

**SABUNLARDA ve YAĞ KARIŞIMLARINDA
DEFNEYAĞI ORANININ SAPTANMASI**

A.EBRU AYDIN

**M.K.Ü
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ANTAKYA
EKİM 1997**

M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç.Dr. Aydın ÖZKAN

Aydın ÖZKAN

Üye : Doç. Dr. Nureddin ÇOLAK

Nureddin ÇOLAK

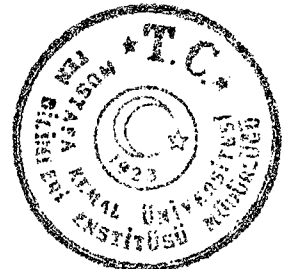
Üye : Yrd. Doç. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN

Sermin ÖRNEKTEKİN

Kod No:012

Yukarıdaki imzaların adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylım.

Prof. Dr. Mustafa KAPLANKIRAN
08/10/1997
Prof. Dr. Mustafa KAPLANKIRAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Bu Araştırma Devlet Planlama Teşkilatı Tarafından Desteklenmiřtir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER.....	I
ÇİZELGE LİSTESİ.....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
ÖZ.....	V
ABSTRACT.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sabun.....	3
1.2. Tarih İçinde Sabun.....	3
1.3. Sabunun Temizleme Mekanizması.....	3
1.4. Sabun Yapımında Kullanılan Yağlar ve Yağ Asitleri.....	4
1.4.1. Yağlar.....	5
1.4.1.1. Zeytinyağı.....	6
1.4.1.2. Defneyağı.....	8
1.4.2. Yağ Asitleri.....	9
1.4.3. Yağların ve Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri.....	11
1.4.3.1. Erime ve Kaynama Noktası.....	11
1.4.3.2. Yoğunluk.....	11
1.4.3.3. Kırılma İndisi.....	11
1.4.3.4. İyot Sayısı.....	12
1.4.3.5. Sabunlaşma Sayısı.....	12
1.4.3.6. Vizkozite.....	13
1.4.3.7. Çözünürlük.....	14
1.4.3.8. Asit Sayısı.....	15
1.4.3.9. Reichert-Meissl Sayısı.....	15

1.4.3.10. Peroksit Sayısı.....	16
1.4.3.11. Sabunlaşmaya Madde Tayinin.....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
2.1. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda	
Yapılmış Çalışmalar.....	17
2.2. Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	21
2.3. Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	25
3. MATERTAL-METOD.....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Aletler.....	28
3.2. Gaz Kromatografisi (GC) ve Kütle Spektrometresi (MSD) Çalışma	
Koşulları ve Güvenirliği.....	29
3.3. Defne ve Zeytin Meyvasından Yağın Alınması.....	31
3.4. Sabunlaştırma İşlemi.....	32
3.5. Serbest Yağ Asitlerinin Eldesi.....	32
3.6. Yağlardan ve Serbest Yağ Asitlerinden Metil Esterlerinin Hazırlanması.....	33
3.6.1. KOH - Metanol Metodu.....	33
3.6.2. BF ₃ - Metanol Metodu.....	33
3.7. Yağ Asitleri Metil Ester Standartlarının Analizleri.....	33
3.8. Yağ Asitleri Miktarlarının Belirlenmesi.....	34
3.9. Sabunlardaki Defneyağı Oranının Hesaplanması.....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	37
5. SONUÇ ve ÖNERLER.....	56
ÖZET.....	58
SUMMARY.....	59
KAYNAKLAR.....	60
TEŞEKKÜR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1. Sabunlaşma Tepkimeleri.....	2
Çizelge 2. Sabun Yapımında Kullanılan Yağların Yağ Asitleri Bileşimleri.....	5
Çizelge 3. Yağ Asitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
Çizelge 4. Farklı Katı ve Sıvı Yağların Yoğunlukları, Kırılma İndisleri, İyot Sayıları ve Sabunlaşma Sayıları.....	13
Çizelge 5. Yağların Değişik Sıcaklıklardaki Viskoziteleri.....	14
Çizelge 6. Yağların Farklı Sıcaklık ve Çözücülerdeki Çözünürlükleri.....	15
Çizelge 7. Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (Farklı Kaynakların Bulguları).....	22
Çizelge 8. Farklı Esterleşme Yöntemleri ile Elde Edilen Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (NIKOLAOS ve ark., 1983).....	23
Çizelge 9. İki Ayrı Esterleşme Yöntemi ile Elde Edilen Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (MISIR ve ark., 1985).....	24
Çizelge 10. Hatay Defnesi Defneyağının Kimyasal Özellikleri (DPT, 1975).....	25
Çizelge 11. Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (Farklı Kaynakların Bulguları).....	27
Çizelge 12. Standart Sapma.....	30
Çizelge 13. % Alan-% Derişim Oranı.....	35
Çizelge 14. Defneyağı ve Zeytinyağı Yağ Asitleri Metil Esterleri.....	37
Çizelge 15. Farklı Esterleşme Metodlarının Karşılaştırılması.....	42
Çizelge 16. Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimi.....	45
Çizelge 17. Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimi.....	48
Çizelge 18. Defneyağı ve Zeytinyağı ve Bu Yağ Karışımlarından Elde Edilen Sabunların Yağ Asitleri Bileşimi.....	48
Çizelge 19. Sabun Örneklerindeki Yağ Asitleri Bileşimleri.....	51
Çizelge 20. Sabun Örneklerindeki Defneyağı Oranları.....	54
Çizelge 21. Defneyağı Örneklerinin Yağ Asitleri Bileşimleri.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1 . % Alan (Laurik Asit) - % Bileşim Grafiği.....	36
Şekil 2 . Laurik Asit Spektrumu.....	38
Şekil 3 . Miristik Asit Spektrumu.....	38
Şekil 4 . Palmitik Asit Spektrumu.....	39
Şekil 5 . Palmitoleik Asit Spektrumu.....	39
Şekil 6 . Stearik Asit Spektrumu.....	40
Şekil 7 . Oleik Asit Spektrumu.....	40
Şekil 8 . Linoleik Asit Spektrumu.....	41
Şekil 9 . Zeytinyağı (Harbiye) Örneğine Ait Kromatogram.....	43
Şekil 10. Zeytinyağı (Çekmece) Örneğine Ait Kromatogram.....	43
Şekil 11 . Defne Yağı (Yukarıdöver) Örneğine Ait Kromatogram.....	46
Şekil 12 . Defne Yağı (Batiayaz) Örneğine Ait Kromatogram.....	47
Şekil 13 . Örnek 2 (1994)' ye Ait Kromatogram.....	49
Şekil 14 . Örnek 8 (Batiayaz, 1995)'e Ait Kromatogram.....	50
Şekil 15 . Örnek 9 (Samandaş,1996)'a Ait Kromatogram.....	51
Şekil 16 . %Laurik Asit (Dört Yol-Çekmece)-%Defne Yağı Karışım Grafiği.....	52
Şekil 17 . %Laurik Asit-%Defne Yağı Karışım Grafiği.....	53

ÖZ

Çalışmamızın amacı sabunlarda ve yağ karışımlarında defneyağı oranını bulmaktır.

Laurik asit oranı saptanarak yağ ve sabun örneklerindeki defneyağı oranı belirlenebilir.

Defneyağı, zeytinyağı ve bunların farklı karışımlarının, BF_3 -metanol yöntemi ile metil esterleri elde edildi ve yağ asitleri bileşimleri gaz kromatografisinde belirlendi.

Sabun örnekleri hidrolizlenerek serbest yağ asitleri elde edildi. Bu yağ asitleri aynı yöntemle esterleştirilerek bileşimleri bulundu.

Ortalama laurik asit oranı defneyağı-zeytinyağı karışım bileşimlerine karşı grafiğe alındı. Elde edilen eğriden yağ örnekleri ve sabunlardaki laurik asit oranı saptanarak, içerdikleri defne yağı oranı saptandı.

Anahtar Kelimeler : Defneyağı, Zeytinyağı, Laurik asit, Oleik asit, Sabunlar, Yağ asitleri metil esterleri, Gaz kromatografisi

ABSTRACT

The aim of this study is to determine laurel oil ratio in the soaps and oil mixtures.

By calculating lauric acid ratio, laurel oil ratios can be determined in the of oil and soap samples.

Laurel oil, olive oil and their mixtures of different composition were esterified by BF_3 -methanol method and then fatty acids composition was determined by using gas chromatography.

Samples of soaps were hydrolized and free fatty acids were obtained. They were esterified by the same method and then fatty acids composition was determined by gas chromatography.

The average ratio of lauric acid versus laurel oil - olive oil compositions were determined in a diagram so as to find laurel oil ratios in the oil and soap samples.

Key Words : Laurel oil, Olive oil, Lauric acid, Oleic acid, Soaps, Fatty acid methyl esters, Gas chromatography.

1. GİRİŞ

1.1 Sabun

Sabun, bitkisel ve hayvansal yağların veya yağ asitlerinin alkali hidroksitlerle tepkimesi sonunda elde edilen, genellikle temizleyici olarak kullanılan bir üründür (TÜRK STANDARTLARI (TS), 1985).

Daha çok oleik, stearik, palmitik, laurik ve miristik asit olmak üzere, çeşitli yağ asitlerinin sodyum ve potasyum tuzlarını kapsar. Bu tanıma karbon sayısı 10-18 arasında olan yağ asitleri girer. Bu sayının dışındakiler sabun görevi yapamazlar. Karbon sayısı 10' dan küçük olanlar iyi temizlemediği gibi cildi tahriş ederler. Karbon sayısı 18' den büyük olanlar ise suda zor çözünürler. 10-12 karbon sayılı sabunlar soğuk suda iyi çözünür ve köpürürler. 16-18 karbon sayılı sabunlar ise sıcak suda çözünür ve daha iyi görev yaparlar.

Sabun kıvamına göre ikiye ayrılır ;

Sert sabunlar

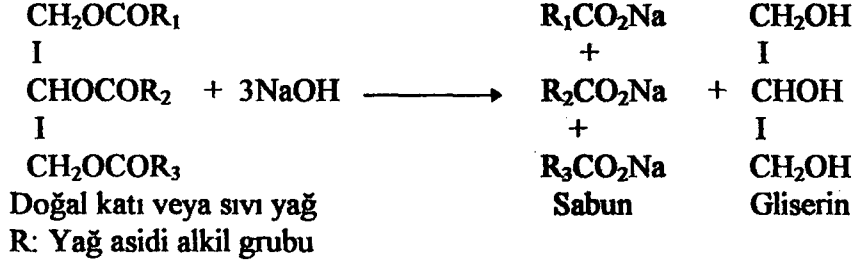
Yumuşak sabunlar

Sert sabunlar, doymuş yağ asitlerinin sodyum tuzlarıdır. Bu amaçla laurik, miristik, palmitik ve stearik asitler veya bu asitleri içeren tuzlar kullanılır.

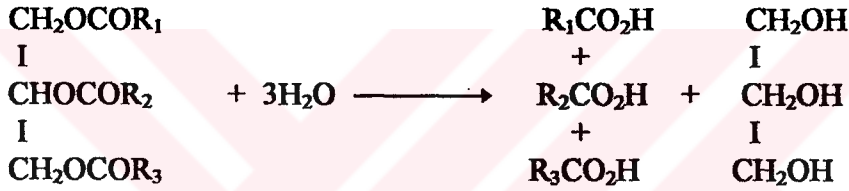
Yumuşak sabunlar doymamış yağ asitlerinin potasyum tuzlarıdır. Yapımında linoleik ve linolenik asit içeren ayçiçeği yağı kullanılır (YÜCEER, 1995).

Katı veya sıvı yağların NaOH ile sabunlaşması doğal yağ sabunlaşması olarak bilinir. Sabun yapımında yağ asitleri kullanılırsa, yağ asitleri sabunlaşması, yağ asitleri metil esterleri kullanılırsa, yağ asitleri metil esterleri sabunlaşması olarak bilinir. Bu sabunlaşma tepkimeleri Çizelge 1'de verilmiştir (SCHUMAN, 1993).

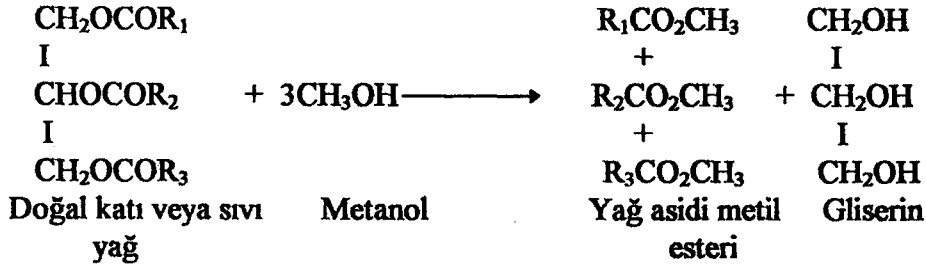
Çizelge 1. Sabunlaşma Tepkimeleri (SCHUMAN, 1993)

Doğal yağ sabunlaşması**Yağ asidi sabunlaşması**

Yağ asidi eldesi

**Yağ asidi sabunlaşması****Yağ asidi metil ester sabunlaşması**

Esterleşme

**Sabunlaşma**

1.2. Tarih İçinde Sabun

Sabun tarihi ağaç külleri ile birlikte erimiş yağların bir çeşit yıkama hamurunun hazırlanmasıyla başlar. Pliny the Elder sabunun Galyalılar tarafından icat edildiğini ileri sürmüş, fakat Galyalılar sabun yapımını Fenikeliler vasıtasıyla Mısırlılardan öğrenmişlerdir. Çünkü sabun M.S. I. yüzyılda Mısır' da zaten biliniyordu.

Pliny the Elder, birinci yüzyılda sert ve yumuşak sabunun her ikisinin de üretildiğine, özellikle yüksek kaliteli sabunların keçi donyağı ve ağaç küllerinden elde edildiğine değinmektedir (SCHUMAN, 1993).

M.Ö. 2500 yıllarında Sümerlere ait tabletlerde, sabun yapımı ile ilgili yazılara rastlanmıştır. Milattan sonra da Cermenler yağ ve K_2CO_3 ' dan (ağaç ve yosun külleri) sabun imal edebilmişlerdir (ALPAR , 1973).

Cermen sabunu, popüler bir ihraç maddesi olmuş ve Roma' da saç boyası ve merhem olarak da kullanılmıştır. M.S. II. yüzyılda Roma İmparatorluk hekimi Galen sabunu yıkama ve temizleme aracı olarak Romalılara tanıtmıştır.

M.S. 385' de Theodoros Priscianus saç yıkama için sabun kullanımını tavsiye etmiştir.

XIII. yüzyılın sonlarına doğru Charlemagne İmparatorluğu döneminde ev sabunu yapımı gelişmiş ve imparatorluğa ait ülkelerde sabun yapımı popüler bir iş olmuştur.

IX. yüzyılda İspanyalılar Akdeniz' e kıyısı olan ülkelerde özellikle Marsilya, Venedik ve Cenova bölgelerinde sabun yapım sanatını yaymışlardır (SCHUMAN, 1993).

XIII. yüzyıla gelinceye kadar sabunun, yağ ve alkalinin mekanik bir karışımı olduğu sanılmaktaydı. Fransız kimyacı olan Chevreul, sabun oluşumunun gerçek bir kimyasal tepkime olduğunu göstermiştir (ÇATALTAŞ, 1985).

1.3 Sabunun Temizleme Mekanizması

Sabun su ile beraber temizleyici olarak kullanılır. Su tek başına zayıf bir temizleyicidir. Polar olan su molekülleri hidrojen köprüleri ile birbirine bağlandıklarından,

yağ molekülleri tarafından oluşturulan apolar yüzeye etki edemezler. Sabun moleküllerinin temizleme etkisi (ıslatma, kirleri dağıtma, emülsiyon yapma ve absorblama) moleküllerinin uzun apolar bir alkil zinciriyle, polar bir uca sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Sabunlar suda kolay çözünürler. Az miktarda sabun suda çözündüğü zaman, sabun molekülleri su yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluştururlar. Bu tabakada molekülün apolar kısmı su yüzeyinde yerleşir, polar ucu ise suyun içine doğru yönelir. Moleküllerin bu şekilde düzenlenmesi, suyun yüzey gerilimini azaltır ve köpüklenmeyi kolaylaştırır, dolayısıyla sabun moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça ve yüzey doymuş hale gelince, sabun molekülleri gruplaşarak kolloidal partiküller oluştururlar. Misel denilen bu partiküller, sulu çözeltide apolar bir ortam meydana getirirler.

Misellerin apolar kısmı yağ moleküllerini, polar kısmı su moleküllerini çekerek su ve yağ moleküllerini dayanıklı bir emülsiyon halinde bir araya getirerek yüzeyden uzaklaştırır (ÖZERİŞ, 1987).

1.4. Sabun Yapımında Kullanılan Yağlar ve Yağ Asitleri

Büyük ölçekli sabun endüstrisi bütün dünyada % 20 palm çekirdeği yağı (veya kokos yağı) ve % 80 oranında düşük maliyetli her türlü bitkisel ve hayvansal yağları hammadde olarak kullanmaktadır. Ancak son yıllarda hayvansal yağların sağlığa zararlı etkileri ve kökeni belli doğal ürünleri kullanma eğiliminin artması sonucu doğal, bitkisel yağlardan üretilmiş, katkı maddesi içermeyen sabunlara talep çok artmıştır. Çizelge 2' de sabun yapımında kullanılan yağlardaki yağ asitleri yüzdeleri verilmiştir (SCHUMANN, 1993).

