

KABAK ÇEKİRDEĞİ YAĞ ASİTLERİNİN
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

HASAN KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2011

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABAK ÇEKİRDEĞİ YAĞ ASİTLERİNİN
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

HASAN KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ.DR. UĞUR SALGIN

SİVAS

2011

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan _____

Üye _____

Üye _____

Üye _____

Üye (Danışman) _____

ONAY

Bu tez çalışması, .././.... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir

Prof. Dr. Mustafa Değirmenci
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

,

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 7 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

KABAK ÇEKİRDEĞİ YAĞ ASİTLERİNİN SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

HASAN KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Uğur SALGIN

2011, 112 sayfa

Bu çalışmada, yüksek aroma içeriğinden dolayı, bitkisel materyal olarak *Cucurbita maxima* türüne ait Kapadokya bölgesinde yetişen ve “Ürgüp sivrisi” olarak adlandırılan kabak çekirdeği tohumları kullanılmıştır. Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO₂ ekstraksiyon sürecinde ürün verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğüne; tanecik büyüklüğü (250-2360µm), hacimsel süperkritik çözücü akış hızı (0.12-0.30 L/h), işletme basıncı (20-50 MPa), işletme sıcaklığı (40-70° C), yardımcı çözücü türü (etanol ve *n*-hekzan) ve derişimi (%0-%10 (v/v)) gibi temel proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon verimlerini karşılaştırılabilmek için Soxhlet cihazında *n*-hekzan ile çözücü ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Organik çözücü ekstraksiyonu ile 24 h sonunda ekstraksiyon verimi 0.527 g yağ/ g kuru tohum olarak belirlenmiştir. Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde 30 MPa koşullarında cross-over etki saptanmıştır. Yardımcı çözücü kullanmadan en yüksek ekstraksiyon verimi 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak 5 h işletme süresi sonunda saptanmış ve bu verime 600-1180 µm, 12 L/h, 50 MPa ve 70 °C işletme koşullarında ulaşılmıştır. Etanol ile gerçekleştirilen ayırma işleminde ise en yüksek ekstraksiyon verimi 0.537 g yağ/g kuru tohum olarak 2 h işletme süresi sonunda saptanmış ve 600-1180 µm, 0.12 L/h, 30 MPa, 40 °C ve %8 (v/v) koşullarında elde edilmiştir. Organik çözücü ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile elde edilen yağların bileşimlerinin aynı olduğu GC analizleri ile belirlenmiştir. Ortalama yağ bileşimi; % 9.3(±0.43) palmitik asit, % 7.5(±0.6) stearik asit, % 32.3 (±0.6) oleik asit, %48.1(±0.6) linoleik asit ve % 0.7 (±0.3) linolenik asit olarak saptanmıştır. Kabak çekirdeği yağında tokoferollerin analizler HPLC sisteminde gerçekleştirilmiş ve süperkritik akışkan ile elde edilen ekstraktlardaki tokoferol içeriği organik çözücü ile elde edilen ekstraktlara kıyasla daha fazladır. İşlem görmüş ve görmemiş tohumların morfolojik yapısındaki değişimler ise SEM analizleri ile belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Süperkritik CO₂, Kabak çekirdeği yağı, Yağ asitleri, Tokoferoller, Çözünürlük modelleri

ABSTRACT

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION of FATTY ACIDS from PUMPKIN SEED

HASAN KORKMAZ

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Uğur SALGIN

2011, 112 pages

In this study, pumpkin seeds, called as “Ürgüp Sivrisi” and grown in Cappadocia region, were used as plant materials because of the high aroma contents. In the supercritical CO₂ extraction of pumpkin seed oil, the effect of main process parameters as the particle size (250-2360µm), the volumetric flow rate of supercritical solvent (0.12-0.30 L/h), the operating pressure (20-50 MPa), the operating temperature (40-70 °C), the type of entrainer (ethanol and *n*-hexane) and those concentrations (0-10 %(v/v)) on the extraction yield, the initial extraction rate and the oil solubility was investigated. To compare the extraction yield obtained by supercritical fluid extraction an organic solvent extraction, solvent extraction using *n*-hexane was carried out in Soxhlet apparatus. Extraction yield obtained by organic solvent extraction determined as 0.527 g oil/g dry seed for 24 h. Extraction of pumpkin seed oil using supercritical CO₂ extraction, a cross-over effects was determined at the condition of 30 MPa. The maximum extraction yield obtained with entrainer free was reached 0.497 g oil/g dry seed at 600-1180 µm, 12 L/h, 50 MPa and 70 °C for the operation time of 5 h. In addition, the maximum extraction yield obtained with ethanol as an entrainer in the experiments was reached 0.537 g oil/g dry seed at the conditions of 600-1180 µm, 0.12 L/h, 30 MPa, 40 °C ve %8 (v/v) for the operating time of 2 h. The oil compositions were determined by GC analysis and the result showed that the compositions of oil which were obtained by means of organic solvent extraction and supercritical fluid extraction were similar. The average oil compositions determined as 9.3 (±0.43)% palmitic acid, 7.5 (±0.6)% stearic acid, 32.3 (±0.6)% oleic acid, 48.1(±0.6)% linoleic acid and 0.7 (±0.3)% linolenic acid. The analysis of tocopherols in the pumpkin seed oil was carried out HPLC system, and also the tocopherol contents in pumpkin seed oil extracted by supercritical fluids was more than organic solvent. The morphological changes in the seeds carried out any pretreatment or not were determined with SEM analysis.

Keywords: Supercritical fluid extraction, Supercritical CO₂, Pumpkin seed oil, Fatty acids, Tocopherols and Solubility models

TEŞEKKÜR

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında “Kabak Çekirdeği Yağ Asitlerinin Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu” başlıklı Yüksek Lisans tez çalışmalarım süresince bilgi ve önerileri ile tez projemin başarılı biçimde gerçekleştirilebilmesinde sağladığı katkılarından dolayı Danışman Hocam Doç. Dr. Uğur Salgın’a çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince özverili yardımlarını ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, pozitif öneri ve eleştirileri ile tez çalışmama sağladığı katkılardan dolayı Sayın Hocam Doç.Dr Sema Salgın’a çok teşekkür ederim.

Akademik düzeyde gelişmem için beni teşvik eden, maddi ve manevi olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, tüm hayatım boyunca her zaman yanımda hissettiğim canım annem Sevim Korkmaz, babam Müsayip Korkmaz ve abim Eralp Korkmaz’a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca desteğini her zaman yanımda hissettiğim nişanlım Suna Elçi’ye teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarımı ekonomik açıdan M404’olu Yüksek Lisans Tez Projesi ile destekleyen Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Hasan KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER DİZİNİ.....	XV
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1 GİRİŞ.....	1
2 SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	11
2.1 Süperkritik akışkanların Fizikokimyasal Özellikleri.....	11
2.2 Süperkritik Akışkan Seçimi.....	12
2.3 Süperkritik Akışkan Teknolojisi Uygulamaları.....	14
2.4 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	15
2.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Avantajları ve Dezavantajları....	17
2.6 Katı Yapılarda Kütle Aktarım Mekanizması.....	17
2.7 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Sürecinde Ürün Verimine Etki Eden Temel Ayırma Parametreleri.....	19
2.7.1 Sıcaklık Etkisi.....	19
2.7.2 Basınç Etkisi.....	22
2.7.3 Çözücü Oranı.....	24
2.7.4 Tanecik Büyüklüğü Etkisi.....	25
2.7.5 Yardımcı Çözücü Türü ve Derişimi.....	26
2.7.6 Nem İçeriği Etkisi.....	30

2.8 Konu Üzerindeki Önceki Çalışmalar	30
3 MATERYAL ve METOT	37
3.1 Kabak Çekirdeği.	37
3.2 Elek Analizi	37
3.3 Tohumların Nem İçeriği	37
3.4 Soxhlet Ekstraksiyonu	38
3.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	40
3.6 Yağ Asitlerinin Analizi	42
3.7 E Vitamini Analizi	43
3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	43
3.9 Çözünürlük Modellemeleri.....	44
4 BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1 Organik Çözücü Ekstraksiyonu	46
4.2 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	47
4.2.1 Tanecik Boyutu Etkisi	47
4.2.2 Hacimsel scCO ₂ Akış Hızı	53
4.2.3 İşletme Basıncının Etkisi	56
4.2.4 İşletme Sıcaklığı Etkisi	62
4.2.5 Yardımcı Çözücü Türü ve Derişiminin Etkisi.....	70
4.3 Kabak Çekirdeği Yağ Asidi Bileşimine Ekstraksiyon Koşullarının Etkisi	80
4.4 Tokoferol Analizi	82
4.5 Çözünürlük Modellemeleri	84

5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	101
EKLER	
E-1 Ekstraksiyon verim değerlerinin hesaplanması	103
E-2 Başlangıç ekstraksiyon hızının hesaplanması için örnek hesaplama	104
E-3 Kabak çekirdeği yağının farklı koşullardaki scCO ₂ içerisindeki çözünürlük değerleri için örnek hesaplama	108
E-4 Nem içeriği hesaplamaları	110
E-5 GC-Kromatogramları	111
E-6 HPLC-Kromatogramları.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Yağ asitlerinin kimyasal yapıları	2
Şekil 1.2 Bazı omega yağ asitlerinin yapısal formülleri	3
Şekil 1.3 2000–2009 yılları arasında Türkiye'nin ham yağ ithalat rakamları	5
Şekil 1.4 2000-2009 yılları arasında Türkiye'nin yağlı tohum ithalat rakamları	6
Şekil 1.5 Nevşehir ilinde yetiştirilen Ürgüp sivrisi türündeki kabak çekirdekleri	7
Şekil 1.6 Tokoferol Yapıları	8
Şekil 2.1 Saf CO ₂ için basınç- sıcaklık hal diyagramı	11
Şekil 2.2 scCO ₂ ekstraksiyon süreci için basitleştirilmiş akım şeması	15
Şekil 2.3 Ekstraksiyon süresi ile ekstrakt miktarının değişimi	16
Şekil 2.4 Gözenekli katı dokularda istenilen ürünün scCO ₂ ekstraksiyon sürende karşılaşılan kütle aktarım mekanizması	18
Şekil 2.5 Yerfıstığı yağının scCO ₂ ekstraksiyonuna sıcaklık etkisi(275bar)	20
Şekil 2.6 Yerfıstığı yağının scCO ₂ ekstraksiyonuna sıcaklık etkisi(550bar)	21
Şekil 2.7 Soya yağının scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde farklı basınç koşullarında çözünürlüğün işletme sıcaklığı ile değişimi	21
Şekil 2.8 Yerfıstığı ve kanola yağının çözünürlük değerlerinin basınçla değişimi ...	22
Şekil 2.9 Yerfıstığı yağının SCCO ₂ ekstraksiyonuna basınç etkisi	23
Şekil 2.10 Yerfıstığı yağının scCO ₂ ekstraksiyonuna tanecik büyüklüğü etkisi	26
Şekil 2.11 Ayçiçek yağının scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde farklı yardımcı çözücü türü ve işletme basıncı ile çözünürlüğün değişimi	27
Şekil 2.12 Jojoba yağının scCO ₂ ekstraksiyonuna yardımcı çözücü etkisi	29
Şekil 2.13 Ayçiçeği yağının CO ₂ içerisindeki çözünürlüğünün yardımcı çözücü ile değişimi	29

Şekil 3.1 Nem analizinde kullanılan 250-600µm tanecik boyutuna sahip öğütülmüş kabak çekirdeklerinin görüntüsü	38
Şekil 3.2 Soxhlet ekstraksiyon cihazı	39
Şekil 3.3 Döner buharlaştırıcı cihazı	39
Şekil 3.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi	40
Şekil 3.5 Gaz kromatografisi cihazı	42
Şekil 4.1 Kabak çekirdeği yağının organik çözücü ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin tanecik büyüklüğü ile değişimi	46
Şekil 4.2 Ekstraksiyon veriminin farklı kabak çekirdeği tanecik büyüklüklerinde işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h). 48	
Şekil 4.3 Kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (a) işlem görmemiş kabak çekirdeği tohumu, (b) ön işlem görmüş tanecik boyut aralığı 600–1180µm olan kabak çekirdeği tohumları	51
Şekil 4.4 Ekstraksiyon veriminin farklı hacimsel scCO ₂ akış hızında işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 600-1180µm)	54
Şekil 4.5 Düşük işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)	57
Şekil 4.6 Orta işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)... ..	59
Şekil 4.7 Yüksek işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (70 °C, 0.12 L/h, 600-1180 µm)	61
Şekil 4.8 Ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (20 MPa, 0.12 L/h, 600-1180µm)	63
Şekil 4.9 Ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 0.12 L/h, 600-1180µm)	65

Şekil 4.10 Ekstraksiyon verimin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (40 MPa, 0.12 L/h, 600-1180µm)	66
Şekil 4.11 Ekstraksiyon verimin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (50 MPa , 0.12 L/h, 600-1180µm)	67
Şekil 4.12 Kabak çekirdeği yağının scCO ₂ içinde çözünürlük ve scCO ₂ 'in yoğunluk değerlerinin farklı işletme sıcaklıklarında işletme basıncı ile değişimleri ..	68
Şekil 4.13 Süperkritik CO ₂ ekstraksiyon süreci ile 5 h işlem görmüş kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (50 MPa, 70 °C, 0.12 L/h ve 600–1180µm).	69
Şekil 4.14 Ekstraksiyon veriminin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (20 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)	71
Şekil 4.15 Ekstraksiyon verimin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)	72
Şekil 4.16 Süperkritik CO ₂ + %10 etanol karışımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde 2 h işletme süresi sonundaki kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h ve 600–1180µm).....	75
Şekil 4.17 Ekstraksiyon verimin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)	76
Şekil 4.18 Ekstraksiyon verimin farklı <i>n</i> -hekzan derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)	77
Şekil 4.19 Yardımcı çözücü türü ve derişiminin yağın çözünürlük ve süperkritik akışkan yoğunluğuna etkisi	80
Şekil 4.20 Chrastil modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması	86
Şekil 4.21 del Valle-Aguiera modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması	87
Şekil 4.22 Adachi-Lu modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması	88

Şekil 5.1 Ekstraksiyon verimine işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180µm, 0.12 L/h, 5 h).....	90
Şekil 5.2 Başlangıç ekstraksiyon hızına işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180µm, 0.12 L/h).....	91
Şekil 5.3 Kabak çekirdeği yağının scCO ₂ 'de çözünürlüğüne işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180µm, 0.12 L/h).....	92
Şekil 5.3 Şekil 5.4 scCO ₂ 'in yoğunluğuna işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Doğal yağların yapısında en fazla bulunan yağ asitleri	1
Çizelge 1.2 Doymamış yağ asitlerinin Omega sınıflandırması	3
Çizelge 1.3 Bitkisel yağlar ve yağ asidi bileşimleri	4
Çizelge 2.1 Akışkanların taşınım ve fizikokimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.2 Ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan bazı akışkanların kritik sıcaklık ve basınç değerleri	13
Çizelge 2.3 Süperkritik akışkan teknolojisi uygulamaları	14
Çizelge 2.4 Yardımcı çözücü konsantrasyonu ile kritik sıcaklık ve basınç koşullarının değişimi	28
Çizelge 4.1 Kabak çekirdeği yağının scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde; ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO ₂ 'deki çözünürlüğüne tanecik büyüklüğünün etkisi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h).....	50
Çizelge 4.2 Kabak çekirdeği yağının scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO ₂ 'deki çözünürlüğüne hacimsel scCO ₂ akış hızının etkisi (30 MPa, 40 °C, 600-1180µm)	55
Çizelge 4.3 Kabak çekirdeği yağının scCO ₂ ekstraksiyon sürecinde scCO ₂ 'in yoğunluk, ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO ₂ 'deki çözünürlüğüne işletme sıcaklığı ve basıncının etkisi	58
Çizelge 4.4 Yardımcı çözücü etanol derişiminin süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi	73
Çizelge 4.5 Yardımcı çözücü <i>n</i> -hekzan derişiminin süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi	78
Çizelge 4.6 Kabak çekirdeği yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen yağların bileşimleri	81
Çizelge 4.7 Süreli yayın literatüründe scCO ₂ ile kabak çekirdeği yağının ekstraksiyon sürecinde elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri	82

Çizelge 4.8 Kabak çekirdeği yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen ekstraktlarındaki tokoferol derişimlerini değişimi	83
Çizelge 4.9 Çözünürlük modelleri sabitleri	85

SİMGELER DİZİNİ

- C : Çözünürlük
 D_{AB} : Yayınma katsayısı
 P : Basınç
 P_c : Kritik basınç
 T : Sıcaklık
 T_c : Kritik sıcaklık
 ρ : Yoğunluk
 μ : Viskozite

KISALTMALAR DİZİNİ

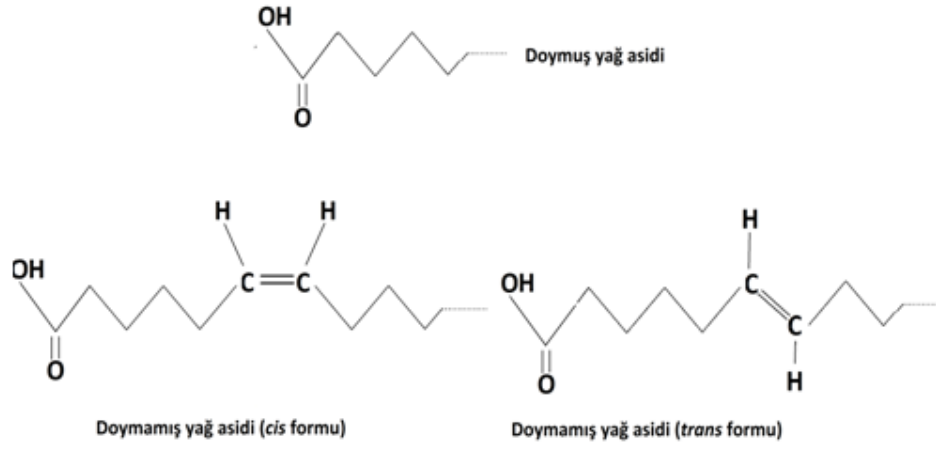
EPA	:Eikosapentaenoik asit
DHA	:Docosahexaenoic asit
OSE	:Organik Çözücü Ekstraksiyonu
scCO ₂	:Süperkritik Karbondioksit
SFE	:Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

1 GİRİŞ

Yağlar, yağ asitlerinin türevleri olup genellikle canlı organizmalarda enerjinin depo edilmiş biçimleridir. Yapılarında C ve H içeren, suda çözünmeyen eter, benzen, kloroform, heksan gibi organik çözücülerde çözünebilen, yüksek viskoziteye sahip organik bileşiklerdir. Yağ asitleri 4-36 arasında karbon içeren hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerdir [1]. Doğal yağların yapısında en fazla bulunan yağ asitleri Çizelge 1.1’de verilmiştir. Yapısında çift bağ içeren yağ asitleri doymamış, çift bağ içermeyen yağ asitleri ise doymuş yağ asitleri olarak adlandırılır (Şekil 1.1). Hayvansal kaynaklı yağlar yüksek miktarda doymuş yağ asitleri içermesine karşın bitkisel kaynaklı yağlar yüksek miktarda doymamış yağ asidi içerir [2].

Çizelge 1.1 Doğal yağların yapısında en fazla bulunan yağ asitleri [1,2]

Yağ asidi	Genel formülü	Kimyasal formülü
Bütirik asit	C4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Kaproik asit	C6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprilik asit	C8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik Asit	C10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik Asit	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik Asit	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleik asit	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik asit	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linolenik asit	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$



Şekil 1.1 Yağ asitlerinin kimyasal yapıları

Doymuş yağ asitlerinde çift bağlar bulunmaz, karboksilik asit grubuna bağlı olan karbon atomu dışındaki tüm karbon atomları hidrojen ile doyurulmuştur. Doymamış yağ asitleri ise bir ya da daha fazla çift bağa sahip yağ asitleridir. Yağ asitleri genellikle *cis* formunda bulunmasına karşın bazı doymamış yağ asitleri *trans* formunda bulunabilir [3]. Şekil 1.1’de yağ asitlerinin *cis* ve *trans* formları gösterilmektedir.

Bitkisel kaynaklı meyve ve tohumlardan elde edilen; zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır özü yağı, soya yağı, fındık yağı, badem yağı, ceviz yağı ve kabak çekirdeği yağı gibi yağlar, yüksek oranda doymamış yağ asidi bileşimine sahiptir. Ayrıca bitkisel yağlar; çeşitli vitaminler, karotenoidler, steroller ve ω -yağ asitleri gibi değerli bileşikler de içerirler. Belirtilen özelliklerinden dolayı bu yağlar sadece gıda sektöründe değil aynı zamanda farmasötik ve kozmetik endüstrilerinde de potansiyel kullanım alanına sahiptir. Doymamış yağ asitlerindeki çift bağlar kolay tepkimeye girme eğiliminde olmaları, farmasötik amaçlı çok sayıda fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesi açısından önemlidir.

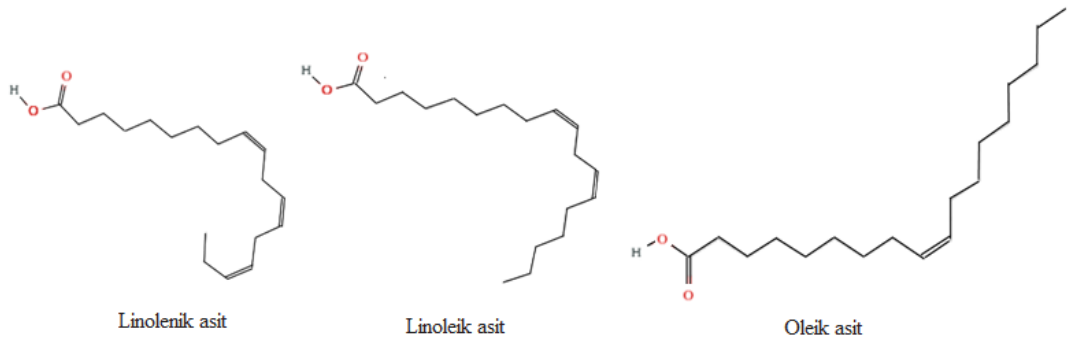
Vücutta ω -3 ve ω -6 olmak üzere iki tip temel yağ asidi (essential fatty acid) bulunur. Bazı omega asitlerinin kimyasal formülleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir. ω -3 yağ asidi 18 karbonlu ve yapısında üç çift bağ içeren α -linolenik asit ile ω -6 yağ asidi

18 karbonlu ve iki çift bağ içeren *cis*-linoleik asit en önemli temel yağ asitleridir. ω -9 yağ asitlerinden 18 karbonlu ve tek çift bağ içeren oleik asit ise temel yağ asidi değildir. Çizelge 1.2’de doymamış yağ asitlerinin omega sınıflandırması gösterilmektedir.

Çizelge 1.2 Doymamış yağ asitlerinin omega sınıflandırması [2]

Temel Yağ asitleri		Temel olmayan yağ asitleri	
ω -3	ω -6	ω -7	ω -9
Linolenik Asit	Linoleik Asit	Palmitoleik Asit	Oleik asit
EPA	Araşidonik Asit		Cis- Eikosenoik Asit
DHA			

Linoleik asit ve linolenik asit gibi doymamış yağ asitleri memeli canlıların metabolik yol izinde sentezlenmezler. Bu nedenle, belirtilen yağ asitleri temel yağ asitleri olup sağlık açısından dışarıdan alınması zorunludur. ω -3 temel yağ asidi en çok balık yağı, keten ve kanola tohumu yağı, ceviz içi ve bal kabağı çekirdeği yağında bulunurken, ω -6 temel yağ asidi mısır tohumu, soya fasulyesi, aspir tohumu, ayçiçeği ve balkabağı çekirdeği yağında bulunur. ω -9 yağ asidi ise en çok badem, yer fıstığı, susam ve zeytinyağında bulunmaktadır [4]. Bazı bitkisel yağlar ve bileşimindeki yağ asitlerinin ortalama değerleri Çizelge 1.3’de verilmiştir.

