

established in
2016



MAS JOURNAL of Applied Sciences

ISSN 2757-5675

DOI: <http://dx.doi.org/10.52520/masjaps.231>

Araştırma Makalesi

Kavrulan Tütünden Oluşan Gazların Bazı Maddeler Üzerinde Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

Zeki YALÇINKAYA^{1*} (Orcid ID: 0000-0002-6187-0128), Hasan CEYLAN² (Orcid ID: 0000-0001-8776-9338)

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van

²Maltepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi Bölümü, İstanbul

*Sorumlu yazar: zeki@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.11.2021

Kabul Tarihi: 28.01.2022

Özet

Bu çalışmada, tütün kavurma-işlemi sırasında meydana gelen bazı buhar fazı bileşenleri gaz kromatografisi ile teşhis edildi. Çalışılan tütün örneklerinden nikotin ve benzil alkolün miktarları en yüksekti. 100°C'ta meydana gelen uçucular genellikle 150°C'ta oluşanlardan daha azdı. Bitlis Sırmaçek Köyü tütününün aynı sıcaklıkta kavurulan Muş Ahçıvan tütününe nazaran uçucuların miktarlarının biraz daha fazla olduğu görüldü. Tütün kavurma işleminden sigara aroma maddesi olarak kullanılabilen uçucu maddelerin geri kazanılması için alümina, sepiyolit ve silika jel üzerinde adsorpsiyonu ve adsorbe edilen bileşenlerin diethyl eter ekstraksiyonu ile desorpsiyon araştırılmıştır. Tütün kavurma işlemi ile meydana gelen buhar fazındaki ana bileşenler olan nikotin, 5-metilfurfural, asetol ve piridin adsorpsiyonu ve desorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. Ayrıca silika jel üzerine adsorbe edilen bileşenler, bir organik çözücü ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanıldı. Karbon disülfür ekstraksiyonu ile geri kazanım maksimum etkiyi gösterdi ve birçok uçucu bileşen, özellikle şeker benzeri termal bozunma ürünleri, iyi bir verimle geri kazanıldı. Adsorbanların tutunma verimlilikleri onların ham madde, spesifik yüzey alanı, mikro gözenek boyutu dağılımı ve uçucu bileşenlerin afiniteleri ile tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tütün-kavurma uçucuları, alümina, sepiyolit, silika jel, adsorpsiyon, desorpsiyon

Adsorption and Desorption of Gases from Roasted Tobacco on Some Substances

Abstract

In this study, some vapor phase components formed during the tobacco roasting-process were identified by gas chromatography. Of the tobacco samples studied, the amounts of nicotine and benzyl alcohol were the highest. Volatiles occurring at 100°C were generally less than those formed at 150°C. It was observed that the amount of volatiles in Bitlis Sırmaçek Village tobacco was slightly higher than Muş Ahçıvan tobacco roasted at the same temperature. Adsorption on alumina, sepiolite and silica gel and desorption of adsorbed components by diethyl ether extraction were investigated in order to recover volatile substances that can be used as cigarette flavorings from tobacco roasting. The adsorption and desorption activities of nicotine, 5-methylfurfural, acetol and pyridine, which are the main components in the vapor phase formed by the tobacco roasting process, were investigated. In addition, the components adsorbed on silica gel were recovered by an organic solvent extraction method. Recovery by carbon disulfide extraction showed maximum efficiency and many volatile compounds, especially sugar-like thermal decomposition products, were recovered in good yield. Adsorption efficiencies of adsorbents are discussed with their raw material, specific surface area, micropore size distribution and affinity of volatile components.

Keywords: Tobacco-roasting volatiles, alumina, sepiolite, silica gel, adsorption, desorption

GİRİŞ

Tütün, bir keyif bitkisi olmakla birlikte, diğer bütün keyif bitkileri içinde dünyada en fazla kullanılanıdır. Tütün bitkisi yenedünya orijinlidir. Tütün de patates, mısır vb. diğer bazı bitkiler gibi Amerikan'ın keşfi ile Avrupa'ya getirilmiş ve başta batı Avrupa olmak üzere zamanla dünyanın her yerine yayılmıştır. Keyif ve zevk veren ürünlerdeki tesirli maddeler belli bir sınırlar ve dozdan itibaren insan sağlığına son derece zararlı olmaktadır. Tütünün, insanlar ve ekosistemlerin üzerindeki etkileriyle ilgili çalışmalar yanında kalitesi üzerinde de çok çeşitli çalışmalar yürütülmektedir (Delbert, 1990). Tütün dumanının zehirli etkisi, başta nikotin olmak üzere diğer alkaloidlerden kaynaklanmaktadır. Tütünde iyi bir kalite için, nikotin oranı belli sınırlar içinde bulunmalıdır. Nikotin kapsamı belli sınırlar aştığında, içen kimsenin bünyesinde çok büyük zararlar meydana getirmektedir. 0.003 -0.004g gibi yüksek dozlarda verilen nikotin, insan bünyesi üzerinde yaklaşık bir saat içinde etkisini göstermekte, organizmada zafiyet, yorgunluk, solgunluk, üşüme, halsizlik, bulantı, mide kabarması ve bağırsakların büzülmesi gibi rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır. Nikotin, sadece insanlar için değil, hayvan ve bitkiler içinde toksin etki yapmaktadır (İncekara, 1979). Bu çalışmada kullanılan tütünler, kalite tütünlerinde protein ve diğer azotlu bileşiklerin, diğer tütünlere nazaran orta oranda oluşu, kalitesi üzerine lehte bir etki yapmalarına sebep olmuştur. Bitlis bölgesi tütünü yaprakları orta, kısmen küçük boyda; renkleri açık sarı ve sarı, ender olarak ta kırmızı; sigara randımanı orta, nikotin oranı %1-2.5 arasında değişen ve Virginia tütününe benzeyen: harman yapılmadan tek başına içilebilecek kalitede; harmanlara renk, tat, koku vermek için katılan ve pipo lük olarak da kullanılan

bir tütündür. Muş bölgesi tütünü ise karın sız, sivri uçlu, sert, kokulu, tok ve kehribar sarısı renkte, zene sız (yaprak sapı olmama), yaşmaklı (yaprak yüzeyinin yaprak sapı boyunca gövdeye kadar uzanan kısma yaşmak denir) bir popülasyondur (Sekin 1983). Tütün ve tütün dumanında binlerce bileşik teşhis edilmiş ve halen teşhis edilmeyi bekleyen çok sayıda bileşik mevcuttur. Tütün yaprağını oluşturan maddeler organik, anorganik bileşikler olmak üzere iki guruba ayrılabilir. Organik maddeler yanarak dumanı, anorganik maddeler de külü oluştururlar (Stedman 1968). K ve Ca, tütündeki anorganik bileşimlerin en yüksek miktarda bulunanlarıdır. Potasyum, bitkilerde karbonhidrat sentezine yardım edici bir nitelik gösterir. Kalsiyumun önemli bir kısmı, tütünde oksalik ve pektik asitlerle tuz halinde bağlı bulunur. Fazla kireçli yetişen tütünlerin yanma kabiliyeti kötü olur (Askew vd 1947). Demir, nitratların indirgenmesinde, karbonhidratların oksidasyonunda ve fotosentezde katalitik etki gösterir. Bor elementi tütün bitkisinin hayatında önemli rol oynar. Hastalıkları engeller, kaliteyi artırır, nikotin seviyesini düşürür (Mathews 1957). Azotlu maddeler genellikle tütün ve mamullerinin kalitesini olumsuz yönde etkilerler. Şark tipi tütünlere azotlu maddelerin oranı daha az diğer tütünlere daha fazladır. Tütünün en önemli alkaloidi nikotin olup, azalan bir sıra ile normikotin, anabasin, anabatin, myosmin ve diğer çok az bulunan bileşiklerdir (Dawson 1960, Tso vd 1956). Nikotin tütün yapraklarının keyif verici özeliği sağlayan, azotlu organik maddelerindendir. Yaprakta organik asitlere bağlı olarak bulunan renksiz, yakıcı kokulu ve 10°C 'ta sıvı halde olan bir alkaloiddir. Tütün alkaloidlerinin sayıca ve miktarca en çoğunu piriydin sınıfından olanlar teşkil eder. Karbonhidratlar şekerler, nişasta,