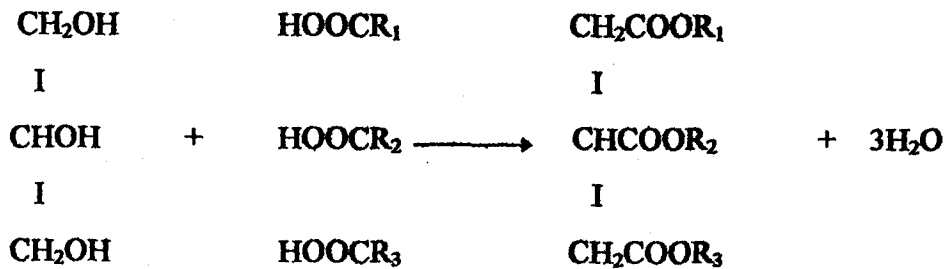
Sabun kalitesi üretiminde kullanılan yağ asitlerinin bileşimine, yağa, yağın rengine, kokusuna, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Çizelge 2. Sabun Yapımında Kullanılan Yağların Yağ Asitleri Bileşimleri
(%, SCHUMAN, 1993 ve YAZICIOĞLU ve ark., 1983)

Yağ asitleri	Palm çekirdek Yağı	Palm Yağı	Ayçiçek Yağı	Pamuk Yağı	İç Yağı	Hindistan Cevizi Yağı
Kaprilik asit	3-10	—	—	—	—	6-9
Kaprik asit	3-14	—	—	—	—	6-10
Laurik asit	37-52	—	—	—	—	44-51
Miristik asit	7-17	1-6	0.2	1-1.54	2-8	13-18
Palmitik asit	2-9	32-47	7.9	17.5-25.9	24-33	8-10
Palmitoleik asit	—	0.3	Eser	0.03-0.18	—	—
Stearik asit	1-3	2-8	6.2	2.9-4.3	14-29	1-3
Oleik asit	11-23	40-52	24.3	17.5-21.9	39-50	6-8
Linoleik asit	1-3	5-11	61.1	50.2-57.3	1-5	1-3
Araşidik asit	—	—	0.3	—	—	—

1.4.1. Yağlar

Yağlar, gliserinin uzun zincirli yağ asitleri ile verdiği esterlerdir (gliserit). Bitkisel ve hayvansal kaynaklı olabilirler. Aşağıda verilen tepkimeye olduğu gibi üç yağ asit molekülleri ile bir molekül gliserinin yoğunlaştırılmasıyla oluşur.



Suda çözünmezler, fakat çoğu organik çözücülerde çözünürler ve yoğunlukları sudan düşüktür (BERNARDINI, 1982).

Bu gliseritler mono, di şekillerinde bulunmakla beraber doğada en yaygın olarak bulunan şekilleri trigliseritlerdir. Trigliseritler yüksüz moleküller olduğundan nötral lipitler olarak bilinirler ve oda sıcaklığında sıvı ve katı oluşlarına göre sırasıyla sıvı yağ (oil) veya katı yağ (fat) olarak adlandırılır (TELEFONCU, 1993).

En eski sınıflandırma yağın kıvamına göre, yani katı ve sıvı yağ olarak yapılır.

Diğer bir sınıflandırma da yemeklik ve teknik yağ olarak ayrılır. Yemeklik yağlar hayvansal ve bitkisel yağlardır. Hayvansal yağlar; iç yağları (katı yağlar), tereyağı (yumuşak yağ), ve balık yağları (sıvı yağ)dır. Bitkisel yağ; sıvı yağlar, zeytinyağı, mısır özü yağı, soya, üzüm, susam, ayçiçeği, kolza, defne vs. gibi yağlardır. Katı bitkisel yağ; hindistan cevizi yağı (kokos yağı)dır (ALPAR 1973).

1.4.1.1 Zeytinyağı

Zeytin, dünyanın en yaşlı meyva ağacı olan *Olea europea* ağacının meyvasıdır. Zeytin, Oleaceae familyasının, *Olea* cinsinin, *Olea europae* türünün, *Olea europae* sativa alt türünü teşkil eder (BERNARDINI, 1983).

Zeytin ağaçları, kışları ılıman ve yağmurlu ve sonbaharı serin ve kısmen yağmurlu, yazları kurak, deniz iklimi altında fazla içerlere girmeden, sahile yakın kesimlerde yetişir (TUNALIOĞLU, 1991).

Zeytin bir Akdeniz bitkisi ve yetişmesine uygun iklimsel koşullara sahip yerlerde toprak kalitesi açısından fazla seçicilik göstermeksizin yetiştirilebilmektedir (ARIKBAY ve YILDIRIM, 1991).

Zeytinin anavatanının Güney Anadolu' da Hatay'ı içine alan bölge olduğu ve buradan dünyaya yayıldığı bilinmektedir. Zeytinin M.Ö.XVI. yüzyılda Fenikeliler tarafından Akdeniz' deki kendilerine yakın adalara götürüldüğü ve yine M.Ö. VIII. ve IX. yüzyılda Kartaca, Libya ve Yunanistan' a yayıldığı belirtilmektedir (ÜNAL, 1984).

Zeytinin dünyaya yayılışı birkaç yoldan olmuştur. Güneydoğu Anadolu' dan Batı Anadolu' ya yayılan zeytin buradan Ege adaları yoluyla Yunanistan, İtalya, Fransa ve İspanya' ya kadar ulaşmıştır. Ayrıca Sicilya yoluyla Kuzey Afrika' ya sıçrayan zeytin, Suriye ve Mısır üzerinden de Fas' a kadar uzanarak Akdeniz kıyılarındaki yayılışını tamamlamıştır (KAYAHAN,1984).

Irak ve İran üzerinden Afganistan, Pakistan ve Çin' e kadar ulaşmıştır. XVI. yüzyılda ise İspanyalılar tarafından Amerika' ya götürülen zeytin böylece çok geniş bir alanda gelişme imkanı bulmuştur (OKTAR ve ark., 1993).

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*Olea europea*) nın olgun meyvalarının sıkılması ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olan ve yemeklik olarak kullanılan yağıdır. Kalori değeri yüksek yağ asitlerinin kaynağı ve yağda çözünen A, D, E, K vitaminlerinin deposu olan zeytinyağının kendine özgü güzel tad ve kokusu ile diğer yağlara tercih edilen ve natürel olarak tüketilebilen önemli bir yağdır (ZEYTİNCİLİK ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ, 1993).

Yemeklik zeytinyağları elde edilişlerine ve üretimde uygulanan metodlara göre üçe ayrılır (TS 1996).

1. Natürel Zeytinyağı ; zeytin ağacı meyvasından fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeyen, berrak, yeşilden, sarıya değişebilen renkte kendine özgü tat ve kokuda doğal halinde gıda olarak tüketilen yağıdır.

2. Rafine Zeytinyağı ; serbest yağ asitleri veya duysal özellikleri nedeni ile doğal halinde gıda olarak tüketilemeyen, natürel zeytinyağlarının doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan metodlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen, berrak, tortusuz, sarıdan, sarının en açık rengine kadar değişebilen tonda, şeffaf görünümde, kendine has tat ve kokuda, rafinasyon artığı madde ihtiva etmeyen ve gıda olarak tüketilebilen yağıdır.

3. Tip Zeytinyağı ; standartlarda belirtilen özelliklere uygun natürel zeytinyağı ile rafine zeytinyağı karışımından meydana gelen ve özellikleri natürel zeytinyağı ile rafine zeytinyağı arasında değişen gıda olarak tüketilebilen yağıdır.

1.4.1.2. Defneyağı

Defne bir maki florası bitkisidir. Kurutulmuş yaprağı, meyvalarından ve yapraklarından elde edilen yağı çok eskiden beri bilinmektedir. Defne yaprağı, şöhrret ve zaferin bir sembolü olarak gösterilmiştir (ERCAN, 1983).

Laurus cinsi, *Lauraceae* familyasının *Lauroideae* alt familyası, *Litseeae* tribusu, *Laurineae* alt tribusuna aittir. Bu cinsin iki türü vardır, bunlar Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis*) ve Azor defnesi (*Laurus azorica* (SEUB). J. Franca (= *Laurus canariensis*, Webb and Berth))dir (HOKWERDA, 1982).

Asya ve Balkan yarımadasına ait olsa da defne bütün Akdeniz kıyılarında eski zamanlardan beri bahçelerde ve parklarda dekoratif ağaç olarak yetiştirilmiştir. Ülkemizde Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde küçük gruplar halinde veya 700 metre yükseklikte orman alanları şeklinde yetişir. Karadeniz bölgesinin bazı kesimlerinde de görülür (HAFIZOĞLU,1993).

Yaprakları, meyvası ve esans yağları parfümeri, farmakoloji ve yiyecek teknolojisinde kullanılır. Kurutulmuş yapraklar genellikle konservelerde ve baharat olarak kullanılır. Defne esansı ilaç, likör endüstrisinde, dermatolojide ve romatizma ilaçlarında kullanılır (ACAR, 1985).

Defneyağı ise parfümlü sabun yapımında, gıda , içki, ilaç, kimya ve kozmetik sanayisinde kullanılır. Sabunları iyi temizleyici ve sivilceleri iyileştirici özelliğe sahiptir. Saçları yumuşatır, antikepek etkisi gösterir. Antikepek etkisinden dolayı saçların tedavisi, vücut döküntüsü ve egzama için karışımların hazırlanmasında kullanılır (HAFIZOĞLU,1993).

Defne yaprağı ve meyvası aromatik, uyarıcı özelliğe sahiptir. Meyve ve yaprak yağları hindistan cevizi yağı ve palm yağı ile karıştırılarak ekzama, romatizma tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir (GARG, 1992).

Defne meyvalarından elde edilen defneyağları en çok sabun sanayisinde kullanılmaktadır. Elde edilen defneyağı zeytinyağına 1/4 ve 2/5 oranında karıştırılarak,

sabun üretilmektedir. Defneyağından elde edilen sabunlar oleum sabunları gibidir. Bu nedenle suda kolay erirler ve bol köpük verirler (**DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI, 1975**).

Defne meyvasından elde edilen yağ için ülkemizde bir standart yoktur.

1.4.2. Yağ Asitleri

Yağ asitleri uzun zincirli hidrokarbon zincirleri içeren organik bileşiklerdir. Doğada 70' nin üstünde yağ asidi ayrılmıştır. Doğal olarak bulunan yağ asitlerinin çoğu düz zincirli ve çift sayıda karbon atomu içeren asitlerdir (**TÜKEL, 1994**).

Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri, doymuş, doymamış, dallanmış zincirli ve zincir uzunluklarına göre uzun, orta, kısa zincirli şeklinde sınıflandırılabilir (**TELEFONCU, 1993**).

Yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3' de verilmiştir.

Çizelge 3. Yağ Asitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

			M g ^{mol} ⁻¹	Asit Sayısı	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk g ^{cm} ⁻³ (°C)	Kırılma İndisi (°C)
Butanoik asit	Butirik asit	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	637	-7.5	163.5 (1013)	0.9577 (20)	1.3980 (20)
Heksanoik asit	Kapronik asit	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	483	-3.9	205.8 (1013)	0.8751 (80)	1.4170 (20)
Oktonoik asit	Kaprilik asit	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.22	389	16.3	239.7 (1013)	0.8615 (80)	1.4280 (20)
Dekanoik asit	Kaprinik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	325	31.3	270.0 (1013)	0.8531 (80)	1.4169 (70)
Dodekanoik asit	Laurik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	280	44.0	298.0 (1013)	0.8477 (80)	1.4230 (70)
Tetradekanoik asit	Miristik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38	245	54.4	202.4 (21.3)	0.8439 (80)	1.4273 (70)
Heksadekanoik asit	Palmitik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	218	62.9	221.5 (21.3)	0.8414 (80)	1.4309 (70)
Oktadekanoik asit	Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.49	197	69.6	240.0 (21.3)	0.8380 (80)	1.4337 (70)
Aykozanoik asit	Araşidik asit	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.54	179	75.4	203.5 (1.3)	0.8240 (100)	1.4250 (100)
Dokazanoik asit	Behenik asit	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.60	164	80.0	306.0 (80)	0.8221 (100)	1.4270 (100)
Tetrakozanoik asit	Lignoserik asit	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.65	152	84.2		0.8207 (100)	1.4287 (100)
9-Dodekenoik asit	Lauroleik asit	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.31	283			0.9130 (15)	1.4535 (15)
9-Tetradekenoik asit	Miristoleik asit	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.36	248		183-186 (18.7)	0.9018 (20)	1.4558 (20)
9-Hekzadekenoik asit	Palmitoleik asit	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.42	221	0.5	218-220 (20.0)	0.9003 (15)	1.4587 (20)
9-Oktadekenoik asit	Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	199	α: 13.4 β:16.3	223 (13.3)	0.8905 (20)	1.4582 (20)
9-Aykozenoik asit	Gadoleik asit	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.53	181	24-24.5		0.8882 (25)	1.4597 (25)
13-Dokozenoik asit	Erusik asit	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338.58	166	34.7	254.5 (13.3)	0.8600 (55)	1.4758 (20)
9,12-Oktadekanoik asit	Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	200	28-29	179-183 (1.1)		
9,12,15-Oktadekatritenoik asit	Linolenik asit	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.44	202	-11	224.5 (13.3)	0.9157 (20)	1.4800 (20)
5,8,11,14-aykozatetraenoik asit	Araşidonik asit	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304.48	184	-49.5			1.4824 (20)

1.4.3. Yağların ve Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri

1.4.3.1. Erime ve Kaynama Noktası

Çift karbon atomlu doymuş yağ asitlerinin erime noktaları zincir uzunluğu arttıkça artar. Homolog sırada, karbon sayısı arttıkça erime noktaları arasındaki fark azalır. Doymamış yağ asitlerinin erime noktaları düşer. Gliseritlerin erime noktaları da yağ asitlerinin erime noktalarına paralel olarak değişir. Doğal yağlar saf madde olmayıp, karışım oluşturdıklarından tek bir noktada değil az veya çok geniş bölgede erirler. Bunun bir diğer nedeni de gliseritlerin polimorf yapısıdır. Yağ asitlerinin kaynama noktaları; zincir uzunluğu arttıkça artar (BERNARDINI, 1983).

Çizelge 3' de yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

1.4.3.2. Yoğunluk

Yağların yoğunlukları zincir uzunluğu ve doymuşlukla ters orantılı olarak azalır. Yağın doymamışlık derecesindeki artışla beraber yoğunluğu artar. Ayrıca yoğunluk 1 °C sıcaklık artışında yaklaşık 0,00064 azalır. Yağların veya yağ asitlerin sıvı haldeki yoğunlukları katı haldeki yoğunluklarından daha yüksektir (BERNARDINI, 1983).

Çizelge 3' de yağ asitlerinin, Çizelge 4' de farklı yağların yoğunlukları verilmiştir.

1.4.3.3. Kırılma İndisi

Doymamış ve doymuş yağ asitleri arasındaki kırılma indislerindeki farklılıklar yağ asitlerinin ayrımı için önemli bir özelliktir. Yağ asidinin molekül ağırlığının ve çift bağ sayısının artmasıyla birlikte artar. Çizelge 3' de yağ asitlerinin ve Çizelge 4 farklı yağların kırılma indisleri verilmiştir (BERNARDINI, 1983).

1.4.3.4. İyot Sayısı

100 gram yağın kimyasal tepkimesi sonucu bağladığı (renksizleştirdiği) iyot miktarına iyot sayısı denir. (TS, 1986). Doymamışlık ölçüsüdür, iyot sayısının büyük olması yağ örneğindeki doymamış yağ asitlerinin fazlalığını gösterir. Çizelge 4' de değişik yağların iyot sayıları verilmiştir (BERNARDINI, 1983).

1.4.3.5. Sabunlaşma Sayısı

1 gram yağın sabunlaşması için gerekli olan potasyum hidroksidin mg olarak ağırlığıdır (Çizelge 4). Sabunlaşma sabun üreticileri için önemlidir. Karbon 18' den küçük zincirli yağların sabunlaşma sayıları daha büyüktür (TS, 1985).

Çizelge 4. Farklı Katı ve Sıvı Yağların Yoğunlukları, Kırılma İndisleri, İyot Sayıları, Sabunlaşma Sayıları (BERNARDINI, 1982)

Katı ve Sıvı Yağı	Yoğunluk (°C)	Kırılma İndisi (°C)	İyot Sayısı	Sabunlaşma Sayısı
Keten Tohum Yağı	0.931-0.938 (15)	1.477-1.482 (25)	170-204	188-196
Ceviz Yağı	0.925-0.927 (15)	1.469-1.471 (40)	138-162	189-197
Zeytinyağı	0.914-0.919 (15)	1.466-1.468 (25)	80- 88	188-196
Ayçiçek Yağı	0.922-0.926 (15)	1.472-1.474 (25)	125-136	188-194
Mısır Yağı	0.922-0.926 (15)	1.471-1.474 (25)	103-128	187-193
Susam Yağı	0.920-0.925 (15)	1.470-1.474 (25)	103-116	188-195
PamukÇekirdeği Yağı	0.922-0.924 (15)	1.463-1.472 (25)	99-113	189-198
Kolza Çekirdek Yağı	0.913-0.918 (15)	1.470-1.474 (25)	97-108	170-180
Palm Yağı	0.921-0.925 (15)	1.433-1.456 (40)	44- 54	195-205
Palm Çekirdeği Yağı	0.900-0.913 (40)	1.449-1.452 (40)	14- 33	245-255
Defneyağı	0.9267 (20)	1.4694 (30)	90.7	199.5
Hindistan Cevizi Yağı		1.448-1.450 (40)	7.5-10.5	250-264

1.4.3.6. Viskozite

Moleküller arası yoğun etkileşim nedeniyle yağların viskoziteleri yüksektir. Viskozite çok az da olsa zincir uzunluğu ve doymuşlukla orantılı olarak artar. Değişik yağların viskoziteleri Çizelge 5' de verilmiştir (ÖZKAN, 1995).

