



Limón Çekirdeği Soğuk Pres Yağlı Keklerinden Ekstrakte Edilen Yağların Fizikokimyasal ve Kompozisyonel Karakterizasyonu

Emin Yılmaz*

Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, 17020

Buket Aydeniz Güneşer

Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, 17020

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, limonların işlenmesi sırasında atık olarak açığa çıkan ve ekonomik olarak değerlendirilmeyen limon çekirdeklerinin yağ üretiminde değerlendirilmesi ve yağa ait temel niteliklerin belirlenmesidir. Bu amaçla, soğuk pres tekniğıyle çekirdeklerin sıkımını takiben arta kalan pres yağlı keklerinin (küspe) içerdığı yağ hekzan yardımı ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen çekirdek yağlarına ait fizikokimyasal kalite parametreleri (özgül ağırlık, kırılma indisi, viskozite, bulanıklık, renk, sediment içeriğı, serbest yağ asitliğı, asit sayısı, peroksit, iyot ve sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde içeriğı, *p*-anisidin değeri) ile kompozisyonel (yağ asiti, sterol, tokoferol bileşimi) ve termal özellikler analizlerle tespit edilmiştir. Limon çekirdek yağlarının temel fiziksel özellikleri yemeklik yağlar tebliğinde belirtilen değerlere yakın bulunurken, oksidatif stabilitenin tahmininde önemli göstergeler olan peroksit ve *p*-anidisin değerlerinin tebliğ ve literatürde rapor edilen verilere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağ asitleri kompozisyonunun büyük çoğunluğunu linoleik asit (%34) oluşturmakta ve onu sırasıyla oleik (%30) ve palmitik asitler (%20) takip etmektedir. Beta-sitosterol ve kampesterol de majör sterol bileşenleri olarak kompozisyonda yer almaktadır. Analiz edilen alfa tokoferol içeriğı literatürde rapor edilen değerlere göre çok daha yüksek bulunmuştur. Solvent ekstraksiyonu teknikleri kullanılarak narenciye çekirdeklerinden elde edilen yağların karakterize edildiğı çalışmalar mevcut olmakla birlikte, soğuk pres yağlı keklerinden solvent kullanılarak ekstrakte edilen yağların karakterizasyonuna ilişkin herhangi bir çalışmaya literatürde henüz rastlanmamıştır. Bu bakımdan çalışmamızda literatür için değerli katkılar sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: limon, soğuk presleme, yağlı kek, solvent ekstraksiyonu, yağ analizleri

Physicochemical and Compositional Characterization of the Oils Extracted from Cold Pressed Lemon Seed Oily Press Cakes

ABSTRACT

The aims of this study were to produce and characterize the seed and press cake oils of the lemon seeds which have not economically evaluated and obtained from lemon processing as waste. For this purpose, the oil retained in the oily cake (meal) obtained after cold pressing technique was extracted with hexane. Physicochemical quality parameters (specific gravity, refractive index, viscosity, turbidity, color, sediment content, free fatty acidity, acid, peroxide, iodine and saponifiable number, nonsaponifiable matter, *p*-anisidin value), composition (fatty acid, sterol and alfa tocopherol) and thermal properties of the press cake oils were determined. It was shown that main physical properties of lemon seed oils were similar to the values reported in the codex standard for named vegetable oils, however peroxide and *p*-

*Yazışmalardan sorumlu yazar: e-mail: eyilmaz@comu.edu.tr Tel: +90(286) 2180018-2170/2148
Fax: +90(286) 2180541

anisinin values which are important indicators for the prediction of oxidative stability were higher than those measured in the codex standard and other studies. Lemon press cake oils mainly consisted of linoleic acid (34%), followed by oleic (30%) and palmitic (%20) acids. Beta sitosterol and campesterol were quantified as major sterol component in the composition. In addition, alpha tocopherol content measured in our study was higher than those reported by other studies. Although, there were many studies about the characterization of the citrus seed oils produced by using solvent extraction techniques, a study on the characterization of oils extracted using solvent from oily cake (meal) remained after cold pressing of the seeds has not appeared in the literature to date. This study provides very important information about the lemon seed oils for the literature.

Keywords: lemon, cold pressing, oily cake, solvent extraction, oil analyses

1 GİRİŞ

Rutaceae familyası yaklaşık 140 cins ve 1.300' e yakın narenciye türünü kapsayan çok geniş bir ailedir. En yaygın bilinen üyeleri arasında limon (*Citrus limon*), portakal (*Citrus sinensis*), mandalina (*Citrus reticulata*), greyfurt (*Citrus paradisi*), pomelo (*Citrus grandis*) ve misket limonu (*Citrus aurantifolia*) yer almaktadır (Anwar ve ark., 2008).

Yaklaşık 3.7 milyon tonluk üretimi ile dünya narenciye üretiminde 9. sırada yer alan ülkemiz, türler bazında incelendiğinde portakal üretiminde 10. sırada, limon ve greyfurt üretiminde ise 7. sırada bulunmaktadır. (TEAE, 2010; TÜİK, 2011). 2014 yılı için üretim rakamlarımız portakal için 1 milyon 779 bin 675 ton, mandalina için 1 milyon 46 bin 899 ton, limon için 725 bin 230 ton, greyfurt için 229 bin 555 ton ve turunc için 2 bin 158 ton olarak rapor edilmiştir (TÜİK, 2015).

