

## Mikrodalga Destekli Soxhlet Cihazı ile Fındık Yağı Ekstraksiyonunun Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

İlknur Tunç, Firdevs Çalışkan, Gülcan Özkan, Erkan Karacabey✉

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta

Geliş Tarihi (Received): 10.01.2014, Kabul Tarihi (Accepted): 06.03.2013

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): [erkankaracabey@sdu.edu.tr](mailto:erkankaracabey@sdu.edu.tr) (E. Karacabey)

☎ 0 246 211 16 24 📠 0 246 237 08 59

### ÖZET

Bileşiminde bulunan yüksek orandaki yağ ve yağ biyoaktif bileşenleri bakımından fındık önemli bir gıda maddesidir. Bu çalışmada fındıktan maksimum yağ verimine sahip ve rafine edilmeden tüketilebilecek kalitede fındık yağı üretimi için mikrodalga destekli Soxhlet sistemi (yeşil ekstraksiyon tekniği) kullanım olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında, mikrodalga destekli Soxhlet sistemi ile yağ ekstraksiyonu için optimizasyon amaçlı, farklı ekstraksiyon sıcaklıkları (36-64°C) ve süreleri (10-80 dakika) kullanılarak merkezi karma tasarım ile deneme deseni hazırlanmıştır. Deneme deseni maksimum yağ verimi elde etmek ve kalite kriterleri olan serbest asitlik ve peroksit değerlerini minimize etmek için optimize edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen modeller, mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyonu ile fındık yağı eldesini çalışılan değişken aralıklarında yüksek başarı ile tahmin etmiştir ( $R^2 > 0.75$ ). Çalışmada ekstraksiyon sıcaklığının yağ verimi üzerinde artırıcı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda yağ kalite kriterleri olan serbest asitlik ve peroksit değerinin ekstraksiyon parametrelerinin (sıcaklık ve süre) her ikisi ile önemli değişimler gösterdikleri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fındık, Mikrodalga, Ekstraksiyon optimizasyonu, Yanıt yüzey yöntemi, Gıda işleme

### Optimization of Hazelnut Oil Extraction by Microwave Assisted-Soxhlet Equipment using Response Surface Methodology

### ABSTRACT

Hazelnut is an important food in terms of the high proportion of oil and oil bioactive components in the composition of oil. In this study, the potential use of the microwave-assisted Soxhlet system (green extraction technique) for the production of maximum oil yield from hazelnut and oil with high quality that can be consumed without refining was investigated. Central composite design with different extraction temperatures (36-64°C) and time (10-80 min) was used as an experimental design for the optimization of oil extraction by the microwave-assisted Soxhlet system. The experimental design was optimized for maximum oil recovery and for the minimum of free acidity and peroxide values as quality parameters. The models used in this study estimated the hazelnut oil production by microwave assisted-Soxhlet extraction with high success ( $R^2 > 0.75$ ). In the study, the presence of the favourable effect of extraction temperature on oil yield was found. Meanwhile free acidity and peroxide value as quality criteria was found to display significant changes with both extraction parameters of temperature and time.

**Key Words:** Hazelnut, Microwave, Extraction optimization, Response surface methodology, Food processing

## GİRİŞ

Kökünü bundan 2500 yıl öncesine dayanan fındık, *Corylus maxima* M. ve *Corylus avellana* L. türlerinin hibritlerinden oluşan bir kültür bitkisidir ve ilk kez Trabzon ve yöresinde kültüre alınmıştır [1, 2]. Ülkemizle özdeşleşmiş bir meyve olan fındık, Karadeniz bölgesinde yaklaşık 8 milyon kişiye gelir sağlamaktadır.

Türkiye dünya fındık üretiminde %70'lik payı ile en büyük üretici ve %79'luk payı ile en güçlü ihracatçı konumundadır [3]. Son 8 yıllık ortalama veriler dikkate alındığında; ülkemiz üretimi 595 bin ton (%70), diğer ülke üretimleri ise 253 bin ton (%30) civarındadır. Dünya fındık tüketiminin tamamına yakın kısmı (%91), Avrupa Birliği ve diğer Avrupa ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir [3]. Fındık ihracatı son yıllara kadar kabuklu ve doğal fındık şeklinde iken, son zamanlarda işlenmiş fındık ürünleri önem kazanmaya başlamıştır. Bunun sonucunda kaliteye etkili bileşim unsurlarının yanında teknolojik araştırmalar ile ürün geliştirmeye yönelik çalışmaların önemi artmıştır.

Fındık çeşitli şekillerde tüketilmekle beraber iç fındığın %80'i çikolata sanayinde (kıyılmış, dilimlenmiş, öğütülmüş olarak) bisküvi, şekerleme, tatlı, pasta ve dondurma yapımında kullanılırken, iç piyasada ve ihracatta değerlendirilemeyen fındıklar ise yağlık olarak değerlendirilmektedir [4]. İnsan beslenmesinde önemli bir yeri olan fındık yağı, yağ asidi kompozisyonu bakımından zeytinyağına benzediği için beslenmede önemli bir yağ çeşidi olarak düşünülmekte ve yaygınlaştırılması amaçlanmaktadır. Fındık yağı %78 oleik asit içeriği ile tekli doymamış yağ asitleri grubundadır. Toplam çoklu doymamış yağ asitleri miktarı %13.6-14.4 olup, linoleik asit miktarı %13.5- 14.2 ve linolenik asit miktarı ise iz miktardadır. Doymuş yağ asitleri içeriği ise %7.2-7.7'dir [5, 6].

