalışmışlardır. Basınç (148-602 Bar), sıcaklık (40-60 °C), sürede (10-60 dk) arası çalışılmıştır. Buna göre optimum ekstraksiyon koşulu 336 Bar basınç, 58 °C ve 10 dk ekstraksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu koşulda ekstraksiyon verimi % 5.3 toplam fenolik 6 mg GAE/100 g olarak bulunmuştur.

Marinova ve ark. [107], Bulgaristan' da yetişen 42 farklı meyve ve sebze de toplam fenolik ve flavonoid miktarını incelemiştir. İnceledikleri bitkiler arasında meyveler içerisinde en yüksek fenolik bileşen oranları 670.9 mg gallik asit eşdeğeri/100 g yaban mersini; 432.0 mg gallik asit eşdeğeri/100 g kızılıcık; 429.5 mg gallik asit

eşdeğeri/100 g vişne olarak tespit edilmiştir. Sebzelerde ise yeşil biber 246.7 mg GAE/100 g ve kırmızı biber 173.4 mg GAE/100 g ile en yüksek fenolik bileşen içeriğine sahip olarak belirlenmiştir.

Aliakbarian ve ark. [44], şarap yapılırken ortaya çıkan atıklardan (cibre) kritik noktanın altındaki su ile antioksidan madde ekstrakte etmişlerdir. Sıcaklık olarak 100, 120 ve 140 °C; basınç olarak da 8, 11.5 ve 15 MPa basınç ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Konvansiyonel (klasik) metodlarda özütlenenden çok daha fazla fenolik ve antioksidan bileşen tespit edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulu 11.5 MPa ve 140 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşulda 31.69 mg gallik asit eşdeğeri/g cibre toplam fenolik madde tespiti yapılmıştır.

Soong ve Barlow [109], ejderhagözü ağacının tohumlarında ve mangonun çekirdeklerinde gallik asit analizi çalışması yapmışlardır. Ejderhagözü ağacının tohumlarının etanolik ekstraktlarında 23.3 mg gallik asit/100 g tespit edilmiştir. Mango çekirdeklerinde ise bundan % 87 daha fazla oranda gallik asit tespit edilmiştir. Isı ve asit hidrolizi ile beraber özellikle mangonun içeriğinde gallik asit ve antioksidan miktarında artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar özellikle mango çekirdeğinin yüksek bir gallik asit içeriğine sahip olduğunu ve bu konuda kullanılabileceğini gözler önüne sermektedir.

Doğada bulunan bütün fenolik bileşenler sıcaklık yükseldikçe kararsızlaşmaya başlar ve hatta kolaylıkla bozunmaya uğrayabilirler. Okside olup kendi antioksidan özelliklerini kaybedebilirler [110]. Analiz ettiğimiz bütün fenolik maddelerin sonuçlarını genel olarak değerlendirdiğimizde sıcaklığın fazla artışının bu bileşenler üzerinde olumsuz etkisi gözlemlenmiştir.

Chafer ve ark. [111], yaptığı bir çalışmayla gallik asidin süperkritik karbondioksit ve etanol varlığında çözünürlüğünü ölçmüş, artan ekstraksiyon sıcaklığıyla beraber gallik asidin çözünürlüğünün düştüğünü tespit etmiştir. Bunun aksine Palma ve Taylor [112], gallik asit, kateşin ve epikateşin üzerine yaptığı çalışmada sıcaklık artışının analit-matriks (çözünen ve çözücü) etkileşimlerini daha kolay kırabileceğini tespit etmiştir. Bizim sonuçlarımızda da diğer tüm koşullar sabitken (basınç, etanol yüzdesi ve ekstraksiyon süresi) sıcaklık arttığında çok az da olsa ekstrakte edilen gallik asit miktarları artış göstermiştir. Bu sonuç Palma ve Taylor' un [112], çalışmasıyla uyumlu bulunmuştur.

Murga ve ark. [110], Berna ve ark. [113], yaptıkları çalışmalarında analiz ettikleri fenolik bileşenlerin (kateşin, epikateşin, gallik asit) basınç artışı ile beraber miktarının yükseldiğini bulmuşlardır. Kateşin ve gallik asit basınç değişiminden anlamlı şekilde etkilenmiştir. Bu sonuç artan basınçla beraber çözücü gücünün de arttığını kanıtlamaktadır.

Chafer ve ark. [111], yaptıkları çalışmada yardımcı çözücü olarak etanol kullanıldığında artan basıncın gallik asidin çözünürlüğünü arttırdığını bulmuştur. Bizim çalışmamızda da artan etanol oranı beraber ile ekstrakte edilen gallik asit miktarı artmıştır. Murga ve ark. [110], tarafından yapılan çalışmada çözücü oranını % 5' in altına düşüğü zaman üzüm çekirdeklerinden sadece gallik asit özütlenebilmiştir. Kateşin ve epikateşin gözlemlenememiştir. Ölçümler 313.15-333.15 K sıcaklık, 10-40 MPa basınç ve % 0.7-6 etanol yüzdesi aralıklarında alınmıştır. Bizim çalışmamızda ise gallik asit sadece % 10 etanol oranına ulaştığımızda tespit edilebilmiştir. Kullanılan numune ve ekstraksiyon koşullarının farklı olmasından dolayı sonuçlar arasında etanol konsantrasyonu açısından fark görülmektedir.

Berna ve ark. [113], kateşinin süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunda ve etanol varlığı altında çözünürlüğünü incelemiştir. Etanol konsantrasyonu % 5-30 arasında, sıcaklık sabit 313 K ve basınç 80-120 Bar arasında ölçümler alınmıştır. Etanol konsantrasyonu ve basınç artışıyla kateşin çözünürlüğü de artış göstermiştir. Buradaki sonuç bizim sonuçlarımızla karşılaştırdığımız zaman daha fazla örtüşme gözlemlenmektedir. Özellikle kateşinin artan etanol miktarı ile artması, artan basıncın çözüme gücünü artırması ve görece olarak artırılan sıcaklığın analit-matriks etkileşimleri (çözünen ve çözücü) kolayca kırması bu çalışmalarla benzer noktaları oluşturmaktadır.

Sıcaklık ve basınç süperkritik akışkanların yoğunluğunu ifade eden ve dolayısı ile çözücünün çözünürlüğünü etkileyen en önemli iki faktördür [114]. Düşük volatiliteye (uçuculuğa ya da buhar basıncına) sahip materyallerin çözünürlüğü süperkritik bölge ve o bölgeye yakın bir yerde sıcaklık artarken yoğunluğunu düşmesine, dolayısıyla çözünürlüğün düşmesine neden olmaktadır (200 MPa' ya kadar). Daha yüksek basınçlara çıkıldığı zaman sıcaklığın yoğunluk üzerine etkisi daha az olup bu sefer ana etken analitin buhar basıncı olmaktadır [115, 116]. Elde edilen

sonuçlara göre kuersetin maksimum konsantrasyonu 50 °C, 300 Bar, % 10 etanol oranı, 120 dk 'lık numunede göstermiştir. Kateşin maksimumu 50 °C, 350 Bar, % 10 etanol oranı, 120 dk' lık numunede ulaşmıştır. Gallik asidi değerlendirdiğimizde ise 50 °C, 300 Bar, % 10 etanol oranı, 120 dk' lık özütte maksimum miktarına ulaşmıştır. Yüksek ergime noktalarına sahip olan bileşenler sıcaklığın belli oranda (maksimum 55 °C) artışından olumlu etkilenmişlerdir [112]. Artan basınçta bazı istisnalar hariç çözme gücünü arttırmıştır. Farklı fenolik maddelerin optimum parametreleri tablolardan da anlaşılacağı üzere farklı olduğundan hangi materyal spesifik olarak ayrıştırılmak isteniyorsa onun için optimum değerler ayarlanılarak o şartlar altında çalışılmalıdır. Fakat bütün analiz sonuçları toptan değerlendirildiğinde ise süperkritik karbondioksit ekstraksiyonunu özellikle sıcaklıktan kolaylıkla etkilenebilen bu tarz maddeler için şiddetle tavsiye edebiliriz.

30°C ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 etanol oranı ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktlarında fenolik bileşenlerden ayrıca mirisetin miktarları da belirlenmeye çalışılmış, fakat örneklerin hiçbirinde mirisetin miktarı belirlenememiştir.

4. 2. Menengiç Ekstraktlarının Yağ asidi Profili

30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktlarında gaz kromatografisi ile yağ asidi oranları belirlenmiştir. Menengiç ekstraktlarında saptanan yağ asidi oranları miktarları Çizelge 4. 4. ve Çizelge 4. 5' de gösterilmiştir.

Yapılan analizlerde menengiç numunelerinde saptanan yağ asitleri şunlardır: doymuş yağ asitlerinden mirisitik, palmitik, heptadekanoik, stearik, araşidik, behenik, trikozanoik ve linoserik asit; doymamış yağ asitlerinden ise palmitoleik, oleik, linoleik, alfa-linoleik, cis-11-eykosanoik asittir.

Çizelge 4. 4. 50 °C sıcaklık; 250, 300, ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait yağ asidi oranları

	350 Bar						300 Bar						250 Bar					
	% 10		% 5		% 0		% 10		% 5		% 0		% 10		% 5		% 0	
	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60
C14:0 (Myristic)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09
C16:0 (Palmitic)	21.25	21.84	21.86	21.86	22.67	23.07	21.10	22.19	22.34	22.65	22.73	22.78	22.00	21.13	22.72	22.46	23.05	22.92
C16:1 (Palmitoleic)	3.49	0.01	3.96	3.70	4.00	3.91	3.63	3.55	3.98	3.84	4.20	4.04	3.80	3.54	4.10	3.84	4.21	4.03
C17:0 (Heptadecanoic)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05
C18:0 (Stearic)	1.82	1.76	1.68	1.73	1.62	1.67	1.81	1.77	1.71	1.65	1.62	1.66	1.76	1.77	1.67	1.61	1.56	1.56
C18:1n9c, c18:1n11c (Oleic)	48.21	48.51	48.23	48.15	47.62	47.27	48.45	48.18	47.67	47.50	46.99	47.37	47.77	48.11	47.05	46.69	46.77	44.77
C18:2n6c (Linoleic)	21.49	21.84	22.12	22.18	22.28	22.39	21.94	21.71	22.10	22.64	22.49	22.44	22.06	22.50	22.03	22.54	22.42	21.15
C20:0 (Arachidic)	0.14	0.13	0.01	0.01	0.11	0.11	0.14	0.13	0.12	0.11	0.01	0.11	0.01	0.01	0.12	0.11	0.01	0.01
C18:3n3 (alfa-Linolenic)	0.77	0.79	0.83	0.81	0.88	0.89	0.77	0.77	0.76	0.79	0.80	0.81	0.76	0.79	0.76	0.80	0.83	0.78
C20:1n9 (cis-11-Eicosenoic)	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.77	0.02	0.01	0.02	0.81	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.05
C22:0 (Behenic)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
C23:0 (Tricosanoic)	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01
C24:0 (Lignoceric)	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05

Çizelge 4. 5. 30 °C sıcaklık; 250, 300, ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait yağ asidi oranları

	350 Bar						300 Bar						250 Bar					
	% 10		% 5		% 0		% 10		% 5		% 0		% 10		% 5		% 0	
	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60	120	60
C14:0 (Myristic)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08
C16:0 (Palmitic)	22.13	22.26	22.62	23.85	22.35	22.73	21.10	22.19	22.34	22.65	22.73	22.78	21.68	21.21	21.36	22.38	22.51	22.69
C16:1 (Palmitoleic)	3.64	0.01	3.70	3.97	3.96	4.09	3.63	3.55	3.98	3.84	4.20	4.04	3.63	0.01	3.61	4.31	4.22	3.99
C17:0 (Heptadecanoic)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	3.99
C18:0 (Stearic)	1.79	1.79	1.78	1.70	1.67	1.64	1.81	1.77	1.71	1.65	1.62	1.66	1.78	1.73	1.83	1.58	1.58	1.74
C18:1n9c, c18:1n11c (Oleic)	47.40	47.83	47.40	44.19	47.93	47.66	48.45	48.18	47.67	47.50	46.99	47.37	47.37	47.85	48.29	47.31	47.18	47.82
C18:2n6c (Linoleic)	21.34	21.05	21.76	22.10	22.39	22.39	21.94	21.71	22.10	22.64	22.49	22.44	22.33	22.31	22.52	22.56	22.61	21.77
C20:0 (Arachidic)	0.14	0.14	0.13	0.01	0.01	0.01	0.14	0.13	0.12	0.11	0.01	0.11	0.01	0.13	0.14	0.11	0.01	0.01
C18:3n3 (alfa-Linolenic)	0.76	0.77	0.81	1.05	0.80	0.81	0.77	0.77	0.76	0.79	0.80	0.81	0.78	0.80	0.75	0.83	0.84	0.79
C20:1n9 (cis-11-Eicosenoic)	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	0.77	0.02	0.01	0.02	0.81	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
C22:0 (Behenic)	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
C23:0 (Tricosanoic)	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
C24:0 (Lignoceric)	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.05

Türkiye' nin farklı bölgelerinde yetişmiş 14 farklı menengiç numunesiyle yapılmış olan çalışmalara göre (Konya, Muğla, Hatay, Kahramanmaraş, İzmir v. b.) menengiç bitkisinin yağ içeriğinin % 38.4 ile % 45.1 arasında değiştiği ve ortalama olarak % 41.2 olarak tespit edilmiştir [69]. Yağ oranının farklılığının toplanan menengiç örneklerinin yetiştiği bölgenin iklimine, toprağın çeşidine ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebileceği bildirilmiştir [117].

Akrabası olduğu Antep fıstığı ile karşılaştırıldığı zaman, menengiç bitkisinin yağ miktarı hatırı sayılır derecede düşük bulunmuştur. Antep fıstığı ile yapılan çalışmalarda, yağ oranının % 60' lara kadar ulaştığı tespit edilmiştir [117].

Fakat soya ve kolza gibi diğer yenilebilir yağlı tohumlu bitkilerle karşılaştırıldığı zaman ise tam tersi olarak yağ bileşimi oldukça yüksektir. Bu açıdan bakıldığı zaman ekonomik olarak yemeklik yağ sanayinde kullanılabilecek bir alternatif olabilir [6].

Özcan [24], yaptığı araştırmada Türkiye' de yabancı olarak yetişen menengiç bitkisinin meyve karakteristik özelliklerini ve içeriğinde bulunan yağın özelliklerini incelemiştir. Olgun meyvelerde nem, ham protein, ham yağ, ham lif, esansiyel yağ verimi, ağırlık ve genişlik/uzunluk oranı belirlenmiştir. Baskın yağ asitleri çoktan aza doğru sırasıyla oleik, palmitik ve linoleik asit olarak belirlenmiştir.

30 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde palmitik asit için en yüksek 350 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince ekstrakte edilen numunede % 22.78; en düşük 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede % 21.10 olarak bulunmuştur. Palmitoleik asit için en yüksek % 4.31 ile 250 Bar, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede ulaşılmıştır. En düşük 250 Bar ve 350 Bar' da, % 10 etanol oranı ve 60 dk süre ile % 0.01 olarak ölçülmüştür. Stearik asit için en yüksek 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde edilen numunede % 1.83; en düşük 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilen numunede % 1.58 ile ulaşılmıştır. Oleik asit için en yüksek % 48.45 ile 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen numunede % 48.45; en düşük % 44.19 ile 350 Bar, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince tespit edilmiştir.

50 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde palmitik asit için en yüksek 350 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince ekstrakte edilen numunede % 23.07; en düşük 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede % 21.10 olarak bulunmuştur. Palmitoleik asit için en yüksek % 4.21 ile 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede ulaşılmıştır. En düşük 350 Bar, % 10 etanol oranı ve 60 dk süre ile % 0.01 olarak ölçülmüştür. Stearik asit için en yüksek 350 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde elde edilen numunede % 1.82; en düşük 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilen numunede % 1.56 ile ulaşılmıştır. Oleik asit için en yüksek % 48.45 ile 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen numunede % 48.45; en düşük % 44.77 ile 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince tespit edilmiştir.

Önceden yapılmış çoğu çalışmada bu gibi yağlı tohumlu bitkilerde doymuş yağ asitlerinden palmitik ve stearik; doymamış olanlardan da genellikle oleik, linoleik ve linolenik asit baskın olarak bulunmuştur. Bizim çalışmamızda da aynı şekilde oleik asit en hakim yağ asidi olarak çıkmıştır (% 41.76-% 45.74 arası). Bunu yine akrabası olan Antep fıstığı ile karşılaştırdığımız zaman düşük bir oleik asit içeriği olarak karşımıza çıkmaktadır. Antep fıstığında bu oran yine % 60' ları bulmaktadır. Bir başka yağlı tohum olan kolza da antep fıstığına nazaran daha düşük bir oleik asit içeriğine sahiptir. Diğer bir yüksek miktarda bulunan doymamış yağ asidi ise linoleik asittir (% 21.05-% 22.64 arası). Tekrardan antep fıstığı ile karşılaştırdığımız zaman ise, bu sefer menengiç yağının daha fazla linoleik asit içeriğine sahip olduğunu görmekteyiz (% 14.7-% 17.8) [117].

Antep fıstığı ile menengiç arasındaki fark en çok palmitoleik asitte gözükmektedir. Menengiçte bu oran bizim sonuçlarımıza göre % 0.01 ile % 4.31 arasında değişmektedir. Antep fıstığında ortalama palmitoleik asit miktarı % 1' in altındadır. Palmitoleik asit açısından zengin kaynaklar ülkemizde çok bilinmeyen ve yetişmeyen *Macademia integrifolia* (Makadamy fındığı) ve Sea Buckthorn (çıçırgan, yalancı iğde) (*Hippophae ramnoides*) bitkileridir. Bunlar sırasıyla % 20 ve % 40 oranında palmitoleik içeriğine sahiptirler [118].

Besinsel açıdan tercih edilmeyen ise yağlı tohumlarda yüksek oranda bulunan doymuş yağ asitleridir. Menengiç örnekleri bizim sonuçlarımıza göre doymuş yağ asitlerinden % 21.1-% 23.85 arası palmitik asit, % 1.58-% 1.83 arası stearik asit içeriğine sahiptir. Bunlarda yine tutarlı sonuçlar olarak gözükmektedir. Menengici bu açıdan da antep fıstığı ile karşılaştırdığımız zaman da menengiç bitkisinin daha fazla doymuş yağ oranına sahip olduğunu görürüz. Bazı durumlarda yapılan analizlerin sonuçlarına göre, çevresel koşullardan dolayı antep fıstığında da doymuş yağ oranının fazlalaştığı görülmüştür [117].

