

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İYİ ÜRETİM UYGULAMASI İLE KUŞBURNU
TOHUMU YAĞININ GERİ KAZANIMI İÇİN
ENDÜSTRİYEL PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gamze ULUDAĞ
(201392121045)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Uğur SALGIN

**SİVAS
ARALIK 2015**

GAMZE ULUDAĞ'ın hazırladığı ve “İyi Üretim Uygulaması ile Kuşburnu Tohumu Yağının Geri Kazanımı İçin Endüstriyel Proses Geliştirilmesi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Uğur SALGIN**

 Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sema SALGIN**

 Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Onur DÖKER

 Mersin Üniversitesi

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

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Gamze Uludağ, 2015

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

29.12.2015

Gamze ULUDAĞ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarım süresince özverili yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, pozitif eleştiri ve önerileriyle tez çalışmama sağladığı katkılardan dolayı danışman hocam Prof. Dr. Uğur SALGIN'a ve ayrıca; bilgi ve tecrübelerini her zaman benimle sevgi ile paylaşan ve çalışmalarımı sorunsuz bir şekilde gerçekleştirmem için Araştırma Laboratuvarındaki olanaklarından yararlandığım hocam Prof. Dr. Sema SALGIN'a çok teşekkür ederim.

Dik tepelere tırmanmak için başta yavaş yürümek gerekir (Shakspeare) sözünün aksine, yüksek lisans tez projemi günün çok erken saatlerinde başlayarak ve ardından da tatlı bir yorgunlukla geç saatlere kadar gerçekleştirdiğim çalışmanın vermiş olduğu mutluluk ve gururu bana yaşatan; her zaman maddi ve manevi olarak yanımda olan, beni bu zorlu çalışma temposunda her zaman motive eden ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen canım anneciğim Şehriban ULUDAĞ'a, babacığım Tefvik ULUDAĞ'a ve ağabeylerim Oğuz ULUDAĞ'a ve Yasin ULUDAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalara başladığım emekleme sürecinde laboratuvar alt yapısındaki sistemlerin çalıştırılmasında, bakım ve onarımlarında da bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Arş. Grv. Derya DİNÇYÜREK EKİCİ'ye ve arkadaşım Ahmet DUMAN'a çok teşekkür ederim.

ÖZET

İYİ ÜRETİM UYGULAMASI İLE KUŞBURNU TOHUMU YAĞININ GERİ KAZANIMI İÇİN ENDÜSTRİYEL PROSES GELİŞTİRİLMESİ

Gamze ULUDAĞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2015, 65+xviii sayfa

Rosa canina L. türü kuşburnu tohum yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu çevre dostu çözücüler (tek başına CO₂ ya da etanol ile karışımı) kullanılarak bir laboratuvar ölçekli ekstraksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, kuşburnu tohumları proste ısı işlem görmüş ve görmemiş olarak iki grupta sınıflandırılmıştır. Temel işletme parametrelerinin basınç (200, 300 ve 400 bar), sıcaklık (40, 50 ve 60°C), CO₂ akış oranı (0.045, 0.072, 0.096, 0.144 ve 0.21 L/h), yardımcı çözücü derişimi (%v/v 2.5, 5 ve 7.5) ve ortalama tanecik çapının (125<Dp<355 µm, 355<Dp<500 µm, 500<Dp<1000 µm ve Dp>1000 µm) ekstraksiyon verimine, başlangıç ekstraksiyon hızına ve CO₂ içinde kuşburnu yağının çözünürlüğüne etkileri araştırıldı. Deneysel bulgular, 300 bar ve üzerindeki süperkritik akışkan ekstraksiyonundan elde edilen ekstraksiyon verimlerinin (ısı işlem görmüş tohum %16.48 g yağ/g inert katı ve ısı işlem görmemiş tohum %15.57 g yağ/g inert katı) organik çözücü ekstraksiyonundan elde edilen ekstraksiyon verimleri ile benzer olduğunu göstermiştir. %5(v/v) etanol kullanarak elde edilen ekstraksiyon verimleri; ısı işlem görmüş tohum için %16.48 g yağ/g inert katı ve ısı işlem görmemiş tohum %15.57 g yağ/g inert katı değerlerine 300 bar, 40°C ve 0.045 L/h çözücü akış hızı gibi en uygun işletme koşulu altında 75 min'de ulaşmıştır.

Anahtar kelimeler: Kuşburnu tohumu yağı, Süperkritik CO₂, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Çözünürlük modelleri, Yağ asitleri.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL PROCESSES FOR RECOVERY OF ROSEHIP SEED OIL WITH GOOD MANUFACTURING PRACTICES

Gamze ULUDAĞ

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2015, 65+xviii pages

Supercritical fluid extraction of rosehip seed oil from *Rosa canina* L. using green solvents (only CO₂ or mixed with ethanol) was performed in a laboratory scale extraction system. In this study, a rosehip seed which have been subjected to heat treatment in the process and has not, are classified into two groups. The effect of main operating parameters i.e. pressure (200, 300 and 400 bar), temperature (40, 50 and 60°C), CO₂ flow rate (0.045, 0.072, 0.096, 0.144 and 0.21 L/h), entrainer concentration (2.5, 5 and 7.5 vol.%) and average particle size (125<Dp<355 μm, 355<Dp<500 μm, 500<Dp<1000 μm and Dp>1000 μm) on extraction yield, initial extraction rate and the solved contents of rosehip seed oil in CO₂ or its solubility was investigated systematically. Experimental results showed that extraction yields (%16.48 g oil/g inert solid for heat treated seeds and %15.57 g oil/g inert solid for heat untreated seeds) obtained from supercritical CO₂ extraction at 300 bar and over was similar with % extraction yield obtained from organic solvent extraction. It should be noted that the extraction yield obtained using 5 vol.% of ethanol reached to %16.48 g oil/g inert solid for heat treated seeds and %15.57 g oil/g inert solid for heat untreated seeds in 75 min under a suitable operating condition such as 300 bar, 40°C and 0.045 L/h of solvent flow rate.

Key Words: Rosehip seed, supercritical CO₂, supercritical fluid extraction, solubility models, fatty acids.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER DİZİNİ	xvii
KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kuşburnu Meyvesi.....	2
1.1.1 Kuşburnu meyvelerindeki katma değeri yüksek bileşikler.....	2
1.1.2 Kuşburnu tohumu yağı.....	4
1.2 Bitkisel Yağlar.....	6
1.3 Süperkritik Akışkan.....	9
1.3.1 Süperkritik CO ₂	12
1.3.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu.....	13
1.3.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu avantaj ve dezavantajları.....	15
1.3.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu uygulama alanları.....	16
1.3.5 Katı yapılarıdaki kütle aktarım mekanizması.....	18
1.4 Önceki Çalışmalar.....	21
2. MATERYAL VE METOD	29
2.1 Materyaller	29
2.2 Ekstraksiyon Öncesi Ön İşlemler.....	29
2.3 Nem Miktarının Belirlenmesi	30
2.4 Organik Çözücü Ekstraksiyonu.....	30
2.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	30
2.6 Yağ Asitlerinin Analizi	32
2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu.....	33
3. DENEYSEL BULGULAR	34
3.1 Tohumlardaki Uçucu Bileşen ve Nem İçeriği.....	34
3.2 Soxhlet Ekstraksiyonu.....	34
3.3 Ekstraksiyon Verimine Proses Parametrelerinin Etkisi.....	35
3.3.1 Tanecik çapının etkisi.....	35
3.3.2 Süperkritik çözücü akış hızı etkisi	40
3.3.3 Ekstraksiyon sıcaklığı ve basıncın etkisi	43
3.3.4 Yardımcı çözücü derişimi etkisi.....	49
3.4 Proses Parametrelerinin Başlangıç Ekstraksiyon Hızı ve Kuşburnu Yağının Süperkritik Akışkan İçindeki Çözünürlüğüne Etkisi	51
3.5 Kuşburnu Yağının Çözünürlüğü ve Çözünürlük Modelleri.....	54
3.6 Yağ Asidi Bileşimine Ekstraksiyon Süreçlerinin Etkisi.....	59
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	61

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	<i>Rosa canina</i> L. türü kuşburnu meyvesi tohumları.....	5
Şekil 1.2	CO ₂ için basınç-sıcaklık hal diyagramı.....	10
Şekil 1.3	SFE süreci için akım şeması.....	14
Şekil 1.4	Doğal ürünlerin SCCO ₂ ekstraksiyon süreçleri için kütle aktarım mekanizması.....	20
Şekil 2.1	SFE cihazı.....	31
Şekil 3.1	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi.....	36
Şekil 3.2	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi.....	36
Şekil 3.3	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü.....	37
Şekil 3.4	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü.....	38
Şekil 3.5	SCCO ₂ ekstraksiyon süreci sonunda ısıl işlem görmüş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü.....	39
Şekil 3.6	SCCO ₂ ekstraksiyon süreci sonunda ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü.....	39
Şekil 3.7	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine SC çözücü akış hızı etkisi.....	41
Şekil 3.8	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine SC çözücü akış hızı etkisi.....	41
Şekil 3.9	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine ekstraktörden geçen CO ₂ miktarı etkisi.....	42
Şekil 3.10	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine ekstraktörden geçen CO ₂ miktarı etkisi.....	43
Şekil 3.11	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (200 bar).....	44
Şekil 3.12	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (200 bar).....	45
Şekil 3.13	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (300 bar).....	46
Şekil 3.14	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (300 bar).....	46
Şekil 3.15	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (400 bar).....	47
Şekil 3.16	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO ₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi (400 bar).....	48
Şekil 3.17	Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumlarının SC ekstraksiyon sürecinde yardımcı çözücü etanol derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi.....	50
Şekil 3.18	Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumlarının SC ekstraksiyon sürecinde yardımcı çözücü etanol derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi.....	51

Şekil 3.19 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu için elde edilen çözünürlük bulgularının model sonuçları ile karşılaştırılması.....	57
Şekil 3.20 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu için elde edilen çözünürlük bulgularının model sonuçları ile karşılaştırılması.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1	Kuşburnu meyvelerinin genel bileşimleri ve besin öğeleri.....	3
Çizelge 1.2	Bazı doymuş yağ asitleri ve yapısal formülleri.....	7
Çizelge 1.3	Bazı doymamış yağ asitleri ve yapısal formülleri.....	8
Çizelge 1.4	Akışkanların bazı fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
Çizelge 1.5	Bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklığı ve basıncı.....	12
Çizelge 3.1	Proses parametrelerinin başlangıç ekstraksiyon hızı ve kuşburnu yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi.....	53
Çizelge 3.2	Kuşburnu yağının SCF içinde çözünürlüğünü tanımlayan model ve model sabitleri.....	56
Çizelge 3.3	Kuşburnu yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen yağların bileşimleri.....	60

SİMGELER DİZİNİ

D_{AB}	Difüzyon katsayısı, m^2/s
D_p	Tanecik çapı, m
k_s	Kütle aktarım katsayısı, m/s
P	Basınç, bar
P_c	Kritik basınç, bar
R_{Ext}	Başlangıç ekstraksiyon hızı, g/kg/h
Q	Hacimsel akış hızı, L/h
T	Sıcaklık, derece
T_c	Kritik sıcaklık, derece
V	Hacim, m^3
x_f	Serbest yağ içeriği, g/g
w	Omega
$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$	Model sabitleri
β, β_1, β_2	Model sabitleri
ρ	Yoğunluk, kg/m^3
μ	Viskozite, Pa.s

KISALTMALAR DİZİNİ

CO₂	: Karbondioksit
GRAS	: Generally Recognized As Safe
PUFA	: Çoklu Doymamış Yağ Asitleri
SCCO₂	: Süperkritik Karbondioksit
SCF	: Süperkritik Akışkan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SFE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

1. GİRİŞ

"İyi Üretim Uygulaması ile Kuşburnu Tohumu Yağının Geri Kazanımı için Endüstriyel Proses Geliştirilmesi" konulu yüksek lisans tez projesinin amacı; kuşburnu meyvelerinden yararlanarak üretilen değişik gıda ürünleri ya da bu ürünlerin dışında endüstriyel bir atık olan tohumlarındaki değerli yağların geri kazanımı ile ülke ekonomisine katkıda bulunmak amacıyla, hem kimya hem de biyoteknoloji sektörlerinde kullanım potansiyeli bulunan kuşburnu yağın süperkritik CO₂ (SCCO₂) teknolojisi ile geri kazanımında temel proses parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisinin araştırılmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda;

- i. Kuşburnu tohumlarındaki yağ miktarlarının ISO-665 standartlarına göre belirlenmesi,
- ii. Kuşburnu tohumu bileşimindeki nem miktarlarının ISO-659 standartlarına göre belirlenmesi,
- iii. Laboratuvar tipi bir öğütücü sistemi ile kuşburnu tohumlarının öğütülerek bu işlem sonunda öğütülen tohumların tanecik çapları elek analizi ile fraksiyonlarına ayrılması,
- iv. Laboratuvar ölçekli bir yüksek basınç ekstraksiyon sisteminde, SCCO₂ ve CO₂+etanol karışımının çözücü olarak yer aldığı ayırma sisteminde kuşburnu tohumlarındaki yağın geri kazanımında;
 - Ekstraksiyon süresi
 - Tanecik çapı
 - İşletme basıncı
 - İşletme sıcaklığı
 - Süperkritik çözücünün hacimsel akış hızı
 - Yardımcı çözücü derişimi

gibi temel proses parametrelerinin; ekstraksiyon verimine, yağın çözünürlüğüne ve başlangıç ekstraksiyon hızına etkisinin araştırılması,

- v. İşletme süresi ile ekstrakte edilen yağ miktarı, dinamik ölçüm tekniği ile belirlenerek kuşburnu tohumu yağının süperkritik akışkan (CO₂ ve CO₂+etanol) içindeki çözünürlük değerlerinin saptanması ve elde edilen bulguların bilimsel yayım veri tabanında da sıklıkla kullanılan Chrastil

çözünürlük modeli (Chrastil, 1982), del Valle ve Aguilera çözünürlük modeli (del Valle ve Aguilera, 1988), Adachi–Lu çözünürlük modeli (Adachi ve Lu, 1983) ve Sparks çözünürlük modeli (Sparks ve ark., 2008) gibi bazı ampirik denklemlerdeki model sabitlerinin belirlenmesi,

- vi. Ekstrakte edilen yağların bileşimindeki yağ asitleri kompozisyonun saptanması projenin temel kapsamını oluşturmaktadır.

Yukarıda belirtilen amaç ve kapsam doğrultusunda konu üzerine genel bilgiler ve bilimsel veri tabanında yer alan çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

1.1 Kuşburnu Meyvesi

Dünyada kuşburnu meyvesi Avrupa, Kuzeybatı Afrika ve Batı Asya’da doğal olarak kendiliğinden yetişen ya da tarım uygulamaları ile yetiştirilen bir bitkidir. Ülkemizde de 27 farklı türde kuşburnu meyvesi yetişmekte/yetiştirilmekte olduğu bilinmektedir. Parlak kırmızı renge sahip olan kuşburnu meyveleri şekilsel olarak 1–2 cm çapında yuvarlak ya da yuvarlağa yakın bir geometrik morfolojiye sahiptir. Kütlesi 3–5 g arasında değişen bu meyvelerin tohumları ise tüylü bir matris içerisinde doğal olarak bulunmaktadır. Ülkemizde kuşburnu meyvelerinin hasat işlemleri Eylül–Ekim ayları arasında meyve renginin kırmızıya dönüşmesiyle birlikte yapılır. Kuşburnu meyvelerinin yüksek besin değeri ve yüksek katma değerli ürün içerikleri nedeniyle özellikle biyoteknoloji sektörlerinde özel ilgi görmektedir. Ancak bu ürüne olan yoğun ilgi potansiyel yetiştirme alanının kısıtlı olması nedeniyle üretim talebi karşılayamamaktadır (www.social-peek.com).

1.1.1 Kuşburnu meyvelerindeki katma değeri yüksek bileşikler

Kuşburnu meyveleri Çizelge 1.1’de belirtildiği gibi katma değeri yüksek bileşikler açısından oldukça zengin bitkisel materyaldir (Yıldız ve Nergiz, 1986). Kuşburnu meyve dokusunun %20–40’lik bir kısmı suda çözünebilir özellikte olup kuru madde içeriği %29–59 arasında değişmektedir. Kuşburnu meyvesi yüksek miktarda C vitamini içeriğine sahip olup P vitamini açısından da önemli bir kaynaktır. Bunun yanı sıra; β -karoten, B1, B2, E ve K vitaminlerini de içerir. Mineral madde yönünden de zengin olan kuşburnu meyvelerinin yapısında; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, demir, mangan, bakır, çinko gibi katyonların yanı sıra sülfat, klorür, nitrat gibi anyonlar da bulunmaktadır.

Çizelge 1.1 Kuşburnu meyvelerinin genel bileşimleri ve besin öğeleri

	<i>Bileşim (%)</i>
Su	41.0 – 70.1
Toplam kuru madde	29.9 – 59.0
Suda çözünür kuru madde	20.1 – 48.1
Toplam asit (Malik asit)	1.0 – 4.0
Toplam şeker	8.7 – 22.4
İndirgen şeker	7.5 – 21.3
Sakkaroz	1.1 – 2.0
Selüloz	2.0
Protein	8.6 – 11.5
Kül	2.0

<i>Vitamin</i>	<i>İçerik (mg/100g)</i>
C vitamini	200 – 5000
P vitamini	1320 – 3320
K vitamini	0.02 – 0.08
B1 vitamini	~120
B2 vitamini	~7.0
Karotenoidler	~3.8

<i>Mineral</i>	<i>İçerik (ppm)</i>
Kalsiyum	99 – 342
Fosfor	1100 – 3320
Potasyum	4203
Sodyum	18.0
Magnezyum	152
Mangan	880
Demir	21.0
Bakır	3.2

İçeriğindeki şekerin büyük bir kısmını indirgen şekeri oluştururken, az miktarda da sakkaroz bulunmaktadır. Bileşiminde malik, sitrik asit ve asetik asit gibi organik asitler bulunan kuşburnu meyvelerinin pH değeri 3.7–4.4 arasında değişmektedir.

C vitamini insan vücudunun en fazla gereksinim duyduğu vitamindir. Ancak insan metabolizması askorbik asit sentezleyemediği için bu gereksinimini dışarıdan

karşlamak zorundadır. Günlük alınması önerilen miktar çeşitli etkenlere bağlı olarak 35–100 mg arasında değişmektedir (Aurand ve ark., 1987). Kuşburnu meyvelerindeki C vitamini içeriklerine yönelik çok sayıda bilimsel araştırma dikkate alındığında 100 g kuşburnu meyvesinde 200–5000 mg arasında C vitamini bulunduğu bildirilmektedir (Ötleş ve Çolakoğlu, 1987). Aynı zamanda kuşburnu meyvesi, A vitamininin öncüsü olan β -karoten, B vitamini kompleksi ve K vitamini yönünden de mükemmel bir kaynaktır (Tuer ve Russel, 1989). Bioflavonoidler sınıfındaki P vitamini yönünden de oldukça zengin olan kuşburnu meyvelerinin 100 g'ında 1100–3320 mg arasında P vitamini bulunur (Fisheris ve ark., 1969). Bitkisel kaynaklı gıdalarda A vitamini aktivitesini sadece karotenoidler oluşturmaktadır. Kuşburnu meyvelerinde çok sayıda karotenoid olduğu saptanmıştır. Toplam karotenoid miktarı ise 100 g'ında yaklaşık 3.8 mg olup K vitamini içeriği 0.02 – 0.08 mg arasında değişmekte (Marki–Fsher ve ark., 1983). B1 ve B2 vitamini içerikleri ise yaklaşık olarak sırasıyla; 120 mg ve 7 mg'dır (Erenberk, 1989).

Kuşburnu meyveleri; polifenol grubu bileşikler (karotenoidler, kateşinler, izokversitrinler), malik asit, pektin, pro-antosiyanidin ve doymamış yağ asitleri ile eterik yağları da yapısında barındırır. Bu doğal bileşikler yüksek antioksidan aktivitesine sahiptir. Polifenolik bileşikler bağışıklık sistemini güçlendirme, diyet uygulamaları ve kolesterol düşürme potansiyellerinin yanı sıra serbest radikalleri bloke ederek kanser hücrelerinin gelişmesini inhibe eder (Halliwell, 1997).

1.1.2 Kuşburnu tohumu yağı

Türlerine bağlı olarak kuşburnu meyvelerinde 10–60 adet tohum bulunur (www.bitkizane.com). Tohumlar kütlece %10 yağ içeriğine sahip olup bu yağların yaklaşık %0.3'ü uçucu özellikteki yağlardır. Yüksek oranda doymamış yağ asitlerine sahip olan kuşburnu tohumu yağının bileşiminde; %15 – 20 oleik asit, %44–50 linoleik asit, %30–35 linolenik asit ve %2 araşidonik asit bulunmaktadır (D'Amelio, 1998). Kuşburnu tohumlarından izole edilen yağların herhangi bir yan etkisi olmadığı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir.

Biyoteknoloji sektöründe, kuşburnu tohumu yağı içerikli birçok ürün kozmetik firmaları endüstrisi tarafından geliştirilerek piyasaya sunulmuştur. Bu bağlamda, kuşburnu tohum yağı içerikli kozmetik ürünler özellikle yüzdeki leke ve akne

izlerinin azalmasında ya da giderilmesinde ve ayrıca cildin yenilenmesinde yardımcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (www.cilt.net). Kuşburnu tohumu yağı ayrıca genel vücut bakımında deride elastikiyet arttırıcı, nemlendirici ve pürüzsüzleştirici özelliği nedeniyle masaj yağı olarak da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra medikal açıdan özellikle göz ve ağız çevresindeki kırışıklıkları ve güneş yanıkları nedeniyle oluşan yara izlerinin giderilmesinde, kılcal damar çatlamlarını önlemede, UV ışınları nedeniyle oluşan pigmentasyon etkisinin giderilmesinde de kullanılmaktadır (www.hekimce.com). Son yıllarda kuşburnu yağının yaralanmış dokuları iyileştirici, güçlendirici ve hücre yenileyici gibi potansiyel özelliği nedeniyle ilgili kozmetik ürünlerde bir "anti aging" ajan olarak özel ilgi görmektedir (www.saglikbir.com).

Rosa canina L. türü kuşburnu meyvesi ve tohumlarına ilişkin görüntü Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Tez projesi kapsamında bitkisel materyal olarak kullandığımız ve Sivas'ın Şarkışla ilçesinde yetiştirilen kuşburnu meyvelerinin tohumlarından elde edilen kuşburnu tohumu yağı, yağ kalitesi bakımından çörek otu, hodan otu ve ışıldak otu tohumlarından izole edilen yağlardan daha kalitelidir.



Şekil 1.1 *Rosa canina* L. türü kuşburnu meyvesi tohumları.