Endüstride farklı bitkisel kaynaklardan yağ ekstraksiyonunda, çözgen, su, Soxhlet, süper kritik akışkan, ultra ses, mekanik presleme vb. gibi birçok ekstraksiyon tekniği mevcuttur. Bunlardan bazıları zaman alıcı (Soxhlet, ultra-ses), bazıları düşük verime sahip (mekanik presleme), bazıları pahalı (süper kritik akışkan) bazıları da yüksek enerji gerektiren (basıncılı sıvı) ekstraksiyonlar olarak tanımlanmıştır [7-13]. Ancak bazı dezavantajlarına rağmen, bunlardan hidrolik presleme, expeller baskı ve çözgen ekstraksiyonları bugüne kadar yağ ekstraksiyonu için endüstriyel amaçla en sık kullanılan teknikler olmuştur [7, 14-16]. Expeller baskı ile genellikle çok yüksek yağ içeriğine (%20 üzerinde) sahip olan tohumların yağ içeriği azaltılmakta, sonra aynı örneklerden kalan yağın eldesi çözgen ekstraksiyonu ile yapılmaktadır [14]. Nispeten düşük yağ içeriği (%18-20) olan tohumlar için ise, direkt çözgen ekstraksiyonu kullanılmaktadır [17, 18]. Apolar yağ çözgenleri içerisinde ise hekzan en yaygın olanıdır [19]. Çözgen ekstraksiyonu, preslemeye göre kalıntı yağ içeriğinin düşük olması [14] ve ekstraksiyon hızı ile daha avantajlıdır. Çözgen ekstraksiyonunda ilk adım genellikle difüzyon, ikinci adım ise ozmozdur [14, 18]. Verimlilik ise çözgenin tipi, bileşimi, süre, sıcaklık ve katı-sıvı oranına göre değişir [12, 15, 20-23].

Günümüzde yeni teknolojilerin bilim dünyasına kazandırılmasıyla birlikte yeni yöntemler geliştirilmekte, bunların avantajlarından günümüz proseslerinde yararlanma yoluna gidilmektedir. Bu bağlamda son zamanlarda temel bileşenlerin ekstraksiyonunda çevre dostu ve ekonomik olması nedeniyle mikrodalga enerjisi kullanımına yönelik eğilim artmıştır [22, 24]. Mikrodalgalar, elektromanyetik dalgalar ve elektromanyetik spektrumda 300 MHz – 300 GHz aralığında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi, ekstraksiyon verimi ve kalitesi, ekstraksiyon kapasitesi, düşük enerji tüketimi, kısa işlem süresi ve çözücü miktarının azlığı açısından ekonomik olması gibi avantajları ile diğer uygulamalar arasında öne çıkmaktadır [25-27]. İlk kez Ganzler ve ark. [28] tarafından uygulanan mikrodalga destekli ekstraksiyon, önceleri kromatografi için örnek hazırlama tekniği olarak kullanılmış ve yapılan çalışmalarla tohumlar, besinler ve biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda klasik Soxhlet ve katı/sıvı ekstraksiyonundan daha verimli olduğu bulunmuştur [29]. Ayrıca bilimsel çalışmalarda farklı yöntemlerin kombinasyonu şeklindeki kullanımından da faydalanılmaktadır. Bu sayede sinerjetik etki sağlanmaya çalışılmakta, farklı yöntemlerin negatif yönlerinin kombinasyonla ortadan kaldırılması hedeflenmektedir. Garcia-Ayuso ve ark. [30] tarafından mikrodalga ve Soxhlet'in kombine edildiği yeni bir sistem oluşturulmuştur. Mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyon adı verilen bu ekstraksiyon sistemi mikrodalga enerjisi ile çalışan ve ekstraksiyon döngüsü Soxhlet'ten modifiye edilen cihaz sayesinde etkin bir ekstraksiyon amaçlanmıştır.

Bilimsel çalışmaların incelenmesinde önemli noktalar proses üzerine etkili içsel ve çevresel faktörlerin belirlenmesi, etkileşimlerinin ortaya konması, proseslerin etkili faktörler açısından modellenmesi işlemin anlaşılması, açıklanması, planlanması için büyük önem arz etmektedir. Bu amaçlara yönelik olarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları önemli bir basamaktır. Optimizasyon işlemleri ve sonucunda elde edilen değişkenlerin bir fonksiyonu olan matematiksel modeller, prosesler hakkında denemeler öncesi tahminler yapmada, sistem tasarımlarından ve laboratuvar ölçekli çalışmalardan endüstriyel sistemlere geçişlerde anahtar rol oynamaktadır. Bu nedenler göz önüne alındığında bir çalışmanın optimizasyonunun yapılmasının gerekliliği daha iyi anlaşılmaktadır. Genel olarak optimizasyon işlemi, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. İstatistiksel optimizasyon metodlarından biri olan yanıt yüzey yöntemi ise, gıda işlemede verim ve ürün kalite kabulünün yüksek olması için kullanılan ve optimizasyonu da içeren bir tekniktir. Prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişkenler, yanıtlar ise bağımlı değişkenler olarak adlandırılmaktadır. Optimum bölge, yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi veya istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu veya lineer olmayan programlama yaklaşımları kullanılarak belirlenmektedir.

Yukarıda besin değeri ve sağlık üzerine sayısız olumlu etkileri olan fındıkta yapılmış yurt içi araştırmaların çoğu ülkemizde üretilen çeşitlerin ticareti, kavrulması, bileşimi ve sağlık üzerine etkilerini kapsamaktadır [4, 31-36]. Az sayıdaki yurt dışı yayınlarda ise, sınırlı sayıda fındık çeşitlerinin bileşimi [37], mikrodalga kavurma optimizasyonları ile [38] farklı cihaz ve ekstraksiyon şartlarının yağ verimi üzerine etkisi araştırılmıştır [39, 40]. Ancak çevre dostu ekstraksiyon tekniklerinden biri olan mikrodalga destekli fındık yağı ekstraksiyonu ve ekstraksiyon optimizasyonu konusunda literatür bilgilerimize göre herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır.