Farklı ekstraksiyon parametrelerinin yağ asidi profilini nasıl etkilediğine geldiğimiz zaman ise şu sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Yapılan testler sonucu palmitik, palmitoleik, stearik, oleik ve linoleik yağ asitlerinin bütün hepsinin sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilendiği tespit edilmiştir. Diğer tüm koşullar sabitken sıcaklık artış gösterdiğinde palmitik asit, palmitoleik asit yüzdesi genellikle artma eğilimi gösterirken; stearik, oleik ve linoleik asit yüzdeleri genellikle azalma eğilimi göstermişlerdir. ($p < 0.05$) (EK-3). Örneğin 30 °C' de, 250 Bar basınçta, % 0 etanol varlığında ve 60 dk sürede ekstrakte edilen numunede % 22.69 palmitik asit tespit edilirken, sıcaklık 50 °C' ye yükseldiğinde % 22.92 palmitik asit tespit edilmiştir. Başka bir örnekte 30 °C' de, 250 Bar basınçta, % 5 etanol varlığında ve 120 dk ekstraksiyon süresince ekstrakte edilen menengiç numunesinde % 3.61 palmitoleik asit bulunurken, sıcaklık 50 °C' ye yükseldiğinde bu oran % 4.10' a kadar çıkmıştır. Stearik asit 30 °C' de, 250 Bar basınçta, % 5 etanol varlığında ve 120 dk süre ile özütlendiğinde % 1.83 oranında bulunurken; sıcaklık 50 °C' ye yükseldiğinde bu oran % 1.67' ye düşmektedir. Oleik asit 30 °C' de, 350 Bar' da, % 0 etanol varlığında ve 120 dk süre ile analiz edildiğinde % 47.93; sıcaklık yükseldiğinde ise % 47.62 oranında belirlenmiştir. Öte yandan linoleik asit 30 °C' de, 250 Bar basınçta, % 10 etanol altında ve 120 dk sürede % 22.33 oranında bulunurken sıcaklık arttırıldığında % 22. 06' ya düştüğü görülmektedir. Yine aynı açıdan bakıldığı zaman tek başına basıncın manipüle edilmesi de bu yağ asitlerinin tümünü anlamlı şekilde etkilemiştir. 30 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde basınç artışının palmitik ve oleik asitin oranını azalmasına; palmitoleik, stearik ve linoleik asitin yüzdesinin artmasını teşvik etmiştir. Keza

çözücü yüzdesinin (ko-solvent) değiştirilmesi de bu değişimi olumlu yönde tetiklemiştir.

50 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde basınç artışının genelde palmitik, palmitoleik asit yüzdesinde azalmaya; stearik, oleik ve linoleik asit üzerinde artmayı teşvik ettiği söylenebilir. ($p < 0.05$) (EK-3)

Palmitik, palmitoleik, stearik oleik ve linoleik asitlerin tümü sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol oranı, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksiyonları; sıcaklık x basınç x etanol oranı, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol oranı x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ile sıcaklık x basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonundan anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$) (EK-3).

Yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testlerine göre palmitik asit en çok 350 Bar, palmitoleik asit 250 Bar, stearik asit 350 Bar basınçta özütlenmiştir. Oleik asit 350 bar basınçta daha fazla özütlenmiştir. Linoleik asit için ise diğer tümünden farklı olarak 300 Bar basınçta en çok çözme gücünü göstermiştir ($p < 0.05$) (EK-4).

Çözücü oranlarını Tukey çoklu karşılaştırma testi ile yorumladığımız zaman ise palmitik ve palmitoleik asit için çözücü kullanmının çözünürlüğü düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu yağ asitleri en çok % 0 etanol varlığında en fazla miktarda özütlenebilmiştir. Stearik ve oleik asit ise % 10 etanol oranı varlığında en yüksek değerlere ulaşmıştır. Linoleik asit yönünden ise diğerlerinden farklı olarak % 5 etanol oranında en yüksek yüzdelerine ulaşmıştır. ($p < 0.05$) (EK-4).

Sıcaklık farkı açısından yağ asidi yüzdelerinin değişimini yorumladığımızda palmitik asit için sıcaklık 30 °C' den 50 °C' ye yükseldiğinde 250 Bar basınç, 0 % etanol oranı ve 60 dk sürede ekstrakte edilen menengiç numunesinde, palmitik asit % 22.69' dan % 22.92'ye; 350 Bar basınç, 0 % etanol oranı ve 60 dk sürede ekstrakte edilen numunede % 22.73' ten % 23.07' ye; 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen numunede % 21.36' dan % 22.72' ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Bütün numuneler göz önüne alındığında da palmitik asit için sıcaklık artışının genellikle olumlu etkisinden söz edilebilir.

Palmitoleik asit için 350 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilen menengiç numunesinde 30 °C' de % 3.96, 50 °C' de % 4.00; 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilende 30 °C' de % 3.61, 50 °C' de % 4.10; 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilende 30 °C' de % 3.63, 50 °C' de % 3.80 palmitoleik asit belirlenmiştir. Palmitoleik asit için bütün numuneler göz önüne alındığı zaman sıcaklık artışının genellikle palmitoleik asit yüzdelerini artırdığı söylenilebilir.

Stearik asit için 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen numunede 30 °C' de % 1.74, 50 °C' de % 1.56; 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk' da elde edilen numunede 30 °C' de % 1.83, 50 °C' de % 1.67; 350 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 60 dk sürede özütlenen numunede 30 °C' de % 1.79, 50 °C' de % 1.76 stearik asit belirlenmiştir. Stearik asit için bütün numuneler incelendiğinde sıcaklık artışıyla beraber genellikle stearik asit yüzdeleri azalma eğilimi göstermiştir.

Oleik asit için 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen numunede 30 °C' de % 47.82, 50 °C' de % 44.77; 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen numunede 30 °C' de % 47.31, 50 °C' de % 46.69; 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk sürede elde edilen numunede 30 °C' de % 48.29, 50 °C' de % 47.05 oleik asit belirlenmiştir. Oleik asit için bütün numuneler incelendiğinde sıcaklık artışıyla beraber genellikle oleik asit yüzdeleri azalma eğilimi göstermiştir.

Linoleik asit için 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 30 °C' de % 22.61, 50 °C' de % 22.42; 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk' da elde edilen numunede 30 °C' de % 22.33, 50 °C' de % 22.06; 300 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen numunede 30 °C' de % 22.64; 50 °C' de % 22.54 linoleik asit belirlenmiştir. Linoleik asit için bütün numuneler ele alındığında sıcaklık artışıyla beraber genellikle linoleik asit yüzdeleri azalma eğilimi göstermiştir.

4. 3. Menengiç Ekstraktlarının Tokoferol Miktarları

30°C ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç

ekstraktlarında α -, β -, γ -, δ - tokoferol izomerleri belirlenmiş sonuçlar Çizelge 4. 6, Çizelge 4. 7, Çizelge 4. 8 ve Çizelge 4. 9' da verilmiştir.

Bu sonuçlar aynı zamanda diğer tüm sonuçlarda yaptığımız gibi istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (SPSS ile). Cihaza tanıtılan alıkonma sürelerine göre izomerlerin miktarları otomatik olarak cihaz tarafından hesaplanmıştır (EK-7).

En yüksek α -tokoferol miktarı 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 153.34 ppm; en düşük α -tokoferol miktarı ise 0.48 ppm ile 50 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde analiz edilen numuneye ait bulunmuştur.

Yapılan hesaplamalar sonucu tek başına sıcaklığın değiştirilmesi α -tokoferol üzerine anlamlı etkide bulunmuştur ($p<0.05$) (EK-5). Diğer tüm koşullar sabitken sıcaklık artış gösterdiği zaman ekstrakte edilen α -tokoferol miktarı azalmaktadır. Örneğin 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı, 60 dk ekstraksiyon süresince 153.34 ppm elde edilirken, sıcaklık 50 °C' ye çıkarıldığı zaman 12.28 ppm elde edilebilmiştir. Başka bir örnekte 300 Bar basınç, % 0 etanol oranı, 60 dk sürede 74.94 ppm α -tokoferol özütlenirken, sadece sıcaklık artışı ile diğer tüm koşullar aynıyken 0.97 ppm özütlenme yapılabilmektedir.

Aynı şekilde sürenin manipülasyonu da α -tokoferol konsantrasyonu etkilemiştir. Artan sürede α -tokoferol üzerinde çoğunlukla olumsuz etki yapmıştır ($p<0.05$) (EK-5). 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da 153.34 ppm α -tokoferol bulunurken, süre 120 dk' ya çıkarılınca 1.44 ppm bulunabilmiştir. Başka bir örnekte 50 °C sıcaklık, 350 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk' da 13.73 ppm ekstrakte edilebilirken, süre 120 dk' ya çıkınca 7.01 ppm α -tokoferol belirlenebilmiştir. Değiştirilen çözücü yüzdesi de analizi yapılan diğer bütün tokoferol izomerlerinde olduğu gibi α -tokoferol üzerinde anlamlı değişmelere sebebiyet vermiştir ($p<0.05$) (EK-5). 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da 1.44 ppm, % 5 etanol oranında 1.00 ppm, % 10 etanol oranında 0.50 ppm α -tokoferol özütlenebilmiştir. Başka bir örnekte 50 °C sıcaklık, 250 Bar basınç ve 120 dk' da 0.48 ppm, % 5 etanol oranında 0.66 ppm, % 10 etanol oranında 1.29 ppm α -tokoferol belirlenmiştir.

HPLC ile yapılan α -tokoferol analiz sonuçları Çizelge 4. 6' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 6. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait α -tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü Konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	α - tokoferol miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	1.69
			60	10.82
		% 5	120	7.01
			60	13.73
		% 0	120	0.95
			60	0.96
	300 Bar	% 10	120	0.91
			60	0.66
		% 5	120	1.12
			60	1.21
		% 0	120	1.26
			60	0.97
	250 Bar	% 10	120	1.29
			60	2.00
		% 5	120	0.66
			60	1.17
		% 0	120	0.48
			60	12.28
30 °C	350 Bar	% 10	120	1.18
			60	49.60
		% 5	120	1.42
			60	0.75
		% 0	120	1.18
			60	14.06
	300 Bar	% 10	120	1.25
			60	1.39
		% 5	120	1.36
			60	0.92
		% 0	120	0.95
			60	74.94
	250 Bar	% 10	120	0.50
			60	43.72
		% 5	120	1.00
			60	0.91
		% 0	120	1.44
			60	153.34

α -tokoferol açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol yüzdesi x ekstraksiyon

süresi çiftli interaksyonları ile sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksyonu istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bulunurken, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir. ($p > 0.05$) (EK-5).

En yüksek β -tokoferol miktarı 50 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 205.57 ppm bulunmuştur. 30 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresinde analiz edilen numunede β -tokoferol tespit edilememiştir.

Bu sonuçlara göre sıcaklık ve basınç değişimlerinin tek başlarına β -tokoferol konsantrasyonu üzerine herhangi bir etkileşimde bulunmadığı tespit edilmiştir. Aynı açıdan bakıldığı zaman sürenin değişimi de β -tokoferol üzerinde herhangi mantıklı bir etkide bulunmamıştır. Çözücü yüzdesinin artırılması ya da azaltılması ise diğer izomerlerde de olduğu gibi β -tokoferol' un miktarını da anlamlı olarak değiştirmiştir ($p < 0.05$) (EK-5).

30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, 60 dk süresince ekstrakte edilen menengiç numunelerinde % 0 etanol oranı kullanıldığında 7.14 ppm, % 5 olduğunda 10.25 ppm, % 10 etanol varlığında, 168.79 ppm β -tokoferol elde edilmiştir. Başka bir örnekte 50 °C sıcaklık, 350 Bar basınç ve 60 dk süreyle analiz edilen numunde % 0 etanol kullanıldığında 81.4 ppm, % 5 etanol varlığında 58.26 ppm, % 10 etanol varlığında ise 11.43 ppm β -tokoferol tespit edilebilmiştir.

β -tokoferol açısından basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksyonları; sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksyonu ve sıcaklık x etanol yüzdesi x basınç x ekstraksiyon süresi dördümlü interaksyonları istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p < 0.05$), basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi çiftli interaksyonları, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksyonları önemli bulunmamıştır. ($p < 0.05$) (EK-5)

HPLC ile yapılan β -tokoferol analiz sonuçları Çizelge 4. 7' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 7. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait β -tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	β - tokoferol miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	6.58
			60	11.43
		% 5	120	115.24
			60	58.26
		% 0	120	9.08
			60	81.40
	300 Bar	% 10	120	80.26
			60	185.22
		% 5	120	121.53
			60	205.57
		% 0	120	71.00
			60	9.16
	250 Bar	% 10	120	162.29
			60	124.14
		% 5	120	114.80
			60	114.99
		% 0	120	58.87
			60	5.27
30 °C	350 Bar	% 10	120	33.95
			60	187.44
		% 5	120	97.10
			60	196.29
		% 0	120	45.84
			60	7.85
	300 Bar	% 10	120	100.53
			60	124.81
		% 5	120	132.57
			60	162.89
		% 0	120	54.34
			60	0
	250 Bar	% 10	120	56.90
			60	168.79
		% 5	120	199.40
			60	10.25
		% 0	120	57.94
			60	7.14

γ-tokoferol izomerine ait analiz sonuçları Çizelge 4. 8' de verilmiştir.

Çizelge 4. 8. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait γ-tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü Konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	γ- tokoferol miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	3.22
			60	3.44
		% 5	120	3.47
			60	5.62
		% 0	120	5.06
			60	7.64
	300 Bar	% 10	120	8.78
			60	8.85
		% 5	120	8.33
			60	10.00
		% 0	120	9.21
			60	7.41
	250 Bar	% 10	120	11.92
			60	13.42
		% 5	120	9.84
			60	11.21
		% 0	120	5.43
			60	4.12
30 °C	350 Bar	% 10	120	7.55
			60	8.26
		% 5	120	8.45
			60	7.95
		% 0	120	7.84
			60	7.85
	300 Bar	% 10	120	10.35
			60	9.22
		% 5	120	9.85
			60	9.82
		% 0	120	8.91
			60	0.40
	250 Bar	% 10	120	8.24
			60	8.34
		% 5	120	9.83
			60	7.94
		% 0	120	8.31
			60	6.98

En yüksek γ-tokoferol miktarı 50 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 13.42 ppm; en

düşük γ -tokoferol miktarı ise 0.40 ppm ile 30 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen menengiç numunesinde belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre sıcaklık ve sürenin değiştirilmesinin γ -tokoferol miktarı üzerinde bir etkisi gözlemlenmemiştir. Diğerlerinden farklı olarak basınç değişkeni sadece γ -tokoferol üzerine anlamlı etki bırakmıştır. ($p<0.05$) (EK-5)

Örneğin γ -tokoferol, % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen menengiç numunesinde 250 Bar basınçta 8.24 ppm, 300 Bar basınçta 10.35 ppm, 350 Bar basınçta 7.55 ppm olarak belirlenmiştir. Yine diğer bir örnekte 50 °C sıcaklık, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da 250 Bar basınçta 4.12 ppm, 300 Bar'da 7.41 ppm ve 350 Bar' da 7.64 ppm olarak bulunmuştur. Çözücü oranının değiştirilmesi ise diğer izomerlerde olduğu gibi bunu da etkilemiştir. ($p<0.05$) (EK-5)

30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç ve 60 dk sürede % 0 etanol kullanıldığında 6.98 ppm, % 5 etanol varken 7.94 ppm, % 10 olduğu zaman ise 8.34 ppm γ -tokoferol belirlenmiştir. Yine 50 °C sıcaklık, 350 Bar basınç ve 120 dk' da analiz edilen numunelerde % 0 etanol varlığında 5.06 ppm, % 5 etanol varken 3.47 ppm, % 10 etanol olduğu zaman ise 3.22 ppm γ -tokoferol tespit edilmiştir.

γ -tokoferol açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksiyonları; sıcaklık x basınç x etanol oranı, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu önemli bulunurken ($p<0.05$), sıcaklık x etanol yüzdesi çiftli interaksiyonları, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ve sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi dördü etkileşimi anlamlı sonuçlar vermemiştir. ($p>0.05$) (EK-5)

En yüksek δ -tokoferol miktarı 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 13.90 ppm; en düşük δ -tokoferol miktarı ise 0 ppm ile 9 farklı menengiç numunesinde belirlenmiştir. Yapılan istatistikî analizlere göre bu bileşeni tek başına etkileyen parametrenin sadece çözücü yüzdesi olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. ($p<0.05$) (EK-5)

Çizelge 4. 9' de δ -tokoferol bileşenine ait analiz sonuçları belirtilmiştir.

Çizelge 4. 9. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait δ -tokoferol analiz sonuçları (ppm cinsinden)

Sıcaklık	Basınç	Çözücü Konsantrasyonu	Ekstraksiyon Süresi (dk)	δ -tokoferol miktarı (ppm)
50 °C	350 Bar	% 10	120	1.57
			60	2.92
		% 5	120	5.78
			60	4.57
		% 0	120	2.52
			60	0
	300 Bar	% 10	120	7.65
			60	0
		% 5	120	2.97
			60	0
		% 0	120	0
			60	0
	250 Bar	% 10	120	6.87
			60	4.98
		% 5	120	1.30
			60	6.26
		% 0	120	2.11
			60	7.09
30 °C	350 Bar	% 10	120	7.77
			60	0
		% 5	120	6.13
			60	2.64
		% 0	120	4.61
			60	5.94
	300 Bar	% 10	120	1.,19
			60	3.70
		% 5	120	6.80
			60	2.37
		% 0	120	0
			60	0
	250 Bar	% 10	120	13.90
			60	8.99
		% 5	120	4.55
			60	11.93
		% 0	120	0
			60	0

Mesela, 30 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, 60 dk süresinde özütlenen menengiç örneklerinde % 0 etanol kullanıldığında 0 ppm, % 5 etanol kullanıldığı zaman 2.37 ppm, % 10 etanol varlığında ise 3.70 ppm δ-tokoferol tespit edilmiştir. Başka bir örnekte ise 50 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, 120 dk sürede özütlenen menengiçte % 0' da 0 ppm, % 5' te 2.97 ppm, % 10' da 7.65 ppm δ-tokoferol tespiti yapılmıştır.

δ-tokoferol açısından etanol yüzdesi x süre ikili interaksyonu ile; sıcaklık x basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi dördü interaksyonu istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p < 0.05$), sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol oranı, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi çiftli interaksyonları, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x basınç x etanol oranı ve basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksyonları önemli bulunmamıştır. ($p > 0.05$) (EK-5)

Bütün analizi yapılan tokoferol analizi sonuçlarının Tukey çoklu karşılaştırma testlerinin sonuçları şunları göstermiştir. Basınç bağımsız değişkeni α- ve β- izomerleri için seçici özellik göstermemiştir ($p > 0.05$). Fakat γ- ve δ- izomerleri için Tukey çoklu karşılaştırma testlerine göre 250 Bar basınçta en yüksek miktarda γ- ve δ-tokoferol elde edilmiştir ($p < 0.05$) (EK-6).