Çizelge 5. Yağların Değişik Sıcaklıklardaki Viskoziteleri (mP, AYDIN, 1995)

Yağ	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Hindistan cevizi yağı	---	34.34	23.58	17.0
Yerfıstığı yağı	77.38	48.83	33.12	23.7
Zeytinyağı	77.03	---	---	---
Palmiye yağı	---	---	---	24.81
Palm çekirdeği yağı	---	36.42	25.09	17.63
Hint yağı	1000.0	453.3	232.3	128.0
Soya yağı	58.89	38.82	27.52	19.85
Ayçiçek	60.80	39.69	27.86	20.22
Donyağı	---	---	42.27	29.66

1.4.3.7. Çözünürlük

Uzun zincirli yağ asitleri suda çözünmeyip, organik çözücülerde çözünürler. Cis çifte bağların artması çözünürlüğü artırır. Bu çözünürlük farkından yararlanarak doymuş ve doymamış yağ asitleri birbirinden ayrılabilir (Çizelge 6) (TELEFONCU, 1993).

Çizelge 6. Yağ Asitlerinin Farklı Sıcaklık ve Çözücülerdeki Çözünürlükleri
(g/100 g çözücü, BERNARDINI, 1982)

Yağ Asitleri	Hekzan			Metanol		Aseton	
	0 °C	20 °C	40 °C	0 °C	20 °C	0 °C	20 °C
Kaprilik asit	---	---	---	221.0	---	330.0	---
Kaprinik asit	23.8	290.0	---	45.3	407.0	80.0	510.0
Laurik asit	4.9	47.7	1440.0	8.95	60.5	12.7	120.0
Miristik asit	1.2	11.9	198.0	2.27	15.0	2.8	17.3
Palmitik asit	---	3.1	62.4	0.715	5.38	0.8	3.7
Stearik asit	---	0.5	119.0	0.219	1.54	---	0.1
Oleik asit	160.0	---	---	---	---	---	---

1.4.3.8. Asit Sayısı

1 gram yağda esterleşmemiş serbest bulunan yağ asitlerini nötralleşme sayısı olarak ifadesidir (TS, 1986).

1.4.3.9. Reichert-Meissl Sayısı

Yağlarda ester veya serbest olarak bulunan suda çözünebilen, subuharı ile destile edilebilen yağ asitleri oranını verir. Yağdan elde edilen yağ asitlerinin nötralleştirilmesi için gerekli sodyum hidroksit çözeltisinin cm³ cinsinden değeridir. Reichert-Meissl Sayısı yağa başka yağların karıştırılıp karıştırılmadığını gösterir (ÖZKAN, 1995) .

1.4.3.10. Peroksit Sayısı

Peroksit sayısı, tayin şartlarında potasyum iyodürü oksitleyen 1 kg yağdaki aktif oksijenin miliekivalent gram olarak ifadesidir (TS, 1986).

1.4.3.11. Sabunlaşmayan Madde Tayini

Sabunlaşmayan maddeler, yağda çözünmüş olup, sabunlaştırıldıktan sonra suda çözünmeyen, tayininde kullanılan çözücüde çözünen maddeler toplamıdır (TS, 1986).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar

ROCHLEDER (1846), katı ve sıvı yağlardan direk alkolizle ester elde etmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

MITCHELL ve ark. (1940), yağ asitlerinin metil esterlerinin hazırlanmasında bortriflorürün kimyasal tepkimesi açıklanmış ve bu reaktifle kaynatılmış yağ asitlerinin iki dakikada esterleştiği ve bu esterlerin gaz kromatografik analizlerinin yapılabileceği bildirilmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

STOFFEL (1959), HCl-metanol yöntemi ile metil esterlerinin hazırlanmasını ve ayrıca içesterleşme ile esterlerin oluşumunun diazometanolizden daha kuantatif ve daha basit bir yöntem olduğunu açıklamıştır (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

CRAIG ve MURTY (1959), yağların esterleşmesinde katalizör olarak diazometan ve sodyum metoksidin kullanıldığı yöntemleri karşılaştırarak, yağ asitlerinin metil esterlerinin hazırlanmasında kullanılan bu iki yöntemin gaz kromatografisinde hemen aynı sonuçları verdiğini bildirmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

HORNSTEIN ve ark. (1960), HCl-metanol yöntemi ile serbest yağ asitlerinin doğrudan metil esterlerine dönüşümünü ve sabunlaşmamış yağlardaki serbest yağ asitlerinin gaz kromatografik analizlerinin yapılabileceğini açıklamışlardır (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

LUDDY ve ark. (1960), esterleşme ayırıcı olarak sodyum ve potasyum metoksit, diazometan, HCl veya H_2SO_4 -metanol yöntemlerini kullanmışlardır. H_2SO_4 -metanol yöntemi ile yağ asitleri metil esterlerinin hazırlanmasında ekstraksiyon ve esterleşme için gerekli sürenin 5 dakikadan daha az olduğu bildirilmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

van WINJNGAARDEN (1967), yağ asitleri metil esterlerin hazırlanmasında NaCl çözeltisi eklemeyen önce 2 cm³ heptan ekleyerek ve yarı yarıya metanol kullanarak METCALFE yöntemini değiştirmiştir. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar Amerikan Yağ Kimyagerler Topluluğu (A.O.C.S)' nun H₂SO₄-metanol yöntemi ile elde ettikleri sonuçlar ile aynı olduğunu bildirmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

JAMIESON ve ark. (1968), yağ asitlerinin esterleştirilmesinde kullanılan altı esterleşme yöntemini karşılaştırarak, bu yöntemlerle büyük miktarlardaki yağ asitlerinin analizlerinde hemen aynı sonuçları elde ettiklerini açıklamışlardır (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

CHRISTOPHERSON ve GLASS (1969), yağ asitleri metil esterlerini hazırlamak için petrol eteri içinde çözölmüş örneğe 2 N metanolik baz eklenmesiyle metil esterlerin 20 saniyede esterleşebileceğini ve hemen analizlerinin yapılabileceğini bildirmiştir. Ayrıca serbest yağ asitleri miktarının farkedilebilir düzeyde olması halinde 5 hacim % 10' luk metanolik HCl kullanımıyla esterleşmenin gerçekleşebileceğini bildirmişlerdir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

TIMMS (1978), Christopherson ve Glass (1969) metodundaki % 10 yağ yerine % 5 yağ, 2 M sodyum metoksit yerine 1 M kullanarak yağların metil esterlere dönüşümünü sağlamıştır. Bu çalışmada gaz kromatografik analizler sırasında sodyum metoksitten ileri gelen pikler gözlenmiştir. Az miktarda sodyum metoksit kullanımı ile bunun giderilebileceği bildirilmiştir.

BANNON (1987), yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografik analizlerinde, örneğin sisteme enjeksiyonunda split, splitless, on-kolon ve sıcaklık programlı enjeksiyon tekniklerini uygulamıştır. Yağ asitleri metil esterlerinin analizlerinde split enjeksiyonun yaygın olduğunu bildirmiştir.

EDER (1991), yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografik analizi için; esterlerin sisteme enjeksiyonunda üç farklı enjeksiyonu, (split, splitless, çözücüü elimine eden enjeksiyon) ve sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) modelini kullanmıştır.

EDER (1992), BF_3 -metanol, diazometan, H_2SO_4 -metanol, HCl -metanol ve kuarternler amonyum hidroksidi esterleşme reaktifi olarak kullanmıştır.

EDER (1995), yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografik analizlerinin esterleşme, enjeksiyon, nitel analiz basamaklarını içerdiğini bildirmiştir. Bu çalışmada yağ asitleri metil esterlerinin hazırlanması metodlarına, enjeksiyon tekniklerine ve bunların avantaj ve dezavantajlarına, kolonlara, esterlerin ayrılması için gerekli koşullara ve yağ asitleri metil esterlerin tanımlanması ve nitel analizlerine değinmiştir. Sodyum metoksit yöntemi ile esterleşmenin oda sıcaklığında gerçekleşebileceğini, ve polidoymamış yağ asitlerinin bozulma riskinin azalacağını ve bu koşullardaki esterleşme sırasında yağ asitlerinin bozulmasını önlemek için bütillat hidroksitoluen (BHT) ilavesi gerekmediğini bildirmiştir.

BROWN ve AULT (1930), sabunlaşma işleminin çok yavaş ve sabunlaşma-esterleşme işleminin uzun zaman gerektirdiğini bildirmiştir (**EDER, 1995**).

CHRISTIE (1982), BF_3 ' ün toksik ve kullanma süresinin sınırlı olmasını BF_3 -metanol yöntemi için bir dezavantaj olarak göstermiştir. Kullanım süresi dolmuş ve çok derişik reaktifin kullanımının doymamış yağ asitlerinin kaybına neden olacağını bildirmiştir. Ayrıca yağların yağ asitleri bileşimlerinin bu yöntemle esterleştirilerek gaz kromatografisinde rutin olarak analizlerinin yapılabileceğini belirtmiştir (**EDER, 1995**).

VOLMER (1988), uzun zincirli yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisinde alev iyonlaşmalı dedektörle analizlerinin gıda kimyasında ve diğer çalışma alanlarında kullanılan yaygın bir teknik olduğunu bildirmiştir.

SHANTH (1992), esterleşme ayıraçları olarak bazik katalizörleri (sodyum metoksit, metanoldeki KOH veya NaOH), ve asidik katalizörleri (metanoldeki HCl veya H_2SO_4 , asetil klorür, BF_3 -metanol, AlCl_3 -metanol) tanımlamıştır. Diğer esterleşme ayıraçları olarak da diazometan, m-triflormetilfenilmetilamonyum hidroksit (TFMPTAH)-metanol, trimetilfenilamonyum hidroksit (TMPAH) ve tetrametilamonyum hidroksit (TMAH)' i vermiştir. Yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografik analizlerinde kapiler kolonun

dolgulu kolonlardan daha üstün olduğunu ve çok yüksek dağılma kapasitesinin olduğunu bildirmiştir. Ayrıca kapiler kolonun film kalınlığının ve iç çapının dağılma kapasitesini ve yağ asitleri metil esterlerinin alıkonma sürelerini arttırdığı, yeterli dağılma kapasitesini sağlamak için film kalınlığının 0.25 µm olması gerektiğini açıklamıştır. Ayrıca yağ asitleri metil esterlerinin nitel analizinde yağ asitleri metil esterlerinin bilinen miktarlarını içeren standartlar ile sistem kalibre edildikten sonra yapılabileceğini, ve her yağ asidi metil esteri için respons faktörün belirlenmesiyle yağ asitleri metil esterlerinin miktarının tespit edilebileceğini açıklamıştır.

KURTZ (1937), metanoldeki potasyum hidroksidin yağların esterleşmesinde kullanılan bazik katalizör olduğunu belirtmiştir (**SHANTH, 1992**).

BANNON ve ark. (1982), Sodyum metoksit yönteminin KOH-metanol yöntemine göre daha üstün olduğu ve esterleşmenin 2 dakikada gerçekleştiğini açıklamıştır (**SHANTH, 1992**).

ACKMAN (1984), yağ asitleri metil esterlerinin analizlerinin özellikle farklı polaritedeki sabit faz ve yüksek dağılma kapasitesine sahip kolonlarla yapılsa yağ asitlerinin alıkonma sürelerine göre tanımlanabileceğini açıklamıştır (**SHANTH, 1992**).

El-HAMDY ve ark. (1993), esterleşme reaktifi olarak trimetilsulfonyum ile sodyum metoksidin karşılaştırılması üzerine bir çalışma yapmış ve aşağıdaki çalışmalara yer vermiştir.

YAMAUCHI (1979), trimetilsulfonyum hidroksidi (TMSH) organik asitler için uygun esterleşme ayırıcı olarak bildirmiştir (**El-HAMDY ve ark., 1993**).

YAMAUCHI (1979) ve **BUTTE (1982)**, (TMSH)'nın gaz kromatografin sıcak enjeksiyon bloğunda tuzların pirolizi ve yağ asitlerin metillendirilmesi şeklinde kullanılabileceğini açıklamışlardır (**El-HAMDY ve ark., 1993**).

MATTER (1989) ve MULLER (1990), (TMSH)' nın yağ asitlerinin esterleştirilmesinde baz kataliz etkisi gösterdiğini açıklamışlardır (El-HAMDY ve ark., 1993).

2.2. Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

ÇOLAKOĞLU (1967), Ege Bölgesi, Tunus ve Yunanistan' dan temin edilen zeytinyağların yağ asitleri bileşimlerini belirlemiştir. Bu çalışmada oleik asit ile linoleik asit miktarları arasında ters bir orantı olduğu saptanmıştır. Elde edilen yağ asitleri bileşimleri Çizelge7' de verilmiştir.

ÇOLAKOĞLU (1969)' nun yaptığı bir başka çalışmada 1966-1967 kampanyası zeytinyağlarının analitik özellikleri saptanmıştır. Bu çalışmada Aydın, Balıkesir, Bursa, Çanakkale, Gaziantep, Hatay, İçel, Manisa, Kahramanmaraş ve Muğla illerinden alınan zeytinyağlarının yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir. 1966-1967 kampanyasında bu illerden toplanan zeytinyağı numunelerindeki yağ asitleri metil esterler % alan olarak bulunmuştur (Çizelge 7).

Çizelge 7: Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (% , Farklı Kaynakların Bulguları)

Yağ Asitleri	ÇOLAKOĞLU (1967)			(1969)
	Ege Bölgesi	Tunus	Yunanistan	Türkiye
Miristik asit	0.01	---	---	---
Palmitik asit	11.09	17.2	10.06	14.41
Palmitolenik asit	0.66	2.47	0.9	0.83
Heptadekanoik asit	0.11	---	0.04	---
Stearik asit	2.52	2.5	2.1	2.87
Oleik asit	74.14	59.35	79.34	70.6
Linoleik asit	9.41	16.92	5.95	0.56
Araşidik asit	---	---	---	0.41

YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983), bitkisel yağların yağ asitleri bileşimleri üzerine yaptıkları çalışmada zeytinyağı yağ asitleri bileşimlerini belirlemişlerdir (Çizelge 16). Bu çalışmada esterleştirme yöntemi olarak **METCALFE ve ark. (1966)** tarafından geliştirilen BF_3 -metanol yöntemi uygulanmıştır. Alev iyonlaşma dedektörle, kolon dolgu maddesi Chromosorb G (100/120 mesh), kolon sabit fazı % 10' luk dietilen glikol suksinat (DEGS) olan 2mm iç çap ve 190 cm uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış kolon kullanmışlardır.

NIKOLAOS ve ark. (1983), zeytinyağından metil esterlerinin hazırlanarak yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. BF_3 -metanol yöntemi yanısıra HCl -metanol ve HClO_4 -metanol yöntemini de kullanmışlardır. Bu çalışmada HCl -metanol yöntemi (4/1), (1/4) ve (3/2) bileşimlerinde uygulanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 8' de verilmiştir. BF_3 - metanol ve HCl - metanol yöntemleri ile yapılan

esterleşmede belirlenen yağ asitleri yüzdelerinin birbirine yakın olduğu, tepkime koşullarında HCl' nin doymamış yağ asitlerini etkilemediği belirtilmiştir.

Çizelge 8: Farklı Esterleşme Yöntemleri ile Elde Edilen Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (% , NIKOLAOS ve ark., 1983)

Yağ Asitleri	BF ₃ -metanol	HClO ₄	HCl-metanol (3 / 2) (v / v)	HCl-metanol (1 / 4) (v / v)	HCl-metanol (4 / 1) (v / v)
Palmitik asit	12.1	13.4	11.0	13.5	11.8
Palmitoleik asit	0.8	1.1	0.8	0.8	0.8
Stearik asit	2.8	3.6	2.9	2.5	2.9
Oleik asit	75.8	76.2	76.8	77.3	77.7
Linoleik asit	7.4	5.7	7.5	5.9	6.2

MISIR ve ark. (1985), gaz kromatografisinde yağ asitleri metil esterlerinin analizi üzerine yaptıkları çalışmada iki farklı esterleşme yöntemi ile değişik yağların yağ asitleri bileşimlerini saptamışlardır. Sabunlaşma-esterleşme yönteminde, yağ sabunlaştırılmış ve metanoldeki asetil klorür çözeltisi ile metil esterlerine dönüştürülmüştür. İkinci esterleşme yönteminde esterleşme ayıracı olarak tetrametilamonyum hidroksit kullanılmıştır. Zeytinyağı analiz sonuçları Çizelge 9'de verilmiştir.

Çizelge 9 : İki Ayrı Esterleşme Yöntemi İle Elde Edilen Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (% , MISIR ve ark., 1985)

Yağ Asitleri	Sabunlaşma-Esterleşme Yöntemi (%)	Transesterleşme (%)
Palmitik asit	12.44	12.45
Palmitoleik asit	0.99	1.02
Heptadekanoik asit	0.07	0.06
Stearik asit	2.63	2.37
Oleik asit	68.15	71.61
Linoleik asit	11.84	11.24
Araşidik asit	0.43	0.39
Linolenik asit	0.59	0.58
Behenik asit	0.19	0.14

2.3 Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI (1975), tarafından Hatay defneyağı ve esansı fizibilite raporu hazırlanmıştır. Bu rapor kapsamında elde edilen defneyağı kimyasal özellikleri Çizelge 10' da verilmiştir.

Çizelge 10 : Hatay Defnesi Defneyağının Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Et Yağı	Çekirdek Yağı
Renk	Kirli-Yeşil-Sarı	Sarı
Görünüş(Oda sıcaklığında)	Viskoz bir sıvı ve sıvı içinde dibe çöken katı parça	Viskoz bir sıvı, dibinde birikmiş katı bir kütle
Koku	Özel	Özel
Tad	Özel	Özel
Yoğunluk (gcm^{-3} , 20 °C)	0.9118	0.9374
Kırılma İndisi (30 °C)	1.4637	1.4678
Donma Noktası °C	12.5	26.4
Erime Noktası °C	17.0	32.0
Asit İndisi	43.4	1.82
Sabunlaşma İndisi	192	232
Sabunlaşmayanlar (%)	0.91	2.1
İyot İndisi	72.4	44.4
Alkolde Çözünürlük (% 96 lık alkol 20 °C)	32	38
Ester Sayısı	6.8	38.4
Eterik Yağ	1.2	2.4

YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983), bitkisel yağların yağ asitleri bileşimleri üzerine yaptıkları çalışmada defneyağı asitleri bileşimlerini de belirlemiştir (Çizelge 11).