selüloz, hemiselüloz ve organik asitlerdir. Bitkideki karbonhidratlar, havadaki CO₂ 'nın yaprağa girerek ışınlanan klorofil sayesinde oluşan fotosentez olayının temel ürünleridir. Tütünde oldukça yüksek yüzde gösteren organik asitler de mevcuttur. Uçucu asitlerden miktarca en önemli olanlar asetik ve formik asitleridir (Frankenburg 1946). Şark tipi tütünler kokusunu veren karboksili asitlerdir. Organik asitler tütün kalitesine olumlu etkide bulunurlar. Diğer bileşikler olarak pigmentler, polifenoller, karboniller, yağ asitleri, reçineler, vakslar ve steroller diye sıralayabiliriz (Wolf and Wolf 1955). Tütünde bulunan karboniller olarak, aldehit ve ketonların uçucu olanları yaprak yüzeyinde biriken uçucu EÇB, yağlar fraksiyonunda bulunur. Eterik yağlar içinde bulunan etkili maddeler; naneruhi (mentol), anasonruhu (anatom), kafurruhu ile terpentler ve okalıptus yağı cinsinden alkaloidlerdir. Uzun zincirli hidrokarbonlarda, yaprak ve içim aromasına neden olurlar bunlardan neofitadien de aroma fraksiyonunda bulunmuştur (Reid 1974). Saf kil minerallerine doğada çok az rastlanır. Safsızlığı çok az olan kil merallerinin başında beyaz renkteki sepiyolit (lüle taşı, Eskişehir taşı) ve bazı kaolinit mineralleri bulunmaktadır. Kil mineralleri silikat bileşiklerine, mineral gruplarına, katmanlardaki tabaka oranlarına ve kristal şekillerine göre birbirlerinden çok farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar (Stoch 1971). Hidratlı magnezyum silikat olan sepiyolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Kimyasal formülü Mg₉Si₂O₃₀(OH)₄ şeklinde gösterilebilir. Merkez atomu Si olan oksijen atomlarının oluşturduğu düzgün dörtyüzlü birim hücrenin yanındaki birim hücreleri ile iki oksijen atomunu paylaşması sonucu piroksen zincirleri her bir kenara düzenli aralıklarla eklenen

düzgün dörtyüzlü silika tabakasıyla birleşerek amfibol zincirleri oluştururlar. Bu yapıda ard arda gelen SiO₄ birim hücreleri bir oksijen atomunun paylaşarak, iki zinciri birleştirir. Sepiyolit yapısında üç piroksen zinciri birleşerek iki amfibol zinciri oluştururlar. Her iki yapıda SiO zincirleri birbirine bağlanarak oksijen tabakalarını devam ettirirler. Sepiyolit yapısında adsorplanmış su, bağlı su ve Kristal yapısına girmiş OH gruplarından kaynaklanan üç tür su vardır. Bağlı su adsorplanmış suya göre biraz da zor uzaklaşır. Kristal birim hücresinin yapısına OH⁻ grupları halinde bağlanmış olan suyun uzaklaşması çok daha zordur. Bazen 550°C'ın üstündeki sıcaklıklarda dahi az da olsa kalabilir. Sepiyolit yoğunluğu 2g/cm³ civarındadır. Yaklaşık 5.3Å'den 11.5Å 'a kadar uzayan kanallar, minerale yüksek bir adsorplama kapasitesi ve moleküller elek yeteneği kazandırır (Brauner ve Preisinger 1956). Diferansiyel termal analiz, bir madde içinde meydana gelen termik değişimlerin saptanması ilkesine dayanır. Bilindiği gibi fiziksel ve kimyasal değişimler enerji alışverişi eşliğinde olur. Erime, buharlaşma, bozunma, kristalleşme, kristal dönüşümleri ve katı-katı tepkimeleri için sıcaklık ve enerji alışverişi DTA ile bulunur. Fırın içine yerleştirilen iki kaptan birine örnek, diğerine ise ısınma anında termik değişme göstermeyen inert bir madde konur. Örnek ve inert madde arasında ΔT sıcaklık farkını belirtmek için bir termoçift yerleştirilmiştir. Isıtılırken ve soğutulurken, fırının sıcaklığı ikinci bir termoçift yardımı ile ölçülür. Bu değerler bir kaydedici yardımı ile doğrudan grafiğe geçirildiğinde her örnek için karakteristik olan ΔT-(T) eğrisi elde edilir. Alınan DTA eğrisindeki her bir pekin alanı simgelediği değişimde alınan verilen ısı ile orantılıdır.

Termogravimetri (TG), herhangi bir maddenin kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken, sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Genellikle termogravimetri, maddenin bazı fiziksel parametrelerini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Fiziksel parametreler sıcaklığın dinamik bir fonksiyonu olduğundan, genellikle bütün fizikokimyasal özellikler verilen bazı sıcaklıklarda ölçülürler. Termogravimetri tekniğinde, örnek ısıtılarak bir termobalans yardımıyla ağırlığındaki değişme ölçülür; bu değişim sıcaklığa karşı kaydedilerek, "ağırlık kaybı eğrileri" veya "termogram" denilen grafikler elde edilir. Ağırlık kaybı eğrileri ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlık azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozulan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür. Termogravimetri başlıca dehidrasyon, bozunma, oksidasyon, buharlaşma ve adsorpsiyon gibi reaksiyonlara uygulanmaktadır. Onunla aynı zamanda reaksiyon hızının analizi de yapılabilir. Burada alınan termogramlar integral termogramlardır. Bir de diferansiyel termogramlar vardır ki, bozunma hızının sıcaklığa karşı değişimini veren termogramlardır. Gaz kromatografisinin temeli, bir örneğin, katı ya da sıvı sabit bir madde yatağında, çözünebilir veya adsorplama farklarından dolayı bileşenlerine ayrılmasıdır. Örnek (hareketli faz) bir gaz olduğunda, sabit fazın bir katı veya bir sıvı olmasına bağlı olarak bu teknik, ya gaz-katı (GSC) veya gaz-sıvı kromatografisi (GLC) olarak ifade edilir. Bir karışımdaki bileşenlerin