Narenciye türlerinin yaklaşık %85'den fazlası su olup, %15'lik katı kısmının içeriği ise çözünmüş şeker (%10), lif (%2), organik madde (%1), protein (%1) ve yağdan (%0.3) meydana gelmektedir (Deveci, 2008). Limon, greyfurt ve portakal başta C vitamini olmak üzere önemli vitaminler, çeşitli mineraller, organik asitler, karotenoidler ve diyet lif gibi temel besin öğelerinin yanı sıra flavonoidler (eriositrin, hesperidin, naringin) ve limonoidler (limonin, nomilin) gibi sağlık üzerine olumlu etkileri klinik birçok çalışma ile kanıtlanmış fonksiyonel bileşikler de diyetimize sağlayan önemli besinlerdir (Gebhardt ve Thomas; 2002; Manners, 2007; Uckoo ve ark., 2012).

Çoğunlukla taze tüketim amacıyla yetiştirilen narenciyelerin büyük bir kısmı da meyve suyu endüstrisi için değerli hammadde niteliğindedir. Narenciye türlerinin konsantre, meyve suyu, gazlı içecek ve konserveye işlenmeleri esnasında, toplam meyve ağırlığının %50'sini oluşturan çekirdek, kabuk ve pulp gibi niceliği ve niteliği yüksek yan ürünler büyük miktarlarda açığa çıkmaktadır. Biyolojik aktif bileşikler önemli oranlarda içermeleri nedeniyle, ekonomik değeri yüksek bu yan ürünlerin değerlendirilmesi son zamanlarda birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır (El-Adawy ve ark., 1999; Anwar ve ark., 2008; Matthaus ve Özcan, 2012; Malacrida ve ark., 2012; Nayak ve ark., 2015).

Biyoktif moleküllerce (flavanonlar, fenolik asitler, karotenoidler, kumarinler, limonoidler, diyet lifleri vb.) zengin olmalarına rağmen, meyve işleme endüstrisinin atığı olarak muazzam miktarlarda açığa çıkan meyve çekirdeklerinin büyük bir kısmı değerlendirilmeden bertaraf edilmektedir (Russo ve ark., 2014). Narenciye çekirdek yağlarının yemeklik yağ sanayi, kozmetik, farmakoloji, sabun ve deterjan gibi endüstriyel kullanımlarının yanı sıra aromaterapi gibi uygulamalarda da kullanıma uygun değerli bir yağ potansiyeli/ucuz ham madde olduğu birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Saidani ve ark., 2004; Anwar ve ark., 2008, Malacrida ve ark., 2012).

Soğuk preslenmiş yağlar, sadece mekanik yöntemle elde edildiklerinden ve presleme süresince herhangi bir ısıtma ve solvent muamelesi söz konusu olmadığından, nutrasötik açıdan solventle ekstrakte edilmiş/rafinasyona tabi tutulmuş yağlara kıyasla çok daha yüksek kalitede ve duyuşal olarak da daha kabul edilebilir niteliktedir. Bunun yanı sıra yağ veriminin düşük olması gibi dezavantajı bildirilmiş olsa da, presleme öncesinde uygun nem düzeyinin ayarlanması ve kavurma, enzim muamelesi gibi ön işlemlerin uygulanması sonucunda yağ veriminin belirgin olarak artırılabilceğini gösteren çalışmalar da mevcuttur (Yılmaz, 2014; Arsunar, 2014; Aydeniz ve ark., 2014).

2 MATERYAL ve METOD

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan ve ülkemize özgü bir çeşit olan Kütdiken türüne ait limon çekirdekleri 2013-2014 hasad sezonunda Limkon Gıda Sanayi ve Tic. A.Ş. tarafından sağlanmıştır. Limon suyu/konsantresi işlenmesi esnasında yan ürün olarak açığa çıkan meyve çekirdekleri, pulp, posa ve meyve kabuklarını uzaklaştırmak amacıyla yıkanmış, ve hava akımında kurutulmaya bırakılmıştır. Temizlenen çekirdekler soğuk presleninceye kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Analizlerde kullanılan tüm solventler ve standart maddeler Merck (Darmstadt, Almanya) ve Sigma-Aldrich (St. Louis, ABD) firmalarından satın alınmıştır.