HAFIZOĞLU ve REUNAEN (1993), Tarsus' dan temin edilen defne meyvası yağı üzerine yaptığı çalışmada bilinen miktarlardaki iki iç standartla sabunlaşan ve sabunlaşmayan kısımları incelemiştir. Alkolik KOH çözeltisi ile yağ örneğini sabunlaştırarak, serbest yağ asitlerini ve sabunlaşmayan maddeleri çözücü ekstraksiyonu ile ayırmışlardır. Serbest yağ asitlerini diazometan ile esterleştirmişlerdir. Elde ettikleri analiz sonuçlarını **CHIARLO (1966)** ve **TUĞTEPE (1965)**' nin çalışmalarına ait analiz sonuçları ile karşılaştırmışlardır (Çizelge 11).

Çizelge 11 : Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimi (% , Farklı Kaynakların Bulguları)

Yağ Asitleri	Hafizoğlu (1993)	Chiarlo (1966)	Tuğtepe (1965)	Yazıcıoğlu (1983)	Jamiession (1943)
Kaprik asit	3.3	---	0.9	---	---
Laurik asit	52.4	25.6	48.1	11.1	35.0
Lauroleik asit	0.4	---	---	---	---
Miristik asit	1.5	---	1.6	1.8	---
Palmitik asit	4.9	13.1	5.7	17.5	9.7
Palmitoleik asit	0.1	---	0.2	1.6	---
Stearik asit	0.7	---	0.7	1.9	---
Oleik asit	15.1	30.2	20.7	40.6	36.6
$C_{18:1}, \Delta^{11}$	0.4	---	---	---	---
$C_{18:2}, \Delta^{5,9}$	0.1	---	---	---	---
Linoleik asit	17.2	20.0	21.9	23.2	18.7
$C_{18:3}, \Delta^{5,9,12}$	0.2	---	---	---	---
Linolenik asit	0.3	---	---	1.9	---
Araşidik asit	0.1	---	---	---	---
Gadolik asit	1.0	---	---	---	---

3. MATERYAL VE METOT

Çalışmamız kapsamında Hatay bölgesinden değişik yıllara ait zeytinyağı [Altınözü (1995), zeytinyağı I (1995), zeytinyağı II (1995), Altınözü (1996), Beşir Köyü (Altınözü, 1996), Mayadalı Köyü (Reyhanlı, 1996), Çabala Köyü (Yayladağı, 1996) ve Çekmece (1996)] ve defneyağı [Yukarıdöver (1994), Dört Yol (1994), Batıyaz (1995), Şenköy (1996), Bezge (1996)] yağ örnekleri temin edilmiştir. Ayrıca defne meyvası (Batıyaz (1996, 1997), zeytin meyvası [Hassa (1997), Kırıkhan (1997), Samandağı (1997), Çekmece (1997), Altınözü (1997), Yayladağı (1997) temin edilerek laboratuvarda yağları elde edilmiştir.

1. Bu yağ örnekleri BF_3 -metanol yöntemi ile esterleştirilerek gaz kromatografisinde analizleri yapılmıştır. Defneyağı (Yukarıdöver), zeytinyağı (Harbiye) örneklerinde bir diğer esterleşme metodu olan KOH-metanol yöntemi uygulanmıştır.
2. Değişik oranlarındaki zeytinyağı ve defneyağı karışımları hazırlanarak, aynı yöntemle esterleştirilerek analizleri yapılmıştır.
3. Bu yağ ve yağ karışımlarından sabunlar pişirilmiştir. Bu sabunlar hidrolizlenerek serbest yağ asitlerine dönüştürülmüştür. Elde edilen serbest yağ asitleri aynı esterleşme yöntemi ile esterleştirilerek analizleri yapılmıştır.
4. 1994-1995 yıllarına ait piyasadan toplanan sabun örnekleri hidrolizlenerek, esterleştirilmiş ve gaz kromatografisinde analizleri yapılmıştır.

3.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Aletler

Kimyasal Malzemeler

Sodyum hidroksit	(NaOH, Merck, 1.06495.1000)
Potasyum hidroksit	(KOH, Merck, 1.05012.1000)
Sodyum klorür	(NaCl, Merck, 1.06404.1000)
Hidroklorik asit	(HCl, Merck, 1.00317.2500)

Metil oranj	($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, Merck, 1.01322.0025)
Sodyum sülfat	(Na_2SO_4 , Merck, 1.06649.1000)
Dietil eter	($C_4H_{10}O$, Merck, 1.00921.5000)
% 20 BF_3 -Metanol Kompleksi	(Merck, 8.011663.0500)
Hekzan	(C_6H_{14} , Merck, 1.04367.2500)
Yağ asitleri metil esterleri standart karışımları	(Alltech, 19038, 19001)

Aletler

Santrifüj (Elektro-mag, M615)
 Isıtıcı (Nüve, MK 390 Model)
 Rotary evaporator (Buchi, R-3000 Model)
 Soxhlet cihazı (Gerhardt, Bonn 472178)

3.2. Gaz Kromatografisi (GC) ve Kütle Spektrometresi (MSD) Çalışma Koşulları ve Güvenirliği

Yağ asitleri metil esterlerin analizlerinde kullanılan GC ve GC/MSD' nin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir. Yağ asitleri metil esterleri standartlarına ait standart sapma, mutlak hata ve bağıl hata değerleri Çizelge 12' de verilmiştir.

Çizelge 12 . Standart Sapma

Yağ Asitleri	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x	sx10 ⁻³	M _h	B _h
Laurik asit	19.515	19.510	19.512	19.509	19.516	19.512	3.082	- 0.488	- 2.440
Miristik asit	19.282	19.276	19.280	19.277	19.281	19.279	2.598	- 0.721	- 3.605
Miristoleik asit	19.464	19.457	19.456	19.458	19.460	19.459	3.162	- 0.541	- 2.705
Palmitik asit	19.438	19.435	19.430	19.435	19.433	19.434	2.958	- 0.566	- 2.830
Palmitoleik asit	19.497	19.490	19.489	19.492	19.491	19.492	3.122	- 0.508	- 2.540
Stearik asit	19.439	19.431	19.433	19.434	19.433	19.434	3.000	- 0.566	- 2.830
Oleik asit	19.678	19.669	19.668	19.670	19.673	19.672	4.062	- 0.328	- 1.640
Linoleik asit	19.449	19.446	19.444	19.445	19.447	19.446	1.937	- 0.554	- 2.770
Linolenik asit	19.419	19.418	19.414	19.415	19.414	19.416	2.179	- 0.584	- 2.920
Araşidik asit	19.260	19.256	19.255	19.259	19.258	19.258	2.121	- 0.742	- 3.710

M_h : Mutlak Hata : Ölçülen değer - Gerçek değer

B_h : Bağıl Hata : (Mutlak hata / Gerçek değer) x 100

Ortalama Değer : x

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$$

Standart Sapma : S

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları

Gaz Kromatograf : Hewlett Packard, HP 6890,

Otomatik Enjektör : Hewlett Packard, HP 18593B

Dedektör: Alev İyonlaşmalı (FID)

Sıcaklık : 250 °C

Gaz Akışları: H_2 : 40 ml/dak

He : 45 ml/dak

Hava: 450 ml/dak

Kolon : Kapiler kolon (HP-INNOWAX Polietilen glikol, HP-19091N-213),

30m x 320 μ m x 0.50 μ m

Enjeksiyon Bloğu :

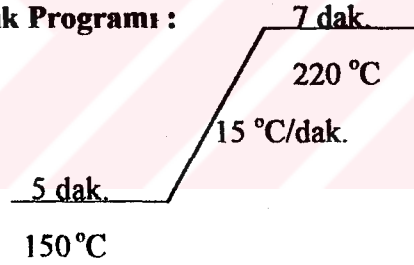
Mod : Split

Sıcaklık: 220 °C

Split Oranı : 20:1

Split Akışı : 42 ml/dak

Sıcaklık Programı :



Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi

Dedektör: Mass Selective Detector (MSD)

Gaz Akışları: He : 45 ml/dak

3.3. Defne ve Zeytin Meyvasından Yağın Alınması

Defne meyvaları (Batiayaz,1996) tartılarak havanda ezildi. Havanda kalmış olabilecek yağ hekzanla yıkanarak alındı. Sabit tartıma getirilmiş kapta etüvde 1 saat 105 °C' de bekletildi. Desikatörde soğutulurak tartım alındı. Bu işlem üç kez tekrarlandı.

Bu verilerden defne meyvasındaki su miktarı % 29.2 olarak hesaplandı. Belli miktardaki kurutulmuş meyvalardaki yağ soxhlet aygıtında hekzan fazına alındı. Hekzan rotary evaporatörde uçurularak % 22 oranında defneyağı elde edildi.

Aynı yöntemle zeytin meyvalarının yağı da alınmıştır.

3.4. Sabunlaştırma İşlemi

20 g NaOH 100 cm³ suda çözülerek 90 °C' ye ısıtıldı. 100 g yağ azar azar, karıştırılarak NaOH çözeltisine eklendi. Sabunlaşma tamamlanıncaya kadar ısıtma işlemine (yaklaşık 2 saat) devam edildi. Karışıma sabunun su ve gliserolden ayrılması için 30 g tuz ilave edilerek karıştırmaya devam edildi. Daha sonra ayrılan su ve gliserin dekante edildi. Elde edilen sabun bir gün bekletilerek % 30 luk tuz çözeltisi ve su ile yıkandı. Daha sonra kalıba dökülerek kuruması için bekletildi.

3.5. Serbest Yağ Asitlerinin Eldesi

5 g sabun bir beher içinde 50 cm³ sıcak su ile çözüldü Su banyosunda ısıtıldı. Çözelti berraklaşınca oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 2 damla metil oranj eklenerek % 20 lik HCl' den, önce çözeltinin rengi kırmızı oluncaya kadar damla damla ve sonra 10 cm³ aşırısı eklendi. Arasira karıştırılarak yağ asitleri fazı saydam oluncaya kadar su banyosu üzerinde bekletildi. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yeteri kadar doymuş tuz çözeltisi katılarak sulu faz ayırma hunisine alındı. 40 cm³ dietil eter ilave edilerek çalkalamadan yağ asitlerinin eter fazında çözünmesi beklendi. Eterle ekstraksiyon işlemi üç kez tekrarlandı. Daha sonra eter fazları birleştirilerek nötrleştirmek için % 10 luk NaCl çözeltisi ile birkaç kez yıkandı. Eter fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzgeç kağıdından süzüldü. Ayırma hunisi ve süzgeç kağıdı dietil eterle yıkandı. Eter rotary evaporatörle uçurularak serbest yağ asitleri alındı (TS, 1985).

3.6. Yağlardan ve Serbest Yağ Asitlerinden Metil Esterlerinin Hazırlanması

3.6.1. KOH - Metanol Yöntemi

Santrifüj tüpüne alınan 0.5 cm^3 yağ örneği üzerine 4 cm^3 2 N metanollü KOH çözeltisi ilave edildi. Bu karışıma 1 cm^3 n-hekzan eklenerek 2 dakika santrifüjlendi. Üstteki hekzan fazından alınan örnek gaz kromatografisine enjekte edildi (SHEPPAR ve ark., 1975).

3.6.2. BF_3 -Metanol Yöntemi

Uygun hacimdeki balona 1 g yağ örneği konuldu. 10 cm^3 0.5 N metanollü NaOH çözeltisi ve kaynama taşı ilave edilerek geri soğutucu altında yağ damlacıkları kayboluncaya kadar kaynatıldı. 10 cm^3 % 20 lik BF_3 -metanol kompleksinden pipetle geri soğutucu tepesinden ilave edildi.

İki dakika kaynatıldıktan sonra karışıma geri soğutucu tepesinden 10 cm^3 hekzan ilave edildi ve bir dakika kaynatıldı. Isıtma işlemi durdurularak balon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Fazların ayrılması için doymuş NaCl ilave edildi. Üstteki hekzan fazından 1 ml alınarak gaz kromatografisinde analizi yapıldı.

Sabunlardan elde edilen yağ asitlerin esterleştirilmesinde 0.5 N NaOH ile sabunlaştırma işlemi uygulanmadı (TS, 1985).

3.7. Yağ Asitleri Metil Ester Standartlarının Analizleri

Gaz kromatografisinde yağ asitleri miktarını belirlemek için yağ asitleri metil esterlerini (50 mg, Alltech) içeren iki ayrı standart kullanıldı. Bu standartlardan biri (Standart I) metil dodekanoat (metil laurat), metil tetradekanoat (metil miristat), metil cis-9-tetradekenoat (metil miristoleat), metil hekzadekanoat (metil palmitat), metil cis-9-hekzadekanoat (metil palmitoleat) içermektedir. Diğer standart (Standart II) metil

oktadekanoat (metil stearat), metil cis-9-oktadekenoat (metil oleat), metil cis 9,12 oktadekadienoat (metil linoleat), metil cis 9,12,15-oktadekatrienoat (metil linoleniat) ve metil araşidat içermektedir.

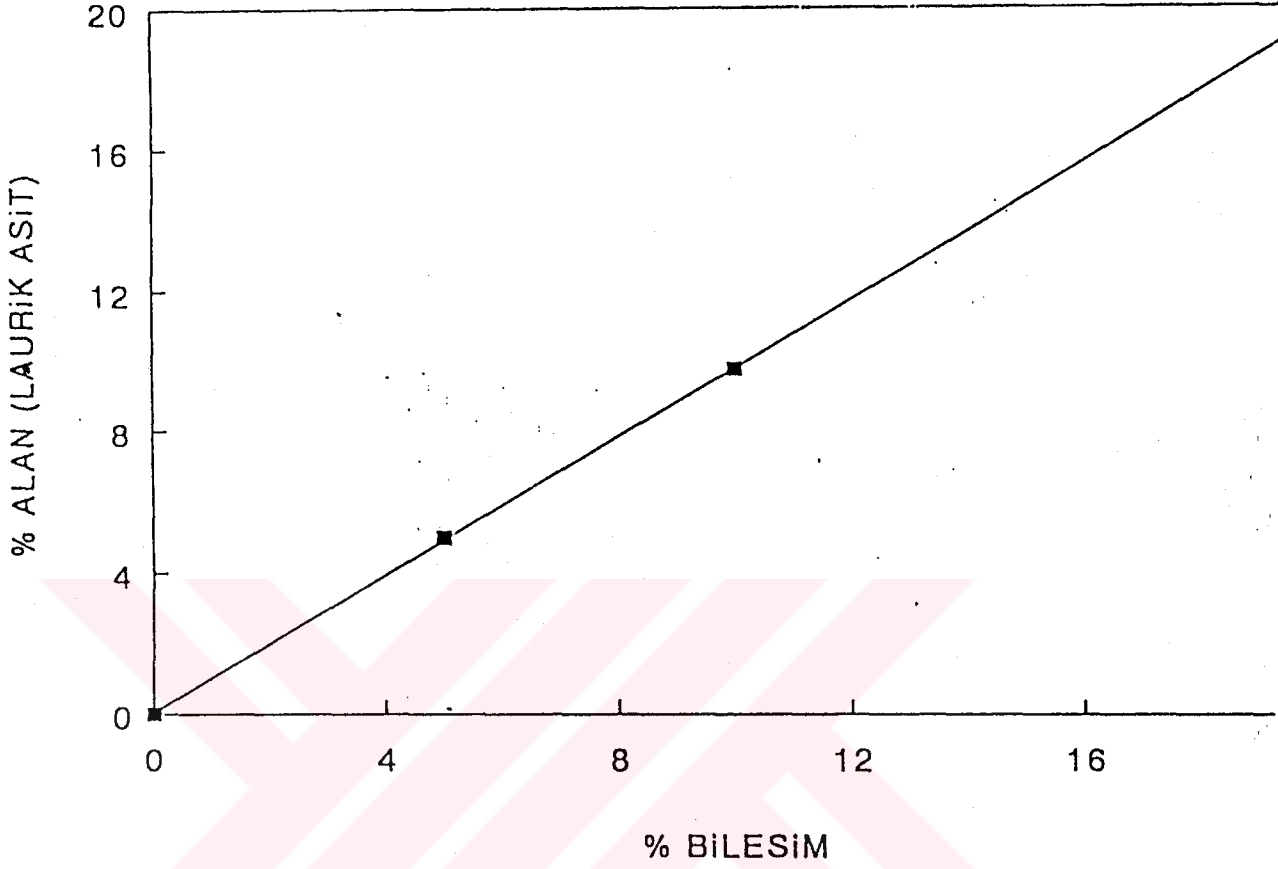
3.8. Yağ Asitleri Miktarlarının Belirlenmesi

Gaz kromatografisinde çalışılan örneklerin miktar tayininde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Çalışmamızda yağ asidi metil ester standartlarının pik alanlarını % bileşimine oranlayarak alan/derşim oranın hesapladık (Çizelge 13). Bu oranın 1' e yakın olması nedeniyle her pikin alan yüzdesini bileşim yüzdesi kabul ederek yağ asitleri miktarlarını belirledik. % Alan (Laurik asit) % bileşim grafiği bir doğru verdi (Şekil 1).

Ayrıca gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GC-MSD) defneyağı (Dörtüol), zeytinyağı (Çekmece) örneklerinin analizleri yapıldı. GC-MSD' nin kütüphanesindeki (WILEY) bulunan yağ asitleri verileri ile örneklerimizdeki yağ asitleri karşılaştırılarak tanımlandı. Bu analizlerden alınan sonuçlar gaz kromatografisindeki analizlerde yağ asitlerinin belirlenmesinde esas alınmıştır.