her türlü fiziksel ve kimyasal özellikleri ne kadar farklı olursa, söz konusu karışım kromatografi yoluyla, o kadar kolay ayrılabilir. Gaz kromatografisi analizi istenen karışımdaki bileşenlerin ayrılması, belirlenmesi ve tayini gibi üç önemli soruna çözüm getirmektedir. Gaz kromatografisi ayrıca preparatif amaçlarla ve kinetik incelemelerde de kullanılabilir. Taşıyıcı olarak kullanılan gazlar kuru, çok saf ve inert olmalıdır. Farklı dağılım katsayıları olan ve kromatografi kolonunun başından aynı anda karışıma katılan değişik çözünenler, kolonu farklı sürelerde kat eder ve böylece şu ya da bu oranda ayrılırlar. Çıkışta, ayarlanmış uygun bir algılayıcı yerleştirildiğinde bileşenlerin hem tanınması sağlanır, hem de nitelikleri belirlenir. Yani algılayıcıya (detektöre) gelen bileşenler burada elektriksel sinyallere çevrilerek bu sinyaller bir yazıcı ile zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen bu eğriler dizisine kromatogram adı verilir. Çözünenin bir kolonu kat etmesi için gerekli olan süreye, "tutulma süresi" denir. Pek çok durumdan ısı iletkenlik özeliği olan bir algılayıcı (katarometre) kullanılır; bu aygıt metal bir telin elektriksel direncinin sıcaklıkla değişmesi ilkesine bağlı olarak çalışır. Yoğunluk, yanma ısı, manyetik mıknatıslanabilirlik vb 'nın ölçümüne dayalı diğer gaz algılayıcıları da doğal olarak kullanılır. Aşırı duyarlı, ama özgül olan algılayıcılar, iyonlaşmış gazların özelliklerine dayanır; iyonlar yüksek sıcaklıklarda (alev iyonlaştırmalı algılayıcı) ya da ışınım ile uyarılan atomların çarpışması sonucunda (elektron yakalamalı algılayıcı) elde edilir. İnsan sağlığı açısından son derece tehlikeli olan, bu endüstriyel bitkinin üzerinde yapılan çalışmalara katkıda bulunmak üzere bu çalışma yapılmıştır. Bu amaçla, alınan bütün örnekleri çeşitli sıcaklıklarda ısıtılarak açığa çıkan

maddelerin analizi yapıldıktan sonra, bu maddeler değişik adsorbanlar üzerinden geçirilerek hangi adsorbanda hangi maddenin ne kadar tutunduğunu ve tutunan bu maddelerin desorpsiyonla yeniden geri alınması çalışmaları yürütülmüştür.

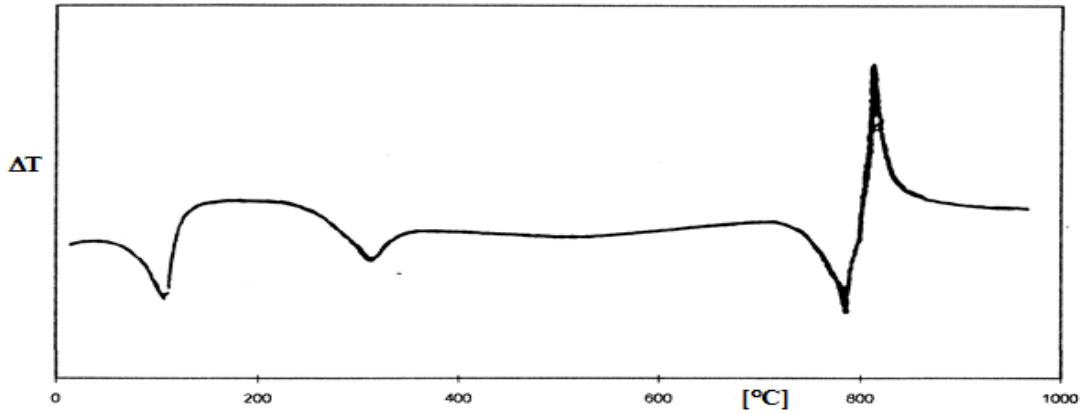
MATERYAL ve YÖNTEM

Tütün malzemesi, 1 mm eninde kesilmiş Bitlis ve Muş yöresi tütünleri, bir odada sabit sıcaklık ve nemlilikte tutularak kullanıldı.

Adsorbanlar, adsorban olarak alümina, sepiyolit ve silika jel kullanıldı. Bu

adsorbanları kullanmadan önce 400meş'lik elekten geçirildi. Her bir adsorbandan 0.5g ve 1g alınarak, tütün-kavurma prosesinden çıkan gazlarla adsorpsiyona tabi tutuldu.

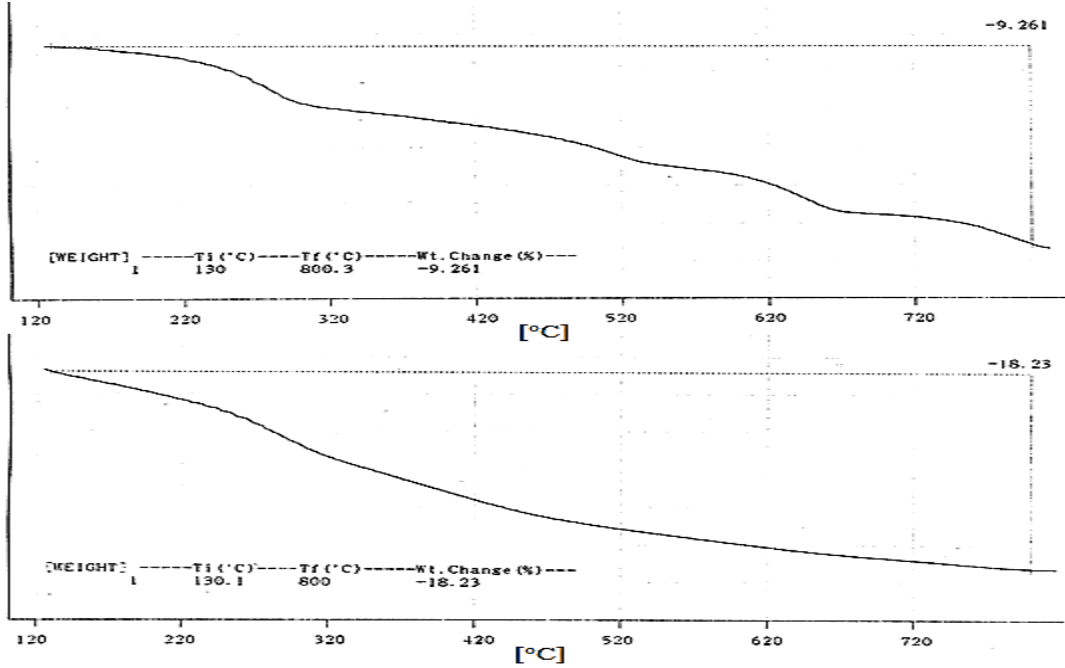
Sepiyolitin DTA Termogramı, saf sepiyoliten yaklaşık 10mg alınarak, azot atmosferinde 10°C/dak'lık bir ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 1000°C'a kadar DTA termogramı (ΔT -T eğrisi) elde edildi. DTA sırasında inert madde olarak α -alümina ve platin kapsül kullanılmıştır. Saf sepiyolitin DTA termogramı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Saf Sepiyolitin DTA Termogramı

TG termogramları, saf (asitle muamele edilmiş) ve tünden çıkan uçucularla adsorpsiyona tabi tutulmuş alümina, sepiyolit ve silikajelin TG termogramları, bir Shimadzu TGA-H50 cihazı kullanılarak, azot atmosferinde

10°C/dak 'lık bir ısıtma hızıyla, oda sıcaklığından 820°C'a kadar, bozunma hızının sıcaklığa karşı değişimini veren termogramlar alınmıştır. Bu TG eğriler Şekil 2'te verilmiştir (sadece sepiyolitin TG termogramı burada verilmiş).