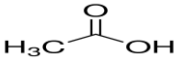
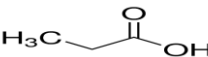
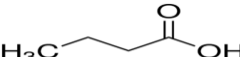

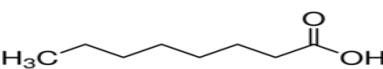
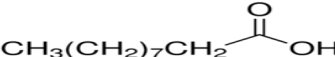




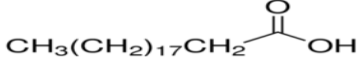


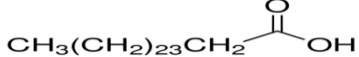

Potansiyel özelliği günümüzde daha yeni yeni anlaşılan kuşburnu tohumu yağının da yukarıda belirtilen yağlarla özdeş olarak başta Nerodermatoz'a (besin alerjisinin sebep olduğu kaşıntılı ve sulu egzama) karşı oldukça bildirilmektedir. Özellikle çörek otu tohumlarından izole edilen yağın her türlü alerjiye karşı etkili oluşu ve aynı etkiye kuşburnu tohumu yağının da sahip olduğu bildirilmektedir (www.bitkiseldagitim.net).

1.2 Bitkisel Yağlar

Yağlar, yağ asitleri ile gliserinin esterleşmesi sonucu oluşan biyolojik moleküllerdir. Bitkisel ve hayvansal orijinli tüm yağların bileşimi yağ asitlerinden oluşur. Bu nedenle herhangi bir bitkisel ya da hayvansal orijinli yağın fiziksel ve kimyasal özelliğini bileşimlerindeki yağ asitleri belirler. Doğada bulunan yağ asitleri genellikle düz zincirli olup moleküler yapısında karbon atomu sayısı 2 ile 34 arasında değişmektedir. Bu değişimler dikkate alındığından yağ asitleri genellikle çift sayıda karbon atomu içerir. Ancak moleküler yapısında tek sayıda karbon atomu taşıyan yağ asitleri de bulunur. Bilindiği gibi yağ asitleri mono karboksilik asitlerdir. Bu nedenle molekül yapısındaki zincirler üzerinde bir karboksil grubu ($-COOH$) bulunur. Yağ asitleri ya içerdikleri karbon zincirlerinin uzunluğuna ya da bu zincirler üzerindeki çift bağlarının sayıları dikkate alınarak birbirleri arasından bir farkındalık yaratırlar. Bu açıdan değerlendirildiğinde yağ asitleri genel olarak doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki grupta sınıflandırılır.

Doymuş yağ asitlerinin molekül yapıları dikkate alındığında, yağ asidi zincirindeki karbon atomları tek bağlarla birbirlerine bağlıdır ve aynı zamanda karboksil grubundaki karbon atomlarının dışında kalanların hepsi hidrojen molekülleriyle doyurulmuş durumdadır. Bu grupta yer alan bazı yağ asitlerinin karbon sayıları ve kimyasal moleküllerinin yapısı Çizelge 1.2'de verilmiştir. En basit yapıda doymuş yağ asidi 2 karbon atomuna sahip olan asetik asittir. 2, 3 ve 4 karbonlu yağ asitleri uçucu yağ asitleri olarak adlandırılmaktadır (Okuyan, 1997). Doymamış yağ asitleri ise moleküller yapısında en az bir tane çift bağ içeren yağ asitleridir. Bu yağ asitlerinden; palmitoleik asit ($C_{16}:1$) ve oleik asit ($C_{18}:1$) bir tane çift bağ, linoleik asit ($C_{18}:2$) iki tane çift bağ, linolenik asit ($C_{18}:3$) üç tane çift bağ ve araşidonik asit ($C_{20}:4$) ise dört tane çift bağ içermektedir. Doymamış özellikteki tüm yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı fazdadır. Biyoteknoloji sektöründe yer alan gıda, kozmetik ve farmakoloji endüstrilerinde potansiyel önemi bulunan bazı doymamış yağ asitlerinin karbon içeriği sayıları ve kimyasal yapısı Çizelge 1.3'de gösterilmiştir. Bunlar arasında oleik asit doğada en çok bulunan yağ asidi olup genel yağ asitlerinin yarısından fazlasını oleik asit oluşturur. Bitkisel orijinli yağ bileşiminin büyük bir kısmını ise linoleik asitten oluşur.

Çizelge 1.2 Bazı doymuş yağ asitleri ve yapısal formülleri

C sayısı	Yağ asiti	Kimyasal formülü
2	Asetik asit	
3	Propionik asit	
4	Bütirik asit	
6	Kaproik asit	
8	Kaprilik asit	
10	Kaprik asit	
12	Laurik asit	
14	Miristik asit	
16	Palmitik asit	
18	Stearik asit	
20	Araşidik asit	
22	Behenik asit	
24	Lignoserik asit	
26	Serotik asit	
28	Montanik asit	

Doymamış yağ asitleri kendi aralarında ayrıca tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tekli doymamış yağ asitlerinde karbon atomlarının zincirleri arasında sadece bir tane çift bağ bulunur. Bu özellikteki yağ asitleri arasında en yaygın bulunanı ise oleik asittir. Oleik asit özellikle zeytinyağı ve kolza yağının bileşiminde yüksek miktarlarda bulunur. Çoklu doymamış yağ asitleri ise karbon atomlarının zincirleri arasında iki ya da daha fazla sayıda çift bağ bulunur ve en az 18 karbon atomuna sahiptir. Linoleik ve linolenik asit bazı bitkisel orijinli yağlarda özellikle keten, kolza ve soya yağında çok miktarlarda bulunur. Çoklu

doymamış yağ asitleri aynı zamanda kendi aralarında da omega 3 ($\omega - 3$) ve omega 6 ($\omega - 6$) olarak ikiye ayrılmaktadır. Burada $\omega - 3$ ya da $\omega - 6$ 'da ilk çift bağın olduğu karbon atomunu göstermektedir. Omega 3 yağ asitleri özellikle soya, kolza gibi bitkisel orijinli yağlarda bulunmasına karşın omega 6 yağ asitleri ise mısır, aspir otu, ayçiçeği tohumlarının yağlarında bulunur (Okuyan, 1997).

Çizelge 1.3 Bazı doymamış yağ asitleri ve yapısal formülleri

C sayısı	Yağ asiti	Kimyasal formülü
16:1	Palmitoleik asit	
18:1	Oleik asit	
18:2 ($\omega-6$)	Linoleik asit	
18:3 ($\omega-3$)	α -linolenik asit	
18:3 ($\omega-6$)	β -linolenik asit	
18:3	Eleostearik asit	
20:4 ($\omega-6$)	Araşidonik asit	
20:5 ($\omega-3$)	Eikosapentaenoik asit	
22:6 ($\omega-3$)	Dokosaheksaenoik asit	

Bitkisel yağlar, bazı tarım ürünlerinin meyve, çekirdek ve tohumlarının işlenmesi sonucunda elde edilmektedir. Bunlar ham petrolden yol çıkılarak sentezlenen doğal olmayan yağlardan farklı kimyasal yapıya sahiptirler. Bitkisel yağlar yağ asitlerinin gliserinle yapmış oldukları esterlerdir. Triglicerid, gliserin molekülünü oluşturan 3 alkol grubunun yağ asitleriyle esterleşmesi ile elde edilmektedir. Gliserinin 3 karbon atomunun da aynı yağ asidi ile esterleşmesi halinde basit triglicerid, farklı yağ asitleri ile esterleşmesi halinde kompleks triglicerid adı verilir. Trigliceriddeki doymamış yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, bitkisel yağın özelliklerini oluşturmaktadır. Doymamış yağ asidi moleküllerinin karbon atomları arasında bulunan çift bağ sayısı,

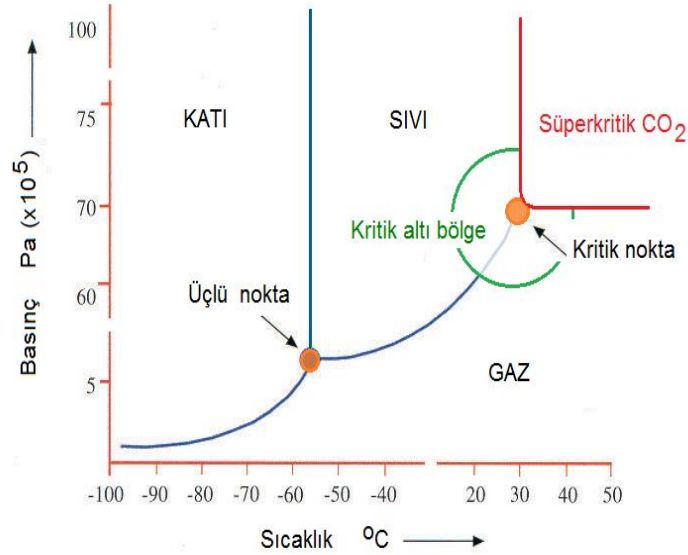
bir ya da daha fazla olabilir. Yağ asitleri, içerdikleri karbon atomu sayısına bağlı olarak uzunluğu farklı zincirler oluştururlar. Bitkisel yağlarda en çok bulunan yağ asitlerine örnek olarak; 16 karbonlu palmitik asit ile 18 karbonlu stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitleri gösterilebilir. Bunlardan palmitik asitte çift bağ sayısı olmayıp doymuş bir yağ asitidir. Oleik asit ve risiloneik asitte bir çift bağ bulunmasına karşı diğerlerinde ise iki çift bağ bulunur (Güçlü Üstündağ ve Temelli, 2004).

Ülkemizde yağ üretiminin büyük bir kısmı geleneksel çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmekte olup, bu işlemlerde genellikle hekzan kullanılan en yaygın çözücüdür. Son yıllarda hekzanın toksik etki gösterdiği saptanmış, özellikle bazı Avrupa Birliği ülkeleri, Kanada ve ABD'de yasaklanmıştır. Hekzan insan sağlığı ve çevre açısından büyük riskler içerir bunun yanında maliyeti de yüksek bir çözücüdür. Bütün bu olumsuzluklara karşın ülkemizde hekzan ile yağlı tohumlardaki yağın ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanımı devam etmektedir. Ayrıca bu yöntemde çözücünün üründen uzaklaştırılması için birçok ayırma ve saflaştırma basamağı kullanıldığından, işletme maliyetleri açısından üretilen yağın maliyetini de arttırmaktadır. Yapılan çok sayıdaki ayırma işlemlerine karşın üründen çözücü tam olarak uzaklaştırılmamaktadır (Temelli, 2009).

1.3 Süperkritik Akışkan

Akışkanların p-T hal diyagramları incelendiğinde sıcaklık ve basınç gibi termodinamik özellikleri belli bir sıcaklık ve basınç koşullarında gaz ve sıvı fazları tek faza indirgenir. Doymun sıvı-gaz/buhar denge eğrisinin sonunda yer alan ve faz çizgisinin kaybolduğu bu termodinamik özelliklerin konları kritik sıcaklık (T_c) ve kritik basınç (P_c) olarak adlandırılır. Şekil 1.2'de CO₂ için p-T hal diyagramı gösterilmiştir. Burada CO₂ için $T_c=31.1^{\circ}\text{C}$ ve $P_c=73.76$ bar konları *kritik nokta* olarak adlandırılır. Eğer akışkan kritik nokta ya da bu noktayı oluşturan termodinamik özelliklerin üzerinde bir koşula sahip ise akışkan *süperkritik akışkan* (SCF) olarak adlandırılır. Akışkanın belirtilen termodinamik özellikleri kritik noktanın altında ve çok yakınında ise akışkan *kritik altı akışkan* olarak tanımlanır. Süperkritik ve kritik altı akışkanlar için tanımlanan sıcaklık ve basınç koşullarının yer aldığı bölgeler ise sırasıyla; *süperkritik bölge* ve *kritik altı bölge* olarak adlandırılır. Bilimsel yayın veri tabanı incelendiğinde bu bölgeler endüstriyel açıdan stratejik proseslerin

geliştirilmesinde potansiyel öneme sahiptir. Bunun nedeni, özellikle süperkritik bölgede akışkanların fizikokimyasal özelliklerinin ve taşınım karakteristiklerinin gaz ve sıvılar arasında yer almasıdır.



Şekil 1.2 CO₂ için basınç-sıcaklık hal diyagramı.

Süperkritik akışkanların fizikokimyasal özellikleri ve taşınım karakteristikleri dikkate alındığında yoğunlukları (ρ) sıvılara, viskozite (μ) ve difüzyon katsayıları (D_{AB}) gazlarınkine benzer. Bu nedenle, yüksek yoğunluklarından dolayı çözme güçleri organik çözücü performansına yakındır. Moleküler düzeyde momentum ve kütle aktarım karakteristikleri ise gaz ya da buhar özelliklerine yakındır. Bu değişimlerin sayısal boyutta bir kıyaslaması Çizelge 1.5'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 Akışkanların bazı fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Sıvı	SCF	Gaz
ρ (kg/m ³)	200-900	200-900	0.6-2
μ (Pa.s)	$0.2-3 \times 10^{-3}$	$0.1-0.9 \times 10^{-4}$	$0.1-0.3 \times 10^{-4}$
D_{AB} (m ² /s)	$0.2-2 \times 10^{-9}$	$0.2-0.7 \times 10^{-7}$	$0.1-0.4 \times 10^{-4}$

SCF'ların düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayısından dolayı gözenekli katı materyallerde penetrasyon performansını geliştirilmesine katkı sağlar. Heterojen

tepkimelerde ise gözenekli katı katalizörlerdeki aktif konumlara tepkime girdilerinin erişimini hızlandırır. Gazlara benzer düşük viskoziteleri nedeniyle proseste akışkanın taşınımı için gerekli pompalama masraflarını azaltır ve böylece proseste enerji optimizasyonu açısından önemli avantajlar sağlar. Biyoteknoloji sektöründe katı-sıvı ya da sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesleri ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan toksik özellikteki organik çözücülere karşı CO₂ ve propan gibi bazı süperkritik akışkanlar iyi üretim uygulamaları açısından alternatif çözücülerdir. Bu alternatif çözücülerin çözme güçleri yoğunluklarına bağlıdır. Süperkritik akışkanların yoğunlukları sıcaklık ve basınç gibi termodinamik özelliklere bağlı olup işletme koşullarındaki küçük değişimler ile yoğunlukları ve dolayısıyla çözme güçleri önemli ölçüde modifiye edilebilir. Bunun yanı sıra ayırma işlemi, ekstraksiyonun hızını ve ürün verimini artırabilir. SCF ortamında gerçekleştirilen sentezlerde akışkanın ayarlanabilir yoğunluğu buna bağlı olarak viskoziteleri sayesinde başta yağların modifikasyonu olmak üzere yüksek viskoziteye sahip tepkime ortamında önemli avantajlar sağlar. Böyle bir tepkime ortamına inert bir süperkritik çözücünün katılımı ortam viskozitesinin indirgenmesine yardımcı olur, etkin bir karıştırma için gerekli enerji maliyetini önemli ölçüde azaltır. SCF teknolojilerini oluşturan bir çok prosesin endüstriyel boyutta uygulamaya konulabilmesi SCF seçimine bağlıdır. SCF seçiminde özellikle son yıllarda çevre etkileri açısından çevre dostu çözücüler yani 'green solvents' özel ilgi görmektedir. Bu tip çözücüler arasında su, karbondioksit ve propan oldukça popülerdir. Ekonomik açıdan ulaşılabilirliğinin yanı sıra kritik konuları yani kritik sıcaklık ve basınç değerleri SCF seçiminde önemli kriterlerdir. Su gibi ekonomik ve çevre dostu çözücülerin sahip olduğu yüksek kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri özellikle sıcaklığa duyarlı biyolojik moleküllerin sentezi ya da izolasyonunda önemli dar boğazlar oluşturur. Bunun yanı sıra yüksek kritik basınç değerleride pompalama işlemleri başta olmak üzere proseste gerekli donanımaya yönelik yatırım maliyetlerini artırır. Günümüzde SCF seçimlerinde en yaygın kullanılan akışkan CO₂'dir. İlmli kritik sıcaklığı ve kritik basıncı bu seçimlerde CO₂'e popüler kılmaktadır. SCF teknolojilerinde yer alan bazı SCF seçimleri ve bunlara ilişkin kritik özellikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Yüksek kritik sıcaklık, ısıya duyarlı maddelerin ayırma işlemlerinde maddelerin bozulmasına neden olur. Yüksek kritik basınç ise akışkanın süperkritik hale geçmesi için verilmesi gereken enerji miktarını arttırır. Son yıllarda genel olarak güvenilir

Generally Recognized as Safe (GRAS), bir çözücü olma durumundan da uzaklaşan hekzan ise günümüzde bitkisel materyallerden değerli yağların ekstraksiyon işlemlerinde konvansiyonel bir çözücü olarak ayırma proseslerinde yer almaktadır. Ancak Amerika Gıda ve İlaç Dairesinin (FDA) yanı sıra gelişmiş birçok ülkeler bu çözücüye alternatif çözücü arayışına gitmektedir. Özellikle 2000’li yıllardan sonraki bilimsel veri tabanındaki araştırmalar dikkate alındığında ürün/ürünlerde hekzan kalıntılarının hem insan sağlığı hem de çevre etkileri önemli riskler taşıdığı saptanmıştır. SCCO₂ ile gerçekleştirilecek ayırma işlemlerinde alternatif bir çözücü ise süperkritik propandır. Ancak propan kimyasal özellikleri açısından işletmelerde özellikle güvenlik açısından önemli riskler taşımaktadır. Bunlar arasında patlayıcı, yanıcı ve parlayıcı özellikleri dikkat çekmektedir (Brunner, 1994).

Çizelge 1.5 Bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklığı ve basıncı

Madde	T _c (°C)	P _c (bar)
Su	374.1	221.2
CO ₂	31.1	73.8
Propan	96.7	42.5
Etanol	240.8	61.4
Hekzan	234.4	30.1
Dietil eter	193.6	36.4
Aseton	235.0	47.6
İzopropil alkol	235.2	47.6

1.3.1 Süperkritik CO₂

Günümüzde ileri teknolojilerin geliştirilmesinde karbondioksit üretim proseslerde ya çözücü ya da anti çözücü ortamı olarak özel ilgi görmektedir. Bu nedenler arasında akışkanın sahip olduğu 31.1°C ve 73.8 bar gibi kritik noktalar ve akışkanın hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri söylenebilir. Birçok süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) işleminde ayırma ajanı olarak tercih edilen CO₂; hemen hemen hiçbir toksik özelliğe sahip olmamasının yanı sıra kimyasal açıdan inert olmasıdır. Çevre etkileri açısından CO₂ zararsız olup uzun süreli olarak maruz kalındığında sağlık problemi yaratmaz. Endüstriyel uygulamalarda güvenli olmasından dolayı kullanımını da kolaydır. Aynı zamanda CO₂ kolay ulaşılabilirliğe sahip olup ekonomik açıdan da uygundur. Proseslerde CO₂'nin en az %90'ını geri kazanılabilmekte ve

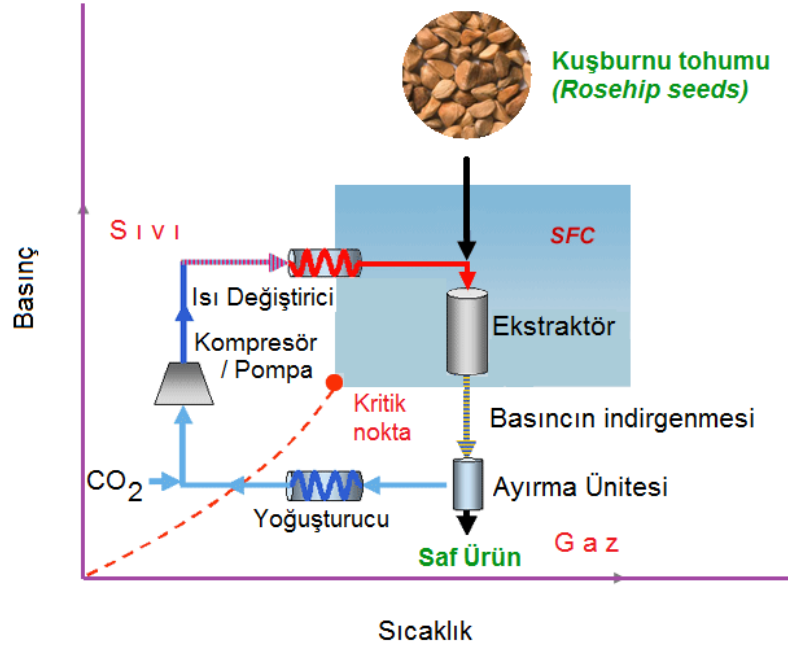
böylece bir termodinamik döngüyle tekrar kullanılabilir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan ve uçucu özelliğe sahip olan organik çözücüler, çeşitli çevre yasalarına göre tehlikeli maddeler olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, çevre ve çalışanlar açısından çok yönlü güvenlik önlemleri gerektirmektedir. Ancak uluslararası platformda U.S. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) dışında hiçbir kurum CO₂'i tehlikeli kimyasal olarak kabul etmemiştir.

Endüstride CO₂'nin yaklaşık %88'i amonyak üretiminde başta olmak üzere petrol rafinasyonu ve etanol üretiminde yan ürünü olarak ya da doğal olarak jeolojik formasyonlardan elde edilmektedir. Polar özellikte olmayan CO₂, polar özellikteki bir madde ile modifiye edildiğinde akışkanın polaritesi istenilen yönde geliştirilebilir. Süperkritik koşullardaki CO₂'in sıcaklık ve basınç koşullarındaki küçük değişimlerle de CO₂'in polar ya da apolar özellikleri önemli ölçüde modifikasyonu sağlar. Bitkisel materyallerden polar özellikteki yağların ayırma işlemlerinde yukarıda belirtilen modifikasyonlar sonucu ekstraksiyon verimliliği başta olmak üzere ürünün süperkritik koşullardaki çözücü ortamındaki çözünürlüğü ve başlangıç ekstraksiyon hızının artırılmasında önemli avantajlar sağlar.

1.3.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

19. Yüzyılın son çeyreğinde katıların bir gaz içerisindeki çözünürlüğüne ilişkin yapılan araştırmalar ve bu araştırmalar sonucunda alınan 2 Nobel ödülü sayesinde CO₂ adını duyurmuştur. 1970'li yıllardan itibaren özellikle bitkisel materyallerdeki ekonomik açıdan değerli ürünlerin geri kazanımlarında organik çözücü sistemlerine karşı alternatif bir çözücü olarak CO₂ hem bilimsel yayın ve tabanında hem de endüstriyel platformda günümüze kadar yoğun araştırmaların ve endüstriyel yatırımların yapılmasını sağlamıştır. Günümüzde endüstriyel boyutta SCCO₂ teknolojisine yönelik yatırımlar her yıl %10 artarak gelişmektedir. Bu gelişmeler özellikle İsviçre, Almanya, Fransa, İngiltere ve İtalya gibi gelişmiş Avrupa ülkelerinin yanı sıra Birleşik Devletler, Kanada ve Japonya'da endüstriyel boyutta yoğunlaşmıştır. Bu gelişmeler; kahve ve çaydaki kafeinin ve katma değerleri yüksek ürünlerin izolasyonunda, şerbetçi otu ekstraksiyonu, baharatlardan farmasötik açıdan değerli ürünlerin ekstraksiyonu, bitkisel ya da hayvansal sistemlerdeki yağların ekstraksiyonu ve yağ asitlerinin fraksiyonlanması ve aynı zamanda değerli biyolojik moleküllerin geri kazanımına yöneliktir.