Çizelge 13 : % Alan - % Derişim Oranı

Pik	% Alan	% Bileşim	% Alan-% Derişim
Laurik asit	4.989	5	0.998
Miristik asit	4.982	5	0.996
Miristoleik asit	4.985	5	0.997
Palmitik asit	4.889	5	0.989
Palmitoleik asit	4.890	5	0.986
Stearik asit	4.979	5	0.998
Oleik asit	4.923	5	0.989
Linoleik asit	4.899	5	0.998
Linolenik asit	4.845	5	0.988
Araşidik asit	4.909	5	0.997
Laurik asit	9.781	10	0.997
Miristik asit	9.637	10	0.988
Miristoleik asit	9.698	10	0.995
Palmitik asit	9.718	10	0.997
Palmitoleik asit	9.747	10	0.996
Stearik asit	9.774	10	0.994
Oleik asit	9.841	10	0.993
Linoleik asit	9.722	10	0.997
Linolenik asit	9.578	10	0.985
Araşidik asit	9.632	10	0.992
Laurik asit*	19.512	20	0.976
Miristik asit	19.279	20	0.998
Miristoleik asit	19.459	20	0.997
Palmitik asit	19.434	20	0.996
Palmitoleik asit	19.492	20	0.999
Stearik asit	19.434	20	0.998
Oleik asit	19.672	20	0.999
Linoleik asit	19.446	20	0.998
Linolenik asit	19.416	20	0.997



Şekil 1. % Alan (Laurik Asit)-% Bileşim Grafiği

3.9. Sabunlardaki Defneyağı Oranının Hesaplanması

Saf defneyağı ve zeytinyağı ile değişik oranlardaki karışımları BF_3 -metanol metodu ile esterleştirilerek analizleri yapıldı. Bu analizlerden belirlenen laurik asit miktarları karışım bileşimlerine karşı grafiğe alındı.

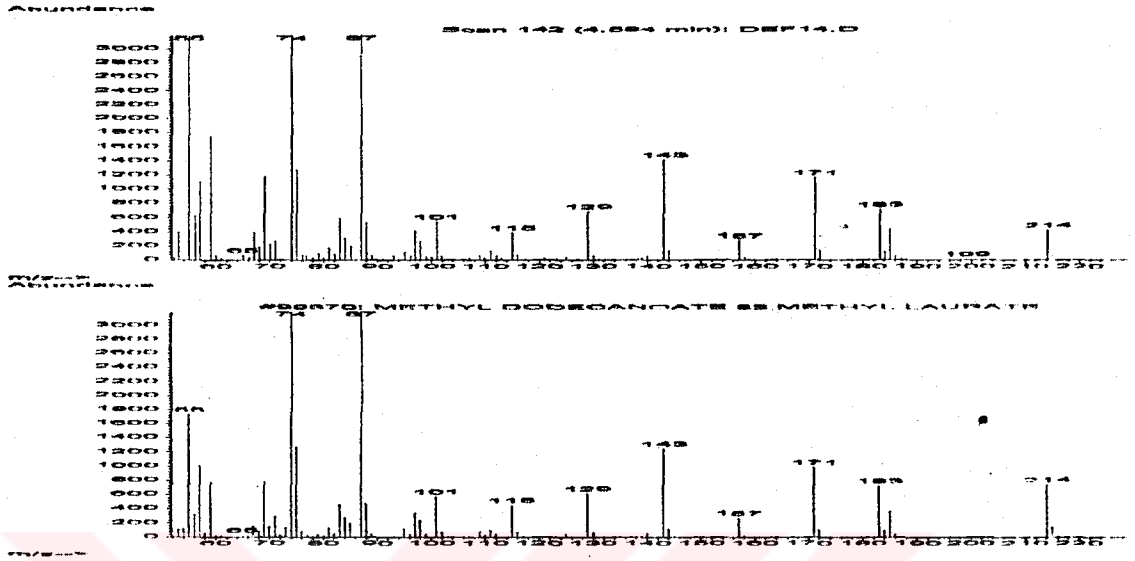
Piyasadan toplanan sabunlar hidrolizlenerek serbest yağ asitlerine dönüştürüldü. Bu yağ asitleri esterleştirilerek analizleri yapıldı. Ortalama laurik asit oranı defneyağı-zeytinyağı karışım bileşimlerine karşı grafiğe alınarak sabun örneklerindeki defneyağı oranı belirlendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

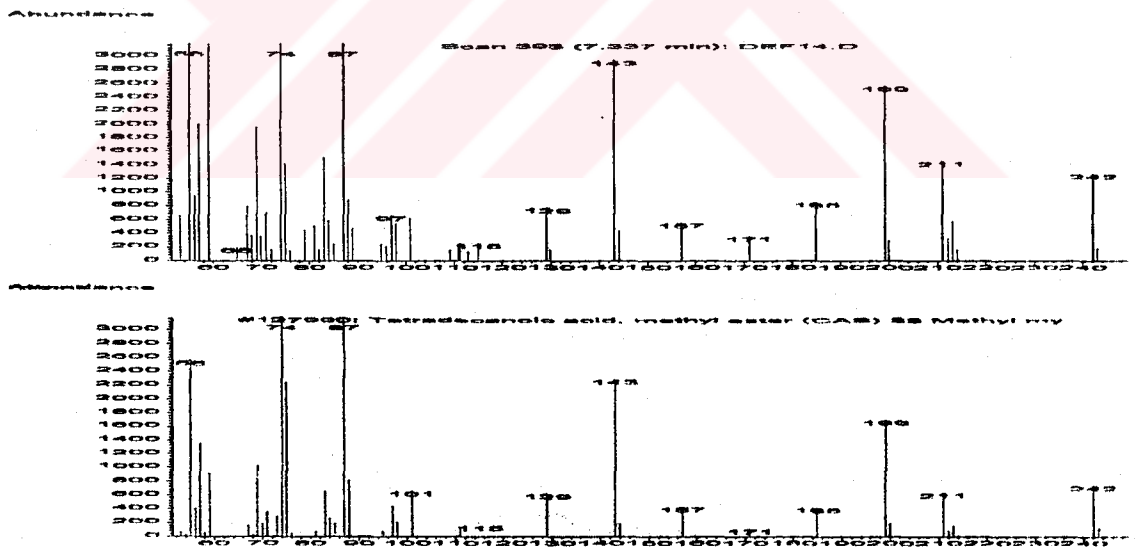
Defneyağı (Dört Yol), zeytinyağı (Çekmece) yağ örnekleri GC/MSD' de analizleri yapılarak içerdikleri yağ asitleri cihazın kütüphanesindeki yağ asitleri metil esterleri ile karşılaştırılarak tanımlanmıştır (Çizelge 14). GC/MSD' den alınan defneyağı yağ asitlerine ve kütüphanedeki referans yağ asitleri ait spektrumlar sırasıyla Şekil 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ' de verilmiştir.

Çizelge 14. Defneyağı ve Zeytinyağı Yağ Asitleri Metil Esterleri

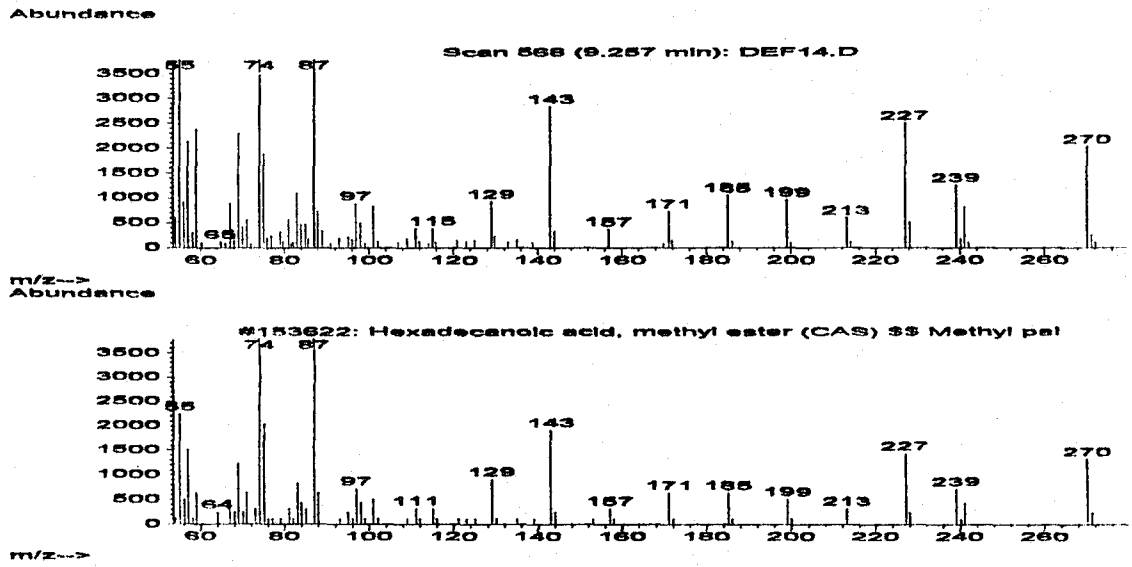
Defneyağı	
Metil dodekanoat	(Metil laurat)
Metil tetradekanoat	(Metil miristat)
Metil n-hekzadekanoat	(Metil palmitat)
Metil 9-tetradekenoat	(Metil palmitoleat)
Metil n-oktadekanoat	(Metil stearat)
Metil 9-oktadekanoat	(Metil oleat)
Metil 9,12-oktadekadienoat	(Metil linoleat)
Zeytinyağı	
Metil n-hekzadekanoat	(Metil palmitat)
Metil 9-tetradekenoat	(Metil palmitoleat)
Metil n-oktadekanoat	(Metil stearat)
Metil 9-oktadekanoat	(Metil oleat)
Metil 9,12-oktadekadienoat	(Metil linoleat)



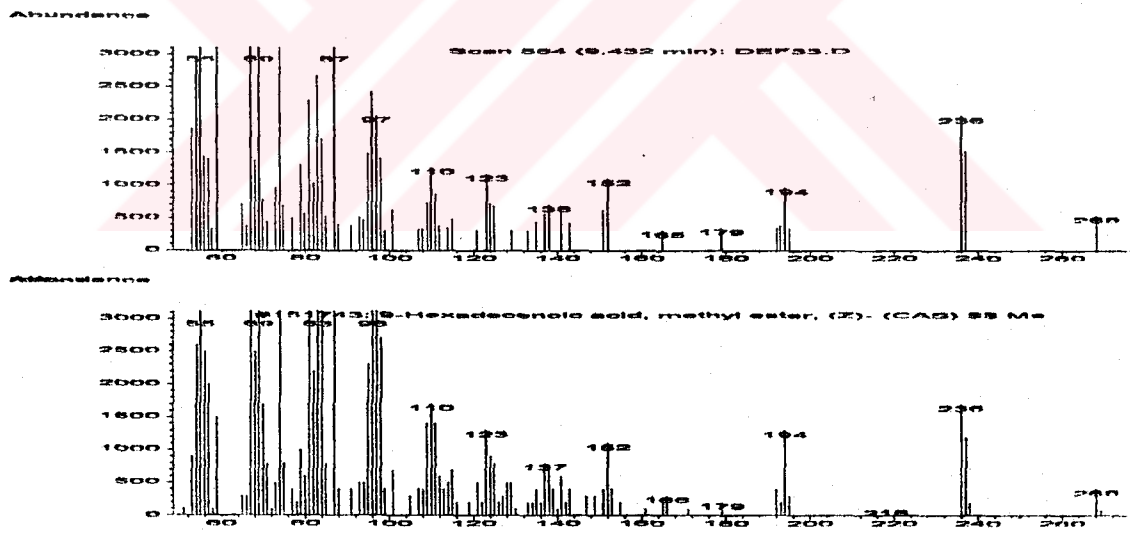
Şekil 2: Laurik Asit Spektrumu



Şekil 3. Miristik Asit Spektrumu

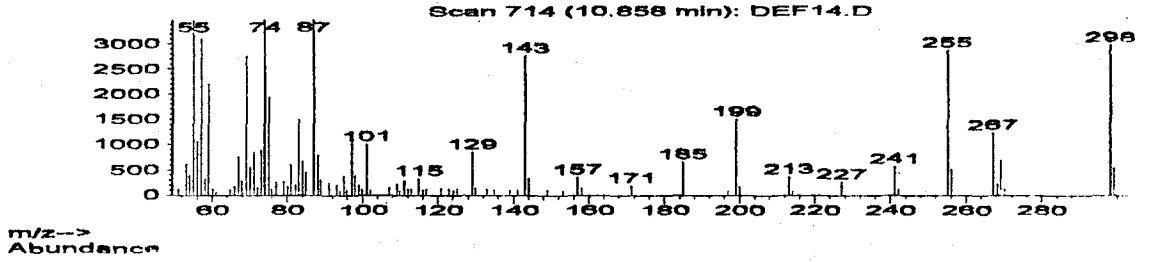


Şekil 4. Palmitik Asit Spektrumu

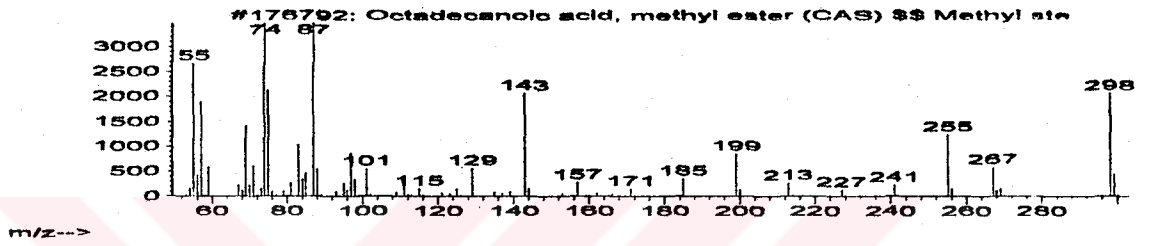


Şekil 5. Palmitoleik Asit Spektrumu

Abundance

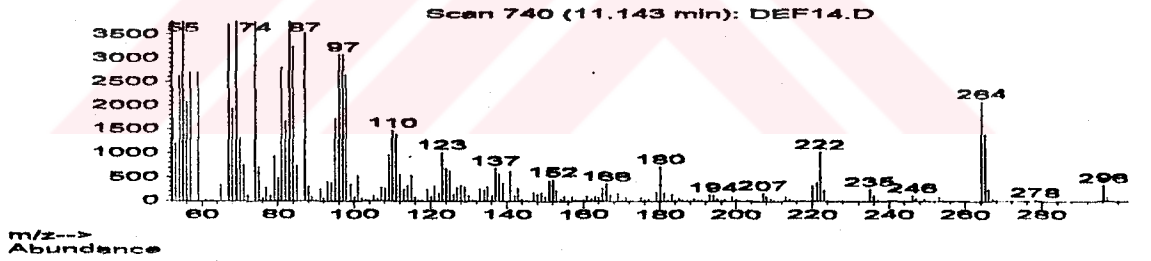


Abundance

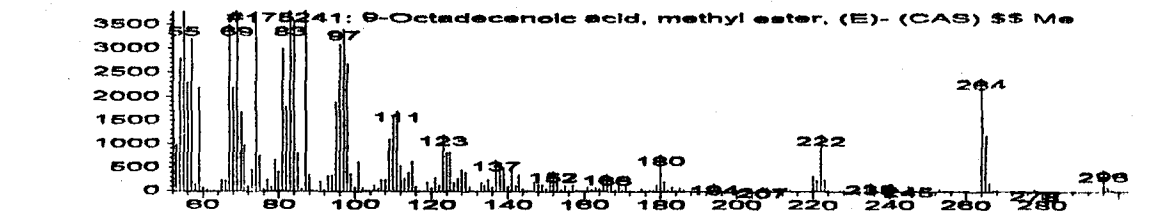


Şekil 6. Stearik Asit Spektrumu

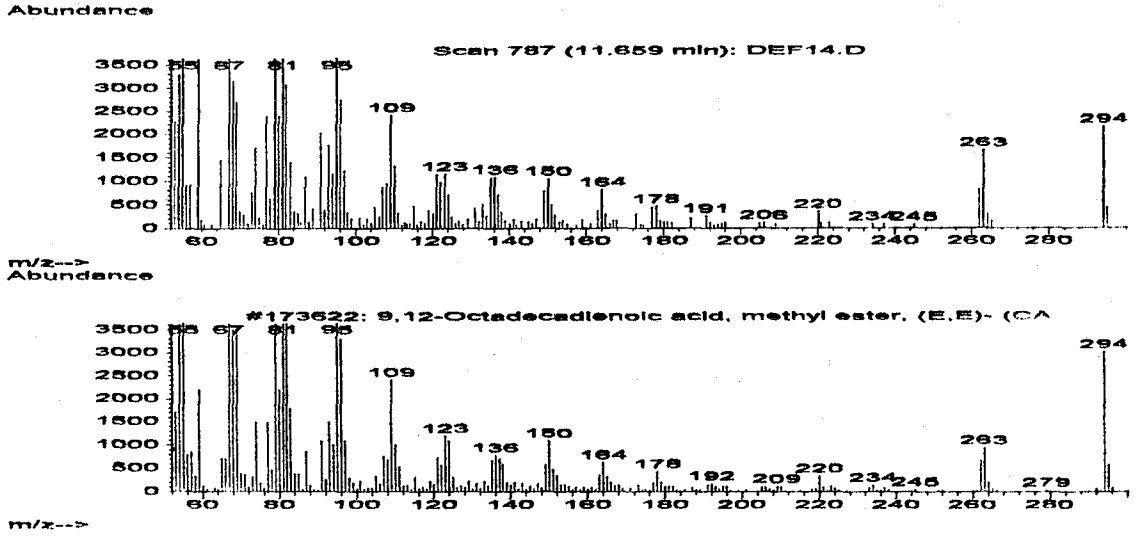
Abundance



Abundance



Şekil 7. Oleik Asit Spektrumu



Şekil 8. Linoleik Asit Spektrum u

Çalışmamızda farklı yıl ve yörelere ait zeytinyağı ve defne yağları BF_3 -metanol yöntemi ile esterleştirilerek gaz kromatografisinde analizleri yapıldı. Ayrıca bir diğer esterleşme metodu olan KOH - metanol metodu ile Yukarıdöver defneyağı ve Harbiye zeytinyağlarının analizleri yapılmıştır. Her iki esterleşme metoduyla belirlenen yağ asitleri oranlarının birbiriyle uyum içinde olduğu görülmüştür (Çizelge 15). Ancak KOH - metanol yöntemi ile sabunlardan elde edilen yağ asitlerin esterleşmesi gerçekleştirilemediği için çalışmamızda BF_3 -metanol yöntemi kullanılmıştır.