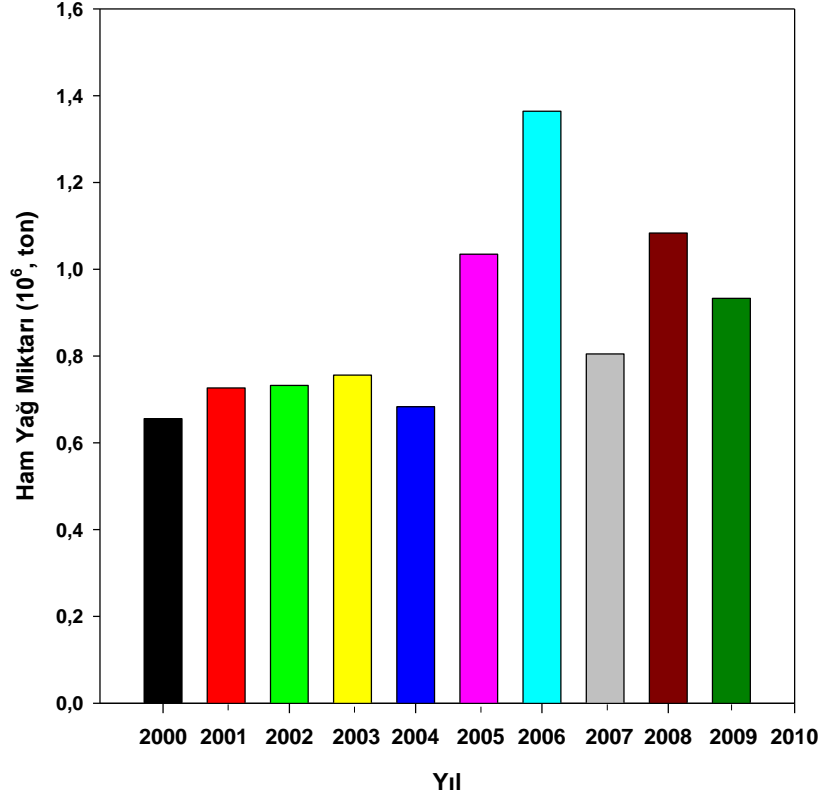


Şekil 1.2 Bazı omega yağ asitlerinin yapısal formülleri

Çizelge 1.3 Bitkisel yağlar ve yağ asidi bileşimleri [1, 5, 6, 7, 8]

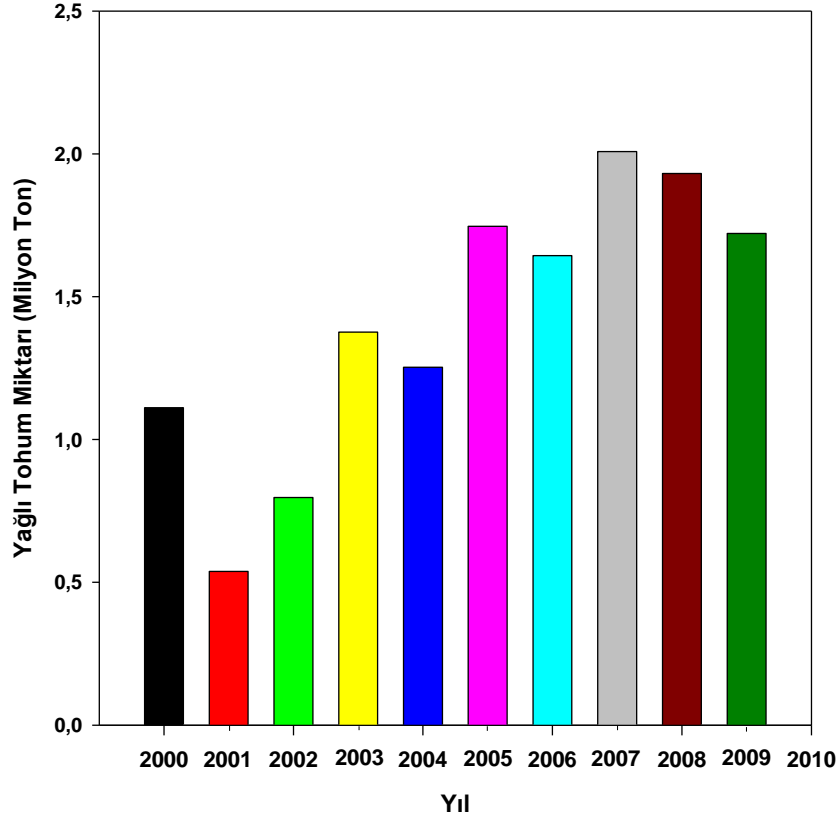
Yağlı Tohum Çeşitleri	Yağ asidi türleri						
	Doymuş yağ asitleri				Doymamış yağ asitleri		
	(C14:0) Miristik asit	(C16:0) Palmitik asit	(C18:0) Stearik asit	(C16:1) Palmitoleik Asit	(C18:1) Oleik asit	(C18:2) Linoleik asit	(C18:3) Linolenik asit
Ayçiçek yağı		5–7	6–10		20–	55–67	
Zeytin yağı	<1	5–15	1–4		67–	8–12	
Mısırözü yağı	1–2	7–11	3–4	1-2	25–	50–60	
Fındık yağı		4–8	2–3		76–	10–14	<0.4
Soya yağı	1–2	6–10	2–4		20–	50–58	5–10
Pamuk yağı	1–2	18–25	1–2	1-3	17–	45–55	
Ceviz yağı		7–8	< 2.1		16–	55–59	13–17
Kabak çekirdeği yağı		11–14	8–11		28–	43–53	<2

Dünyada 2009 yılı verilerine göre ham yağ üretimi yaklaşık olarak 142 milyon tondur. Ülkemizde yıllık yağ ihtiyacı yaklaşık 1.2–1.5 milyon ton iken kişi başına yağ tüketim miktarı 16-17 kg/yıl'dır [9]. Bitkisel yağ ihtiyacı nüfus artışı ve kişi başına düşen yağ tüketiminin yükselmesine bağlı olarak hızla artmaktadır. Türkiye'deki üretim bu ihtiyacı karşılayamamakta ve bu ihtiyacın büyük bir kısmı yurt dışından sağlanmaktadır. Son yıllarda üretilen bitkisel yağların bir bölümünün biyodizel üretiminde kullanılması da bitkisel yağ ihtiyacına olan talebi hızla arttırmaktadır. 2000-2009 yılları arasında ham yağ ithalat rakamları Şekil 1.3'de, yağlı tohum ithalat rakamları Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 2000–2009 yılları arasında Türkiye'nin ham yağ ithalat rakamları [10]

Ülkemiz yağlı tohum ve türevleri için 2009 yılında Bulgaristan, Ukrayna ve Arjantin gibi ülkelerden yaptığı ithalat için yaklaşık olarak 3 milyar \$ ödemiştir [9]. Yağlı tohum ve türevleri için ödenen yüksek ithalat rakamları, ülkemizde yağlı tohum yetiştiriciliğinin artması gerekliliğini ortaya koymakla birlikte, yetiştirilen tohumlardaki yağın en yüksek verimle geri kazanılması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 1.4 2000-2009 yılları arasında Türkiye'nin yağlı tohum ithalat rakamları [10]

Kişi başına tüketilen yağ miktarının artması ve nüfus artışı da göz önüne alındığında 2015 yılında kişi başına yağ tüketiminin 23 kg/yıl olacağı, toplam yağ ihtiyacının ise 2.04 milyon tona ulaşacağı ön görülmektedir [9]. Ülkemizde bitkisel yağ üretimi için sıklıkla kullanılan yağlı tohumlar ayçiçeği, mısırözü, fındık, soya ve pamuktur. Bitkisel yağlara olan talebin hızla artması ve ulusal düzeyde bu talebin karşılanamamasından dolayı bitkisel yağ üretimi için alternatif ya da potansiyel yağlı tohum kaynaklarına gereksinim duyulmaktadır. Kabak çekirdeği yağı da ülkemizdeki bu ihtiyacı karşılayabilmek için alternatif yağlı tohum kaynaklarından biridir. İçeriğinde yaklaşık olarak kütlece % 40-60 yağ bulunmaktadır. Dünyanın önemli kabak çekirdeği üretim merkezleri Çin, Bulgaristan, Romanya ve Ukrayna'dır. Türkiye'de de büyük miktarda çerezlik kabak çekirdeği üretimi yapılmaktadır. 2009 yılı verilerine göre Türkiye'de çerezlik kabak çekirdeği üretimi 21972 tondur. Bu

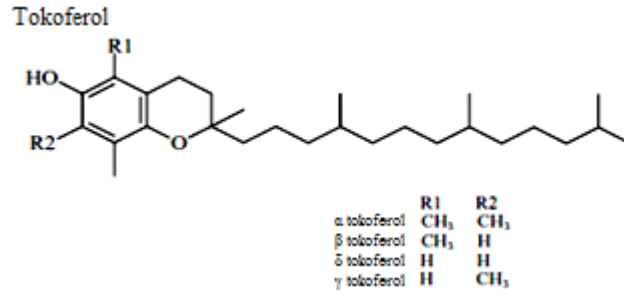
üretim 5772 tonu sadece Nevşehir’de yapılmaktadır [11]. Nevşehir bölgesinde üretimi yapılan kabak çekirdekleri Ürgüp sivrisi olarak adlandırılan *Cucurbita maxima* türündeki tohumlardır. Ürgüp kabak çekirdeğini diğer bölgelerdeki kabak çekirdeklerinden ayırt eden en büyük özellik çekirdeğin tipidir. Ürgüp sivrisi; uzun, dar kenarları kabuğundan çok kolay ayrılabilen bir çekirdektir [12].



Şekil 1.5 Nevşehir ilinde yetiştirilen Ürgüp sivrisi türündeki kabak çekirdekleri

Kabak çekirdeği tohumlarından elde edilen yağ içeriğinin büyük bir kısmını tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri oluşturur. Kabak çekirdeği yağı yaklaşık olarak %73-80 oranında doymamış yağ içeriğine sahiptir [13]. Yağ asidi bileşiminde başlıca linoleik, oleik, palmitik ve stearik asit bulunmaktadır. Ayrıca içeriğinde yüksek miktarda E vitamini (α - tokoferol) bulunur. Kabak çekirdeği yağının α - tokoferol içeriği yaklaşık olarak 27.1–75.1 $\mu\text{g/g}$ arasındadır [13]. Şekil 1.8’de tokoferol yapıları gösterilmektedir. Tokoferoller, biyolojik antioksidanlardır. Yağ asitlerini oksidasyondan korur ve hücre zarının parçalanmasını engellerler. Kabak çekirdeğinin yapısında bulunan selenyumun E vitaminini koruyucu özelliği olmasından dolayı, kabak çekirdeği yağı E vitaminince en zengin yağlardandır. Kabak çekirdeği yağının, badem yağına benzeyen özelliklerinin yanı sıra, özellikle taşıdığı çinko ve selenyum türevleri gibi minerallerin etkili antiinflamatuar ve antioksidan nitelikleri, bileşimindeki özel steroller yardımıyla prostat kanserini önleyici olması ve kandaki kolesterol seviyesini ve hipertansiyonu düşürücü özelliği gibi sağlık açısından birçok

yararı kabul edilmiştir. Bu nedenle, farmasötik endüstrisinde özel ilgi görmektedir [13]. İçeriğindeki yüksek miktarda ω -6, ω -9 gibi değerli yağ asitleri ve E vitamini nedeniyle yaşlanmayı geciktirici (anti ageing) özelliğinden dolayı kozmetik endüstrisinde de büyük öneme sahiptir [14]. Gıda endüstrisinde, kabak çekirdeği yağının rengi nedeni ile yemeklik yağ olarak kullanımı kısıtlıdır fakat salatalarda ve soslarda sıklıkla kullanılır.



Şekil 1.8 Tokoferol yapıları [15]

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 ürüden uzaklaştırılması için birçok ayırma ve saflaştırma basamağı kullanıldığından, işletme maliyetleri açısından üretilen yağın maliyetini de arttırmaktadır. Yapılan çok sayıdaki ayırma işlemlerine karşın ürüden çözücü tam olarak uzaklaştırılmamaktadır [15].

Bitkisel kaynaklardan yağların hiçbir kimyasal kullanmaksızın geri kazanım süreçlerinden biri soğuk presleme yöntemidir. Bu yöntemde presleme işlemi sonunda geriye kalan katı atık içindeki yağ miktarı yaklaşık olarak kütlece %10–15 civarındadır [16]. Bu miktar ekonomik açıdan değeri ve kıtlığı olan ürünlerde ürünün

atık içinden geri kazanımını zorunlu hale getirmektedir. Soğuk presleme yöntemi ile elde edilen yağ yüksek saflıkta olmasına karşın elde edilen ürün verimi düşüktür.

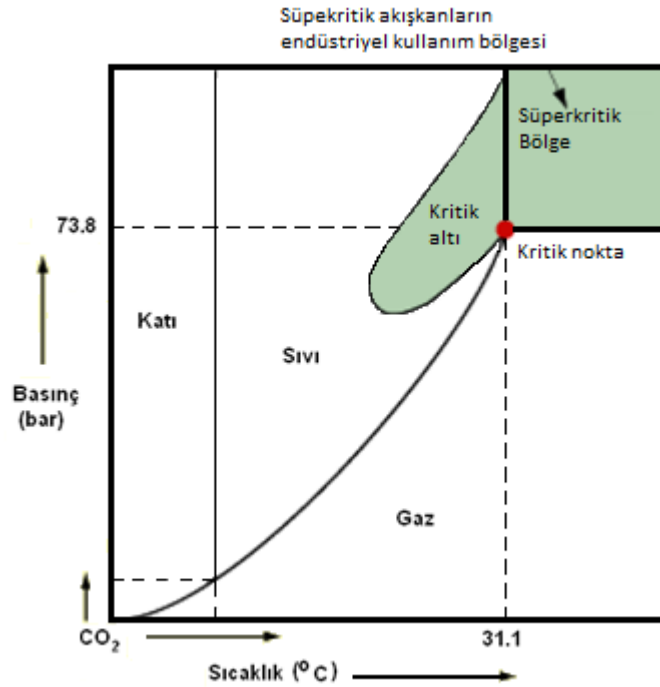
Son yıllarda üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) yukarıda belirtilen darboğazların çözümüne yönelik yeni ve alternatif bir ayırma yöntemidir. Gıdaların işlenmesi sürecinde organik çözücü kullanımı yönünde artan yasal sınırlamalar ve tüketici bilinci, doğal ürünlere olan talebi hızla arttırmaktadır. Çevre dostu ve ileri teknolojik bir ayırma prosesi olan süperkritik CO₂ ekstraksiyonu birçok biyokimyasal ürünün geri kazanımında bir ayırma ve saflaştırma prosesi olarak endüstride yer almaktadır. Günümüzde özellikle fonksiyonel gıda ve doğal ürün pazarında organik çözücü kullanımı ile elde edilen ürünlere olan talep hızla azalmaktadır. Bu yöndeki darboğazların çözümü için süperkritik CO₂ (scCO₂) *green chemicals* olarak özel ilgi görmektedir [16]. Organik çözücü kullanımını azaltmak amacıyla 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar ortamlarında SFE'ü analitik uygulamalar için geliştirilmiş ve günümüzde endüstriyel ölçekteki çalışmalar için standart yöntem haline gelmiştir [17]. Süperkritik CO₂ ekstraksiyon işlemleri ile günümüzde laboratuvar ve endüstriyel ölçekte birçok uygulama gerçekleştirilmektedir. SFE işlemlerinde çözücü olarak CO₂ yaygın biçimde kullanılmaktadır. scCO₂ ekstraksiyonunun organik çözücü kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemlerine göre en büyük avantajı kullanılan çözücünün tek basamakta üründen kendiliğinden ayrılması ve ek bir ayırma basamağı gerektirmemesidir. SFE uygulamalarında çözücü olarak etan ve propan gibi çözücülerde kullanılabilir fakat bu çözücüler yanıcı özellik göstermektedir. CO₂ inert bir bileşiktir, yanıcı ve toksik özellik göstermez, ayırma sürecinde kolaylıkla geri kazanılarak yeniden kullanılabilir olması çözücü maliyetlerini azaltır [17]. scCO₂ düşük kritik konlara sahip olması nedeniyle ısıya duyarlı bileşiklerin ayrılmasında potansiyel öneme sahiptir. Düşük kritik sıcaklık, yağ endüstrisinde endüstriyel değeri yüksek olan bileşiklerin yapısının bozulmadan ürün ile birlikte geri kazanılarak ürün kalitesinin artmasını sağlar. scCO₂ ekstraksiyonunun bu üstün özelliklerinden dolayı literatürde bitkisel yağların geri kazanım sürecinde, ayçiçeği yağı [18-21], kanola[22], susam [23,24], ceviz [25,26], fındık [27], aspir [28], pamuk [29] ve jojoba [30] gibi birçok tohumun ekstraksiyon işlemleri yer almaktadır.

Kabak çekirdeğinin scCO₂ ekstraksiyonu, Bernardo–Gil ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada 18-20 MPa basınç, 308-318 K sıcaklık aralığında tek bir tanecik boyutunda ekstraksiyon işlemlerini gerçekleştirilmiştir [31]. Çalışmada yardımcı çözücü derişiminin ve tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmamış, basınç ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi ise dar bir kapsamda ele alınmıştır. Wenli ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada 15-30 MPa basınç, 35-50 °C sıcaklık, 10-40 kg/h çözücü akış hızı koşullarında ekstraksiyon işlemlerini gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yardımcı çözücü gibi parametrelerin ekstraksiyon sürecine etkisi incelenmemiş, sıcaklık basınç gibi parametreler bir önceki çalışmada olduğu gibi dar kapsamda ele alınmıştır. Bu çalışmada da ekstraksiyon süresin 2 h olarak gerçekleştirilmiş işletme koşullarının ekstraksiyon verimine etkisi kapsamlı bir şekilde araştırılmamıştır [32]. Mitra ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada 15-35 MPa basınç, 35-75 °C sıcaklık koşullarında çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise çözücü akış hızı, yardımcı çözücü etkisi, tanecik büyüklüğü gibi parametreler incelenmemiş ekstraksiyon sürecine sadece sıcaklık ve basınç etkisi araştırılmıştır [14]. Literatürde yer alan bu çalışmalar, kabak çekirdeğinin scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine temel proses parametrelerinin etkisi sistematik biçimde incelenmediği görülmektedir.

Önerilen tez projesinde ise, kabak çekirdeği tohum yağının scCO₂ ekstraksiyonu ile geri kazanımın sürecinde temel ayırma parametrelerinin (işletme basıncı, işletme sıcaklığı, kullanılan tohumların tohumlarının tanecik boyutu, hacimsel scCO₂ akış hızı, yardımcı çözücü türü ve derişimi gibi) ekstraksiyon verimine, yağın çözünürlük ve başlangıç ekstraksiyon hızına etkisi araştırılmıştır.

2 SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

Akışkanların basınç-sıcaklık hal diyagramında, gaz-sıvı denge eğrisinin sonunda maddelerin tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bir nokta yer alır. Bu nokta kritik nokta olarak adlandırılır. CO₂ için basınç-sıcaklık hal diyagramı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Diyagramda kritik nokta üzerinde süperkritik bölge yer alır, bu bölgedeki akışkan, süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Endüstriyel uygulamalar için bu bölge potansiyel öneme sahiptir. Ayrıca kritik noktanın altı ve bu noktaya yakın bölgeler endüstriyel uygulamalar açısından önem taşır.



Şekil 2.1 Saf CO₂ için basınç- sıcaklık hal diyagramı [33]

2.1 Süperkritik Akışkanların Fizikokimyasal Özellikleri

SFE süreci ile ekonomik ve yüksek verimde bir ayırma yapabilmek için, ekstraksiyon işlemine etki eden fizikokimyasal özelliklerin anlaşılması gerekir. SCF'ların taşınım ve fizikokimyasal özellikleri gaz ve sıvı özellikler arasında yer alır. Gazların çözme gücü yoğunluklarına bağlıdır. Süperkritik akışkan özelliği

kazanmış bir gazın, yoğunluğu artarak sıvı haldeki çözücülerin yüksek çözme gücüne benzer performans gösterir. Yüksek basınç koşullarında çözücü olarak kullanılan akışkanın etkin difüzyon katsayısı ve viskozitesi, kütle aktarım olaylarının yer aldığı prosesler için önemlidir. Bitkisel kaynaklı materyallerden istenilen ürün/ürünlerin ekstraksiyon işlemlerinde, gözenekli matris içinde süperkritik haldeki akışkanın yayınlılığı, gaz fazın yayınlılığına yakın olması nedeni ile kütle aktarımı açısından avantajlar sağlar. Süperkritik akışkanların viskozitesi de gaz fazın viskozitesine benzer özellik gösterir, bu durum SCF'ın pompalama maliyetlerini düşürür. Akışkanların taşınım ve fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [33].

Çizelge 2.1 Akışkanların taşınım ve fizikokimyasal özellikleri [33]

Akışkan	Koşullar P (bar)/T (°C)	ρ (kg/m ³)	μ (Pa s)	D_{AB} (m ² /s)
Gaz	1/25	0.6-2	$(10-30) \times 10^{-6}$	$(0.1-0.4) \times 10^{-4}$
SCF	P_c/T_c	200-500	$(10-30) \times 10^{-6}$	0.7×10^{-7}
	$4P_c/T_c$	400-900	$(30-90) \times 10^{-6}$	0.2×10^{-7}
Sıvı	1/25	200-900	$(200-3000) \times 10^{-6}$	$(0.2-2) \times 10^{-9}$

2.2 Süperkritik Akışkan Seçimi

Süperkritik akışkan uygulamalarında akışkan seçimi, ürün verimi ve seçimlilik açısından çok önemlidir. Süperkritik akışkan seçiminde akışkanın kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri gibi termodinamik özelliklerinin yanı sıra akışkanın yanıcı ve patlayıcı özellik göstermemesi ucuz ve inert olması gibi birçok özellik dikkate alınmalıdır [34]. Ekstraksiyon süreçlerinde yaygın biçimde kullanılan bazı çözücü türlerinin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan bazı akışkanların kritik sıcaklık ve basınç değerleri [35]

Bileşik	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	193.55	36.4
Aseton	235.0	47.0
İzopropil alkol	235.2	47.6

Çizelge 2.2’de verilen akışkanlar incelendiğinde etanol, hekzan, izopropil alkol, aseton ve su gibi çözücülerin, kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerinin yüksek olmasından dolayı süperkritik akışkan uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. 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 artırır. Ayrıca hekzan ve propan gibi çözücülerin insan sağlığı ve çevre açısından taşıdığı riskler nedeni ile SCF işlemlerinde kullanımları uygun değildir.

CO₂ düşük kritik sıcaklık ($T_c=31.1$ °C) ve basınç ($P_c=73.8$ bar) değerlerine sahip olmasından dolayı ısıya duyarlı bileşiklerin ayırma süreçlerinde alternatif bir çözücüdür. CO₂ inert bir çözücü olup bu ortamında çözünen maddeler oksitlenmezler. Ayrıca, CO₂ çevre dostu bir çözücü olup toksik, korozif, yanıcı ve patlayıcı özellik göstermez. Ucuz bir çözücü olan CO₂’in ekstraksiyon proseslerinde kullanımı işletme maliyetlerini düşürür. Bunun yanında düşük uçuculuk özelliği sayesinde, ayırma işlemi sonunda sistemden kendiliğinden ayrılması sağlandığından işlem sonunda ikinci bir ayırma işlemi gerektirmez. Bu üstün özellik CO₂’i süperkritik akışkan uygulamalarında potansiyel olarak kullanılabilir çözücü haline getirmiştir. Bu üstün özelliklerin yanında CO₂, düşük molekül ağırlığından dolayı

diğer çözücülere göre yoğun fazlar içinde kolaylıkla yayınabilmekte ve ekstrakte edilecek maddeyi kolaylıkla çözebilmektedir. CO₂ apolar özellikte olduğundan apolar maddelere karşı çözme gücü oldukça yüksektir. Ancak polar maddelere karşı aynı çözme gücünü gösteremez. Bu nedenle scCO₂ uygulamalarında çözücüye belirli miktarlarda etanol, metanol gibi polar maddeler katılarak çözücünün polaritesi arttırılır.

2.3 Süperkritik Akışkan Teknolojisi Uygulamaları

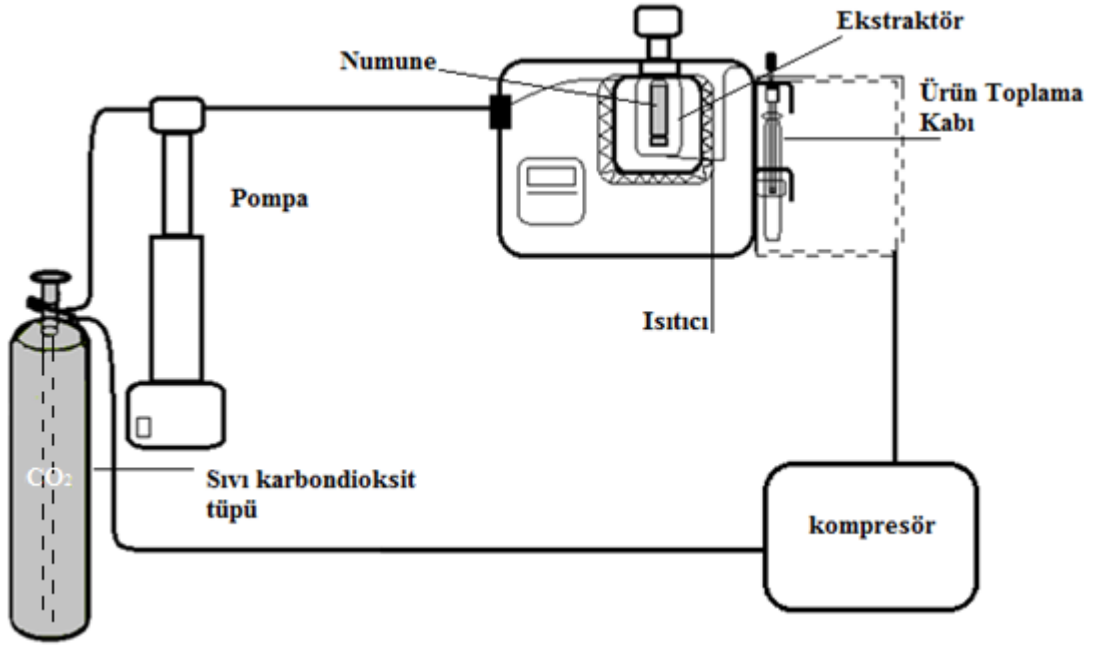
Süperkritik akışkan ortamında gerçekleştirilen uygulamalar Çizelge 2.3’ de gösterilmiştir [33,36].

Çizelge 2.3 Süperkritik akışkan teknolojisi uygulamaları

SFE Uygulamaları	SCF Kromatografisi uygulamaları
<ul style="list-style-type: none"> • 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 yiyeceklerdeki yağın uzaklaştırılması • Kolesterol uzaklaştırılması • Bitkilerden antioksidan ekstraksiyonu • Tütünden nikotinin uzaklaştırılması • Farmasötik bitkilerden ilaç etkin maddelerin ekstraksiyonu • Şerbetçi otunda acılık veren maddelerin uzaklaştırılması • 	<ul style="list-style-type: none"> • Doğal kaynaklardan elde edilen bileşikler • İlaçlar • Gıdalar • Pestisitler • Yüzeysel aktif maddeler • Polimerler • Polimer katkı maddeleri • Fosil yakıtlar • Patlayıcılar • Roket yakıtları
	Nano/mikro Tanecik Tasarımı
Kimyasal/biyokimyasal tepkimeler	Çevresel uygulamaları
<ul style="list-style-type: none"> • Homojen/heterojen katalizler kullanarak gerçekleştirilen tepkimeler <ul style="list-style-type: none"> - İzomerizasyon - Hidrojenerasyon - enzim katalizli tepkimeler - Fischer-Tropsch sentez gibi • Polimerizasyon • Kiral bileşiklerin sentezi 	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbanların rejenerasyonu • Atık sulardan organik kirliliklerin giderilmesi (Süperkritik H₂O oksidasyonu)

2.4 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu katı yapılarda ya da sıvı çözeltilerde bulunan istenilen ürün/ürünlerin süperkritik koşullardaki bir çözücü kullanarak alınması ve çözücünün atmosfer koşullarına ya da belirli basınç koşullarına getirilerek çözünen bileşiklerin çözücünden ayrılması işlemi olarak tanımlanabilir. Katı yapılardaki ürün/ürünlerin scCO₂ prosesi için akım şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 scCO₂ ekstraksiyon süreci için basitleştirilmiş akım şeması

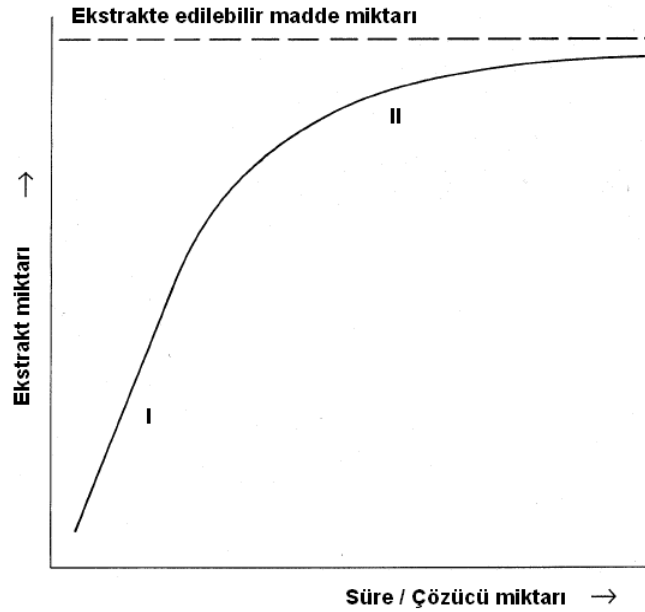
scCO₂ ile gerçekleştiren bir ayırma işleminde sırasıyla;

- Sıvı CO₂ tankından alınan CO₂'in bir pompa yardımı ile ekstraksiyon prosesine beslenmeden önce basıncı istenilen işletme basıncına yükseltilir. İşletme basıncı genellikle kritik basınç değerinin üzerindedir.
- İşletme basıncı kritik basıncının üzerine yükseltile CO₂'nin sıcaklığı bir ısı değiştiriciden geçirilerek işletme sıcaklığına getirilir. İşletme sıcaklığında, işletme basıncı gibi genellikle kritik sıcaklık değerinin üzerindedir.
- Kritik basınç ve sıcaklık değerlerinin üzerine çıkarılan CO₂ yüksek basınca dayanıklı ekstraktöre beslenir.