Yukarıdaki bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmada, fındıktan maksimum yağ verimine sahip ve rafine edilmeden tüketilebilecek kalitede fındık yağı üretimi için mikrodalga destekli Soxhlet sistemi (yeşil ekstraksiyon tekniği) kullanım olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Seçilen modellerin yeterliliğinin tespiti regresyon katsayısı, düzeltilmiş regresyon katsayısı ve uyum eksikliği testi (Lack of Fit Test) ile yapılmıştır. Optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Isparta Beşler Kuruyemiş ve Gıda Maddeleri İmalat Pazarlama Ticaret A.Ş.'den temin edilen fındık içi, ekstraksiyon öncesi 105°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş, ardından fındıklar blender (Waring

blender, 8011 EB) ile parçalanarak 2 mm elek çapına sahip sertifikalı eleklerden geçirilerek sınıflandırılmıştır.

### Metot

#### Soxhlet Yağ Ekstraksiyonu (%)

Etüvde 105°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş ve öğütülmüş fındık örneklerinden 10 g tartılmış 200 mL hekzan ile Soxhlet cihazında 4 saat ekstrakte edilmiştir [41]. Evaporasyon sonrası ham yağ miktarı ml yağ/100 g kuru örnek olarak hesaplanmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

#### Mikrodalga Destekli Soxhlet ile Yağ Ekstraksiyonu

Çalışmalarda sıcaklık hassasiyetli ve soğutmalı modifiye mikrodalga destekli Soxhlet cihazı (Milestone, Italy) kullanılmıştır. Modifikasyon, Milestone marka DryDIST modelli cihazın uçucu yağlar için mevcut cam malzemelerinin yerine Soxhlet cam malzemelerinin (balon ve geri soğutucu) kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon haznesine 75 g öğütülmüş fındık tartıldıktan sonra üzerine 500 mL hekzan eklenmiş ve mikrodalga enerjisi kullanılarak deneme desenine (Tablo 1) göre yağ ekstraksiyonu yapılmıştır. Elde edilen misella (fındık+yağ+çözgen karışımı) kaba filtre kâğıdından süzülerek partiküller uzaklaştırılmış ve Rotary evaporatör (Heildolph, Almanya) kullanılarak çözgen uçurulmuştur. Yağ miktarı mL yağ/100 g kuru örnek olarak belirlendikten sonra, yağ örnekleri analizlere kadar 4°C'de ağız kapalı olarak saklanmıştır.

Tablo 1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış değerleri

Bağımsız değişkenler	Faktör Seviyeleri				
	En düşük (-1.41)	Düşük (-1)	Merkez (0)	Yüksek (1)	En yüksek (1.41)
Sıcaklık (Faktör 1, X1)	36	40	50	60	64
Süre (Faktör 2, X2)	10	20	45	70	80

### Yanıt Yüzey Metodu Deneysel Tasarımı

Fındıktan yağ ekstraksiyon veriminin, yağlarda serbest asitlik ve peroksit değerlerinin yanıt yüzeylerinin oluşturulması için Yanıt Yüzey Metodu (Response Surface Method, RSM) kullanılmıştır. Deneysel tasarım olarak Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) seçilmiştir. Bağımsız değişkenler sıcaklık (X1) ve süre (X2). Bağımlı değişkenler ise yağ verimi (Z1), serbest asitlik (Z2) ve peroksit değerleridir (Z3). Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış değerleri Tablo 1' de gösterilmiştir.

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=i+1}^2 \beta_{ij} X_i X_j$$

Eşitlikte Z bağımlı değişken, X bağımsız değişken,  $\beta_0$  sabit katsayı,  $\beta_i$  birinci dereceden (Doğrusal) denklem

Uygulanan merkezi karma tasarımına ait denemelerin değişkenleri (sıcaklık ve süre) ve bu denemelere karşılık gelen bağımlı değişkenler (verim, serbest asitlik ve peroksit değeri) Tablo 2'de sunulmuştur. Deney verileri Minitab İstatistiksel Analiz Yazılımı (Minitab 16.1.1) kullanılarak analiz edilmiştir. Model yeterliliği,  $R^2$  ve düzeltilmiş- $R^2$  katsayıları ve uyum eksikliği (lack-of-fit) testleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Yanıt yüzeyleri ve tasarımları yaklaşımında Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) kullanılmıştır. Modeller iki değişkenli ikinci dereceden eşitliğe göre belirlenmiştir (Eşitlik 1).

Eşitlik (1)

katsayısı,  $\beta_{ii}$  ikinci dereceden denklem katsayısı ve  $\beta_{ij}$  iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır.

Tablo 2. Merkezi karma tasarım deney sonuçları

Deney no <sup>a</sup>	Kodlanmış Değişkenler		Bağımsız Değişkenler		Bağımlı Değişkenler		
	X1	X2	Sıcaklık	Süre	Verim (%)	Serbest Asitlik	Peroksit Değeri
1	1	-1	60.0	20.0	50.7	0.4	6.3
2	1	1	60.0	70.0	53.3	0.5	6.2
3	0	0	50.0	45.0	57.3	0.4	4.3
4	-1.41421	0	36.0	45.0	44.0	0.5	5.8
5	0	0	50.0	45.0	54.7	0.4	3.8
6	0	0	50.0	45.0	57.3	0.3	3.7
7	0	0	50.0	45.0	56.0	0.4	4.2
8	1.414214	0	64.0	45.0	50.7	0.5	4.4
9	-1	1	40.0	70.0	50.7	0.5	4.7
10	0	1.414214	50.0	80.0	58.7	0.5	4.7
11	-1	-1	40.0	20.0	46.7	0.4	6.5
12	0	0	50.0	45.0	53.3	0.4	4.2
13	0	-1.41421	50.0	10.0	45.3	0.5	5.6