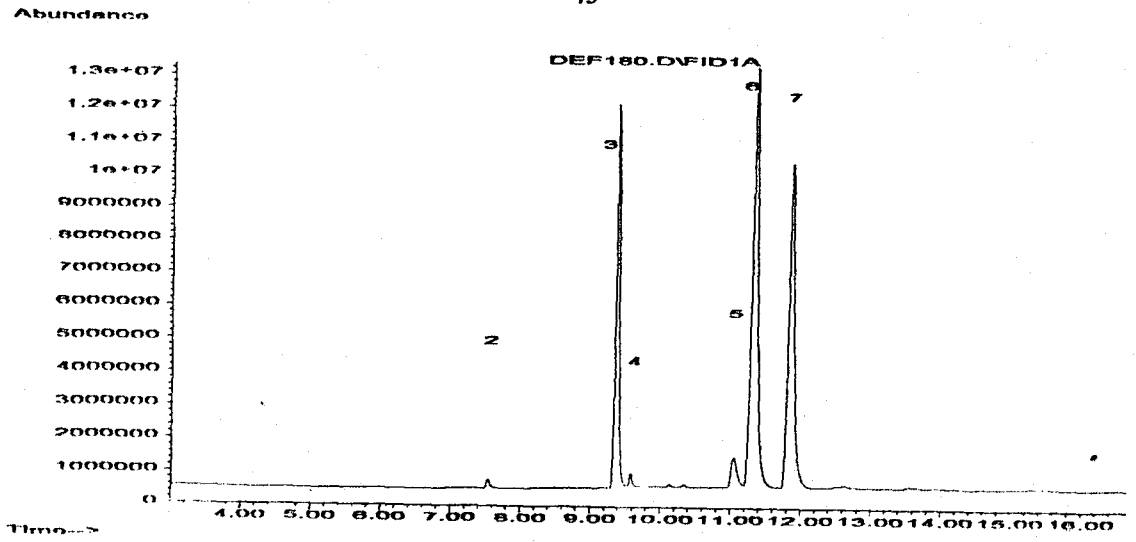
Çizelge 15. Farklı Esterleşme Metodlarının Karşılaştırılması (%)

Yöntem	Örneğin Temin Edildiği Yer (Yıl)	Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Lino asit
KOH-metanol	Yukarıdöver (1994) ^a	4.81	0.48	19.64	0.57	2.19	38.12	33.59
	Harbiye (1994) ^b	---	0.39	21.58	0.59	2.68	40.57	31.24
BF ₃ -metanol	Yukarıdöver (1994)	4.93	0.54	19.83	0.62	2.32	38.39	33.91
	Harbiye (1994)	---	0.50	21.98	0.69	3.10	41.60	32.13

a: Defneyağı

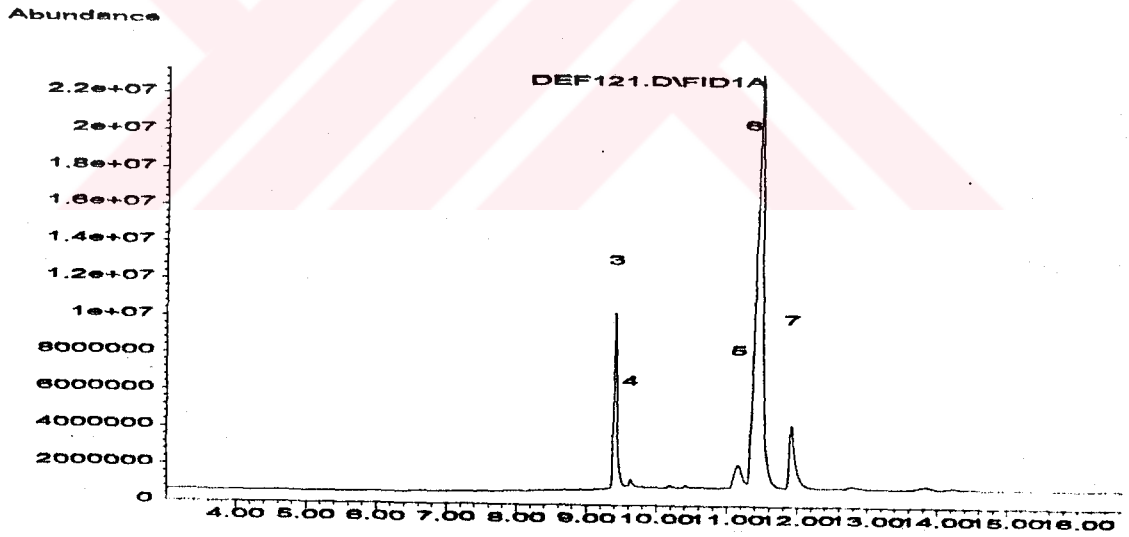
b: Zeytinyağı

Bu analizlerden elde edilen zeytinyağı yağ asitleri bileşimleri Çizelge 16' de, Harbiye (1994), Altınözü(1996) örneklerine ait kromatogramlar Şekil 9 ve 10' da verilmiştir.



Şekil 9. Zeytinyağı (Harbiye) Örneğine Ait Kromatogram

(2: Miristik asit, 3: Palmitik asit, 4: Palmitoleik asit, 5: Stearik asit, 6: Oleik asit, 7: Linoleik asit)



Şekil 10. Zeytinyağı (Çekmece) Örneğine Ait Kromatogram

Belirlenen yağ asitleri miktarları **TÜRK STANDARTLAR ENSTİTÜSÜ** tarafından belirlenen zeytinyağı yağ asitleri miktarları sınırları içindedir (Çizelge 16).

ÇOLAKOĞLU (1967)' un yaptığı çalışmaya göre oleik asit miktarları Ege Bölgesi ve Yunanistan' dan alınan yağlardan belirlenen oleik asit miktarlarına yakın, Tunus' tan temin edilen zeytinyağı örneğinin oleik asit miktarından yüksek olduğu görülmektedir.

Ayrıca **ÇOLAKOĞLU (1969)**' un 1966-1967 kampanyasında değişik illerden toplanan zeytinyağlarının analizlerinden elde ettiği oleik asit miktarları çalışmamızda belirlediğimiz miktarlara yakın olduğu gözlenmiştir.

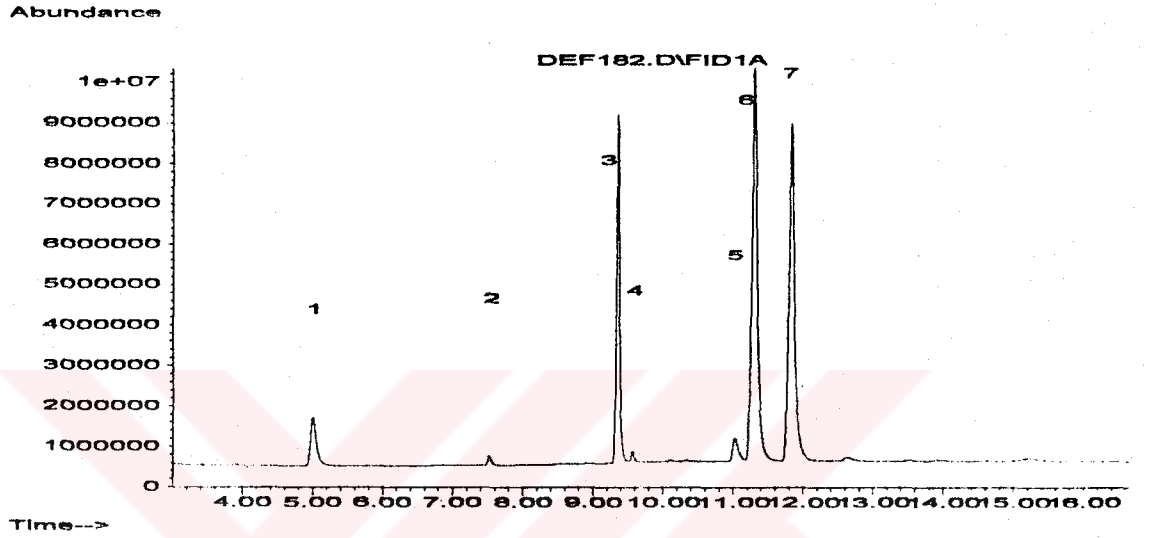
YAZICIOĞLU (1983)' nun bitkisel yağlardaki yağ asitleri bileşimleri üzerine yaptığı çalışmada Karadeniz Bölgesi zeytinleri yağ asitleri analizinden belirlediği oleik asit miktarlarından yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 16 : Zeytinyağı Yağ Asitleri Bileşimleri (%)

Örneğin Temin Edildiği Yer (Yıl)	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit
Altınözü (1995)	---	13.40	0.64	3.81	73.23	8.92
Zeytinyağı I (1995)	---	13.08	0.62	4.28	70.37	11.65
Zeytinyağı II (1995)	---	13.84	0.96	3.73	72.25	9.22
Altınözü (1996)	---	13.20	0.70	4.21	71.30	10.60
Beşir Köyü (Altınözü, 1996)	---	13.92	0.83	3.87	72.05	9.33
Mayadalı Köyü (Reyhanlı, 1996)	---	13.95	0.71	4.02	70.00	10.71
Çabala Köyü (Yayladağı, 1996)	---	12.83	0.77	3.52	75.30	7.58
Çekmece (1996)	---	13.72	0.89	4.22	71.41	9.28
Hassa (1997)	---	14.39	0.96	2.99	73.28	9.05
Kırkhan (1997)	---	12.67	0.57	3.01	74.55	9.67
Samandağı (1997)	---	11.61	0.52	3.09	77.72	6.97
Çekmece (1997)	---	10.77	4.63	3.01	74.48	7.11
Altınözü (1997)	---	12.70	0.71	2.83	72.75	8.38
Yayladağı (1997)	---	12.42	0.64	3.37	73.94	7.13
TSE	<0.05	7.5-20	0.3-5	0.5-5	55-83	3.5-21
Yazıcıoğlu (1983)	---	14.3	0.95	4.12	64.05	15.53

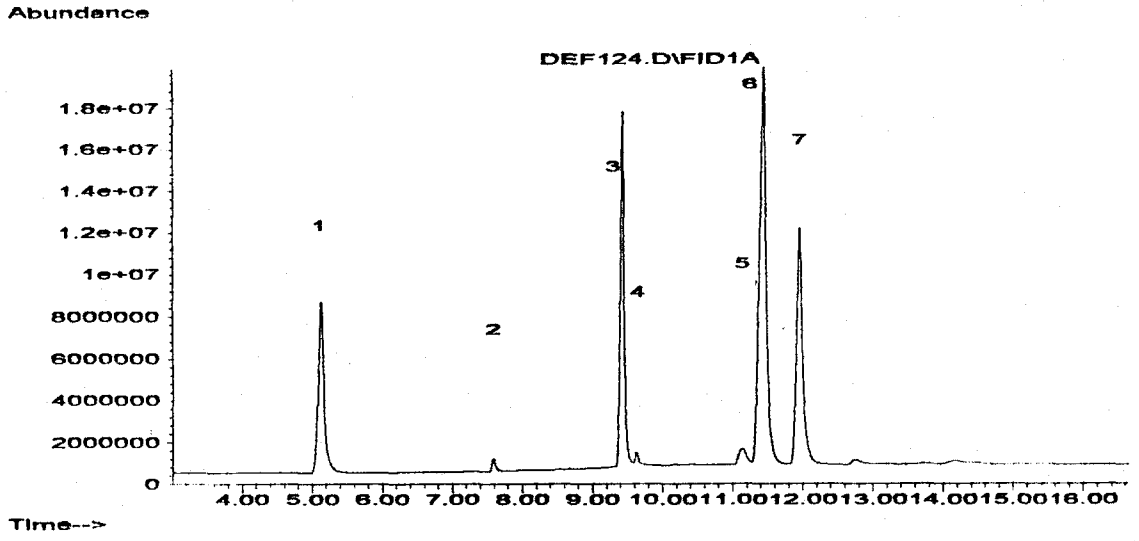
Araştırmamızda Dört Yol (1994), Yukarıdöver (1995), Batıyaz (1995), Şenköy (1996), Bezge (1996)' den temin edilen defneyağları ve Batıyaz (1996)' dan toplanan defne meyvasından alınan defneyağında yağ asitleri analizleri yapılmıştır (Çizelge 17, 21).

Dörtüol (1994), Yukarıdöver (1994) örneklerine ait kromatogramlar Şekil 11 ve 12' de verilmiştir.



Şekil 11. Defneyağı (Yukarıdöver) Örneğine Ait Kromatogram

(1: Laurik asit, 2: Miristik asit, 3: Palmitik asit, 4: Palmitoleik asit, 5: Stearik asit, 6: Oleik asit, 7: Linoleik asit)



Şekil 12. Defneyağı (Batiayaz) Örneğine Ait Kromatogram

Batiayaz (1995), Şenköy (1996)' e ait defneyağı örneklerinin laurik asit yüzdeleri YAZICIOĞLU (1983)' un değerlerine yakın, Dört Yol (1994) örneğinin laurik asit yüzdesinin yüksek, Batiayaz (1996) örneğinin ise düşük olduğu belirlenmiştir.

Yağ asitleri miktarlarındaki bu farklılıklarda bölgenin, iklimin ve yılın etkili olduğu elde edilen sonuçlardan çıkartılabilir.

Çizelge 17: Defneyağı Yağ Asitleri Bileşimi (%)

Örneğin Termin Edildiği Yer (Yıl)	Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit
Dört Yol (1994)	14.48	0.62	19.71	1.36	1.83	40.60	21.43
Batıayaz (1995)	11.23	0.73	19.23	0.64	1.54	40.12	25.72
Şenköy (1996)	11.22	0.74	21.61	0.68	2.15	48.79	14.80
Batıayaz (1996)	9.58	0.44	24.32	0.60	2.04	43.18	20.13
Batıayaz (1997)	10.73	0.60	19.41	0.61	1.73	42.61	23.46

Değişik oranlardaki yağ karışımları (Dört Yol-Çekmece) ve bu karışımlardan pişirilen sabunların yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir. Bu karışımların yağ asitleri bileşimleri Çizelge 18’ de verilmiştir.

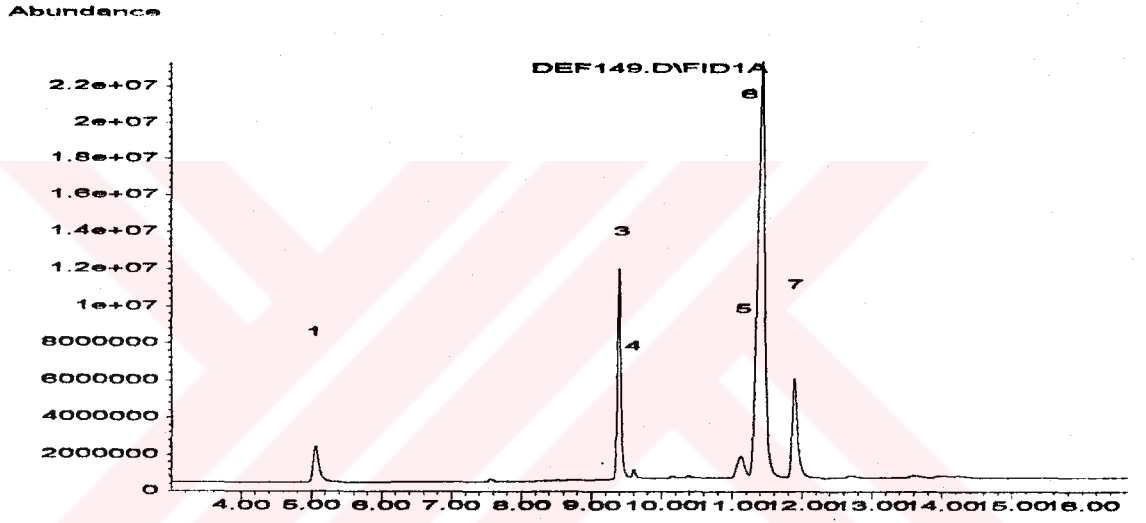
Çizelge 18 : Defneyağı ve Zeytinyağı Karışımları ve Bu Karışımlardan Elde Edilen Sabunların Yağ Asit Bileşimleri (%)

	% Def ^a + % Zey ^b	Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit
Yağ	% 100 + % 0	14.48	0.62	19.71	1.36	1.83	40.6	21.43
	% 0 + % 100	—	—	13.72	0.89	4.22	71.41	9.28
	% 80 + % 20	11.07	0.48	17.68	0.69	2.53	49.02	17.84
	% 50 + % 50	6.89	0.29	15.74	0.70	3.24	58.32	14.20
	% 20 + % 80	2.61	—	14.61	0.83	3.84	66.56	11.26
Sabun	% 100 + % 0	13.48	0.69	17.14	0.58	1.77	42.46	23.04
	% 0 + % 100	—	—	14.27	0.71	4.39	71.06	9.30
	% 80 + % 20	11.21	0.49	17.87	0.65	2.54	48.94	18.10
	% 50 + % 50	6.90	0.30	15.97	0.67	3.35	58.06	14.67
	% 20 + % 80	2.74	—	14.62	—	3.96	66.49	11.23

a: Defneyağı (Dört Yol), b: Zeytinyağı (Çekmece)

Bu karışım oranlarındaki sabunlardan elde edilen yağ asitleri bileşimleri ile bu oranlardaki yağ karışımlarının yağ asitleri yüzdelerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

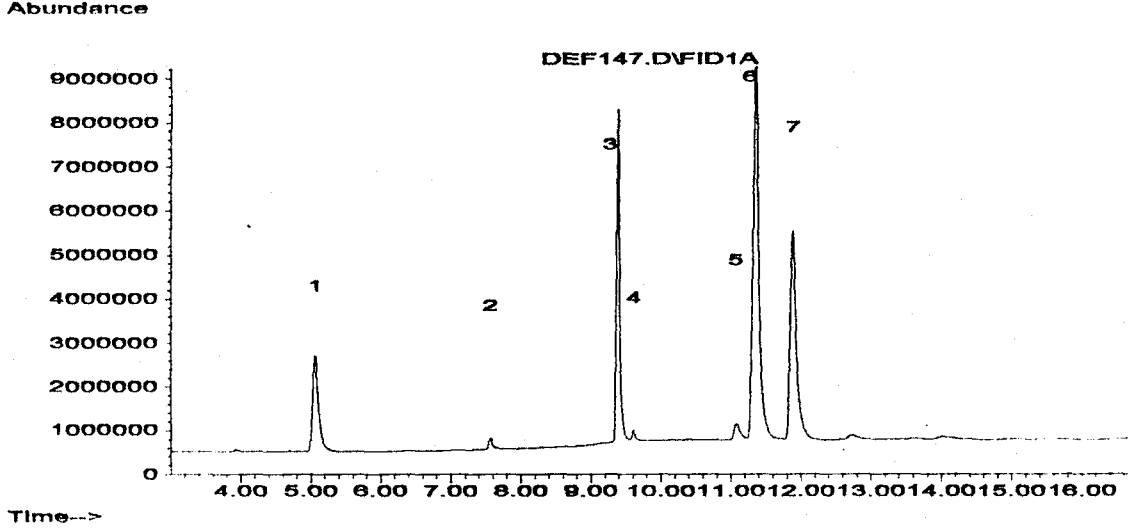
Piyasadan toplanan sabunların yağ asitleri bileşimleri Çizelge 19'de verilmiştir. Gaz kromatografik analizler sonunda elde edilen Örnek 2' ye ait kromatogram Şekil 13' de verilmiştir.