- iv. Ekstraktör içerisinde $scCO_2$ istenilen ürünü çözer.
- v. Ekstraktör çıkışında basıncın düşürülmesi ile CO_2 çözme gücü azaltılarak çözünen ürün/ürünler çözücüden kendiliğinden ayrılır.
- vi. Çözücüden ayrılan ürün, ekstraktör ünitesinin çıkışından saf bir şekilde alınabilir.
- vii. Basıncı düşürülen CO_2 istenilirse tekrar ekstraksiyon işlemine kullanılmak üzere kompresörle basıncı tekrar artırılarak (CO_2 tüpündeki basınç) sistemde kullanılabilir.

Bitkisel kaynaklardan, yağların SFE sürecinde elde edilen ürün miktarının ekstraksiyon süresi ile değişimi sonunda Şekil 2.3'de gösterilen bir ekstraksiyon eğrisi elde edilir. Bu eğri basitçe iki grupta sınıflandırılabilir.

- i. Hızlı ekstraksiyon sürecinin gerçekleştiği hızlı ekstraksiyon bölgesi (I. Bölge, çözünürlük kontrollü)
- ii. Çok yavaş ekstraksiyon sürecinin gerçekleştiği ekstraksiyon bölgesi (II. Bölge, difüzyon kontrollü)



Şekil 2.3 Ekstraksiyon süresi ile ekstrakt miktarının değişimi [35]

Basıncın azaltılması ile süperkritik çözücünün yoğunluğu azalır ve çözücü yüksek çözme kapasitesini kaybeder. Basıncın kademeli olarak azaltılması ile SCF içerisinde çözünmüş ürünlerin fraksiyonlanması sağlanabilir [37]. Yağlı tohumların SFE süreci çözünürlük kontrollü ve difüzyon kontrollü olmak üzere Şekil 2.3’de görüldüğü gibi iki bölüme ayrılabilir [35]. İlk aşamada, hızlı ekstraksiyon bölgesinde genellikle toplam yağın %75-80’i ekstrakte edilmiş olur [38]. Ekstrakte edilecek ürün/ürünlerin başlangıç derişimine bağılı olarak ikinci bölgedeki ekstraksiyon süresi arttırılıp azaltılabilir ya da bu bölge, geri kazanılacak ürünlerin ekonomik değerine bağılı olarak ihmal edilebilir.

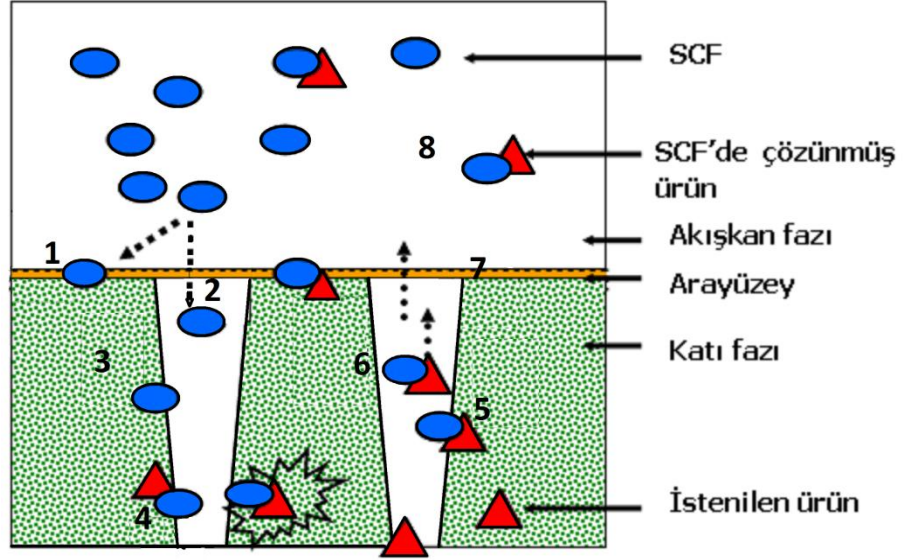
2.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Avantaj ve Dezavantajları

SFE genel olarak hızlı bir tekniktir, ekstraksiyon işlemi genellikle birkaç saat içerisinde tamamlanır. Organik çözücülerle gerçekleştirilen klasik ekstraksiyon işlemleri ise çok uzun süreler gerektirir. SCF’ların çözme gücü sıcaklık ve basınçlarında yapılan küçük değışimlerle büyük ölçüde değıştirilebilir. Ancak sıvıların çözme gücü sıcaklık ve basınçtan fazla etkilenmez. SCF’ların bu üstün özelliğinden dolayı sıcaklık ve basınçta yapılan küçük değışimlerle SCF’in çözme gücü değıştirilebilir ve bu sayede ürün verimi ve/veya ürün seçimliliğı arttırılabilir. SFE işlemlerinde kullanılan akışkan normal koşullar altında gaz haldedir. Ekstraksiyon işlemi sonunda basıncın düşürülmesi ile çözücü kolaylıkla geri kazanılır. Çözücü kazanımı sıvı çözücülere göre basittir. Kullanılan sıvı çözücülerin uzaklaştırılması için ısıtılması gerekir bu da ısıya duyarlı maddeler açısından dezavantaj yaratmaktadır. SFE işlemlerinde sıklıkla kullanılan CO₂; ucuz, inert ve sağlığa ve çevreye karşı zararsızdır. Ekstraksiyon işlemi sonucunda kullanılan çözücü kolayca geri kazanılabilir ve ekstraksiyon işlemlerinde tekrar tekrar kullanılabilir [33,36]. Ancak, SFE prosesleri yüksek basınç koşulları altında gerçekleştirilen bir ayırma prosesi olup ilk yatırım maliyeti yüksektir.

2.6 Katı Yapılardaki Kütle Aktarım Mekanizması

Bitki dokularından istenilen ürünlerin SFE süreci, ekstraksiyon ve çözücüden ekstraktın ayrılması olmak üzere iki basamakta gerçekleştirir. Dolgulu kolon tipi bir yüksek basınç ekstraksiyon sistemine beslenen SCF (çözücü) katı yapıdaki

taneciklerle temas ettiğinde Şekil 2.4’de görüldüğü gibi sırasıyla aşağıdaki kütle aktarım mekanizmaları ile istenilen ürün/ürünlerin ayrılmasında;



Şekil 2.4 Gözenekli katı dokularda istenilen ürünün scCO₂ ekstraksiyon sürecinde karşılaşılan kütle aktarım mekanizması [39]

1. Süperkritik koşullardaki CO₂'in katı-akışkan ara yüzeyine konvektif taşınımı
2. Katı-akışkan ara yüzeyi dışında oluşan ve durgun olduğu varsayılan çok ince bir film tabakasının oluşması ve katı-akışkan ara yüzeyindeki ürünün scCO₂ içinde çözünmesi, bu süreçte eş anlı olarak katı-akışkan ara yüzeyinden scCO₂'in katı gözenekleri içinde moleküler taşınımında gerçekleşmektedir
3. Katı gözenek içinde katı-akışkan ara yüzeyinde durgun olduğu varsayılan çok ince bir film tabakasının oluşması
4. Gözenek yüzeylerinde bulunan ürünün scCO₂'de çözünmesi
5. Katı gözenekte scCO₂ içinde çözünmüş ürünün, durgun olduğu varsayılan film tabakasından gözenek içindeki scCO₂ yığın ortamına moleküler taşınımı
6. Gözenekli scCO₂ yığın ortamındaki çözünmüş haldeki ürünün katı dışında oluşan film tabakasına moleküler difüzyonu
7. Katı-akışkan ara yüzeyi dışında oluşmuş film tabakası içerisinde scCO₂'de çözünmüş ürünün film tabakası dışındaki scCO₂ ortamına moleküler taşınımı

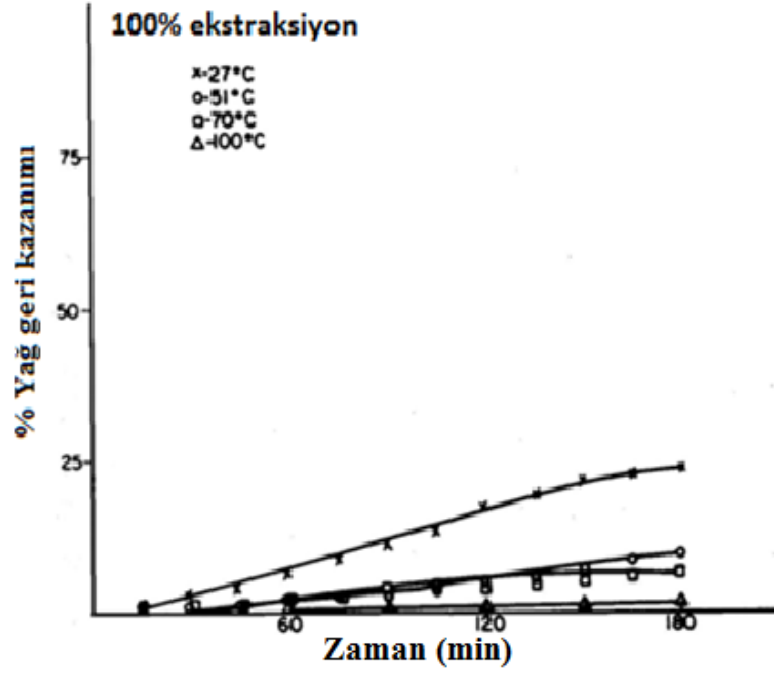
8. Katı yüzeyi dışında oluşan film tabakasından scCO₂ yığın ortamına taşınan ürünün yatak yüksekliği boyunca scCO₂'ın yığın hareketi ile kolon dışına taşınması

gibi bir dizi kütle aktarım mekanizması ile karşılaşılmaktadır. Doğal katı yapıya; öğütme, kırma ya da ezme gibi fiziksel ön işlemler uygulanarak hücre yapısı kırılıyorsa bitki hücre membranındaki kütle aktarım direnci ihmal edilebilmektedir [35].

2.7 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Sürecinde Ürün Verimine Etki Eden Temel Ayırma Parametreleri

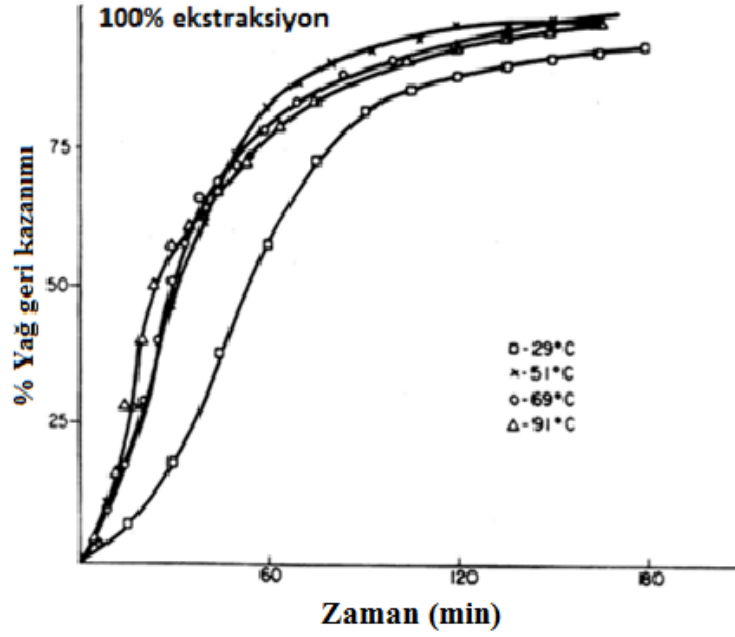
2.7.1 Sıcaklık Etkisi

SFE uygulamalarında sıcaklık temel ayırma parametrelerinden biridir. Sıcaklık, ekstraksiyon sürecinde ayrılması istenilen ürün/ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve ekstraksiyon basıncına bağlı olarak, verim, seçicilik ve ekstraksiyon hızı gibi parametrelerin üzerinde farklı etkilere sahiptir. Yüksek basınç koşullarında gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde sıcaklığın artırılması ekstraksiyon hızını artırır. Düşük basınçlarda ise sıcaklık artışı ekstraksiyon hızını azaltır. Bu etki yağlı tohumların SFE işlemlerinde cross-over etkisi olarak tanımlanır [15]. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da sırasıyla düşük ve yüksek basınç koşullarında yerfıstığının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde, sıcaklığın yağ geri kazanımı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Düşük basınç koşullarında, sıcaklığının 27 °C'den 100 °C'a yükseltilmesi ile 3 h ekstraksiyon süresi sonunda tohumdaki yağın % geri kazanımı % 24'ten % 1'e azalmaktadır. Sonuç olarak düşük basınç koşullarında sıcaklığın artması ile ekstraksiyon veriminin azaldığı görülmektedir. Yüksek işletme sıcaklığında ısıl genleşmeler sonucu CO₂'in yoğunluğu azalmakta buna bağlı olarak çözücünün çözme gücü de azalmaktadır. Şekil 2.6'da yerfıstığından yağın yüksek basınç koşullarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon sürecinde sıcaklık artışı ile ekstraksiyon hızının arttığı, az da olsa yüzde yağ geri kazanımında belirli sıcaklık artışlarında iyileşmeler olduğu görülmektedir.

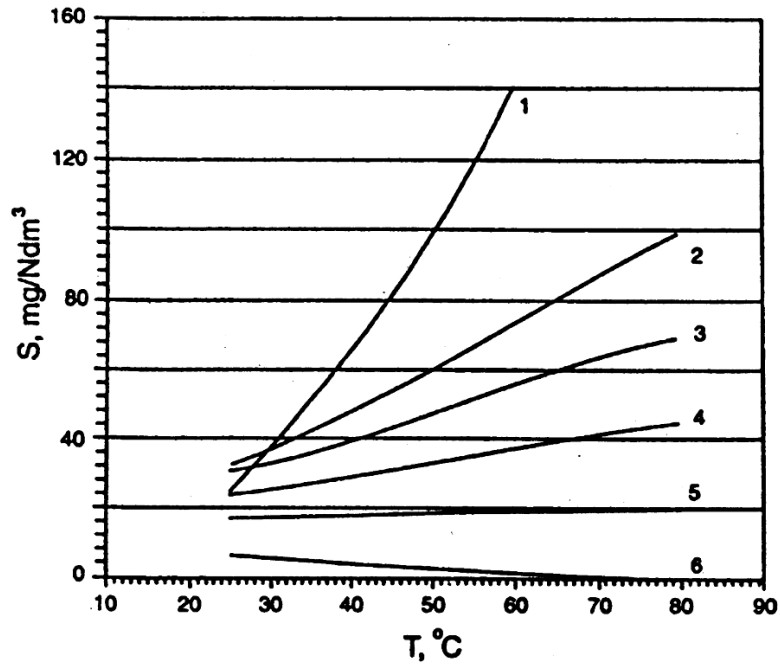


Şekil 2.5 Yerfıstığı yağıının scCO₂ ekstraksiyonuna sıcaklık etkisi (275 bar) [37]

Yüksek basınç koşullarında sıcaklık artışı, çözünen maddenin buhar basıncının artmasına neden olur ve bu etki tohumdaki yağın % geri kazanım oranının artmasını sağlar. 550 bar basınçta, sıcaklığın 27 °C'den 51 °C' ve üzerindeki sıcaklıklara arttırıldığında % yağ geri kazanımı ve ekstraksiyon hızında büyük oranda artış meydana gelmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi SFE ile yağlı tohumlardaki yağın geri kazanım sürecinde sıcaklık ekstraksiyon sürecine iki şekilde etki eder. Ekstraksiyon süreci, çözücünün yoğunluğu veya çözünen maddenin buhar basıncındaki değişimin baskın olmasına göre değişir. Bu değişim ekstraksiyon basıncına bağlıdır. Yüksek basınç koşullarında sıcaklık artışı ile çözünen maddenin buhar basıncı ekstraksiyon sürecini kontrol ederken, düşük basınç koşullarında sıcaklık değişimi sonucunda çözücünün yoğunluğundaki değişim ekstraksiyon sürecini kontrol eder [40].



Şekil 2.6 Yerfıstığı yağına scCO₂ ekstraksiyonuna sıcaklık etkisi (550 bar) [37]

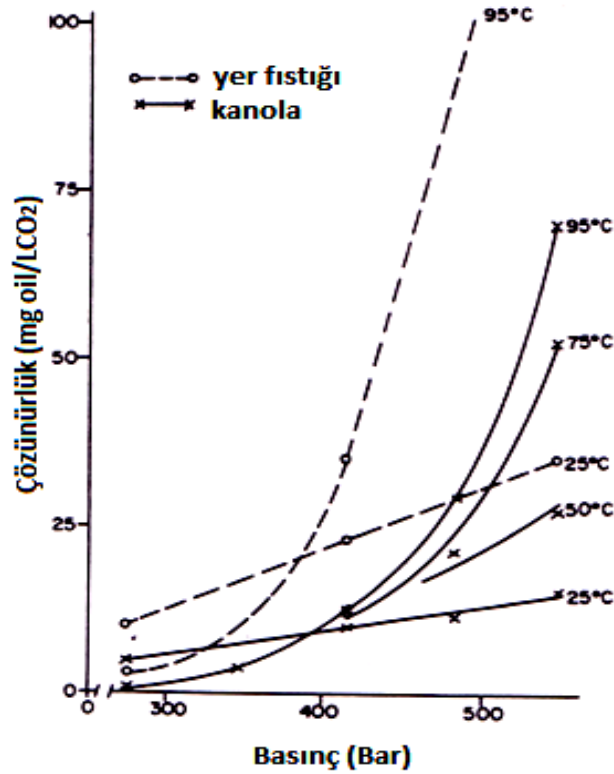


Şekil 2.7 Soya yağına scCO₂ ekstraksiyon sürecinde farklı basınç koşullarında çözünürlüğün işletme sıcaklığı ile değişimi (1)1000 bar; (2)600 bar; (3) 500 bar; (4)400 bar ;(5)300 bar ;(6) 150 bar [39]

Benzer sonuçlar soya yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde de görülmektedir. Şekil 2.7’de soya yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde cross-over etkisi 150-300 bar arasında görülmektedir. 150 bar basınçta sıcaklık artışı ile soya yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü azalırken 300 bar ve üzeri basınç değerlerinde sıcaklık artışı ile soya yağının çözünürlüğü artmaktadır [39].

2.7.2 Basınç Etkisi

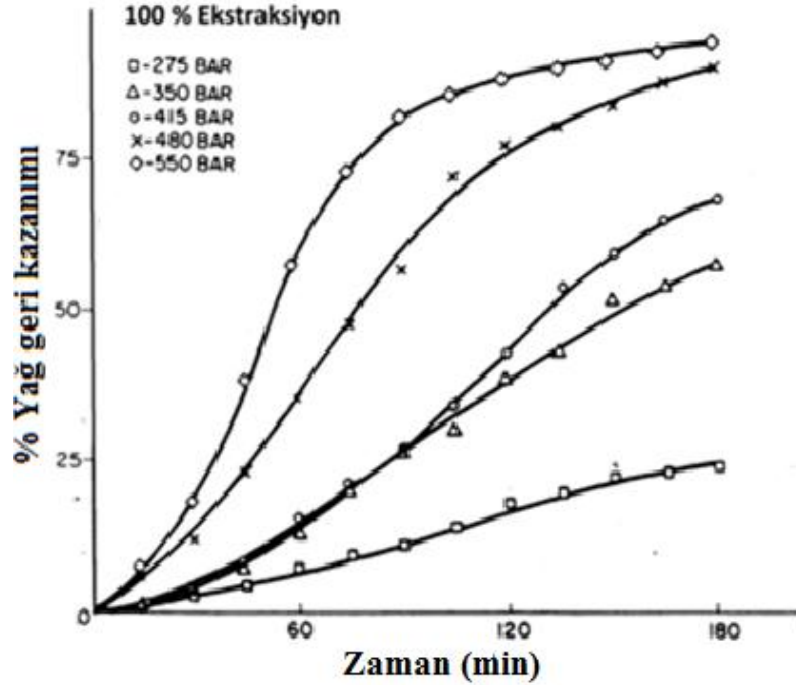
Basınç etkisi scCO₂ ekstraksiyon işlemlerinde ürün verimine etki eden önemli parametreden biridir. scCO₂ ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde sabit sıcaklık koşullarında basıncın artması ile çözücü olarak kullanılan gazın yoğunluğu artar. Yoğunluk artışı akışkanın çözme kapasitesini artırır ve buna bağlı olarak ekstraksiyon hızı ve verimi işletme basıncının artması ile artar. Yer fıstığı yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde yağ çözünürlüğünün basınç ve sıcaklık ile değişimi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Yerfıstığı ve kanola yağının çözünürlük değerlerinin basınçla değişimi [37]

Şekilde sabit sıcaklıkta (95 °C) ekstraksiyon basıncının 300 bar'dan 500 bar'a yükseltilmesi ile yer fıstığı yağının çözünürlük değerinin yaklaşık olarak 20 kat arttığı belirlenmiştir. Benzer sonuçlar kanola yağında da gözlenmiştir [37]. 95 °C sabit sıcaklıkta basınç artışı ile kanola yağının çözünürlüğü 70 mg yağ/L CO₂ değerine kadar artmıştır.

Yerfıstığı yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecine işletme basıncının % yağ geri kazanımına etkisi Şekil 2.9'da gösterilmektedir. İşletme basıncın 275 bar'dan 550 bar'a çıkarılması ile ekstrakte edilen madde miktarı yaklaşık olarak 4 kat arttığı bildirilmiştir [37]. Ayrıca, 275 bar işletme basıncında 180 min sonunda elde edilen % yağ geri kazanımına 550 bar'da yaklaşık olarak 30 min'da ulaşıldığı bildirilmektedir. scCO₂ ekstraksiyon uygulamalarında basınç artışı ile ekstraksiyon verimi ve ekstraksiyon hızı büyük ölçüde artar. Bu artış, işletme basıncın artırılması ile scCO₂'in yoğunluğunda meydana gelen önemli artıştan kaynaklanır.



Şekil 2.9 Yerfıstığı yağının scCO₂ ekstraksiyonuna basınç etkisi 25°C [37]

2.7.3 Çözücü Oranı

SFE sürecinde en önemli ayırma parametrelerinden biri de birim katı oranı başına beslenen süperkritik koşullardaki çözücü oranıdır. Artan çözücü oranı ve değişen proses parametreleri ile ekstraksiyon verimi artabilir. Çözücü oranının etkisi ekonomik sonuçları dikkate almadan ele alınamaz.

Çözücü oranının iki şekilde üretime etkisi vardır;

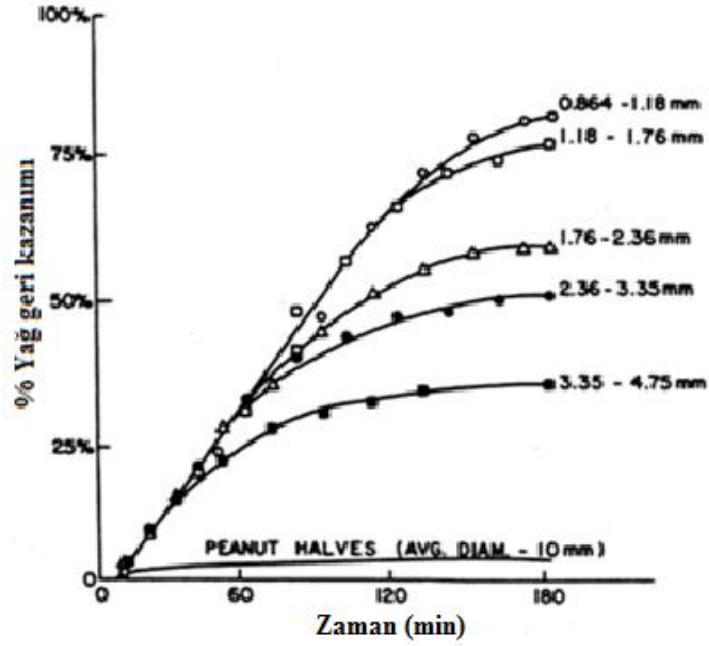
- i. Yüksek çözücü oranı ile ekstraksiyon süresini kısaltır. Çözücü oranının arttırılması ile birim ürün başına işletme maliyeti artar. Ayrıca, süperkritik çözücü döngüsünde daha büyük çözücü oranları için daha büyük boyutlarda ekipmanlar gerektiği için yatırım maliyeti de artar.
- ii. Yüksek çözücü oranı öte yandan katı madde çıkışını ve ekstrakt miktarını arttırır. Böylece birim ürün miktarı başına üretim maliyeti azalır. SFE prosesleri yüksek ilk yatırım maliyetine gereksinim duyduğundan proseste kullanılacak çözücü miktarının da arttırılması çözücü maliyetleri dikkate alındığında yani yüksek çözücü maliyeti durumunda ekonomik açıdan proseste belirli sınırlamalar olabilir.

Eğer ilk yatırım maliyetleri baskın ise çözücü oranı maksimum ekstraksiyon verimi dikkate alınarak en uygun çözücü oranı seçilebilir. Çözücü oranı arttırıldıkça ekstraksiyon verimi de artacağından, yüksek çözücü oranlarında SFE süresi kısaldır. Eğer birim ürün başına çözücü maliyeti yüksek ise minimum çözücü oranına göre çözücü miktarı ayarlanır [35].

2.7.4 Tanecik Büyüklüğü Etkisi

Katı yapılardan ekstrakte edilebilir bileşiklerin SFE sürecindeki kütle aktarımının büyüklüğü katı fazdaki kütle aktarım hızına bağlıdır. Kütle aktarım yolunun uzunluğu katı fazdaki kütle aktarımını belirler. Genellikle kütle aktarım hızı tanecik büyüklüğünün azalması ile artar. Yer fıstığı yağının 550 bar, 25 °C ve 40 L/min koşullarında SFE sürecinde % yağ geri kazanımının tanecik büyüklüğü ile değişimi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Yer fıstığı tanecik büyüklüğünün fraksiyon aralığı 3.35-4.75 mm'den 0.86-1.19 mm değerine azaltıldığında toplam yağ geri kazanımı %36'den %82'ye arttığı belirtilmiştir [37].

Genellikle tanecik büyüklüğünün azaltılması ile ekstraksiyon verimi artar. Tanecik boyutunun küçültülmesi ile gözenek içi kütle aktarım dirençleri azalır ve buna bağlı olarak ekstraksiyon verimi artar. Ancak, çok küçük tanecik büyüklüğündeki örnekler SCF'in dolgulu kolon tipi ekstraktör içerisindeki akışını engelleyebilir. Çok küçük tanecik büyüklüğüne sahip katı materyaller dolgulu kolon içerisinde düz tabakalar halinde bulunurlar. Bu tabakalar kolon içerisinde çözücünün akışı için gerekli yeterli boşlukları sağlamaz ve çözücünün kolon içerisindeki homojen akışını engeller. Ayrıca yağlı tohumların öğütülmesi sırasında tanecik boyutunun küçülmesi ile serbest hale geçen yağ miktarı arttığından tohumlar krem kıvamına gelir ve parçacık boyutunun belirlenmesi engellenir. Nispeten daha büyük tanecik büyüklüğündeki örnekler çözücü akışı için gerekli boşlukları sağlar ve kütle aktarım hızını arttırarak ekstraksiyon verimini arttırır. Bu nedenlerden dolayı SFE işlemlerinde tanecik büyüklüğünün belirlenmesi önemli bir parametredir.