Etanol miktarı açısından bakıldığında ise α-tokoferol için % 0 etanol oranı, β- ve γ- izomerleri için % 5 etanol oranının en iyi özütleme performansını gösterdiği, lakin δ-tokoferol izomeri incelendiği zaman çözücü yüzdesinin herhangi bir seçiciliği belirlenememiştir. ($p < 0.05$) (EK-6)

Bütün sonuçları genel olarak yorumlarsak şunlara varabiliriz. Yağ asidi kompozisyonuna ek olarak, E vitamini içeriği de yağ içeren besinler için önemli bir karakteristik özelliştir. Ek olarak bu tarz bileşikler aynı zamanda önemli besin değerlerine de sahiptirler. Çünkü bunlar yüksek oranda antioksidan özellik gösterirler. Yani yağların oksijen altında kolayca bozunmasını engellerler. Vücut hücrelerinin oksidantlara karşı direncini artırırlar. Vitamin E grubu, tokoferol, tokotrienol ve plasokromanol-8 izomerlerinden oluşur. Biz kendi analizlerimizde ise sadece bunlar arasından en önemli grup olarak kabul edilen tokoferol izomerlerini inceleyip yorumlamaya çalıştık. Diğer yenilebilir yağlı tohumlu bitkileriyle karşılaştırıldığı zaman menengiç örneklerinin nispeten düşük tokoferol oranına

sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada menengicin toplam tokoferol olarak yaklaşık 465.7 mg/kg içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir [6].

Soya ve kolza yağı ile karşılaştırdığımız zaman, menengiç yağının ortalama tokoferol içeriğinin nispeten düşük olduğunu görmekteyiz. Soyanın 600 ile 3370 mg/kg, kolza tohumunun ise 430 ile 2680 mg/kg arasında tokoferol içeriğine sahip olduğu yapılan testlerde sabittir [119].

Menengiç içeriğinde bulunan baskın tokoferoller α - ve γ - izomerleridir. α - tokoferol ortalaması yaklaşık 134.7 mg/kg; γ -tokoferol ortalaması ise yaklaşık 135.6 mg/kg olarak tespit edilmiştir [6]. Tokoferollerden hariç olarak, menengiç bitkisi hiç de azımsanmayacak derecede γ -tokotrienol, α - ve β -tokotrienol izomerlerini barındırmaktadır. γ -tokotrienol ortalaması 100 mg/kg; α - ve β - tokotrienol ortalaması ise yaklaşık 30 mg/kg' dır [6].

4. 4. DSC ile yapılan termal davranış analizi

Analizi yapılan herbiri farklı parametrenin karşılaştırılması için seçilen 7 farklı ekstrakta ait DSC analizi sonuçları Çizelge 4. 10' da verilmiştir (EK-7).

Gıda maddelerinde aralarında DSC ile termal davranışın da incelendiği birçok analiz mevcuttur. DSC materyallerin üzerindeki ısı akışını faz değişimi olurken zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıp kaydedebilen bir termal analiz tekniğidir. Bu tarz ölçümler bize aynı zamanda hem sayısal hem de niteliksel olarak sonuçlar vermektedir. Bu değişimler endotermik (ısı alan) ve ekzotermik (ısı veren) olabilir. Veya sadece ısı kapasitesi değişebilir. DSC' nin kalorimetrik olarak verdiği veriler göz önüne alındığı zaman bunlar bize gıdaların işlenmesi ve depolanması sonucu oluşabilecek termal olayları değerlendirme imkanı sunar.

Isıtma-soğutma-ısıtma şeklinde bir DSC programı kullanılarak, başlangıç sıcaklığı, ergime ısısı, yağların polimorfik ve kristalinite özellikleri kolaylıkla belirlenebilir. Oksidatif bozunmayı tespit edebilmek için, oksijen atmosferi altında sabit sıcaklık programı uygulanarak oksidasyon indüksiyon zamanı zorlanmadan bulunabilir.

Çizelge 4. 10. 30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300,350 Bar basınç; % 0, 5 ve 10 oranlarında çözücü olarak etanol kullanılarak, 60 ve 120 dk sürelerde özütlenen menengiç numunelerine ait DSC termogramlarının analiz sonuçları

Ko-solvent yüzdesi	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Isı akışı (W/g)	Pik entegrasyon başlangıcı (°C)	Onset sıcaklığı (°C)	Maks. (°C)	Stop °C)	Pik alanı (j/g)
50 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.36	-36.19	0.5978	-13.52	-16.30	-22.86	-36.04	14.24
	10.59	-27.92	-0.6595	59.03	-57.75	-48.51	-27.92	8.67
	12.79	16.26	-0.6326	22.30	-20.31	-3.78	16.26	36.09
	22.01	201.06	-0.6848	178.99	179.28	181.24	201.06	15.48
50 ° C, 350 Bar, % 5 Etanol, 120 dk	3.22	-33.91	0.6831	-9.87	-9.96	-17.55	-33.91	14.99
	10.60	-27.56	-0.6605	-57.94	-52.72	-43.43	-27.23	10.19
	12.82	16.83	-0.6986	-21.89	-16.33	-4.19	17.16	40.76
50 ° C, 350 Bar, % 0 Etanol, 120 dk	3.97	-33.91	0.7337	-8.20	-9.16	-16.45	-33.91	16.54
	11.44	-25.90	-0.7979	-57.94	-52.92	-43.35	-25.56	11.07
	13.67	18.83	-0.7662	-19.89	-13.19	-2.05	18.83	39.64
Sıcaklık								
50 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.36	-36.19	0.5978	-13.52	-16.30	-22.86	-36.04	14.24
	10.59	-27.92	-0.6595	59.03	-57.75	-48.51	-27.92	8.67
	12.79	16.26	-0.6326	22.30	-20.31	-3.78	16.26	36.09
	22.01	201.06	-0.6848	178.99	179.28	181.24	201.06	15.48
30 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 60 dk	3.28	-34.74	0.6959	-11.71	-13.13	-17.58	-34.74	14.12
	10.67	-26.56	-0.7571	-58.94	-56.90	-47.63	-26.23	11.12
	12.83	16.83	-0.7299	-23.72	-15.11	-4.43	17.33	42.90
	21.9	198.57	-0.8946	184.06	184.59	187.99	206.25	4.53

Çizelge 4. 10' un devamı

Basınç	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Isı akışı (W/g)	Pik entegrasyon başlangıcı (°C)	Onset sıcaklığı (°C)	Maks. (°C)	Stop °C)	Pik alanı (j/g)
50 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.36	-36.19	0.5978	-13.52	-16.30	-22.86	-36.04	14.24
	10.59	-27.92	-0.6595	59.03	-57.75	-48.51	-27.92	8.67
	12.79	16.26	-0.6326	22.30	-20.31	-3.78	16.26	36.09
	22.01	201.06	-0.6848	178.99	179.28	181.24	201.06	15.48
50 ° C, 300 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.21	-33.91	0.6114	-10.87	-11.96	-14.92	-33.91	13.68
	10.48	-29.90	-0.6230	-59.27	-57.77	-47.77	-29.90	8.92
	12.71	14.83	-0.6248	-23.56	-15.81	-6.02	14.83	42.54
50 ° C, 250 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.21	-33.91	0.7643	-9.21	-9.51	-16.63	-33.24	16.14
	10.67	-26.23	-0.8053	-57.27	-52.20	-42.64	-26.23	8.72
	12.77	15.83	-0.8234	-21.22	-14.06	-4.02	16.16	41.37
Ekstraksiyon süresi								
50 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 120 dk	3.36	-36.19	0.5978	-13.52	-16.30	-22.86	-36.04	14.24
	10.59	-27.92	-0.6595	59.03	-57.75	-48.51	-27.92	8.67
	12.79	16.26	-0.6326	22.30	-20.31	-3.78	16.26	36.09
	22.01	201.06	-0.6848	178.99	179.28	181.24	201.06	15.48
50 ° C, 350 Bar, % 10 Etanol, 60 dk	3.21	-33.91	0.6406	-8.20	-8.52	-16.64	-33.24	15.93
	10.60	-27.56	-0.6305	-57.94	-53.84	-43.94	-27.56	10.01
	12.80	16.50	-0.6582	-22.56	-15.61	-3.90	16.50	38.98

Bazen DSC' den alınan bilgi tek başına yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda yardımcı eleman olarak özellikle X-ışını kırınımı analizinden de sıklıkla yararlanılır. Böylece özellikle yağların ve türevlerinin kristal ve polimorfik yapıları hakkında çok daha kullanışlı bilgiler verir. Çoğu trigliserit en azından üç farklı kristal yapıda bulunur (α -, β -, β' -) [120]. Bu da önceden söylediğimiz gibi X-ışını kırınımı testi ile belirlenebilir [121].

DSC yağlarda faz geçişleri ve ergime bölgelerinin tespiti için yoğunlukla başvurulan bir yöntemdir. Fiziki ve tekstürel özelliklerin kolayca yorumlanmasını sağlar. DSC ve X-ışını kırınımı deneylerinin birleşimi ile β' formu gözlemlenebilir ki bu yapı yağlara kendine özgü kumlu tadı veren kristal formudur. Farklı tarama hızları ayarlanılarak spesifik yağların kristalizasyon karakteristiği bulunabilir. Yine ayrıca katı yağların ergime aralığı da gözlemlenebilir. İçerikte buluna katı yağ içeriği 5-60 °C arasındaki piklerin analizi ve NMR (nükleer manyetik rezonans) analizlerinin kombinasyonu ile de bulunabilir [122, 123]. Yağların depolama koşulu ve raf ömrü ile ilgili analizlerde bunlardan yola çıkılarak yapılabilir. Daha sonra karşılaştırmalı olarak raf ömrü ile ilgili tahminlerde bulunulabilir. Başka bir yönden gıdalara katılan BHT ve BHA gibi antioksidan materyallerinin etkinliği tespit edilebilir.

Yağlarda DSC pikleri analiz edilirken bazen istenmeyen veya ne olduğu anlaşılamayan omuzlanmalar görülebilir. Bu gibi sonuçlar yukarıda belirtilenlerde olduğu gibi yağların kompleks TAG (triacilgliserol) içerikleri ve polimorfik yapılarından ileri gelmektedir. Oluşan bu kompleks termal değişimlerden dolayı, bütün ergime ve kristalleşme noktaları max. ve min.'lerinde okunmuş ve kayıt altına alınmıştır.

Sıcaklık yönünden bakıldığında, (50 °C, 350 Bar, % 10 EtOH, 120 dk) ve (30 °C, 350 Bar, % 10 etanol oranı, 120 dk) parametrelerinde ekstrakte edilmiş menengiç numuneleri ele alınmıştır.

Buna göre 50 °C ile ekstrakte edilmiş menengiç örneklerinin DSC eğrisine bakıldığında ilk pikin 3.36'nci dakikada çıktığı gözlemlenmiştir. Daha sonra sırasıyla 10.59, 12.79, ve 22.01'nci dakikalar içerisinde diğer pikler de gözüküştür. Yine bu pikler incelendiğinde numune üzerine sırasıyla 0.5978, -0.6595, -0.6326, -0.6326 ve -0.6848 W/g ısı akışları olmuştur. Piklerin başlangıç sıcaklıkları incelendiğinde -16.3, -57.75, -20.31 ve 179.28 °C'lik sıcaklıklar ölçülmüştür. Piklerin alanları

hesaplandığı zaman ise sırasıyla 14.24, 8.67, 36.09 ve 15.48 J/g entalpi değişimi gözlemlenmiştir.

30 °C' lik numune incelendiği zaman piklerin çıkış süreleri 3.28, 10.67, 12.83, 21.9 dk'dır. Bunları incelediğimiz zaman 50 °C' lik numunenin pikleri ile geliş sürelerinin neredeyse aynı olduğunu görürüz. Lakin numune üzerine ısı akışları hesaplandığı zaman 30 °C' lik örneğin farkedilir derecede artış gösterdiği söylenebilir. Sırasıyla 0.6959, -0.7571, -0.7299, -0.8946 W/g olarak ölçüm yapılmıştır. Piklerinin oluştuğu sıcaklıklarda farkedilir değişimlere uğramıştır. 30 °C için onset sıcaklıkları -13.13, -56.9, -15.11 ve 184.56 °C bulunmuştur. Bunlardan hareket edilerek daha düşük sıcaklıktaki özütlemenin termal kararlılık üzerine olumlu etkisi düşünülebilir.

Basınç değişiminin termal kararlılık üzerine etkisi yorumlandığı zaman ise şu sonuçlara gidilebilir. Sabit koşullar altında düşük basınç altında yapılan ekstraksiyonun daha fazla sıcaklığa karşı bozunma direnci getirdiği Çizelge 4. 10' dan bulunabilir. Pik alanları hesaplandığında 350 Bar için 14.24, 8.67, 36.09, 15.48; 250 Bar basınç için 16.14, 8.73, ve 41.37 J/g entalpi değişimi gözlemlenmiştir.

Farklı yardımcı etanol oranlarının termal davranış üzerine etkisi yorumlandığı zaman % 0 etanol kullanılan numunelere ait piklerin çıkış zamanları diğerlerine göre daha geçtir. Aynı şekilde kullanılan çözücü miktarı düştükçe gereken ısı miktarı artmaktadır. Yardımcı çözücü kullanımının termal kararlılığı azalttığı tahmin edilmektedir.

Süre yönü analiz edildiğinde de düşük süreli özütlenen örnekler daha ısı kararlı davranmaktadır. Yapılan tespitlerde yüksek oranda doymuş yağ içeriğine sahip örnekler daha geniş sıcaklık aralıklarında pikler göstermişlerdir. Yüksek doymamış yağ içeriği beraberinde daha düşük kristalizasyon sıcaklığı da getirmektedir. Buradaki piklerin kompleksliği TAG kompozisyonlarındaki çeşitlilikten gelmektedir. Farklı pikler üç ana TAG grubu ile ilişkilendirilebilir (SSU, SUU ve UUU). Ergime eğrilerinde sadece DSC' den yorum yapılamamaktadır. X-ışını kırınımı ile kombine çalışılmalıdır. Sonuç olarak DSC kristalizasyon ve ergime profilleri bize yapı hakkında direkt bilgi vermez. Sadece faz geçişleri sırasında termodinamik özelliklerde meydana gelen değişimleri yorumlamızı sağlar.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada iki farklı sıcaklık (30 ve 50 °C), üç farklı basınç (250, 300 ve 350 Bar), üç farklı etanol konsantrasyonu (% 0, 5 ve 10) ve iki farklı ekstraksiyon süresince (60 ve 120 dk) süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen menengiç ekstraktının ve yağının fenolik bileşen, yağ asidi profili, tokoferol içeriği ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal profili incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde;

- En yüksek kuersetin içeriğinin 50 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 268.75 ppm, en düşük kuersetin içeriğinin ise 30 °C sıcaklık; 250 Bar basınç; % 0 etanol oranı ve 120 dk sürede özütlenen menengiç ekstraktlarında 12.19 ppm olarak belirlenmiştir. Sıcaklık değişiminin ve farklı ekstraksiyon basınçlarının kuersetin ekstraksiyonu üzerine etkisi istatistiksel anlamda önemli bulunmazken ($p>0.05$), etanol oranı ve ekstraksiyon süresinin ise ekstraktteki kuersetin oranını anlamlı olarak değiştirdiği tespit edilmiştir ($p<0.05$).
- Sıcaklık, basınç ve süre aynı tutulup sadece etanol oranı arttırıldığında gösterdiğinde kuersetin miktarlarında genellikle artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca ekstraksiyon süresinin artışı da aynı koşullar altında, özütlenen kuersetin miktarının anlamlı olarak artmasına sebebiyet vermiştir ($p<0.05$).
- Kuersetin miktarları açısından basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) bulunurken, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir ($p>0.05$).
- Yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonucuna göre basıncın kuersetin üzerine herhangi anlamlı bir etkisi olmamasına karşın, etanol oranı arttıkça kuersetin miktarının arttığı belirlenmiştir ($p<0.05$).
- Menengiç ekstraktlarının kateşin içerikleri incelendiği zaman; en yüksek kateşin içeriği 50 °C sıcaklık; 350 Bar basınç; % 5 etanol oranı ve 120 dk sürede

ekstrakte edilen örnekte 49.89 ppm olarak saptanmış, 13 ekstraktta ise kateşin saptanamamıştır.

➤ Kateşinin konsantrasyonu, (basınç, etanol oranı ve ekstraksiyon süresi değişkenleri sabit tutulup) sıcaklığın değişimi ile beraber anlamlı olarak değişmemiştir. Basınç artışının ise kuersetinin aksine kateşin üzerine anlamlı bir etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde çözücü konsantrasyonu ve sürenin de diğer tüm fenolik bileşenlerde olduğu gibi kateşin konsantrasyonunda da anlamlı etki gösterdiği gözlemlenmiştir ($p < 0.05$). Basınç artışı ile beraber ekstrakte edilen kateşin miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

➤ Kateşin miktarları açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi ve etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi ve basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bulunurken, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir ($p > 0.05$) (EK-1).

➤ Kateşin en çok 350 Bar basınçta, % 5 etanol varlığında özütlenebilmiştir

➤ En yüksek gallik asit içeriğinin 50 °C sıcaklık; 300 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 29.11 ppm, en düşük gallik asit içeriğinin ise 30 °C sıcaklık; 250 Bar basınç; % 10 etanol oranı ve 120 dk sürede ekstrakte edilen örnekte 20.24 ppm olduğu görülmüştür. 31 farklı örnekte gallik asit tespit edilememiştir. Gallik asit miktarları sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenmiştir. ($p < 0.05$)

➤ Gallik asit miktarları açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi ve etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ve sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ve sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonu istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) bulunmuştur.

- 300 Bar basınçta ve % 10 etanol konsantrasyonunda yapılan özütlemelerde en yüksek gallik asit saptanmıştır ($p < 0.05$).
- 30 °C ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 etanol oranı ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktlarında fenolik bileşenlerden ayrıca mirisetin miktarları da belirlenmeye çalışılmış, fakat örneklerin hiçbirinde mirisetin miktarı belirlenememiştir.
- Örneklerde doymuş yağ asitlerinden mirisitik, palmitik, heptadekanoik, stearik, araşidik, behenik, trikozanoik ve linoserik asit; doymamış yağ asitlerinden ise palmitoleik, oleik, linoleik, alfa-linoleik, cis-11-eykosanoik belirlenmiştir.
- 30 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde palmitik asit için en yüksek 350 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince ekstrakte edilen numunede % 22.78; en düşük 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede % 21.10 olarak bulunmuştur. Palmitoleik asit için en yüksek % 4.31 ile 250 Bar, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede ulaşılmıştır. En düşük 250 Bar ve 350 Bar' da, % 10 etanol oranı ve 60 dk süre ile % 0.01 olarak ölçülmüştür. Stearik asit için en yüksek 250 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde edilen numunede % 1.83; en düşük 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilen numunede % 1.58 ile ulaşılmıştır. Oleik asit için en yüksek % 48.45 ile 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen numunede % 48.45; en düşük % 44.19 ile 350 Bar, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince tespit edilmiştir.
- 50 °C' deki ekstraksiyon koşullarında özütlenen menengiç ekstraktlarının yağ asidi profilleri incelendiğinde palmitik asit için en yüksek 350 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince ekstrakte edilen numunede % 23.07; en düşük 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede % 21.10 olarak bulunmuştur. Palmitoleik asit için en yüksek % 4.21 ile 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince elde edilen numunede ulaşılmıştır. En düşük 350 Bar, % 10 etanol oranı ve 60 dk süre ile % 0.01 olarak ölçülmüştür. Stearik asit için en yüksek 350 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde elde edilen numunede % 1.82; en düşük 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 120 dk' da ekstrakte edilen numunede % 1.56 ile ulaşılmıştır. Oleik asit için en

yüksek % 48.45 ile 300 Bar, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen numunede % 48.45; en düşük % 44.77 ile 250 Bar, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince tespit edilmiştir.