SFE Şekil 1.3’de de gösterildiği gibi süperkritik koşullardaki akışkan içinde bir maddenin önce çözünmesi ve daha sonra SCF ortamında çözülmüş ekstraktın, ekstraksiyon basıncının indirgenmesi sonucu çözücüsünden ani bir şekilde çözücü kalıntısı içermeden ayrılması olarak tanımlanabilir. Bu süreçte basıncın indirgenmesiyle süperkritik koşullardaki çözücünün çözme gücü azalarak çözünen maddenin çözücünden ayrılması tek kademede gerçekleşebilmektedir. Böylece ayırma ünitesinde saf bir ürün elde edilmiş olunur. Basıncı atmosferik koşullara indirgenmiş olan çözücü ise bir termodinamik çevrim sonucu proste tekrar kullanımı sağlanabilir. SCF türü seçiminin yanı sıra ekstrakte edilecek maddenin; buhar basıncı, polaritesi ve molekül kütlesi gibi özellikleri bir SFE işleminde prosesin ekstraksiyon etkinliğini etkiler.



Şekil 1.3 SFE süreci için akım şeması.

SFE'unda gaz ya da sıvı özellikteki çözücü tanktan bir pompa ya da kompresör yardımıyla ekstraksiyon prosesine beslenmeden önce basıncı istenilen işletme koşullarına yükseltilir. İşletme basıncı genellikle kritik basınç değerinin üzerindedir. Kritik basıncı üzerindeki akışkanın istenilen işletme sıcaklığına ulaşabilmesi için basınçlandırılmış çözücü bir ısı değiştiriciden geçirilerek işletme sıcaklığına ulaşması sağlanır. Böylece ayırma işlemi için gerekli en uygun koşullara getirilen süperkritik çözücü içinde ayırmak istenilen ürünün bulunduğu basınca dayanıklı ekstraktör

ünitesine beslenir. Ekstraktörde süperkritik çözücünün bağıl çözünürlük farkından yararlanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Ekstraktör çıkışında ise süperkritik çözücü ve ürün içeren basınç altındaki karışım sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir vanadan geçirilerek çözücünün çözme gücü azaltılır. Yani ortam basıncı indirgenir. Böylece ürün ya da ürünler çözücünden hızlı bir şekilde kendiliğinden ayrılır. Çözücü ve ürün hemen hemen yüksek saflıktadır. Basıncı düşürülen çözücü istenilirse tekrar ekstraksiyon işlemi için kullanılmak üzere bir termodinamik çevrimle yeniden kullanılabilir. Bu süreçte çözücü kaybı genellikle %8 civarında olduğu bilinmektedir (Brunner, 1994).

1.3.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun avantajları ve dezavantajları

Üründe aroma, tat, renk ve beslenme değerleri bakımından yüksek sıcaklığın neden olabileceği zararlara yol açmaz. Sistemde yaygın olarak karbondioksit gazı kullanıldığı için son üründe zararlı kalıntı bırakmaz, ayrıca CO₂ sudan sonra en ucuz solventtir. Sıcaklık ve basınç kontrol edilerek viskozite, difüzyon katsayısı, dielektrik sabiti ve yoğunluk gibi çözücü özellikleri değiştirilebilmektedir. Farklı basınç ve sıcaklık kombinasyonları kontrol edilerek son ürünü bileşenlerine ayırmak mümkündür. Saf ve kaliteli ürünler elde etmek mümkündür. Kullanılan tek enerji şekli ise elektrik enerjisidir. Geleneksel solvent ekstraksiyonunda olduğu gibi ısıtma ve buhar işlemi gerektirmez. SFE geleneksel sıvı ekstraksiyonundan daha hızlıdır, çünkü katı materyal içinde SFE sıvı solventten daha hızlıdır, ekstraksiyondan sonra saflaştırma işlemi gerektirmez ve ürünün ekstraksiyonu için hazırlanması çok kısa süre alır.

Sistem kapalı olduğu için öncelikle sistemde oksijen bulunmaz, sistemde bulunan karbondioksit, azot gibi gazlar inert gazlardır. Karbondioksit çevre için sakıncalı değildir. Geleneksel yöntemde kullanılan solventlerin çoğu yanıcı ve patlayıcı kimyasallardır. CO₂ yanıcı ve patlayıcı değildir. Non – polar bileşikler için CO₂ gazının seçiciliği yok yüksektir.

SFE az sayıda basamak içerir, bu nedenle işlem zamanının kısa olması sağlanır ve ürün transferi azaltılır. SFE'nin basitliği topraktan atrazin ekstraksiyonunda oldukça iyi görülmektedir. Toprağın herhangi bir uygulama yapmadan 15 min SCCO₂ ile ekstraksiyonunda elde edilen ürün, ön işlem uygulamasının ardından yapılan soxhlet ekstraksiyonuyla elde edilenle karşılaştırmak için yeterlidir. Yüksek basınç

ortamında proteinler ve enzimler denatürasyona uğramakta, aminoasitler, vitaminler ve aromatik maddeler etkilenmeden kalmaktadır. Bu da ürünün raf ömrünün uzun olmasını sağlar.

Daha önce ifade edildiği gibi SFE için en popüler akışkan düşük kritik özellikleri, düşük toksisite ve kimyasal inertliği nedeniyle CO₂'dir. CO₂ polar olmayan analitler için mükemmel bir akışkan olmasına rağmen, sınırlayıcı olan ana neden, polar ve iyonik komponentlerin ekstraksiyonda zorluklar olmasına sebep olan düşük dielektrik sabiti değeridir.

Diğer ekstraksiyon metotlarında olduğu gibi, SFE'nin içerdiği problemlerden biri de ekstraktın istenmeyen matriksten her zaman bağımsız olarak meydana gelmemesi, böylece de temizleme basamağına gerek duymasındır. Temizleme basamakları özellikle yağda çözünen analitler için gereklidir. Bundan kaçınmak için süperkritik iki gaz karışımının kullanılmasını içeren alternatif bir yaklaşım son zamanlarda gündemdir.

1.3.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun uygulama alanları

SFE'nin ticari bir örneği kahve tanelerinden kafeinin ayırma işlemidir. Kahve tanelerinde kafein içeriği kütlece %0.7–3 aralığında olup bu değer SFE süreci ile yaklaşık %0.02 gibi düşük bir değere düşürülebilmektedir. Vitaminler, proteinler, enzimler ve özel kimyasal maddeler yüksek sıcaklığa duyarlı bileşiklerdir. Bu gibi bileşiklerin bilinen ve yüksek ısı ile ayırma ajanı olarak ısı gerektiren ayırma proseslere ayırma ya da saflaştırılması sırasında kısmen ya da tamamen yapısal denatürasyonla karşılaşılabilir. SFE ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde ise ısıya duyarlı bileşiklerin düşük sıcaklıklarda ekstraksiyonu gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda peynir altı suyu ve yenebilir yağlardaki bazı ürünlerin koku giderme işlemi de bu yolla yapılabilir. Diğer tekniklere kıyasla, SCCO₂ ekstraksiyonu ile kekikten daha kaliteli kekik yağı elde etmek mümkündür. SFE ile ilgili yapılmış diğer bazı çalışmalarda; yumurtadan fofolipitlerin ekstraksiyonu, kurutulmuş yumurta sarısından serbest kolesterolün ekstrakte edilmesi, bazı yumurta içeren gıdalardan serbest kolesterolün ekstraksiyonu, şerbetçiotundan aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu, nane yağının SFE ile elde edilmesi ve kırmızı biberden β-karoten ekstraksiyonu olarak sayılabilir. Yağların deriştirilmesi ya da ayrılması genellikle yüksek sıcaklıklarda vakumda damıtmayı gerektirir. Bu proseslerde yağ bileşiminde

bulunan değerli biyolojik moleküllerin ısıl bozunmaları kaçınılmazdır. SCCO₂ ekstraksiyonu biyolojik maddelerden yağların geri kazanımı için bir alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemin gelişiminin hızlanması bilinen endüstriyel çözücüler hakkında çıkarılan yasaların artması, titizlikle uygulanan çevre kirliliği kontrolü ve besin ürünlerine talebin artmasından dolayı olmaktadır. Pratikte tüm yağlı tohumlar, mükemmel sonuçlar alınarak, SCCO₂ ile ekstrakte edilmektedir. Bir başka uygulamada patates cipsi gibi besinlerden yağların uzaklaştırılması işlemidir (Mukhopadhyay, 2000).

Son yıllarda, bazı maddelerin fermantasyonla üretildikten sonra seyreltik sulu çözeltilerinden SCF ile geri kazanılmasına ilgi giderek artmaktadır. Bu uygulamalardan biri etanolun fermantasyon çözeltilisinden SCCO₂ ile ekstraksiyonudur. SCF ortamlarında gerçekleştirilen uygulamalar aşağıda özetlenmiştir (Kirk ve Othmer, 1991), (Savage ve ark., 1995), (Bechman, 2004).

- i. SFE uygulamaları
 - Kahve ve çaydan kafeinin uzaklaştırılması
 - Tohumlardan vitamin yağlarının ekstraksiyonu
 - Tat verici, güzel kokulu aroma ve parfümlerin ekstraksiyonu
 - Baharat ekstraksiyonu
 - Hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağlarda koku veren maddelerin uzaklaştırılması
 - Meyve sularının stabilizasyon işlemleri
 - Yünden lanolin üretimi
 - Doğal ürünlerden pigment ekstraksiyonu
 - Hazır yiyecekteki yağın uzaklaştırılması
 - Kolestorel uzaklaştırılması
 - Bitkilerden antioksidan ekstraksiyonu
 - Doğal pestisitler
 - Tütünden nikotinin uzaklaştırılması
 - Farmasötik bitkilerden ilaç etken maddelerin ekstraksiyonu
 - Şerbetçi otunda acılık veren maddelerin uzaklaştırılması
 - Antibadilerden asetonun uzaklaştırılması
- ii. SCF kromatografisi uygulamaları
- iii. Kimyasal ya da biyokimyasal tepkimeler

- Homojen ya da heterojen katalizler ile gerçekleştirilen tepkimeler (izomerizasyon, hidrojenasyon, enzim katalizli tepkimeler, Fischer-Tropsch sentez vb.)
 - Polimerizasyon
 - Kiral bileşiklerin sentezi
- iv. Çevresel atıkların değerlendirilmesi
- Adsorbanların rejenerasyonu
 - Atık suların organik kirliliklerin uzaklaştırılması(Süperkritik H₂O oksidasyonu)
- v. Nano ya da mikro yapıda kimyasal ya da biyokimyasal maddelerin tasarımı
- RESS (Rapid Expansion of Supercritical Fluids)
 - GAS (Gas Antisolvents)
 - ASES (Aerosol Solvent Extraction System)
 - SAS (Supercritical Antisolvents)
 - Ters misel uygulamaları

1.3.5 Katı yapılardaki kütle aktarım mekanizması

Bitkilerden istenilen ürünlerin SFE süreci; ekstraksiyon ve çözücünden ekstratın ayrılması olmak üzere 2 basamakta gerçekleştirilir. Dolgulu kolon tipi yüksek basınçlı ekstraksiyon sisteminde kolona beslenen SCF (çözücü) katı yapıdaki taneciklere temas ettiğinde; SCF'nin katı dış yüzeyine adsorpsiyonu ve bunun sonunda film tabakası oluşumu, gözenek içinde moleküler yayınıma, gözenek iç yüzeylerinde çözücünün adsorpsiyonu, gözenek içi ve dışındaki ekstrakte edilebilir ürünlerin süperkritik fazda çözünmesi ve ekstraktların katı yapıdan desorpsiyonu, süperkritik koşullardaki çözücüde çözülmüş ürünlerin katı gözenek içinde ve dış tabakaya doğru moleküler olarak taşınması, katı ve sıvı yığın fazlar arasındaki film tabakasında ekstratın süperkritik koşullardaki yığın fazına taşınımı, yatak yüksekliği boyunca SCF'nin yığın hareketi ile kolon dışına taşınımı gibi bir dizi kütle aktarım mekanizması ile karşılaşmaktadır. Doğal katı yapıya; öğütme, kırma veya ezme gibi fiziksel ön işlemler uygulanarak hücre yapısı kırılıyorsa bitki hücre membranındaki kütle aktarım direnci ihmal edilebilmektedir (Brunner 1994).

Gözenekli yapılarda ürün/ürünlerin hücre içi ve hücre arasındaki difüzyon mekanizması ile taşınımı ve bitki materyalini çevreleyen dış yüzey sınır koşulları

maddeden maddeye farklılık gösterir. Bazı bitki türlerinin hasat dönemleri ve ekstraksiyon öncesi gerçekleştirilen ön işlemlerde bile farklılıklar vardır. Bu etkilerden sadece birincil olarak söz edilebilir. Katı yapının fiziksel büyüklükleri ve geometrik konfigürasyonlarında bitki türlerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Katı yapıdaki tanecikler dolgulu kolonda farklı geometrilere bulunabilir ve bu özelliklerini SFE sürecinde değiştirebilir. Katı tanecikler ekstraksiyon sisteminde mekanik olarak karıştırılabilir ya da akışkanlaştırılabilir olsalar bile farklı geometride dolgu yatağı oluşturabilir. Ekstraksiyon sürecinde kütle aktarım mekanizmaları etkileyen diğer bir faktör ise katı yapı içindeki ürün/ürünlerin dağılımıdır. İstenilen ürün ya da ürünler katı yapı dış yüzeyinde ve gözenek içindeki dış yüzeylerinde adsorplanmış, katı içinde ya da bitki hücreleri içinde olabilir. Bu dağılım özellikleri ekstraksiyonun gelişim sürecini etkiler.

Katı bitki materyalden çözünebilir bileşiklerin SFE aşağıda belirtilen basamaklarla gerçekleştirilir.

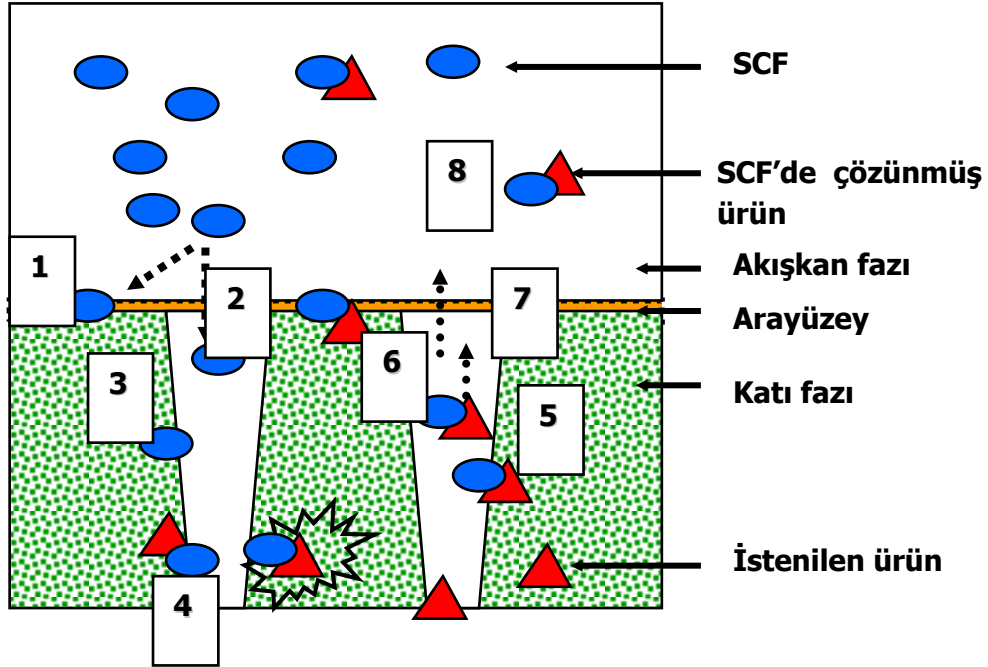
1. Süperkritik çözücü ya da ekstraksiyon sürecini etkileyen çözücü karışımları katı yapının dış yüzeylerine ve gözenek iç yüzeylerine adsorplanır. Bitki hücre yapısı şişerek, hücre membranları ve katı yapıdaki gözenek içi kanallar genişler. Bu süreç sonunda kütle aktarım direnci azalır.
2. Ekstrakte edilebilir biyomoleküller çözücüde çözünür.
3. Çözünmüş bileşikler katı dış yüzeyine moleküler difüzyon ile taşınır. SFE süreçleri için difüzyon en önemli taşınım mekanizmasıdır.
4. Çözünmüş bileşikler dış yüzeyden geçer ve bu yüzeyde bir faz değişimi meydana gelebilir.
5. Bileşikler dış yüzey üzerindeki sınır tabakasından süperkritik çözücünün oluşturduğu yığın fazına taşınır.

SFE sürecinin ilk periyotlarında aşağıda belirtilen bir dizi seri ve paralel basamaklar gerçekleşir.

1. Katı yüzey üzerinde CO₂'in adsorpsiyonu ve gözenek içinde CO₂'in moleküler yayılımı
2. Dış tabakaya moleküler taşınım ve katı tanecik çevresinde ince bir sıvı film oluşumu
3. SCCO₂'de istenilen ürünün çözünmesi

4. Hareketli akışkan fazında çözünenin yığın hareketi ile taşınımı

Ekstraksiyon süreci yatışkın koşullarda ise Şekil 1.3’de gösterilen mekanizmaya göre kütle aktarımı gerçekleşir (Salgın, 2004).



Şekil 1.4 Doğal ürünlerin SCCO₂ ekstraksiyon süreçleri için kütle aktarım mekanizması.

1. Katı yüzey üzerine SCCO₂'in adsorpsiyonu
2. SCCO₂'in gözenek içine difüzyonu
3. Gözenek yüzeyine SCCO₂'in adsorpsiyonu
4. SCCO₂'de bileşiğin çözünmesi
5. Katıdan ya da gözenekli yüzeyden çözünenin desorpsiyonu
6. Gözenek içinde çözünenin moleküler yayılımı
7. İstenilen ürün/ürünlerin dış tabakaya taşınımı ve katı tanecik çevresinde ince bir sıvı film oluşumu
8. Çözünenin durgun olmayan SCF yığına taşınımı

1.4 Önceki Çalışmalar

Illes ve ark. (1997) kuşburnunun; tohum, meyve ve meyve kabuklarındaki yağ ve biyolojik açıdan aktif maddelerin (karotenoidler ve tokoferoller) SCCO₂ ve propan

ile ekstraksiyon sürecini incelemişlerdir. Basınç (100 – 400 bar), sıcaklık (35 ve 55°C) ve çözücü akış hızı (60 ve 90 L/h) gibi temel proses parametrelerin ürün verimine ve yağın çözünürlüğüne etkisini incelemişlerdir. Yüksek basınç ekstraktör ünitesinin geometrik özellikleri; 22 mm iç çaplı ve 300 mm uzunluğundadır. Deneylede yağ içeriği %12 olan tohumların tanecik çapı 350 µm altındaki öğütölmüş tanecikler kullanılmıştır. Araştırmacılar en düşük SCF basıncı (100 bar) ve yoğunluğunda (<600 kg/m³) çok az miktarda yağın SCCO₂ ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanılabildiğini bildirmişlerdir. Çalışmada ekstraksiyon basıncıyla orantılı olarak artan çözücü yoğunluğu ile SCCO₂'deki yağın çözünürlüğü üstel bir şekilde arttığı saptanmıştır. Yüksek ekstraksiyon sıcaklığında ise artan basıncın bir fonksiyonu olarak yağın çözünürlüğünün de artması en düşük sıcaklık koşulunda gözlenenden daha yüksek olmuştur. 350 bar'da yağın çözünürlük değerleri 35 ve 55°C için sırasıyla 1.24×10⁻³ ve 1.36×10⁻³ kg/0.1 kg olarak saptanmışlardır. Yaklaşık 300 bar gibi düşük basınç seviyelerinde, yağın çözünürlüğü ve sıcaklık arasındaki ilişki tersine döndüğü belirlenmiştir. Araştırmacılar bu süreci, çözücü yoğunluğunda ve sıcaklık değişimi sonucunda yağın buhar basıncında meydana gelen değişiminin bir sonucu olarak açıklamışlardır. SCCO₂'deki yağın çözünürlüğü, artan denge çözünürlüğünden dolayı yüksek sıcaklıkta (55°C) özellikle CO₂ yoğunluğunun artmasıyla artmıştır. Düşük sıcaklık (35°C) koşullarındaki yüksek çözücü yoğunluğu ise yüksek sıcaklıkta elde edilen benzer çözünürlük değerine ulaşması için gereklidir. Bunların yanı sıra, 35°C ve 250 bar koşullarda ekstraksiyon sürecinin tamamlanabilmesi için çözücü/katı materyal oranının 10 olması gerektiği bildirilmektedir. Araştırmacılar Soxhlet ekstraksiyonu ve SFE deneylerinde elde edilen kuşburnu tohum yağlarının bileşimlerinde önemli bir fark olmadığını bildirmişlerdir. Yağın bileşiminde en fazla linoleik asit (%52–55) ve linolenik asit (%23–24) gibi doymamış yağ asitleri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra; Soxhlet ekstraksiyonu ile kıyaslandığında CO₂ ve propan ile gerçekleştirilen SFE'unda elde edilen ekstraktlardaki karotenoid ve tokoferol derişimlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Egger ve ark. (2000) yabani kuşburnu (*Rosa aff. rubiginosa*) tohumlarındaki yağın SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, linoleik (%44) ve α-linolenik (%36) gibi yüksek doymamış yağ asidi bileşimine sahip olan kuşburnu tohumlarındaki yağın geri kazanımındaki en büyük zorluğun tohumların

düşük yağ içeriği ve tohumların kalın kabuğa sahip olmasından kaynaklandığını belirtmektedirler. Bu nedenle ekstraksiyon prosesinin etkinliği doğrudan katı-sıvı ekstraksiyonda kullanılacak olan katı materyalin ön hazırlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmada, kuşburnu tohumları; parçalayıcı bıçaklı (blade grinder), fraksiyonlar; (1000–1500, 100–1000 ve 100–250 μm), bir kafes vida pres ile preslenerek ve 1 μm boşluğa sahip bir silindirik değirmen ile flaking (ince tabakalar halinde) edilmesi şeklinde 3 farklı yöntemle ekstraksiyon öncesi ön hazırlık işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ön presleme işlemi gerçekleştirilen tohumlar ile daha kısa süre içinde ekstraksiyon sürecinin tamlanabileceği belirlenmiştir. Kütle aktarım kinetiklerine sıcaklık ve basıncın etkisi incelendiğinde; 500 bar üzerindeki koşullarda işletme basıncı etkisinin azaldığı görülmüştür. Çünkü 60°C ve 6 kg/h sabit işletme koşullarında 500 ve 700 bar basınç değerlerinde ekstraksiyon profilleri üst üste çakışmıştır. Araştırmada CO₂'in kütleli akışının artması ters etkiler yaratabileceği vurgulanmaktadır. Hold-up azalırken kütle aktarımının artması gibi. Ayrıca, 500 bar basınç ve 40–80°C sıcaklık koşullarında ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi ihmal edilebileceği saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda CO₂'deki eşit çözünürlük değerlerine rastlanması muhtemelen cross-over noktasına yaklaştığı şeklinde bildirilmektedir. Farklı ekstraksiyon koşullarında kuşburnu yağının doymuş yağ asit bileşiminde önemli bir farklılığa rastlanılmamıştır. Ancak, ayırma işleminin başında doymuş yağ asitlerinin daha kolay ekstrakte edilmesinden dolayı ekstraksiyon sürecinin başlangıcında daha düşük linolenik asit içeriği belirlenmiştir.

del Valle ve ark. (2000) kuşburnu tohumu (*Rosa aff. rubiginosa*) yağının renk kalitesi ve ekstraksiyon verimine SCCO₂ ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyon sürecinde; işletme sıcaklığı (40–60°C), basıncı (300–500 bar) ve süresinin (90–270 min) etkilerini incelenmişler ve elde edilen deneysel bulguları hekzan ile gerçekleştirdikleri Soxhlet ekstraksiyonu ve ayrıca soğuk pres yöntemi ile elde ettikleri bulgular ile karşılaştırmışlardır. 15 min statik ekstraksiyon süreci ile başlayan ayırma işleminde 0.1 kg ince tabakalar halinde dökülmüş kuşburnu tohum örnekleri 1.26 kg/h akış hızında ekstrakte edilmiştir. Yüzey cevap metodolojisi ile sıcaklık, basınç ve işletme süresi gibi parametrelerin ekstraksiyon verimine etkisi çalışmada optimize edilmiştir. Ekstraksiyon sürecinin ilk 90. min'de ekstrakte edilen yağ (%4.7–7.1) düşük basınçlarda ve sıcaklıkta daha da belirgin olarak arttığı

vurgulanmaktadır. Bunun yanı sıra, fotometrik renk indeksi işletme süresinden bağımsız olduğu saptanmış hem basınç hem de özellikle sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir. SCCO₂ ekstraksiyon süreci ile araştırmacılar tohumdaki yağın hemen hemen tamamını ekstrakte edebildikleri bunun yanı sıra hekzan ile ekstrakte ettikleri yağdan da daha kaliteli olduğunu vurgulamaktadırlar. SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimi %6.5 iken soğuk pres ile bu verim değer %5'de kalmıştır. Optimizasyon bulguları incelendiğinde; sürecin 90. min'de ekstraksiyon basıncının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı bildirilmektedir. Verim değerlerinde artışa özellikle sıcaklık artışlarının büyük katkı sağladığı bildirilmektedir. Ancak bu etkilerin belirginliği ekstraksiyon sürecinin 270. min'de ortadan kaybolmaktadır. Ekstraksiyon sürecinin 90. min'de en yüksek verim değerleri %4.7 (40°C ve 400 bar) iken 270. min'de %7.1 (60°C ve 400 bar) olarak belirlenmiştir.