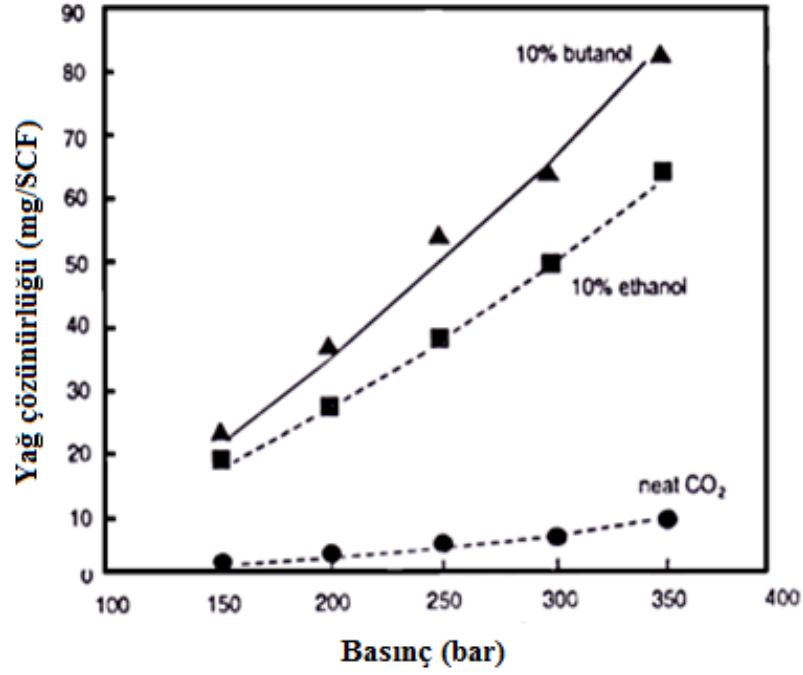


Şekil 2.10 Yer fıstığı yağının scCO₂ ekstraksiyonuna tanecik büyüklüğü etkisi [37]

2.7.5 Yardımcı Çözücü Türü ve Derişimi

SFE süreçlerinde akışkanın çözme gücünü arttırmak ya da çözücü ortamının polaritesini ayarlamak amacıyla belirli derişimde genellikle yaklaşık olarak % 1-10 (v/v) civarında ekstraksiyon sistemine yardımcı çözücü (entrainer/cosolvent) beslenebilir. Yardımcı çözücüler örnek içerisinde bulunan istenilen madde/maddelerin çözünürlüğünü artırılabilir. Kullanılan yardımcı çözücülerin fonksiyonu çözücünün çözme gücünü ve polaritesi artırmaktır [39]. Saf haldeki SCF'in kritik basınç değerinden daha yüksek kritik basınç değerine sahip bir yardımcı çözücü düşük miktarlarda eklense bile, çözücü karışımının kritik basıncının artmasına neden olur.

SCF akışkan olarak CO₂ ve yardımcı çözücü olarak % 10 (v/v) derişiminde etanol ve bütanolün kullanıldığı bir SFE sürecinde Ayçiçek yağının işletme basıncı ile çözünürlüğün değişimi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. İşletme sıcaklığının 40 °C olduğu koşulda; 350 bar basınçta CO₂'e %10 (v/v) derişiminde etanol eklenmesi ile çözünürlük yaklaşık olarak 6 kat, aynı derişimde bütanol eklenmesi ile çözünürlüğün yaklaşık olarak 8 kat arttığı görülmektedir [39].



Şekil 2.11 Ayçiçek yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde farklı yardımcı çözücü türü ve işletme basıncı ile çözünürlüğün değişimi [39]

Yardımcı çözücü derişiminin artması ile ekstrakte edilecek ürün/ürünlerin SCF akışkan içindeki çözünürlük değeri de arttırılabilir. Apolar özellikteki bir çözücü karışımının oluşturduğu yardımcı çözücü karışımlarında ise çözünürlük değeriindeki artış daha düşük ya da yüksek olabilir. Farklı polar yardımcı çözücü karışımlarının çözme gücü sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olan yoğunlukla da değişebilmektedir. Süreli yayın literatüründeki bulgular ışığında, polar yapıdaki bir bileşiğin çözünürlüğünü artırmak için seçilen yardımcı çözücü türü polar özellikte olması gerekmediği belirlenmiştir [33].

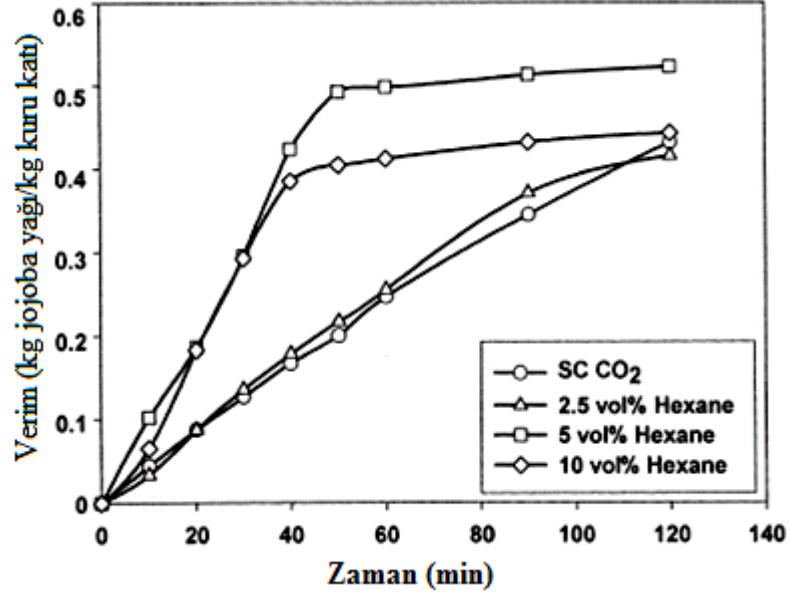
Yardımcı çözücü miktarının arttırılması ile çözücü karışımının çözme gücü artar. Ancak eklenen yardımcı çözücü derişimi arttırıldıkça elde edilen çözücü karışımının kritik koşullarında buna bağlı olarak artar. Çizelge 2.4’de CO₂ ye belirli miktarlarda eklenen etanol ve hekzan çözücü karışımlarının kritik sıcaklık ve kritik basınç koşulları gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Yardımcı çözücü konsantrasyonu ile kritik sıcaklık ve basınç koşullarının değişimi

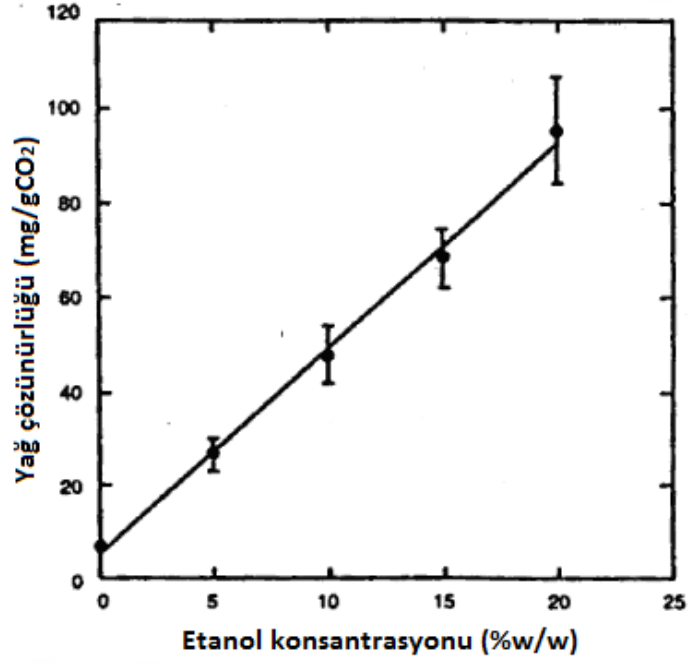
Yardımcı çözücü konsantrasyonu (% v/v)	CO ₂ + <i>n</i> -hekzan		CO ₂ +etanol	
	T _c (°C)	Basınç (bar)	T _c (°C)	Basınç (bar)
2	36.2	71.5	35.9	73.5
4	41.2	69.6	40.6	73.3
6	46.2	67.7	45.3	73.1
8	51.2	66.0	50.0	72.9
10	56.1	64.4	54.7	72.6
20	80.1	57.4	77.7	71.4

Şekil 2.12’de eklenen yardımcı çözücü miktarının arttırılmasına rağmen, kritik sıcaklık koşulunun yükselmesi nedeni ile çözücü subkritik faza geçer ve ekstraksiyon verimi azalır. Yağlı tohumların scCO₂ ekstraksiyon işlemlerinde genellikle %10 un üzerinde yardımcı çözücü kullanılmamıştır. Yapılan çalışmalarda yardımcı çözücü miktarının artırılmasıyla ekstraksiyon veriminin belirli bir değere kadar arttığı bu değerden sonra yardımcı çözücü miktarının arttırılması ile ekstraksiyon veriminin azaldığı rapor edilmiştir. Ayrıca kullanılan yardımcı çözücülerin sıvı fazda olması nedeni ile ekstraksiyon işlemleri sonunda ekstrakt fazdan çözücünün uzaklaştırılması zorlaşmaktadır.

Şekil 2.13’de ayçiçeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğünün yardımcı çözücü derişimi ile değişimi gösterilmektedir. Etanol konsantrasyonunun artması ile ayçiçeği yağının çözünürlüğü artmaktadır fakat ekstraksiyon işlemi sonunda ürün içerisinde kalan etanol ün uzaklaştırma sorunu scCO₂ ekstraksiyonunun avantajlarını ortadan kaldırır.



Şekil 2.12 Jojoba yağının scCO₂ ekstraksiyonuna yardımcı çözücü etkisi [40]



Şekil 2.13 Ayçiçeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğünün yardımcı çözücü ile değişimi (300 bar 42 °C) [39]

2.7.6 Nem İçeriği Etkisi

SCF ekstraksiyon işlemlerinde örnek içerisindeki nem miktarı ekstraksiyon sürecine etki edebilir. ğtlm soya fasulyesinin SCF ekstraksiyonu sırasında %3-12 arasındaki nem oranının ekstraksiyon verimini etkilemediği rapor edilmiştir [41]. Ayrıca Martinez ve ark. nem içeriğinin yağ kalitesine ve yağ asitlerinin bileşimine etki etmediğini (%2.5-%7.5) belirtilmiştir [26] .

2.8 Konu zerindeki önceki alışmalar

Yağlı tohumlardan değerli bitkisel yağların geri kazanımlarında scCO₂ ekstraksiyon yöntemi çok sayıda bitkisel materyale uygulanmıştır. Süreli yayın literatüründe; ay çekirdeği, soya fasulyesi, kanola tohumu, fındık, ceviz, badem, kayısı çekirdeği, jojoba ve susam tohumu gibi birçok yağlı materyalden değerli yağların scCO₂ ekstraksiyonu ile geri kazanım süreçlerinde ürün verimine etki eden temel proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Aşağıda bu konuya ilişkin literatür zetleri sunulmuştur.

Döker ve ark. tarafından yapılan çalışmada susam yağının SFE sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden; tanecik büyüklüğü (300–1180μm), işletme basıncı (250–350 bar), işletme sıcaklığı (50–70 C) ve kütlesel scCO₂ akış hızı (0.91–2.71 g CO₂/min) gibi temel işletme parametrelerinin etkisini incelemişlerdir [24]. Araştırmacılar işletme basıncı ve kütlesel scCO₂ akış hızının arttırılması ile ekstraksiyon veriminin arttığı ve işletme süresinin azaldığını bildirmişlerdir. Susam tanecik boyutunun küçültülmesi ile gözenek içi difüzyon direncinin azaldığını ve SCF akış hızının artması ile konveksiyon artışına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin arttığını vurgulamışlardır. Yapılan bu çalışmada, en yüksek ekstraksiyon verimine; 300–600 μm ortalama tanecik büyüklüğü 50 C, 350 bar ve 2 mL scCO₂/min koşullarında ulaşılmış ve tohumlardaki yağ içeriğinin %85'i geri kazanılmıştır. Organik zc ekstraksiyonu ile scCO₂ ekstraksiyonu arasında yağ bileşiminde anlamlı bir farkın görülmediği rapor edilmiştir.

Özkal ve ark. Fındık yağının SFE sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden; işletme basıncı (30–60MPa), işletme sıcaklığı (40–60 °C) ve tanecik büyüklüğü (1–2 mm) gibi temel işletme parametrelerinin etkisini incelemişlerdir [27]. Bu çalışmada 15 MPa basınç koşullarında fındık yağının çözünürlüğünün çok az olduğu, 30 MPa üzerindeki basınç değerlerinde ekstraksiyon veriminin sıcaklıkla arttığı belirtilmiştir. Fındık yağın scCO₂ ekstraksiyon sürecinde 15-30 MPa basınç aralığında cross-over etkiye sahip olduğunu saptamışlardır. Basıncın 30 MPa değerinin altındaki işletme koşullarında, yağın scCO₂'deki çözünürlüğünün sıcaklıkla azaldığı, cross-over olayının gözlemlendiği basınç koşullarının üzerinde ise çözünürlüğün sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir. Maksimum yağ geri kazanımı 60 MPa basınç, 60 °C sıcaklık ve 180 min koşullarında kütlece %59 olarak saptanmıştır. 180 min üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ise yağın geri kazanım miktarında önemli bir artış olmadığı saptanmıştır. Fındık tanecik büyüklüğünün yağ geri kazanım miktarına etkisi daha küçük boyutlarda incelenmediğinden 1-2 mm arasındaki tanecik boyutları için yağ geri kazanımının % 60'ın üzerine çıkarılamadığını vurgulamışlardır.

Özkal ve ark. kayısı üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan ve hem yağ içeriği hem de yağ asitlerinin dağılımları açısından önem taşıyan kayısı çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyonunu; 300-600 bar basınç, 40-70 °C sıcaklık, 0.425–1.5 mm tanecik büyüklüğü ve 0-3 %-wt yardımcı çözücü (etanol) koşullarında incelemişlerdir [42]. Yapılan çalışmada tanecik büyüklüğünün azalması ile ekstraksiyon veriminin arttığı, çözücü akış hızının artırılması ile ekstraksiyon süresinin kısaldığını bildirmişlerdir. İşletme basıncının artması ile ekstraksiyon veriminde önemli bir değişimin olmadığı ancak basıncın 300 bar dan 600 bar'a artırılması ile başlangıç ekstraksiyon hızının artması sonucu ekstraksiyon süresinin yaklaşık 3 kat azaldığını bildirmişlerdir. Sıcaklık artışı ile çözünürlük kontrollü kütle aktarım sürecinde en yüksek yağ verimine ulaşılması için geçen sürenin kısaldığını belirtmişlerdir. Kütlece %3 etanol ün yardımcı çözücü olarak scCO₂ ortamına eklenmesi ile ekstraksiyon süresi yarı yarıya kısaldığını saptamışlardır. Araştırmada kayısı yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde maksimum ekstraksiyon veriminin 0.413 g yağ/g kuru tohum olduğu bildirilmektedir. Öğütülmüş kayısı çekirdekleri üzerinde serbest halde bulunan yağın ekstraksiyon sürecinin önce çözünürlük

kontrollü olarak gerçekleştirildiği ve öğütme işlemi sonunda tanecik derinliklerinde bulunan yağın ekstraksiyon süreci ise difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği bildirilmektedir. Difüzyon kontrollü kütle aktarım sürecinde ekstrakte edilen yağ miktarları dikkate alındığında bu bölgede gerçekleştirilen ayırmanın ekonomik olmadığını vurgulamışlardır. Hızlı ekstraksiyon sürecinin gerçekleştiği yani çözünürlük kontrollü süreçte basınç, sıcaklık, çözücü akış hızı ve yardımcı çözücü derişimi gibi temel proses parametrelerindeki artışın yağ geri kazanım miktarını arttırdığını aynı zamanda belirtilen bu parametrelerin dış kütle aktarım katsayısını arttırdığını vurgulamışlardır.

Kiriamiti ve ark. tarafından ayçiçeği yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu 250 bar sabit basınç altında, 40 – 60 °C sıcaklık, 0.25 –1.25 mm tanecik büyüklüğü, 1.4–3.02 kg/h çözücü akış hızı koşullarında incelenmiştir. 1.4 kg/h ve 3.02 kg/h çözücü akış hızında 250 bar basınç ve 40 °C sıcaklık koşullarında öğütülmemiş tohum örnekleri ile gerçekleştirilen ayırma sürecinde yağın çözünürlük değerini 3.8 g yağ/kg CO₂ olarak saptamışlardır [18]. Ancak öğütülmüş tohum örneklerinin kullanıldığı ekstraksiyon sürecinde çözücü akış hızının değişmesi ekstraksiyon verim değerlerinde değişimlere neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu değişimlerin ise iç kütle aktarım dirençlerinden kaynaklandığını vurgulamışlardır. Tanecik büyüklüğünün küçültülmesi ile fiziksel olarak katı sıvı temas alanının artması ile ekstraksiyon oranının arttığı belirtilmiştir. Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi düşük basınç koşullarında scCO₂ yoğunluğuna ve yüksek basınç koşullarında ise çözünen maddenin buhar basıncındaki değişimlere bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. Araştırmacılar, 40 °C sıcaklık ve ayçiçeği yağı için cross-over etkinin gözlemlendiği basınç koşullarının üzerindeki koşullarda ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Bu çalışmada dolgu kolona beslenen süperkritik çözücünün akış yönünün etkisi de incelenmiştir. Yukarıdan aşağıya doğru yapılan bir çözücü beslemesinin sabit yatak içerisinde yüksek kütle aktarım katsayılarına ulaşılabilirdiği bildirilmiştir.

Salgın ve ark. tarafından yapılan çalışmada ise ayçiçeği yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu daha geniş bir basınç aralığında incelenmiştir. Ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametrelerinin etkisi 20-60 MPa basınç, 313-353

K sıcaklık, 0.23-2.18 mm tanecik büyüklüğü, 1-6 ml/min scCO₂ akış hızında incelenmiştir [20]. 30 MPa üzerindeki basınç koşullarında ayçiçeği yağı çözünürlüğünün sıcaklık artışıyla arttığı, 30 MPa altında ise azaldığını bildirilmişlerdir. Süperkritik akışkan akış hızının artması sonucu dış kütle aktarım dirençlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin arttığını bildirmişlerdir. Ancak bu çalışmada da yüksek basınç koşullarında toplam ekstrakte edilen madde miktarında önemli bir değişim olmadığı yani yağı hemen hemen tamamının katı bitki dokusundan geri kazanımının gerçekleşebildiği ifade edilmiştir.

Salgın ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise ekonomik değeri ve kullanım alanındaki potansiyel önemi nedeniyle jojoba yağı tohumlarındaki düz zincirli ester karışımlarından oluşan ancak jojoba yağı olarak adlandırılan yağın süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden; basınç (25-45MPa), sıcaklık (343 - 363K), tanecik büyüklüğü (4.1×10^{-4} - 1.2×10^{-3} m), süperkritik çözücü akış hızı (3.33×10^{-8} - 13.33×10^{-8} m³/s) ve yardımcı çözücü etanol derişiminin (2-8 %-vol) etkisi incelenmiştir [30]. Araştırmada SFE için CO₂ iyi bir çözücü olmasına karşın bitkisel yapılardan ekstrakte edilecek maddeleri sınırlı şekilde ayırabildiği belirtilmiştir. Polar organik çözücülerin scCO₂ ortamına katılması ile polar bileşiklerin çözünürlüğünün arttığı belirtilmiştir. İşletme basıncındaki artış ile scCO₂ yoğunluğunun arttığı ve buna bağlı olarak akışkanın çözme gücünün arttığını belirtmişlerdir. Basıncın 25 MPa'dan 45 MPa'a yükselmesi ile 90 min 'da ekstraksiyon veriminin yaklaşık 2 kat arttığı belirtilmiştir. Basınç artışıyla ekstraksiyon hızının arttığı ancak ulaşılan ekstraksiyon verim değerleri ise değişmediği belirtilmiştir. Düşük tanecik büyüklüğüne sahip tohumların kullanılması katı-akışkan ara yüzey alanını arttırdığı ve buna bağlı olarak ekstrakte edilen yağ miktarının arttığı vurgulanmıştır. Çalışmada maksimum ekstraksiyon verimine; 45 MPa ve 343 K koşullarında 120 min ekstraksiyon süresi sonunda ulaşılmış ve verim değeri 0.44 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır. Organik çözücü ekstraksiyonu ile daha fazla ekstraksiyon süreleri sonunda elde edilen ekstraksiyon verim değerleri ise yaklaşık 0.406 olarak belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada yardımcı çözücü etanol derişiminin artırılması ile ekstraksiyon veriminin arttığı belirtilmiştir.

Aspir tohum yağının scCO₂ ekstraksiyon süreci Han ve ark. tarafından incelenmiştir [28]. İşletme koşullarının etkisi; 22-28 MPa basınç, 308-333 K sıcaklık, 0.35 - 0.85 mm tanecik büyüklüğü ve 0.98 - 3.74 kg/h kütleli CO₂ akış hızı aralığında incelenmiştir. Araştırmacılar, sabit sıcaklıkta ekstraksiyon basıncındaki artışın çözücünün yoğunluğunun artışına ve buna bağlı olarak da aspir yağının oluşturan yağ asitlerinin scCO₂ içerisindeki çözünürlüğünün arttığını bildirmiştir. Ayrıca basınç artışı ile ekstraksiyon veriminin 2 kat arttığı, 3 saat ekstraksiyon periyodu sonunda tohumdaki yağın %90'ının ekstrakte edildiğini bildirmişlerdir. Yüksek basınç koşulunda gerçekleştirilen ayırma sürecinde düşük sıcaklıkta ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğu bildirilmektedir. Ayrıca yağ çözünürlüğünün, CO₂ yoğunluğu ve yağ buhar basıncı arasındaki bir denge ile kontrol edildiği bildirilmektedir. Bu çalışmada, ekstraksiyon periyodunun ilk bölümünün (hızlı ekstraksiyon süreci) çözücü akış hızından bağımsız olduğu ve prosesin çözünürlük süreci ile kontrol edildiği, ikinci ekstraksiyon periyodunda (yavaş ekstraksiyon süresi) ise ekstraksiyonun moleküler kütle aktarım kontrollü olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, tanecik büyüklüğünün azaltılması ile artan katı-akışkan kütle aktarım alanı nedeniyle büyük tanecik büyüklüğündeki örneklerle kıyasla daha yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

Machmudah ve ark. kuşburnu, yenedünya ve hint fıstığı tohumlarındaki değerli yağların scCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde ayırma verimine basınç (20-49 MPa), ve sıcaklık (40–80°C) etkisini araştırmışlardır [43]. Basınca bağlı olarak artan CO₂ yoğunluğu, belirtilen bitkisel materyallerdeki yağın çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kuşburnu tohumunun ekstraksiyon sürecinde yüksek işletme basıncının ekstraksiyon süresini kısalttığı ancak işletme süresindeki artışın ekstrakt miktarında önemli bir artışa neden olmadığı bildirilmiştir. Tüm sıcaklık koşullarında basınçtaki artışın ekstraksiyon veriminde önemli bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. Benzer değişimlerin Hint fıstığı yağının ekstraksiyon sürecinde gözlenmesine karşın yenedünya tohum yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ise işletme sıcaklığının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığını bildirmişlerdir.

Salgın ve ark. ceviz yağının SFE sürecinde ürün verimi ve çözünürlüğüne temel ayırma parametrelerinin etkisini; 30-50 MPa basınç, 313-333 K sıcaklık,

1.78×10^{-4} - 9.00×10^{-4} m tanecik büyüklüğü, 1.67×10^{-8} - 13.33×10^{-8} m³/s çözücü akış hızı ve 2- 8 %-vol yardımcı çözücü (etanol) derişiminde incelemişlerdir [25]. Çalışmada maksimum ekstraksiyon verimine; 50 MPa basınç, 333 K sıcaklık, 9.00×10^{-4} m tanecik büyüklüğü ve 3.33×10^{-4} m³/h çözücü akış hızı koşullarında ulaştıklarını ve bu koşullarda 0.65 kg yağ/kg kuru katı verim değerlerine ulaştıklarını bildirmişlerdir. 30 MPa basınçta ceviz yağı için cross-over etkisinin gözlemlendiği bildirilmiştir. Yardımcı çözücü derişimi olarak hacimce % 4 etanol kullanıldığında ekstraksiyon veriminin 0.685 kg yağ/kg kuru katı değerine ulaştığını vurgulamışlardır.

Sürelili yayın literatüründe kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecine ilişkin çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

Mitra ve ark. ortalama tanecik büyüklüğü 500 µm olan öğütölmüş tohumları kullanarak kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden; basınç (15.16-34.45 MPa) ve sıcaklık (35-75 °C) etkisini araştırmışlardır [14]. Araştırmacılar optimizasyon çalışmaları sonucunda en uygun ekstraksiyon koşullarının; 32.14 MPa, 68.1 °C ve 94.6 min olduğunu saptamışlardır. Ayrıca belirtilen koşullarda gerçekleştirilen ayırma işleminde elde edilen yağın karakterizasyonu incelenmiş ve linoleik asit bakımından çok zengin bir yağ olduğu belirtilmiştir. Yağ asitlerinin analizi sonucunda kabak çekirdeği yağında kütlece %12.8 palmitik asit (C16:0), %11.2 stearik asit (C18:0), %29.5 oleik asit (C18:1) ve %45.5 linoleik asit (C18:2) olduğunu saptamışlardır.

Wenli ve ark. iki farklı türe ait kabak çekirdeği tohumundan kabak çekirdeği yağının scCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde ürün verimine etki eden; basınç (15-30 MPa), sıcaklık (35-50 °C), tanecik büyüklüğü (60-80 mesh) ve çözücü akış hızının (10-40 kg/h) etkisini araştırmışlardır [32]. Çalışmada ürün verimliliği açısından en uygun işletme koşulu; 25-30 MPa basınç, 45 °C sıcaklık ve 30-40 kg/h çözücü akış hızı olarak belirlenmiştir. Araştırmada basıncın artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı saptanmıştir. 30 MPa basınç koşulunda gerçekleştirilen deneylerde ekstraksiyon sıcaklığının artması ile ekstraksiyon veriminin önce arttığı daha sonra

azaldığı belirlenmiştir. Yine bu çalışmada birim örnek kütlesi başına ekstraktörden geçen scCO₂ miktarının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığını saptamışlardır. Çalışmada her iki tohum örneğinin en uygun koşullarda scCO₂ ekstraksiyonundan elde edilen yağların karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve yağ bileşiminde en fazla oleik asit, linoleik asit, stearik asit ve palmitik asit olduğunu bildirmişlerdir. Belirtilen 4 yağ asidinin kabak çekirdeği yağının kütlece %98'ini oluşturduğunu vurgulamışlardır.