➤ Palmitik, palmitoleik, stearik, oleik ve linoleik yağ asitlerinin bütün hepsinin sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilendiği tespit edilmiştir. Diğer tüm koşullar sabitken sıcaklık artış gösterdiğinde palmitik asit, palmitoleik asit yüzdesi genellikle artma eğilimi gösterirken; stearik, oleik ve linoleik asit yüzdeleri genellikle azalma eğilimi göstermişlerdir. ($p < 0.05$).

➤ Palmitik, palmitoleik, stearik oleik ve linoleik asitlerin tümü sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol oranı, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksiyonları; sıcaklık x basınç x etanol oranı, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol oranı x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ile sıcaklık x basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonundan anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$)

➤ Palmitik asit en çok 350 Bar, palmitoleik asit 250 Bar, stearik asit 350 Bar basınçta özütlenmiştir. Oleik asit 350 bar basınçta daha fazla özütlenmiştir. Linoleik asit için ise diğer tümünden farklı olarak 300 Bar basınçta en çok çözme gücünü göstermiştir ($p < 0.05$) (EK-4).

➤ Palmitik ve palmitoleik asit için çözücü kullanımının çözünürlüğü düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu yağ asitleri en çok % 0 etanol varlığında en fazla miktarda özütlenebilmiştir. Stearik ve oleik asit ise % 10 etanol oranı varlığında en yüksek değerlere ulaşmıştır. Linoleik asit yönünden ise diğerlerinden farklı olarak % 5 etanol oranında en yüksek yüzdelerine ulaşmıştır. ($p < 0.05$)

➤ En yüksek α -tokoferol miktarı 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 153.34 ppm; en düşük α -tokoferol miktarı ise 0.48 ppm ile 50 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresinde analiz edilen numuneye ait bulunmuştur.

➤ Yapılan hesaplamalar sonucu tek başına sıcaklığın değiştirilmesi α -tokoferol üzerine anlamlı etkide bulunmuştur. ($p < 0.05$) Aynı şekilde sürenin manipülasyonu

da α -tokoferol konsantrasyonu etkilemiştir. Artan sürede α -tokoferol üzerinde çoğunlukla olumsuz etki yapmıştır ($p<0.05$).

➤ Değiştirilen çözücü yüzdesi de analizi yapılan diğer bütün tokoferol izomerlerinde olduğu gibi α -tokoferol üzerinde anlamlı değişmelere sebebiyet vermiştir ($p<0.05$).

➤ α -tokoferol açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları ile sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) bulunurken, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi ile sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi etkileşimleri anlamlı sonuçlar vermemiştir ($p>0.05$) (EK-5).

➤ En yüksek β -tokoferol miktarı 50 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 205.57 ppm bulunmuştur. 30 C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 5 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresinde analiz edilen numunede β -tokoferol tespit edilememiştir.

➤ Bu sonuçlara göre sıcaklık ve basınç değişimlerinin tek başlarına β -tokoferol konsantrasyonu üzerine herhangi bir etkileşimde bulunmadığı tespit edilmiştir. Aynı açıdan bakıldığı zaman sürenin değişimi de β -tokoferol üzerinde herhangi anlamlı bir etkide bulunmamıştır. Çözücü yüzdesinin artırılması ya da azaltılması ise diğer izomerlerde de olduğu gibi β -tokoferol' un miktarını da anlamlı olarak değiştirmiştir ($p<0.05$)

➤ β -tokoferol açısından basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksiyonları; sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu ve sıcaklık x etanol yüzdesi x basınç x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonları istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p<0.05$), basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol yüzdesi çiftli interaksiyonları, sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları önemli bulunmamıştır. ($p<0.05$)

- En yüksek γ -tokoferol miktarı 50 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 60 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 13.42 ppm; en düşük γ -tokoferol miktarı ise 0.40 ppm ile 30 °C sıcaklık, 300 Bar basınç, % 0 etanol oranı ve 60 dk' da ekstrakte edilen menengiç numunesinde belirlenmiştir.
- Bu sonuçlara göre sıcaklık ve sürenin değiştirilmesinin γ -tokoferol miktarı üzerinde bir etkisi gözlemlenmemiştir. Diğerlerinden farklı olarak basınç değişkeni sadece γ -tokoferol üzerine anlamlı etki bırakmıştır. ($p < 0.05$)
- Etanol oranının değiştirilmesi ise diğer izomerlerde olduğu gibi bunu da anlamlı olarak etkilemiştir. ($p < 0.05$)
- γ -tokoferol açısından sıcaklık x basınç, sıcaklık x ekstraksiyon süresi, basınç x etanol oranı, basınç x ekstraksiyon süresi, etanol oranı x ekstraksiyon süresi ikili interaksiyonları; sıcaklık x basınç x etanol oranı, basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonu önemli bulunurken ($p < 0.05$), sıcaklık x etanol yüzdesi çiftli interaksiyonları, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları ve sıcaklık x basınç x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonu önemli bulunmamıştır. ($p > 0.05$)
- En yüksek δ -tokoferol miktarı 30 °C sıcaklık, 250 Bar basınç, % 10 etanol oranı ve 120 dk ekstraksiyon süresince özütlenen menengiç numunesinde 13.90 ppm; en düşük δ -tokoferol miktarı ise 0 ppm ile 9 farklı menengiç numunesinde belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel analizlere göre bu bileşeni tek başına etkileyen parametrenin sadece etanol oranı olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. ($p < 0.05$) (EK-5)
- δ -tokoferol açısından etanol yüzdesi x süre ikili interaksiyonu ile; sıcaklık x basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi dördü interaksiyonu istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p < 0.05$), sıcaklık x basınç, sıcaklık x etanol oranı, basınç x etanol yüzdesi, basınç x ekstraksiyon süresi çiftli interaksiyonları, sıcaklık x basınç x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x etanol yüzdesi x ekstraksiyon süresi, sıcaklık x basınç x etanol oranı ve basınç x etanol oranı x ekstraksiyon süresi üçlü interaksiyonları önemli bulunmamıştır. ($p > 0.05$) (EK-5)
- . Basınç değişkeni α - ve β - izomerleri için seçici özellik göstermemiştir ($p > 0.05$). Fakat γ - ve δ - izomerleri için Tukey çoklu karşılaştırma testlerine göre 250 Bar basınçta en yüksek miktarda γ - ve δ -tokoferol elde edilmiştir ($p < 0.05$)

- Etanol miktarı açısından bakıldığında ise α - tokoferol için % 0 etanol oranı, β - ve γ - izomerleri için % 5 etanol oranının en iyi özütleme performansını gösterdiği, lakin δ -tokoferol izomeri incelendiği zaman çözücü yüzdesinin herhangi bir seçiciliği belirlenememiştir. ($p < 0.05$)
- Sıcaklık yönünden bakıldığında, (50 °C, 350 Bar, % 10 EtOH, 120 dk) ve (30 °C, 350 Bar, % 10 EtOH, 120 dk) parametrelerinde ekstrakte edilmiş menengiç numuneleri ele alınmıştır.
- Buna göre 50 °C ile ekstrakte edilmiş menengiç örneklerinin DSC eğrisine bakıldığında ilk pikin 3.36' nci dakidada çıktığı gözlemlenmiştir. Daha sonra sırasıyla 10.59, 12.79, ve 22.01' nci dakikalar içerisinde diğer pikler de gözükmiştir. Yine bu pikler incelendiğinde numune üzerine sırasıyla 0.5978, -0.6595, -0.6326, -0.6326 ve -0.6848 W/g ısı akışları olmuştur. Piklerin başlangıç sıcaklıkları incelendiğinde -16.3, -57.75, -20.31 ve 179.28 °C' lik sıcaklıklar ölçülmüştür. Piklerin alanları hesaplandığı zaman ise sırasıyla 14.24, 8.67, 36.09 ve 15.48 J/g entalpi değişimi gözlemlenmiştir.
- 30 °C' lik numune incelendiği zaman piklerin çıkış süreleri 3.28, 10.67, 12.83, 21.9 dk'dır. Bunları incelediğimiz zaman 50 °C' lik numunenin pikleri ile geliş sürelerinin neredeyse aynı olduğunu görürüz. Lakin numune üzerine ısı akışları hesaplandığı zaman 30 °C' lik örneğin farkedilir derecede artış gösterdiği söylenebilir. Sırasıyla 0.6959, -0.7571, -0.7299, -0.8946 W/g olarak ölçüm yapılmıştır. Piklerinin oluştuğu sıcaklıklarda farkedilir değişimlere uğramıştır. 30 °C için onset sıcaklıkları -13.13, -56.9, -15.11 ve 184.56 °C bulunmuştur. Bunlardan hareket edilerek daha düşük sıcaklıktaki özütlemenin termal kararlılık üzerine olumlu etkisi düşünülebilir.
- Basınç değişiminin termal kararlılık üzerine etkisi yorumlandığı zaman ise şu sonuçlara gidilebilir. Sabit koşullar altında düşük basınç altında yapılan ekstraksiyonun daha fazla sıcaklığa karşı bozunma direnci getirdiği pik alanları hesaplandığında 350 Bar için 14.24, 8.67, 36.09, 15.48; 250 Bar basınç için 16.14, 8.73, ve 41.37 J/g entalpi değişimi gözlemlenmiştir.
- Farklı çözücü oranlarının termal davranış üzerine etkisi yorumlandığı zaman % 0 etanol kullanılan numunelere ait piklerin çıkış zamanları diğerlerine göre daha

geçtir. Aynı şekilde kullanılan çözücü miktarı düştükçe gereken ısı miktarı artmaktadır. Yardımcı çözücü kullanımının termal kararlılığı azalttığı tahmin edilmektedir.

➤ Süre yönü analiz edildiğinde de düşük süreli özütlenen örnekler daha ısı kararlı davranmaktadır. Yapılan tespitlerde yüksek oranda doymuş yağ içeriğine sahip örnekler daha geniş sıcaklık aralıklarında pikler göstermişlerdir. Yüksek doymamış yağ içeriği beraberinde daha düşük kristalizasyon sıcaklığı da getirmektedir. Buradaki piklerin kompleksliği TAG kompozisyonlarındaki çeşitlilikten gelmektedir. Farklı pikler üç ana TAG grubu ile ilişkilendirilebilir (SSU, SUU ve UUU). Ergime eğrilerinde sadece DSC' den yorum yapılamamaktadır. X-ışını kırınımı ile kombine çalışılmalıdır. Sonuç olarak DSC kristalizasyon ve ergime profilleri bize yapı hakkında direkt bilgi vermez. Sadece faz geçişleri sırasında termodinamik özelliklerde meydana gelen değişimleri yorumlamızı sağlar.

İki farklı sıcaklık (30 ve 50 °C), üç farklı basınç (250, 300 ve 350 Bar), üç farklı etanol konsantrasyonu (% 0, 5 ve 10) ve iki farklı ekstraksiyon süresince (60 ve 120 dk) süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen 36 farklı menengiç ekstraktının fenolik bileşen, yağ asidi profili, tokoferol içeriği ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal profili toplu olarak incelendiğinde; fenolik bileşenlerden kuersetin ve kateşin ortak olarak etanol oranı ve ekstraksiyon süresinin değişiminde anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$). Kuersetin ve kateşin sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenmemiştir ($p > 0.05$). Gallik asit ve kuersetin ortak olarak basınç değişiminden anlamlı olarak etkilenmezken ($p > 0.05$), sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenen tek fenolik bileşen gallik asit olarak tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Ayrıca etanol oranı ve ekstraksiyon süresi de gallik asidi anlamlı olarak etkilememiştir ($p > 0.05$). Kateşin en çok 350 Bar ve % 5 etanol varlığında; kuersetin % 10 etanol varlığında; gallik asit ise 300 Bar ve % 10 etanol varlığında özütlenmiştir.

Palmitik, palmitoleik, stearik, oleik ve linoleik yağ asitlerinin tümü sıcaklık, basınç ve çözücü oranının değiştirilmesinden anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$). Palmitik asit en çok 350 Bar basınç ve % 0 etanol varlığında; palmitoleik asit 250 Bar basınç ve % 0 etanol varlığında; stearik asit 350 Bar basınç ve % 10 etanol varlığında ve son olarak linoleik asit ise 300 Bar basınç ve % 5 etanol varlığında özütlenmiştir.

Sıcaklığın artışı palmitik ve palmitoleik asidin yüzdesinin düşmesini; stearik, oleik ve linoleik asit yüzdesinin artmasını genel olarak teşvik etmiştir.

α -, β -, δ - tokoferol izomerleri ortak olarak sadece çözücü oranının değişiminden anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$). β - ve δ - tokoferol ortak olarak sıcaklık değişiminden anlamlı olarak etkilenmemiştir ($p > 0.05$). β -tokoferol sadece çözücü oranından anlamlı olarak etkilenirken; γ -tokoferol ise sadece basınç değişiminden anlamlı olarak etkilenmiştir ($p < 0.05$). α -tokoferol en çok % 0 etanol varlığında; β -tokoferol % 5 etanol varlığında; δ -tokoferol en çok 250 Bar basınç altında γ -tokoferol ise 250 Bar basınç ve % 5 etanol varlığında ekstrakte edilmiştir.

Düşük basınç, sıcaklık ve çözücü oranı ve daha az sürede yapılan ekstraksiyon sonucu daha ısı kararlı bileşenler elde edilmiştir. Yüksek doymuş yağ içeriğine sahip örnekler biraz daha geniş sıcaklık aralıklarında pikler vermiştir. Ayrıca yüksek doymamış yağ içeriği de beraberinde daha düşük kristalizasyon sıcaklığı da getirmektedir. DSC eğrileri sonuç olarak bize direkt olarak maddenin yapısı hakkında bilgi vermez. Sadece tahminde bulunmamızı sağlayabilir. Daha kompleks analizler için X-ışını kırınımı ile kombine olarak çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Ayrancı, E.; Dalgıç, A. C., Preparation of protein isolates from *Pistacia terebinthus* L. and examination of some functional properties, *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, vol. 25, no. 5, pp. 442-444, **1992a**.
- [2] Ayrancı, E.; Dalgıç, A. C., Moisture sorption isotherms of *Pistacia terebinthus* L. and protein isolate, *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, vol. 25, no. 5, pp. 482-483, **1992b**.
- [3] Baytop, T., *Türkiye' deki tıbbi bitkiler ile terapi*, İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri, **1999**.
- [4] Bonsignore, L.; Cottiglia, F.; Loy, G., Antibacterial activity of *Pistacia lentiscus* L. aerial parts, *Fitoterapia*, vol. 69, no. 6, pp. 537-538, **1998**.
- [5] Agar, I. T.; Kaska, N.; Kafkas, S., Characterization of lipids in *Pistacia* species grown in Turkey, *In Acta Horticulturae*, pp. 417-422, **1995**.
- [6] Matthaus, B.; Özcan, M. M., Quantitation of Fatty Acids, Sterols, and Tocopherols in Turpentine (*Pistachio terebinthus* Chia) Growing Wild in Turkey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 20, pp. 7667-7671, **2006**.
- [7] Anonymous, www.appliedseparations.com/technology.htm, **2001**.
- [8] Anonymous, www.phase4scf.com/scf.htm, **2001**.
- [9] Chao, R. R., Supercritical carbon dioxide extraction of meat products and edible animal fats for cholesterol reduction, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Champaign, Illinois, Eds. J. W. King, G. R., List, AOCS Press, pp. 230-246, **1996**.
- [10] Boselli, E.; Caboni, M. F.; Lercker, G., Determination of free cholesterol from dried egg yolk by online coupling of supercritical fluid extraction with solid phase extraction, *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, vol. 205, no. 5, pp. 356-359, **1997**.
- [11] Ayrancı, E.; Çetin, E., The effect of *Pistacia terebinthus* L. on moisture transfer properties of cellulose-based edible films, *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, vol. 28, no. 2, pp. 241-244, **1995**.
- [12] Couladis, M.; Özcan, M.; Tzakou, O.; Akgül, A., Comparative essential oil composition of various parts of the turpentine tree growing wild in Turkey, *Journal of Science of Food and Agriculture*, vol. 83, no. 2, pp. 136-138, **2003**.
- [13] Wagner, K. H.; Elmafda, I., Biological relevance of terpenoids, *Annals of Nutrition and Metabolism*, vol. 47, no. 3-4, pp. 95-106, **2003**.

- [14] Dillard, C. J.; German, J. B., Phytochemicals: nutraceuticals and human stealth, *Journal of Science of Food and Agriculture*, vol. 80, no. 12, pp. 1744-1756, **2000**.
- [15] Grasmann, J.; Hippeli, S.; Elstner, E. F., Plant' s defence and its benefits for animals and medicine: role of phenolics and terpenoids in avoiding oxygen stress, *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 40, no. 6-8, pp. 471-478, **2002**.
- [16] Flamini, G.; Cioni, P.; Katbeh-Bader, A.; Morelli, I.; Bader, A., Composition of the essential oil of leaves, galls, and ripe and unripe fruits of Jordanian *Pistacia palaestina* Bioss., *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 52, no. 3, pp. 572-576, **2004**.
- [17] Papageorgiu, V. P.; Assimopolou, A. N.; Yannovits-Argiriadis, N., Chemical composition of the essential oil of Chios turpentine, *Journal of Essential Oil Research*, vol. 11, no. 3, pp. 367-368, **1998**.
- [18] Demirci, F.; Başer, K. H. C.; Çalış, I.; Gökhan, G., Essential oil and antimicrobial evaluation of the *Pistacia eurycarpa*, *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 37, no. 4, pp. 332-335, **2001**.
- [19] Andrikopoulos, N. K.; Kaliora, A. C.; Assimopoulou, A. N.; Papageorgiu, V. P., Biological activity of some naturally occurring resins, gums and pigments against in vitro LDL oxidation, *Phytotherapy Research*, vol. 17, no. 5, pp. 501-507, **2003**.
- [20] Duru, M. E.; Çakır, A.; Kordali, S.; Zengin, H.; Harmandar, M.; Izumi, S.; Hirata, T., Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three *Pistacia* species, *Fitoterapia*, vol. 74, no. 1-2, pp. 170-176, **2003**.
- [21] Kordali, S.; Çakır, A.; Zengin, H.; Duru, M. E., Antifungal activities of the leaves of three *Pistacia* species grown in Turkey, *Fitoterapia*, vol. 74, no. 1-2, pp. 164-167, **2003**.
- [22] Giner-Larza, E. M.; Manez, S.; Giner-Pons, R. M.; Recio, C. M.; Prieto, J. M.; Cerda-Nicholas, M.; Rios, J., Anti-inflammatory triterpenes from *Pistacia terebinthus* galls, *Planta Medica*, vol. 68, pp. 311-315, **2002**.
- [23] Bakırel, T.; Şener, S.; Bakırel, U.; Keleş, O.; Şennazlı, G.; Gürel, A., Tavşanlarda deneysel hiperkolesterolemi ve arterio skleroz üzerine menengicin etkisi, *Turkish Journal of Veterinary Science*, vol. 27, pp. 1283-1292, **2003**.
- [24] Özcan, M., Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia terebinthus* L.) growing wild in Turkey, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, no. 84, pp. 517-520, **2004**.
- [25] Çiftçi, H.; Özkaya, A.; Kariptaş, E., Determination of fatty acids, vitamins and trace elements in *Pistacia terebinthus* coffee, *Journal of Food, Agriculture and Environment*, vol. 7, no. 3-4, pp. 72-74, **2009**.