Reverchon ve ark. (2000), kuşburnu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine tanecik çapı (420, 790 ve 1030 µm), işletme basıncı (~104, 208, 414 ve 689 bar) ve sıcaklık (40, 50 ve 70°C) ve akış hızının (0.06, 0.12, 0.24 ve 0.36 kg/h) etkisini araştırmışlar ve bunun yanı sıra; işletme süresi ile değişen ekstraksiyon verimlerin değişimlerini kuşburnu tohum taneciklerinin mikroskobik yapısına bağlı olarak matematiksel modellemesini gerçekleştirmişlerdir. 40°C sıcaklık, 0.36 kg/h CO₂ akış hızı ve 420 µm tanecik çapı koşullarında yağ verimlerinin ve kuşburnu yağı ekstraksiyon hızlarının incelenen basınç koşullarında (~104, 208, 414 ve 689 bar) basıncıyla önemli ölçüde arttığını vurgulanmaktadır. Ekstraksiyon basıncının etkisi; yağ bileşenlerinin (ana olarak trigliseridler) çözünürlüğünde basınç ile büyük bir artış olduğuyula açıklanabilir. Yüksek basınç koşullarında (414 ve 689 bar) elde edilen ekstraksiyon profillerinin birbiri üzerine çakışık olup incelenen ekstraksiyon süresi sonunda ekstraksiyon verimi %7.4 olarak saptanmıştır. Araştırmada, yüksek basınç koşullarında (≥414 bar) gerçekleştirdikleri deneylerde 790 µm tanecik çapı ve 0.36 kg/h CO₂ akış hızında ekstraksiyon sıcaklığının (40, 50 ve 70°C) ekstraksiyon verimine etkisi ihmal edilebildiğini vurgulanmaktadır. 689 bar koşullarında da benzer değişimler elde edilmiş olmasına karşın basınçtaki artışın ekstraksiyon hızında artışa sebep olduğu bildirilmektedir. Araştırmacılar ekstraksiyon verimine CO₂ akış hızı etkisini (0.06, 0.12, 0.24 ve 0.36 kg/h) 689 bar, 70°C ve 420 µm tanecik çapına sahip tohumların yer aldığı

ekstraksiyon süreçlerinde incelenmişlerdir. Deneysel bulgular ekstraksiyon sürecinin çözünürlük kontrollü olduğunu göstermiştir.

del Valle ve Uquiche (2002) farklı öğütme teknikleri ile belli tanecik çaplarına indirgenmiş kuşburnu tohumlarının SCCO₂ ekstraksiyon sürecini; 40°C, 300 bar ve 0.026 kg CO₂/kg kuşburnu tohumu/h koşullarında incelemiştir. Elde edilen ekstraksiyon kinetikleri incelendiğinde başlangıçta çözünürlük kontrollü olan sürecin daha sonra kütle aktarım kontrollü olduğu bildirilmiştir. Tanecik çaplarına bağlı olarak ekstrakte edilen yağ verimleri; iri boy tanecikleri için 57 g yağ/kg kuru yağsız tohum, orta boy tanecikleri için 171 g yağ/kg kuru yağsız tohum ve küçük boy tanecikleri için 391 g yağ/kg kuru yağsız tohum olarak saptanmıştır. Gravimetrik ve mikroskopik analizler ışığında öğütülmüş ve belli büyüklüğe sahip kuşburnu tohumlarının farklı yağ içeriğine sahip olabileceği bu çalışmada vurgulanmaktadır. Araştırmacılar, tanecik çapının 850 µm ve üzerindeki tohumların sert, odunlaşmış bir yapıya sahip olmasının yanı sıra yağ içeriklerinin de düşük olduğu, tanecik çapının 425 µm ve altındaki tohumların ise daha kırılabilir bir yapıya sahip olmasının yanı sıra yağ içeriğince daha zengin olduğunu saptanmışlardır. Yukarıda belirtilen sıcaklık ve basınç koşullarında ekstraksiyon verimine tanecik çapının (150–425, 425–850 ve 850 – 2360 µm) etkisi incelendiğinde, beklenildiği gibi ekstraksiyon verimi tanecik çapının artmasıyla azalmıştır. En küçük tanecik çapına sahip tohumlar için yağın çözünürlük değeri yaklaşık olarak 8.78 g kuşburnu yağı/kg CO₂ olarak bildirilmektedir. İri tanecik çapına sahip öğütülmüş tohumların yer aldığı ekstraksiyon sürecinde, prosesin difüzyon kontrollü olabileceği öngörüsünden yola çıkılarak araştırmacılar SEM analizleri ile bu yaklaşım mikroskopik düzeyde araştırılmıştır. Kuşburnu yağı, tohumda 20–30 µm çapındaki odunlaşmış ince kanallar içinde depolanmış haldedir (Reverchon ve ark., 2000). Bunun yanı sıra kuşburnu tohumlarının çaplarına bağlı olarak başlangıç yağ içeriklerinin de farklı olabileceği öngörüsünden de yola çıkılarak heksan ile geleneksel organik çözücü ekstraksiyon süreçleri gerçekleştirilmiştir.

Szentmihalyi ve ark. (2002) kuşburnu tohumundaki yağın geri kazanım sürecini; geleneksel çözücü ekstraksiyon, ultrasonik etkili çözücü ekstraksiyon, mikrodalga destekli çözücü ekstraksiyonu, kritik altı ve SFE gibi değişik ekstraksiyon yöntemleri ile ayırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Kuşburnu tohumlarındaki yağ başlıca; oleik asit (%16.25–22.11) , linoleik asit (%35.94– 54.75) ve linolenik asit (%20.29–

26.48) gibi doymamış yağ asitleri (PUFA) içermekte olup araştırmacıların linoleik asit ve linolenik asit geri kazanımını %60–90 arasında gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmada en düşük yağ geri kazanımın 3.25 g yağ/100 g tohum ile ultrasonik etkili çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleştirilirken, en yüksek yağ geri kazanımın 6.68 g yağ/100 g tohum ile CO₂+propan bileşimine sahip kritik altı koşullarda gerçekleştirilen basınçlandırılmış ekstraksiyon durumunda sağlandığı bildirilmektedir. Bunun yanı sıra, 3 h olarak gerçekleştirilen geleneksel çözücü ekstraksiyon işleminde ise yağ geri kazanımı 4.85 g yağ/100 g, mikrodalga destekli çözücü ekstraksiyon işleminde yağ geri kazanımı 5.26 g yağ/100 g ve SCCO₂ ekstraksiyon işleminde yağ geri kazanımı 5.72 g yağ/100 g'dır.

del Valle ve ark. (2004) SCCO₂'in dolgulu kolondan tek geçişinin gerçekleştirildiği laboratuvar ölçekli bir yüksek basınç ekstraksiyon prosesinde ekstraksiyon kinetiği (yağ veriminin işletme süresi ile değişimi) üzerine ekstraksiyon öncesi tohumların öğütölmesine yönelik ön işlem süreçlerinin ve dolgulu kolondan geçen akışkanın boş kolon hızı ($0.40-2.45 \times 10^{-3}$ m/s) etkilerini 40°C /300 bar ve 50°C/400 bar gibi iki farklı sıcaklık ve basınç koşulunda araştırmışlardır. Kuşburnu tohumları, kalınlığı ayarlanabilir bir boşluğa sahip eki değirmen ya da silindirli değirmende öğütölmüş ve ekili değirmenden elde edilen örnekler daha sonra büyüklüklerine göre sınıflandırılmıştır. Çalışmada elde edilen ekstraksiyon kinetiği bulguları; başlangıçta yağ çözünürlüğü tarafından kontrol edilen ekstraksiyonu ile sonunda katı fazda kütle aktarımı yardımı olmak üzere iki aşamalı bir model ile uyumluluğunu gerçekleştirmişlerdir. Süperkritik fazda çözeltinin kütle aktarım katsayısı ile eksensel dağılım katsayısı ve SCCO₂'de yağın çözünürlüğü literatür korelasyonları kullanılarak ekstraksiyon koşulların bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve serbest yağ içeriği (x_f) ile katı substrat içindeki kütle aktarım katsayısı (k_s) modelleme çalışmalarında ayar parametresi olarak kullanılmıştır. Hem x_f (0.026–0.03 g yağ/kg tohum) hem de k_s ($0.6-0.9 \times 10^{-9}$ m/s) tohumların ön işlemlerinde bağımlı olmasına karşın ekstraksiyon koşullarına bağımlılığı analiz edilmemiştir. Araştırmacılar, katı tohumdaki yağın etkin difüzyon katsayısı, yağın SCCO₂ içinde ikili difüzyon katsayısından 330–710 kat daha küçük olduğunu ifade etmişlerdir. Yüksek basınç ekstraksiyon ünitesindeki heterojen akış nedeniyle pilot ölçekli ekstraksiyon süreci laboratuvar ölçekli sisteme göre daha yavaş olduğu vurgulanmaktadır. Bunun yanı

sıra, ekstraktör ve ayırma üniteleri arasında çözünenin dispersiyonunun arttığı ve geri beslenen gaz akımında yağ katılımının azaldığı da ifade edilmiştir.

Machmudah ve ark. (2007) ekstraksiyon sürecinin optimize etmek için değişik işletme koşullarında kuşburnu tohumu yağını SCCO₂ kullanarak ekstrakte etmişlerdir. Bu çalışmada, yağ asitlerinin bileşimine; 150, 300 ve 450 bar koşullarındaki basınç, 40, 60 ve 80°C koşullarındaki sıcaklık ve 0.12, 0.18 ve 0.24 L/h CO₂ akış hızı koşullarındaki ekstraksiyon koşullarının etkileri araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında ekstraksiyon koşullarının yağ asidi bileşiminin etki ettiği bildirilmektedir. Ekstrakte edilen yağ bileşiminde bulunan en fazla yağ asitleri sırasıyla; linoleik, linolenik, palmitik ve stearik asitten oluşmaktadır. Ekstraksiyon sürecinin optimizasyon bulguları kuşburnu tohumu yağının ekstraksiyon verimi üzerine etkili değişkenlerin sıcaklık ve basınç olduğu bildirilmektedir. Bunun yanı sıra SCCO₂ içinde yağın görünür çözünürlüğü deneysel verilerden yararlanılarak belirlenmiş ve elde edilen bulgular ampirik eşitlikler kullanılarak korelasyonu gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar kuşburnu tohumlarını, kurutulmuş meyvelerinden ayırdıktan sonra öncelikle kahve öğütücüsünde öğütme işlemini gerçekleştirmiş ve daha sonra belli tanecik büyüklüklerine (ortalama tanecik büyüklükleri; 556, 688 ve 2112 µm) sınıflandırmışlardır. Ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi, 250 bar basınç, 50°C sıcaklık ve 0.18 L/h CO₂ akış hızında incelenmiştir. Beklenildiği gibi ekstraksiyon verimi tanecik çapının azalmasıyla artmıştır. Araştırmacılar çoğu durumda katı taneciklerden SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde kütle aktarımı katı fazdaki aktarım hızına yoğun biçimde bağlı olduğunu ve ayrıca ekstraksiyon hızının genellikle tanecik çapının azalmasıyla arttığını literatür bilgileri ile pekiştirmişlerdir. Bu durum, tanecik çapının azalmasıyla bitki hücreleri açılabilen ve böylece çözücü ile temastaki katı yüzeyindeki artıştan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Ekstrakte edilen ürün içindeki yağ asitlerinin bileşimine; sıcaklık, basınç ve CO₂ akış hızı etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Basıncın artması ile linoleik asit bileşiminin arttığı ve 300 bar üzerindeki koşullarda bileşimin değişmediği belirlenmiştir. Akış hızındaki artışın ise ürünlerdeki linoleik asit bileşiminde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Linolenik asit bileşimleri ise sıcaklık, basınç ve akış hızındaki artışlar ile artmıştır. Palmitik ve stearik asit bileşimleri de benzer eğilime sahip olduğu ifade edilmektedir. Bu çalışmada %15.93 olarak saptanan en yüksek ekstraksiyon verimine 300 bar, 80°C ve 0.12 L/h

koşullarında ulaşılmıştır. Beklenildiği gibi SCCO₂'in yüksek yoğunluğundan dolayı en yüksek ekstraksiyon veriminin yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında elde edilmesi beklenilmiyordu. En yüksek basınç (450 bar) ve en düşük sıcaklıkta (40°C) ekstraksiyon veriminde azalma çözücü yoğunluğu ve çözünenin buhar basıncı arasındaki rekabetten kaynaklanmaktadır. Bu koşullar altında çözücü yoğunluğundaki değişim daha küçük ve çözünenin buhar basıncındaki değişim ise daha etkin olmaya başlamakta ve aynı zamanda çözücü yoğunluğunun ekstraksiyon verimine üzerindeki değişiminin üstesinden gelmektedir. Buna ek olarak, yüksek sıcaklıklar hücre duvarlarını bozmasına katkı sağlayarak ekstrakte edilen yağ miktarını arttırmıştır. Araştırmacıların optimizasyon çalışmalarında CO₂ akış hızı ve sıcaklık ya da basınç arasındaki ilişki ekstraksiyon verimine etki etmezken, kuşburnu tohum yağının ekstraksiyon verimine sıcaklık ve basınç arasındaki etkileşim tarafından etkilendiğini göstermiştir. Ekstraksiyon verimi düşük ve orta basınç koşullarında sıcaklık artışı ile azalırken, yüksek basınç koşulunda sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Basınca göre, ekstraksiyon verimi düşük ve orta sıcaklık koşulları için orta basınca kadar basıncın artmasıyla artmakta daha sonra basınçtaki artış ile azalmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklar için ekstraksiyon verimi basıncın artmasıyla artmaktadır. Optimizasyon bulgularından en yüksek verimin yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında elde edilebileceği belirlenmiştir. SCCO₂'de yağın görünür çözünürlüğü yüksek sıcaklıkta özellikle çözücü yoğunluğunun artmasıyla artmıştır. En düşük sıcaklıktaki en yüksek çözücü yoğunluğu, yüksek sıcaklıklarda elde edilen benzer çözünürlük değerine ulaşmak için gerekmektedir. Örneğin 800 kg/m³ yoğunlukta yağın çözünürlük değerleri 50°C için 1.067 g/L ve 80°C için 2.750 g/L'dir. Kuşburnu tohumu yağının görünür çözünürlüğü Illes ve ark. (1997) tarafından 55°C koşulunda belirtilen ve 2.5 g/L olarak saptanan değerden daha küçüktür. Buna araştırmacıların daha düşük CO₂ akış hızında deneylerin gerçekleştirmesinin neden olabileceği vurgulanmaktadır. Daha düşük CO₂ akış hızı ile toplama kapında ekstrakte edilen yağın geri kazanımının daha iyi olduğu vurgulanmaktadır. Akış hızı yağın çözünürlüğü üzerine herhangi bir etkisi olmamasına karşın, bu farklılık yüksek CO₂ akış hızlarında sistemde olası yağ kayıplarının yanı sıra tohumun yapısındaki farklılıklardan kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmaktadır. Ekstrakte edilen kuşburnu tohumu yağı temel olarak linoleik asit başta olmak üzere linolenik, palmitik ve stearik asit bileşimlerinden oluşmaktadır. Doymamış ve doymuş yağ asitleri arasındaki seçicilik işletme

koşullarındaki artış ile önemli ölçüde artmaktadır. Bunun yanı sıra etanol ve hekzan gibi yardımcı çözücü kullanımı ile seçimliliğin yağ ekstraksiyon veriminin geliştirilebileceği bildirilmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyaller

Bitkisel materyal olarak Rosaceae familyasının alt türünde yer alan *Rosa canina* L. meyvelerinin tohumları kullanıldı. Tohumlar, İlay-Öztemiz Tarım Orman Gıda Ltd. Şti. (Şarkışla, Türkiye) tarafından organik kuşburnu marmelatı üretiminde yan ürünler olup tohumun meyveleri Ekim 2014 tarihinde Şarkışla yöresinde toplanmıştır. Kuşburnu marmelat üretimi iki farklı proseste gerçekleştirilmektedir. Birinci proseste tohumlarıyla birlikte kuşburnu meyveleri kullanılmasına karşın ikincisi proseste tohumlarından ayrılan kuşburnu meyveleri kullanılmaktadır. Proseslerden yan ürün olarak ortaya çıkan tohumlar ise ilk proseste ısıtma işlemi ile karşılaşırken ikinci proseste herhangi bir ısıtma işlemi ile karşılaşmamaktadır. Ekstraksiyon sürecinden organik çözücü olarak kullanılan n-hekzan (max. 0.004 %H₂O) ve etanol (max. 0.01 %H₂O) Merck KGaA (Darmstadt, Germany) firmasından, sıvı CO₂ (%99.9) ise HABAŞ Company (İzmir, Turkey) firmalarından satın alınmıştır.

2.2 Ekstraksiyon Öncesi Ön İşlemler

Kuşburnu tohumları dışındaki materyaller ayıklandıktan sonra tohumlar önce saf su ile yıkanmış ve daha sonra atmosfer koşulları altında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş tohumların öğütme işlemi laboratuvar ölçekli bir değirmeninde (Polymix PX-MFC 90D Model, Kinematica AG, Switzerland) gerçekleştirilmiştir. Bu öğütme işleminde hammer-grinding attachment ve delik çapları 1.5 mm bir elek aparatları kullanılmıştır. Daha sonra bir titreşimli elek sallayıcı (Retsch, Vibratory Sieve Shaker AS 200 control, Rheinische, Almanya) yardımıyla öğütülmüş tohumlar; tanecik çapları $125 < D_p < 355 \mu\text{m}$, $355 < D_p < 500 \mu\text{m}$, $500 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ ve $D_p > 1000 \mu\text{m}$ olacak şekilde dört fraksiyona ayrılmıştır. Numunelerin ekstraksiyon işlemine kadar kapalı plastik bir torba içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir. Öğütme ve elek analiz işlemleri 4°C sıcaklıktaki soğuk odada gerçekleştirildi. Her bir fraksiyon farklı koyu renkli şişeler içine alınmış ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere 4°C sıcaklıktaki soğutucularda stoklanmıştır.

2.3 Nem Miktarının Belirlenmesi

Ekstraksiyon öncesi tohumlardaki nem içeriğinin belirlenmesi ve hesaplamaların kuru temel üzerinde ifade edilmesi amacıyla deneylerde kullanılacak tohumların nem içerikleri ISO-665 standardına (ISO 665: Oilseeds – Determination of Moisture and Volatile Materials Content International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (2000)) göre belirlenmiştir. Tanecik çapları 355–500 µm olan öğütülmüş tohumlar 8 cm çaplı cam petri kaplarına ince bir tabaka olacak şekilde 4'er g tohum konularak hazırlandı. Örnekler 120°C sıcaklıktaki etüvde (Mettler, Model 400, Schwabach, Germany) her 2 h'de bir tartılmış ve kurutma işlemi sabit tartıma gelene kadar devam edilmiştir.

2.4 Organik Çözücü Ekstraksiyonu

Kuşburnu tohumlarının organik çözücü ekstraksiyon işlemi Soxhlet cihazında ISO-659 standardına (ISO 659: Oilseeds – Determination of Oil Content (Reference Method) International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (2009)) göre gerçekleştirilmiştir. Deneylerde selülozdan yapılmış *ekstraksiyon kartuşu* (extraction thimble) içine yerleştirilen 355–500 µm tanecik çapına sahip öğütülmüş 10 g kuşburnu tohumu ve organik çözücü olarak 300 mL *n*-hekzan kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi 12 h süreyle çözücünün buharlaşma sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yağ çözeltilisindeki organik çözücü 40°C sıcaklıkta ve vakum altında çalışan bir döner buharlaştırıcıda (Rotavapor R-114 Model, Büchi Labortechnik AG, Switzerland) uzaklaştırılmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen yağ miktarı ise gravimetrik olarak saptanmıştır.

2.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Kuşburnu tohumlarındaki yağın SFE süreci, akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç, akış hızı ve yardımcı çözücü besleme kontrollü SFE sisteminde (ISCO Marka SFX 220 model, USA) incelenmiştir (Şekil 2.1). 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş ekstraksiyon kolonu içine yaklaşık 3.25 g öğütülmüş ve belli tanecik çapına sahip kuşburnu tohumu yerleştirilmiştir.



Şekil 2.1 SFE cihazı.