Şekil 2. Saf ve Adsorplamış Sepiolitin TG Termogramları.

Kavurma prosedürü, Bir balona elli gram kesilmiş tütün, sıcaklığı (100°C ve 150°C) sabit tutulan bir kurutma fırınına yerleştirildi ve elde edilen uçucular, sıvı azot banyosunda tutulan U-şeklindeki cam tüpe, taşıyıcı azot gazıyla gönderildi. Bu şekilde cam tüpte biriken yoğunlaşma analiz için hazır hale getirildi ve GC analizine tabi tutuldu (Matsukura vd 1983).

Adsorpsiyon, bir balona 50g işlenmiş tütün konuldu; sonra kuru bir fırına yerleştirildi ve fırının sıcaklığı 150°C'ye ayarlandı. Çıkan uçucular içine 0.5g adsorban konulmuş bir kolundan geçirildikten sonra sıvı azot banyosundaki U-şeklindeki boruya gönderildi. Bu geçiş taşıyıcı azot gazı ile yapıldı. Bu şekilde adsorplanan, madde ve U-şeklindeki cam tüpte yoğunlaşan sıvı alındı ve GC analizi için hazır hale getirildi. Tütünden çıkan buharlarda bulunan bileşenlerin her biri için tutunma verimliliği (μ_i), $\mu_i = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \times 100(\%)$ formülü ile hesaplandı. Burada i_1 , herhangi bir i bileşenin ortamda adsorban yokken U-şeklindeki

boruda tutulan miktarı; i_2 ise i bileşenin adsorban üzerinden geçirildikten sonra U-şeklindeki boruda tutulan miktarıdır (Matsukura vd 1984).

Eter Ekstraksiyonu ile Desorpsiyon, tütünden çıkan uçucu maddelerle doyurulmuş olan alümina, sepiolit ve silika jelden 0.5g'lık örnekler alınarak, tutunan uçucuları geri almak için 20 saat surede dietil eter ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Bu ekstraktta iç standart bileşiği eklendikten sonra GC analizine tabi tutuldu (Matsukura vd 1985).

Gaz kromatografisi için örnek hazırlama: Cam tüpte elde edilen kondensat CH_2Cl_2 ile yıkanarak, içinde iç standart bileşiği olan temiz bir şişeye transfer edildi. Su tabakasının adsorpsiyonu için sodyum sülfat eklendi. Bu diklormetan çözeltisi başka bir şişeye transfer edildi. Sonra çözelti bir su banyosu içinde bir damıtma kolonuyla yoğunlaştırıldı ve bu yoğunlaştırılmış diklorometan çözeltisi GC analizlerine tabi tutuldu.

Bu makalede yer alan bütün GC grafikleri, GC-14A gaz kromatografi cihazı ile, bir kapiller cam kolon, taşıyıcı

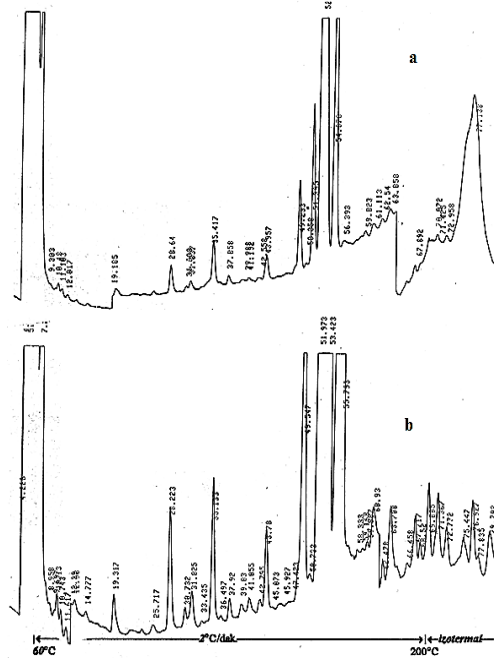
azot gazıyla, sıcaklığı 240°C 'a ayarlanmış FID detektörü, 2°C/dak'lık bir hızla 60 den 200°C'a ayarlanmış bir fırında alındı.



Şekil 3. Bitlis Hizan Sırmaçek Köyü Tütününü gaz kıomatogramı a-)100°C ve b-)150°C.

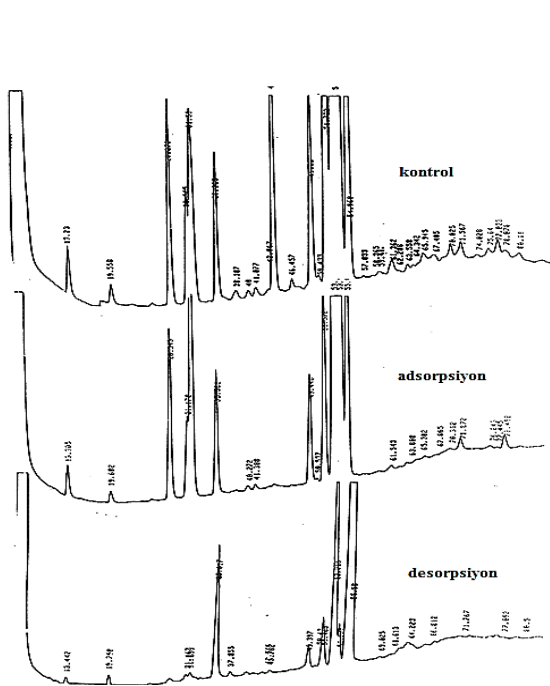
Kavurma işleminde çıkan uçucu maddelerin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu ve bu maddelerin eter ekstaksiyonu desorpsiyonuyla geri kazanılması ile ilgili GC grafikleri 5-7 Şekillerinde verilmiştir. Bu şekillerde görülen kontrol ve adsorpsiyon kondensatları sırayla; *kontrol*, tütün

100°C ve 150°C 'ta ısıtılmış Bitlis ve Muş bölgesi tütünlerinden çıkan uçucuların GC'leri alınmış Şekiller 3 ve 4.'te verilmiştir.

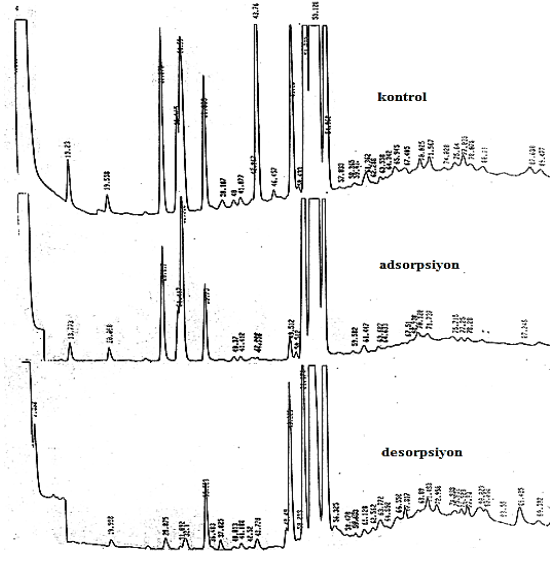


Şekil 4. Muş Ahçıvan Köyü Tütününü gaz kıomatogramı a-)100°C ve b-)150°C.