Bernardo-Gil ve ark. ise 0.36 mm ortalama tanecik büyüklüğüne sahip tohum örnekleri kullanarak gerçekleştirdikleri kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyonunun sürecinde ürün verimine basınç ve sıcaklığın etkisini 18–20 MPa ve 308 – 318 K aralığında incelemişlerdir [31]. Çözücü boş kolon akış hızının etkisini ise 0.050-0.082 cm/s aralığında araştırmışlardır. Organik çözücü ekstraksiyonu Soxhlet cihazında gerçekleştirilmiş ve tohumların yağ içeriği kütlece % 43.5 olarak belirlenmiştir. Ancak araştırmada 120 min süre ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde ekstraksiyon kinetiği tam olarak irdelenememiştir. Optimizasyon çalışması yönünde gerçekleştirilen çalışmada ekstrakte edilen yağın bileşimi %15 palmitik asit (C16:0), %4 stearik asit (C18:0), %15 oleik asit (C18:1), %60 linoleik asit (C18:2) ve %1.5 linolenik asit (C18:3) olarak belirtilmiştir. Organik çözücü ekstraksiyonu ve scCO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen yağlar arasında büyük bir farklılık olmadığını belirtmişlerdir.

3 MATERYAL ve METOT

3.1 Kabak Çekirdeği

Kabak çekirdeği yağının SFE sürecinde Kapadokya bölgesinde yetiştirilen ve *Cucurbita maxima* türüne ait “Ürgüp Sivrisi” olarak adlandırılan kabak çekirdekleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kabak çekirdekleri Simaksan A.ř.’den (Nevşehir) sağlanmıştır. Bu tohumlar yüksek aroma özelliğinden dolayı gıda endüstrisi için potansiyel öneme sahiptir.

3.2 Elek Analizi

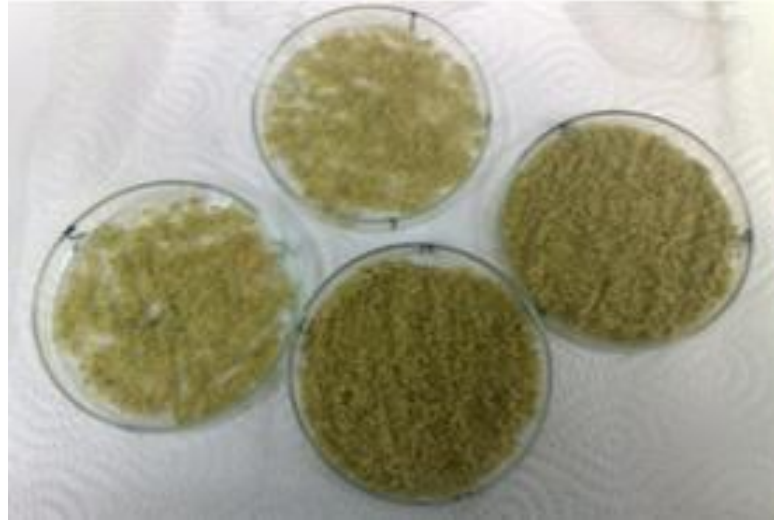
Dış kabuklarından ayrılan çekirdekler bir kahve tipi öğütücüde (Braun KSM2 Model, Frankfurt, Almanya) öğütülmüştür. Öğütülmüş tohum karışımı belli tanecik büyüklüklerine göre sınıflandırmak için 250, 500, 600, 1180, 1700 ve 2360 µm gözenekliliğe sahip elekler kullanılarak Retsch Marka Type AS200 Basic Model (Rheinische, Almanya) elek analiz cihazı ile fraksiyonlama işlemi gerçekteşirilmifitir. Elek analizi sonunda belli tanecik büyüklüğüne göre fraksiyonlanan örnekler ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere koyu renkli şifşelere stoklanmış ve 4 °C sıcaklıktaki soğutucularda saklanmıştır. Tüm bu işlemler azot atmosferinde gerçekteşirilmifitir.

Yüksek lisans tez projesi kapsamında kabak çekirdeği yağının SFE sürecinde ürün verimine etki eden temel proses parametrelerinin etkisi; 250-600, 600-1180, 1180-1700 ve 1700-2360µm tanecik boyut aralığına sahip tohumlar kullanılarak araştırılmıştır.

3.3 Tohumların Nem İçeriği

Ekstraksiyon öncesi tohumlardaki nem içeriğinin belirlenmesi ve hesaplamaların kuru temel üzerinde ifade edilebilmesi amacıyla deneylerde kullanılan örneklerin nem içerikleri AOCS (Ca-2c-25) yöntemine göre belirlenmiştir [44].

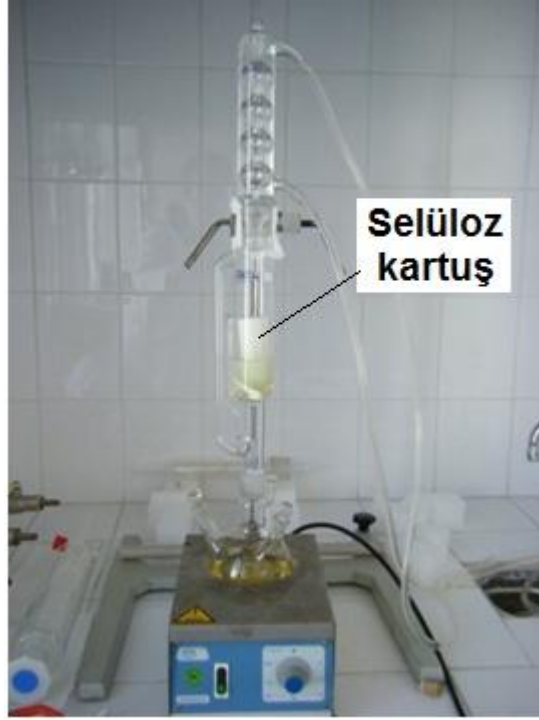
Tanecik boyut aralığı 250-600 µm olan öğütülmüş tohumlar 8 cm çaplı cam petri kaplarına Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ince bir katman olacak 2 ve 5 g tohum örneği içerecek şekilde hazırlanmıştır. Örnekler 120 °C sıcaklıktaki etüvde (Memmert, Model 400, Schwabach, Germany) her 6 h’de bir tartılmış ve kurutma işlemine sabit tartıma getirilinceye kadar devam edilmiştir. Tohumlardaki nem içeriği kütlece % 6.96 (±0.03) olarak saptanmıştır.



Şekil 3.1 Nem analizinde kullanılan 250-600µm tanecik boyutuna sahip öğütülmüş kabak çekirdeklerinin görüntüsü

3.4 Soxhlet Ekstraksiyonu

Organik çözücü ekstraksiyonu (OSE) ve SFE süreçlerinde elde edilen ekstraksiyon verim değerlerini kıyaslayabilmek amacıyla Soxhlet ekstraktör cihazında 250-600, 600-1180, 1180-1700 ve 1700-2360µm tanecik boyut aralığına sahip tohumlar kullanılarak OSE süreci gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak %98 saflıkta 300 mL *n*-hekzan (Merck) kullanılmıştır. 25 g öğütülmüş tohum Soxhlet ekstraksiyon işlemleri için özel olarak üretilen ve Şekil 3.2’de gösterilen selüloz kartuşa (timble) yerleştirilmiştir. 24 h süre ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri her bir tanecik boyut aralığı için 3 kez yenilenmiştir.



Şekil 3.2 Soxhlet ekstraksiyon cihazı

Soxhlet ekstraktör sisteminde gerçekleştirilen OSE sürecinde elde edilen yağ çözeltisinden *n*-hekzan, vakum altında çalışan ve Şekil 4.3’de gösterilen bir döner buharlaştırıcıda (Büchi, Rotavapor R-114 Model, İsviçre) uzaklaştırılmıştır. 40 °C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında gerçekleştirilen bu işlem sonunda elde edilen yağ miktarları gravimetrik olarak saptanmıştır.



Şekil 3.3 Döner buharlaştırıcı cihazı

3.5 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Kabak çekirdeği yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametrelerinin etkisi süperkritik çözücü fazına göre sürekli, katı faza göre ise kesikli olarak işletilen, sıcaklık, basınç ve akış hızı kontrollü ISCO Marka SFX 220 model (NE, Linchon, A.B.D) süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde incelenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi

SFE sürecinde süperkritik akışkan olarak %99.995 saflıkta CO₂ (Hotgrup A.Ş. Kocaeli) kullanılmıştır. Yardımcı çözücü derişimi etkisi için %99.8 saflıkta etanol (Riedel-deHaen), %98 saflıkta *n*-hekzan (Merck) kullanılmıştır. Tüm araştırmalarda 10 mL iç hacme sahip 316 paslanmaz çelikten yapılmış ekstraktöre 3.25 (± 0.01) g öğütölmüş ve belli tanecik büyüklüğüne sahip kabak çekirdeği fraksiyonları konulmuştur. Ekstraktör giriş ve çıkışlarında 2 μ m gözenekli yüksek basınca dayanıklı sinterlenmiş cam ve alüminyumdan yapılmış filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO₂ tüpünden alınan CO₂ 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 CO₂ tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO₂ laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genleşmeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 5 °C'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak antifiriz (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'ın 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 60-80 °C arasında tutulmuştur. Örnek toplama kaplarında yağ cam yünü üzerinde toplanmıştır. SFE sürecinde ekstraksiyon eğrisinin oluşturulabilmesi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın SCF içindeki çözünürlük değerinin hesaplanabilmesi amacıyla ilk yarım saatte her 5 min'de bir, sonraki 1.5 saate her 10 min'da bir ve daha sonra her 15 min'da bir 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 18 h süre ile kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda ekstrakte edilen yağ miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir. Yardımcı çözücü türü 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 kullanılmıştır. SFE ile kabak çekirdeğindeki yağın tohumdan geri kazanım sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametreleri ve aralıkları aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tanecik büyüklüğü etkisi	: 600-2360
scCO ₂ akış hızı etkisi	: 0.06-0.30 L/h
İşletme basıncı	: 20-50 MPa
İşletme sıcaklığı	: 40-70 °C
Yardımcı çözücü	: Etanol ve <i>n</i> -hekzan
Yardımcı çözücü derişimi	: % 0-10 (v/v)

3.6 Yağ Asitlerinin Analizi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağlarının bileşiminde bulunan yağ asitlerinin analizlenebilmesi için öncelikle ekstrakte edilen yağlar IUPAC 2.301 yöntemine göre yağ asidi metil esterlerine (fatty acid metyl esters, FAMES) dönüştürülmüştür [45]. Kabak 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, 60 m×0.25 mm×0.20 µm, 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 dakikada 5 °C artış ile yükseltilmiş ve son olarak 15 min süresince 240 °C izotermal koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. 140 kPa 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 kabak 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 tekrarlanmış olup standart sapmalar ilgili Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5 Gaz kromatografisi cihazı(shimadzu GC2010)

3.7 E Vitamini Analizi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağlarının bileşiminde bulunan tokoferollerin (α -, δ - ve γ -tokoferoller) yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) sisteminde analizlenebilmesi için ekstrakte edilen yağlar IUPAC 2.432 yöntemine göre soğuk saponifikasyon işlemi uygulanmıştır [46]. Analizlerde α -, δ - ve γ -tokoferollerin kolonda kalma süresinin saptanması ve kabak çekirdeği yağı bileşimindeki tokoferol derişiminin belirlenebilmesi için Sigma α -, δ - ve γ -tokoferol standartları kullanılmıştır. Kabak çekirdeği yağı bileşiminde bulunan Tokoferoller normal faz HPLC analizleri PerkinElmer Series 200 Model Yüksek Performans Sıvı Kromatografi Siteminde Lichrospher Si-60 (250×4 mm, partikül çapı 5 μ m, Merck, Darmstadt, Almanya) kolonda analizlenmiştir. Dedektör olarak PerkinElmer Series 200a Model Floresans dedektör ($\lambda_{excitation}$ = 290 nm ve $\lambda_{emission}$ = 325 nm) kullanılmıştır. Mobil faz akış hızı 2 mL/min olup bileşimi hacimce %0.8 etanol %99.2 hekzan karışımıdır.

Yöntem [46].*

3.8 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi

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

3.9 Çözünürlük Modellemeleri

Çözünürlük tahmini için yarı ampirik denklemler olan, chrastil, del Valle-Aguilera ve Adachi-Lu çözünürlük modellemeleri yağların scCO₂ içerisindeki çözünürlükleri için sıklıkla kullanılır. scCO₂ içerisinde çözücü yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak yağların çözünürlüğü denklem (1)-(3)'de verilmiştir.

Chrastil tarafından önerilen ve Denklem 1'de verilen yarı ampirik çözünürlük denkleminde yer alan parametreler aşağıdaki gibidir [47].

$$C = \rho^{a_1} \exp\left(\frac{a_2}{T} + a_3\right) \dots \dots \dots (1)$$

Burada;

C : Yağın çözünürlük değeri (kg/m³)

ρ : CO₂ yoğunluğu (kg/m³)

T : Mutlak sıcaklık (K)

a₁, a₂, a₃ modelde yer alan sabitlerdir.

del Valle-Aguilera [48] ise Chrastil tarafından önerilen çözünürlük modelindeki hassasiyeti arttırmak amacı ile Denklem (2)'de verilen çözünürlük modelini önermiştir.

$$C = \rho^{a_1} \exp\left(\frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + a_4\right) \dots \dots \dots (2)$$

Burada;

C : Yağın çözünürlük değeri (kg/m³)

ρ : CO₂ yoğunluğu (kg/m³)

T : Mutlak sıcaklık (K)

a₁, a₂, a₃, a₄ modelde yer alan sabitlerdir.

Adachi-Lu [49] ise yukarıda önerilen modellerin hassasiyetini arttırmak amacı ile Denklem 3’de verilen ve adachi-Lu eşitliği olarak bilinen yarı ampirik modeli önermiştir.

$$C = \rho^{a_1 + a_2 \rho + a_3 \rho^2} \exp\left(\frac{a_4}{T} + a_5\right) \dots \dots \dots (3)$$

Burada;

C : Yağın çözünürlük değeri (kg/m³)

ρ : CO₂ yoğunluğu (kg/m³)

T : Mutlak sıcaklık (K)

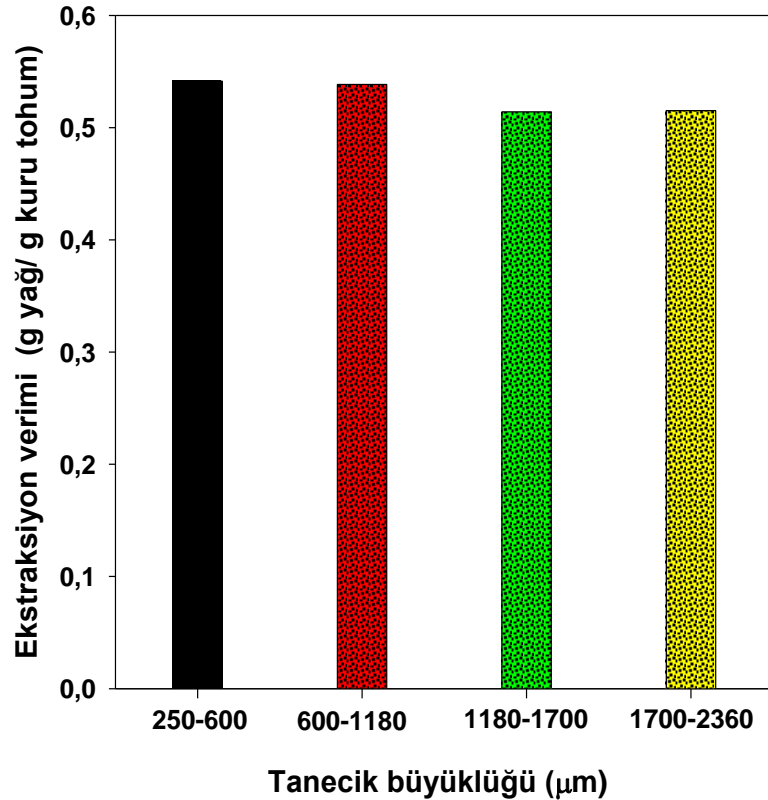
a₁, a₂, a₃, a₄, a₅ modelde yer alan sabitlerdir.

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ortamındaki çözünürlük değerinin yarı ampirik modellerle tanımlanabilmesinde yukarıda verilen denklem (1)-(2) ve (3) kullanılmıştır. Çözünürlük modellerinde yer alan a₁, a₂, a₃, a₄, a₅ model sabitleri Denklem (1)-(2)-(3)’ün lineerleştirilmiş formlarının lineer regresyonu ile belirlenmiştir. Lineer regresyon işlemi için statisti XL (version 6.0) yazılımı kullanılmıştır.

4 BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Organik Çözücü Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için çözücü olarak 300 mL *n*-Hekzan'ın kullanıldığı organik çözücü ekstraksiyonu ile kabak çekirdeği yağının geri kazanım işlemleri her bir tanecik boyutu için 24 h süre ile gerçekleştirilmiş ve her işlem 3 kez tekrarlanarak bulunan verim değerlerinin ortalamaları alınmıştır. Organik çözücü ekstraksiyonu işlemleri sonunda her bir tanecik boyutu aralığı için (250-600µm, 600-1180µm, 1180-1700µm, 1700-2360µm) ekstraksiyon verimleri sırası ile 0.54 g yağ/g kuru tohum, 0.54 g yağ/g kuru tohum, 0.51 g yağ/g kuru tohum ve 0.52 g yağ/g kuru tohum olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). Kabak çekirdeği tohumlardaki ortalama yağ içeriği kuru temel üzerinden kütlece % 52.7 (± 1.4) olarak saptanmıştır.



Şekil 4.1 Kabak çekirdeği yağının organik çözücü ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin tanecik büyüklüğü ile değişimi

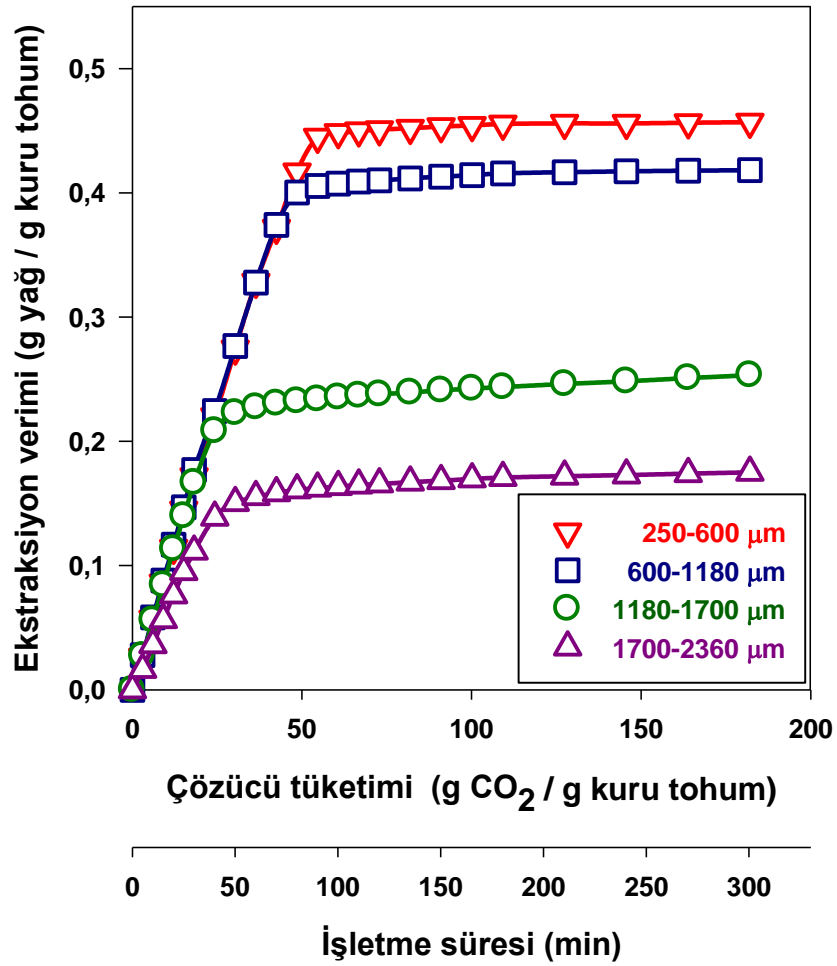
4.2 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

4.2.1 Tanecik Boyutu Etkisi

Bitkisel materyallerin; kök, gövde, yaprak, meyve ya da tohumlarında endüstriyel önemi bulunan yağ asitleri ya da karışımlarının bitki dokusundan SFE süreci ile geri kazanımlarında, ekstraksiyon öncesi bitkisel materyallere uygulanacak olan kurutma ve tanecik boyutunu küçültme gibi ön işlemler ayırma prosesinin verimliliği açısından oldukça önemlidir [33]. Kabak çekirdeği tohumlarının dış kabukları ayrıldıktan sonra elde edilen yağlı dokular, öğütme ve elek analizi sonunda tanecik boyut aralıkları sırasıyla; 250-600 µm, 600-1180 µm, 1180-1700 µm ve 1700-2360 µm olmak üzere 4 fraksiyona ayrılmıştır. Kabak çekirdeği tohumlarında bulunan yağın scCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimine tanecik büyüklüğünün etkisi belirtilen 4 farklı fraksiyonda araştırılmıştır. Her bir tanecik büyüklüğü aralığındaki kabak çekirdeği tohumlarındaki yağın scCO₂ ekstraksiyon süreci; 30 MPa işletme basıncı, 40 °C işletme sıcaklığı ve 0.12 L/h scCO₂ hacimsel akış hızı koşullarında incelenmiştir. Kullanılan tanecik büyüklüğü aralığına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tez projesi kapsamında; birim kuru tohum başına ekstrakte edilen yağ miktarı ekstraksiyon verimi olarak tanımlanmış ve birimi g yağ / g kuru tohum olarak ifade edilmiştir. Birim kuru tohum başına dolgu kolon tipi ekstraktörden geçen süperkritik koşullardaki çözücü miktarı ise çözücü tüketimi olarak tanımlanmış ve birimi g CO₂ / g kuru tohum olarak ifade edilmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi tüm tanecik boyutu aralıklarında ekstraksiyon eğrileri 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 dengeye gelmektedir. Birinci lineer bölgede ekstraksiyon verimindeki büyük artış, öğütülmüş kabak çekirdeği tohumlarının yüzeyinde serbest halde bulunan yağın sadece scCO₂ 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. Literatürde yer alan bazı kaynaklarda ekstrakte edilen ürünün değerine göre, ikinci lineer bölgenin ihmal edilebileceği belirtilmiştir. [38]. 90 min üzerindeki işletme sürelerinde ise ekstraksiyon verimindeki artış yaklaşık 0.01 g yağ/g kuru tohum kadardır.



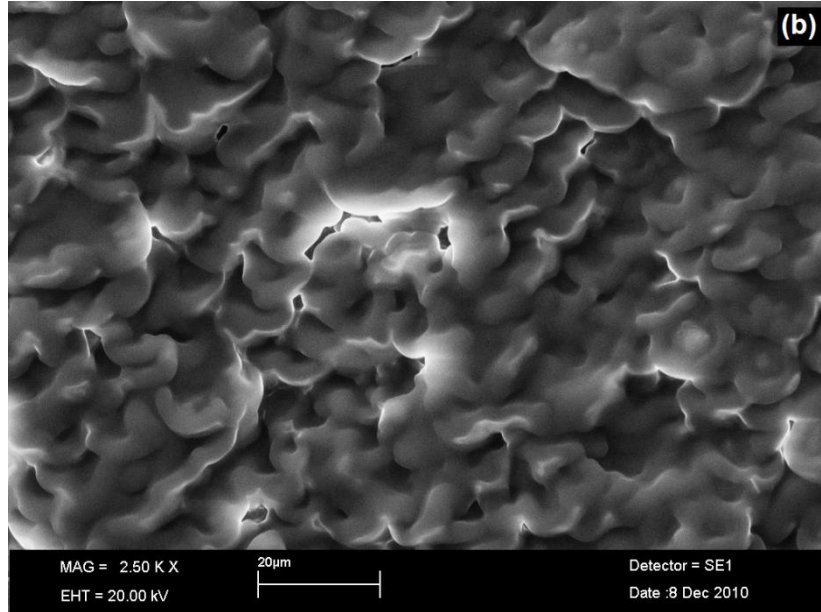
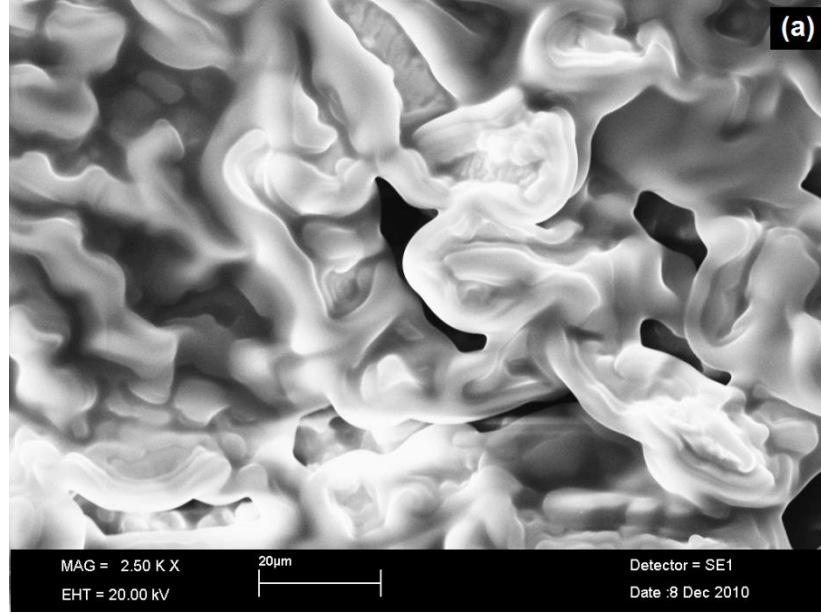
Şekil 4.2 Ekstraksiyon veriminin farklı kabak çekirdeği tanecik büyüklüklerinde işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h)

Kabak çekirdeği tohumlarındaki yağın; 30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h koşullarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon sürecinin 1.5 h ve 5 h işletme süreleri sonunda elde edilen ekstraksiyon verim değerleri tanecik büyüklüğü aralığına bağlı olarak Çizelge 5.1’de verilmiştir. 5 h işletme süresi sonunda en yüksek ekstraksiyon verim değeri 0.45 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmış ve bu değer 250–600 µm tanecik boyutuna sahip tohumlardan elde edilmiştir. 600-1180 µm tanecik boyutuna sahip tohumlardaki ekstraksiyon verimi ise 0.42 g yağ/g kuru tohum’dur. 250–600 µm tanecik büyüklüğündeki tohumlardan elde edilen ekstraksiyon verimi, 600–1180 µm tanecik büyüklüğündeki tohumlardan elde edilen ekstraksiyon veriminden yaklaşık % 6 daha fazladır. Ancak, öğütme ve elek analizlerinde karşılaşılan darboğaz nedeniyle SFE sürecinde ekstraksiyon verimine etki eden temel işletme parametrelerinin etkisi 600-1180 µm arasındaki tohumların kullanılmasına karar verilmiştir. Elek analizi işlemlerinde 500 µm gözenekli ekte toplanan yağlı tohumlar bir kümelenmeye neden olmaktadır.