Ekstraktörün giriş ve çıkış konumlarında ortalama 2 μm gözenekliliğe sahip yüksek basınca dayanıklı sinterlenmiş cam+alüminyumdan imal edilmiş filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO_2 tüpünden alınan CO_2 yüksek basınç şırınga pompa (ISCO, 100 DX Model, NE, Linhon, A.B.D.) yardımıyla ekstraksiyon ünitesine (ISCO, SFX 220 Model, NE, Lincon, A.B.D.) beslenmiştir. Sıvı CO_2 tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO_2 laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genişlemeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 4°C 'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Bu akışkanın sıcaklık kontrolünü ve pompa başlıklarına taşınmasını sağlamak için bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, Thermo Electron Co., A.B.D) kullanılmıştır. Ekstraktör ünitesinden ekstraktöre istenilen işletme basıncında beslenen SCF'in ekstraktör ünitesi içinde bulunan elektrikli ısı değiştiriciden geçerek istenilen işletme sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü için dinamik ekstraksiyon süreci öncesi 15 min süre ile statik ekstraksiyon süreci gerçekleştirilmiştir. Ekstrakt akımı sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir mikro vanadan (restrictor) geçerek yağ örnek toplama kabında toplanmıştır. Mikro vananın sıcaklığı SCF akış hızına bağlı olarak $60\text{--}80^\circ\text{C}$ arasında tutulmuştur. Örnek toplama kaplarında yağ cam yünü üzerinde toplanmıştır. SFE sürecinde ekstraksiyon eğrisinin oluşturulabilmesi, R_{Ext} ve yağın SCF içindeki çözünürlük değerinin hesaplanabilmesi amacıyla ilk yarım h'da her 5 min'de bir, sonraki yarım h'da her 10 min'de, ikinci h'da 15 min'de bir ve daha sonraki üç h'da ise her yarım h'da bir olacak şekilde örnek toplama kapları değiştirilmiştir. Ekstrakte edilen yağ miktarının

belirlenebilmesi için örnekler azot ortamında vakum etüvünde (Forma Scientific, Model 6515, OHIO USA.) 40°C’de yaklaşık 12 h süre ile kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda ekstrakte edilen yağ miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir. Yardımcı çözücü etanol ve derişimi etkisinin incelendiği deneylerde ise ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (v/v) oranda SCCO₂+yardımcı çözücünün ekstraksiyon sistemine beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir. Her bir koşul için deneyler 3 kez tekrar edilmiş ve aritmetik ortalama değerleri grafiklerin çiziminde kullanılmıştır. SFE ile kuşburnu tohumu yağının tohumdan geri kazanım sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametreleri ve aralıkları aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tanecik çapı etkisi	: $125 \leq D_p < 1000 \mu\text{m}$
SCCO ₂ akış hızı etkisi	: 0.045 – 0.21 L/h
İşletme basıncı	: 200 – 400 bar
İşletme sıcaklığı	: 40 – 60°C
Yardımcı çözücü	: Etanol
Yardımcı çözücü derişimi	: %2.5 – 7.5 (v/v)

2.6 Yağ Asitlerinin Analizi

SFE ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kuşburnu çekirdeği yağlarının bileşiminde bulunan yağ asitlerinin analizlenebilmesi için öncelikle ekstrakte edilen yağlar IUPAC 2.301 yöntemine göre yağ asidi metil esterlerine (fatty acid methyl esters, FAMES) dönüştürülmüştür. Kuşburnu çekirdeği yağ asidi metil esterleri alev iyonlaşma dedektörü (FID) içeren bir gaz kromatografi sisteminde (Shimadzu GC2010 Model, Kyoto, Japan) analizlenmiştir. Yağ aside metil esterlerinin analizinde %100 poly(bicyanopropyl)siloxane içeren kapiler kolon (TR-CN100, 60m×0.25mm×0.2µm, Teknokroma Co., Barcelona, Spain) kullanılmıştır. Analizler için *n*-heptan içinde çözünmüş 1 µL yağ asidi metil esteri split modda (1:100) enjekte edilmiştir. Dedektör ve enjeksiyon sıcaklığı 300°C’da sabit tutulmuştur. Kolonun bulunduğu fırın ortamının sıcaklığı ilk 7 min süresince 90°C olup 240°C’a min’de 5°C artış ile yükseltilmiş ve son olarak 15 min süresince 240°C izotermal koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. 1.4 bar basınçta He taşıyıcı gaz olarak HotGrup AŞ.’den (Kocaeli) satın alınan %99.995 saflıkta helyum kullanılmıştır. Yağ asidi

metil esterlerinin kolonda kalma süresinin saptanması ve kuşburnu çekirdeği yağı bileşimindeki % yağ aside bileşiminin belirlenebilmesi için bir yağ asidi metil esteri standardı (Supelco GLC-10 FAME mix) kullanılmıştır. % yağ bileşimleri herhangi bir korelasyon faktörü kullanılmadan kromatogramda yer alan piklerin alanlarından yararlanarak hesaplanmıştır. Her bir örnek için analizler 3 kez tekrarlanmıştır.

2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Kuşburnu çekirdeklerinin ön işlem uygulanmış (öğütülmüş) ve uygulanmamış halleri, ayrıca ekstraksiyon işlemi öncesi ve sonrasında, tohum yüzeyinin morfolojisinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobunda (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Leo 440 (Cambridge, UK) marka SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Kuşburnu çekirdeklerine analiz öncesinde 4×10^{-9} bar basınç altında 18 mA'lık akım uygulanarak plazma ortamında altın-paladyum kaplaması yapılmıştır. Kaplama Polaron SC 7620 (Watford, UK) marka cihazda yapılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1 Tohumlarda Uçucu Bileşen ve Nem İçeriği

Bitkisel materyallerin bileşiminde bulunan nem içeriği suyun polar özelliğinden dolayı hem katı- sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan organik çözücülerin gözenekli bitki yapısı içine penetrasyonunu hem de tohum yüzeyinin ıslanmasını engeller. Bunun yanı sıra gözenek içinde moleküler düzeyde kütle aktarımını azaltır. Bu nedenle, katı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde bitkisel materyallerdeki nem içeriğini düşük olması tercih edilir. Ancak tohumlar gibi bitkisel materyallerdeki nem içeriğinin hem bitkisel dokunun esnekliğini kuruyarak dağılmasını önlemek hem de ayırma işleminde kullanılan çözücünün bu dokulardan penetrasyonunu zorlaştırmayacak belli bir değerde olması tercih edilir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon verimlerinin inert kuru temel üzerinden tanımlanabilmesi de önemlidir. Bu bağlamda, kuşburnu tohumlarındaki yağın SFE sürecinde % uçucu bileşen ve nem içeriği ISO – 665 yöntemine göre saptanmıştır. Deneylede $355 < D_p < 500 \mu m$ aralığındaki öğütülmüş kuşburnu tohumları kullanılmıştır. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarının ortalama uçucu bileşen ve nem içerikleri sırasıyla; %6.71 (± 0.13) ve %6.54 (± 0.28) olarak saptanmıştır.

3.2 Soxhlet Ekstraksiyonu

Konvansiyonel ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan Soxhlet ekstraksiyonu ile kuşburnu tohumlarındaki yağ içeriği belirlenmiştir. Deneylede $355 < D_p < 500 \mu m$ aralığındaki öğütülmüş kuşburnu tohumları kullanılmıştır. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarının ortalama yağ içerikleri yağ temel üzerinden sırasıyla %13.20 (± 0.72) ve %12.59 (± 0.30) ve kuru temel üzerinden sırasıyla; %14.15 (± 0.72) ve %13.46 (± 0.30) olarak saptanmıştır. Yağ temel üzerinden ve kuru temel üzerinden yağ içerikleri sırasıyla Denklem [3.1] ve Denklem [3.2] tanımlanmıştır.

Yağ temele göre yağ içeriği;

$$\% \text{ Yağ içeriği (yağ temele göre)} = \frac{\text{Ekstrakte edilen yağ miktarı (g)}}{\text{Toplam tohum kütlesi (g)}} \times 100 \quad [3.1]$$

Kuru temele göre yağ içeriği;

$$\% \text{ Yağ içeriği (kuru temele göre)} = \frac{\text{Ekstrakte edilen yağ miktarı (g)}}{\text{Toplam nemsiz tohum kütlesi (g)}} \times 100 \quad [3.2]$$

3.3 Ekstraksiyon Verimine Proses Parametrelerinin Etkisi

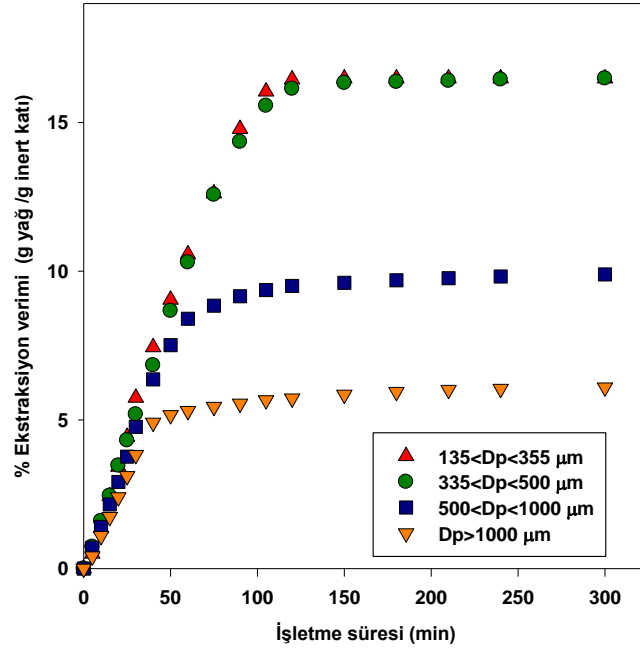
Bu bölümde yer alan tüm grafiklerde tanımlanan *% Ekstraksiyon verimi* kavramı Denklem [3.3]'de tanımlanmıştır. Burada inert katı tohum, hem yağ hem de nem+uçucu bileşen içermeyen odunsu materyali oluşturmaktadır.

$$\% \text{ Ekstraksiyon verimi} = \frac{\text{Ekstrakte edilen yağ kütlesi (g)}}{\text{inert katı tohum kütlesi (g)}} \times 100 \quad [3.3]$$

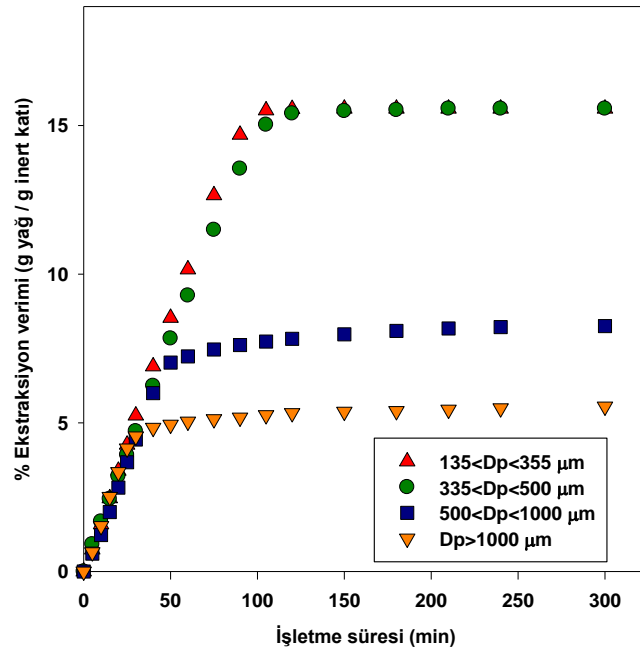
3.3.1 Tanecik çapı etkisi

Kuşburnu tohumu gibi yağlı materyallerdeki yağların SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, öğütme işlemleri kütle aktarım etkinliğinin sağlanması açısından potansiyel öneme sahiptir. Büyüklük indirgeme işlemi sonucu hem özgül yüzey alanı arttırılmakta hem de tohum yapısında depolanmış olan yağın çevrelendiği lignin ve selüloz bileşimli odunsu yapı önemli ölçüde tahribata uğratılmaktadır. Bu çalışmada, ısıtılmış işlem görmüş ve işlem görmemiş kuşburnu tohumlardaki yağın 300 bar, 40°C ve 0.045 L/h koşullarında SCCO₂ ekstraksiyonu ile gerçekleştirilen ayırma işleminde ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi; 125<Dp<355 µm, 355<Dp<500 µm, 500<Dp<1000 µm ve Dp>1000 µm fraksiyonları için araştırılmıştır.

Belirtilen koşullarda ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimleri ısıtılmış işlem görmüş ve ısıtılmış işlem görmemiş tohumlar için sırasıyla; Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu bölümde yer alan tüm deneyler; 300 bar, 40°C ve 0.045 L/h koşullarında gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm tanecik fraksiyonları için gerçekleştirilen deneylerde ekstraksiyon verim değerleri işletme süresi ile önce artmakta ve daha sonra sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Bu süreçlerde hem ısıtılmış işlem görmüş hem de işlem görmemiş tohumlarda benzer ekstraksiyon profilleri elde edilmiştir.



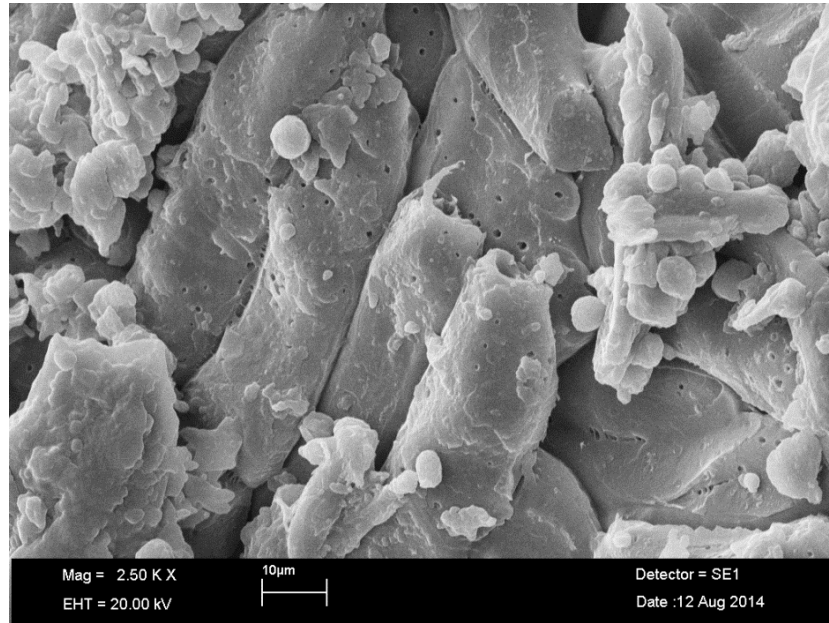
Şekil 3.1 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi [40°C, 300 bar, 0.045 L/h].



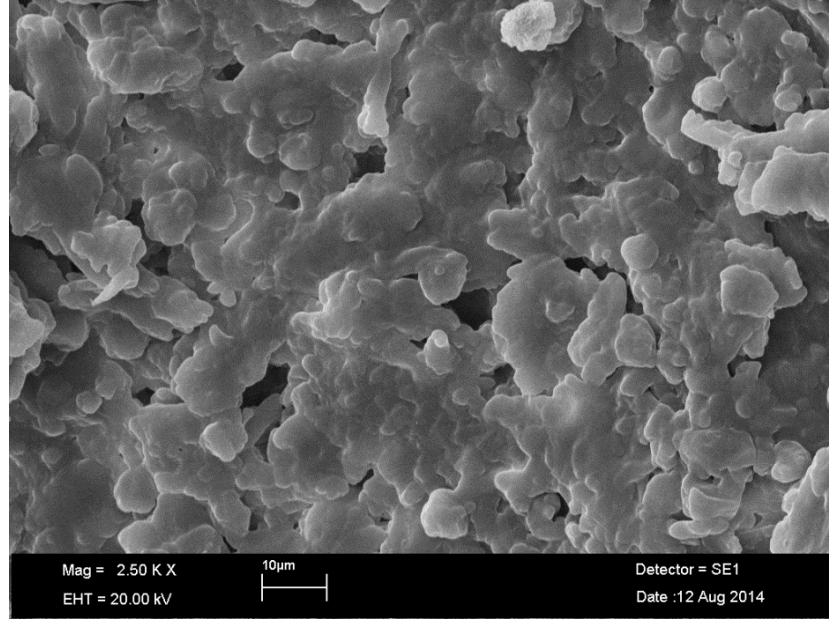
Şekil 3.2 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine tanecik çapının etkisi [40°C, 300 bar, 0.045 L/h].

Tohumlardaki başlangıç yağ içerikleri dikkate alındığında, 500 μm 'den büyük tanecikler kullanılarak 5 h süresince gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde ekstraksiyon verimlerinin yaklaşık %50'den daha az olduğu görülmektedir. Mikroskobik düzeyde bunun nedenini, Reverchon ve ark. (2000) kuşburnu tohumlarında yağı çevreleyen yaklaşık 20–30 μm çap ve birkaç yüz mikron uzunluğundaki yağ içerikli yapıların büyük tanecikli fraksiyonlarda önemli ölçüde tahrip edilememesi ve sonuçta gözenek içi kütle aktarım kısıtlamalarından dolayı ekstraksiyon veriminde artış sağlanamayacağını bildirmişlerdir. Bu görüşe ek olarak, del Vella ve ark. (2002) ise tanecik çap dağılımı gerçekleştirilen fraksiyonların farklı yağ içeriğine sahip olabileceğine dikkat çekmekte ve bu nedenle büyük tanecikli öğütülmüş tohumların bileşiminde önemli oranda neredeyse yağ içeriği olmayan tohumun sert kabuğundan (testa) oluştuğunu bildirmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, $125 < D_p < 355 \mu\text{m}$ ve $355 < D_p < 500 \mu\text{m}$ çapına sahip tanecikler ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde ise önemli bir gözenek içi kütle aktarım darboğazı ile karşılaşılmamıştır. Bu nedenle yaklaşık 2 h işletme süresi sonunda tohumlardaki yağın hemen hemen tamamı ekstrakte edilebilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan hem ısı işlem görmüş hem de ısı işlem görmemiş orijinal kuşburnu tohumlarının SEM görüntüsü sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 gösterilmiştir.



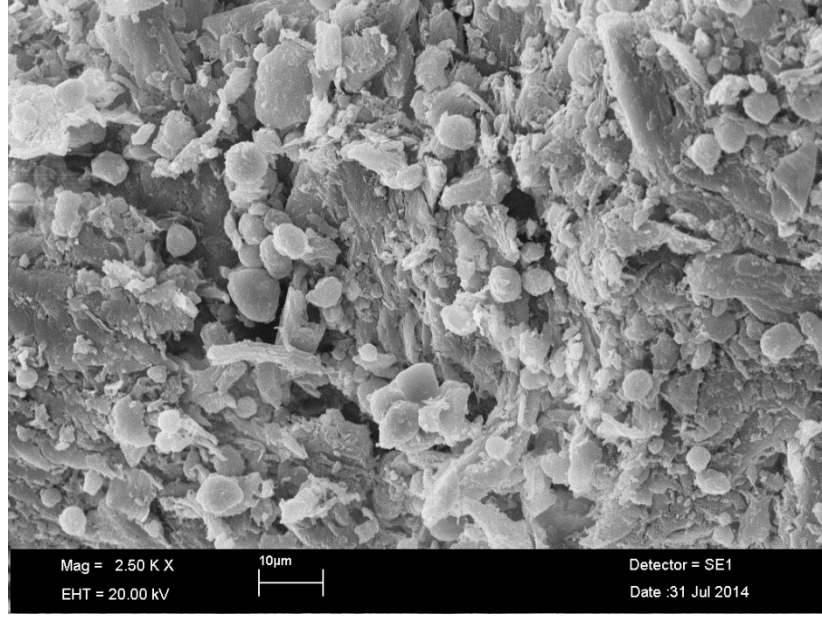
Şekil 3.3 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü [$355 < D_p < 500 \mu\text{m}$].



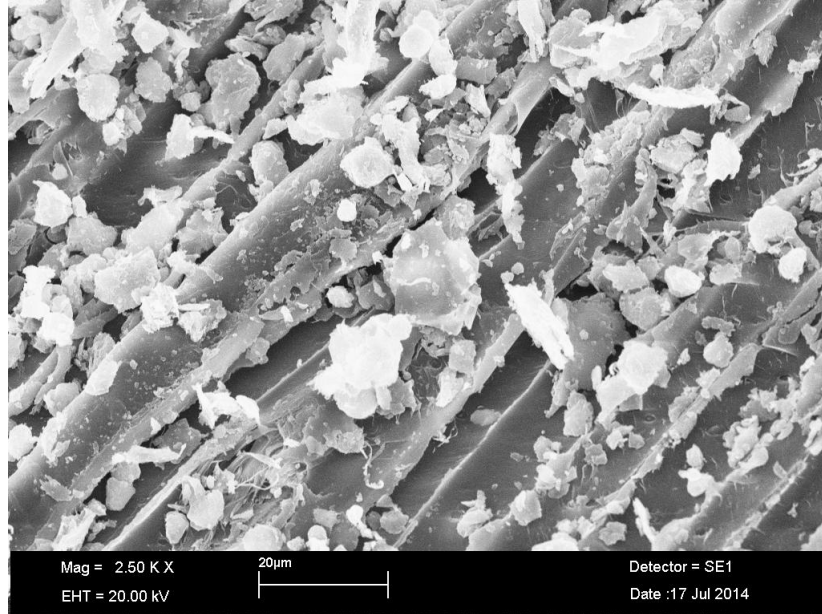
Şekil 3.4 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü [$355 < D_p < 500 \mu\text{m}$].

Isıl işlem görmemiş orijinal kuşburnu tohumların morfolojik yapıları ile kıyaslandığında ısıtılmış orijinal kuşburnu tohumlarının morfolojik yapılarında önemli değişimlerin olduğu açıkça görülmektedir. Isıl işlem görmemiş orijinal tohumlarda yağın özellikle inert katı yapı yüzeyinde homojen biçimde dağıldığı görülmektedir. Ancak tohumların ısıtılması sonucu yağın çevrelendiği lignin ve selüloz bileşimli odunsu yapının tahribata uğradığı görülmektedir. Bu da organik çözücü ekstraksiyon sürecinde neden ısıtılmış tohumların % ekstraksiyon verimlerinin daha yüksek olduğunu açıklamaktadır.

Isıl işlem görmüş ve ısıtılmış tohumlardaki yağın 300 bar ve 40°C koşullardaki SCCO₂ ile ekstraksiyonu sonucu meydana gelen morfolojik değişimlerin SEM görüntüsü ise sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Hem ısıtılmış hem de ısıtılmış kuşburnu tohumlarının SEM görüntüsü ile elde edilen yüzey morfolojileri dikkate alındığında kuşburnu tohumu yağının mikro gözenekli yapı içerisinde dağıldığı görülmektedir. Bu yapılar Reverchon ve ark. (2000) ve del Valle (2002) çalışmalarında da vurgulandığı gibi kullanılan kuşburnu tohumlarının morfolojik yapılarıyla benzer özelliktedir.



Şekil 3.5 SCCO₂ ekstraksiyonu süreci sonunda ısıl işlem görmüş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü [40°C, 300 bar, 0.045 L/h, 355<Dp<500 µm].