- [26] Geçgel, Ü.; Arıcı, M., Çıtlık (*Pistacia terebinthus* L.) Çeşitlerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ile Yağ Asitleri Kompozisyonunun Belirlenmesi, *Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum*, **21-23 Mayıs 2008**.
- [27] Özcan, M. M.; Tzakou, O.; Couladis, M., Essential oil composition of the turpentine tree (*Pistacia terebinthus* L.) fruits growing wild in Turkey, *Food Chemistry*, vol. 114, no. 1, pp. 282-285, **2008**.
- [28] Göğüş, F.; Özel, M. Z.; Koçak, D.; Hamilton, J. F.; Lewis, A. C., Analysis of roasted and unroasted *Pistacia terebinthus* volatiles using direct thermal desorption-GCxGC-TOF-MS, *Food Chemistry*, vol. 129, no. 3, pp. 1258-1264, **2011**.
- [29] Durmaz, G.; Gökmen, V., Changes in oxidative stability, antioxidant capacity and phytochemical composition of *Pistacia terebinthus* oil with roasting, *Food Chemistry*, vol. 128, no. 2, pp. 410-414, **2011**.
- [30] Durak, M. Z.; Uçak, G., Solvent optimization and characterization of fatty acids profile and antimicrobial and antioxidant activities of Turkish *Pistacia terebinthus* L. extracts, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, no. 39, pp. 10-19, **2015**.
- [31] Topçu, G.; Ay, M.; Bilici, A.; Sarıkürkçü, C.; Öztürk, M.; Ulubelen, A., A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus*, *Food Chemistry*, vol. 103, no. 3, pp. 816-822, **2006**.
- [32] Certel, M.; Karakaş, B.; Uslu, M. K., Menengiç (*Pistacia terebinthus* L.) Meyvesinin (Çitlembik) Bileşimi, İşleme Sırasında Bileşim Değişimi ve Değerlendirilme Olanaklarının Geliştirilmesi, *TÜBİTAK-TOVAG, PROJE NO: 106 O 830*, p. 76 sayfa, ANTALYA, **Eylül 2007**.
- [33] Çolak, N.; Tülek, Y., Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, *Gıda*, cilt 3, no. 28, pp. 313-320, **2003**.
- [34] Balaban, M., Supercritical Extraction: Recovering Process Materials, *Agricultural Engineering*, vol. 70, no. 2, pp. 24-25, **March/April, 1989**.
- [35] Nakamura, K.; Yamada, Y.; Yano, T., Enzymatic Reaction in Supercritical carbondioxide, *Internal Symposium on Supercritical Fluids*, pp. 925-931, **1988**.
- [36] William, K. M.; Dulcie, A.; Mullholland, R.; Mark, W., Analytical supercritical fluid extraction of natural products, *Phytochemical analysis*, vol. 7, no. 1, pp. 1-15, **1996**.
- [37] Palazoğlu, T. K.; Balaban, M. O., Supercritical Carbondioxide Extraction of Lipids from Roasted Pistachio Nuts, *American Society of Agricultural Engineers*, vol. 3, no. 41, pp. 679-684, **1998**.
- [38] Yılmaz, E. E.; Özvural, E. B.; Vural, H., Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis vinifera*) using supercritical

carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 3, pp. 924-928, **2010**.

- [39] Öztaş, E.; Galip, F.; Murathan, A., Süperkritik Akışkan Özütlemesiyle Böğürtlende (*Rubus Fruticosus*) Doğal Antioksidan Tespiti, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, cilt 26, no. 4, pp. 801-805, **2011**.
- [40] Yıkar, E.; Sahakyan, L.; Akgün, N., Gıda Sektörü Atıklarından Süperkritik Karbondioksit ile Yağ Eldesi, *Üniversite Öğrencileri 3. Çevre Sorunları Kongresi, Fatih Üniversitesi, İstanbul*, pp. 47-53, **2008**.
- [41] Ergüt, M., Portakal ve Limon Posasındaki Fenolik Maddelerin Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, *Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi*, p. 133 s., **2015**.
- [42] Martino, K. G.; Guyer, D., Supercritical Fluid Extraction of Quercetin from Onion Skins, *Journal of Food Process Engineering*, vol. 27, no. 1, pp. 17-28, **2004**.
- [43] Pinelo, M.; Ruiz-Rodriguez, A.; Sineiro, J.; Senorans, F. J.; Reglero, G.; Nunez, M. J., Supercritical fluid and solid-liquid extraction of phenolic antioxidants from grape pomace: a comparative study, *European Food and Research Technology*, vol. 226, no. 1, pp. 199-205, **2007**.
- [44] Aliakbarian, B.; Fathi, A.; Perego, P.; Dehghani, F., Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 65, pp. 18-24, **2012**.
- [45] Laroze, L. E.; Reinoso, B. D.; Moure, A.; Zuniga, M. E.; Dominguez, H., Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents, *European Food and Research Technology*, vol. 231, no. 5, pp. 669-677, **2010**.
- [46] Gelmez, N.; N. Kıncal, S.; Yener, M. E., Optimization of supercritical carbondioxide extraction of antioxidants from roasted wheat germ based on yield, total phenolic and tocopherol contents, and antioxidant activities of the extracts, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 48, no. 3, pp. 217-224, **2009**.
- [47] Mansoori, G. A.; Schulz, K.; Martinelli, E. E., Bioseparation using supercritical fluid extraction/Retrograde condensation, *Biotechnology*, no. 6, pp. 393-396, **1988**.
- [48] Balaban, M., Supercritical Extraction: Recovering Process Materials, *Agricultural Engineering*, vol. 70, no. 2, pp. 24-25, **March/April, 1989**.
- [49] Juhler, K. R., Supercritical fluid extraction of pesticides from meat: a systematic approach for optimisation, *Analyst Royal Society of Chemistry*, vol. 123, pp. 1551-1556, **1998**.

- [50] Bulley, N. R., Supercritical Fluid Extraction of Egg Lipids, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Champaign, Illinois, Eds. J. W. King, G. R. List, AOCS Press, pp. 213-219, **1996**.
- [51] Boselli, E.; Caboni, M. F.; Lercker, G., Extraction and purification of free cholesterol from some-egg-containing food by on-line supercritical fluid extraction -solid-phase extraction, *European Food Research Technology*, no. 212, pp. 244-246, **2001**.
- [52] Ammann, A.; Hinz, D. C.; Addleman, R. S.; Wai, C. M.; Wenclawiak, B. W., Superheated water extraction , steam distillation and SFE of peppermint oil, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 364, no. 7, pp. 650-653, **1999**.
- [53] Weathers, R. M.; Beckholt, D. A.; Lavella, A. L.; Danielson, N. D., Comparison of acetals as in situ modifiers for the supercritical fluid extraction of beta-carotene from paprika with carbon-dioxide, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technology*, vol. 2, no. 22, pp. 241-252, **1990**.
- [54] Eggers, R., Supercritical fluid extraction of oilseeds/lipids in natural products, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Champaign, Illinois, Eds. J. W. King, G. R. List, AOCS Press, pp. 35-64, **1996**.
- [55] Vijayans, R. M.; Bykal, D. P.; Buckley, L. P., Separation of oil from fried chips by supercritical extraction process, *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents Eds. M. B. King, T. R. ? Bott*, Blakie Academic and Professional, London, pp. 75-92, **1993**.
- [56] Willson, R. C., Supercritical Fluid Extracton, *Upstream and Downstream Processing, New York*, vol. 36, pp. 567-574, **1986**.
- [57] Güvenç, A., Etanolün fermentasyon çözeltilisinden süperkritik karbondioksit ile ekstraksiyonu, *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, **1997**.
- [58] Shaidi, F.; Naczki, M., Food Phenolics, Chemistry, Effects, Applications, *Technomic, USA*, **1995**.
- [59] Cemeroğlu, B.; Acar, J., Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, *Gıda Teknolojisi Derneği , Ankara*, no. Yayın No:6, **1986**.
- [60] Kulevanova, S.; Stefova, M.; Kadifkova, P. T.; Stafilov, T., HPLC identification and determination of myricetin, quercetin, kaempferol and total flavonoids in herbal drugs, *Macedonian Pharmaceutical Bulletin*, Vols. 1,2, no. 48, pp. 25-30, **2003**.
- [61] Ashokkumar, K.; Selvaraj, K.; Devi, S., Reverse phase- high performance liquid chromatography-diode array detector (RP-HPLC-DAD) analysis of flavonoids profile frm curry leaf (*Murraya koenigii* L.), *Journal of Medicinal Plants Research*, vol. 7, no. 47, pp. 3393-3399, **2013**.

- [62] Zoral, F. B.; Turgay, Ö., Çeşitli Gıda Atıklarının Toplam Fenolik Madde İçeriğinin, Antioksidan ve Antimikrobiyel Aktivitelerinin Araştırılması, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, cilt 2, no. 17, pp. 24-33, **2014**.
- [63] Sernikli, C., Karadut (*Morus nigra*) Suyunda Toplam Fenolik Madde ve Suda Çözünen Vitaminlerin Isıl Parçalanma Kinetiği, *Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli*, p. 83 sayfa, **Haziran-2015**.
- [64] Çam, M., Kayseri Bölgesi'nde Tüketilen Gilaburu (*Viburnum opulus*) Meyve Suyunun Organik Asit ve Fenolik Bileşiklerinin HPLC ile Belirlenmesi, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir*, p. 73 s., **2005**.
- [65] Yıldız, H.; Baysal, T., Bitkisel fenoliklerin Kullanım Olanakları ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, pp. 29-35, **2003**.
- [66] Kayahan, M., Sağlıklı beslenme açısından trans yağ asitleri, *II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Van*, **2009**.
- [67] Olcay, İ.; Besler, H. T., Yeni doğanda beyin gelişimi ve omega-3 yağ asitleri, *Danone Enstitüsü Türkiye Derneği, Sağlık İçin Beslenme*, **2007**.
- [68] Baysal, A., Beslenme, *Hatipoğlu Yayınevi, Ankara*, **2004**.
- [69] Özcan, M., Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia terebinthus* L.) growing wild in Turkey, *Journal of Science of Food and Agriculture*, vol. 84, no. 6, pp. 517-520, **2004**.
- [70] Çiftçi, H.; Özkaya, A.; Vatansev, H.; Kıyıcı, A.; Öztürk, B.; Evliyaoğlu, N., Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki Çörek Otu (*Nigella sativa* L.) Tohumunun Kimyasal Bileşimi, *Asian Journal of Chemistry*, cilt 25, no. 10, pp. 5490-5492, **2013**.
- [71] Duru, M. E.; Tel, G.; Öztürk, M.; Türkoğlu, A.; Harmandar, M., Anadolu'da Yetişen Bazı Mantar Türlerinin Yağ Asidi Bileşimlerinin İncelenmesi, *26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla*, **Ekim-2012**.
- [72] Toker, R.; Gölükcü, M.; Özdemir, M.; Turgut, D. Y.; Tokgöz, H., Bazı Pikan Cevizi Çeşitlerinin Yağ İçeriği ve Yağ Asitleri Bileşimi, *Akademik Gıda*, cilt 4, no. 13, pp. 299-303, **2015**.
- [73] Anonymous, https://tr.wikipedia.org/wiki/E_vitamini, **2016**.
- [74] Wachs, W., Öle und Fette, 2. Teil Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten, pp. 68-73, **1964**.
- [75] Kayahan, M., Trigliceritlerdeki asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerinden yararlanılarak hayvansal yağların margarin hammaddelerine işlenebilmeleri üzerine bir araştırma, *Ege Üniversitesi Gıda Fakülte Yayınları*, no. 2, p. 99 s., **1981**.

- [76] Cabı, O., İşletmede meydana gelen gıda kayıpları ve gıdaların katkılarla zenginleştirilmesi, *Gıda Teknolojisi Derneği, Sanayi Matbaası*, Ankara, no. Yayın No:4, **1982**.
- [77] Keskin, H., Gıda Kimyası, *İ. Ü. Yayınları*, İstanbul, p. 147 s.,**1975**.
- [78] Wong, M. L., Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein, and stearin, *Journal of American Oil Chemists Society*, vol. 2, no. 65, pp. 258-261, **1988**.
- [79] Çakır, M. Ü.; Bayrak, A., Ekstraksiyon ve Presyon Yöntemleriyle Elde Edilen Ayçiçek ve Mısırozü Yağlarının Tokoferol ve Tokotrienol içeriklerinin HPLC ile Tayini, *Gıda*, cilt 5, no. 29, pp. 329-334, **2004**.
- [80] Bozkurt, G., Susam Yağının Antioksidan Özellikteki Başlıca Bileşenlerinin Nitelik ve Nicelikleri Üzerine Araştırmalar, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İzmir, p. 63 s., **Nisan-2006**.
- [81] Kanbur, G.; Adıyaman, E.; Ayhan, V., Konya İlinde Bazı Karma Yem Fabrikalarında Kullanılan Ham Soya Yağlarının Tokoferol ve Yağ Asidi İçerikleri, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, cilt 5, no. 2, pp. 87-90, **2012**.
- [82] Baş, F.; Ömeroğlu, S.; Türdü, S.; Aktaş, S., Önemli Fındık Çeşitlerinin Bileşim Özelliklerinin Saptanması, *Gıda*, cilt 11, pp. 195-203, **1986**.
- [83] Wodd, J. A.; Grusak, M. A., Nutritional Value of Chickpea, *Chickpea Breeding and Management Ed. Yadav SS. CAB International*, New York, pp. 101-142, **2007**.
- [84] Kurilich, A. C.; Juvik, J. A., Simultaneous Quantification of Carotenoids and Tocopherols in Corn Kernel Extracts by HPLC, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, vol. 22, no. 19, pp. 2925-2934, **1999**.
- [85] Dolde, D.; Vlahakis, C.; Hazebroek, J., Tocopherols in Breeding Lines and Effects of Planting Location, Fatty Acid Composition and Temperature during Development, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 76, no. 3, pp. 349-355, **1999**.
- [86] Şimşek, A., Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemler ile Kalitesinin Belirlenmesi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, p. 64 s., Adana, **2008**.
- [87] Kowalski, B., Determination of Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, vol. 156, no. 2, pp. 347-358, **1989**.
- [88] Kowalski, B., Thermal Oxidative Decomposition of Edible Oils and Fats, *Thermochimica Acta*, vol. 184, no. 1, pp. 49-57, **1991**.
- [89] Kasprzycka-Guttman, T.; Odzeniak, D., Thermoanalytic Investigation of Edible Oils, *Thermochimica Acta*, vol. 204, no. 2, pp. 303-310, **1992**.

- [90] Litwinienko, G.; Kasprzycka-Guttman, T., A DSC Study on Thermo-oxidation of Mustard Oil, *Thermochimica Acta*, vol. 319, no. 1-2, pp. 185-191, **1998**.
- [91] Tan, C. P.; Man Y. B. C., Differential Scanning Calorimetric Analysis for Monitoring the Oxidation of Heated Oils, *Food Chemistry*, vol. 67, no. 2, pp. 177-184, **1999**.
- [92] Tan, C. P.; Man, B. C. Y.; Selamat, B. J.; Yusoff, M. S. A., Comparative Studies of Oxidative Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Methods, *Food Chemistry*, vol. 76, no. 3, pp. 385-389, **2002**.
- [93] Kowalski, B., Evaluation of Activities of Antioxidants in Rapeseed Oil Matrix by Pressure Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, vol. 213, pp. 135-146, **1993**.
- [94] Kasprzycka-Gutman, T.; Jarosz-Jarszewska, M.; Litwinienko, G., Specific Heats and Kinetic Parameters of Thermo-Oxidative Decomposition of Peanut Oil, *Thermochimica Acta*, vol. 250, no. 1, pp. 197-205, **1995**.
- [95] Santos, J. C. O.; Dos Santos, I. M. G.; De Souza, A. G.; Prasad, S.; Dos Santos, A. V., Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry, *Journal of Food Science*, vol. 67, no. 4, pp. 1393-1398, **2002**.
- [96] Souza, G. A.; Santos, O.; Conceição, J. C.; Prasad, M., A Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 2, no. 21, pp. 265-373, **2004**.
- [97] Çolakoğlu, A. S., The Relationship among Headspace Oxygen Uptake, Peroxide Value and Conjugated Diene Content in Lipid Oxidation, *A Thesis, Ohio University*, **2007**.
- [98] SFE-100-2-FMC10, *Thar Instruments, PA, USA User Manual*, **2016**.
- [99] Pirisi, F.; Cabras, P.; Cao, C.; Migliorini, M., Phenolic compounds in virgin olive oil. 2. Reappraisal of the extraction, HPLC Separation and quantification procedures, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 1191-1196, **2000**.
- [100] Iranian Offshore Oil Company, *(COI/T. Doc. no 24/2001)*, **2001**.
- [101] AOCS Official Method Ce 8-89, **2017**.
- [102] Miean, K. H.; Mohamed, S., Flavonoid (Myricetin, Quercetin, Kaempferol, Luteolin and Apigenin) Content of Edible Tropical Plants, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 6, no. 49, pp. 3106-3112, **2001**.
- [103] Sultana, B.; Anwar, F., Flavanols (kaempferol, quercetin, myricetin) contents of selected fruits, vegetables and medicinal plants, *Food Chemistry*, vol. 108, no. 3, pp. 879-884, **2008**.