Şekil 13. Örnek 2 (1994)' ye Ait Kromatogram

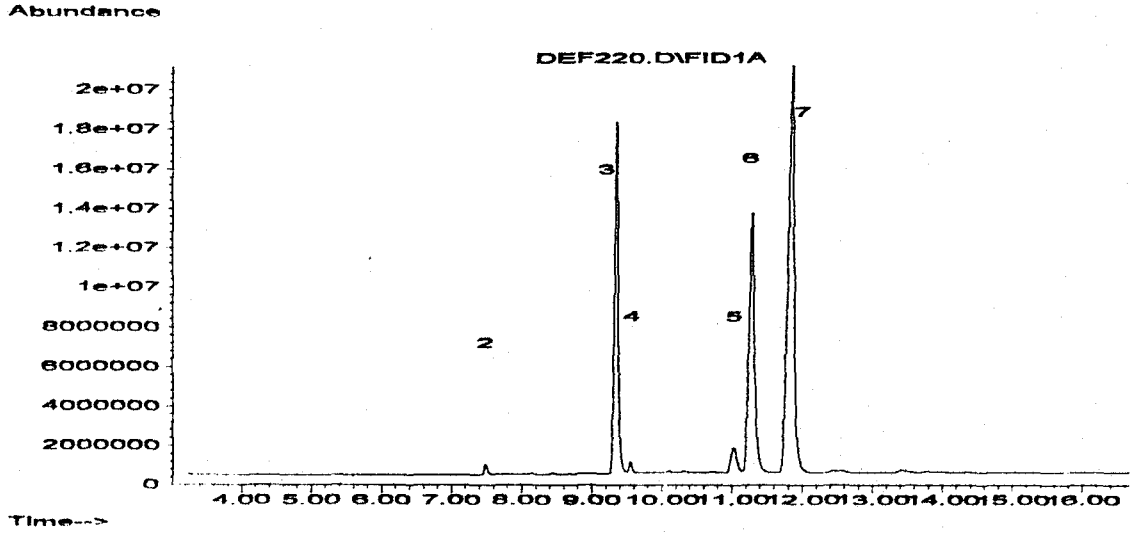
Örnek 5 (1995)' le, yapılan analizlerde örneğin laurik asit içermediği ve buna bağlı olarak yapımında defneyağı kullanılmadığını söyleyebiliriz. Oleik asit miktarından (% 70.11) bu sabun yapımında sadece zeytinyağı kullanıldığını söyleyebiliriz.

Batıyaz' dan (Örnek 8, 1995) temin edilen sabun örneği çalışmamız kapsamında en yüksek laurik asit içeren sabundur. Bu sabuna ait kromatogram Şekil 14' da verilmiştir.



Şekil 14. Örnek 8 (Batiayaz, 1995)' e Ait Kromatogram

Samandağ'ından alınan iki ayrı sabun (Örnek 9, Örnek 10, 1996) örneklerinin laurik asit içermediği belirlenmiştir. Yapılan zeytinyağı yağ asitleri analizlerinde palmitik asit miktarını % 13 civarında olduğunu saptamıştık. Oysa sabun örneğinde % 23 civarında palmitik asit vardır. **YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)**' nin bitkisel yağlardan yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi üzerine yaptığı çalışmada ayçiçek yağının % 7.9 palmitik asit, eser miktarda palmitoleik asit ve % 6.2 stearik asit, % 24.4 oleik asit, Pamuk yağının % 17.5-25.9 palmitik asit, % 0.03-0.18 palmitoleik asit, % 2.9- 4.3 stearik asit, % 17.5-21.9 oleik asit, % 50.2-57.3 linoleik asit içerdiğini belirtmiştir. Bu veriler ışığında laurik asit içermemesinden defneyağı kullanılmadığını ve palmitik asit ve linoleik asit miktarına bağlı olarak bu sabun yapımında pamuk yağının kullanıldığını söyleyebiliriz. Şekil 15' de bu sabuna ait kromatogram verilmiştir.

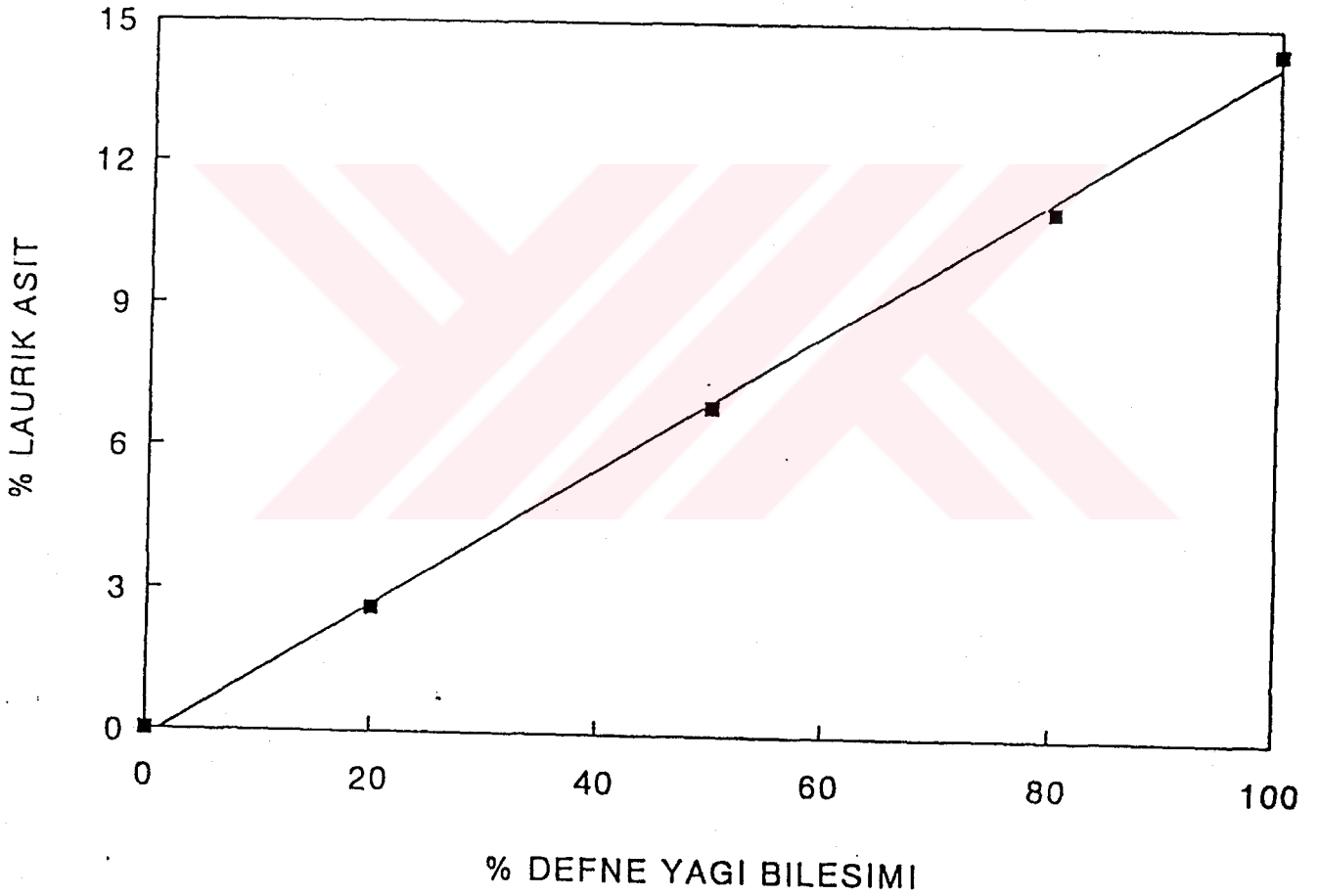


Şekil 15. Örnek 9 (Samandaş, 1996)' a Ait Kromatogram

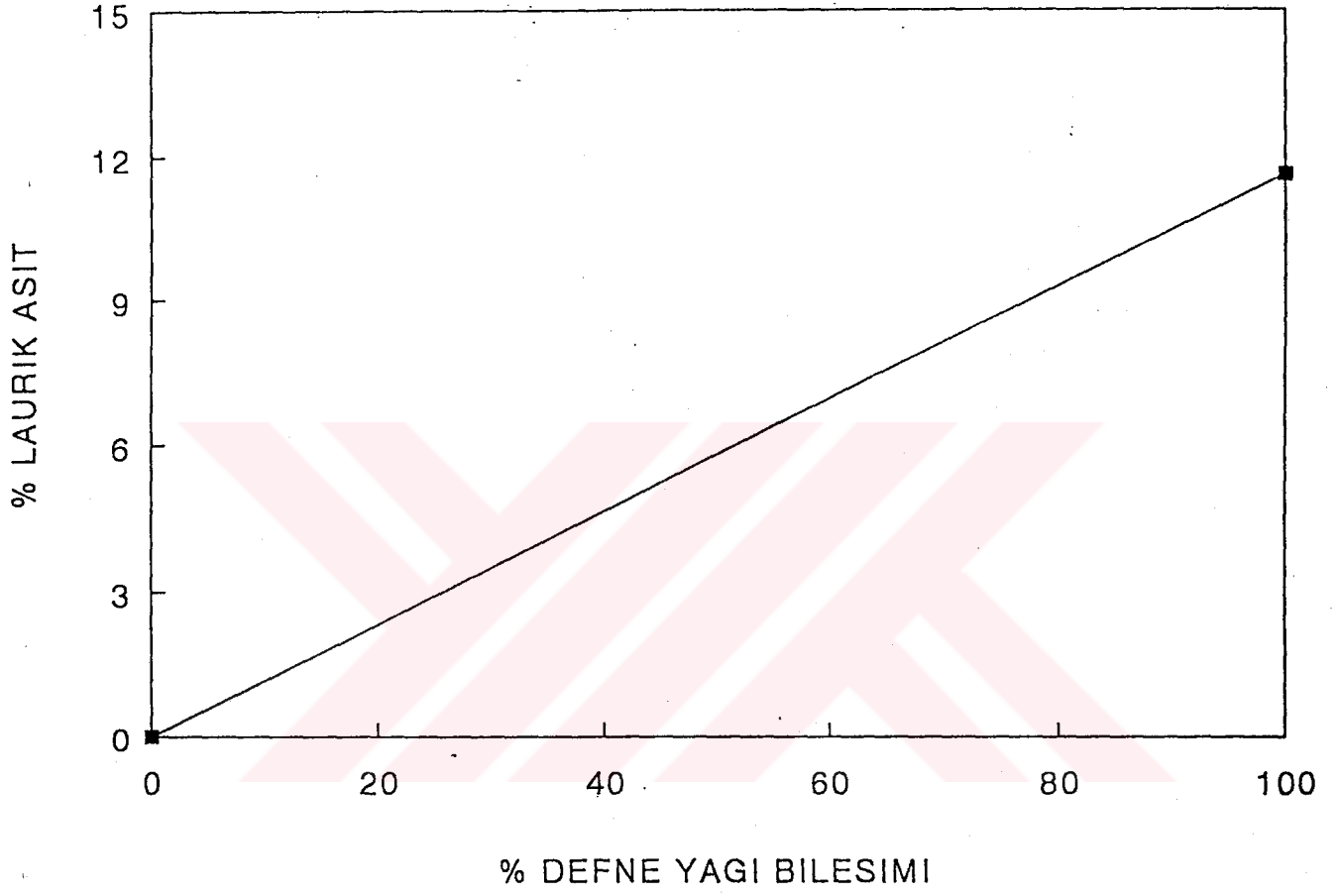
Çizelge 19 : Sabun Örneklerindeki Yağ Asitleri Bileşimleri

Sabun Örnekleri	Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit
Örnek 1 (1994)	3.35	---	17.99	0.71	3.65	67.03	10.28
Örnek 2 (1994)	3.41	---	15.07	0.75	3.69	66.90	10.19
Örnek 3 (1996)	4.53	---	15.66	0.73	3.42	64.27	11.39
Örnek 4 (1995)	2.28	---	16.18	0.75	3.23	68.46	8.19
Örnek 5 (1995)	---	---	15.61	0.77	3.41	70.11	10.11
Örnek 6 (1995)	2.67		19.34	0.74	4.53	64.34	8.38
Örnek 7 (1995)	1.56	0.33	17.15	0.75	4.84	57.57	17.78
Örnek 8 (1995)	10.63	0.70	19.66	0.65	1.81	42.23	24.33
Örnek 9 (1996)	---	0.67	23.65	0.62	2.91	26.43	45.61
Örnek 10 (1996)	---	0.67	23.62	0.58	2.81	26.26	46.06

Defne (Dört Yol) ve zeytinyağı (Çekmece) karışımlarından belirlenen laurik asit yüzdeleri karışım bileşimlerine karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edilmiştir (Şekil 16). Defneyağı yağ asitlerinden elde edilen ortalama laurik asit değerini saf defneyağındaki değer kabul ederek % laurik asit- % defneyağı grafiği çizilerek (Şekil 17) sabun örneklerindeki defneyağı oranları saptanmıştır (Çizelge 20).



Şekil 16: % Laurik Asit (Dört Yol-Çekmece)- % Defneyağı Karışım Grafiği



Şekil 17 : % Laurik Asit - % Defneyağı Karışım Grafiği

Çizelge 20: Sabun Örneklerindeki Defneyağı Oranları

Sabun Örnekleri	%Defneyağı
Örnek 1 (1994)	28.81
Örnek 2 (1994)	29.32
Örnek 3 (1996)	38.95
Örnek 4 (1995)	19.60
Örnek 5 (1995)	---
Örnek 6 (1995)	22.96
Örnek 7 (1995)	13.41
Örnek 8 (1995)	91.40
Örnek 9 (1996)	---
Örnek 10 (1996)	---

Bu sonuçlara göre Örnek 1 (1994)' de % 28.81, Örnek 2 (1994)' de % 29.32 , Örnek 3 (1996)' de % 38.95, Örnek 4 (1995)' de % 19.60 , Örnek 6 (1995)' da % 22.96, Örnek 7 (1995)' de % 13.41 , Örnek 8 (1995)' de % 91.40 defneyağı içerdikleri belirlenmiştir.

Çizelge 20' de görüldüğü gibi Örnek 5 (1995) ve Örnek 9, Örnek 10 (Samandağ, 1996) örneklerinin defneyağı içermediği saptanmıştır.

Harbiye' den alınan zeytinyağında (Çizelge 15) % 21.98 palmitik asit, % 0.69 palmitoleik asit, % 3.10 stearik asit, % 41,60 oleik asit, % 32,13 linoleik asit içerdiği belirlenmiştir. Oysa zeytinyağında % 70 civarında oleik asit, % 3.5-21 oranında da linoleik asit olduğu bilindiğine göre Harbiye' den alınan bu yağ örneğinin saf olmadığını ve YAZICIOĞLU ve KARAALİ (1983)' nin bildirdiği ayçiçek yağı (% 61.1) ve

pamuk yağlarındaki (% 50.2-57.3) linoleik asit miktarlarına göre bu yağa ayçiçek yağı veya pamuk yağının katılmış olabileceğini söylebiliriz.

Yukarıdöver (1994) ve Bezge (1996)' den alınan defne yağlarındaki laurik asit yüzdesine bağlı olarak saf olmadığı yorumunu yapabiliriz (Çizelge 21).