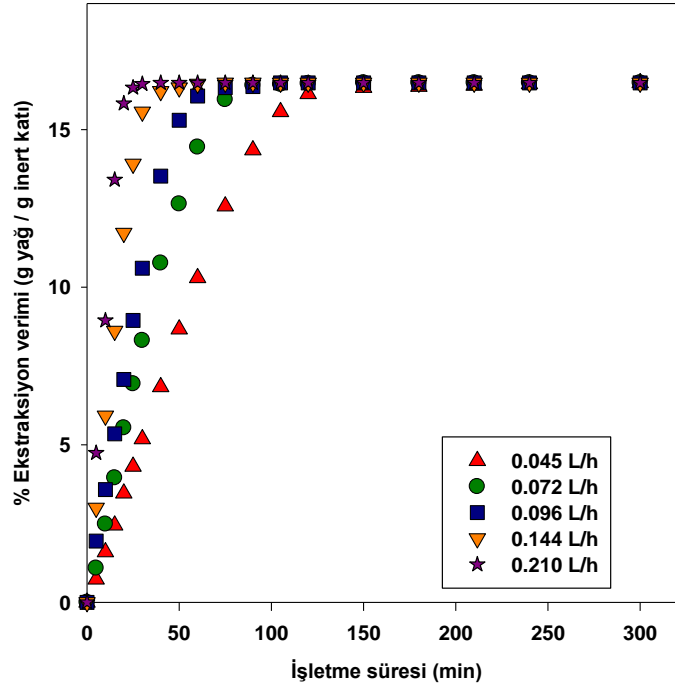
Şekil 3.6 SCCO₂ ekstraksiyonu süreci sonunda ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumunun SEM görüntüsü [40°C, 300 bar, 0.045 L/h, 355<Dp<500 µm].

Isıl işlem görmemiş tohumlarla gerçekleştirilen ayırma işlemi sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri ile kıyaslandığında, ısıtılmış işlem görmüş tohumlarla gerçekleştirilen ayırma işleminde ulaşılan ekstraksiyon verimlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni ısıtılmış işlem görmüş tohumların sıcaklık etkisinden kaynaklanan ve yapısında tahribat oluşumunun yol açtığı tohumun morfolojik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Machmudah ve ark. (2007) kuşburnu tohumlarındaki yağın SCCO₂ ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyon sürecinde 80°C koşullarında tohumun yapısal deformasyonu sonucu daha fazla yağın dolayısıyla ekstraksiyon veriminin artabileceğini vurgulamışlardır. Bu nedenle, kuşburnu marmelat yapımında tohumların vakum altında ve 72°C koşulunda ön işleme maruz kalması tohumlarda yapısal bir deformasyona neden olduğu söylenebilir. Bu bağlamda ısıtılmış işlem görmüş tohumlardan elde edilen ekstraksiyon verimleri daha yüksek olmuştur.

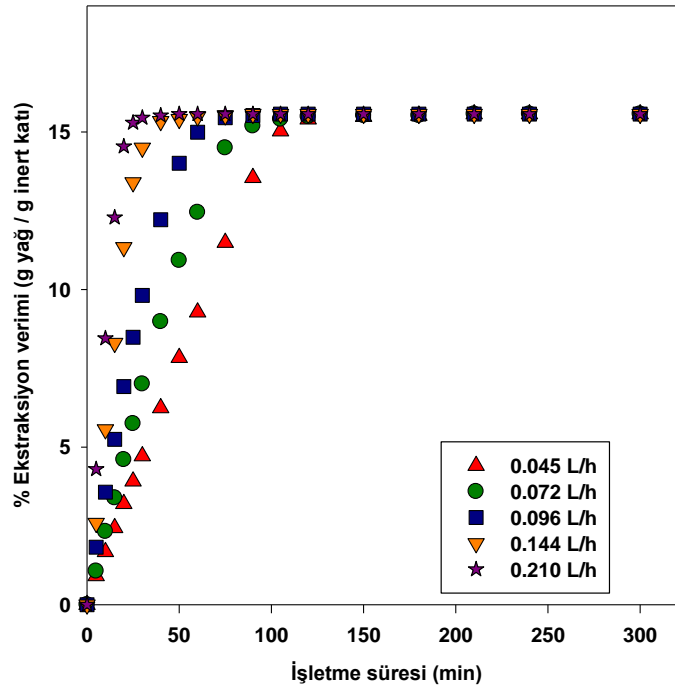
Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarının yer aldığı ekstraksiyon sürecinde 500 µm'den küçük tohumların yer aldığı ayırma işlemleri için en uygun ekstraksiyon süresi yaklaşık 120 min'dir. Ancak 500<Dp<1000 µm ve Dp>1000 µm tanecik çapına sahip örneklerin yer aldığı ayırma işleminin ilk 2 h'lık ekstraksiyon süreci sonunda tohumdaki yağın sırasıyla; ısıtılmış işlem görmüş tohum için yaklaşık %58'i ve %35'i ve ısıtılmış işlem görmemiş tohum için yaklaşık %50'si ve %34'ü tohumlardan ekstrakte edilebilmiştir. 500<Dp<1000 µm ve Dp>1000 µm çapındaki taneciklerde yağın tamamının ekstrakte edilebilmesi için 5 h'dan daha da uzun bir ekstraksiyon süresine gereksinim duyulmaktadır. Bu bağlamda, en uygun tanecik çapı 355<Dp<500 µm olarak belirlenmiş olup tohumların daha küçük çaplara indirgenmesine gereksinim duyulmayacağı açıkça görülmektedir.

3.3.2 Süperkritik çözücü akış hızı etkisi

Kuşburnu tohumu yağının ekstraksiyon verimine süperkritik çözücünün hacimsel akış hızının etkisi 0.045–0.21 L/h aralığında yer alan 5 farklı akış hızında incelenmiştir. Isıl işlem görmüş ve görmemiş 355<Dp<500 µm tanecik çapına sahip kuşburnu tohumlarının kullanıldığı ve ayrıca 300 bar ve 40°C koşullarda gerçekleştirilen bu çalışmada, ekstraksiyon veriminin işletme süresi ile değişimleri sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

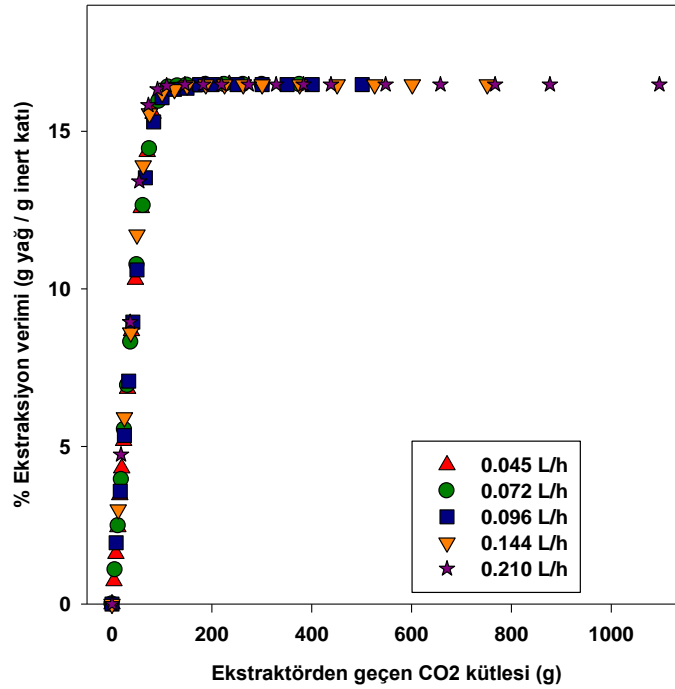


Şekil 3.7 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine süperkritik çözücü akış hızı etkisi [40°C, 300 bar, 355<Dp<500 µm].

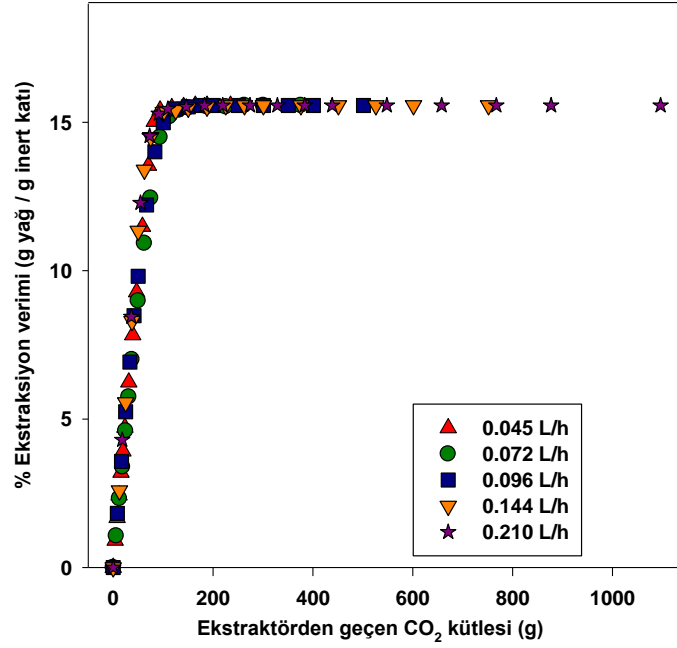


Şekil 3.8 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine süperkritik çözücü akış hızı etkisi [40°C, 300 bar, 355<Dp<500 µm].

Her iki tohum örneği için de süperkritik akışkanın hacimsel akış hızındaki artışlara bağlı olarak ulaşılan ekstraksiyon verimlerinde bir artış olmadığı saptanmıştır. Ancak hacimsel akış hızının artmasıyla ulaşılmak istenen ürün verimlerine daha kısa sürede ulaşıldığı görülmektedir. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumları kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işleminde en uygun ekstraksiyon süreleri yaklaşık olarak; 0.045 L/h için 120 min, 0.072 L/h için 90 min, 0.096 L/h için 75 min, 0.144 L/h için 40 min ve 0.21 L/h için 30 min'dir. Elde edilen ekstraksiyon verim bulguları Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görüldüğü gibi bir dolgulu kolon konfigürasyonuna sahip yüksek basınca dayanıklı ekstraktör kolonundan geçen süperkritik çözücünün kütlesine göre düzenlendiğinde, ekstraksiyon sürecinin genel olarak çözünürlük kontrollü olduğu söylenebilir. Elde edilen bulgular kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecine ilişkin bilimsel veri tabanında yer alan diğer araştırma bulguları ile paralellik göstermektedir (Reverchon ve ark. (2000); del Valle ve ark. (2004); Machmudah et ark.. (2007)) .



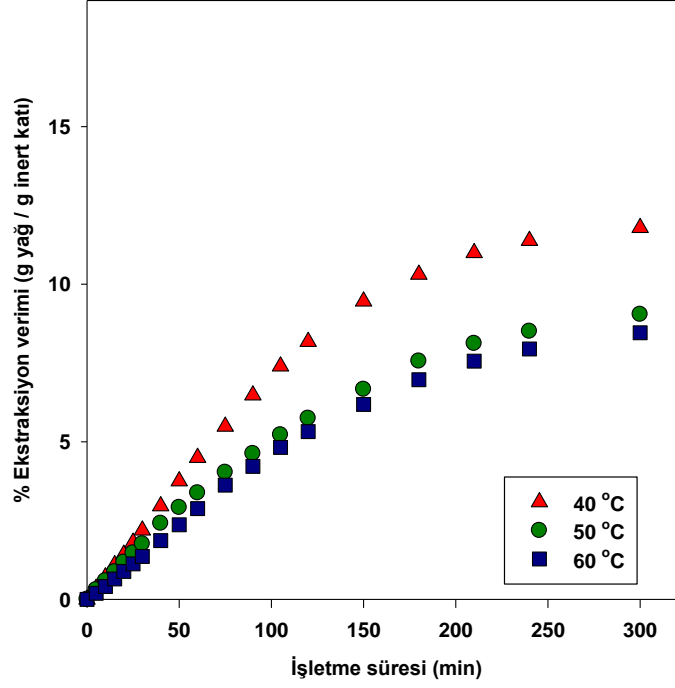
Şekil 3.9 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine ekstraktörden geçen CO₂ miktarı etkisi [40°C, 300 bar, 355<Dp<500 µm].



Şekil 3.10 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine ekstraktörden geçen CO₂ miktarı etkisi [40°C, 300 bar, 355<Dp<500 µm].

3.3.3 Ekstraksiyon sıcaklığı ve basınç etkisi

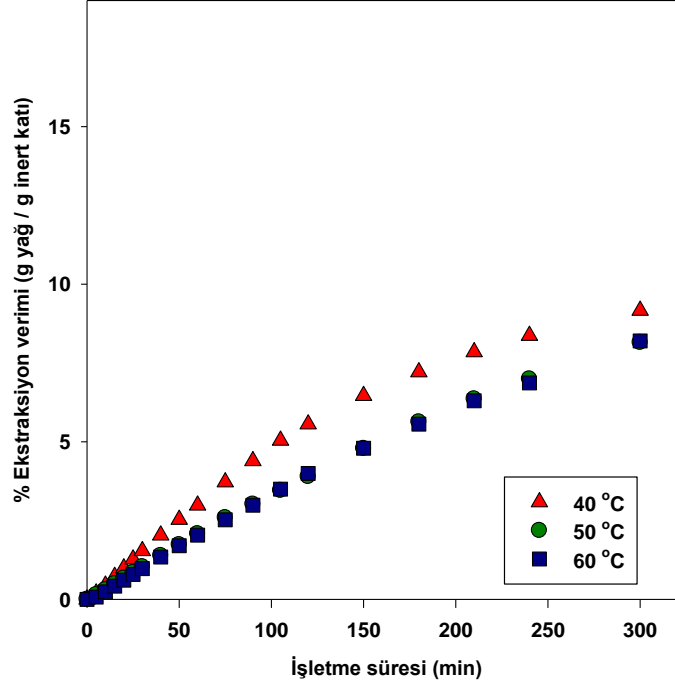
Kuşburnu tohumu yağının ekstraksiyon verimine ekstraksiyon sıcaklığı ve basıncının etkisi sırasıyla 40–60°C ve 200–400 bar aralığında yer alan 3 farklı sıcaklık ve basınç koşullarında incelenmiştir. Bu kapsamda yer alan deneylerde, ısıl işlem görmüş ve görmemiş 355<Dp<500 µm tanecik çapına sahip kuşburnu tohumları kullanılmış olup SCCO₂ hacimsel akış hızı 0.045 L/h değerinde sabit tutulmuştur. Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumlarının düşük ekstraksiyon basıncında (200 bar) ve farklı sıcaklık koşulunda (40, 50 ve 60°C) SCCO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimi Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Düşük basınç koşullarında 300 min işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verimlerinin, Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen gerçekleştirilen ve yaklaşık %16.48 g yağ/g inert tohum olarak saptanan ekstraksiyon verim değerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni düşük basınç koşullarına yağın SCCO₂ içindeki düşük çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.11 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [200 bar, 355<Dp<500 µm].

Basınç altında yoğunlaştırılmış gazların çözme güçleri sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olup çözünenin sıcaklığın artmasıyla çözünenin basınçlandırılmış gazdaki çözünürlükleri azalmaktadır. 200 bar sabit basınçta sıcaklığın artmasıyla SCCO₂'in yoğunluğu 40°C için 847 kg/m³, 50°C için 791 kg/m³ ve 60°C için 729 kg/m³ dür. Bu bağlamda, düşük basınç koşulunda sıcaklığın artması ile 300 min ekstraksiyon süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verimlerinin azaldığı görülmektedir. İncelenen işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri; 40°C için 11.79 g yağ/g inert tohum, 50°C için 9.04 g yağ/g inert tohum ve 60°C için 8.46 g yağ/g inert tohum'dur. Elde edilen bulgular ve ekstraksiyon profilleri incelendiğinde, tohumlardaki yağın tamamının ekstrakte edilebilmesi için daha uzun süreli bir işletme süresine gereksinim duyulmaktadır.

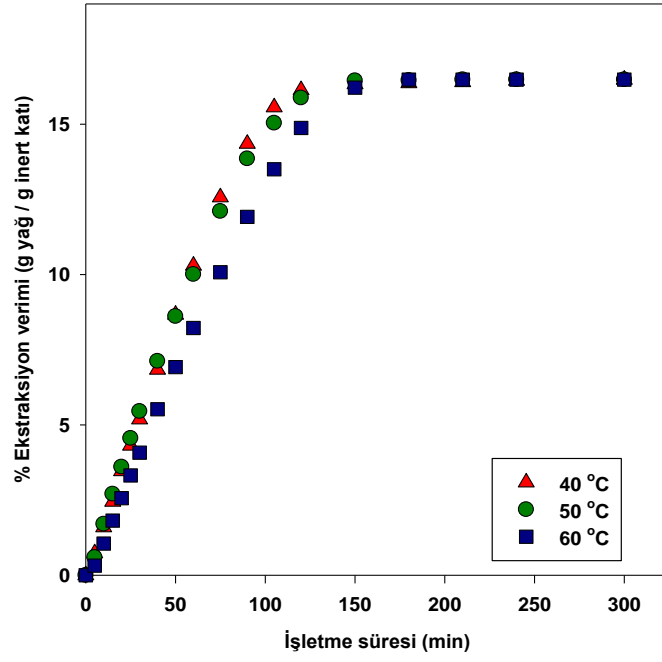
Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumlarının düşük ekstraksiyon basıncında (200 bar) ve farklı sıcaklık koşulunda (40, 50 ve 60°C) SCCO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimi ise Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



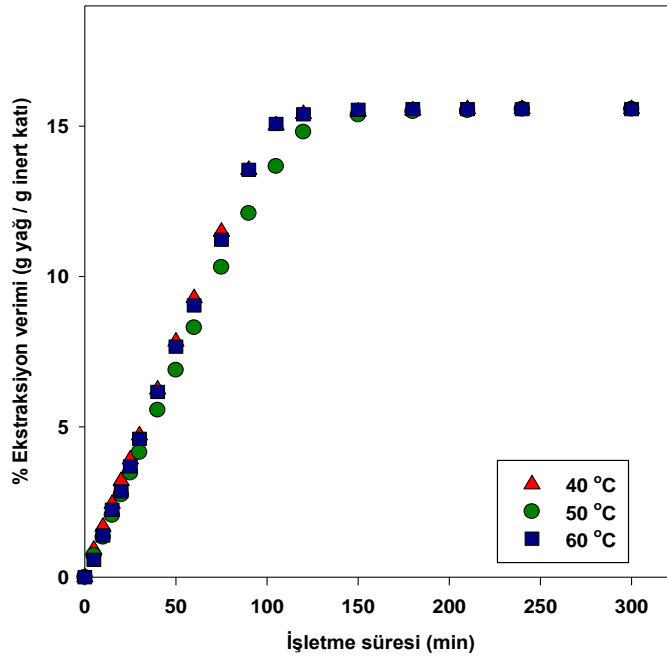
Şekil 3.12 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [200 bar, 355<Dp<500 µm].

Düşük basınç koşullarında, ısıl işlem görmemiş tohumlar ile gerçekleştirilen ayırma işleminde çok düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. 300 min işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri; 40°C için 9.16 g yağ/g inert tohum, 50°C için 8.14 g yağ/g inert tohum ve 60°C için 8.19 g yağ/g inert tohum'dur. Isıl işlem görmüş tohumlarda olduğu gibi ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri ve ekstraksiyon profilleri incelendiğinde, tohumlardaki yağın tamamının ekstrakte edilebilmesi için çok daha uzun süreli bir işletme süresine gereksinim duyulmaktadır. Düşük basınç koşulları altında ısıl işlem görmüş ve görmemiş tohumların morfolojik yapılarındaki mikroskobik düzeydeki farklılıklardan kaynaklanan taneciklerdeki gözenek içi kütle aktarım kısıtlamaları ve ayrıca çözücü ile çözünenin ara yüzey etkileşim performanslarını etkileyebileceği saptanmıştır.

Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarının orta ekstraksiyon basıncında (300 bar) ve farklı sıcaklık koşulunda (40, 50 ve 60°C) SCCO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimleri sırasıyla Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



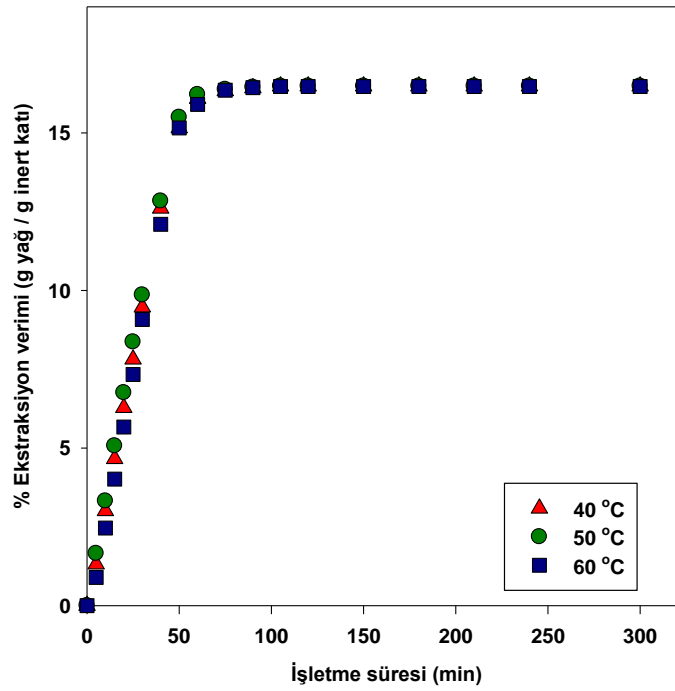
Şekil 3.13 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [300 bar, 355<Dp<500 µm].



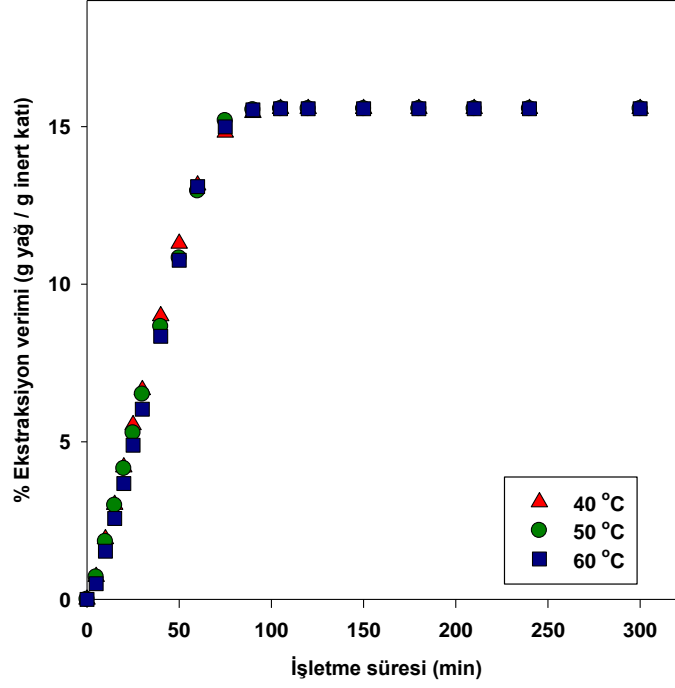
Şekil 3.14 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [300 bar, 355<Dp<500 µm].