2.2 Soğuk Presleme ile Yağ Eldesi

Limon çekirdek yağlarının eldesinde laboratuvar tipi soğuk pres makinası (Koçmaksan ESM 3710, İzmir, Türkiye) kullanılmıştır. Optimum verimle yağ eldesi için çalışma parametreleri 20 rpm vida dönüş hızı, 12 nolu çıkış ucu ve 40 °C sabit çıkış sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Yağ veriminin artırılması amacıyla limon çekirdeklerine ön kavurma işlemi (150 °C de 30 dk, her 5 dk da bir alt üst etmek suretiyle) (Inoksan FPE 110, Bursa, Türkiye) uygulanmış ve Dündar-Emir ve ark. (2015)'da anlatılan tekniğe göre devamında yapılan tavlama işlemi ile tohum nem düzeyi ön denemelerle belirlenen % 12 ye ayarlanmıştır. Soğuk presleme bitiminde geriye kalan yağlı keklerin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş ve bunu takiben mikron düzeyinde öğütülerek (Retch GM 300, Almanya) paketlenip etiketlenerek, -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

2.3 Soğuk Pres Limon Çekirdeği Yağlı Keklerinden Yağların Ekstraksiyonu

Mikron düzeyinde öğütülen yağlı kekler ağzı sızdırmaz kaplar içerisinde alınarak üzerlerine katı:solvent oranı 1:4 olacak şekilde hekzan ilavesi yapılmış ve bunu takiben çalkalamalı bir su banyosunda (Termal elektronik 12420, İstanbul) 40 °C de 150 rpm de toplam 6 saat çalkalanmıştır. Çalkalama süresince her iki saatin bitiminde, nişastalı kısmın çökmesi için bir süre beklenmiş ve ardından misellanın (yağ+çözgen) içerdiği hekzan 40 °C de vakum altında evapore (Heidolph Rotavapor, Almanya) edilmiştir. Kalan küspe üzerine tekrar hekzan ilave yapılarak, yukarıda anlatılan ekstraksiyon prosesi 2 kez daha yinelenmiştir. Evapore edilerek hekzanı uzaklaştırılan tüm yağlar bir araya biriktirilerek, tortu ve kalıntılarından uzaklaştırılması amacıyla 7800 rpm'de 10 dk santrifüje (Sigma 2 - 16 K, Postfach, Almanya) tabi tutulmuş ve yağların halen iz miktarda solvent içermesi ihtimaline karşı bir manyetik karıştırıcı (IKA RCT basic, Almanya) üzerinde 120 °C de 200 rpm de 5 saat bekletilmiştir.

2.4 Limon Çekirdek Yağlarının Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Soğuk pres limon çekirdeği yağlı keklerinden hekzanla ekstrakte edilen yağların özgül ağırlık değerleri AOCS Cc 10c-95, kırılma indisi, viskozite ve bulanıklık değerleri ise sırasıyla Nas ve ark. (2001) ve Aydeniz ve ark. (2014)'da belirtilen metotlar doğrultusunda analiz edilmiştir. Yağ örneklerine ait L [0=siyah; 100=beyaz], a* değeri (+a* = kırmızı, -a* = yeşil) ve b* değeri (+b* = sarı, -b* = mavi) renk değerleri, Minolta CR-300 Reflektans kolorimetresi (Osaka, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm başında cihaz seramik plakasına ve okumanın yapılacağı petri kutusuna karşı standardize edilmiş ve cihazın probu petri içerisinde bulunan yağ örneğe daldırılmak suretiyle renk değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen yağların sediment içerikleri (%), Pradhan ve ark. (2011)'de anlatılan teknikte minör modifikasyonlar yapılarak analiz edilmiştir.

2.5 Limon Çekirdek Yağlarının Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Soğuk pres limon çekirdeği yağlı keklerinden hekzanla ekstrakte edilen yağların serbest yağ asitliği, asit sayısı, peroksit, *p*-anisidin, iyot ve sabunlaşma sayısı analizleri sırasıyla AOCS Ca 5a-40, Cd 3d-63, Cd 8-53, Cd 18-90, Cd 1-25 ve Tl 1a-64 resmi metotlarına göre gerçekleştirilmiştir (AOCS, 1998). Çekirdek yağlarının sabunlaşmayan madde içerikleri ise TSE 894'e göre analiz edilmiştir (TSE, 1970).

2.6 Limon Çekirdek Yağlarının Kompozisyonel Özelliklerinin Belirlenmesi

2.6.1 Yağ Asitleri Kompozisyonunun Belirlenmesi

Çekirdek yağlarının yağ asitlerinin karakterize edilmesi amacıyla David ve ark. (2005)'da anlatılan metot esas alınarak öncelikle yağ asitlerinin metil esterleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, 100 mg çekirdek yağı ağız kapaklı bir test tüpü içerisine tartılmış ve 10 ml hekzan ilavesini takiben çözünmesi için 30 sn karıştırma işlemi uygulanmıştır (Heidolph Reax top, Heidolph, Almanya). Test tüpüne 100 mikrolitre 2 N etanollü KOH ilavesi yapıldıktan sonra karıştırma işlemi tekrarlanmış ve uygulanan santrifüjün ardından (7800 rpm, 10 dk, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) berrak faz alınarak, enjekte edilmek üzere 2 ml'lik viallere aktarılmıştır. Yağ asidi metil esterleri FID dedektörlü Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD) ile metotta belirtilen şartlar doğrultusunda analiz edilmiştir. Başlıca yağ asitlerinin tanımlanmasında aynı koşullarda analiz edilen referans yağ asidi metil esterleri karışımına (Supelco, Bellefonte, PA, ABD) ait alıkonma süreleri dikkate alınmış ve örnekler ait kromatogramlardaki piklere karşılık gelen yağ asitleri belirlenmiştir. Örneğe ait yağ asitleri kompozisyonu, karşılık geldiği pikin alanının tüm pik alanları toplamına olan oranına göre kütlece yüzdesel olarak ifade edilmiştir.