<sup>a</sup> Rastgele seçilmiş

### Serbest Asitlik ve Peroksit Değerinin Belirlenmesi

Yağların kalite açısından değerlendirilmesinde ve sınıflandırılmasında kullanılan serbest asitlik değerini belirlemek için AOCS Metodu kullanılmıştır [42]. Analizler üç paralel halinde yapılmış ve sonuçlar % oleik asit cinsinden hesaplanmıştır. Peroksit değeri, sıvı yağlarda var olan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağdaki aktif oksijenin mili eşdeğer olarak miktarıdır. Peroksit sayısı AOCS Metoduna göre belirlenmiştir [43]. Analizler üç paralel halinde yapılmış ve sonuçlar mEq O<sub>2</sub> olarak hesaplanmıştır.

### BULGULAR ve TARTIŞMA

#### Fındık Yağı Ekstraksiyon Verimi

Soxhlet ekstraksiyon yönteminde hekzanla 80°C'de 4 saat yapılan işlem sonucunda fındık verimi %57.30 olarak belirlenmiştir. Bu değer mikrodalga enerjisi ile 64°C, 45 dakikada yapılan çalışmada elde edilen fındık veriminden (%50.7) yüksek iken, 50°C derece ve 80 dakikada yapılan denemeye ait fındık veriminden (%58.67) düşük bulunmuştur. Sonuçlar mikrodalga enerjisinin Soxhlet ile karşılaştırıldığında yağ verimi açısından daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta çalıştığını göstermiştir. Mikrodalga enerjisi kullanılarak elde edilen yağ veriminin konvansiyonel Soxhlet uygulamasından daha fazla olduğunu belirten Moreno ve ark. [44] yapmış oldukları çalışmada, avokadodan yağ ekstraksiyonu için sadece Soxhlet yöntemi uygulandığında verimin %54 olduğunu, Soxhlet ekstraksiyonu ve mikrodalga ön işleme birleştirildiğinde ise ekstraksiyon veriminin %97'ye çıktığını tespit etmişlerdir. Yine iki yöntemin karşılaştırıldığı çalışmalarda, Kaniitkar ve ark. [45], soya fasulyesi yağı ekstraksiyon süresinin Soxhlet yönteminde 12 saat iken mikrodalga destekli sistemde 20 dakika olduğunu ve mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen soya yağı verimlerinin tüm zaman - sıcaklık kombinasyonlarında geleneksel Soxhlet yöntemine göre daha yüksek olduklarını belirlemişlerdir. Kaniitkar ve ark. [45], diğer bir çalışmaları olan pirinç kepeği yağ ekstraksiyon verimi içinde benzer sonuçlar bulmuşlardır. Pirinç kepeğinde maksimum yağ verimini (%17.2) mikrodalga ile 120°C ve 20 dakikalık işlem ile elde

etmişler, geleneksel yöntemle ise aynı sıcaklık ve süre kombinasyonunda maksimum yağ verimini %12.4 olarak tespit etmişlerdir.

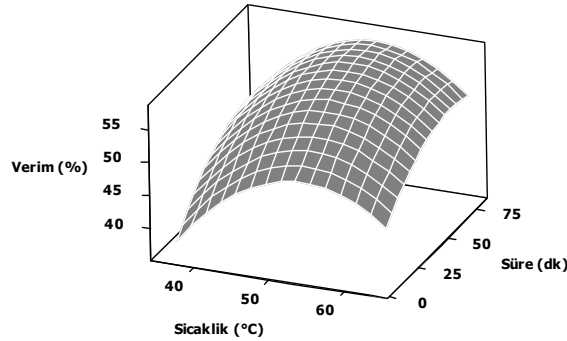
Fındık yağı verimi üzerine yapılan çalışmalarda deneysel tasarıma göre gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modelde istatistiksel olarak önemli olan sıcaklık değişkeni ( $p < 0.05$ ) ve önemsiz olan süre değişkeni ( $p > 0.05$ ) birlikte yer almıştır. Sıcaklık ve süre değişkenlerinin çapraz etkileşimleri de istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ( $p > 0.05$ ). Değerlendirme parametreleri fındık yağı veriminin tahmininde model performansının yüksek olduğunu göstermiştir ( $R^2 > 0.85$ ) (Tablo 3).

Şekil 1'de ekstraksiyon parametreleri olan sıcaklık ve süreye bağlı yağ veriminin değişimi görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere sıcaklık artışının yağ verimi üzerinde olumlu etkisi mevcuttur (Tablo 3 ve Şekil 1). Çalışılan aralıkta verimde belirli bir noktaya kadar sıcaklık artışına bağlı olarak artış gözlenmiştir. Ancak 50-55°C'den sonra ekstraksiyon sıcaklığının artırılmasının verim üzerinde tersi yönde bir etkisi olmuş ve verim süreye bağlı olmaksızın azalmıştır. Diğer ekstraksiyon parametresi, süre istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ( $p > 0.05$ ). Çalışmada sıcaklık aralığının en düşük olduğu 36°C'de 45 dakika süre ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminin verimi %44 civarında bulunmuşken, sıcaklığın 60°C'ye çıkışı ile yağ verimi (%) süreye bağlı olarak %50.7 ile %53.3 arasında değişmiş, ileri sıcaklık artışıyla (64°C) bu değer %50.7'ye düşmüştür (Tablo 2). Çalışma sonuçlarında gözlemlenen sıcaklık etkisine benzer sonuçlar Kaniitkar ve ark. [45] araştırmalarında da bulunmuştur. Çalışmalarında soya fasulyesinden mikrodalga enerjisi kullanılarak yapılan yağ ekstraksiyonunda 100 ile 120°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen 3 dakikalık ekstraksiyonlar sonucundaki yağ verimlerinin düşük sıcaklıklara göre sırasıyla %11.1 ve %10.7 oranında azaldığı bildirilmiştir. Mikrodalga ekstraksiyonunda sıcaklık artışına bağlı gerçekleşen verimdeki azalış, hücre duvarında meydana gelen yapısal değişikliklerin hücre içi veya dışına çözgen difüzyonunu engelleyebileceği ve yağ verimini düşürebileceği şeklinde açıklanabilir.