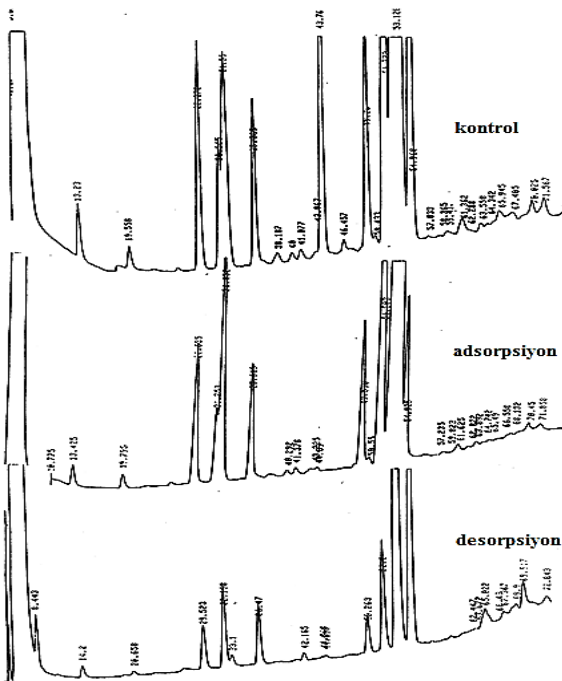
kavurma düzeneğinde adsorban yokken elde edilen madde ve *adsorpsiyon*, tütün kavurma düzeneğinde adsorban varken elde edilen maddelerin GC grafikleridir. *Desorpsiyon ise*, asorpsiyona tabi tutulmuş alümina, sepiolit ve silika jelin, dietileterle yapılan ekstraksiyondan elde edilen ekstraktın GC grafikleridir



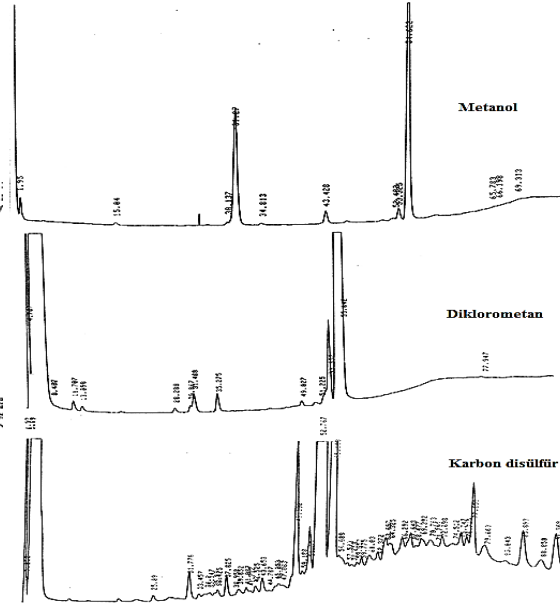
Şekil 5. Kontrol, adsorpsiyon ve desorpsiyon yoğunluklarının gaz Kromatogramları (**Alümina için**) *kontrol*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban yokken elde edilen kondensat. *adsorpsiyon*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban varken yoğunlaştırılan madde; *desorpsiyon*: Adsorpsiyona tabi tutulmuş adsorbanın, 20 saat boyunca dietil eter ile sürekli olarak özütlenen uçucuların ekstraktı.



Şekil 6. Kontrol, adsorpsiyon ve desorpsiyon yoğunluklarının gaz kromatogramları (**Sepiyolit için**) *kontrol*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban yokken elde edilen kondensat. *adsorpsiyon*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban varken yoğunlaştırılan madde; *desorpsiyon*: Adsorpsiyona tabi tutulmuş adsorbanın, 20 saat boyunca dietil eter ile sürekli olarak özütlenen uçucuların ekstraktı.



Şekil 7. Kontrol, adsorpsiyon ve desorpsiyon yoğunluklarının gaz kromatogramları (**Silika Jel için**) *kontrol*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban yokken elde edilen kondensat. *adsorpsiyon*: Tütün kavurma düzeneğinde adsorban varken yoğunlaştırılan madde; *desorpsiyon*: Adsorpsiyona tabi tutulmuş adsorbanın, 20 saat boyunca dietil eter ile sürekli olarak özütlenen uçucuların ekstraktı.



Şekil 8. Metanol, diklorometan ve karbon disülfür ile 1 saat ekstraksiyon sonunda Silika Jel'den desorbe edilen uçucuların kromatogramları

Bu GC kromatogramlarından (Şekiller 5-7) yararlanarak adsorplanan ve desorplanan madde miktarları tespit edildi. Bunun için bileşiklerin bağlı konsantrasyonları iç standarda bağlı olarak elde edilen pik alanlarının her bileşen FID için aynı duyarlığa sahip olduğu varsayımı temeli üzerinde hesaplandı. Buna göre, GC'nin herhangi bir kromatogramında, analiz edilen örnekteki her bir maddenin alıkonma zamanı, pik alanı ve konsantrasyon yüzdeleri mevcuttur. Eğer analiz edilecek örneğe miktarı belli bir madde (iç standart) eklenip GC'ye tabi tutulursa elde edilen kromatogramda iç standardın ve diğer bütün maddelerin bağlı %'de bileşimleri elde edilir. Bu verilerden basit bir orantı ile diğer maddelerin miktarları kolaylıkla hesaplanır.

Örneğin, 150°C'ta ısıtılan Bitlis (Sırmaçek) tütünü için elde edilen kromatogramda alıkonma zamanı 13 olan pikin (piridin) bağlı yüzdesi 0,0062'dir; ve alıkonma zamanı 55 olan iç standardın bağlı % 'sı ise 0.3626 dır. İç standardın miktarı 0.020mg olduğundan piridin miktarı ise $(0.0062/0.3626) \times (20\mu\text{g}) = 0.34\mu\text{g}$ olarak, basit bir orantı ile elde edildi. Diğer bütün maddelerin miktarları da aynı bağıntıyla hesaplandı. Isıtılan tütünden çıkan uçucuların içindeki her bir bileşenin adsorbanlar üzerindeki tutunma verimleri Çizelge 1'de verilirken, eter ekstaksiyonu desorpsiyonuyla geri kazanılan uçucuların miktarları ise Çizelge 2 görülmektedir.