- [104] Perva-Uzunalic, A.; Skerget, M.; Knez, Z.; Weinreich, B.; Otto, F.; Grüner, S., Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*) extraction efficiency of major catechins and caffeine, *Food Chemistry*, vol. 96, no. 4, pp. 597-605, **2006**.
- [105] Numata, Y.; Tanaka, H., Quantitative analysis of quercetin using Raman spectroscopy, *Food Chemistry*, vol. 126, no. 2, pp. 751-755, **2011**.
- [106] Yilmaz, Y.; Toledo, R. T., Major Flavonoids in Grape Seeds and Skins: Antioxidant Capacity of Catechin, Epicatechin and Gallic Acid, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 52, no. 2, pp. 255-260, **2004**.
- [107] Marinova, D.; Ribarova, F.; Atanassova, M., Total Phenolics and Total Flavonoids in Bulgarian Fruits and Vegetables, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 40, no. 3, pp. 255-260, **2005**.
- [108] Khokhar, S.; Venema, D.; Hollman, P. C.; Dekker, M.; Jangen, W., A RP-HPLC method for determination of tea catechins, *Cancer Letters*, vol. 114, no. 1-2, pp. 171-172, **1997**.
- [109] Soong, Y. Y.; Barlow, P. J., Quantification of gallic and ellagic acid from longan (*Dimocarpus longan* Lour.) seed and mango (*Mangifera indica* L.) kernel and their effects on antioxidant activity, *Food Chemistry*, vol. 97, no. 3, pp. 524-530, **2006**.
- [110] Murga, R.; Ruiz, R.; Beltran, S.; Cabezas, J., Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, no. 8, pp. 3408-3412, **2000**.
- [111] Chafer, A.; Fornari, T.; Stateva, R.; Berna, A.; Garcia-Reverter, J., Solubility of natural antioxidant gallic acid in supercritical carbon dioxide+ethanol as a cosolvent, *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 52, no. 1, pp. 116-121, **2007**.
- [112] Palma, M.; Taylor, L., Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide, *Journal of Chromatography*, vol. 849, no. 1, pp. 117-124, **1999**.
- [113] Berna, A.; Chafer, A.; Monton, J.; Subirats, S., High-pressure solubility data of system ethanol (1) + catechin (2) + carbon dioxide (3), *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 20, no. 2, pp. 157-162, **2001**.
- [114] Lee, M. R.; Lin, C. Y.; Li, Z. G.; Tsai, T. F., Simultaneous analysis of antioxidants and preservatives in cosmetics by supercritical fluid extraction combined with liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, vol. 1120, no. 1-2, pp. 244-251, **2006**.
- [115] Brunner, G., Supercritical fluids; technology and application to food processing, *Journal of Food Engineering*, vol. 67, no. 1-2, pp. 21-33, **2005**.

- [116] Sanchez-Vicente, Y.; Cabanas, A.; Renuncio, J. A. R.; Pando, C., Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 49, no. 2, pp. 167-173, **2009**.
- [117] Satil, F.; Azcan, N.; Başar, K. H. C., Fatty acid composition of Pistachio nuts in Turkey, *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 39, no. 4, pp. 322-324, **2003**.
- [118] Database, Seed Oil Fatty Acids, [Online]. Available: www.bagkf.de/sofa/, [Accessed 2016].
- [119] Anonymous, *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes; Section 1*; AOCS Press: Champaign, Illinois, **1996**.
- [120] Widlak, N., Physical properties of fats, oils and emulsifiers, *AOCS Press*, **1999**.
- [121] Szydłowska-Czerniak, A.; Karlovits, G.; Lach, M., X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of beta-prime to beta transitions in fat mixtures, *Food Chemistry*, vol. 92, no. 1, pp. 133-141, **2005**.
- [122] Tiekko Nassu, R.; Guaroldo Gonçalves, L. A., Solid fat content determination: Comparison between pNMR and DSC techniques, *Grasa y Aceites*, vol. 46, no. 6, pp. 337-343, **1995**.
- [123] Webb, G. A., Modern magnetic resonance, *Chapter time-domain NMR in quality control*, **2006**.

EKLER

30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 etanol oranı ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait fenolik bileşenlerin (kuersetin, mirisetin, gallik asit (g .a.) ve kateşin) SPSS istatistiksel analiz sonuçları

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square
Corrected Model	kuersetin	458041,909 ^a	35	13029,769
	kateşin	32321,016 ^b	35	923,458
	g.a	5349,621 ^c	35	152,846
	mirisetin	,000 ^d	35	,000
Intercept	kuersetin	405147,013	1	405147,013
	kateşin	54047,048	1	54047,048
	g.a	849,132	1	849,132
	mirisetin	,000	1	,000
sıcaklık	kuersetin	941,057	1	941,057
	kateşin	130,304	1	130,304
	g.a	13,851	1	13,851
	mirisetin	,000	1	,000
basınç	kuersetin	851,217	2	425,609
	kateşin	1444,119	2	722,060
	g.a	62,650	2	31,325
	mirisetin	,000	2	,000
solvent	kuersetin	349924,625	2	174962,312
	kateşin	11223,787	2	5611,894
	g.a	1698,264	2	849,132
	mirisetin	,000	2	,000
süre	kuersetin	28128,757	1	28128,757
	kateşin	1358,768	1	1358,768
	g.a	849,132	1	849,132
	mirisetin	,000	1	,000
sıcaklık * basınç	kuersetin	137,191	2	68,596
	kateşin	2495,902	2	1247,951
	g.a	107,492	2	53,746
	mirisetin	,000	2	,000
sıcaklık * solvent	kuersetin	570,534	2	285,267
	kateşin	450,000	2	225,000
	g.a	27,703	2	13,851
	mirisetin	,000	2	,000
sıcaklık * süre	kuersetin	204,829	1	204,829
	kateşin	165,438	1	165,438
	g.a	13,851	1	13,851
	mirisetin	,000	1	,000

EK-1

Source	Dependent Variable	F	Sig.
Corrected Model	kuersetin	49,943	,000
	kateşin	22,411	,000
	g.a	93,670	,000
	mirisetin	-	-
Intercept	kuersetin	1552,929	,000
	kateşin	1311,668	,000
	g.a	520,381	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık	kuersetin	3,607	,066
	kateşin	3,162	,084
	g.a	8,489	,006
	mirisetin	-	-
basınç	kuersetin	1,631	,210
	kateşin	17,524	,000
	g.a	19,197	,000
	mirisetin	-	-
solvent	kuersetin	670,631	,000
	kateşin	136,195	,000
	g.a	520,381	,000
	mirisetin	-	-
süre	kuersetin	107,818	,000
	kateşin	32,976	,000
	g.a	520,381	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * basınç	kuersetin	,263	,770
	kateşin	30,287	,000
	g.a	32,938	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * solvent	kuersetin	1,093	,346
	kateşin	5,461	,008
	g.a	8,489	,001
	mirisetin	-	-
sıcaklık * süre	kuersetin	,785	,381
	kateşin	4,015	,053
	g.a	8,489	,006
	mirisetin	-	-

EK-1

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square
basınç * solvent	kuersetin	5518,800	4	1379,700
	kateşin	4457,378	4	1114,344
	g.a	125,299	4	31,325
	mirisetin	,000	4	,000
basınç * süre	kuersetin	2389,869	2	1194,934
	kateşin	1403,200	2	701,600
	g.a	62,650	2	31,325
	mirisetin	,000	2	,000
solvent * süre	kuersetin	59021,234	2	29510,617
	kateşin	3521,998	2	1760,998
	g.a	1698,264	2	849,132
	mirisetin	,000	2	,000
sıcaklık * basınç * solvent	kuersetin	236,606	4	59,151
	kateşin	2513,721	4	628,430
	g.a	214,985	4	53,746
	mirisetin	,000	4	,000
sıcaklık * basınç * süre	kuersetin	155,765	2	77,883
	kateşin	399,153	2	199,577
	g.a	107,492	2	53,746
	mirisetin	,000	2	,000
sıcaklık * solvent * süre	kuersetin	78,454	2	39,227
	kateşin	205,490	2	102,745
	g.a	27,703	2	13,851
	mirisetin	,000	2	,000
basınç * solvent * süre	kuersetin	6514,433	4	1628,608
	kateşin	2122,688	4	530,671
	g.a	125,299	4	31,325
	mirisetin	,000	4	,000
sıcaklık * basınç * solvent * süre	kuersetin	1368,539	4	342,135
	kateşin	429,077	4	107,269
	g.a	214,985	4	53,746
	mirisetin	,000	4	,000
Error	kuersetin	9392,119	36	260,892
	kateşin	1483,373	36	41,205
	g.a	58,743	36	1,632
	mirisetin	,000	36	,000
Total	kuersetin	870581,041	72	
	kateşin	87851,438	72	

EK-1

Source	Dependent Variable	F	Sig.
basiñç * solvent	kuersetin	5,288	,002
	kateşin	27,044	,000
	g.a	19,197	,000
	mirisetin	-	-
basiñç * süre	kuersetin	4,580	,017
	kateşin	17,027	,000
	g.a	19,197	,000
	mirisetin	-	-
solvent * süre	kuersetin	113,114	,000
	kateşin	42,738	,000
	g.a	520,381	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * basiñç * solvent	kuersetin	,227	,922
	kateşin	15,251	,000
	g.a	32,938	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * basiñç * süre	kuersetin	,299	,744
	kateşin	4,844	,014
	g.a	32,938	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * solvent * süre	kuersetin	,150	,881
	kateşin	2,494	,097
	g.a	8,489	,001
	mirisetin	-	-
basiñç * solvent * süre	kuersetin	6,242	,001
	kateşin	12,879	,000
	g.a	19,197	,000
	mirisetin	-	-
sıcaklık * basiñç * solvent * süre	kuersetin	1,311	,284
	kateşin	2,603	,052
	g.a	32,938	,000
	mirisetin	-	-
Error	kuersetin		
	kateşin		
	g.a		
	mirisetin		
Total	kuersetin		
	kateşin		

EK-1

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) basınç	(J) basınç	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% ...
						Lower Bound
kuersetin	250	300	-7,4529	4,66273	,259	-18,8500
		350	-,3292	4,66273	,997	-11,7263
	300	250	7,4529	4,66273	,259	-3,9442
		350	7,1238	4,66273	,290	-4,2733
	350	250	,3292	4,66273	,997	-11,0679
		300	-7,1238	4,66273	,290	-18,5208
kateşin	250	300	9,3842*	1,85303	,000	4,8548
		350	-,2283	1,85303	,992	-4,7577
	300	250	-9,3842*	1,85303	,000	-13,9135
		350	-9,6125*	1,85303	,000	-14,1419
	350	250	,2283	1,85303	,992	-4,3010
		300	9,6125*	1,85303	,000	5,0831
g.a	250	300	-,6283	,36875	,218	-1,5297
		350	1,5883*	,36875	,000	,6870
	300	250	,6283	,36875	,218	-,2730
		350	2,2167*	,36875	,000	1,3153
	350	250	-1,5883*	,36875	,000	-2,4897
		300	-2,2167*	,36875	,000	-3,1180

EK-1

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) basıncı	(J) basıncı	95% Confidence .
			Upper Bound
kuersetin	250	300	3,9442
		350	11,0679
	300	250	18,8500
		350	18,5208
	350	250	11,7263
		300	4,2733
kateşin	250	300	13,9135
		350	4,3010
	300	250	-4,8548
		350	-5,0831
	350	250	4,7577
		300	14,1419
g-a	250	300	,2730
		350	2,4897
	300	250	1,5297
		350	3,1180
	350	250	-,6870
		300	-1,3153

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

*. The mean difference is significant at the ,05 level.

EK-1

kuersetin

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset	
		1	
250	24	72,4196	
350	24	72,7488	
300	24	79,8725	
Sig.			,259

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square (Error) = 260,892.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

kateşin

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset	
		1	2
300	24	21,0658	
250	24		30,4500
350	24		30,6783
Sig.		1,000	,992

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 41,205.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

g.a

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset	
		1	2
350	24	2,1658	
250	24		3,7542
300	24		4,3825
Sig.		1,000	,218

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 1,632.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	Mean	Std. Error	Sig.
			Difference (I-J)		
kuersetin	0	5	-20,3392 [*]	4,66273	,000
		10	-157,0029 [*]	4,66273	,000
	5	0	20,3392 [*]	4,66273	,000
		10	-136,6638 [*]	4,66273	,000
	10	0	157,0029 [*]	4,66273	,000
		5	136,6638 [*]	4,66273	,000
kateşin	0	5	-30,3400 [*]	1,85303	,000
		10	-18,5017 [*]	1,85303	,000
	5	0	30,3400 [*]	1,85303	,000
		10	11,8383 [*]	1,85303	,000
	10	0	18,5017 [*]	1,85303	,000
		5	-11,8383 [*]	1,85303	,000
g.a	0	5	,0000	,36875	1,000
		10	-10,3025 [*]	,36875	,000
	5	0	,0000	,36875	1,000
		10	-10,3025 [*]	,36875	,000

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
kuersetin	0	5	-31,7363	-8,9421
		10	-168,4000	-145,6058
	5	0	8,9421	31,7363
		10	-148,0608	-125,2667
	10	0	145,6058	168,4000
		5	125,2667	148,0608
kateşin	0	5	-34,8694	-25,8106
		10	-23,0310	-13,9723
	5	0	25,8106	34,8694
		10	7,3090	16,3677
	10	0	13,9723	23,0310
		5	-16,3677	-7,3090
g.a	0	5	-,9013	,9013
		10	-11,2038	-9,4012
	5	0	-,9013	,9013
		10	-11,2038	-9,4012

EK-2

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
	10	0	10,3025*	,36875	,000
		5	10,3025*	,36875	,000

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
	10	0	9,4012	11,2038
		5	9,4012	11,2038

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

*. The mean difference is significant at the ,05 level.

kuersetin

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
0	24	15,8996		
5	24		36,2388	
10	24			172,9025
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 260,892.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

kateşin

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
0	24	11,1175		
10	24		29,6192	
5	24			41,4575
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 41,205.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

g.a

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset	
		1	2
0	24	,0000	
5	24	,0000	
10	24		10,3025
Sig.		1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 1,632.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 etanol oranı ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait yağ asidi profili SPSS istatistiksel analiz sonuçları

Corrected Model	mirisitik	,002 ^a	35	6,651E-5	,333	,999
	palmitik	29,567 ^b	35	,845	4223,835	,000
	palmitoleik	3,296 ^c	35	,094	470,866	,000
	heptadekanolik	6,939E-18 ^d	35	1,963E-19	,000	1,000
	stearik	,419 ^e	35	,012	59,883	,000
	oleik	56,954 ^f	35	1,627	66,630	,000
	oleic	,465 ^g	35	,013	66,378	,000
	linoleik	14,336 ^h	35	,410	2048,021	,000
	araşidik	,236 ⁱ	35	,007	33,761	,000
	alfalinoleik	,190 ^j	35	,005	27,164	,000
	eykosoanolk	,059 ^k	35	,002	8,387	,000
	behenic	,002 ^l	35	6,429E-5	,317	1,000
	trikosoanolk	,002 ^m	35	5,079E-5	,261	1,000
	linosenik	,005 ⁿ	35	,000	,771	,779
Intercept	mirisitik	,439	1	,439	2193,361	,000
	palmitik	35509,348	1	35509,348	177546741,800	,000
	palmitoleik	1077,563	1	1077,563	5387814,694	,000
	heptadekanolik	,259	1	,259	1296,000	,000
	stearik	207,944	1	207,944	1039720,111	,000
	oleik	144774,011	1	144774,011	5927962,248	,000
	oleic	499,069	1	499,069	2495346,778	,000
	linoleik	35359,382	1	35359,382	176796912,300	,000
	araşidik	,426	1	,426	2131,361	,000
	alfalinoleik	46,754	1	46,754	233772,250	,000
	eykosoanolk	,060	1	,060	300,444	,000
	behenic	,092	1	,092	455,918	,000
	trikosoanolk	,015	1	,015	77,257	,000
	linosenik	,148	1	,148	738,028	,000
sıcaklık	mirisitik	5,000E-5	1	5,000E-5	,250	,620
	palmitik	,172	1	,172	860,444	,000
	palmitoleik	,002	1	,002	8,028	,008
	heptadekanolik	,000	1	,000	,000	1,000
	stearik	,006	1	,006	28,444	,000
	oleik	,159	1	,159	6,497	,015
	oleic	,001	1	,001	7,111	,011
	linoleik	,073	1	,073	367,361	,000
	araşidik	5,000E-5	1	5,000E-5	,250	,620
	alfalinoleik	,003	1	,003	14,694	,000
	eykosoanolk	,002	1	,002	9,000	,005

EK-3

basınç	mirisitik	,000	2	,000	,528	,594
	palmitik	1,441	2	,721	3603,361	,000
	palmitoleik	,148	2	,074	370,361	,000
	heptadekanoik	,000	2	,000	,000	1,000
	stearik	,022	2	,011	54,194	,000
	oleik	,513	2	,256	10,493	,000
	oleic	,017	2	,009	43,111	,000
	linoleik	1,726	2	,863	4315,750	,000
	araşidik	,004	2	,002	10,528	,000
	alfalinoleik	,023	2	,011	56,333	,000
	eykosoanik	,003	2	,002	8,028	,001
	behenic	3,333E-5	2	1,667E-5	,082	,921
	trikosanoic	7,778E-5	2	3,889E-5	,200	,820
	linosenik	,000	2	,000	1,028	,368
	solvent	mirisitik	,000	2	,000	1,028
palmitik		14,226	2	7,113	35564,111	,000
palmitoleik		1,852	2	,926	4630,194	,000
heptadekanoik		,000	2	,000	,000	1,000
stearik		,266	2	,133	665,528	,000
oleik		11,180	2	5,590	228,900	,000
oleic		,025	2	,013	63,361	,000
linoleik		1,102	2	,551	2754,333	,000
araşidik		,065	2	,033	163,028	,000
alfalinoleik		,032	2	,016	81,000	,000
eykosoanik		,004	2	,002	9,694	,000
behenic		,001	2	,000	2,404	,105
trikosanoic		,001	2	,000	1,743	,189
linosenik		,003	2	,002	7,528	,002
süre		mirisitik	5,556E-6	1	5,556E-6	,028
	palmitik	,442	1	,442	2209,000	,000
	palmitoleik	,012	1	,012	61,361	,000
	heptadekanoik	,000	1	,000	,000	1,000
	stearik	,011	1	,011	53,778	,000
	oleik	3,158	1	3,158	129,326	,000
	oleic	,000	1	,000	1,778	,191
	linoleik	,017	1	,017	84,028	,000
	araşidik	5,556E-6	1	5,556E-6	,028	,869

EK-3

	alfalnoelik	,008	1	,008	42,250	,000
	eykosanolik	,002	1	,002	9,000	,005
	behenic	2,222E-5	1	2,222E-5	,110	,743
	trikosanolic	8,889E-5	1	8,889E-5	,457	,503
	linoserik	5,556E-6	1	5,556E-6	,028	,869
sıcaklık * basınç	mirisitik	,000	2	,000	1,083	,349
	palmitik	4,101	2	2,050	10252,194	,000
	palmitoleik	,053	2	,026	132,194	,000
	heptadekanolik	,000	2	,000	,000	1,000
	stearik	,009	2	,005	22,861	,000
	oleik	10,064	2	5,032	206,046	,000
	oleic	,102	2	,051	255,444	,000
	linoleik	,711	2	,356	1778,528	,000
	araşidik	,020	2	,010	50,250	,000
	alfalnoelik	,001	2	,000	1,444	,249
	eykosanolik	,001	2	,001	2,583	,089
	behenic	7,778E-5	2	3,889E-5	,192	,826
	trikosanolic	1,111E-5	2	5,556E-6	,029	,972
	linoserik	,000	2	,000	1,194	,315
	sıcaklık * solvent	mirisitik	,000	2	,000	,583
palmitik		,618	2	,309	1544,778	,000
palmitoleik		,061	2	,030	152,028	,000
heptadekanolik		,000	2	,000	,000	1,000
stearik		,005	2	,002	12,194	,000
oleik		2,350	2	1,175	48,114	,000
oleic		,001	2	,001	3,694	,035
linoleik		,044	2	,022	110,111	,000
araşidik		,021	2	,011	52,583	,000
alfalnoelik		,020	2	,010	50,778	,000
eykosanolik		,004	2	,002	10,583	,000
behenic		,000	2	5,972E-5	,296	,747
trikosanolic		7,778E-5	2	3,889E-5	,200	,820
linoserik		7,778E-5	2	3,889E-5	,194	,824
sıcaklık * süre		mirisitik	5,000E-5	1	5,000E-5	,250
	palmitik	,012	1	,012	58,778	,000
	palmitoleik	,451	1	,451	2256,250	,000
	heptadekanolik	,000	1	,000	,000	1,000
	stearik	,005	1	,005	25,000	,000
	oleik	,943	1	,943	38,613	,000
	oleic	,045	1	,045	225,000	,000