Çizelge 21 : Defneyağı Örnekleri Yağ Asitleri Bileşimleri

Örneğin Temin Edildiği Yer (Yıl)	Laurik asit	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit
Yukarıdöver (1994)	4.93	0.54	19.83	0.62	2.32	38.39	33.92
Bezge 1 (1996)	7.33	0.59	16.25	0.53	1.88	47.62	24.87
Bezge 2 (1996)	6.30	0.60	17.76	0.56	1.89	41.23	30.78
Bezge 3 (1996)	6.51	0.61	18.82	0.56	2.02	38.86	31.68
Bezge 4 (1996)	5.59	0.60	17.94	0.50	2.12	37.10	35.58
Bezge 5 (1996)	5.81	0.63	19.29	0.56	2.06	35.05	35.96
Bezge 6 (1996)	5.69	0.61	18.39	0.54	2.04	38.97	32.88
Bezge 7 (1996)	5.61	0.61	19.12	0.56	2.06	36.92	34.47
Bezge 8 (1996)	7.07	0.63	18.08	0.52	1.91	40.16	30.84
Bezge 9 (1996)	8.79	0.69	17.52	0.54	1.82	40.98	28.79
Bezge 10 (1996)	7.12	0.67	18.39	0.60	1.98	39.63	30.58
Bezge 11 (1996)	6.30	0.61	18.52	0.65	2.02	39.77	31.11

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmamızın sonuçlarını şu şekilde özetlemek mümkündür:

1. Yağ karışımlarında ve sabunlarda defneyağı oranı gaz kromatografik yöntemle belirlenebilir. Sabun üretiminde kullanılan yağlardan yalnız defne yağı % 11.63, hindistan cevizi yağı % 44-51 ve palm çekirdeği yağı % 37-52 oranında laurik asit içermektedir. Palm çekirdeği yağı ve hindistan cevizi yağları laurik asitle birlikte yüksek oranda miristik asit içermektedir (sırasıyla % 7-17, % 13-18). Defneyağı çok az miktarda (% 0.68) miristik asit içerdiğinden kolaylıkla bu iki yağdan ayırt edilebilir. Laurik asit analizi ile yağ karışımlarındaki defneyağı oranı saptanabilir.

2. Defneyağı içindeki laurik asit oranı yöreye ve iklim koşullarına göre farklılık göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda laurik asit oranını CHIARLO (HAFIZOĞLU ve ark., 1993) % 25.6, YAZICIOĞLU ve ark. (1983) % 11.1, HAFIZOĞLU ve ark.(1993) % 52.4 olarak belirlemişlerdir. Hatay yöresinden 1994, 1995, 1996 yılları ürünlerine ait laurik asit oranları YAZICIOĞLU ve ark. (1983) tarafından belirlenen değerlerle uyum içindedir. Daha uzun süre ve değişik yörelerden toplanacak örneklerle yapılacak analizler yörede yetişen defne meyvalarının yağ bileşimlerinin daha sağlıklı saptanmasını sağlayacaktır. Ancak her yıl o yıl ürünün yağ asitleri bileşimi analiz edilerek belirlenecek ortalama referans değer ile yağlarda ve sabunlarda defneyağı oranı saptanabilir. Ayrıca böyle bir çalışma defneyağı standardının hazırlanması açısından önemlidir.

3. Gaz kromatografik analiz yöntemi çok duyarlı ve güvenilir bir yöntemdir. Ancak önceki çalışmalarda değinildiği gibi metil esterlerin hazırlanması sırasında doymuş ve doymamış yağ asitlerin esterleşmesi % 100 olmadığı, bazı farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Nitekim yağ karışımlarından ve aynı orandaki yağ karışımlarından hazırlanan sabunların asit bileşimlerindeki farklılığın esterleşmeden kaynaklandığı

söylenebilir. Ayrıca farklı esterleşme yöntemleriyle yapılan analizlerde yağ asit bileşimlerinde farklılık gözlenmiştir. NIKOLAOS ve ark. (1983) ve MISIR ve ark. (1983)'nin farklı esterleşme yöntemleriyle yaptıkları çalışmalar bunu desteklemektedir. Çalışmamızda her iki yöntemle yapılan esterleşme sonuçları kabul edilebilir hata sınırları içindedir.

4. Analizleri yapılan defneyağı örneklerindeki laurik asit oranlarının ortalaması alınarak defneyağı, zeytinyağı karışım oranlarına karşı grafiğe alınmıştır. Bu grafikten piyasadan toplanan sabun örneklerindeki defneyağı oranları saptanmıştır. Geliştirilen bu yöntemle defne sabunu üretiminde kullanılan defne yağı oranının belirlenmesi mümkün olacaktır. Bu da defne sabunu üretimine bir standart getirecek ve üretilen defne sabunu kalitesini arttıracaktır.

Bu yöntemle defne sabunu üretim standardı hazırlanabilecek, haksız rekabeti önlemek, tüketiciyi korumak, üstün nitelikli defne sabunu üretimini teşvik etmek mümkün olacaktır. Sonuçta defne sabunu pazarı gelişecek, Antakya ekonomisine önemli katkı sağlayacaktır.

ÖZET

Defne sabunu Antakya' ya özgü, yaygın ünü olan ve önemli pazar potansiyeline sahip bir yöresel üründür. Saf defneyağından veya zeytinyağı ile değişik oranlardaki karışımlarından elde edilen sabunlar güzel kokulu, çabuk köpüren, üstün özellikleri olan doğal sabunlardır.

Ancak piyasada çok farklı fiyatlarla, farklı görüntü ve kalitede değişik sabunlar defne sabunu adı altında pazarlanmaktadır. Bunların bir kısmının hiç defne yağı içermediği, defne yaprağı esansı ile parfümlenerek defne sabunu adı altında satıldığı bilinmektedir.

Çalışmamızda sabunlarda ve yağ karışımlarında defne yağı oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak Hatay bölgesinden toplanan defneyağı ve zeytinyağı örnekleri BF_3 -metanol metodu ile yağ asidi metil esterlerine dönüştürülerek gaz kromatografisinde yağ asitleri bileşimleri bulunmuştur.

İkinci aşamada aynı metodla defneyağı ve zeytinyağlarından hazırlanan yağ karışımlarının yağ asitleri bileşimi saptanmıştır.

Üçüncü aşamada aynı oranlardaki yağ karışımlarından sabunlar pişirilip, sabunlar hidrolizlenerek serbest yağ asitlerine dönüştürülmüş ve serbest yağ asitleri BF_3 -metanol metodu ile esterleştirilerek yağ asitleri bileşimleri belirlenmiştir.

Son aşamada, Hatay bölgesinden toplanan defne sabunlarındaki yağ asitleri bileşimleri de aynı şekilde saptanmıştır.

Ortalama laurik asit oranı, defneyağı-zeytinyağı karışım bileşimlerine karşı grafiğe alınarak yağ ve sabun örneklerindeki defne yağı oranı belirlenmiştir.

SUMMARY

Laurel soap is a very special, famous and prevalent product in Hatay. It has an important market potential in this area. These natural soaps are produced from pure laurel oil or laurel oil - olive oil mixtures.. They smell nice, lather quickly and they are the best quality soaps.

However, some other low quality soaps are sold as if they are laurel soaps. Even some of these soaps seem not to contain any laurel oil. These ordinary soaps are perfumed by laurel scent and sold.

The aim of this study is to define laurel oil content in laurel soaps and oil mixtures. This project was carried out in four steps:

In the first step, laurel oil and olive oil samples collected around Hatay region were esterified with BF_3 -methanol and then fatty acids composition was determined by using the gas chromatography.

In the second step, fatty acid compositions of laurel oil - olive oil mixtures were determined by using the same method.

In the third step, soaps were made by using the same mixtures given in second step. These soaps were hydrolized. Their composition was determined by the esterification of the free fatty acids.

In the last step, laurel soap samples were collected from different regions of Hatay and they were analyzed in order to obtain fatty acid compositions.

The average ratio of the lauric acid versus laurel oil - olive oil composition was determined in a diagram so as to find laurel oil ratios in the oil and soap samples.

KAYNAKLAR

ACAR, İ., 1985. Defne (*Laurus nobilis* L.) Yaprağı ve Yaprak Eterik Yağının Üretilmesi ve Değerlendirilmesi . Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları. Yayın No: 186. İzmir. 89 s.

—, 1988. Türkiye'deki Yayılışı İçersindeki Akdeniz Defnesi (*Laurus nobilis* L.)' nin Yaprak Kalitesi Üzerine Araştırmalar. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları. Yayın No: 202. Ankara. 42 s.

ALPAR, S.A., 1973. Organik Sınai Kimya. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Yayın No: 1834. İstanbul. 464 s.

ARIKBAY, C., YILDIRIM, Ş., 1990. Zeytinin Değerlendirilmesindeki Kayıplar ve Önleme Yolları. Ankara

BANNON, C.D., CRASKE, J.D., FELDER, D.L., GARLAND, I.J., NORMAN, L.M., 1987. Analysis of Fatty Acid Methyl Esters with High Accuracy and Reliability. *J. Chromatog.* 407 : 231-241

BERNARDINI, E., 1982. Oilseeds, Oils and Fats. Vol. I., B.E.Oil, Roma. 642 s.

—, 1983. Oilseeds, Oils and Fats. Vol II. , B.E.Oil, Roma. 616 s.

BEAUMELLE, B.D., VIAL, H., J., 1986. Model for the Structure-Retention Relationship for Positional Isomers of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters on Polar Capillary Columns. *J. Chromatog.* 356 : 409-412

COI, 1995. Trade Standart Applying to Olive Oil And Olive-Pomace Oil. T.15.

ÇATALTAŞ, A.İ., 1985. Kimyasal Proses Endüstrileri. İnkılap Kitapevi. İstanbul. 564 s.

ÇOLAKOĞLU, M., 1967. Zeytinyağının Bünyeleri ve Diğer Nebati Yağlarla Tağışının Önlenmesi Üzerinde Kromatografik Araştırmalar. Ege Üniversitesi Yayınları. Yayın No : 129. İzmir. 61 s.

—, 1969. 1966-1967 Kampanyasında Elde Edilen Türk Zeytinyağlarının Analitik Karakterleri. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. Yayın No: 138. İzmir. 39 s.

DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI, 1974. Defneyağı ve Esansı Fizibilite Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı Yayınları. Ankara. 81 s.

EDER, K., REICHLMAYR-LAIS, A.M., KIRCHGESSNER, M., 1991. Gas Chromatographic Analysis of Fatty Acid Methyl Esters: Avoiding Discrimination by Programmed Temperature Vaporizing Injection. J. Chromatog. 588 : 265-272.

—, 1992. Studies on the Methanolysis of Small Amounts of Purified Phospholipids for Gas Chromatographic Analysis of Fatty Acid Methyl Esters. J. Chromatog. 607: 55-67

EDER,K. 1995. Gas Chromatographic Analysis of Fatty Acid Methyl Esters. J. Chromatog. B: Biomedical Applications. 671 : 113-131

EI-HAMDY, A.H., CHRISTIE, W.W., 1993. Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids with Trimethylsulphonium Hydroxi - an Appraisal. **J. Chromatog.** 630 : 438-441

ERCAN, A.S., 1983. Defne Yaprağı ve Yağı İhracatının Geliştirilmesi. İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi. Yayın No : 74. Ankara. 65 s.

GANG, S.N., SIDDIQUI, M.S., AGARWAL, S.K., 1992. New Fatty Acid Esters and Hydroxy Ketones From Fruits of *Laurus nobilis*. **J. Nat. Prod.** 55(9): 1315-1319.

HAFIZOĞLU, H., REUNANEN, M., 1993. Studies on the Components of *Laurus nobilis* from Turkey with Special Reference to *Laurel Berry* Fat. **Fat Sci. Technol.** 95(8) : 304-308

HARTMAN, H. Fettsaeuren. Henkel & Cie GmbH. 11.525-548

HELMUT, K., 1972. Lipids. G. ZWEIG. **Handbook of Chromatography.** The Chemical Rubber Company. USA. s :226-231

HOKWEDA, H., BOS, R., TATTJE, D.H.E., MALINGRE, Th.M., 1982. Composition of Essential Oils of *Laurus nobilis*, *L. nobilis* Var. *Angustifolia* and *Laurus azorica*. **J. Med. Plant Res.** 44 : 116-119

IUPAC, 1987. Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters. 7 (2.301)

—, 1987. Gas Liquid Chromatography of Fatty Acid Methyl Esters. 7 (2.302)

JAMIESON, G.S., 1943. Vegetable Fats and Oils. Reinhold Publishing Co. New York.

KAYAHAN, M., 1984. Akdeniz Zeytinciliğinin Tanımı. Turyağ Yayınları. Yayın No: 2. İzmir. s : 13-44

KYRIAKIDIS, N.B., DIONYSOPOULOS, G. 1983. Preparation of Fatty Acid Methyl Esters From Olive Oil and Other Vegetable Oils Using Aqueous Hydrochloric Acid-Methanol. Analyst. 108 : 738-741

MISIR, R., LAARVELD, B., DIONYSOPOULOS, G., 1983. Preparation of Fatty Acid Methyl Esters for Analysis by Gas-Liquid Chromatography. J. Chromatog. 331: 141-148

OKTAR, A., ÇOLAKOĞLU, A., IŞIKLI, T., ACAR, H., 1993. Zeytinyağı ve Teknolojisi. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Yayınları. Yayın No: 27. İzmir. 68 s.

ÖZERİŞ, S. 1987. Temel Organik Kimya. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Yayın No: 54. İstanbul. 400 s.

ÖZKAN, A., 1995. Yağ Teknolojisi. Yüksek Lisans Ders Notları. Antakya.

SCHUMANN, K., SIEKMANN, K., 1993. Soaps. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. A(249) : 247-266

SHANTH, N.N., 1992. Gas Chromatography of Fatty Acids. J. Chromatog. 624: 37-51

SHEPPARD, L., IVERSON, L., 1975. Esterification of Fatty Acids for Gas-Liquid Chromatographic Analysis. J. Chromatog. Sci. 13 : 448-452

TELEFONCU, A., 1994. Besin Kimyası. Ege Üniversitesi Yayınları. Yayın No: 149. İzmir. 216 s.

TIMMS, RE., 1978. Artefact Peaks in the Preparation and Gas-Liquid Chromatographic Determination of Methyl Esters. Austr. J. Dairy Technol. 33 (1): 4-6

TUNALIOĞLU, R., 1991. Türkiye' de Zeytin-Orman İlişkilerinin Çeşitli Açılardan İncelenmesi. İzmir.

TÜKEL, S.S., 1994. Biyokimya' ya Giriş. Çukurova Üniversitesi Yayınları. Yayın No: 62. Adana. 217 s.

TÜRK STANDARTLAR ENSTİTÜSÜ, 1974. Ham Bitkisel ve Hayvansal Yağlar Asitlik Tayini (TS 1606). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara. 3 s.

—, 1985. Sabun (TS 54). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara 30 s.

—, 1985. Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşma Sayısı (TS 4962), Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara. 5 s.

—, 1985. Bitkisel ve Hayvansal Katı ve Sıvı Yağlar-Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması (TS 4504). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara. 9 s.

-----, 1985. Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar- Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Gaz-Sıvı Kromatografisiyle Analizi (TS 4664). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. 4664. Ankara. 9 s.

-----, 1986. Hayvansal ve Bitkisel Yağlar- Peroksit Sayısı (TS 4964). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara. 9 s.

-----, 1986. Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-İyot Sayısı Tayini(TS 1605). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. Ankara.3 s.

-----, 1986. Hayvansal ve Bitkisel Yağlar - Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini (TS 4963). Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları. 4963. Ankara. 4 s.

-----, 1996. Yemeklik Zeytinyağı. Türk Standartlar Enstitüsü Yayınları (TS 341). Ankara. 4 s.

ULUSLARARASI ZEYTİN ve ZEYTİNYAĞI KONSEYİ, 1991. Zeytinyağı Kalitesinin İyileştirilmesi. Yağ Teknolojisi Deneme Enstitüsü (İtalya). Aracılar Matbaacılık. İzmir. 68 s.

ÜNAL, M.K., 1984. Türkiye' de Zeytincilik Nasıl Canlandırılır?. Turyağ Yayınları. Yayın No: 2. İzmir. s : 91-106

VOLMER,M., MEIGBORG, G., MUSKIET, F.A.J., 1988. Simultaneous Capillary Gas Chromatographic Profiling of Medium and Long-Chain Fatty Acid Methyl Esters with Split Injection. J. Chromatog. 434 : 385-394

YAZICIOĞLU, T., KARAALÍ, A., 1983. Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Yayınları. Yayın No: 70, Gebze. 105 s.

YÜCEER, L.1995. Sabun Üretimi.Ege Üniversitesi Yayınları. İzmir. 1995.

ZEYTİNCİLİK ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ, 1993. Zeytinyağı ve Teknolojisi. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Yayınları. Yayın No: 27. İzmir. 65 s.



TEŐEKKÖR

Master tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, değerli fikir ve katkılarıyla ışık tutan ve yönlendiren hocam Yrd.Doç.Dr. Aydın ÖZKAN' a teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızı maddi yönden destekleyen Devlet Planlama Teőkilatına ve tüm olanaklarından yararlandığım MKÜ Fen-Edebiyat Faköltesi Dekanlığına ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.



ÖZGEÇMİŞ

KİMLİK BİLGİLERİ	
Adı ve Soyadı	A. Ebru AYDIN
Ünvanı	Araştırma Görevlisi
Doğum Yeri ve Tarihi	Silifke , 24 Nisan 1971
Medeni Durumu	Bekar
İş Adresi	Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edb. Fakültesi Kimya Bölümü Antakya/ HATAY
EĞİTİM DURUMU	
1978 - 1983	Cumhuriyet İlkokulu Mut/İÇEL
1983 - 1986	Mut Lisesi
1986 - 1989	Atatürk Kız Lisesi KONYA
1989 - 1993	Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kimya Lisans Diploması
1995 - 1997	Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edb. Fakültesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans (Organik Kimya)