Çizelge 1. Kavurulmuş Tütünden Çıkan Uçuculardaki Herbir Bileşenin Adsorbanlara Tutunma Verimleri

Alıkonma Zamanı (s)	Bileşen	Kontrol ($\mu\text{g}/50\text{g}$ tütün materyali)	Adsorbanların tutunma verimliliği, $\mu_A(\%)$		
			Alümina	Sepiyolit	Silika Jel
13	Piridin	76.5	67	83	88
19	Asetol (1 -Hidroksi-2-propanon)	339.4	97	97	98
26	Asetik asit	İz	#	#	#
28	2-Furfural	342.2	54	73	78
31	2-Asetilfuran	172.6	68	81	82
32	Benzaldehit	479.4	29	67	69
35	Propiyonik asit	250.9	56	76	76
37	5-Metilfurfural	205.8	100	100	100
41	γ -Bütiralakton	191.3	74	98	98
43	Furfiril alkol	513.7	100	99	99
49	3-Metil bütanoik asit	384.8	74	96	79
52	Benzin alkol	1694.2	1	1	2
53	Nikotin	12874	91	74	95

μ_A 'nin değeri (-) çıkıyor veya bir sayının sıfıra bölünebilmesi söz konusu yani $\mu_i = (0 - I_2) / 0!$

Çizelge 2: Adsorbanlardan Eter Ekstraksiyonu ile Geri Kazanılan Maddelerin Miktarları

Alıkonma Zamani (s)	Bileşen	Kontrol (µg/50g tütün materyali)	Eter ekstraktı (µg)		
			Alümina	Sepiyolit	Silika Jel
13	Piridin	76.5	3.1	0.0	27.1
19	Asetol (1 -Hidroksi-2-propanon)	339.4	6.7	2.2	7.5
26	Asetik asit	iz	0.0	0.0	0.0
28	2-Furfıral	342.2	0.0	4.1	117.2
31	2-Asetilfuran	172.6	2.2	0.9	0.0
32	Benzaldehit	479.4	28.4	5.9	199.0
35	Propiyonik asit	250.9	89.1	24.3	144.8
37	5-Metilfırlıral	205.8	2.8	3.5	0.0
41	γ-Bütiralakton	191.3	0.0	2.7	0.0
43	Furfiril alkol	513.7	1.4	5.0	16.8
49	3-Metil bütanoik asit	384.8	14.4	62.6	0.0
52	Benzin alkol	1694.2	180.1	892.9	270.9
53	Nikotin	12874.0	24.4	260.5	3020.1

Diğer organik çözücülerle yapılan desorpsiyon prosedürü: Organik çözücü olarak CS₂, CH₂Cl₂ ve CH₃OH seçildi. Bu desorpsiyon işlemi sadece, tütünden çıkan maddeleri adsorplamış silika jelle uygulandı. İçinde 50ml organik çözücü olan 100ml'lik kapalı bir erlene 0.5g adsorban (adsorplamış olan silika jel) eklendi. Sonra erlen 30°C sabit sıcaklıkta tutulmuş bir su banyosunda, yatay olarak ±1 cm genlikle 150Hz 'lik bir frekansla çalkalandı. Bu arada sırayla 15. dakika, 30. dakika, 1. saat, 2. saat, 4. saat, 8. saat ve 24. saatlerde olmak üzere her seferde bu çözültiden 1'er ml örnek

alındı. Bu örneğe bir iç standart bileşiği (n-eikosane) eklenmesinden sonra, çözültü 0.2ml 'ye konsantre edilerek GC analizine tabi tutuldu. Gaz kromatografisinin koşulları yukarıda açıklananlarla aynı idi. Karbon disülfür, diklorometan ve metanol ile bir saat ekstraksiyondan sonra silika jel'den desorbe edilen uçucuların gaz kromatogramları Şekil 8'de gösterilmiştir. CS₂, CH₂Cl₂ ve CH₃OH ile 1. ve 8. saat çözücü ekstraksiyonu sonucunda Silika Jel 'den geri kazanılan bileşenlerin miktarı Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. ve 8. Saat Organik Çözücü Ekstraksiyonu Sonunda Silika Jelden Geri Kazanılan Bileşenlerin Miktarları

Alıkonma zamani (s)	Bileşen	µg/g silika jel					
		1.Saat			8.Saat		
		Dikloro- metan	Karbon Disülfür	Metanol	Dikloro- metan	Karbon Disülfür	Metanol
13	Piridin	2.9	0.0	11.7	22.7	122.4	84.3
19	Asetol (1-Hidroksi-2-propanon)	0.0	0.0	0.0	0.0	43.2	0.0
26	Asetik asit	0.0	7.2	0.0	0.0	0.0	0.0
28	2-Furfıral	2.6	0.0	0.0	0.0	53.0	0.0
31	2-Asetilfuran	3.9	0.0	15.2	13.2	257.1	16.0
32	Benzaldehit	14.7	47.3	1017.7	1572.4	724.9	223.7
35	Propiyonik asit	12.7	10.8	12.5	7.3	372.2	0.0
37	5-Metilfırlıral	0.0	33.4	0.0	74.1	0.0	0.0
41	γ-Bütiralakton	0.0	14.3	0.0	0.0	8.2	0.0
43	Furfiril alkol	0.0	33.4	85.3	539.1	8.2	1664.8
49	3-Metil bütanoik asit	3.5	312.4	0.0	21.3	334.2	0.0
52	Benzin alkol	0.0	143.1	18.5	41.1	4386.6	20.4
53	Nikotin	71.1	8563.7	74.6	161.3	1853.0	73.4

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan sepiyolit'in saf halinin DTA termogramı Şekil 1.'de verilmiştir. DTA eğrisinde 300°C'dan daha düşük sıcaklıklarda yer alan birinci endotermik pik mineralin katmanları arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400°C ile 900°C arasında iken görülen endotermik pikler kristal yapıya bağlı olan -OH gruplarının uzaklaştığını göstermektedirler. Kalsit, dolomit ve magnezit gibi kil dışı minerallerin 700°C-900°C arasındaki konsantrasyonları da endotermik piklerin doğmasına neden olmaktadır. Gerek suyun ve gerekse -OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik piklerin şekilleri ve DTA eğrisindeki yerleri killerin mineralojik yapısı ve bazı özellikleri hakkında pratik bilgiler vermektedir. Su piki alanının büyüklüğü sepiyolit'in büyük ölçüde su tuttuğunun, bu pikin 400°C civarına dek uzanması çok şişen bir mineral olduğunun, aynı pikin çatal olması ise mineralin birbirinden farklı iki mineral içerdiğinin bir göstergesidir. Sıcaklık 900°C'ın üzerine yükseltildiğinde görülen ekzotermik pikler mineralin kristal yapısının bozunarak yeni fazların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin sepiyolit'in DTA eğrisinde görülen ekzotermik pik dehidroksilasyon fazının yeniden kristalizasyonundan ileri gelmektedir. Saf ve adsorpsiyona tabi tutulmuş sepiyolit'in TG termogramı Şekil 2.'de verilmiştir. Bu şekildeki bütün termogramlar 130°C ile 800°C arasındaki ağırlık kayıplarını göstermektedir. Sepiyolit'in saf halinde düşük sıcaklıklarda görülen kütle kayıpları, yapıda çeşitli şekillerde bağlanmış sudan kaynaklandığı halde, tütünden çıkan gazları adsorplamış sepiyolite, tutunan maddelerin uzaklaşması sonucu olan kütle kayıpları da eklenmektedir. Adsorpsiyona tabi