Tablo 3. Model katsayıları ve model değerlendirme parametreleri

Bağımsız Değişkenler	Katsayılar		
	Verim (%)	Serbest Asitlik % oleik asit	Peroksit Değeri mEq O <sub>2</sub>
$\beta_0$	-70.3566*	1.52018***	30.0402**
$\beta_1$	4.3283**	-0.04270**	-0.8272*
$\beta_2$	0.4416 <sup>ns</sup>	-0.00467 <sup>ns</sup>	-0.2115*
$\beta_{11}$	-0.0406**	0.00045**	0.0074*
$\beta_{22}$	-0.0027 <sup>ns</sup>	0.00008***	0.0012*
$\beta_{12}$	-0.0014 <sup>ns</sup>	-0.00004 <sup>ns</sup>	0.0017 <sup>ns</sup>
Model	**	**	*
1.derece değişkenler	**	**	**
2.derece değişkenler	**	***	**
Değişkenlerin çapraz etkileşimi	ns	ns	**
$R^2$	0.88	0.92	0.76
Düzeltilmiş- $R^2$	0.79	0.86	0.58
Uyum eksikliği	0.205	0.292	0.019

<sup>a</sup>Polinom model (Eşitlik 1) uyum eksikliği (lack-of-fit) testi ile 0.01 seviyesinde geri eleme yöntemi ile ayarlanmıştır. Eşitlikte Z bağımlı değişken, X bağımsız değişken,  $\beta_0$  sabit katsayı,  $\beta_i$  Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı,  $\beta_{ii}$  ikinci dereceden denklem katsayısı ve  $\beta_{ij}$  iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. <sup>ns</sup>, İstatistiksel olarak önemsiz ( $p > 0.05$ ); \*, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ( $p < 0.05$ ); \*\*, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ( $p < 0.01$ ); \*\*\*, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ( $p < 0.001$ ).



Şekil 1. Sıcaklık ve sürenin yağ ekstraksiyon verimine (%) etkisi

### Fındık Yağında Serbest Asitlik Değeri

Serbest yağ asitliği, yağlarda bağlı olmayan serbest toplam yağ asitlerinin yüzde miktarının ifadesidir ve oleik asit yüzdesi olarak belirtilir [46]. Bu değer "1 gram yağın nötürleştirilmesi için gerekli potasyum hidroksit veya sodyum hidroksitin mg olarak ağırlığının" oleik asit olarak ifade edilmesidir. Aynı zamanda serbest asitlik miktarı yağlarda kalitenin göstergesi olup, asitlik miktarıyla kalite arasında ters orantı mevcuttur.

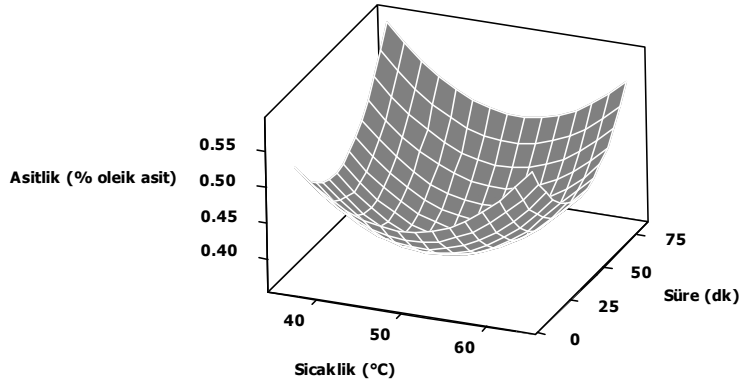
Yukarıda bahsedildiği şekilde, yağ kalitesinde önemli bir parametre olan serbest asitlik miktarı sonuçları deneysel tasarıma göre elde edilen fındık yağlarında saptanan bağımlı değişkenler olarak Tablo 2'de verilmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modelde bağımsız

değişkenlerden sıcaklığın ( $p < 0.05$ ) serbest asitlik miktarına etkisi istatistiksel olarak önemli, sürenin ( $p > 0.05$ ) etkisi önemsiz olmuştur (Tablo 3). Öte yandan birinci dereceden süre değişkeni önemsizken ( $p > 0.05$ ), model içerisinde yer alan süreye bağlı ikinci dereceden terim önemli bulunmuştur ( $p < 0.001$ ). Sıcaklık ve süre değişkenlerinin çapraz etkileşimleri ise önemsizdir ( $p > 0.05$ ). Tablo 3'ten de görüleceği üzere, model performansını değerlendirmeye yönelik parametreler, fındık yağının serbest asitlik miktarının tahmininde de model performansının yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Serbest asitlik miktarının sıcaklık ve süre değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir. Serbest asitliğe ait model incelendiğinde de görüldüğü üzere sıcaklığın ikinci dereceden terimi de istatistiksel olarak önemlidir.