2.6.2 Sterol ve Tokoferol Kompozisyonunun Belirlenmesi

Çekirdek yağlarının sterol kompozisyonları, TSE EN ISO 12228 (TSE, 1999) metodu esas alınarak FID dedektörlü Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD) ile analiz edilmiştir. Analiz metodu, sabunlaşmayan maddelerin yağdan ekstakte edilmesi ve bunu takiben sabunlaşmayan kısım içerisindeki sterol fraksiyonlarının bazik cam plakalar üzerinde ayrımının sağlanması olarak özetlenebilir. Sterol bileşenlerinin miktarlarının tespit edilebilmesi amacıyla, sabunlaşma işlemi öncesinde yağ balonları içerisine numune sterol içeriğinin yaklaşık % 10'u kadar α -kolestanol (% 0.2'lik çözeltisi) ilave edilmiş ve nitrojen gazı altında sıvı kısmı uzaklaştırılmıştır. Yağ numunelerinin tartılmasını takiben, sabunlaşmayan maddelerin ekstraksiyonu ve yukarıda anlatılan işlemler sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir pikin tanımlanması; alıkonma zamanları ve aynı koşullar altında analiz edilen sterol standart karışımının alıkonma zamanlarının karşılaştırılmasıyla yapılmış, her bir sterol yüzdesi ilgili pik alanının sterollerin toplam pik alanına oranından hesaplanmıştır.

Yağların tokoferol kompozisyonları Grilo ve ark. (2014)'da belirtilen teknikte minor modifikasyonlar gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Alfa tokoferol miktarının hesaplanmasında aynı koşullarda analiz edilen alfa tokoferol standardı kullanılmış ve sonuçlar mg α -tokoferol/kg yağ olarak rapor edilmiştir.

2.7 DSC ile Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Limon çekirdek yağlarının ergime ve kristalizasyona ait termal özellikleri Dassanayake ve ark. (2009)'da belirtilen tekniğe göre diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Perkin-Elmer DSC 4000 serisi, ABD) yardımı ile analiz edilmiştir. Boş alüminyum kap referans olarak kullanılmıştır. Metot

doğrultusunda, cihaza özel minik alüminyum kaplara 5-7 mg arasında yağ örneği tartılmış ve ağızları kapatılarak, cihazın örnek hücreğine yerleştirilmiştir. Yağ örneklerine uygulanan sıcaklık prosedürü şu şekildedir; önce 110 °C'ye 10 °C/dk ile ısıtılmış, sonra -70 °C'ye 10 °C/dak ile soğutulmuş bu sıcaklıkta kristalizasyonun tam anlamıyla gerçekleşmesi için 3 dk bekletilmiştir. Daha sonra örnekler tekrar 50 °C'ye 5 °C/dk ile ısıtılıp elde edilen termogramdan, ergime sıcaklıkları (T_m) ergime entalpileri (ΔH_m) ile kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ve kristalizasyon entalpileri (ΔH_c) cihazın yazılım programı (Pyris1 Manager) yardımıyla hesaplanmıştır.

Limon çekirdek yağlarına ait oksidatif indüksiyon zamanları da diferansiyel taramalı kalorimetre yardımıyla (Perkin-Elmer DSC 4000 serisi, ABD) Tan ve ark. (2002)'da anlatılan tekniğe göre belirlenmiştir. Saf indiyum ve çinko cihaz kalibrasyonunda, açık alüminyum kaplar ise referans çizginin oluşturulmasında kullanılmıştır. Belirtilen tekniğe göre yağ örneklerinden yaklaşık 5.0 mg tartılarak, ağız kapatılmadan cihazın örnek hücreğine yerleştirilmiştir. Yağ örneklerine uygulanan sıcaklık prosedürü şu şekildedir; örnekler önce 30 °C'den 130 °C'ye kadar 20 °C/dak ile %99.99 saflıkta 50.00 ml/dk nitrojen atmosferinde ısıtılmıştır. Sıcaklık 130 °C'ye ulaştığında 50 ml/dk %99.99 saflıkta oksijen atmosferinde izotermal koşullarda analize devam edilmiştir. Cihazın yazılım programı (Pyris1 Manager) yardımıyla termogram üzerinde, baseline çizgisi ve kırılma anının tanjantları alınarak sonuçlar indüksiyon zamanı (dk) olarak kaydedilmiştir.

2.8 İstatistiksel Analizler

Elde edilen tüm analitik verilerin değerlendirilmesinde MINITAB Ver 16.1.1 (Minitab, 2010) paket programından faydalanılmıştır. Soğuk presle yağ üretimi 2 tekerrür olarak gerçekleştirilmiştir ve her bir üretim sonunda alınan yağlı keklerden solventle ekstrakte edilen yağlarda gerçekleştirilen analizler her bir tekerrür için en az iki kere tekrarlanmıştır. Tablolardaki tüm değerler ortalama $\pm$ standart hata olarak ifade edilmiştir.