EK-3

	linoleik	,008	1	,008	38,028	,000
	araşidik	,001	1	,001	3,361	,075
	alfalinoleik	,003	1	,003	17,361	,000
	eykosanolik	,001	1	,001	7,111	,011
	behenic	8,889E-5	1	8,889E-5	,438	,512
	trikosanoic	2,222E-5	1	2,222E-5	,114	,737
	linoserik	5,556E-6	1	5,556E-6	,028	,869
basınç * solvent	mirisitik	,000	4	3,889E-5	,194	,940
	palmitik	1,082	4	,271	1352,569	,000
	palmitoleik	,092	4	,023	114,611	,000
	heptadekanolik	,000	4	,000	,000	1,000
	stearik	,007	4	,002	9,236	,000
	oleik	5,678	4	1,420	58,126	,000
	oleic	,133	4	,033	165,944	,000
	linoleik	4,194	4	1,048	5242,208	,000
	araşidik	,055	4	,014	68,444	,000
	alfalinoleik	,020	4	,005	25,208	,000
	eykosanolik	,006	4	,002	7,778	,000
	behenic	,000	4	5,417E-5	,267	,897
	trikosanoic	,000	4	3,056E-5	,157	,958
	linoserik	,000	4	5,556E-5	,278	,890
basınç * süre	mirisitik	1,111E-5	2	5,556E-6	,028	,973
	palmitik	1,131	2	,566	2827,583	,000
	palmitoleik	,033	2	,017	82,861	,000
	heptadekanolik	,000	2	,000	,000	1,000
	stearik	,002	2	,001	5,361	,009
	oleik	,280	2	,140	5,727	,007
	oleic	,024	2	,012	60,778	,000
	linoleik	,065	2	,033	163,528	,000
	araşidik	,008	2	,004	21,194	,000
	alfalinoleik	,005	2	,002	12,333	,000
	eykosanolik	,001	2	,001	2,583	,089
	behenic	7,778E-5	2	3,889E-5	,192	,826
	trikosanoic	1,111E-5	2	5,556E-6	,029	,972
	linoserik	7,778E-5	2	3,889E-5	,194	,824
solvent * süre	mirisitik	1,111E-5	2	5,556E-6	,028	,973
	palmitik	,080	2	,040	199,000	,000
	palmitoleik	,096	2	,048	240,194	,000
	heptadekanolik	,000	2	,000	,000	1,000
	stearik	,029	2	,014	72,028	,000

EK-3

	oleik	2,808	2	1,404	57,484	,000	
	oleic	,011	2	,006	27,528	,000	
	linoleik	2,811	2	1,405	7026,778	,000	
	araşidik	,008	2	,004	21,028	,000	
	alfalinoleik	,016	2	,008	40,333	,000	
	eykosoanolk	,004	2	,002	11,083	,000	
	behenic	,000	2	,000	,500	,611	
	trikosanoic	7,778E-5	2	3,889E-5	,200	,820	
	linoserik	,000	2	,000	,694	,506	
sıcaklık * basınç * solvent	mirisitik	,000	4	8,333E-5	,417	,795	
	palmitik	3,180	4	,795	3974,903	,000	
	palmitoleik	,053	4	,013	66,194	,000	
	heptadekanolk	,000	4	,000	,000	1,000	
	stearik	,008	4	,002	9,986	,000	
	oleik	8,903	4	2,226	91,138	,000	
	oleic	,042	4	,010	52,028	,000	
	linoleik	1,188	4	,297	1485,403	,000	
	araşidik	,031	4	,008	38,583	,000	
	alfalinoleik	,019	4	,005	23,653	,000	
	eykosoanolk	,007	4	,002	8,417	,000	
	behenic	7,222E-5	4	1,806E-5	,089	,985	
	trikosanoic	,000	4	4,722E-5	,243	,912	
	linoserik	8,889E-5	4	2,222E-5	,111	,978	
	sıcaklık * basınç * süre	mirisitik	,000	2	5,000E-5	,250	,780
		palmitik	1,069	2	,535	2673,528	,000
palmitoleik		,026	2	,013	64,583	,000	
heptadekanolk		,000	2	,000	,000	1,000	
stearik		,001	2	,001	2,583	,089	
oleik		1,486	2	,743	30,415	,000	
oleic		,012	2	,006	31,000	,000	
linoleik		,058	2	,029	145,194	,000	
araşidik		,001	2	,001	3,694	,035	
alfalinoleik		,007	2	,003	17,444	,000	
eykosoanolk		,007	2	,003	17,361	,000	
behenic		1,111E-5	2	5,556E-6	,027	,973	
trikosanoic		7,778E-5	2	3,889E-5	,200	,820	
linoserik		1,111E-5	2	5,556E-6	,028	,973	
sıcaklık * solvent * süre		mirisitik	1,000E-4	2	5,000E-5	,250	,780
		palmitik	,522	2	,261	1304,111	,000
	palmitoleik	,202	2	,101	504,250	,000	

EK-3

	heptadekanolik	,000	2	,000	,000	1,000
	stearik	,006	2	,003	14,583	,000
	oleik	1,676	2	,838	34,314	,000
	oleic	,006	2	,003	15,750	,000
	linoleik	,168	2	,084	418,778	,000
	araşidik	,007	2	,004	17,694	,000
	alfalinoleik	,007	2	,004	18,111	,000
	eykosoanlık	,002	2	,001	5,861	,006
	behenic	3,611E-5	2	1,806E-5	,089	,915
	trikosanoic	,000	2	7,222E-5	,371	,692
	linoserik	,000	2	7,222E-5	,361	,699
basiç * solvent * süre	mirisilik	2,222E-5	4	5,556E-6	,028	,998
	palmitik	,381	4	,095	476,208	,000
	palmitoleik	,112	4	,028	139,694	,000
	heptadekanolik	,000	4	,000	,000	1,000
	stearik	,015	4	,004	18,486	,000
	oleik	2,072	4	,518	21,207	,000
	oleic	,002	4	,001	2,528	,057
	linoleik	1,672	4	,418	2089,653	,000
	araşidik	,002	4	,001	2,944	,033
	alfalinoleik	,008	4	,002	10,042	,000
	eykosoanlık	,007	4	,002	8,667	,000
	behenic	,000	4	4,306E-5	,212	,930
	trikosanoic	,000	4	3,056E-5	,157	,958
	linoserik	,000	4	,000	,611	,657
sıcaklık * basıç * solvent * süre	mirisilik	,000	4	5,000E-5	,250	,908
	palmitik	1,111	4	,278	1388,486	,000
	palmitoleik	,104	4	,026	129,833	,000
	heptadekanolik	,000	4	,000	,000	1,000
	stearik	,028	4	,007	34,792	,000
	oleik	5,684	4	1,421	58,188	,000
	oleic	,041	4	,010	51,500	,000
	linoleik	,499	4	,125	624,069	,000
	araşidik	,012	4	,003	14,528	,000
	alfalinoleik	,017	4	,004	21,319	,000
	eykosoanlık	,007	4	,002	8,361	,000
	behenic	,000	4	3,472E-5	,171	,952
	trikosanoic	5,556E-5	4	1,389E-5	,071	,990
	linoserik	8,889E-5	4	2,222E-5	,111	,978
Error	mirisilik	,007	36	,000		

EK-3

	palmitik	,007	36	,000		
	palmitoleik	,007	36	,000		
	heptadekanolik	,007	36	,000		
	stearik	,007	36	,000		
	oleik	,879	36	,024		
	oleic	,007	36	,000		
	linoleik	,007	36	,000		
	araşidik	,007	36	,000		
	alfalinoleik	,007	36	,000		
	eykosanolik	,007	36	,000		
	behenic	,007	36	,000		
	trikosanolic	,007	36	,000		
	linoserik	,007	36	,000		
Total	mirisitik	,448	72			
	palmitik	35538,922	72			
	palmitoleik	1080,866	72			
	heptadekanolik	,266	72			
	stearik	208,370	72			
	oleik	144831,844	72			
	oleic	499,541	72			
	linoleik	35373,726	72			
	araşidik	,670	72			
	alfalinoleik	46,952	72			
	eykosanolik	,126	72			
	behenic	,102	72			
	trikosanolic	,024	72			
	linoserik	,160	72			
Corrected Total	mirisitik	,010	71			
	palmitik	29,574	71			
	palmitoleik	3,303	71			
	heptadekanolik	,007	71			
	stearik	,426	71			
	oleik	57,833	71			
	oleic	,472	71			
	linoleik	14,343	71			
	araşidik	,244	71			
	alfalinoleik	,197	71			
	eykosanolik	,066	71			
	behenic	,010	71			
	trikosanolic	,009	71			

EK-3

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) basınç	(J) basınç	Mean Difference (I-J)			95% Confidence Interval	
			Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	Lower Bound	Upper Bound
mirisitik	250	300	,0017	,00408	,912	-,0083	,0116
		350	,0042	,00408	,569	-,0058	,0141
	300	250	-,0017	,00408	,912	-,0116	,0083
		350	,0025	,00408	,814	-,0075	,0125
	350	250	-,0042	,00408	,569	-,0141	,0058
		300	-,0025	,00408	,814	-,0125	,0075
palmitik	250	300	,1925*	,00408	,000	,1825	,2025
		350	-,1533*	,00408	,000	-,1633	-,1434
	300	250	-,1925*	,00408	,000	-,2025	-,1825
		350	-,3458*	,00408	,000	-,3558	-,3359
	350	250	,1533*	,00408	,000	,1434	,1633
		300	,3458*	,00408	,000	,3359	,3558
palmitoleik	250	300	,0908*	,00408	,000	,0809	,1008
		350	,1008*	,00408	,000	,0909	,1108
	300	250	-,0908*	,00408	,000	-,1008	-,0809
		350	,0100*	,00408	,049	,0000	,0200
	350	250	-,1008*	,00408	,000	-,1108	-,0909
		300	-,0100*	,00408	,049	-,0200	,0000
heptadekanolk	250	300	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		350	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
	300	250	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		350	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
	350	250	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		300	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
stearik	250	300	-,0208*	,00408	,000	-,0308	-,0109

EK-3

		350		-,0425 [*]	,00408	,000	-,0525	-,0325
	300	250		,0208 [*]	,00408	,000	,0109	,0308
		350		-,0217 [*]	,00408	,000	-,0316	-,0117
	350	250		,0425 [*]	,00408	,000	,0325	,0525
		300		,0217 [*]	,00408	,000	,0117	,0316
oleik	250	300		-,1654 [*]	,04511	,002	-,2757	-,0551
		350		-,1900 [*]	,04511	,000	-,3003	-,0797
	300	250		,1654 [*]	,04511	,002	,0551	,2757
		350		-,0246	,04511	,850	-,1349	,0857
	350	250		,1900 [*]	,04511	,000	,0797	,3003
		300		,0246	,04511	,850	-,0857	,1349
oleic	250	300		,0100 [*]	,00408	,049	,0000	,0200
		350		,0367 [*]	,00408	,000	,0267	,0466
	300	250		-,0100 [*]	,00408	,049	-,0200	,0000
		350		,0267 [*]	,00408	,000	,0167	,0366
	350	250		-,0367 [*]	,00408	,000	-,0466	-,0267
		300		-,0267 [*]	,00408	,000	-,0366	-,0167
linoleik	250	300		-,0550 [*]	,00408	,000	-,0650	-,0450
		350		,2975 [*]	,00408	,000	,2875	,3075
	300	250		,0550 [*]	,00408	,000	,0450	,0650
		350		,3525 [*]	,00408	,000	,3425	,3625
	350	250		-,2975 [*]	,00408	,000	-,3075	-,2875
		300		-,3525 [*]	,00408	,000	-,3625	-,3425
araşidik	250	300		-,0183 [*]	,00408	,000	-,0283	-,0084
		350		-,0125 [*]	,00408	,011	-,0225	-,0025
	300	250		,0183 [*]	,00408	,000	,0084	,0283
		350		,0058	,00408	,337	-,0041	,0158
	350	250		,0125 [*]	,00408	,011	,0025	,0225
		300		-,0058	,00408	,337	-,0158	,0041
alfalinoleik	250	300		,0017	,00408	,912	-,0083	,0116
		350		-,0367 [*]	,00408	,000	-,0466	-,0267
	300	250		-,0017	,00408	,912	-,0116	,0083
		350		-,0383 [*]	,00408	,000	-,0483	-,0284
	350	250		,0367 [*]	,00408	,000	,0267	,0466
		300		,0383 [*]	,00408	,000	,0284	,0483
eykosaolik	250	300		,0142 [*]	,00408	,004	,0042	,0241
		350		,0142 [*]	,00408	,004	,0042	,0241
	300	250		-,0142 [*]	,00408	,004	-,0241	-,0042
		350		,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
	350	250		-,0142 [*]	,00408	,004	-,0241	-,0042
		300		,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100

EK-3

behenic	250	300	-.0008	.00411	.978	-.0109	.0092
		350	.0008	.00411	.978	-.0092	.0109
	300	250	.0008	.00411	.978	-.0092	.0109
		350	.0017	.00411	.914	-.0084	.0117
	350	250	-.0008	.00411	.978	-.0109	.0092
		300	-.0017	.00411	.914	-.0117	.0084
trikosanolc	250	300	.0017	.00403	.910	-.0082	.0115
		350	.0025	.00403	.810	-.0073	.0123
	300	250	-.0017	.00403	.910	-.0115	.0082
		350	.0008	.00403	.977	-.0090	.0107
	350	250	-.0025	.00403	.810	-.0123	.0073
		300	-.0008	.00403	.977	-.0107	.0090
linoserik	250	300	-.0025	.00408	.814	-.0125	.0075
		350	-.0058	.00408	.337	-.0158	.0041
	300	250	.0025	.00408	.814	-.0075	.0125
		350	-.0033	.00408	.695	-.0133	.0066
	350	250	.0058	.00408	.337	-.0041	.0158
		300	.0033	.00408	.695	-.0066	.0133

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = .000.

*. The mean difference is significant at the .05 level.

EK-3

palmitik

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset		
		1	2	3
300	24	22,0283		
250	24		22,2208	
350	24			22,3742
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

palmitoleik

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset		
		1	2	3
350	24	3,8317		
300	24		3,8417	
250	24			3,9325
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

stearik

Tukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset		
		1	2	3
250	24	1,6783		
300	24		1,6992	
350	24			1,7208
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

oleik

Tukey HSD^{a,b}

basinc	N	Subset	
		1	2
250	24	44,7229	
300	24		44,8883
350	24		44,9129
Sig.		1,000	,850

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,024.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

linoleik

Tukey HSD^{a,b}

basinc	N	Subset		
		1	2	3
350	24	21,9442		
250	24		22,2417	
300	24			22,2967
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
mirisitik	0	5	,0025	,00408	,814	-,0075	,0125
		10	,0058	,00408	,337	-,0041	,0158
	5	0	-,0025	,00408	,814	-,0125	,0075
		10	,0033	,00408	,695	-,0066	,0133
	10	0	-,0058	,00408	,337	-,0158	,0041
		5	-,0033	,00408	,695	-,0133	,0066
palmitik	0	5	,3783*	,00408	,000	,3684	,3883

palmitoleik	5	10	1,0733*	,00408	,000	1,0634	1,0833
		0	-,3783*	,00408	,000	-,3683	-,3884
	10	0	-,0733*	,00408	,000	-,0833	-,0634
		5	-,6950*	,00408	,000	-,7050	-,6850
	0	5	,1817*	,00408	,000	,1717	,1916
		10	,3925*	,00408	,000	,3825	,4025
heptadekanolk	0	5	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		10	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
	5	0	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		10	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
	10	0	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
		5	,0000	,00408	1,000	-,0100	,0100
stearik	0	5	-,0558*	,00408	,000	-,0658	-,0459
		10	-,1475*	,00408	,000	-,1575	-,1375
	5	0	,0558*	,00408	,000	,0459	,0658
		10	-,0917*	,00408	,000	-,1016	-,0817
	10	0	,1475*	,00408	,000	,1375	,1575
		5	,0917*	,00408	,000	,0817	,1016
oleik	0	5	-,4425*	,04511	,000	-,5528	-,3322
		10	-,9642*	,04511	,000	-1,0744	-,8539
	5	0	,4425*	,04511	,000	,3322	,5528
		10	-,5217*	,04511	,000	-,6319	-,4114
	10	0	,9642*	,04511	,000	,8539	1,0744
		5	,5217*	,04511	,000	,4114	,6319
oleic	0	5	,0200*	,00408	,000	,0100	,0300
		10	-,0258*	,00408	,000	-,0358	-,0159
	5	0	-,0200*	,00408	,000	-,0300	-,0100
		10	-,0458*	,00408	,000	-,0558	-,0359
	10	0	,0258*	,00408	,000	,0159	,0358
		5	,0458*	,00408	,000	,0359	,0558
linoleik	0	5	-,0583*	,00408	,000	-,0683	-,0484
		10	,2283*	,00408	,000	,2184	,2383
	5	0	,0583*	,00408	,000	,0484	,0683
		10	,2867*	,00408	,000	,2767	,2966
	10	0	-,2283*	,00408	,000	-,2383	-,2184
		5	-,2867*	,00408	,000	-,2966	-,2767

EK-4

araşidik	0	5	-.0567*	.00408	.000	-.0666	-.0467
		10	-.0692*	.00408	.000	-.0791	-.0592
	5	0	.0567*	.00408	.000	.0467	.0666
		10	-.0125*	.00408	.011	-.0225	-.0025
	10	0	.0692*	.00408	.000	.0592	.0791
		5	.0125*	.00408	.011	.0025	.0225
alfalnoiek	0	5	.0000	.00408	1.000	-.0100	.0100
		10	.0450*	.00408	.000	.0350	.0550
	5	0	.0000	.00408	1.000	-.0100	.0100
		10	.0450*	.00408	.000	.0350	.0550
	10	0	-.0450*	.00408	.000	-.0550	-.0350
		5	-.0450*	.00408	.000	-.0550	-.0350
eykosanolik	0	5	-.0167*	.00408	.001	-.0266	-.0067
		10	-.0025	.00408	.814	-.0125	.0075
	5	0	.0167*	.00408	.001	.0067	.0266
		10	.0142*	.00408	.004	.0042	.0241
	10	0	.0025	.00408	.814	-.0075	.0125
		5	-.0142*	.00408	.004	-.0241	-.0042
behenic	0	5	-.0063	.00411	.294	-.0163	.0038
		10	-.0088	.00411	.098	-.0188	.0013
	5	0	.0063	.00411	.294	-.0038	.0163
		10	-.0025	.00411	.817	-.0125	.0075
	10	0	.0088	.00411	.098	-.0013	.0188
		5	.0025	.00411	.817	-.0075	.0125
trikosanolc	0	5	-.0033	.00403	.688	-.0132	.0065
		10	-.0075	.00403	.164	-.0173	.0023
	5	0	.0033	.00403	.688	-.0065	.0132
		10	-.0042	.00403	.560	-.0140	.0057
	10	0	.0075	.00403	.164	-.0023	.0173
		5	.0042	.00403	.560	-.0057	.0140
linosetik	0	5	-.0075	.00408	.172	-.0175	.0025
		10	-.0158*	.00408	.001	-.0258	-.0059
	5	0	.0075	.00408	.172	-.0025	.0175
		10	-.0083	.00408	.117	-.0183	.0016
	10	0	.0158*	.00408	.001	.0059	.0258
		5	.0083	.00408	.117	-.0016	.0183

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = .000.