( $p < 0.01$ ) (Tablo 3). Bu durum Şekil 2'de de gözlemlenmektedir. Ekstraksiyon sıcaklığının 40°C den 50°C ye doğru çıkarılmasının asitlik değeri üzerinde azaltıcı etkisi gözlenirken, işlem sıcaklık değerindeki 50°C'den sonra ki artışın yağın serbest asitlik değerini yükselttiği görülmüştür (Şekil 2). Mikrodalga destekli ekstraksiyon işleminde sıcaklık değişkeninin aynı olduğu örneklerde süre arttıkça asitliğin de bir miktar arttığı görülmektedir (Şekil 2 ve Tablo 2). Bulgularımızla benzer şekilde mikrodalgada ısıtmaya bağlı olarak Cossignani ve ark. [47] zeytinyağı bileşiminde, Behera

ve ark. [48] ise mısır ve soya yağlarında serbest yağ asidi içeriklerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Yine Anjum ve ark. [49] mikrodalgada yüksek kavurma süresinin, ayçiçek yağında serbest yağ asidi içeriğini arttırdığını bulmuşlardır. Yoshida ve ark. [50] ise mikrodalga enerjisine maruz kalan ve çoklu doymamış yağ asitlerini yüksek miktarda içeren bitkisel yağların ısınmasının sonucu trigliserid molekülerinin ester bağlarının parçalanmasına bağlı olarak yağların serbest asitlik değerlerinin arttığını bildirmişlerdir.



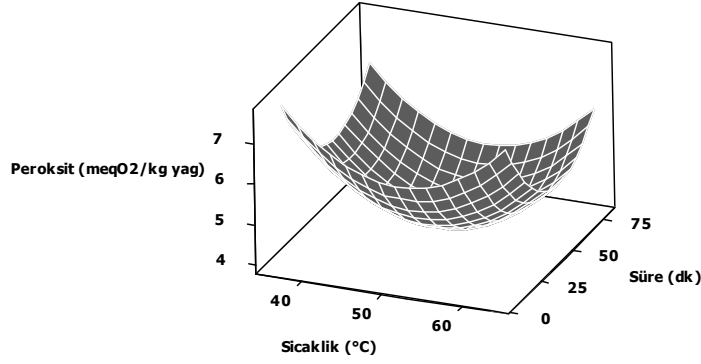
Şekil 2. Sıcaklık ve sürenin serbest asitlik değerine (%) etkisi

### Fındık Yağı Peroksit Değeri

Yağlarda peroksit değeri ise, aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin mili eşdeğer gram olarak miktarıdır [46]. Oksidasyon sonucu oluşan hidroperoksit konsantrasyonu peroksit değeri olarak ifade edilir ve oksidasyon mekanizmasında birincil oksidasyon ürünleridir [51]. Hidroperoksitler, yüksek sıcaklıklarda otooksidasyon ile ve/veya metallerin katalizörülüğünde oluşan serbest radikallerin neden olduğu oksidasyon reaksiyonları ile meydana gelir [52]. Yüksek peroksit değeri, acılaştırarak bozulmanın ve kötü tadın göstergesi olup, yağın duyuşsal özelliklerini olumsuz etkiler. Ancak oksidasyonun ileri aşamalarında ikincil oksidasyon ürünleri olan ve radikal olmayan ester, eter, aldehit, keton ve alkol gibi stabil bozunma ürünlerine dönüşerek yağlardaki miktarları azalabilir [51].

Fındık yağı peroksit değeri üzerine yapılan çalışmalarda deneysel tasarıma göre gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modelde sıcaklık ve süre değişkenlerinin birinci ve ikinci dereceden terimleri istatistiksel olarak önemli bulunmuşken ( $p < 0.05$ ), bir birleriyle etkileşimlerinin önemsiz olduğu görülmüştür ( $p > 0.05$ ) (Tablo 3).

Fındık yağının peroksit değerinin ekstraksiyon parametreleri olan sıcaklık ve süre ile değişimi Şekil 3'de görülmektedir. Fındık yağının mikrodalga ekstraksiyonu ile eldesinde süreden bağımsız olarak araştırmanın gerçekleştirildiği aralıkta sıcaklık artışıyla birlikte peroksit değerinde öncelikle bir azalma eğilimi gözlenmiş, sıcaklık artışının devamında bu trendin terse dönerek tekrar artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 3). Benzer bir ekstraksiyon performansı sıcaklıktan bağımsız olarak süre değişimiyle de gözlenmiştir (Şekil 3). Sıcaklı ve süre artışının ilk aşamalarında peroksit değerlerindeki azalışı, yağlarda mikrodalga enerjisi etkisiyle birincil oksidasyon ürünü olan peroksitlerden ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşmasıyla açıklanabilir. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin ileri düzey artışına paralel peroksit değerindeki artış ise bu seviyelerden sonra birincil oksidasyon ürün oluşumunun ikincil ürünlerin oluşumuna göre daha baskın hale gelmesiyle açıklanabilir. Bulgularımızla benzer şekilde Vieira ve ark. [53] yapmış oldukları çalışmada mikrodalga ısıtma ile kanoladan yağ ekstraksiyonunda aynı sıcaklıkta başlangıç peroksit değerinin ilk 20 dakikada düştüğü ve sonrasında aşamalı olarak artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Yine mikrodalga ısıtmanın yağ ekstraksiyonunda peroksit oluşumu üzerine etkisinin araştırıldığı diğer iki çalışmada da işlemin pamuk tohumu, ayçiçek ve zeytinyağları oksidasyonunu hızlandırdığı ve reaktif radikallerin varlığının göstergesi olan peroksit değerlerinde artış olduğu bildirilmiştir [54, 55].