3 SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Soğuk pres yağlı keklerinden heksan kullanılarak ekstrakte edilen limon çekirdeği yağlarında bazı fizikokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Soğuk Pres Yağlı Keklerden Ekstrakte Edilen Limon Çekirdeği Yağlarının Fizikokimyasal Özellikleri

Özellik	Ortalama Değer
Özgül ağırlık (25 °C)	0.94 $\pm$ 0.01
Kırılma indisi (25 °C)	1.47 $\pm$ 0.01
Viskozite (25 °C, cP)	59.22 $\pm$ 0.28
Bulanıklık (25 °C, NTU)	22.75 $\pm$ 2.56
Renk L	31.15 $\pm$ 0.53
a*	2.35 $\pm$ 0.18
b*	8.99 $\pm$ 1.07
Sediment içeriği (%)	9.75 $\pm$ 0.60
Serbest yağ asitliği (% linoleik asit)	1.01 $\pm$ 0.03
Asit sayısı (mg KOH/g yağ)	2.02 $\pm$ 0.07
Peroksit sayısı (meq aktif O ₂ /kg yağ)	29.76 $\pm$ 1.88
Iyot sayısı (g I/100 g yağ)	132.12 $\pm$ 3.44
Sabunlaşma sayısı (mg KOH/g yağ)	203.19 $\pm$ 2.32
Sabunlaşmayan madde (%)	0.89 $\pm$ 0.09
p-Anisidin değeri	5.78 $\pm$ 0.50

Limon, portakal, greyfurt ve mandalina gibi yaygın yetiştirilen narenciye türlerine ait çekirdek yağlarının solvent ekstraksiyonu teknikleri ile elde edilerek karakterize edildiği çalışmalar mevcut olmakla birlikte, soğuk preslemeyi takiben arta kalan yağlı keklerden solvent kullanılarak ekstrakte edilen yağlara ilişkin bir çalışmaya literatürde henüz rastlanmamıştır. Bu bakımdan çalışmamızda elde edilen değerleri karşılaştıracığımız literatür bilgileri sınırlıdır. Yemeklik ve soğuk preslenmiş yağların temel özelliklerinin yer aldığı Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği (T GK, 2012/29) incelendiğinde, yemeklik olarak yaygın kullanılan yağların özgül ağırlık ve kırılma indisi değerlerinin sırasıyla 0.898-0.927 ve 1.44-1.47 aralığında değiştiği rapor edilmiştir. Çalışmamızda analiz edilen değerlere göz atıldığında özgül ağırlık değerinin yemeklik yağlara ziyade biraz daha yüksek olduğu, kırılma indisi değerinin ise uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anwar ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışma da, Pakistan’da yetişen ve aralarında limonun da yer aldığı dört narenciye türüne (*Citrus limetta*, *Citrus sinensis*, *Citrus paradisi*, *Citrus reticulata*) ait meyve çekirdeklerinden soxhelet tekniğini kullanarak yağ ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar limon çekirdek yağlarının portakal, greyfurt ve mandalinaya kıyasla daha yüksek özgül ağırlık ve kırılma indisi değerlerine (sırasıyla 0.841 ve 1.4670) sahip olduğunu bildirmişlerdir. Narenciye sınıfının yaygın diğer üyeleri arasından yer alan portakal ve greyfurt çekirdek yağları üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise (Habib ve ark., 1986) özgül ağırlık ve kırılma indisi değerlerinin sırasıyla 0.933-0.913 ve 1.4682-1.4662 aralığında olduğu rapor edilmiş ve rapor edilen değerlerin bulgularımız ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Soğuk pres yağların üretiminde herhangi bir ısıl işlem yada solvent kullanımı olmaması, başta besinsel özellikler olmak üzere yağların oksidatif kararlılıklarının artırılmasında önemli bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliğine (Tebliğ No: 2012/29) göre, soğuk preslenmiş ve naturel yağlarda yasal olarak asit sayısı üst limiti 4 mg KOH/g, peroksit sayısı üst limitinin ise 15 meq aktif oksijen/kg yağ olması öngörülmüştür. Solvent ekstraksiyonu ile elde edilen limon çekirdek yağlarının asit sayısının tebliğde belirtilen değere göre daha düşük düzeyde iken, birincil oksidasyonun izlenmesinde önemli bir indikatör olan peroksit sayısı değeri üst limitin yaklaşık 2 katı düzeyinde bulunmuştur.