tutulmuş adsorbanın adsorpsiyondan sonraki termogramlarında en çok kütle kaybı sepiolite görülmektedir. Saf sepiolite 130°C ile 800°C sıcaklıkları arasında toplam kütle kaybı % 9.261 iken, adsorpsiyondan sonraki halinin aynı sıcaklıklar arası kütle kaybı %18.23 tür. Diğer adsorbanlarda, saf ve adsorplamış hallerinin, 130°C ile 800°C sıcaklıkları arası ağırlık kayıpları ise sırası ile şöyledir. Alümina:%3.481; %8.014 ve silika jel: %1.483; %1.883 dür. Bu kütle kayıpları arasındaki fark adsorbanlara tutulan toplam madde miktarını göstermektedir. 100°C ve 150°C'ta ısıtılmış Bitlis ve Muş bölgesi tütünlere çıkan maddelerin yoğunluğunun GC kromatogramları 3 ve 4 şekillerinde verilmiştir. Isıtılan tütünden çıkan uçucuların yoğunluğunda, bağıl olarak az miktarda şeker ısıl bozunma ürünlerine (düşük kaynayan karbonil bileşikleri, furanlar ve laktonlar) ek olarak daha düşük yağ asitleri ve uçucu bitki yağlarının bileşenleri de bulundu. Bu şekillerde görülebileceği gibi, şeker benzerlerinin termal bozunma ürünleri yani aseto1, 2-furfural, 2-asetilfuran, benzaldehit, 5-metilfurfural ve furfural alkol ile asetik ve propiyonik asit gibi yağ asitleri ve azotlu bileşiklerden piridin ve nikotin de bulundu. Kavurulan Bitlis Sırmaçek Köyü ve Muş Ahçıvan Köyü tütünlere çıkan maddelerin yoğunluğunda miktar olarak en fazla nikotin ve benzin alkol bulundu. 100°C'ta kavurulan tütünden çıkan uçucuların yoğunluğu karakteristik bir tütün kokusunu verdi. 150°C sıcaklığa ısıtılan tütünden elde edilen yoğunluğunda, 100°C sıcaklığa ısıtılan tütünden elde edilen yoğunluktan daha kuvvetli yanık şeker gibi ve karakteristik bir tütün kokusuna sahip olduğu görüldü. Bitlis Sırmaçek Köyü tütününün aynı sıcaklıkta kavurulan Muş Ahçıvan tütününe nazaran uçucuların miktarlarının biraz daha fazla olduğu

görüldü. Daha yüksek bir sıcaklık, termal reaksiyonları (şekerin ısı parçalanması gibi) artırdığı ve oksitlenme bozunmalarıyla büyük moleküllü bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklarına sahip bileşiklere dönüştükleri bilinmektedir. 100°C'ta meydana gelen uçucular genellikle 150°C'ta oluşanlardan daha fazladır. Fakat 150°C'ta elde edilen bazı maddelerin miktarları 100°C'ta elde edilenden daha az olduğu görülmektedir. Bu da açığa çıkan maddelerin kendi aralarında reaksiyona girerek başka maddelere dönüşmesinden kaynaklanmış olabilir (Matsukura vd 1983). Tütün kavurma işleminde çıkan uçucu maddelerin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonundan sonra elde edilen yoğunluğun ve bu adsorbanlar üzerinde adsorplanmış maddelerin eter ekstaksiyonu dsorpsiyonu ile geri alınması sonucu kazanılan karışımın GC kromatogramları 5-7 Şekillerinde verilmiştir. Isıtılan tütünden çıkan her bir bileşenin adsorbanlar üzerindeki yüzde tutunma miktarları Çizelge 1'te verilirken, eter ekstaksiyonu desorpsiyonuyla geri kazanılan bileşenlerin miktarları ise çizelge 2'te görülmektedir. Tütün kavurma işleminde çıkan gazların, killer üzerindeki adsorpsiyonu ve eter ekstaksiyonu desorpsiyonuyla ilgili GC kromatogramları (5-7 Şekilleri) incelendiğinde; alümina için (Şekil 5) alıkonma zamanı 38 ve 43 olan piklerin '*kontrol*' kromatogramında görülmesine rağmen '*adsorpsiyon*' kromatogramında tamamen kaybolduğu görülmektedir. Yani alümina bu iki maddeyi tamamen adsorplamıştır. Aynı şekilde sepiolit ve silika jel için ise alıkonma zamanı 37 den 49'a kadar olan piklerin şiddetleri de büyük oranda azaldığı görülmektedir. Yani bu maddelerin söz konusu killer için adsorplanma kabiliyetleri yüksektir. Genel olarak, tütün kavurma işleminde

sigara lezzeti gereçleri olarak kullanılabilen uçucuların, adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu ve eter ekstraksiyonu desorpsiyonu ile yeniden peri alınması ile ilgili çalışmada, şunları söyleyebiliriz: Bütün adsorbanlar için tutunma verimi (% olarak) en yüksek olan madde, alıkonma zamanı 37 olan 5-metil furfural (çizelge 1) dir. Bu maddenin dietil eter ekstraksiyonu ile adsorbanlardan geri kazanılan miktarı ise oldukça düşüktür(çizelge 2). Hem Alıkonma zamanı 31'den büyük ve hem de molekül ağırlıkları 100'den büyük olan maddelerin (benzil alkol dışında) tüm adsorbanlar üzerindeki adsopsiyon yeteneklerinin en yüksek olduğu Çizelge 1'te görülmektedir. Molekül ağırlığı 100'den büyük olan furanlar, 2-asetilfuran ve 5-metilfurfural ötekilerden daha fazla adsoplanma kabiliyetine sahiptir. Bir de alifatik bir keton olan asetol (1-hidroksi-propanon) de hemen hemen aynı derecede tutunmuştur. Piridin ve 2-furfural'ın adsorplanma kabiliyeti diğer maddelere göre daha azdır. Asetik asidin adsorbanlar üzerinde çok az adsoplандığı görülmüştür. Buna karşılık ürünler adsorbanın bulunduğu kolonundan geçtikten sonra içindeki asetik asit miktarının arttığı tespit edilmiştir. Kavrulmuş tütünden çıkan buharların adsorban kolonundan geçerken bu asidin adsorban üzerinde oluştuğunu gösterilmektedir. Asitlerin bazıları, 150°C'ta ısıtılmış buharların adsorbanlar üzerinden geçerken, oksitlenme bozunması sonucu oluşabileceğini düşünülmektedir. Benzin alkolün alümina, sepiolit ve silika jel üzerine çok az adsorplандığı görülmüştür.