SFE sürecinde ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla tohumların çok küçük tanecik boyutuna indirgenmesi akışkan-katı ara yüzey alanını arttırmakla kalmaz aynı zamanda özellikle yağlı tohumların hücre duvarlarını yıkarak tahrip etmekte ve daha fazla yağın tanecik dış yüzeyine birikimini sağlamaktadır. Ön işlem görmemiş kabak çekirdeği tohumu ve ön işlem görmüş tanecik boyut aralığı 600–1180µm olan kabak çekirdeği örneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 4.3’de gösterilmiştir. SEM analizi sonuçlarından da görüldüğü gibi yağlı tohumların öğütülme ya da kırılma süreçlerinde tohum hücre duvarları tahrip olmakta ve böylece daha fazla yağın tanecik yüzeyine salınımı sağlanabilmektedir. Tez projesi kapsamında da kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinin neden çözünürlük kontrollü olduğu Şekil 4.2’den açıkça görülmektedir. Yağlı tohumların scCO₂ ekstraksiyon sürecinde de benzer özellikler rapor edilmiştir [50, 51]. Ekstraksiyon veriminin artırılması amacıyla gerçekleştirilen öğütme ya da kırma işlemleri ayırma süreçlerindeki kütle aktarım olayları açısından bir avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 4.1 Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde; ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO₂'deki çözünürlüğüne tanecik büyüklüğünün etkisi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h)

Tanecik boyutu (μm)	Ekstraksiyon verimi (t=90 min)	Ekstraksiyon verimi (t=5 h)	Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/h kg kuru tohum)	Çözünürlük (g yağ/kg scCO ₂)
250–600	0.45	0.46	346.7	9.52
600–1180	0.41	0.42	354.4	9.73
1180–1700	0.23	0.25	335.3	9.20
1700–2360	0.16	0.18	228.0	6.26



Şekil 4.3 Kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (a) işlem görmemiş kabak çekirdeği tohumu, (b) ön işlem görmüş tanecik boyut aralığı 600–1180µm olan kabak çekirdeği tohumları

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızı ve çözünürlük değerleri kıyaslandığında en yüksek başlangıç hızı ve çözünürlük değeri 600–1180 µm arasındaki tohumlar ile gerçekleştirilen ayırma sürecinde elde edilmiş ve sırasıyla; 354.4 g yağ/h kg kuru tohum ve 9.73 g yağ/kg scCO₂ olarak saptanmıştır. Kabak çekirdeği yağının SFE sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğü sırasıyla çözünürlük birim zamanda birim kuru örnek başına ekstrakte edilen yağ miktarı ve birim SCF içinde çözünen yağ miktarı olarak tanımlanmıştır. Ekstraksiyon başlangıç hızları ve çözünürlük değerleri çözücü tüketimi değerleri ya da işletme süresine karşı ekstraksiyon verimlerinin çizildiği ekstraksiyon gradyanlarının birinci lineer bölgesinde ilk 30 min'da elde edilen değerlerden yararlanarak hesaplanmıştır. Örnek hesaplama Ek-2 ve Ek-3'de verilmiştir.

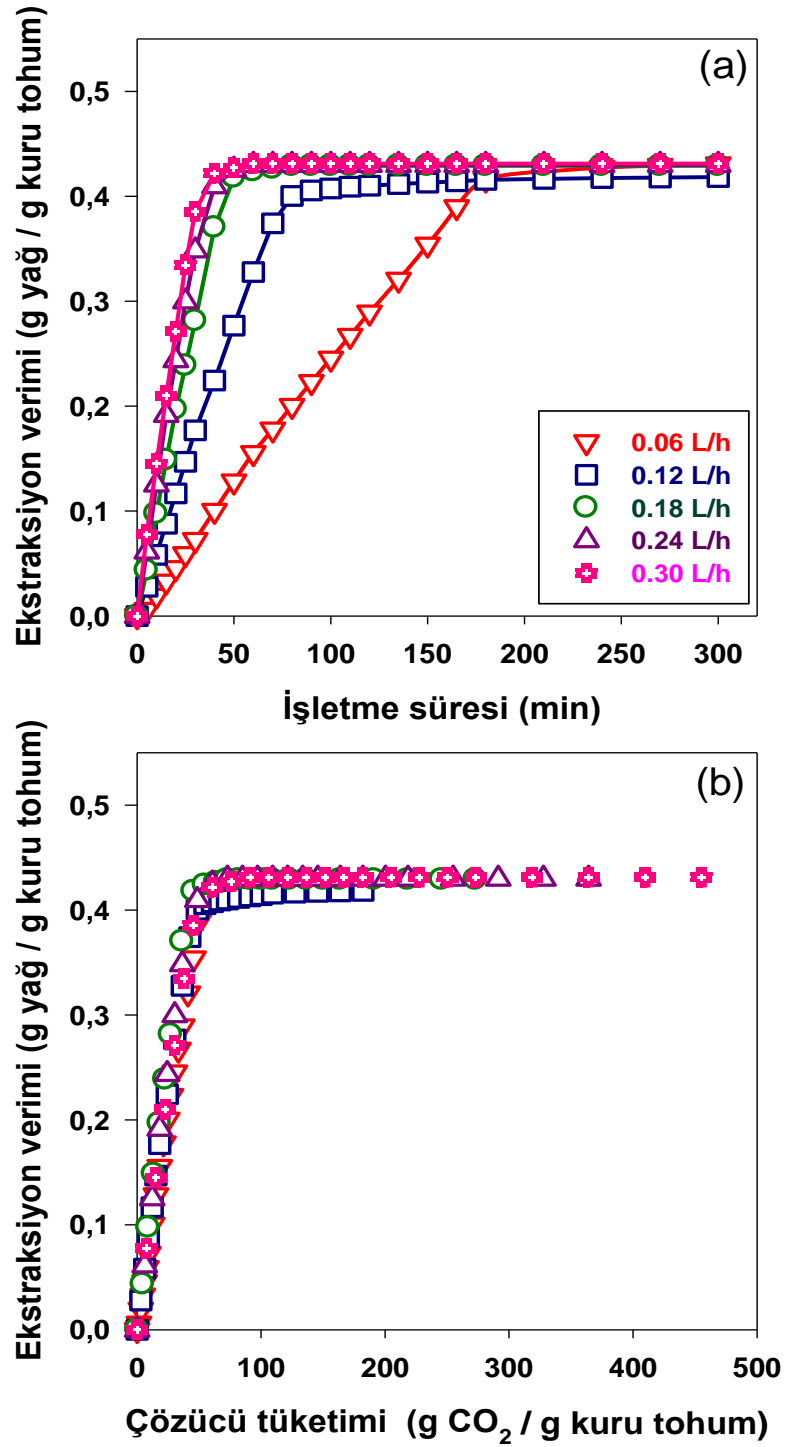
Ayırma işleminde işletme süresi açısından 1180 µm'den daha büyük tanecik büyüklüğüne sahip tohumlarda 60 min sonunda, 1180 µm'den daha küçük tanecik büyüklüğüne sahip tohumlarda ise 90 min sonunda ekstraksiyonun hemen hemen dengeye ulaştığı görülmektedir. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak kabak çekirdeklerindeki gözenek içi küte aktarım dirençleri farklı sürelerde ortaya çıkmaktadır. Yağlı tohumların morfolojik yapısı ve yağın bu yapı içerisindeki dağılımı gibi kriterler bu sürece etki eden temel etkenlerdir [42].

Çözücü olarak *n*-hekzan ile gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonunda tohumlardaki ortalama yağ içeriği 24 h sonunda kuru temel üzerinden kütlece %52.7 olarak saptanmıştır. Elde edilen bu değer temel alındığında 250-600 µm, 600-1180 µm, 1180-1700µm ve 1700-2360 µm tanecik boyutuna sahip tohumların kullanıldığı scCO₂ ekstraksiyon işleminde geri kazanım miktarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Süperkritik CO₂ ekstraksiyon sürecinde tanecik büyüklüğünün artması ile kütlece yüzde yağ geri kazanımı azalmaktadır. Organik çözücü ekstraksiyonu temel alındığında tohumlardaki yağın yüzde geri kazanımı 250-600 µm, 600-1180 µm, 1180-1700 µm ve 1700-2360 µm tanecik boyutları için sırasıyla %86.7, %79.3, %48.0 ve %33.2 olarak saptanmıştır.

4.2.2 Hacimsel scCO₂ Akış Hızı

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimi ve ayırma prosesindeki darboğazlar nedeniyle en uygun tanecik boyut aralığı Bölüm 4.2.1’de belirtildiği gibi 600-1180µm olarak seçilmiştir. Bu tanecik boyutuna sahip örnekler kullanılarak hacimsel scCO₂ akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi; 30 MPa işletme basıncı ve 40 °C işletme sıcaklığı koşullarında incelenmiştir. Ekstraksiyon verimine hacimsel scCO₂ akış hızının etkisi 0.06, 0.12, 0.18, 0.24 ve 0.30 L/h koşullarında araştırılmıştır. Hacimsel scCO₂ akış hızı parametre olmak üzere ekstraksiyon veriminin işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.4 a ve b’de gösterilmiştir.

Yüksek lisans tez projesi kapsamında incelenen tüm hacimsel scCO₂ akış hızı koşullarında ekstraksiyon verim değerlerinin işletme süresi (Şekil 4.4a) ve çözücü tüketimi (Şekil 4.4b) ile arttığı ve daha sonra değişmediği görülmektedir. Bu etkinin nedeni Bölüm 4.2.1.’de ayrıntılı biçimde tartışılmıştır. Hacimsel scCO₂ akış hızının 0.06 L/h’den 0.30 L/h’e artması ile 5 h işletme süresi sonunda ulaşılan ekstraksiyon verim değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon verimi ise 0.42 (±0.01) g yağ/ g kuru tohum olarak saptanmıştır. Dolgulu kolon tipi ekstraksiyon sistemlerinde çözücü akış hızındaki artış sadece tanecik dış tarafındaki kütle aktarım hızını etkiler. Bu etki Şekil 4.4a’da açıkça görülmektedir. Hacimsel scCO₂ akış hızının artması ile yağlı tohumların çevresindeki dış kütle aktarım dirençleri azalmakta ve buna bağlı olarak başlangıç ekstraksiyon hızı artmaktadır. 0.18 L/h çözücü akış hızlarında kabak çekirdeği yağının çözünürlüğü bir maksimuma ulaşmaktadır. Belirtilen değer üzerindeki akış hızı koşullarında ise çözücünün ekstraktörde kalma süresi azaldığından çözücü-çözünen arasında termodinamik denge içi yeterli olmadığından çözünürlük scCO₂’in hacimsel akış hızının artmasıyla azalmaktadır. Süreli yayın literatüründe benzer etkiler; susam [24], ceviz [25], jojoba yağı [30], fındık [27] ve kayısı çekirdeği [42] yağlarının scCO₂ ekstraksiyon süreçlerinde de gözlenmiştir. Wenli ve ark. kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde süperkritik çözücü akış hızının etkisini 180-250µm tanecik büyüklüğüne sahip tohumları kullanarak 45 °C ve 30 MPa koşullarında araştırmışlardır [32].



Şekil 4.4 Ekstraksiyon veriminin farklı hacimsel scCO₂ akış hızında işletme süresi ve çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 600-1180µm)

Araştırmacılar 2 h işletme sũresi sonunda yaklaşık olarak % 100 yağ geri kazanımına ulaştıklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada ekstraksiyon kinetiği tam olarak incelenmemiş olmasına karşın kũtlesel scCO₂ akış hızının artması ile % yağ geri kazanım oranının arttığı bildirilmiştir. Ekstraksiyon verimine karşı özũcũ tüketimi incelendiğinde (şekil 4.4b) tüm akış hızlarında kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki özũnũrlũęũ ve elde edilen ekstraksiyon verimlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu gũrũlmektedir. Elde edilen bu bulgular kabak çekirdeği yağının scCO₂ ile ekstraksiyon sũrecinde prosesin özũnũrlũk kontrollũ olduğunu gũstermektedir.

Hacimsel scCO₂ akış hızı ile başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO₂'deki özũnũrlũęũ izelge 4.2'de verilmiştir. Dolgulu kolona birim zamanda beslenen özũcũ miktarın artması ile başlangıç ekstraksiyon hızının arttığı, ancak yağın scCO₂ içindeki özũnũrlũęũnũn önce arttığı ve daha sonra azaldığı gũrũlmektedir. Hacimsel scCO₂ akış hızının 0.06 L/h'den 0.30 L/h'e artması ile başlangıç ekstraksiyon hızının 5.1 kat arttığı saptanmıştır. En yũksek özũnũrlũk değerine ise 0.18 L/h akış hızında ulaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Kabak ekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sũrecinde başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO₂'deki özũnũrlũęũne hacimsel scCO₂ akış hızının etkisi (30 MPa, 40 C, 600-1180m)

Hacimsel scCO ₂ akış hızı (L/h)	Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/ h kg kuru tohum)	özũnũrlũk (g yağ/kg scCO ₂)
0.06	150.1	8.25
0.12	354.4	9.73
0.18	571.4	10.46
0.24	703.1	9.65
0.30	765.5	8.45

4.2.3 İşletme Basıncının Etkisi

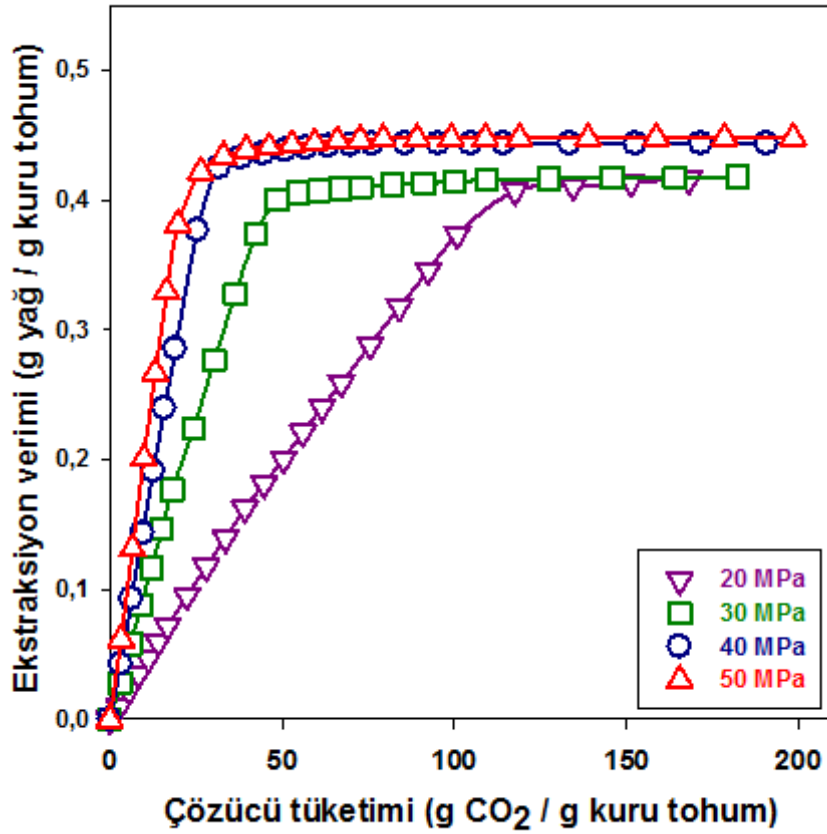
Kabak ekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanım sũrecinde işletme basıncının ekstraksiyon verimine etkisi 3 farklı işletme

sıcaklığında, 0.12 L/h çözücü akış hızı ve 600-1180µm tanecik büyüklüğü koşullarında incelenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 MPa işletme basınçlarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon süreçlerinde ekstraksiyon veriminin çözücü tüketimi ile değişimleri düşük (40 °C), orta (55 °C) ve yüksek (70 °C) işletme sıcaklığı koşullarında 5 h süre ile incelenmiş ve ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Kabak çekirdeği yağının düşük sıcaklık (40 °C) koşullarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon sürecinde farklı işletme basınçlarında elde edilen ekstraksiyon veriminin çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.5'de gösterilmiştir. İşletme basıncının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı ancak 30 MPa üzerindeki koşullarda ise ekstraksiyon veriminde önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır. Benzer etkilere kayısı yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde de karşılaşılmıştır. Özkal ve ark. 50 °C sıcaklıkta basıncının artırılması ile ekstraksiyon hızının arttığını ancak ekstraksiyon veriminin yaklaşık olarak aynı kaldığı belirtmişlerdir [42]. 30 MPa üzerindeki basınç koşullarında ekstraksiyon verimi 0.446 (±0.002) g yağ/ g tohum olarak belirlenmiştir. Düşük sıcaklık koşullarında basıncın 20 MPa'dan 50 MPa koşullarına artırılması ile ekstraksiyon verimindeki artış yaklaşık %7 civarındadır. Ekstraksiyon verimindeki bu düşük artışa karşın işletme basıncındaki artış hem başlangıç ekstraksiyon hızını hem de yağın scCO₂ içindeki çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmaktadır.

Düşük, orta ve yüksek sıcaklık koşullarında scCO₂'in yoğunluk, ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın süperkritik çözücü ortamındaki çözünürlüğünün basınç ile değişimi Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. İşletme basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a artması ile başlangıç ekstraksiyon hızı yaklaşık 5.3 kat artarak 145.9 g yağ/ h kg kuru tohum'dan 778.0 g yağ/ h kg kuru tohum'a artmaktadır. Bu artış ayırma işleminde ekstraksiyon kinetiğinin dengeye gelmesi için gerekli süreyi önemli ölçüde azaltmaktadır. 30 MPa basınçta en uygun işletme süresi 180 min olmasına karşın, 30 MPa basınç üzerindeki koşullarda en uygun ekstraksiyon süresi 60 min olarak saptanmıştır. Ekstraksiyon süresinin önemli ölçüde azalmasıdaki en önemli etken ise başlangıç hızının belirlendiği periyottaki yağın scCO₂ içindeki çözünürlük değeridir. Düşük işletme sıcaklığı koşullarında basıncın 20 MPa'dan

50 MPa'a arttırılması sonucu scCO₂'in yoğunluğu 847 kg/m³'den 999 kg/m³'e artmaktadır. Yoğunluk değerindeki artış yaklaşık %18 olmasına karşın yağın çözünürlük değeri yaklaşık %356 artarak 4.3 g yağ/kg scCO₂'den 19.6 g yağ/kg scCO₂ değerine ulaşmıştır. İşletme basıncının arttırılması ile scCO₂'in yoğunluğunda meydana gelen artış çözücünün çözme kapasitesini arttırmakta ve buna bağlı olarak dolgu kolonda birim tohum kütle başına ekstrakte edilen yağ miktarını arttırmaktadır.

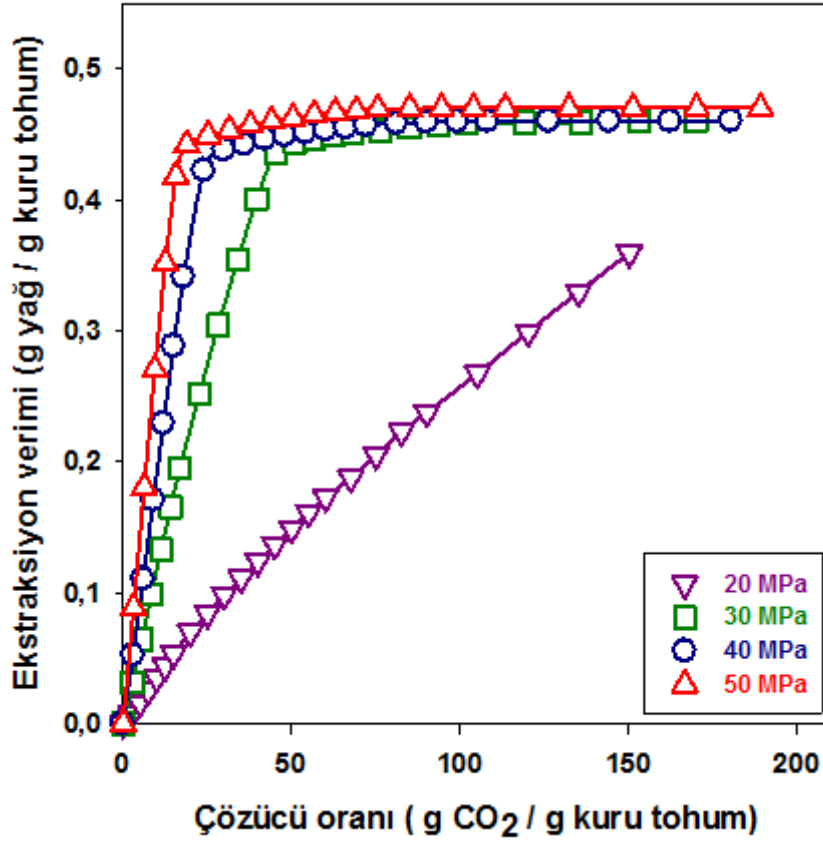


Şekil 4.5 Düşük işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Çizelge 4.3 Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde scCO₂'in yoğunluk, ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO₂'deki çözünürlüğüne işletme sıcaklığı ve basıncının etkisi

Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	scCO ₂ Yoğunluğu (kg/m ³)	Ekstraksiyon verimi (t=5 h)	Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/h kg kuru tohum)	Çözünürlük (g yağ/kg scCO ₂)
20	40	847	0.416	145.9	4.3
30		918	0.418	354.4	9.7
40		961	0.444	578.2	15.2
50		999	0.448	778.0	19.6
20	55	758	0.359	108.3	3.6
30		858	0.460	394.7	11.6
40		910	0.460	691.4	19.2
50		954	0.470	923.7	26.9
20	70	656	0.162	51.2	2.0
30		789	0.494	305.4	9.4
40		857	0.495	739.2	21.8
50		908	0.497	973.7	33.8

Kabak çekirdeği yağının orta sıcaklık (55 °C) koşullarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon sürecinde farklı işletme basınçlarında elde edilen ekstraksiyon veriminin çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Orta sıcaklık koşullarında işletme basıncının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı ancak 20 MPa üzerindeki koşullarda ise 5 h süre sonunda elde edilen ekstraksiyon verim değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. 20 MPa üzerindeki basınç koşullarında ekstraksiyon verimi 0.465 (±0.005) g yağ/g tohum olarak elde edilmiştir. İşletme sıcaklığının 55 °C olduğu koşullarda basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a artırılması ile ekstraksiyon verimi yaklaşık %31 artmıştır.



Şekil 4.6 Orta işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

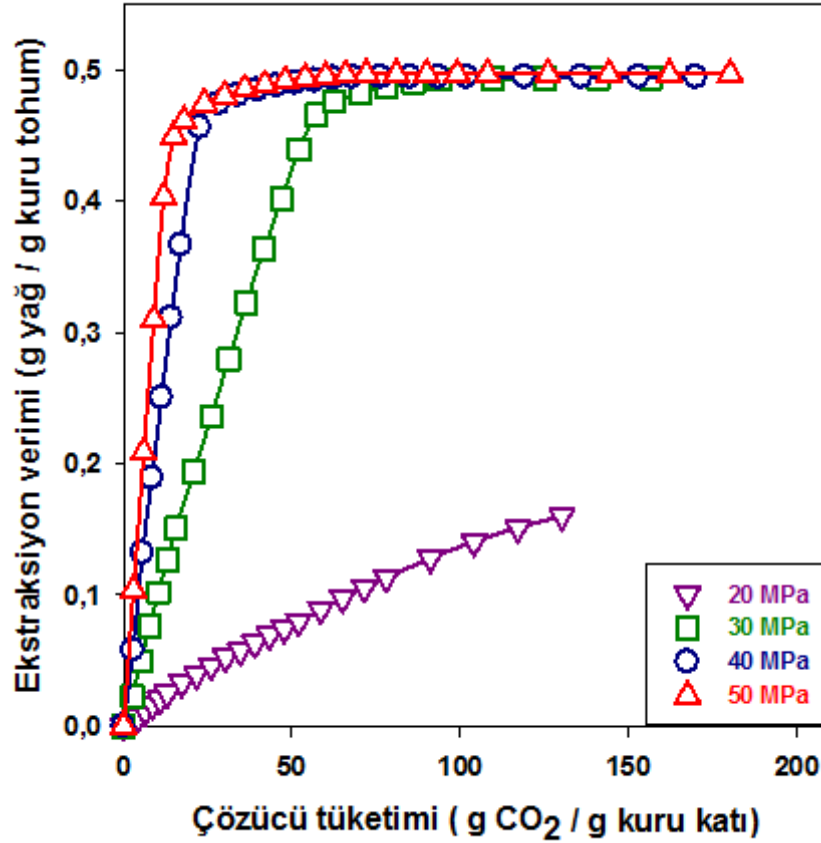
Düşük sıcaklık koşullarında elde edilen ekstraksiyon verimindeki değişim çok küçük olmasına karşın orta sıcaklık koşullarında elde edilen bu yüksek değişim 20 MPa ve 55 °C sıcaklık koşullarında ulaşılan ekstraksiyon veriminin daha düşük

olmasından kaynaklanmaktadır. İşletme basıncının 20 MPa'dan 50 MPa'a artması ile başlangıç ekstraksiyon hızı yaklaşık 7.5 kat artarak 108.3 g yağ/ h kg kuru tohum'dan 923.7 g yağ/ h kg kuru tohum'a artmaktadır. Bu artış ayırma işleminde ekstraksiyon kinetiğinin dengeye gelmesi için gerekli süreyi önemli ölçüde azaltmaktadır. 20 MPa basınçta ekstraksiyon kinetiği 5 h sonunda dengeye ulaşmadığı görülmektedir. Ancak 20 MPa üzerindeki basınç koşullarda en uygun ekstraksiyon süresi 60 - 100 min arasındadır. Orta işletme sıcaklığı koşullarında basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a yükselmesi ile scCO₂'in yoğunluğu 758 kg/m³'den 954 kg/m³'e artmaktadır. Yoğunluk değerindeki bu artış yaklaşık %26 olmasına karşın, yağın scCO₂ içindeki çözünürlük değeri yaklaşık %647 artarak 3.6 g yağ/kg scCO₂'den 26.9 g yağ/kg scCO₂'e ulaşmıştır.

Kabak çekirdeği yağının yüksek sıcaklık (70 °C) koşullarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon sürecinde, farklı işletme basınçlarında elde edilen ekstraksiyon veriminin çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık koşullarında işletme basıncının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı, ancak 20 MPa üzerindeki koşullarda 5 h süre sonunda elde edilen ekstraksiyon verim değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. 20 MPa üzerindeki basınç koşullarında ekstraksiyon verimi 0.495 (±0.002) g yağ/g tohum olarak elde edilmiştir. İşletme sıcaklığının 70 °C olduğu koşullarında basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a artırılması ile ekstraksiyon verimi yaklaşık %207 artmıştır. Düşük ve orta sıcaklık koşullarında elde edilen ekstraksiyon verimindeki değişime göre yüksek sıcaklık koşullarında elde edilen bu yüksek değişim 20 MPa ve 70 °C sıcaklık koşullarında ulaşılan ekstraksiyon veriminin çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. İşletme basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a artması ile başlangıç ekstraksiyon hızı yaklaşık 19 kat artarak 51.2 g yağ/ h kg kuru tohum'dan 973.7 g yağ/ h kg kuru tohum'a artmaktadır. Bu artış ayırma işleminde ekstraksiyon kinetiğinin dengeye gelmesi için gerekli süreyi önemli ölçüde azaltmaktadır.