Analiz edilen asit sayısı değeri Anwar ve ark. (2008)’nın limon yağına ait bulguları ile benzerlik sergilerken, sabunlaşma sayısı ve sabunlaşmayan madde değerleri araştırmacılar tarafından rapor edilen değerlerden daha yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Aynı familyada yer alan portakal çekirdek yağlarının fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada (El-Adawy ve ark., 1999) ise iyot, peroksit ve sabunlaşma sayısı için sırasıyla 102.57 mg I/g yağ, 6.37 meq O₂/kg yağ, ve 190.2 mg KOH/g yağ değerleri rapor edilmiştir. Portakal ile karşılaştırıldığında limon çekirdek yağlarının daha yüksek iyot ve peroksit, daha düşük sabunlaşma sayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2’de yağlı keklerinden ekstrakte edilen limon yağlarının yağ asitleri, sterol ve α -tokoferol içeriğine ait veriler yer almaktadır. Narenciye türlerinin yağ içerikleri yetiştirildiği bölgenin koşulları başta olmak üzere alt türlere göre de önemli farklılıklar sergileyebilmektedir. Bu bakımdan yağ içeriğine dair literatürde farklı veriler mevcuttur (El-Adawy ve ark., 1999; Saidani ve ark., 2004; Anwar ve ark., 2008; Saloua ve ark., 2009; Malacrida ve ark. 2012). Yağ içeriğine benzer şekilde narenciye yağlarının yağ asiti kompozisyonuyla ilgili de farklı görüşler ileri sürülmüştür. Saidani ve ark. (2004), Matthaus ve Özcan (2012) tarafından limon ve greyfurt çekirdek yağlarının majör yağ asiti bileşeni olarak oleik asit rapor edilirken, Malacrida ve ark. (2012), Anwar ve ark. (2008), El-Adawy ve ark. (1999) limon, portakal ve greyfurt çekirdek yağlarının linoleik asit grubunda yer aldığını belirtmişlerdir. Verilerimiz incelendiğinde limon yağının büyük bir kısmının ($\geq$ %70) doymamış yağ asitlerinden meydana geldiği ve Malacrida ve ark. (2012), Anwar ve ark. (2008), El-Adawy ve ark. (1999)’nın rapor ettiği bulgular ile uyumlu olarak linoleik asitin baskın yağ asiti olarak kompozisyonda yer aldığı belirlenmiştir.

Tablo 2. Soğuk Pres Yağlı Keklerden Ekstrakte Edilen Limon Çekirdeği Yağlarının Kompozisyonel Özellikleri

Özellikler	Ortalama Değer (%)
<i>Yağ asitleri (%)</i>	
Palmitik (C16:0)	20.79 ± 0.03
Palmitoleik (C16:1)	0.24 ± 0.02
Stearik (C18:0)	4.25 ± 0.01
Oleik (C18:1 n-9)	30.07 ± 0.06
Linoleik (C18:2 n-6)	34.21 ± 0.06
Linolenik (C18:3 n-3)	8.73 ± 0.05
<i>Steroller (%)</i>	
Kolesterol	0.69 ± 0.04
Brassikasterol	0
24-Metilen kolesterol	0.20 ± 0.03
Kampesterol	9.79 ± 0.71
Kampestanol	0.19 ± 0.01
Stigmasterol	4.23 ± 0.13
delta-7- Kampesterol	0.54 ± 0.14
delta-5,23- Stigmastadienol	0
Klerosterol	0.99 ± 0.05
Beta-sitosterol	79.10 ± 0.99
Sitostanol	0.30 ± 0.07
delta-5- Avenasterol	3.05 ± 0.13
delta-5,24- Stigmastadienol	0.23 ± 0.01
delta-7- Stigmastenol	0.30 ± 0.16
delta-7- Avenasterol	0.36 ± 0.09
<i>α- tokoferol (mg/kg)</i>	235.0 ± 60.2

Yağın sabunlaşmayan içeriğinin büyük bir kısmını oluşturan ve biyoaktif etkileri sebebiyle klinik çalışmalarda etkisi birçok kez test edilen sterollerin (Ling ve Jones, 1995) limon yağındaki dağılımı incelendiğinde beta sitosterolün baskın olarak yapıda yer aldığı ve onu sırasıyla kampesterol, stigmasterol ve delta-5-avenasterolün takip ettiği belirlenmiştir. Analiz edilen sterol değerleri, Türkiye ve Vietnam’da yetişen narenciye türlerinin sterol kompozisyonlarının incelendiği çalışmada (Matthaus ve Özcan, 2012), bulgularımıza benzer şekilde solventle esktakte edilen limon çekirdek yağları için başlıca sterol bileşenleri beta sitosterol (% 75), kampesterol (% 11), stigmasterol (% 4) ve delta-5-avenasterol (% 3) olarak rapor edilmiştir.

Narenciye çekirdeklerinden petrol eterle ekstrakte edilen yağların alfa tokoferol içeriklerini belirlemek amacıyla yürütülen iki farklı çalışmada (Malacrida ve ark., 2012; Matthaus ve Özcan, 2012) limon, portakal, greylift ve mandalina için 93 ppm den 300 ppm’e kadar değişen düzeyde alfa tokoferol içeriği bildirilmiştir. Aralıkların bu kadar geniş olmasının bitkinin yetiştirildiği bölgenin iklim, toprak, yetiştirme koşullarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şayet limon çekirdeği için bir çalışmada 102 ppm, diğerinde 130 ppm alfa tokoferol içeriği kaydedilmiştir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçları incelendiğimizde, limon çekirdek yağımızın daha yüksek tokoferol içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Soğuk pres yağlı keklerden ekstrakte edilen limon çekirdeği yağlarının termal özellikleri