Şekil 3. Sıcaklık ve sürenin peroksit değerine (%) etkisi

## SONUÇ

Mikrodalga ekstraksiyonuyla fındık yağı eldesine ilişkin üç farklı bağımlı değişkenin bağımsız parametrelerin fonksiyonu olarak değişimlerini açıklayan modellerin eş zamanlı optimizasyonu sonucu her üç bağımlı değişkende optimum hedefleri verecek olan ekstraksiyon parametreleri sıcaklık ve süre

belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4'te sunulmuştur. Bu sonuçlara göre üç bağımlı değişkenden yüzde verim maksimize, asitlik ve peroksit değeri minimize edilmiştir. Her üç değişken için belirlenmiş olan ortak bağımsız değişkenler sıcaklık ve süre için sırasıyla belirlenen değerler 51.6°C ve 54.6 dakikadır. Bu sonuçlar Şekil 1-3 verileriyle de uyum göstermektedir.

Optimal D	High Cur	Sıcaklık	Süre (dk)
0.79328	Low	64.0	80.0
		[51.5556]	[54.5455]
		36.0	10.0
Composite Desirability			
0.79328			
Verim (% Maximum)			
y = 56.8844			
d = 0.96482			
Asitlik Minimum			
y = 0.3793			
d = 0.68968			
Peroksit Minimum			
y = 3.9984			
d = 0.75020			

Şekil 4. Üç bağımlı değişken için optimize edilmiş ekstraksiyon koşulları

## KAYNAKLAR

- [1] Sahin, E.A., Öztekin, L., Üstün, S., Oysun, G., 1990. Orta ve Dogu Karadeniz bölgesinde yetistirilen fındık çeşitlerinin teknolojik özellikleri üzerine araştırmalar. *Ondokuz Mayıs Üniv. Ziraat Fak.* 63, 54 sayfa, Samsun.
- [2] Ayfer, M., Türk, R., Eris, A., 1997. Chemical composition of Degirmendere hazelnut and its importance in human nutrition (3. International Congress on Hazelnuts). *Acta Horticulturae* 351: 51-53.
- [3] INC (International Nut Council) 2012. [http://www.nutfruit.org/en/the-database\\_4095](http://www.nutfruit.org/en/the-database_4095).
- [4] Yavuz, G.G., Polat, K. 2012. Durum ve Tahmin Fındık 2011/2012, *TEPGE* Yayın No: 1918 ISBN: 978-975-407-338-6 ISSN: 1306-0260, T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, Ankara.
- [5] Anonim, 2002. Hazelnut Oil LVO Standards. <http://www.libertyvegetableoil.com>
- [6] Simsek, A., Aslantas, R., 1999. Fındığın bileşimi ve insan beslenmesi açısından önemi. *Gıda* 24(3): 209-216.
- [7] Martinez, M.L., Mattea, M.A., Maestri, D.M., 2008. Pressing and supercritical carbondioxide extraction of walnut oil. *Journal of Food Engineering* 88(3): 399-404.
- [8] Sheibani, A., Ghaziaskar, H.S., 2008. Pressurized fluid extraction of pistachio oil using a modified supercritical fluid extractor and factorial design for optimization. *LWT Food Science and Technology* 41(8): 1472-1477.
- [9] Lee, M.H., Lin, C.C., 2007. Comparison of techniques for extraction of isoflavones from the