Hem ısıtılmış hem de ısıtılmamış kuşburnu tohumlarının SCCO₂ ile ekstraksiyon süreçlerinde belirtilen tohum örneklerinden elde edilen ekstraksiyon verim değerleri Soxhlet ekstraksiyon sürecinden elde edilen ekstraksiyon verim değerlerine ulaşabilmiştir. Araştırma projesi kapsamında ekstraksiyon basınç koşulunun 300 bar olduğu durumda ısıtılmış kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağ için % ekstraksiyon verim değerleri 150 min'de yaklaşık 16.48 g yağ/g inert katı değerine ulaşmaktadır. Ancak bu optimum işletme süresi ısıtılmamış tohumlarda ise yaklaşık 15.57 g yağ/g inert katı değerine ulaşmıştır.

Isıtılmış ve ısıtılmamış kuşburnu tohumlarının yüksek ekstraksiyon basıncında (400 bar) ve farklı sıcaklık koşulunda (40, 50 ve 60°C) SCCO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde elde edilen ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değişimi ise sırasıyla Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Isıtılmış kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [400 bar, 355<Dp<500 µm].



Şekil 3.16 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde, ekstraksiyon verimine sıcaklığın etkisi [400 bar, 355<Dp<500 µm].

Orta basınç koşulundan farklı olarak, 400 bar sabit basınç altında % ekstraksiyon verim değerlerinin işletme süresi ile değişimleri dikkate alındığında incelenen tüm sıcaklık koşullarında benzer bir profile sahip olduğu görülmektedir. Bilimsel veri tabanı incelendiğinde; Reverchon ve ark. (2000) benzer ekstraksiyon profillerini 413.7 bar sabit basınç altında 790 µm ortalama tanecik çapına sahip kuşburnu tohumlarının kullanıldığı ve 0.36 kg/h SCCO₂ akış hızında ekstraksiyon sıcaklığının 40, 50 ve 70°C olduğu koşullarda elde etmişlerdir. Eggers ve ark. (2000) ise 500 bar ve üzerindeki ekstraksiyon basıncında gerçekleştirilen ayırma işleminde ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon verimine önemli bir etkisi olmadığını bildirmişlerdir.

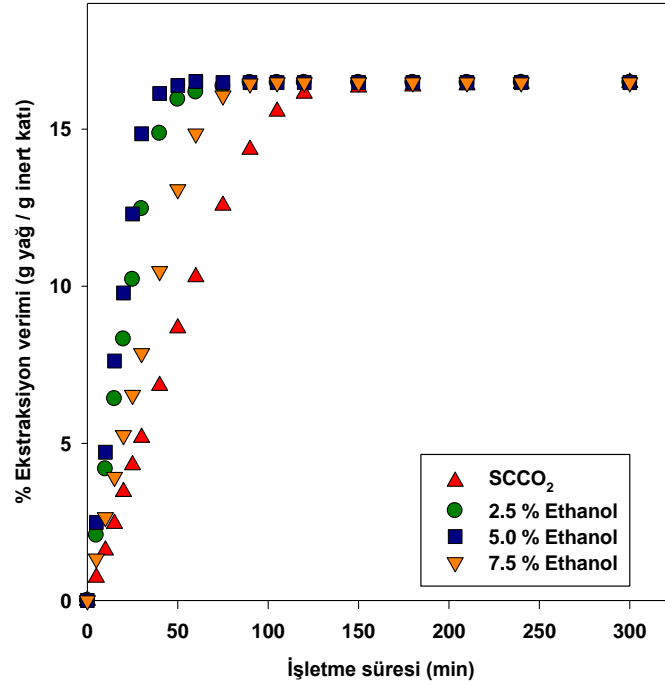
Araştırma kapsamında 400 bar sabit basınçta ısıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarındaki yağın SCCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde 75 min optimum işletme süresi olarak belirlenmiştir. Belirtilen süre sonunda ısıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağ için % ekstraksiyon verim değerleri sırasıyla; yaklaşık 16.48 g yağ/g inert katı 15.57 g yağ/g inert katı'dır.

3.3.4 Yardımcı çözücü derişimi etkisi

SCF teknolojisinde yardımcı çözücünün fonksiyonu; çözücünün çözme gücünü ve polaritesini istenilen yönde geliştirmektir. Seçimli olarak gerçekleştirilen fraksiyonlu ayırma sürecini kolaylaştırmak ve bir ya da daha fazla sayıda ekstrakte edilecek madde/maddelerin seçimli olarak ayrılmasında ve kendi aralarındaki etkileşimlerin arttırılmasında yardımcı çözücüler SCF uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dobbs (1986), organik bileşiklerin süperkritik koşullardaki çözünürlükleri üzerine polar yardımcı çözücüler kadar etkin apolar özellikteki yardımcı çözücülerin etkisini de incelemiştir. Aromatik grup içermeyen bileşiklerin çözünürlüğü, polar çözücülerin aksine apolar özellikteki yardımcı çözücüler ile önemli ölçüde arttırılmıştır. Dipol-dipol etkileşimler ve hidrojen bağlarından dolayı apolar özellikteki yardımcı çözücülerle çözünürlük derecesi önemli ölçüde arttırılmaktadır. Saf haldeki SCF'nin kritik basınç değerinden daha yüksek kritik basınç değerine sahip bir yardımcı çözücü düşük miktarda olsa bile çözücü karışımının kritik basıncının artmasına neden olur (Salgın 2004).

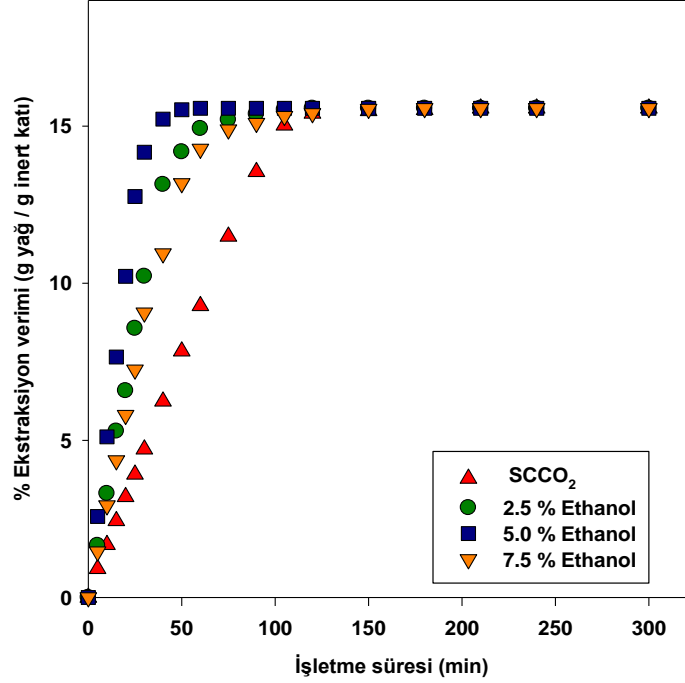
Yardımcı çözücü derişiminin artması ile çözünürlük değeri de artar. CO₂ gibi apolar özellikteki bir çözücü karışımının bileşiminde yer alan yardımcı çözücüler ise çözünürlük değerindeki artışa büyük katkı sağlar. Bunun yanı sıra süperkritik akışkan+yardımcı çözücü karışımının çözme gücü sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olup yoğunlukları da değişmektedir.

Bu çalışmada da yardımcı çözücü olarak GRAS özellikteki etanol yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır. 355<D_p<500 µm tanecik çapına sahip hem ısıtılmış işlem görmüş hem de ısıtılmış işlem görmemiş kuşburnu tohumlarındaki yağın SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine yardımcı çözücü derişiminin etkisi; 300 bar, 40°C, 0,045 L/h koşullarında araştırılmıştır. Yardımcı çözücü derişimleri ise %2.5, 5 ve 7.5 (v/v) değerinde sabit tutulmuştur. Bu koşullarda ekstraksiyon veriminin işletme süresi ile derişimleri ısıtılmış işlem görmüş tohumlar için Şekil 3.17 ve ısıtılmış işlem görmemiş Şekil 3.18'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumlarının SC ekstraksiyon sürecinde yardımcı çözücü etanol derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi [300 bar, 40°C, 0.045 L/h, 355<Dp<500 µm].

Her iki tohumun yer aldığı ayırma işleminde ulaşılan ürün verimlerinde önemli bir artış beklenildiği gibi sağlanamamıştır. Ancak ayırma işlemi için gerekli optimum işletme süresinin yardımcı çözücü derişiminin artmasıyla önce arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu bağlamda en uygun yardımcı çözücü derişimi %5 (v/v) olarak saptanmıştır. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarının SCCO₂ ekstraksiyon sürecine yardımcı çözücü olarak seçilen etanol ile optimum ekstraksiyon süresi hemen hemen ½ oranında azaldığı saptanmıştır. 300 bar ve 40°C koşulunda incelenen yardımcı çözücü derişimi aralığında SCF karışımının yoğunluğu 922–929 kg/m³ arasında değişmektedir. Ancak 300 bar ve 40°C koşullarında tek başına CO₂'in yoğunluğu ise 918 kg/m³'tür. Görüldüğü gibi süperkritik çözücünün yoğunluğunda önemli bir değişim olmamasına karşın %5 (v/v) etanol kullanıldığında başlangıç ekstraksiyon hızları hemen hemen 2.5 kat artmıştır.



Şekil 3.18 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumlarının SC ekstraksiyon sürecinde yardımcı çözücü etanol derişiminin ekstraksiyon verimine etkisi [300 bar, 40°C, 0.045 L/h, 355<Dp<500 µm].

3.4 Proses Parametrelerinin Başlangıç Ekstraksiyon hızı ve Kuşburnu Yağının Süperkritik Akışkan İçindeki Çözünürlüğüne Etkisi

Tanecik çapı, süperkritik çözücü akış hızı, ekstraksiyon sıcaklığı ve basıncının yanı sıra etanol derişimi gibi SFE sürecinde temel proses parametrelerinin başlangıç ekstraksiyon hızı (R_{Ext}) ve kuşburnu yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi de araştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen bulgular hem ısıl işlem görmüş hem de ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumları için incelenmiş olup elde edilen bulgular Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Çizelge sunulan R_{Ext} ve çözünürlük değerleri Şekil 3.17 ile Şekil 3.18 arasında verilen % ekstraksiyon verimlerinin işletme süresi ile değışimleri hemen hemen iki lineer bölgeden oluşmaktadır. Birinci lineer bölgede ekstraksiyon verimindeki artış ikinci lineer bölgedeki artıştan çok daha büyüktür. Ekstraksiyon verimi işletme süresi ile önce artmakta daha sonra hemen hemen sabit bir değerler gelmektedir. Birinci lineer bölgede ekstraksiyon verimindeki büyük artış, öğütülmüş kuşburnu tohumlarının yüzey ve yüzeye yakın bölgelerde serbest halde bulunan yağın sadece SCF içerisindeki çözünürlüğüne bağlı olarak ekstrakte edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede ekstraksiyon verimine etki eden en büyük etken ürünün SCCO₂ içerisindeki çözünürlüğüdür. Birinci lineer bölgedeki

ekstraksiyon verimindeki artış yüzey üzerinde serbest halde bulunan yağların ekstrakte edilmesinden sonra yaklaşık olarak dengeye gelir. İkinci lineer bölgede ise ekstraksiyon işlemi difüzyon kontrollü olup, bu bölgede gözenek içi kütle aktarım dirençlerinin fazla olması nedeni ile ikinci lineer bölgede ekstrakte edilen yağ miktarları çok azdır. Kuşburnu tohumu yağının SFE sürecinde R_{Ext} ve yağın çözünürlüğü sırasıyla; birim zamanda birim kuru inert katı başına ekstrakte edilen yağ miktarı ve birim SCF hacmi içinde çözünen yağ miktarı olarak tanımlanmıştır. Ekstraksiyon başlangıç hızları ve çözünürlük değerleri çözücü tüketimi değerleri ya da işletme süresine karşı ekstraksiyon verimlerinin çizildiği ekstraksiyon gradyanlerinin birinci lineer bölgesinde ilk 30 min'de elde edilen değerlerden yararlanarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.1'de yer alan SCF'ların yoğunluk değerleri ise belirtilen sıcaklık, basınç ve yardımcı çözücü derişim değerlerine bağlı olarak bir paket program (SF-SolverTM Software for Supercritical Fluid Analysis, ISCO Inc., Lincoln, NE, USA) yardımıyla hesaplanmıştır.

Kuşburnu tohumlarının tanecik çaplarının artmasıyla; 300 bar, 40°C ve 0.045 L/h koşullarında gerçekleştirilen ayırma işleminde R_{Ext} ve yağın SCCO₂ içindeki çözünürlüğündeki değişimleri hem işlem görmüş hem de işlem görmemiş kuşburnu tohumlarında azalmaktadır. Isıl işlem görmüş tohumlarda bu değişimler daha da belirgin bir şekilde gerçekleşmiş olup tanecik çaplarının artmasıyla; ısıl işlem görmüş tohumlarında yağın çözünürlüğü 5.939 g/L'den 3.887g/L'ye ve başlangıç ekstraksiyon hızları ise 116.8 g/kg/h'den 76.4 g/kg/h'e düşmektedir. Isıl işlem görmemiş tohumlarda ise yağın çözünürlüğü 5.403 g/L'den 4.092 g/L'ye ve başlangıç ekstraksiyon hızları ise 105.2 g/kg/h'den 79.7 g/kg/h'e azalmaktadır. Bu azalmalar tanecik yapılarındaki mikroskobik düzeydeki değişimler ve yapılarda yağların konumuna ve derişimine bağlı olduğu söylenebilir.

Sabit bir tanecik çapı aralığındaki (355<Dp<500 µm) kuşburnu tohumlarının 300 bar ve 40°C koşullardaki SCCO₂ ekstraksiyon sürecine SCCO₂ akış hızının başlangıç ekstraksiyon hızına ve yağın SCCO₂ içindeki çözünürlüğüne etkisi incelendiğinde; hem işlem görmüş hem de işlem görmemiş kuşburnu tohumlarında başlangıç reaksiyon hızlarının çözücü hızının artmasıyla arttığı saptanmıştır. Ekstraksiyon işlemi için prosese beslenen birim zamandaki çözücü miktarındaki artış sayesinde birim zamanda daha fazla miktarda yağın çözünebildiği görülmektedir. Ancak ısıl işlem görmemiş tohumlara kıyasla, daha öncede belirtildiği gibi ısıl işlem görmüş

tohumların morfolojik yapılarındaki farklılık nedeniyle bu tohumlarla gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde başlangıç ekstraksiyon hızlarının daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Başlangıç ekstraksiyon hızının artması katı faz için kesikli işletim konfigürasyonuna sahip proseslerde ekonomik açıdan en uygun işletim sürelerini saptanması açısından önemlidir. SCCO₂ akış hızının 0.045 L/h'den 0.21 L/h'e artması başlangıç reaksiyon hızları ile ısıl işlem görüp görmemesine bağlı olarak hem ısıl işlem görmüş hem ısıl işlem görmemiş tohumlarda başlangıç reaksiyon hızları sırasıyla; 104.5 g/kg/h'den 412.1 g/kg/h'e ve 92.5 g/kg/h'den 381.9 g/kg/h'e artmıştır. Ancak akış hızına bağlı olarak kuşburnu yağının SCCO₂ ortamında çözünürlüğü; ısıl işlem görmüş tohumlar kullanıldığında 5.265 ±0.047 g/L ve işlem görmüş tohumlar kullanıldığında ise 4.707 ±0.106 g/L arasında değişmektedir.

Çizelge 3.1 Proses parametrelerinin başlangıç ekstraksiyon hızı ve kuşburnu yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi

Proses Parametreleri						Isıl işlem Görmüş		Isıl işlem Görmemiş	
D _p (µm)	Q (L/h)	P (bar)	T (°C)	%(v/v) Etanol	ρ (kg/m ³)	S (g/L ⁻¹)	R _{Ext} (g/kg/h)	S (g/L ⁻¹)	R _{Ext} (g/kg/h)
125<D _p <355						5.939	116.8	5.403	105.2
355<D _p <500	0.75	300	40	-	918	5.312	104.5	4.751	92.5
500<D _p <1000						4.889	96.1	4.705	91.6
D _p >1000						3.887	76.4	4.092	79.7
	0.75		40			5.312	104.5	4.751	92.5
	1.2		40			5.282	166.2	4.441	136.8
355<D _p <500	1.6	300	40	-	918	5.200	204.6	4.789	185.6
	2.4		40			5.213	292.3	4.721	276.0
	3.5		40			5.320	412.1	4.832	381.9
		200			847	2.150	44.34	1.531	31.26
		300	40		918	5.312	104.5	4.751	92.5
		400			962	9.870	191.2	7.201	138.2
		200			791	1.623	35.82	0.963	21.6
355<D _p <500	0.75	300	50	-	879	5.092	109.9	4.306	83.3
		400			927	9.656	194.2	6.699	133.4
		200			729	1.175	28.14	0.878	20.8
		300	60		836	4.181	85.9	4.097	93.4
		400			893	8.978	187.3	6.234	128.8
					918	5.312	104.5	4.751	92.5
355<D _p <500	0.75	300	40	2.5	922	11.746	229.86	10.299	199.62
				5	926	13.279	258.66	12.695	244.86
				7.5	929	8.083	156.9	8.792	169.02

Sıcaklık ve basınç gibi temel proses parametrelerinin başlangıç reaksiyon hızı ve yağın çözünürlüğüne etkisi de incelenmiştir. SCCO₂'in çözme gücü yoğunluğundan dolayı sıcaklık ve basınca bağlıdır. Sabit sıcaklıkta basıncın artması ile süperkritik çözücünün yoğunluğu arttığından dolayı hem ısıl işlem görmüş hem de ısıl işlem

görmemiş kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlükleri de artmıştır. Isıl işlem görmemiş tohumlar ile kıyaslandığında, bu artışların ısıl görmüş tohumlarda daha yüksek olduğu görülmektedir.

Hem ekstraksiyon verimliliği hem de ekonomik açıdan değerlendirildiğinde en uygun işletme koşulları için 355<Dp<500 µm tanecik çapına sahip kuşburnu tohumlarındaki yağın SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde en uygun işletme koşulları 2 h işletme süresi, 40°C ekstraksiyon sıcaklığı, 300 bar ekstraksiyon basıncı ve 0.045 L/h SFE olarak saptanmıştır. Bu koşullarda yağı geri kazanımında yardımcı çözücü etanol ve derişiminin başlangıç ekstraksiyon hızına ve yağın çözünürlüğüne etkisi incelendiğinde %5(v/v) derişim koşulunda maksimum R_{Ext} ve çözünürlük değerlerine ulaşılmıştır. Hem ısıl işlem görmüş hem de ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu için yardımcı çözücü derişiminin artmasıyla R_{Ext} ve yağın çözünürlük değerleri önce artmakta sonra azalmaktadır. SCCO₂ ekstraksiyon süreci ile kıyaslandığında, CO₂ ile birlikte %5(v/v) etanol kullanıldığında hem R_{Ext} hem de yağın çözünürlüğünün yaklaşık 2.5 kat artmaktadır. %5(v/v) derişiminde etanol katkısı sayesinde maksimum R_{Ext} ve yağın çözünürlükleri sırasıyla; ısıl işlem görmüş tohumlar için 258.66 g/kg/h ve 13.279 g/L iken ısıl işlem görmemiş tohumlar içinse 244.86 g/kg/h ve 12.695 g/L olarak belirlenmiştir.

3.5 Kuşburnu Yağının Çözünürlüğü ve Çözünürlük Modelleri

Çözünürlük tahmini için yarı ampirik denklemler olan, Chrastil çözünürlük modeli (Chrastil, 1982), del Valle ve Aguilera çözünürlük modeli (del Valle ve Aguilera, 1988), Adachi–Lu çözünürlük modeli (Adachi ve Lu, 1983) ve Sparks çözünürlük modeli (Sparks ve ark., 2008) bitkisel kaynaklı yağların SCCO₂ içerisindeki çözünürlükleri için sıklıkla kullanılır. SCCO₂ içerisinde çözücü yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak yağların çözünürlüğü denklem [3.4]-[3.7]'de verilmiştir.

Chrastil (1982) tarafından önerilen yarı ampirik çözünürlük modeli Denklem [3.4]'de tanımlanmıştır.

$$S = \rho^{\alpha_1} e^{(\beta_1 + \frac{\beta_2}{T})} \quad [3.4]$$

del Valle ve Aguilera (1988) ise Chrastil çözünürlük modelindeki çözünürlüğün sıcaklıkla hassasiyeti arttırmak amacı ile Denklem [3.5]'de verilen çözünürlük modelini önermiştir.

$$S = \rho^{\alpha_1} e^{\left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{T} + \frac{\beta_3}{T^2}\right)} \quad [3.5]$$

Adachi ve Lu (1983) yukarıda önerilen modellerde hem sıcaklık hem de basınç koşullarının çözünürlük modelindeki hassasiyetini geliştirmek amacıyla Denklem [3.6]'da verilen ve Adachi-Lu eşitliği ya da Adachi-Lu çözünürlük modeli olarak bilinen yarı ampirik modeli önermiştir.

$$S = \rho^{\alpha_1 + \alpha_2 \rho + \alpha_3 \rho^2} e^{\left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{T}\right)} \quad [3.6]$$

Sparks ve ark. (2008) ise Adachi-Lu çözünürlük modelindeki basıncın etkisini modifiye ederek Denklem [3.7]'de verilen ve Sparks çözünürlük modeli olarak bilinen yarı ampirik modele indirgemıştır.

$$S = \rho^{\alpha_1 + \alpha_2 \rho} e^{\left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{T}\right)} \quad [3.7]$$

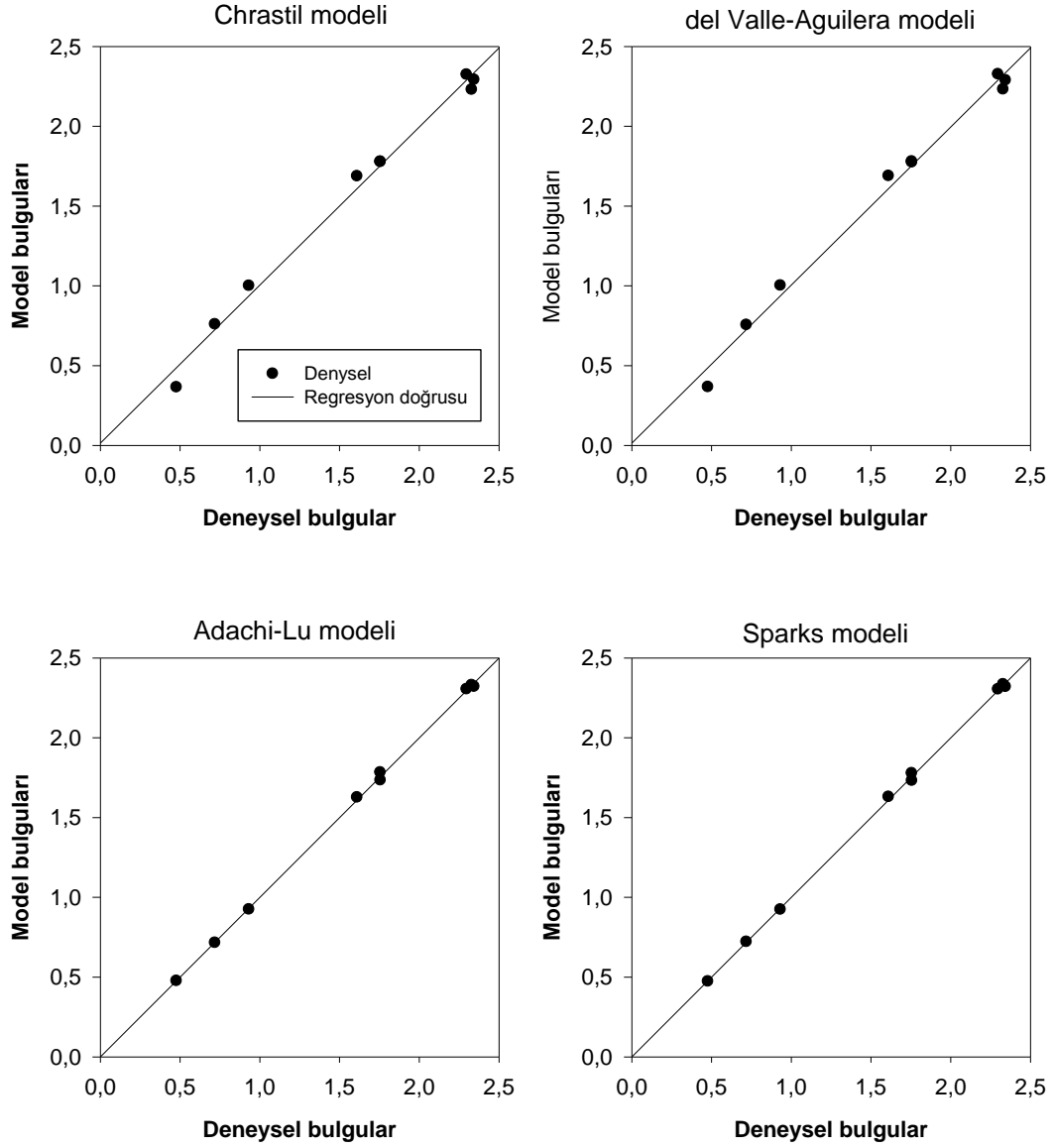
Modellerde yer; **S**: yağın SCF içindeki çözünürlük değerin (g/L), **ρ** : SCF'in yoğunluğu (g/L), **T**: Mutlak sıcaklık (K) ve **α_1** , **α_2** , **α_3** , **β_1** , **β_2** ve **β_3** ise model sabitlerdir.