Özellik	Ortalama Değer
<i>Kristalizasyon Evresi</i>	
Onset _c (°C)	-5.03±0.04
T _c (°C)	-8.34±0.08
ΔH _c (J/g)	-18.63±0.18
<i>Ergime Evresi</i>	
Onset _m (°C)	-24.18±0.10
T _{m1} (°C)	-21.08±0.04
T _{m2} (°C)	-5.94±0.06
T _{m3} (°C)	-3.30±0.01
T _{m4} (°C)	nd
ΔH _m (J/g)	46.16±0.22
OIT (min)	23.12±0.02

Limon çekirdek yağlarının ergime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile ve gizli ısıları da analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Soğuk pres tekniği kullanılarak elde edilen domates çekirdek yağlarının karakterizasyonunu ortaya koymak amacıyla laboratuvarımızda daha önce yürütülen bir çalışmada (Yılmaz ve ark., 2015), ergime ve kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları -6.4 °C ve -20.6 °C, pik sıcaklıklar ise -8.9 °C ve -16.1 °C olarak kaydedilmiştir. Solventle ekstrakte edilen limon çekirdek yağının, bu değerler ile benzerlik sergilediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, limon yağının düşük sıcaklıklarda dahi (- 5 °C) kristalize olmadan kalabilmesi, endüstriyel uygulamalar için önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Benzer ekstraksiyon tekniğini kullanarak narenciye çekirdeklerinden yağ ekstraksiyonu gerçekleştiren araştırmacıların bulguları göz önüne alındığında, limon çekirdeği yağlı keklerinden ekstrakte edilen yağ örneklerinde yapılan gerek fizikokimyasal gerekse kompozisyonel ve termal ölçümlerin literatürle uyum içerisinde olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca bu çalışma ile birçok veri de ilk defa olmak üzere literatüre kazandırılmıştır.

4 ÖNERİLER

Ülkemizde önemli bir üretim rakamına sahip olan limonların işlenmeleri esnasında yılda binlerce tonu bulan miktarda, çok ucuz hatta maliyetsiz olarak açığa çıkan çekirdek atıklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüşümünü sağlayarak ekonomik kayıpların ve çevre kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlanması mümkündür. Bugüne kadar ülkemizde sadece yakıt olarak yararlanılan narenciye çekirdeklerinden soğuk presleme yada solvent ekstraksiyonu teknikleri kullanılarak elde edilecek yağların, besinsel olarak değerli bileşenlere ve yemeklik kullanım potansiyeline sahip olduğu çalışmamız neticesinde ortaya konulmuştur. Bu çalışmanın devamı niteliğinde yağlarda yapılacak detaylı kompozisyonel (fenolik, uçucu bileşen vb.) ve duyu analizler neticesinde, çekirdek yağlarının gerek gıda gerekse eczacılık ve kozmetik endüstrisinde özel amaçlı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

5 TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı COST işbirliği kapsamında 1140876 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimizi sunarız. Bunun yanı sıra, çalışmada kullanılan limon çekirdeklerinin temin edilmesini sağlayan Limkon Gıda Endüstrisi ve Ticaret A.Ş.' ne de desteklerinden ötürü teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

- [1] Anwar F., Naseer R., Bhanger M.I., Ashraf S., Talpur F.N. and Aladedunye F.A. (2008). Physico-chemical Characteristics of Citrus Seeds and Seed Oils from Pakistan. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 85, 321–330.
- [2] AOCS. (1984). Method Cc 10c-95, Mass/Unit Volume. *Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society* (3th ed.), Champaign, IL.
- [3] AOCS. (1984). Method Tl 1a –64, Saponification Value of Fatty Acids. . *Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society* (3th ed.), Champaign, IL.
- [4] AOCS. (1998). Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids. *Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society* (5th ed.), Champaign, IL.
- [5] AOCS. (1998). Method Cd 1-25, Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed.), Champaign, IL.
- [6] AOCS. (1998). Method Cd 18-90, p-Anisidine Value. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed.), Champaign, IL.
- [7] AOCS. (1998). Method Cd 3d-63, Acid Value of Fats and Oils. *Official Methods and Recommended Practice of the American Oil Chemist's Society* (5th ed.), Champaign, IL.
- [8] AOCS. (1998). Method Cd 8-53, Peroxide Value: Acetic Acid–Chloroform Method. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th ed.), Champaign, IL.
- [9] Arsunar, E. S. (2014). Kappa Biber Tohumlarından Soğuk Presleme ile Yağ Eldesinin Optimizasyonu ve Ürün Karakterizasyonu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale.
- [10] Aydeniz B., Güneşer O. and Yılmaz E. (2014). Physico-chemical, Sensory and Aromatic Properties Of Cold Press Produced Safflower Oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 91, 99-110.
- [11] Dassanayake L.S.K., Kodali D.R., Ueno S. and Sato K. (2009). Physical Properties of Rice Bran Wax in Bulk and Organogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 1163–1173.
- [12] David F., Sandra P. and Vickers A.K. (2005). Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters Application, Retrieved June 2016, from <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-3760EN.pdf>.
- [13] Dündar Emir D., Güneşer O. and Yılmaz E. (2015). Cold Pressed Poppyseed Oils: Sensory Properties, Aromatic Profiles and Consumer Preferences. *Grasas y Aceites*, DOI:<http://dx.doi.org/10.3989/gya.109213>
- [14] El-Adawy T.A., Rahma E.H., El-Bedawy A.A. and Gafar A.M. (1999). Properties of Some Citrus Seeds. Part 3. Evaluation as A New Source of Protein and Oil. *Nahrung*, 43 (6), 385–391.