- root of Radix Puerariae: Ultrasonic and pressurized solvent extractions. *Food Chemistry* 105: 223-22.
- [10] Luthria, D.L., Biswas, R., Natarajan, S., 2007. Comparison of extraction solvents and techniques used for the assay of isoflavones from soybean. *Food Chemistry* 105: 325-333.
- [11] Sanagi, M.M., See, H.H., İbrakim, W.A.W., Naim, A.A., 2005. Determination of carotene, tocopherols and tocotrienols in residue oil from palm pressed fiber using pressurized liquid extraction-normal phase liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 538(1-2): 71-76.
- [12] Rostagno, M.A., Palma, M., Barroso, C.G., 2004. Pressurized liquid extraction of isoflavones from soybeans. *Analytica Chimica Acta* 522(2): 169-177.
- [13] Kwaku, T., Ohta, Y., 1997. Aqueous extraction of coconut oil by an enzyme-assisted. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 74: 497-502.
- [14] Goss, W.H. 1946. Solvent extraction of oil seeds. *Oil and Soap* 23, 349-354.
- [15] Grigonis, D., Venskutonis, P.R., Sivrik, B., Sandahl, M., Eskilsson, C.S., 2005. Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (*Hierochloe odorata*). *Journal of Supercritical Fluids* 33: 223-233.
- [16] Huie, C.W., 2002. A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373(1-2): 23-30.
- [17] Gunstone, F.D., Hardwood, J.L., Padley, F.B., 1986. Chapter 5: Processing of fats and oils. In Chapman and Hall Ltd, Cambridge, Great Britain.
- [18] Bernardini, E., 1976. Batch and continuous solvent extraction. *Journal of American Oil chemists Society* 53: 275-278.
- [19] Johnson, L.A., Lusas, E.W., 1983. Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction. *Journal of American Oil Chemists Society* 60(2): 229-241
- [20] Hemwimon, S., Pavasant, P., Shotipruk, A., 2007. Microwave-assisted extraction of antioxidative anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia*. *Separation and Purification Technology* 54: 44-50.
- [21] Kwon, J.H., Belanger, J.M.R., Pare, J.R.J., 2003. Optimization of microwave-assisted extraction (MAP) for Ginseng components by response surface methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 1807-1810.
- [22] Pan, X., Niu, G., Liu, H., 2002. Comparison of microwave-assisted extraction and conventional extraction techniques for the extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhizabung*. *Biochemical Engineering Journal* 12: 71-77.
- [23] Pare, J.R.J., Belanger, J.M.R., 1994. Microwave-assisted process (MAP™): a new tool for the analytical laboratory. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 13(4): 176-184.
- [24] Mahesar, S.A., Sherazi, S.T.H., Abro, K., Kandhro, A., Bhangar, M.I., Voort, F.R., Sedman, J., 2008. Application of microwave heating for the fast extraction of fat content from the poultry feeds. *Talanta* 75: 1240-1244.
- [25] Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., Cintas, P., 2008. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (5): 898-902.
- [26] Pasquet, V., Chérourvri, J.R., Farhat, F., Thiéry, V., Piot, J.M., Bérard, J.B., Kaas, R., Serive, B., Patrice, T., Cadoret, J.P., Picot, L., 2011. Study on the microalgal pigments extraction process: performance of microwave assisted extraction. *Process Biochemistry* 46(1): 59-67.
- [27] Terigar, B., Balasubramanian, G.S., Sabliov, C.M., Lima, M., Boldor, D., 2011. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. *Journal of Food Engineering* 104: 208-217.
- [28] Ganzler, K., Salgo, A., Valko, K., 1986. Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography* 371: 299-306.
- [29] Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., 2005. *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. Boston: Elsevier.
- [30] Garcia-Ayuso, L.E., Sanchez, M., Fernandez de Alba, A., Luque De Castro, M.D., 1998. Focused microwave-assisted Soxhlet: an advantageous tool for sample extraction. *Analytical Chemistry* 70: 2426-2431.
- [31] Artık, N., 2004. Türk Fındıklarının Fenolik Bileşik Dağılımı ve Kavurma Prosesinde Değişimi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu Ankara, 2001-07-11-045
- [32] Özdemir, F., Topuz, A., Doğan, Ü., Karkacier, M., 1998. Fındık çeşitlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. *Gıda* 23(1): 38-41.
- [33] Koksal, A.I., Artık, N., Simsek, A., Gunes, N., 2006. Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey. *Food Chemistry* 99: 509-515.
- [34] Günay, S., 2007. Türkiye'de Ekolojik Fındık Tarımının Başlaması ve Etkileri Üzerine Bir Örnek: Çamlıca Köyü (Samsun), Anadolu Üniversitesi, Uydu ve Uzay Bilimleri Araştırma Enstitüsü, Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Anabilim Dalı, ss: 16, 63, 7-15, Eskişehir.
- [35] Emekli Alturfan, E., Kasıkçı, E., Güllal, E., Yarat, A., Eren, N., 2009. Kısa süreli sık fındık tüketiminin serum Na, K, Cl, Fe, Ca düzeylerine ve hematolojik parametreleri üzerine etkisinin incelenmesi. *ADÜ Tıp Fakültesi Dergisi* 10(2): 27-31.
- [36] Turhan, S., Tekin, A., 2011. Türk Fındık Yağlarının Trigliserit Yapılarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [37] John, J. A., Shahidi, F., 2010. Phenolic compounds and antioxidant activity of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). *Journal of Functional Foods* 2(3): 196-209.
- [38] Zook, D.E., Macku, C., Deming, D., 1995. Effect of microwave heating on roasted nut flavor. *Developments in Food Science* 37: 1493-1518.
- [39] Uquiche, E., Jeréz, M., Ortíz, J., 2008. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol). *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9(4): 495-500.



- [40] Özkal, S.G., Salgın, U., Yener, M.E., 2005. Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. *Journal of Food Engineering* 69(2): 217-223
- [41] Frank, D.G., Harwood, J.L., Padley, F.B., 1986. The Lipid Hand Book 1: 74-76.
- [42] Anonymous, 1989. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed.. Champaign IL: American Oil Chemists' Society.
- [43] Anonymous, 1994. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' society. 4th ed. Champaign IL: American Oil Chemists' Society.
- [44] Moreno, A.O., Dorantes , L., Galindez, J., Guzman, R.I., 2003. Effect of different extraction methods on fatty acids, volatile compounds, and physical and chemical properties of avocado (*Persea americana* Mill.) Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 2216–2221.
- [45] Kanitkar, A.V., Tech, B., 2007. Parameterization of Microwave Assisted Oil Extraction and Its Transesterification to Biodiesel. University Department of Chemical Technology, 8- 35
- [46] Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No: 005, Denizli.
- [47] Cossignani, L., Simonetti, M.S., Neri, A., Damiani, P., 1998. Changes in olive oil composition due to microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (75): 931-937.
- [48] Behera, S., Nagarajan, S., Rao, L.J.M., 2004. Microwave heating and conventional roasting of cumin seeds (*Cuminum eyminum* L.) and effect on chemical composition of volatiles. *Food Chemistry* (87): 25– 29.
- [49] Anjum, F., Anwar, F., Jamil , A., Iqbal, M., 2006. Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflowerseed oil. *Journal of American Oils Chemists Society* 83: 777-784.
- [50] Yoshida, H., Tatsumi, M., Kajimoto, G., 1992. Influence of fatty acids on the tocopherol stability in vegetable oils during microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 69: 119-125.
- [51] Porter, N.A., 1985. Mechanism of fatty acid and phospholipid autoxidation. In Chemical Changes in Food During Processing, Edited by T. Richardson and J.W. Finley, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp:73-105.
- [52] Decker, E.A., 1998. Antioxidant mechanisms. In Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Edited by C. C. Akoh, D. B. Min, New York: Marcel, pp. 397–401.
- [53] Vieira, T., Regitano-d' Arce, M., 1998. Stability Of Oils Heated By Microwave: UV Spectrophotometric Evaluation. *Food Science and Technology* (Campinas), ISSN 1678-457X.
- [54] Farag, R.S., Hewedi, F.M., Abu-Raiia, S.H., Elbaroty, G.S., 1992. Comparative study on the deterioration of oils by microwave and conventional heating. *Journal of Food Protection* 55: 722–727.
- [55] Albi, T., Lanzón, A., Guinda, A., Leon, M., Pérez-Camino, M.C., 1997. Microwave and conventional heating effects on thermoxidative degradation of edible fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3795–3798.
-