Adsorbanlardaki uçucuların desopsiyonla geri kazanılması çalışmasında, gaz kromatogramında görülebileceği (5-7 Şekilleri *desorpsiyon*) gibi şeker benzerleri termal bozunma ürünleri olan 2-furfural, 2-

asetilfuran, 5-metil-furfural, γ -bütürolakton ve furfiril alkol gibi başlıca maddeler elde edildi. Bu maddelerden 2-furfural, 2-asetilfuran ve γ -bütürolakton'un geri kazanılan miktarlarının çok düşük olduğu görüldü (Çizelge 2). Yukarıda bahsedilen 5-metil furfuralın adsorpsiyonunun iyi olduğu ve desorpsiyonla geri alınması da oldukça zor olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, nikotin gibi daha düşük derecede adsorbe olan maddelerin desorpsiyonlarının da birinciye göre daha kolay olduğu görülmektedir (Çizelgeler 1, 2). Benzil alkolün alümina, sepiolit ve silika jel üzerinde adsorbe miktar miktarı çok az ama desorpsiyon verimi yüksektir. Bu da adsorpsiyon kurallarına son derece uygundur. Daha kuvvetle tutunan maddenin desorpsiyonu elbetteki zor olacaktır. Dietil eter ekstraksiyonundan başka maddeleri adsorplamış olan silika jel CS₂, CH₂Cl₂ ve CH₃OH gibi organik çözücülerin içine alınıp çalkalanarak adsorplanan maddelerin çözücü fazına geçmeleri sağlandı ve enjeksiyona hazır hale getirildi. Yapılan bu çalışmayla da karbon disülfür, diklorometan ve metanol ile bir saat ekstraksiyondan sonra silika jel'den desorbe edilen uçucuların gaz kromatogramları Şekil 8'te gösterilmiştir. Karbon disülfür, diklorometan ve metanol ile 1. ve 8. saat çözücü ekstraksiyonu sonucunda Silika Jel'den geri kazanılan bileşenlerin miktarları Çizelge 3'de verilmiştir. Organik çözücülere daldırma işlemi sonunda adsorplamış maddelerin en çok CS₂ ile geri alındığı tespit edilmiştir. Organik çözücülerle silika jelden desorplanan miktarlar genellikle bekletilme süresi ile artmaktadır. Daldırma işleminin 1. ve 8. saat sonunda geri kazanılan miktarlara bakıldığında sekizinci saat sonunda birinci saate göre daha çok çözücü ortamına geçmesi gereken miktarların bazı maddelerde azaldığı

görülmüştür (Çizelge 3). Bunu iki türlü açıklayabiliriz; çözücü ortamına geçen uçucuların bir kısmı buharlaşmıştır veya çözücü ortamında yan yana bulunan bazı maddelerin bir birleri ile etkileşerek başka maddelere dönüşmüş olacağı düşünülmektedir. Hatta bu maddelerin yeniden adsorplanmış olabileceği de düşünülebilir. Adsorbanları metanole daldırılması sonucu yapılan işlemde özellikle benzaldehidin 1. saat sonunda çözücü fazına geçen miktarının CS₂'dekinden fazla olduğu öteki maddelerin ise miktarlarının düşük olduğu görülmüştür. Organik çözücü ekstraksiyonu ile silika jelden bileşenlerin desorpsiyonu hem silika jel için onların tutunma özelliklerine hem de adsorplanan bileşenlerin bir organik çözücüdeki çözünürlüklerine bağlı olduğu görülmüştür. Tütün içinde bulunan maddeler için karbon disülfürün diklorometandan daha üstün ekstraksiyon gücüne sahip oluşu, bu maddelerin karbon disülfür içinde daha çok çözünebilmesine bağlanabilir. Diklorometan metanol ile kıyaslandığında ise tütünden çıkan maddelerin metanole göre diklorometanda daha çok çözüldüğü görülmüştür. Sallanma frekansı 30Hz'e düşürülmesi ile desorpsiyon hızında hiç bir değişiklik gözlemlenmedi. Organik çözücülerle yapılan ekstraksiyonda birçok madde için en çok ekstraksiyon CS₂ ile sağlanmış olmasına rağmen sağlığa zararlı olduğu için CS₂ yerine metanol, diklorometan ve n-hekzanın kullanılması tercih edilmelidir.

AÇIKLAMA

Bu çalışma Zeki YALÇINKAYA'nın doktora tezinin bir kısmıdır. Bu çalışma Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü, Van, Türkiye'de yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- Brauner, K., Preisinger, A. 1956 Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 6: 120-140.
- Çağlar, P., Yaman, M. 1989, Türk Tütünlerinin Yanma Özelliğini Etkileyen Potasyum ve Klor İçerikleri Doğa (Türk Kimya Dergisi) 13(1).
- Dawson, R.F., Christman, D.R., D'Adamo A, Solt, M.L., Wolf, A.P. 1960. The biosynthesis of nicotine from isotropically labeled nicotinic acids. *J Am Chem Soc* 82: 2628–2633.
- Delbert, J., Eatouhgh, Lee, D., Hansen Edwin, A., Lewis, 1990. The chemical characterization of environmental tobacco smoke, *Environmental Technology* 11: 1071-1085.
- Frankenburg, W.G. 1946. Chemical Change In The Harvested Tobacco Leaf. Part I. Chemical and Enzymic Conversions durin The Curing Process. *Advances In Enzymology*. ed. E.F. Nord. 6: 309-87. interscience New York
- İncekara Fethi 1979 "Endüstri Bitkileri veİslahı" E. Ü. Matbası Bornova, 24-51.
- Mathews, G.R., Henderson, R.G., Sears, R.D. 1957 Virginia Fire-cured tobacco varieties, *Circ. Vs Poly. Inst.* 752
- Matsukura, M., Takahashi, K., Ishiguro, S., Matsushita, H., Miyauchi, N., 1983. Composition of Semivolatiles from Roasted Tobacco *Agric. Biol. Chem.* 47(10): 2281-2285.
- Matsukura, M., Takahashi, K., Ishigura, S., Matsushita, H. 1984. Adsorption of Volatiles from Roasted tobacco on Activated Carbon and Desorptive Recovery by Ether Extraction *Agric. Biol. Chem.* 48(4): 971-975.
- Matsukura, M., Tatabashi, K., Kawamoto, M., Ishigura, S., Matsushita, H., 1984. Recovery of Roasted Volatiles Released from Activated Carbon by Extraction and Steam Desorption Methods *Agric. Biol. Chem.* 48(9): 2245-2251
- Matsukura, M., Takahashi, K., Kawamoto, M., Ishigura, S., Matsushita, H., 1985. Identification of 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-(5H)-furanone (sotolon) in Roasted Tobacco Volatiles *Agric. Biol. Chem.* 49(11): 3335-3337.
- Matsukura, M., Takahashi, K., Kawamoto, M., Ishigura, S., Matsushita, N., 1985. Comparison of Roasted Tobacco Volatiles with Tobacco Essential Oil and Cigarette Smoke Condensate *Agric. Bill. Chem.* 49(3): 711-718
- Matsukura, M., Ishigura, S. 1986. Improvement to Aroma and Taste by Adding Roasted Tobacco Volatiles to Cigarettes *Agric. Biol. Chem.* 50(12): 3101-3106.
- Reid, W.W. 1974. Phytochemistry of The Genus *Nicotiana* Parts I, II, III, VI and V. *Seita Ann.*, Sect. 2,11, 145-84.
- Sekin. S., 1983 Tarla Bitkileri Dersi Endüstri Bitkileri Bölümü Ders Notları. teksir no: 80-I. E.Ü. Ziraat Fakültesi Bornova İzmir.
- Stedman, R.L., 1968, The Chemical Compozition of Tobacco and Tobacco Smoke. *Chem. Revs.* 68: 153-207
- Stoch, L., 1971. On The Classification and Nomenclature of Clay Minerals. *Mineralogia Polonica.* 2, 85-92.
- Tso, T.C. and Jeffrey. R.N. 1956 Stadies On Tobacco Alkaloids. I Changes İn Nicotine and Nornicotine in *Nicotiana*. *PI. Physiol* 31. 433-40
- Wolf, F.A., Wolf, F.T., 1955 The Chlorophyll content of Certain Flue-cured and Turkish Tobacco Varieties. *Agron. J.*, 47: 351-3.