- [15] Gebhardt S.E. and Thomas R.G. (2002). Nutritive Value of Foods. USDA. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory, Beltsville, Maryland, 103 p.
- [16] Habib M.A., Hammam M.A., Sakr A.A. and Ashoush Y.A. 1986. Chemical Evaluation of Egyptian Citrus Seeds as Potential Sources of Vegetable Oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 63 (9), 1192-1196.
- [17] Ling W.H. and Jones P.J.H. (1995). Dietary Phytosterols: A Review of Metabolism, Benefits and Side Effects. Life Science, 57, 195-206.
- [18] Malacrida C. R., Kimura M. and Jorge N. (2012). Phytochemicals and Antioxidant Activity Of Citrus Seed Oils. Food Science and Technology Research, 18 (3), 399 – 404.
- [19] Manners G.D. (2007). Citrus Limonoids: Analysis, Bioactivity and Biomedical Prospects. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55, 8285–8294.
- [20] Matthaus B. and Özcan M.M. (2012). Chemical Evaluation of Citrus seeds, an Agro-Industrial Waste, as a New Potential Source of Vegetable Oils. Grasas y Aceites, 63 (3), 313-320.
- [21] Moure A., Dominguez H., Zuniga M.E., Soto C. and Chamy R. (2002). Characterisation of Protein Concentrates From Pressed Cakes of Guevina avellana (Chilean Hazelnut). Food Chemistry, 78, 179-186.
- [22] Nayak B., Dahmoune F., Moussi K., Remini H., Dairi S., Aoun O. and Khodir M. 2015. Comparison of Microwave, Ultrasound and Accelerated-Assisted Solvent Extraction for Recovery of Polyphenols from Citrus sinensis Peels. Food Chemistry, 187: 507–516.
- [23] Pradhan R.C., Mishra S., Naik S.N., Bhatnagar N. and Vijay V.K. (2011). Oil Expression from Jatropha Seeds Using a Screw Press Expeller. Biosystems Engineering, 109, 158-166.
- [24] Russo M., Bonaccorsi I., Torre G., Sarò M., Dugo P. And Mondello L. (2014). Underestimated Sources of Flavonoids, Limonoids and Dietary Fibre: Availability in Lemon's By-Products. Journal of Functional Foods, 9, 18–26.
- [25] Saidani M., Dhifil W. and Marzouk B. (2004). Lipid Evaluation of Some Tunisian Citrus Seed. Journal of Food Lipids, 11, 242–250.
- [26] Saloua F., Eddine N.I. and Hedi Z. (2009). Chemical Composition and Profile Characteristics of Osage Orange Maclura pomifera (Rafin.) Schneider Seed and Seed Oil. Industrial Crops and Products, 29, 1–8.
- [27] Tan C.P., Che Man Y.B., Selamat J. and Yusoff M.S.A. (2002). **Comparative Studies** of Oxidative Stability of Edible Oils By Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Methods. **Food Chemistry**, 76, 385-389.
- [28] TEAE. (2010). Turunçgiller Durum – Tahmin.Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü.
- [29] TGK. (2001). Türk Gıda Kodeksi- Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği (2001/29). Ankara: Resmi Gazete: 22.05.2008-26883.

- [30] TĞK. (2001). Türk Gıda Kodeksi- Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliğı (2001/29). Ankara: Resmi Gazete: 22.05.2008-26883.
- [31] TSE 894. (1970). Yemeklik Bitkisel Yağlar- Muayene Metodları.
- [32] TSE EN ISO. (1999). International Standards Official Methods 12228:1999, Animal and Vegetable Fats And Oils-Determination of Individual and Total Sterols Contents—Gas Chromatographic Method. Geneve, Switzerland.
- [33] TÜİK. (2011). Gıda Sanayi Atıkları. [http: www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr) Son erişim tarihi: 27 Şubat 2014.
- [34] Uckoo R., Jayaprakasha G.K., Balasubramaniam V.M. and Patil B.S. (2012). Grapefruit (Citrus paradisi Macfad) Phytochemicals Composition is Modulated by Household Processing Techniques. Journal of Food Science, 77 (9), 921-926.
- [35] Yılmaz E, Aydeniz B, Güneser O, and Arsunar E.S. (2015). Sensory and Physico-Chemical Properties Of Cold Press-Produced Tomato (Lycopersicon Esculentum L.) Seed Oils. Journal of American Oil Chemists' Society, DOI 10.1007/s11746-015-2648-x.
- [36] Yılmaz E. (2014). Haşhaş Tohumlarından Soğuk Pres Yöntemi İle Elde Edilen Yağsız Keklerin ve Protein İzolatlarının Fonksiyonel Özelliklerinin Belirlenmesi. TÜBİTAK Proje No: TOVAG 113O547.