Orta sıcaklık koşulunda olduğu gibi yüksek sıcaklık koşulunda da 20 MPa basınçta ekstraksiyon kinetiği 5 h işletme süresi sonunda bir dengeye ulaşmamaktadır. Ancak 20 MPa üzerindeki basınç koşullarda en uygun ekstraksiyon süresi 30-150 min arasındadır. Basıncın 20 MPa'dan 50 MPa'a yükselmesi ile

scCO₂'in yoğunluğu 656 kg/m³'den 908 kg/m³'e artmaktadır. Yoğunluk değerindeki bu artış yaklaşık %41 olmasına karşın yağın scCO₂ içindeki çözünürlük değeri yaklaşık %1590 artarak 2.0 g yağ/kg scCO₂'den 32.8 g yağ/kg scCO₂'e ulaşmıştır.



Şekil 4.7 Yüksek işletme sıcaklığında ekstraksiyon veriminin farklı işletme basınçlarında çözücü tüketimi ile değişimi (70 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Sürelili yayın literatürde yer alan kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyonu ile geri kazanım süreçlerinde, Wenli ve ark. 45 °C sıcaklıkta % yağ geri kazanımı üzerine işletme basıncının etkisini 15-30 MPa aralığında incelemiştir [32]. Araştırmacıların 15 ve 20 MPa basınç koşullarında 2 h süre ile gerçekleştirdikleri scCO₂ ekstraksiyon sürecinde yağ geri kazanımı %80 olup, 20 MPa üzerindeki basınç koşullarında bir dengeye ulaşabilmişlerdir. 25 MPa ve 30 MPa basınç koşullarında elde edilen ekstraksiyon eğrileri yaklaşık olarak birbirleri üzerinde

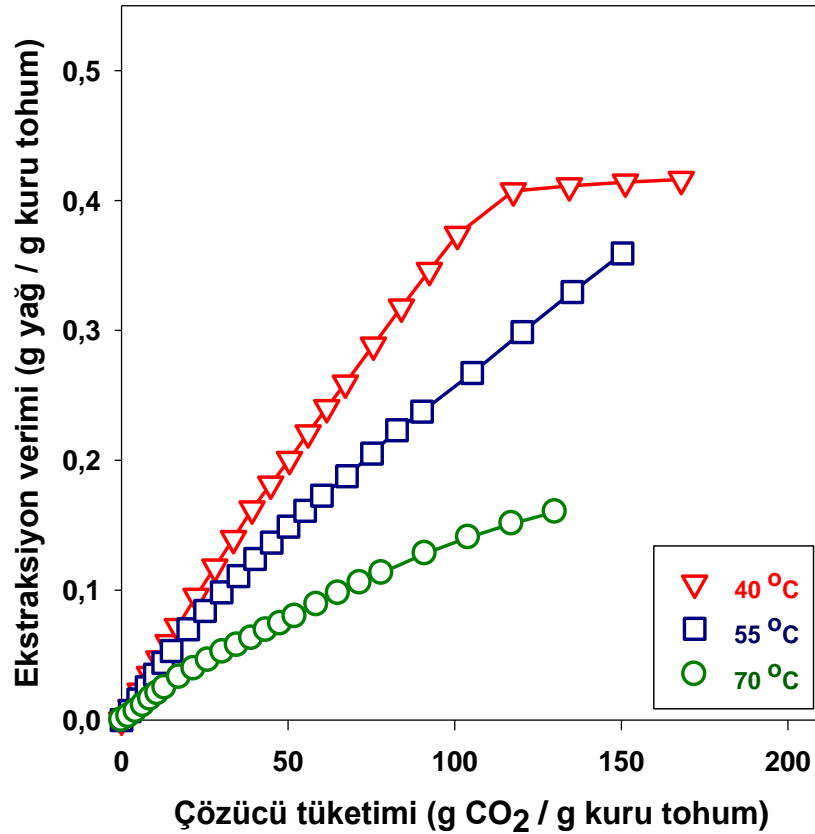
çakışıktır. Bu çalışmada 45 °C işletme sıcaklığı dışında herhangi bir sıcaklık koşulunda işletme basıncının etkisi incelenmemiştir. Mitra ve ark. ise kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde % yağ geri kazanımı üzerine sıcaklık (35-75 °C), basınç (19.98-34.45 MPa) ve işletme süresi (30-150 MPa) etkisi incelenmiştir [14]. Bu çalışma bir optimizasyon çalışması olup ekstraksiyon kinetiği yapılan araştırmada sunulmamıştır. Tüm koşullarda ulaşılabilen en yüksek yağ geri kazanımı %30.7 olup başlangıç yağ derişimine ulaşılammıştır. Çalışmada optimum ekstraksiyon koşulları 68.1 °C, 32.14 MPa ve 94.6 min olarak belirlenmiştir. Bernardo-Gil ve ark. yaptıkları çalışmada bir optimizasyon çalışması olup yağın geri kazanım süreci 18-20 MPa basınç aralığında incelenmiştir [31]. Süreli yayın literatüründe 40 MPa ve üzerindeki basınç koşullarında kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon süreci incelenmemiştir.

Farklı yağlı tohumların scCO₂ ekstraksiyon sürecine yönelik çok sayıda araştırma süreli yayın literatüründe yayımlanmıştır. Genel olarak yağlı tohumlardaki yağın scCO₂ ekstraksiyonu ile geri kazanımında işletme basıncının ekstraksiyon verimine etkisi genellikle scCO₂ yoğunluğu ve buna bağlı olarak yağın scCO₂'deki çözünürlüğü ile ilişkilendirilmiştir. Yağlı tohumların scCO₂ ekstraksiyonu sürecinde ekstraksiyon verimi basıncın artması ile artmakta ve ekstraksiyon süresi azalmaktadır [20, 24, 25, 27, 30, 42, 43].

4.2.4 İşletme Sıcaklığı Etkisi

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanım sürecinde işletme sıcaklığının ekstraksiyon verimine etkisi 4 farklı işletme basıncında, 0.12 L/h çözücü akış hızı ve 600-1180µm tanecik büyüklüğü koşullarında incelenmiştir. Düşük (40 °C), orta (55 °C) ve yüksek (70 °C) işletme sıcaklıklarında gerçekleştirilen scCO₂ ekstraksiyon süreçlerinde ekstraksiyon veriminin çözücü tüketimi ile değişimleri 20, 30, 40 ve 50 MPa işletme basıncı koşullarında 5 h süre ile incelenmiş ve ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

20 MPa sabit basınç koşullarında ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Yüksek lisans tez projesi kapsamında kabak çekirdeği yağının scCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde incelenen ve en düşük işletme koşulu olan 20 MPa koşullarında ekstraksiyon verimi işletme sıcaklığı ile azalmaktadır. Çizelge 4.3’den de görüldüğü gibi işletme sıcaklığının 40 °C’den 70 °C’a yükselmesi ile ekstraksiyon verimi 5 h işletme süresi sonunda %61 azalarak 0.416 g yağ/g kuru tohumdan 0.162 g yağ/g kuru tohuma düşmüştür. Benzer şekilde sıcaklık artışı ile başlangıç ekstraksiyon hızı 145.9 g yağ/h kg kuru tohumdan 51.2 g yağ/h kg kuru tohuma ve yağın çözünürlük değeri 4.3 g yağ/kg scCO₂’den 2 g yağ/kg scCO₂’e düşmüştür.

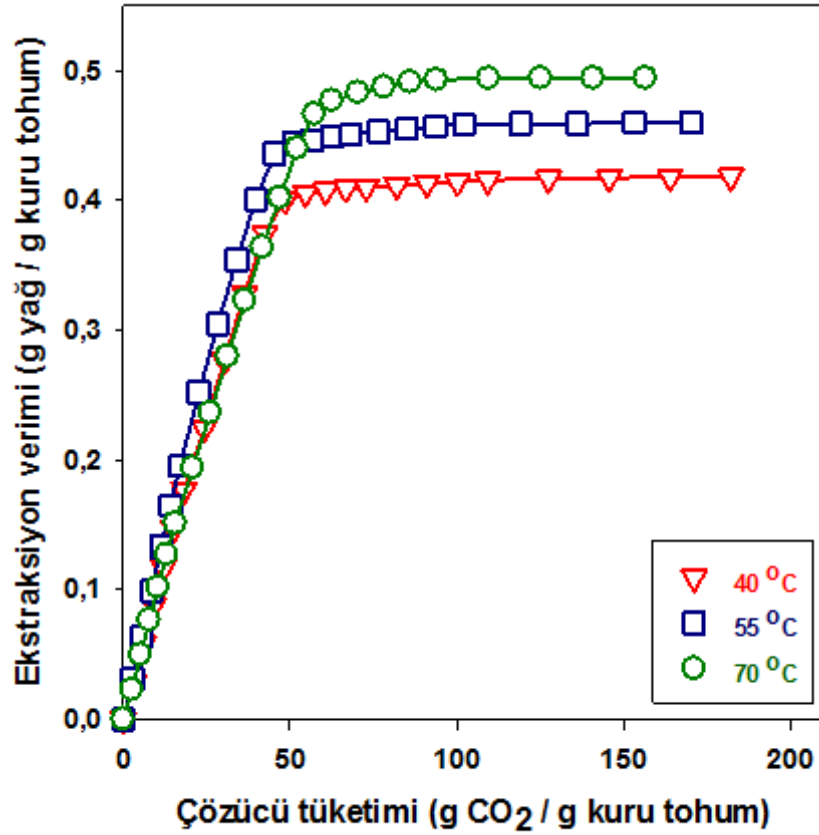


Şekil 4.8 Ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (20 MPa, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Bernardo-Gil ve ark. kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde basınç etkisini 18-20 MPa ve sıcaklık etkisini 35-45 °C aralığında incelemişlerdir [31]. 18 MPa basınçta % yağ geri kazanımının sıcaklıkla azaldığı, 20 MPa basınçta ise % yağ geri kazanımının sıcaklıkla arttığını belirtmişlerdir. Ancak belirtilen basınç ve sıcaklık aralıkları kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde % yağ geri kazanımı üzerine sıcaklık ve basınç etkisinin bilimsel olarak değerlendirilebilmesi yeterli değildir.

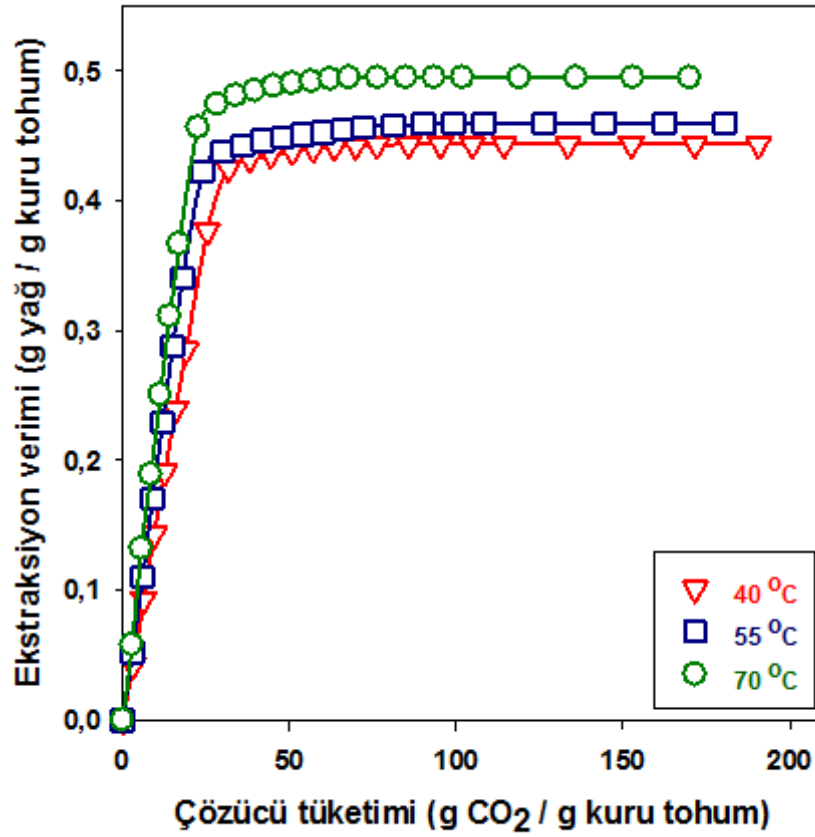
30 MPa sabit basınç koşullarında ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi işletme sıcaklığının 40 °C'den 70 °C'a artması ile ekstraksiyon verimi 5 h işletme süresi sonunda %18 artarak 0.418 g yağ/g kuru tohumdan 0.494 g yağ/g kuru tohumaya yükselmiştir. 30 MPa işletme basıncında gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine olumlu bir etki yaptığı görülmektedir. Bu koşullarda sıcaklık artışı ile başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğü 55 °C işletme sıcaklığında bir maksimum vermiştir. 30 MPa ve 55 °C koşullarında başlangıç ekstraksiyon hızı 394.4 g yağ/ h kg kuru tohum ve yağın çözünürlük değeri 11.6 g yağ/kg scCO₂ olarak saptanmıştır. En düşük başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlük değeri 70 °C işletme sıcaklığında elde edilmiştir.

Mitra ve ark. 30 MPa işletme basıncında kabak çekirdeği yağının ekstraksiyon sürecinde sıcaklığın etkisini incelemiştir [14]. Bu çalışmada verilen ekstraksiyon kinetiği incelendiğinde sıcaklığın 35 °C'dan 50 °C'a yükseltilmesi ile ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın scCO₂ çözünürlüğü 45 °C işletme sıcaklığında bir maksimum vermektedir.



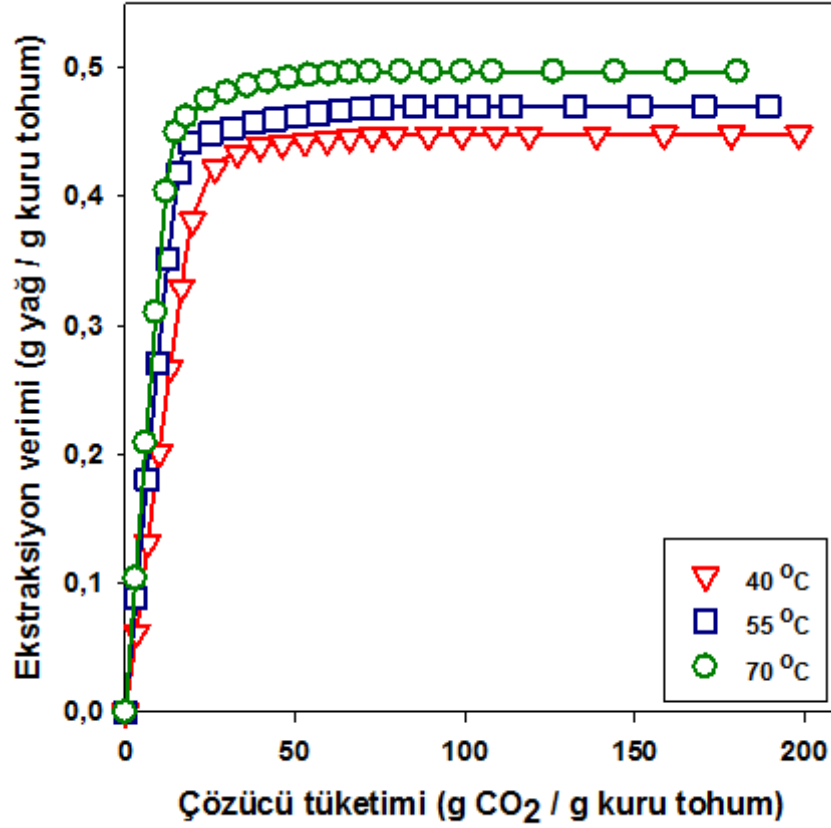
Şekil 4.9 Ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 0.12 L/h, 600-1180 μ m)

40 MPa sabit basınç koşullarında ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi işletme sıcaklığının 40 °C'dan 70 °C'a artması ile ekstraksiyon verimi 5 h işletme süresi sonunda %11 artarak 0.444 g yağ/g kuru tohumdan 0.494 g yağ/g kuru tohuma yükselmiştir. 40 MPa işletme basıncında gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine çok fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu koşullarda sıcaklık artışı ile hem başlangıç ekstraksiyon hızı ve hem de yağın çözünürlüğü artmaktadır. Sıcaklığı 40 °C'dan 70 °C'a artması ile başlangıç ekstraksiyon hızı 578.2 g yağ/ h kg kuru tohumdan 739.2 g yağ/ h kg kuru tohuma ve yağın çözünürlük değeri 15.2 g yağ/kg scCO₂'den 21.8 g yağ/kg scCO₂'e artmıştır.



Şekil 4.10 Ekstraksiyon verimin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (40 MPa, 0.12 L/h, 600-1180 μ m)

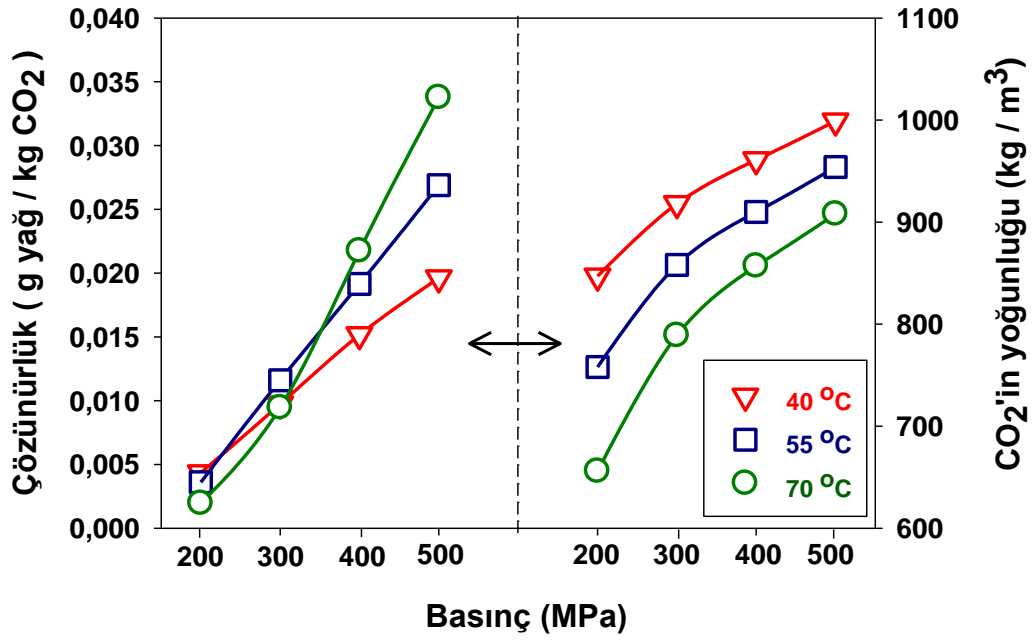
50 MPa sabit basınç koşullarında ekstraksiyon veriminin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Çizelge 4.3’den de görüldüğü gibi işletme sıcaklığının 40 °C’den 70 °C’a artması ile ekstraksiyon verimi 5 h işletme süresi sonunda %11 artarak 0.448 g yağ/g kuru tohumdan 0.497 g yağ/g kuru tohuma yükselmiştir. 40 MPa işletme basıncında olduğu gibi ayırma sürecinde sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine çok fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak 50 MPa işletme basıncında işletme sıcaklığının artması ile hem başlangıç ekstraksiyon hızı ve hem de yağın çözünürlük değeri artmaktadır. Sıcaklığın 40 °C’den 70 °C’a artması ile başlangıç ekstraksiyon hızı 778.0 g yağ/ h kg kuru tohumdan 973.7 g yağ/ h kg kuru tohuma ve yağın çözünürlük değeri 19.6 g yağ/kg scCO₂’den 33.8 g yağ/kg scCO₂’e artmıştır.



Şekil 4.11 Ekstraksiyon verimin farklı işletme sıcaklıklarında çözücü tüketimi ile değişimi (50 MPa , 0.12 L/h, 600-1180µm)

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ içinde çözünürlük ve scCO₂'in yoğunluk değerlerinin farklı işletme sıcaklıklarında işletme basıncı ile değişimleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bölüm 4.2.3 ve Bölüm 4.3.4'de verilen grafikler incelendiğinde ekstraksiyon sürecine işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi iki grupta sınıflandırılabilir. 20 MPa gibi düşük işletme basıncında gerçekleştirilen ayırma süreçlerinde işletme sıcaklığının artması ile kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü azalmaktadır. Ancak 30 MPa basınç koşulunda ise kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlük değeri 55 °C'da bir maksimum vermektedir. 30 MPa üzerindeki basınç koşullarında ise sıcaklığın artması ile kabak çekirdeği yağının çözünürlük değerinin arttığı saptanmıştır. Ancak tüm işletme sıcaklıklarında basıncın artması ile scCO₂'in yoğunluğu basınç ile artmaktadır. Yani

sabit işletme basıncında Sıcaklığın artması sonucu süperkritik çözücünün yoğunluğu azalmakta ve buna bağlı olarak çözme gücü azalmaktadır. Birçok yağlı tohumun scCO₂ ekstraksiyon süreci dikkate alındığında, belli bir işletme basıncının üzerindeki koşullarda sıcaklık artışı sonucu azalan çözme gücü, yağın yüksek basınç koşullarındaki artan buhar basıncı ile telafi edilmektedir.

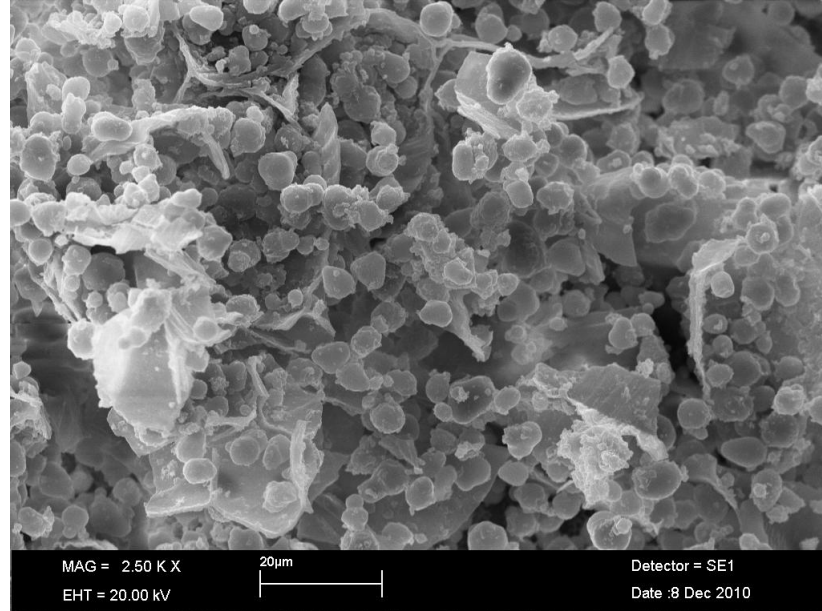


Şekil 4.12 Kabak çekirdeği yağının scCO₂ içinde çözünürlük ve scCO₂'in yoğunluk değerlerinin farklı işletme sıcaklıklarında işletme basıncı ile değişimleri

Böylece daha yüksek basınç koşullarında işletme sıcaklığının artırılması ile yağların scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü de artmaktadır. Sıcaklık artışı sonucu görülen bu ters etki cross-over etkisi (*cross-over effects*) olarak tanımlanır. Yağlı tohumların türüne bağlı olarak çözünürlük üzerinde gözlenen cross-over etkisi ayırma süreçlerinin işletme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak değişiklik gösterir. Böylece baskın olan koşulun etkisine göre çözünürlük davranışı da değişir [16]. Benzer etkiler ayçiçeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde de belirlenmiştir [20]. Düşük basınç koşullarında işletme sıcaklığın azalması ile çözünürlük azalırken yüksek basınç koşullarında işletme sıcaklığının artması ile çözünürlüğün artığı saptanmıştır. Cross-over etkisi Bölüm 2.7.1'de detaylı olarak ele alınmıştır. Kabak

çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon işlemlerinde cross-over etkisine yönelik süreli yayın literatüründe herhangi bir bilgiye rastlanılmamıştır. Kabak çekirdeği yağının scCO₂ sürecinde 30 MPa işletme koşulunda bir cross-over etki söz konusudur. Bazı yağlı tohumların scCO₂ ekstraksiyon sürecinde gözlenen cross-over etkileri; badem yağı için 25 MPa [52], fındık yağı için 15-30 MPa [27], ceviz yağı için 30 MPa [25], kayısı yağı için 20-30 MPa [53] olarak süreli yayın literatüründe verilmiştir. Cross-over etkinin gözlemlendiği basınç koşullarında çözünen maddenin buhar basıncı arttığından yağlı tohum gözenek içindeki difüzyon hızı da artar [16]. Cross over basınç değerinin üzerindeki koşullarda ekstraksiyon verimi, sıcaklığın artması ile çözünen maddenin buhar basıncındaki artış nedeniyle artmaktadır.

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde en yüksek ekstraksiyon verimine 70 °C sıcaklık ve 50 MPa basınç koşullarında ulaşılmış ve verim değeri 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır. En yüksek ekstraksiyon verim değerine ulaşılan kabak çekirdeği tohumunun SEM görüntüsü Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13 Süperkritik CO₂ ekstraksiyon süreci ile 5 h işlem görmüş kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (50 MPa, 70 °C, 0.12 L/h ve 600–1180µm)

Kabak çekirdeği tohumlarının işlem görmemiş doğal yapısının SEM görüntüsü Şekil 4.3a'da ve mekanik olarak öğütülmüş tohumların SEM görüntüsü ise Şekil 4.3b'de gösterilmiştir. Her iki SEM görüntüsünde bitki dokusunun tamamen kabak çekirdeği yağı ile kaplı olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 4.13'de görüldüğü gibi scCO₂ ekstraksiyon işlemi sonunda kabak çekirdeği dokusunda hiç yağ bulunmadığı görülmektedir. SEM görüntüsünde kabak çekirdeği dokusu yüzeyinde bulunan ve yaklaşık küresel olarak kabul edilebilecek olan görüntüler ise scCO₂'de çözünmeyen protein ve nişasta gibi yüksek basınç koşullarında çözünmeyen ve agregat haline gelmiş yapılardır.