Bu çalışmada, Çizelge 3.1'de tanımlanan kuşburnu tohumu yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlük değerlerinin yarı ampirik modellerle tanımlanabilmesinde yukarıda verilen denklemler kullanılmıştır. Bu denklemlerde yer alan model sabitleri ve elde edilen model bulguları ile deneysel bulgular arasındaki uyumluluğun oldukça yüksek olduğu Çizelge 3.2'de görülmektedir. Çözünürlük modellerinde yer alan **α_1** , **α_2** , **α_3** , **β_1** , **β_2** ve **β_3** model sabitlerinin belirlenmesi için Denklem [3.4], [3.5], [3.6] ve [3.7]'nin lineerleştirilmiş formlarının nonlineer regresyonu ile belirlenmiştir. Nonlineer regresyon işlemi için statistik XL (version 6.0) yazılım programı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Kuşburnu yağının SCF içinde çözünürlüğünü tanımlayan model ve model sabitleri

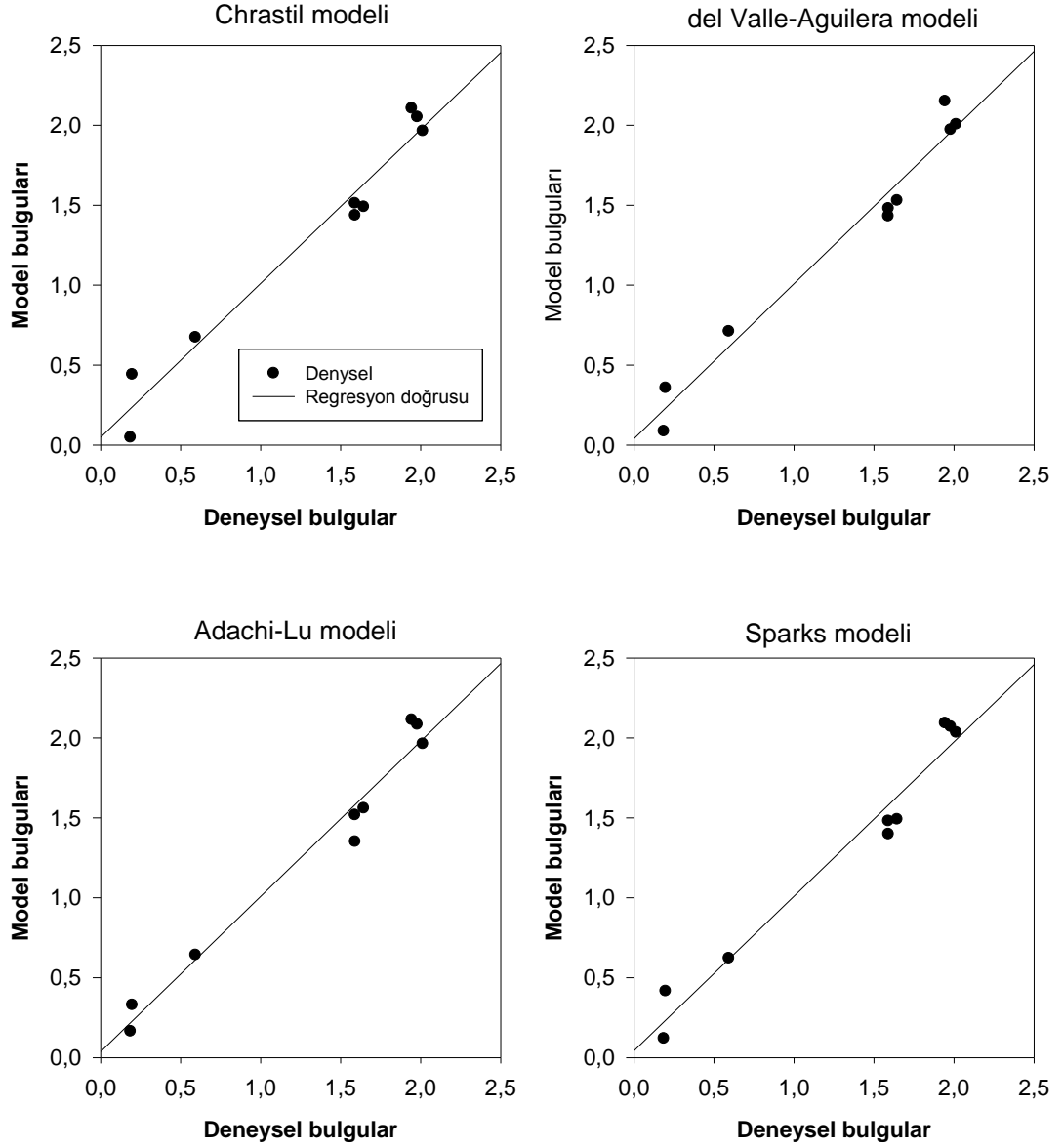
Çözünürlük Modelleri	Model Sabitleri						
	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3	r^2
Isıl işlem görmüş tohum							
Chrastil modeli (Denklem [3.4])	9.657×10^0			-5.056×10^1	-4.241×10^3		0.990
del Valle-Aguilera modeli (Denklem [3.5])	9.658×10^0			-4.403×10^1	-8.464×10^3	6.812×10^5	0.990
Adachi-Lu modeli (Denklem [3.6])	-2.352×10^1	8.067×10^3	-1.870×10^{-5}	1.363×10^2	-4.325×10^3		0.999
Sparks modeli (Denklem [3.7])	-6.413×10^0	2.480×10^3		4.386×10^1	-4.342×10^3		0.999
Isıl işlem görmemiş tohum için							
Chrastil modeli (Denklem [3.4])	1.014×10^1			-5.279×10^1	-4.673×10^3		0.963
del Valle-Aguilera modeli (Denklem [3.5])	1.017×10^1			7.979×10^1	-9.039×10^4	1.383×10^7	0.969
Adachi-Lu modeli (Denklem [3.6])	-2.871×10^2	9.520×10^{-2}	-3.131×10^{-5}	1.558×10^3	-4.455×10^3		0.971
Sparks modeli (Denklem [3.7])	-6.103×10^{-1}	1.660×10^{-3}		1.040×10^1	-4.741×10^3		0.966

Isıl işlem görmüş kuşburnu çekirdeği yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlüğüne ilişkin önerilen çözünürlük modellerine uyumu Şekil 3.19'de gösterilmiştir. Deneysel bulguların model bulguları kıyaslandığında Adachi-Lu modeli ile Sparks modelinin büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.19 Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu için elde edilen çözünürlük bulgularının model sonuçları ile karşılaştırılması.

Isıl işlem görmemiş kuşburnu çekirdeği yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlüğüne ilişkin önerilen çözünürlük modellerine uyumu ise Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Deneysel bulguların model bulguları kıyaslandığında ise del Valle-Aguilera modeli ile Sparks modelinin büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.20 Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu için elde edilen çözünürlük bulgularının model sonuçları ile karşılaştırılması.

3.5 Yağ Asidi Bileşimine Ekstraksiyon Süreçlerinin Etkisi

SFE ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kuşburnu tohumu yağlarının bileşimindeki yağ asitlerinin analizi gaz kromatografi analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon yöntemi ve işletme koşullarına bağlı olarak hem ısıl işlem görmüş hem de ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının bileşiminde en fazla bulunan yağ asitleri Çizelge 3.3'de sunulmuştur. Ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşulları dikkate alındığında elde edilen kuşburnu tohumu yağının bileşiminde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi; %2.42 \pm 1.10 palmitik asit, %2.15 \pm 0.35 stearik asit, %20.63 \pm 0.13 oleik asit, %47.94 \pm 0.96 linoleik asit, %20.75 \pm 1.13 linolenik asit ve %1.01 \pm 0.07 araşidik asit olarak saptanmıştır. Isıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi ise %2.42 \pm 0.09 palmitik asit, %2.15 \pm 0.35 stearik asit, %20.63 \pm 0.27 oleik asit, %47.94 \pm 0.44 linoleik asit, %20.75 \pm 0.81 linolenik asit ve %1.01 \pm 0.06 araşidik asit olarak saptanmıştır. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağlar dikkate alındığında; doymamış yağ asitlerinin (oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit) doymuş yağ asitlerine (palmitik asit, stearik asit ve araşidik asit) oranları ortalama olarak sırasıyla; 16.04 \pm 0.94 ve 13.21 \pm 0.30'dir. Isıl işlem görmüş tohumların %5.58 \pm 0.33'ü doymuş yağ asitlerinden oluşurken ısıl işlem görmemiş tohumların ise %6.79 \pm 0.15'i doymuş yağ asitlerinden oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, ısıl işlem görmüş tohumların %89.32 \pm 0.22'si doymamış yağ asitlerinden oluşurken ısıl işlem görmemiş tohumların ise %78.72 \pm 0.24'ü doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Süreli yayın literatüründe kuşburnu tohumu yağının hem organik çözücü ekstraksiyonu hem de SCCO₂ ekstraksiyonu sonucu elde edilen yağda yağ asidi bileşimlerinin hemen hemen benzer olduğu görülmektedir. Yüksek lisans tez projesi kapsamında elde edilen yağ asidi bileşimleri ve süreli yayın literatüründe yer alan çalışmalarda yağ asidi bileşimlerinin farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni tüm bu çalışmalarda kullanılan kuşburnu tohumu türlerindeki farklılıklardan ve farklı bölgelerde yetiştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

1

Çizelge 3.3 Kuşburnu yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen yağların bileşimleri

	Yağ asitleri					
	Palmitik asit (C16:0)	Stearik asit (C18:0)	Oleik asit (C18:1)	Linoleik asit (C18:2)	Linolenik asit (C18:3n3)	Araşidik asit (C20:0)
Isıl işlem görmüş tohum						
Soxhlet ekstraksiyonu	2.52	1.87	20.68	46.98	21.88	0.97
SFE (sadece CO ₂) 40°C, 300 bar, 0.045 L/h	2.42	2.08	20.50	48.31	20.42	0.98
SFE (CO ₂ + %5 (v/v) etanol 40°C, 300 bar, 0.045 L/h	2.33	2.50	20.70	48.54	19.94	1.08
Isıl işlem görmemiş tohum						
Soxhlet ekstraksiyonu	3.84	2.14	19.45	48.45	22.04	0.75
SFE (sadece CO ₂) 40°C, 300 bar, 0.045 L/h	3.71	2.16	19.46	49.01	21.17	0.84
SFE (CO ₂ + %5 (v/v) etanol 40°C, 300 bar, 0.045 L/h	3.71	2.39	19.87	49.21	20.49	0.84

4.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, İlay-Öztemiz Tarım Orman Gıda Ltd.Şti. (Şarkışla, Türkiye) tarafından organik kuşburnu marmeladı üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan hem ısıtılmış hem de ısıtılmamış kuşburnu meyvelerinin tohumları kullanılmıştır. Süreli yayın literatüründe ısıtılmış kuşburnu tohumlarından yola çıkılarak tohumlardaki yağın süperkritik koşullardaki CO₂ ekstraksiyon sürecine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bunun yanı sıra, kuşburnu tohumlarındaki yağın SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimini geliştirmek amacıyla bir organik sıvı (örneğin etanol gibi) çözücünün yardımcı çözücü etkisinin incelendiği bir çalışmaya da rastlanılmamıştır. Bu yönleri dikkate alındığında bu çalışma süreli yayın veri tabanındaki öngörülen eksikliklerin giderilmesi açısından orijinal niteliktedir.

Kuşburnu tohumlarındaki yüksek linoleik bileşimine sahip yağın SCCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine, başlangıç ekstraksiyon hızına ve yağın SCF içindeki çözünürlüğüne;

Tanecik çapı etkisi	: $125 \leq D_p < 1000 \mu\text{m}$
SCCO ₂ akış hızı etkisi	: 0.045 – 0.21 L/h
İşletme basıncı	: 200 – 400 bar
İşletme sıcaklığı	: 40– 60°C
Yardımcı çözücü	: Etanol
Yardımcı çözücü derişimi	: %2.5 – 7.5 (v/v)

gibi temel proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

Hem ısıtılmış hem de ısıtılmamış kuşburnu tohumlarındaki yağın SFE süreci için $355 < D_p < 500 \mu\text{m}$ tanecik çapına sahip tohumların kullanıldığı ayırma işleminde en uygun işletme koşulları; 300 bar, 40°C ve 0.045 L/h olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tohumlardaki hemen hemen tüm yağın geri kazanımı 2 h içerisinde gerçekleşebilmektedir.

SCCO₂ içerisine %5(v/v) etanol eklendiği durumda ise tohumlardaki hemen hemen tüm yağın geri kazanımı için belirlenen en uygun işletme süresi yarı yarıya azalmaktadır.

Yüksek lisans tez projesi kapsamında yağın SCF içindeki çözünürlüğü de araştırılmış olup elde edilen bulgular yarı ampirik denklemler olan, Chrastil çözünürlük modeli, del Valle ve Aguilera çözünürlük modeli, Adachi–Lu çözünürlük modeli ve Sparks çözünürlük modeli ile uyumu incelenmiştir. Isıl işlem görmüş kuşburnu çekirdeği yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlüğüne ilişkin deneysel bulgular model bulguları kıyaslandığında Adachi–Lu modeli ile Sparks modelinin büyük bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Isıl işlem görmemiş kuşburnu çekirdeği yağının SCCO₂ ortamındaki çözünürlüğüne ilişkin deneysel bulguların ise del Valle-Aguilera modeli ile Sparks modelleri ile büyük bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Hekzan ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyon işleminin yanı sıra hem SCCO₂ hem de SCCO₂ + %5(v/v) etanol ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde elde edilen kuşburnu tohumu yağının bileşiminde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Isıl işlem görmüş kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi; %2.42 ±1.10 palmitik asit, %2.15 ±0.35 stearik asit, %20.63 ±0.13 oleik asit, %47.94 ±0.96 linoleik asit, %20.75 ±1.13 linolenik asit ve %1.01 ±0.07 araşidik asit olarak belirlenmesine karşın ısıl işlem görmemiş kuşburnu tohumu yağının ortalama yağ asidi bileşimi ise %2.42 ±0.09 palmitik asit, %2.15 ±0.35 stearik asit, %20.63 ±0.27 oleik asit, %47.94 ±0.44 linoleik asit, %20.75 ±0.81 linolenik asit ve %1.01 ±0.0 araşidik asit olarak belirlenmiştir. Isıl işlem görmüş ve görmemiş kuşburnu tohumlarından ekstrakte edilen yağlar dikkate alındığında; doymamış yağ asitlerinin (oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit) doymuş yağ asitlerine (palmitik asit, stearik asit ve araşidik asit) oranları ortalama olarak sırasıyla; 16.04 ±0.94 ve 13.21 ±0.30'dir. Isıl işlem görmüş tohumların %5.58 ±0.33'ü doymuş yağ asitlerinden oluşurken ısıl işlem görmemiş tohumların ise %6.79 ±0.15'i doymuş yağ asitlerinden oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, ısıl işlem görmüş tohumların %89.32 ±0.22'si doymamış yağ asitlerinden oluşurken ısıl işlem görmemiş tohumların ise %78.72 ±0.24'ü doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adachi, Y., Lu, B.C.Y.** (1983). Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 14, 147-156.
- Ası, T.**, (1996). Tablolarla biyokimya. *Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul*. 350p.
- Aurand, L.W., Woods, A.E. ve Wells, M.R.** (1987). Food Composition and Analysis. *Van Nostrand Reinhold, New York*, 690p.
- Beckman, E.J.** (2004). Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *The Journal of Supercritical Fluids*, 28, 121-191.
- Brunner, D.** 1994. Gas Extraction, *Steinkopff Darmstadt Springer, New York*, 387p.
- Chrastil, J.** (1982). Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 3016-3021.
- D'Amelio F.S.Sr.** (1998). Botanicals: A Phytocosmetic Desk Reference, *CRC Press, Boca Raton*, 376p.
- del Valle, J.M., Aguilera, J.M.** (1988). An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, 1551-1553.
- del Valle, J.M., Bello, S., Thiel, J., Allen, A. ve Chordia, L. (2000).** Comparison of conventional and supercritical CO₂-extracted rosehip oil, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17, 335-348.
- del Valle, J.M. ve Uquiche, E.L. (2002).** Particle size-effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79, 1261-1266.
- del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J. ve Flores, A.** (2004). Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 31, 159-174.
- Dobbs, J.M.** 1986. Modification of SCF equilibrium and selectivity using polar and non-polar co-solvents, PhD Thesis University of Texas, Austin
- Eggers, R., Ambrogi, A. ve von Schnitzler, J. (2000).** Special features of SCF solid extraction of natural products: deoiling of wheat gluten and extraction of rosehip oil, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17 329-334.
- Erenberk, H.** (1989). Kuşburnu. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, 22, 42-43.
- Fisheris, L.E., Benyushite, S.T. ve Vaicenavichenei, M.I.** (1969). New products made of unusal raw-materyals. *Konservnaya i Ovoshchesushil'naya Promyshlennost*, 8, 16-19.
- Güçlü Üstündağ, Ö., Temelli, F.** (2004). Correlating the solubility behavior of minor lipid components in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 31, 235-253.
- Halliwell, B.** (1997). Antioxidant and human disease: a general introduction. *Nutrition Reviews*, 55, 44-52.
- Mukhopadhyay, M.** 2000. Natural Extracts using Supercritical Carbon Dioxide, *CRC Press, London*, 339p.
- Illes, V., Szalai, O., Then, M. Daood, H. ve Perneczki, S.** (1997). Extraction of hiprose fruit by supercritical CO₂ and propane. *The Journal of Supercritical Fluids*, 10, 209-218.
- ISO 659:** Oilseeds – Determination of Oil Content (Reference Method) International Organization for Standardization. *Geneva, Switzerland* (2009).
- ISO 665:** Oilseeds–Determination of Moisture and Volatile Materials Content International Organization for Standardization. *Geneva, Switzerland* (2000).

- IUPAC 2.301.**Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 151p
- Kirk, R.E. ve Othmer, D.F.** (1991). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 27 Volume Set, Supplemental Volume , *Wiley-Interscience*.
- Machmudah, S., Kawahito, Y., Sasaki, M. ve Goto, M.** (2007). Supercritical CO₂ extraction of rosehip seed oil: Fatty acids composition and process optimization. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41, 421–428.
- Marki-Fsher, E.M., Marti, V., Buchecker, R. ve Hugster, C.H.** (1983), Carotenoids from the hip of *rosa pomifera*. *Acta*, 66(2), 494-513.
- Okuyan, M.R.** (1997). Lipidler: Hayvan Besleme Biyokimyası. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara*, 350p.
- Ötleş, S., Çolakoğlu, M.** (1987). Vitaminler yönünden önemli bulunan gıdalar. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri: B*, 5(2), 119-131.
- Reverchon, E., Kaziunas, A. ve Marrone, C.** (2000). Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science*, 55, 2195–2201.
- Salgın, U.** (2004) Kapsidiolün süperkritik akışkan ekstraksiyonu. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Doktora Tezi)*, 299s, Ankara.
- Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. ve Broc, E.E.** (1995). Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals, *AIChE Journal*, 41(7), 1723-1778.
- Sparks, D.L., Hernandez, R. ve Estevez, L.A.** (2008). Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model. *Chemical Engineering Science*, 63 4292-4430.
- Szentmihalyi, K., Vinkler, P., Lakatos, B., Illes, V. ve Then, M.** (2002) Rosehip (*Rosa canina* L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods, *Bioresource Technoogy*, 82, 195–201.
- Temelli, F.** (2009). Perspectives on Supercritical Fluid Processing of Fats and Oils, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 583-590.
- Tuer, D.F, Russel, P.** (1989). The Nutrition and Healthy Encyclopedia. *Von Nostrand Reinhold, New York*, 469p.
- Yıldız, H., Nergiz, C.** (1996). Bir gıda maddesi olarak kuşburnu. *Kuşburnu Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, KTÜ Orman Fakültesi, 5-6 Eylül 1996, Gümüşhane.
- www.bitkiseldagitim.net/1-It-kusburnu-meyve-sivi-ekstresi-detay-163**, alındığı tarih: 24.05.2015
- www.bitkizane.com/4_520_53915_kusburnu-meyvesi-ile-ilgili-bilgiler.html**, alındığı tarih: 24.05.2015
- www.cilt.net/kusburnu-yaginin-cilde-faydalari/**, alındığı tarih: 24.05.2015
- www.hekimce.com/kusburnunun-faydalari/**, alındığı tarih: 24.05.2015
- www.saglikbir.com/1112-kusburnu.html**, alındığı tarih: 25.05.2015
- www.social-peek.com/Keywords/Bitki%20Tohumu**, alındığı tarih: 26.05.2015



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Gamze Uludağ
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 13.03.1991
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Üçlerbey Mah. Kırkpınar Sok. No:6/2 SİVAS
E-posta Adresi	gmze.uludag@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Halil Rıfat Paşa Anadolu Lisesi, 2009
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2013
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2015