*. The mean difference is significant at the .05 level.

EK-4

palmitik

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
10	24	21,6183		
5	24		22,3133	
0	24			22,6917
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

palmitoleik

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
10	24	3,6675		
5	24		3,8783	
0	24			4,0600
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

stearik

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
0	24	1,6317		
5	24		1,6875	
10	24			1,7792
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = .000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = .05.

oleik

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
0	24	44,3725		
5	24		44,8150	
10	24			45,3367
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = .024.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = .05.

linoleik

Tukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset		
		1	2	3
10	24	21,9892		
0	24		22,2175	
5	24			22,2758
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = .000.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = .05.

30 ve 50 °C sıcaklık; 250, 300 ve 350 Bar basınç; % 0, % 5, % 10 etanol oranı ve 60, 120 dk sürelerde özütlenen menengiç ekstraktına ait tokoferol izomerleri SPSS istatistiksel analiz sonuçları

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square
Corrected Model	alfa	59183,224 ^a	35	1690,949
	beta	291682,882 ^b	35	8333,797
	gama	487,339 ^c	35	13,924
	delta	882,774 ^d	35	25,222
Intercept	alfa	9299,184	1	9299,184
	beta	597419,413	1	597419,413
	gama	4443,244	1	4443,244
	delta	1277,467	1	1277,467
sıcaklık	alfa	4696,372	1	4696,372
	beta	4,288	1	4,288
	gama	4,922	1	4,922
	delta	,175	1	,175
basınç	alfa	1721,166	2	860,583
	beta	7399,817	2	3699,908
	gama	83,824	2	41,912
	delta	160,993	2	80,497
solvent	alfa	4581,469	2	2290,735
	beta	120237,329	2	60118,664
	gama	58,731	2	29,366
	delta	29,991	2	14,996
süre	alfa	7111,454	1	7111,454
	beta	3264,468	1	3264,468
	gama	1,968	1	1,968
	delta	2,138	1	2,138
sıcaklık * basınç	alfa	1998,841	2	999,420
	beta	8429,020	2	4214,510
	gama	68,814	2	34,407
	delta	77,433	2	38,716
sıcaklık * solvent	alfa	5176,861	2	2588,430
	beta	1405,731	2	702,866
	gama	1,346	2	,673
	delta	45,751	2	22,876
sıcaklık * süre	alfa	5030,396	1	5030,396
	beta	261,362	1	261,362
	gama	20,428	1	20,428
	delta	14,302	1	14,302

EK-5

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	F	Sig.
Corrected Model	alfa	5,905	,000
	beta	5,675	,000
	gama	7,597	,000
	delta	1,826	,038
Intercept	alfa	32,475	,000
	beta	406,845	,000
	gama	2424,119	,000
	delta	92,480	,000
sıcaklık	alfa	16,401	,000
	beta	,003	,957
	gama	2,685	,110
	delta	,013	,911
baskı	alfa	3,005	,062
	beta	2,520	,095
	gama	22,866	,000
	delta	5,827	,006
solvent	alfa	8,000	,001
	beta	40,941	,000
	gama	16,021	,000
	delta	1,086	,349
süre	alfa	24,835	,000
	beta	2,223	,145
	gama	1,074	,307
	delta	,155	,696
sıcaklık * baskı	alfa	3,490	,041
	beta	2,870	,070
	gama	18,772	,000
	delta	2,803	,074
sıcaklık * solvent	alfa	9,039	,001
	beta	,479	,624
	gama	,367	,695
	delta	1,656	,205
sıcaklık * süre	alfa	17,567	,000
	beta	,178	,676
	gama	11,145	,002
	delta	1,035	,316

EK-5

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square
basiñç * solvent	alfa	5053,179	4	1263,295
	beta	11281,910	4	2820,477
	gama	77,544	4	19,388
	delta	56,428	4	14,108
basiñç * süre	alfa	1972,327	2	986,164
	beta	26157,195	2	13078,597
	gama	19,028	2	9,514
	delta	37,449	2	18,725
solvent * süre	alfa	5048,555	2	2524,277
	beta	38180,640	2	19090,320
	gama	16,729	2	8,365
	delta	116,228	2	58,113
sicaklik * basiñç * solvent	alfa	2759,342	4	689,836
	beta	7063,124	4	1765,781
	gama	88,251	4	22,063
	delta	134,989	4	33,747
sicaklik * basiñç * süre	alfa	1740,561	2	870,281
	beta	4137,507	2	2068,753
	gama	2,598	2	1,299
	delta	4,343	2	2,172
sicaklik * solvent * süre	alfa	4714,777	2	2357,388
	beta	4973,731	2	2486,865
	gama	4,888	2	2,443
	delta	29,187	2	14,593
basiñç * solvent * süre	alfa	4705,600	4	1176,400
	beta	14912,268	4	3728,067
	gama	27,897	4	6,974
	delta	21,914	4	5,478
sicaklik * basiñç * solvent * süre	alfa	2872,324	4	718,081
	beta	43974,493	4	10993,623
	gama	10,372	4	2,593
	delta	151,459	4	37,865
Error	alfa	10308,700	36	286,353
	beta	52863,064	36	1468,418
	gama	65,986	36	1,833
	delta	497,286	36	13,813
Total	alfa	78791,108	72	
	beta	941965,358	72	

EK-5

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	F	Sig.
basınç * solvent	alfa	4,412	,005
	beta	1,921	,128
	gama	10,576	,000
	delta	1,021	,409
basınç * süre	alfa	3,444	,043
	beta	8,907	,001
	gama	5,191	,010
	delta	1,356	,271
solvent * süre	alfa	8,815	,001
	beta	13,001	,000
	gama	4,563	,017
	delta	4,207	,023
sıcaklık * basınç * solvent	alfa	2,409	,087
	beta	1,203	,327
	gama	12,037	,000
	delta	2,443	,084
sıcaklık * basınç * süre	alfa	3,039	,060
	beta	1,409	,258
	gama	,709	,499
	delta	,157	,855
sıcaklık * solvent * süre	alfa	8,232	,001
	beta	1,694	,198
	gama	1,333	,276
	delta	1,056	,358
basınç * solvent * süre	alfa	4,108	,008
	beta	2,539	,057
	gama	3,805	,011
	delta	,397	,810
sıcaklık * basınç * solvent * süre	alfa	2,508	,059
	beta	7,487	,000
	gama	1,415	,249
	delta	2,741	,043
Error	alfa		
	beta		
	gama		
	delta		
Total	alfa		
	beta		

EK-5

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) basıncı	(J) basıncı	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
alfa	250	300	10,99817	4,884949	,076
		350	9,61938	4,884949	,135
	300	250	-10,99817	4,884949	,076
		350	-1,36879	4,884949	,958
	350	250	-9,61938	4,884949	,135
		300	1,36879	4,884949	,958
beta	250	300	-13,93308	11,062016	,427
		350	10,83488	11,062016	,594
	300	250	13,93308	11,062016	,427
		350	24,76798	11,062016	,078
	350	250	-10,83488	11,062016	,594
		300	-24,76798	11,062016	,078
gama	250	300	,36754	,390825	,619
		350	2,45042 ^a	,390825	,000
	300	250	-,36754	,390825	,619
		350	2,08288 ^a	,390825	,000
	350	250	-2,45042 ^a	,390825	,000
		300	-2,08288 ^a	,390825	,000
delta	250	300	3,53038 ^a	1,072905	,006
		350	2,61041	1,072905	,051
	300	250	-3,53038 ^a	1,072905	,006
		350	-,91996	1,072905	,670
	350	250	-2,61041	1,072905	,051
		300	,91996	1,072905	,670

EK-5

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) basıncı	(J) basıncı	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
alfa	250	300	-,95210	22,92843
		350	-2,32089	21,55964
	300	250	-22,92843	,95210
		350	-13,30906	10,57148
	350	250	-21,55964	2,32089
		300	-10,57148	13,30906
beta	250	300	-40,97194	13,10577
		350	-16,20398	37,87373
	300	250	-13,10577	40,97194
		350	-2,27090	51,80681
	350	250	-37,87373	16,20398
		300	-51,80681	2,27090
gama	250	300	-,58775	1,32283
		350	1,49512	3,40571
	300	250	-1,32283	,58775
		350	1,12758	3,03817
	350	250	-3,40571	-1,49512
		300	-3,03817	-1,12758
delta	250	300	,90788	6,15287
		350	-,01209	5,23291
	300	250	-6,15287	-,90788
		350	-3,54246	1,70254
	350	250	-5,23291	,01209
		300	-1,70254	3,54246

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 13,813.

*. The mean difference is significant at the ,05 level.

EK-5

alfaTukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset
		1
300	24	7,24567
350	24	8,61446
250	24	18,23383
Sig.		,076

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.
The error term is Mean Square (Error) = 286,353.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

betaTukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset
		1
350	24	79,22296
250	24	90,05783
300	24	103,99092
Sig.		,078

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.
The error term is Mean Square (Error) = 1468,418.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

gamaTukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset	
		1	2
350	24	6,34458	
300	24		8,42746
250	24		8,79500
Sig.		1,000	,619

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = 1,833.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

deltaTukey HSD^{a,b}

basınç	N	Subset	
		1	2
300	24	2,72875	
350	24	3,64871	3,64871
250	24		6,25913
Sig.		,670	,051

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = 13,813.

- a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.
- b. Alpha = ,05.

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.
alfa	0	5	19,29458 [*]	4,884949	,001
		10	12,31771 [*]	4,884949	,042
	5	0	-19,29458 [*]	4,884949	,001
		10	-6,97688	4,884949	,337
	10	0	-12,31771 [*]	4,884949	,042
		5	6,97688	4,884949	,337
beta	0	5	-93,40929 [*]	11,062016	,000
		10	-77,86329 [*]	11,062016	,000
	5	0	93,40929 [*]	11,062016	,000
		10	15,54600	11,062016	,349
	10	0	77,86329 [*]	11,062016	,000
		5	-15,54600	11,062016	,349
gama	0	5	-1,94250 [*]	,390825	,000
		10	-1,88817 [*]	,390825	,000
	5	0	1,94250 [*]	,390825	,000
		10	,05433	,390825	,989
	10	0	1,88817 [*]	,390825	,000
		5	-,05433	,390825	,989
delta	0	5	-1,03025	1,072905	,606
		10	-1,55358	1,072905	,328
	5	0	1,03025	1,072905	,606
		10	-,52333	1,072905	,878
	10	0	1,55358	1,072905	,328
		5	,52333	1,072905	,878

EK-6

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) solvent	(J) solvent	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
alfa	0	5	7,35432	31,23485
		10	,37744	24,25798
	5	0	-31,23485	-7,35432
		10	-18,91714	4,96339
	10	0	-24,25798	-,37744
		5	-4,96339	18,91714
beta	0	5	-120,44815	-66,37044
		10	-104,90215	-50,82444
	5	0	66,37044	120,44815
		10	-11,49285	42,58485
	10	0	50,82444	104,90215
		5	-42,58485	11,49285
gama	0	5	-2,89779	-,98721
		10	-2,84346	-,93287
	5	0	,98721	2,89779
		10	-,90096	1,00963
	10	0	,93287	2,84346
		5	-1,00963	,90096
delta	0	5	-3,65274	1,59225
		10	-4,17608	1,06892
	5	0	-1,59225	3,65274
		10	-3,14583	2,09916
	10	0	-1,06892	4,17608
		5	-2,09916	3,14583

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 13,813.

*. The mean difference is significant at the ,05 level.

EK-6

alfaTukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset	
		1	2
5	24	2,60750	
10	24	9,58438	
0	24		21,90208
Sig.		,337	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 286,353.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

gamaTukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset	
		1	2
0	24	6,57879	
10	24		8,46696
5	24		8,52129
Sig.		1,000	,989

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 1,833.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

betaTukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset	
		1	2
0	24	33,99971	
10	24		111,86300
5	24		127,40900
Sig.		1,000	,349

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 1468,418.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.

deltaTukey HSD^{a,b}

solvent	N	Subset
		1
0	24	3,35092
5	24	4,38117
10	24	4,90450
Sig.		,328

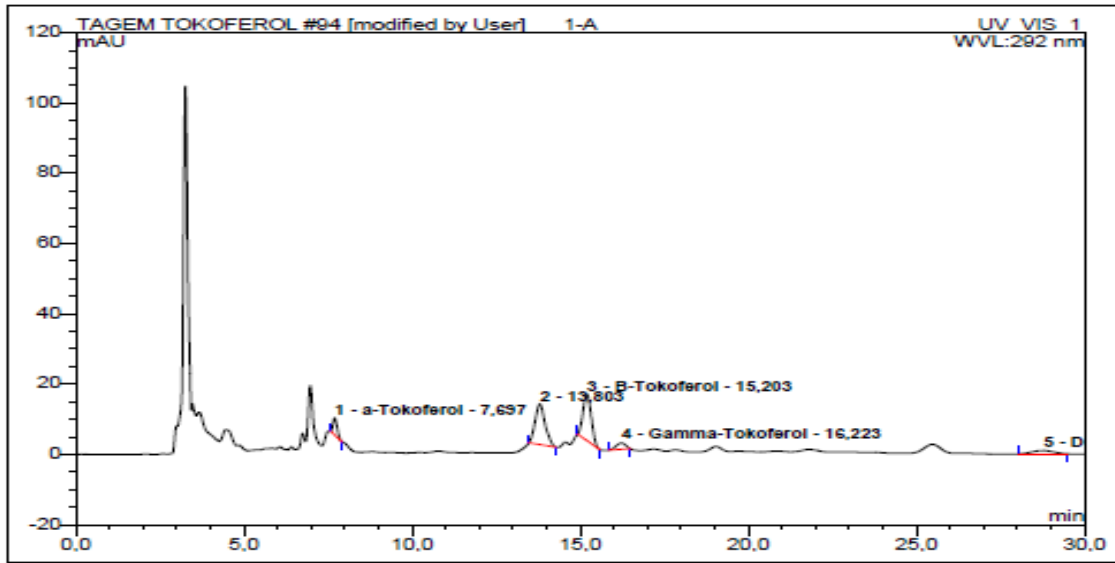
Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square (Error) = 13,813.

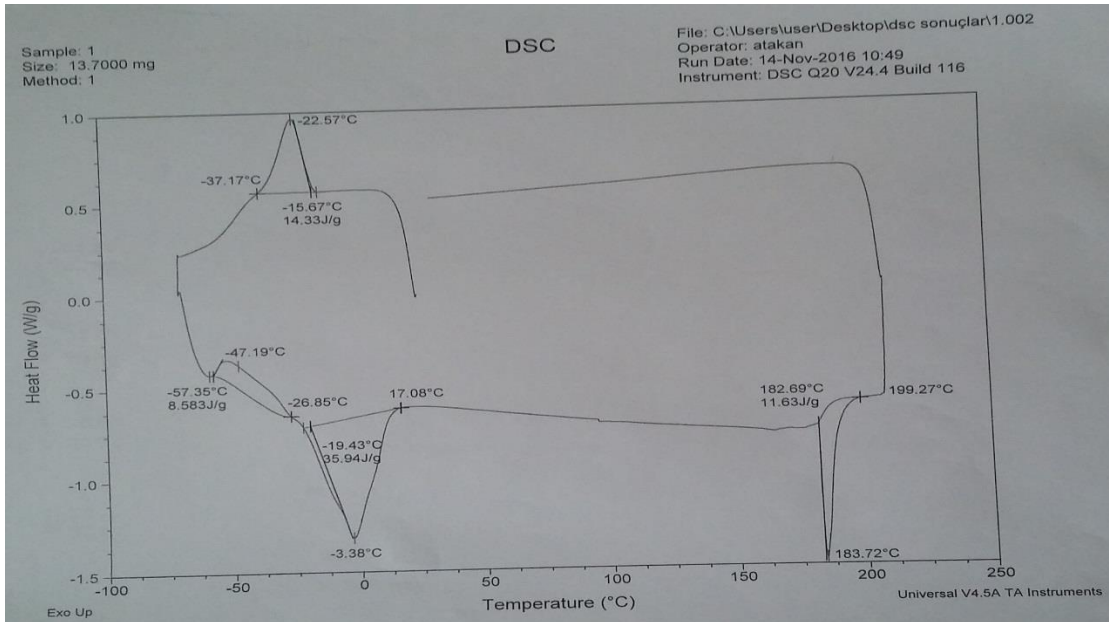
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = ,05.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount ppm	Type
1	7,70	a-Tokoferol	4,839	0,686	7,07	1,012	BMB*
2	13,80	n.a.	11,528	3,966	40,86	n.a.	BMB*
3	15,20	B-Tokoferol	13,159	3,759	38,72	6,670	BMB*
4	16,22	Gamma-Tokoferol	1,803	0,574	5,91	0,749	BMB*
5	28,79	Delta-Tokoferol	0,995	0,722	7,44	2,192	BMB
Total:			32,324	9,707	100,00	10,624	

Tokoferol analizlerine ait örnek bir HPLC kromatogramı



Diferansiyel taramalı kalorimetreye ait örnek bir termogram

EK-7

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Atakan SÜR

Doğum Yeri: ERZURUM

Doğum Yılı: 1990

Medeni Hali: Bekar

E-posta: atakan.sur@yandex.com

Eğitim

Lisans (2008-2013): Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil

İngilizce (İleri düzey)

İş Deneyimi:-

Deneyim Alanları:-

Tezden üretilmiş projeler ve bütçesi: FHD-2015-5503 nolu Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi "Hızlı Destek Projesi" kapsamında yaklaşık 21600 TL bütçe ile desteklenmiştir.

Tezden üretilmiş yayınlar:-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:24/04/2017

Tez Başlığı: Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Ekstrakte Edilen Menengiç (*Pistacia terebinthus* L.) Ekstraktının ve Yağının İncelenmesi

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler, d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 84 sayfalık kısmına ilişkin, 24/04/2017 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: ATAKAN SÜR

Öğrenci No: N13125886

Anabilim Dalı: GIDA BİLİMLERİ

Programı: GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

24/04/2017
Atakan Sür

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Halil VURAL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)