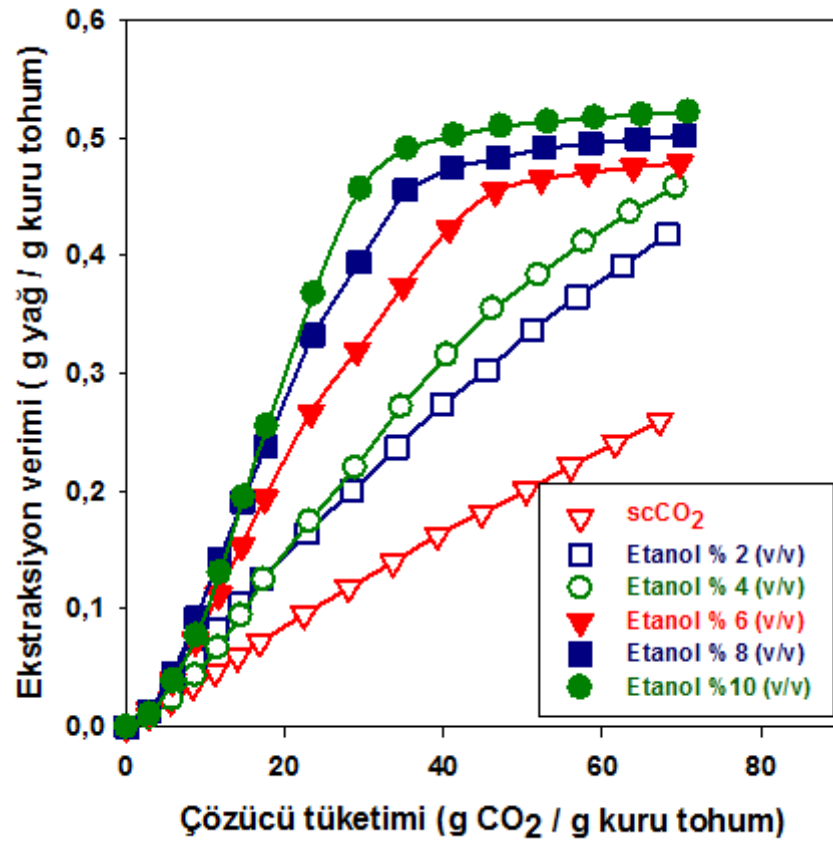
4.2.5 Yardımcı Çözücü Türü ve Derişiminin Etkisi

Orta (55 °C) ve yüksek (70 °C) sıcaklık koşullarında, 20 MPa üzerindeki işletme basınçlarında basıncın artması ile ekstraksiyon verimi önemli ölçüde değişmektedir. En yüksek ekstraksiyon verimine 70 °C sıcaklık ve 50 MPa basınç koşullarında ulaşılmış ve ekstraksiyon verimi 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak saptanmıştır. Ancak belirtilen koşullarda scCO₂ ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraksiyon verimi, *n*-hekzan ile gerçekleştirilen ve 0.527 g yağ/g kuru tohum olarak saptanan organik çözücü ekstraksiyon verim değerinden daha düşüktür. Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecini ekonomik ve endüstriyel uygulanabilirliğini daha cazip hale getirebilmek için düşük işletme sıcaklığı ve düşük işletme basıncı koşullarında ekstraksiyon veriminin artırılmasına yönelik stratejik araştırmaların yapılması gerekmektedir. Ekstraksiyon verimine etki eden temel proses parametrelerinden biri de yardımcı çözücü türü ve derişimidir.

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde yardımcı çözücü türü ve derişiminin etkisi; 0.12 L/h hacimsel SCF akış hızında ve 600-1180µm tanecik büyüklüğüne sahip tohumlar kullanarak incelenmiştir. Yüksek lisans tez projesinde, yardımcı çözücü türü için çevre dostu bir çözücü olan etanol ve yağların organik çözücü ekstraksiyon süreçlerinde yaygın biçimde kullanılan *n*-hekzan kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine yardımcı çözücü derişiminin etkisi için scCO₂ içine derişimleri; %2 (v/v), %4 (v/v), %6 (v/v), %8 (v/v) ve %10 (v/v) olacak şekilde

etanol ve n-hekzan beslenmiştir. Kabak çekirdeği yağının SFE sürecinde ürün verimine etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı ayırma işlemlerinde 20 MPa ve 40 °C, 30 MPa ve 40 °C, 30 MPa ve 55 °C işletme koşulları ve *n*-hekzanın yardımcı çözücü olarak kullanıldığı ayırma işlemlerinde ise 30 MPa ve 55 °C koşulları incelenmiştir.

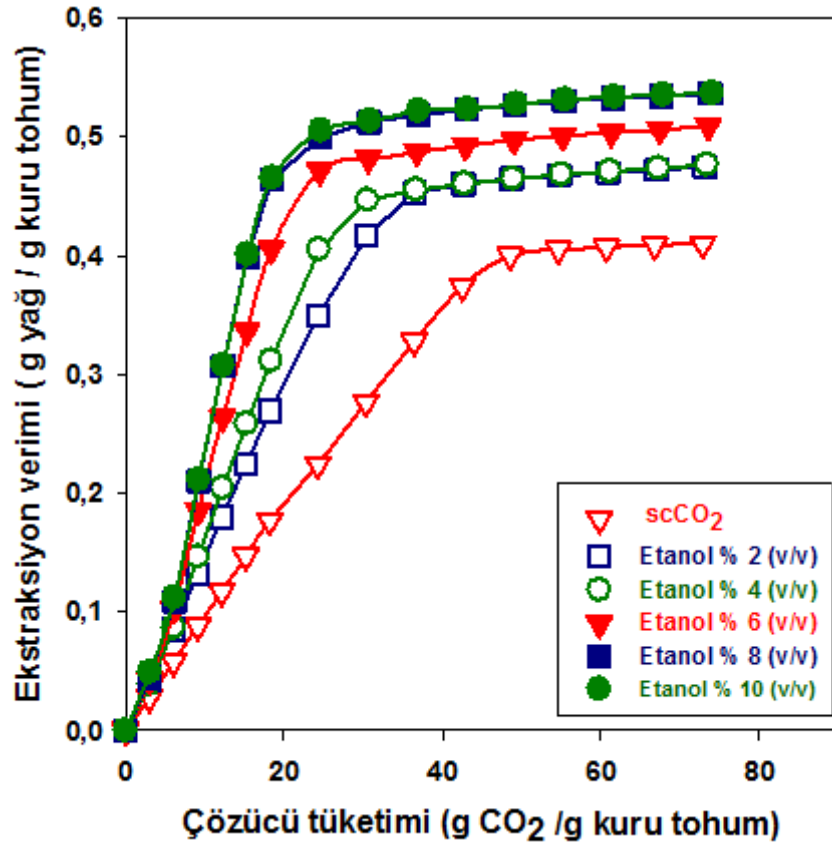
Kabak çekirdeği yağının 20 MPa ve 40 °C koşullarında SFE ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin farklı yardımcı çözücü (etanol) derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Yüksek basınç ekstraktör kolonuna beslenen scCO₂+etanol karışımında etanol derişiminin artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.14 Ekstraksiyon veriminin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (20 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Farklı işletme sıcaklığı ve basıncı koşullarında etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı ekstraksiyon süreçlerinde yardımcı çözücü derişimi ile süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğünün değişimi Çizelge 4.4'de özetlenmiştir. 20 MPa ve 40 °C işletme koşullarında süperkritik koşullardaki CO₂'e %2 (v/v) etanol eklenmesi ile ekstraksiyon veriminde %61 oranında bir artış olmuştur. Yardımcı çözücü derişimin %10 (v/v) olduğu koşullarda ise bu artış %101 olarak belirlenmiştir. Başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın SCF akışkan içindeki çözünürlüğü yardımcı çözücü derişimin artması ile arttığı saptanmıştır.

Kabak çekirdeği yağının 30 MPa ve 40 °C koşullarında SFE ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin farklı yardımcı çözücü (etanol) derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Ekstraksiyon veriminin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Çizelge 4.4 Yardımcı çözücü etanol derişiminin süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi

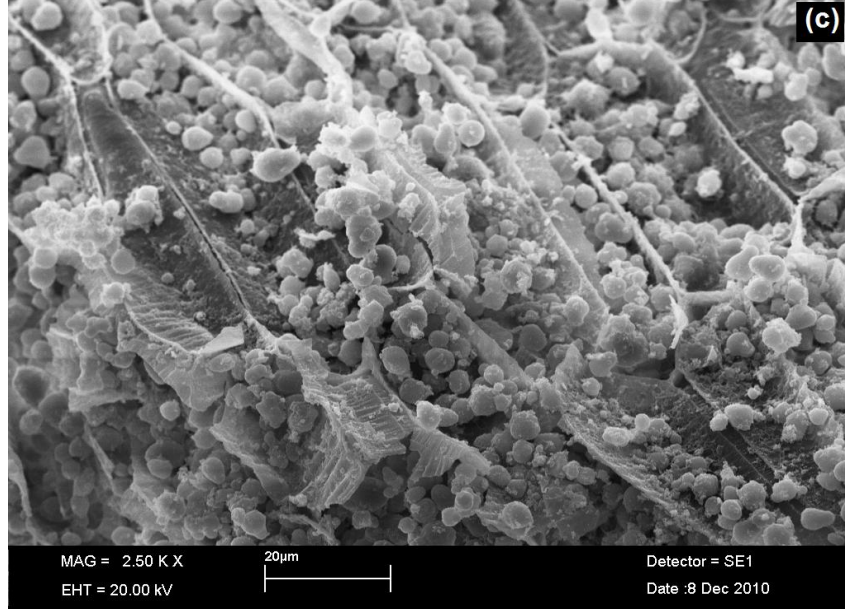
İşletme koşulları	Yardımcı çözücü derişimi % (v/v)	SCF yoğunluğu (kg/m ³)	Ekstraksiyon verimi (t=2 h)	Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/h kg kuru katı)	Çözünürlük (g yağ/kg SCF)
20 MPa 40 °C	0	847	0.259	145.9	4.3
	2	860	0.418	252.6	7.6
	4	973	0.458	256.9	8.1
	6	879	0.478	400.5	11.1
	8	886	0.502	500.4	14.2
	10	893	0.521	525.0	16.9
30 MPa 40 °C	0	918	0.410	354.4	9.7
	2	921	0.475	541.9	14.8
	4	925	0.477	639.1	17.4
	6	927	0.510	843.0	22.9
	8	930	0.537	985.0	26.7
	10	933	0.537	984.0	28.2
30 MPa 55 °C	0	858	0.450	394.7	11.6
	2	866	0.486	422.1	12.3
	4	875	0.493	535.2	15.4
	6	878	0.501	689.9	19.8
	8	882	0.500	951.7	27.2
	10	885	0.525	1036.0	29.5

30 MPa basınç 40 °C sıcaklık koşullarında kabak çekirdeği yağının scCO₂ ile ekstraksiyon sürecinde 2h işletme süresi sonunda ekstraksiyon verimi 0.410 g yağ /g kuru tohum olarak elde edilmiştir. scCO₂ ortamına yardımcı çözücü (etanol) eklenmesi ve artan etanol derişimi ile birlikte ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın SCF içindeki çözünürlüğünde artış olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.4). Etanol derişiminin % 8 (v/v) ve % 10 (v/v) değerlerinde elde edilen ekstraksiyon kinetiği hemen hemen aynı olup verim değerleri birbiri ile çakışmaktadır. Belirtilen yardımcı çözücü derişimlerinde ayırma sürecinin 2 h işletme süresi sonunda ekstraksiyon verim değerleri 0.537 g yağ /g kuru tohum'dur. Yardımcı çözücü derişiminin %6 (v/v) olduğu koşullarda ise elde edilen ekstraksiyon verimi ise biraz düşük olup 0.510 g yağ /g kuru tohum'dur. Elde edilen ekstraksiyon verim değerleri organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen 0.527 g yağ /g kuru tohum ekstraksiyon verim değeri ile karşılaştırıldığında, % 6 (v/v) ve üzerindeki etanol derişimleri ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde süperkritik koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon prosesinin en uygun ayırma koşulları olduğunu göstermektedir.

600–1180µm tanecik büyüklüğüne sahip kabak çekirdeği tohumlarındaki yağın süperkritik CO₂+%10 (v/v) etanol ile 50 MPa, 70 °C ve 0.12 L/h koşullarında gerçekleştirilen ayırma işleminde 2 h işletme süresi sonundaki tohumun SEM görüntüsü Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Şekil 4.13'de verilen SEM görüntüsüne kıyasla kabak çekirdeğinin daha belirgin bitki dokusu bu SEM görüntüsünde görülebilmektedir. Yukarıda belirtilen proses koşullarında 2 h süre sonunda tohumun hiç yağ içermediği görülmektedir. Tohum dokusunda sadece süperkritik akışkan ortamında çözünmeyen ve agregat haline gelmiş protein ve nişasta yapılarının varlığı dikkat çekmektedir.

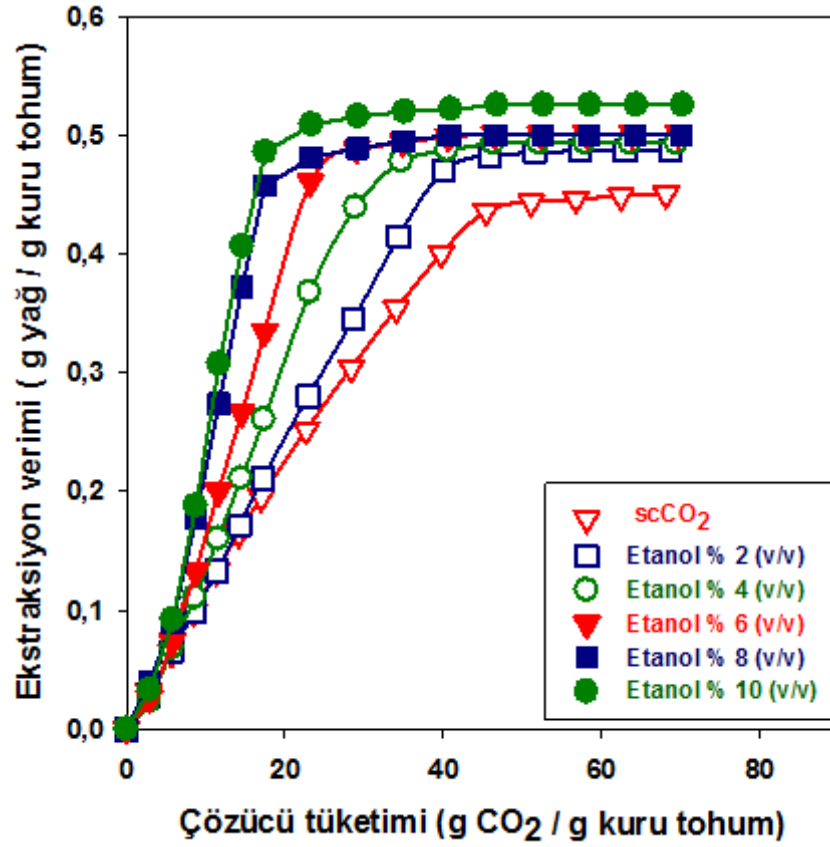
Sürelili yayın literatüründe jojoba yağı [30] ve ceviz yağının [25] gibi değerleri yağların SFE sürecinde ekstraksiyon verimine yardımcı çözücü etanol derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda apolar özellikteki bir çözücü olan CO₂ ortamına polar bir çözücü olan etanolün eklenmesi sonucu süperkritik akışkanın faz özelliklerinde önemli değişimlerin olduğu bu nedenle yağın çözünürlüğünün arttığını

bildirilmektedir. Araştırmacılar ayrıca etanolün yardımcı çözücü olarak kullanılması ile baskın olan gözenek içi kütle aktarım dirençlerinin katı matrisin şişerek genişmesi sonucu azaldığını ve böylece kütle aktarım hızında da bir artışa neden olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 4.16 Süperkritik CO₂ + %10 etanol karışımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde 2 h işletme süresi sonundaki kabak çekirdeği tohumlarının SEM görüntüsü (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h ve 600–1180µm)

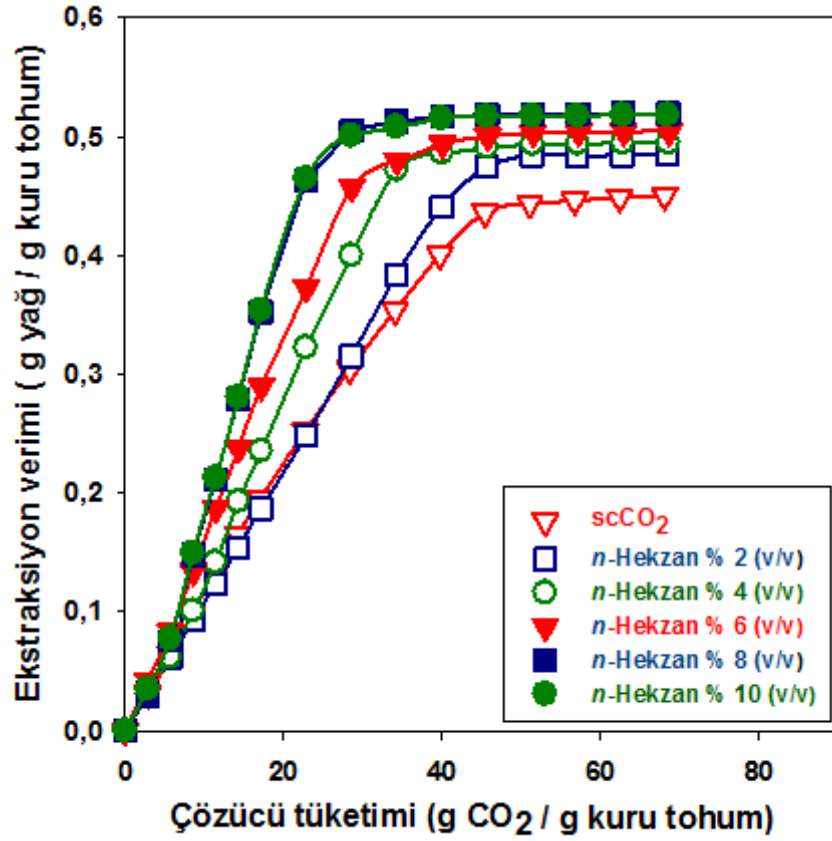
Kabak çekirdeği yağının 30 MPa ve 55 °C koşullarında SFE ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin farklı yardımcı çözücü etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Yardımcı çözücü derişiminin % 0 (v/v)’dan % 10 (v/v)’ye artması ile 2 h işletme süresi sonunda ekstraksiyon verimi 0.450 g yağ/g kuru tohum’dan 0.525 g yağ/g kuru tohum’a artmıştır. Ancak % 2-8 (v/v) etanol derişimi aralığında gerçekleştirilen ayırma süreçlerinde ise elde edilen ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Ekstraksiyon verimindeki bu düşük artışa karşın başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlük değeri yaklaşık 2.6 kat artarak sırasıyla; 394.7 g yağ/ h kg kuru tohum’dan 1036.0 g yağ/h kg kuru tohuma ve 11.6 g yağ/kg SCF’dan 29.5 g yağ/kg SCF’a yükselmiştir.



Şekil 4.17 Ekstraksiyon verimin farklı etanol derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Kabak çekirdeği yağının 30 MPa ve 55 °C koşullarında SFE ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon veriminin farklı yardımcı çözücü *n*-hekzan derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Ayrıca farklı işletme sıcaklığı ve basıncı koşullarında *n*-hekzanın yardımcı çözücü olarak kullanıldığı ekstraksiyon süreçlerinde yardımcı çözücü derişimi ile süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğü ile değişimi Çizelge 4.4’de özetlenmiştir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde *n*-hekzan derişiminin artırılması ile ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın SCF

içindeki çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Hacimce %8 (v/v) ve üzerindeki n-hekzan derişimde ise ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın SCF içindeki çözünürlük değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Yardımcı çözücü derişiminin % 0 (v/v)'dan % 10 (v/v)'ye artması ile 2 h işletme süresi sonunda ekstraksiyon verimi 0.450 g yağ/g kuru tohum'dan 0.510 g yağ/g kuru tohum'a artmıştır. Ekstraksiyon verimindeki bu düşük artışa karşın başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlük değeri yaklaşık 1.8 artarak sırasıyla; 394.7 g yağ/ h kg kuru tohum'dan 723.5 g yağ/h kg kuru tohuma ve 11.6 g yağ/kg SCF'dan 20.2 g yağ/kg SCF'a yükselmiştir.



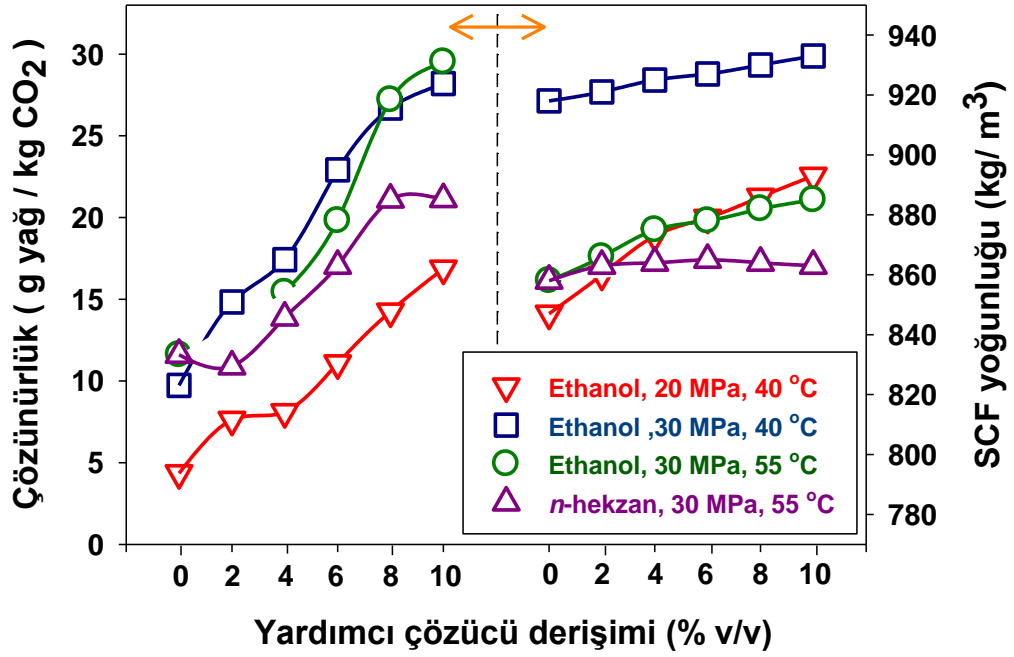
Şekil 4.18 Ekstraksiyon verimin farklı n-hekzan derişimlerinde çözücü tüketimi ile değişimi (30 MPa, 55 °C, 0.12 L/h, 600-1180µm)

Çizelge 4.5 Yardımcı çözücü *n*-hekzan derişiminin süperkritik akışkanın yoğunluk, ekstraksiyon verimi, ekstraksiyon başlangıç hızı ve kabak çekirdeği yağının SCF içindeki çözünürlüğüne etkisi

İşletme koşulları	Yardımcı çözücü derişimi % (v/v)	SCF yoğunluğu (kg/m ³)	Ekstraksiyon verimi (t=2 h)	Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/h kg kuru katı)	Çözünürlük (g yağ/kg SCF)
30 MPa 55 °C	0	858	0.450	394.7	11.6
	2	916	0.484	373.0	10.3
	4	914	0.494	475.9	13.1
	6	911	0.504	585.0	16.1
	8	908	0.519	723.3	20.1
	10	904	0.518	723.5	20.2

Sürelî yayın literatüründe değişik yağlı tohumların SFE sürecinde süperkritik CO₂ ortamına yardımcı çözücü katılması sonucu ekstraksiyon veriminin arttığı bildirilmiştir [25, 30, 40, 42]. Etanol ve *n*-hekzan atmosferik basınç ve laboratuvar sıcaklığında sıvı haldedir. SFE süreci sonunda ekstrakt akımı basıncının atmosferik basınca ani düşürülmesi ile CO₂'in çok hızlı biçimde gaz faza geçmesine ve ekstrakt akımından kolaylıkla ayrılabilmesine neden olur. Ancak kullanılan yardımcı çözücü miktarının büyük bir bölümü normal koşullar altında yağ ile birlikte ayrılmaktadır. Bu nedenle etanol ve *n*-hekzan gibi yardımcı çözücülerin yağdan uzaklaştırılabilmesi için ek ayırma işlemlerine gereksinim duyulur. Yardımcı çözücü kullanımı ile yağların scCO₂ içerisindeki çözünürlüklerinin artırılması ile artan yağ geri kazanımı ekstraksiyon verimliliğini arttırabilmektedir. Ürün verimliliğindeki artışın getirmiş olduğu ekonomik kazanç ile ek ayırma işlemleri için harcanan işletme maliyetlerinin bu nedenle ekonomik bir analizinin yapılması gerekmektedir.

Kabak çekirdeği yağının süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde değişik işletme sıcaklığı ve işletme basıncı altında gerçekleştirilen ekstraksiyon süreçlerinde yağın SCF içindeki çözünürlüğü ve SCF akışkan yoğunluğunun yardımcı çözücü derişimi ile değişimi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Tüm işletme koşullarında polar özellikteki etanol ve apolar özellikteki *n*-hekzanın yardımcı çözücü olarak kullanıldığı ayırma süreçlerinde, apolar özellikteki kabak çekirdeği yağının çözünürlüğünün yardımcı çözücü derişimi ile arttırdığı görülmektedir. CO₂ ortamına etanol eklenmesi ile oluşan süperkritik çözücünün yoğunluğu artarken *n*-hekzan ise süperkritik çözücünün yoğunluğunu azaltmaktadır.



Şekil 4.19 Yardımcı çözücü türü ve derişiminin yağın çözünürlük ve süperkritik akışkan yoğunluğuna etkisi

4.3 Kabak Çekirdeği Yağ Asidi Bileşimine Ekstraksiyon Koşullarının Etkisi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve organik çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağlarının bileşimindeki yağ asitlerinin analizi GC analizi ile belirlenmiştir. Ekstraksiyon yöntemi ve işletme koşullarına bağlı olarak kabak çekirdeği yağının bileşiminde en fazla bulunan yağ asitleri Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşulları dikkate alındığında elde edilen kabak çekirdeği yağının bileşiminde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Kabak çekirdeği yağının ortalama yağ asidi bileşimi; % 9.3(±0.43) palmitik asit, % 7.5(±0.6) stearik asit, % 32.3 (±0.6) oleik asit, %48.1(±0.6) linoleik asit ve % 0.7 (±0.3) linolenik asit olarak saptanmıştır. Ürgüp sivrisi olarak adlandırılan kabak çekirdeğinde, doymamış yağların doymuş yağlara oranı 4.8 olduğu ve kabak çekirdeği yağında kütlice yaklaşık %83 doymamış yağ bulunduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.6 Kabak çekirdeği yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen yağların bileşimleri

Çözücü	T (°C)	P (MPa)	Yardımcı çözücü (% vol.)	Palmitik asit (C16:0)	Stearik asit (C18:0)	Oleik asit (C18:1)	Linoleik asit (C18:2)	Linolenik asit (C18:3n3)
scCO ₂	40- 70	20		9.59 (± 0.94)	7.46 (± 0.55)	32.35 (± 0.85)	48.48 (± 0.63)	0.60 (± 0.20)
		30		9.19 (± 0.22)	7.33 (± 0.12)	31.64 (± 0.29)	47.26 (± 0.15)	0.58 (± 0.18)
		40		9.34 (± 0.32)	7.24 (± 0.52)	31.79 (± 0.81)	48.05 (± 0.50)	0.58 (± 0.14)
		50		9.23 (± 0.23)	7.57 (± 0.64)	32.24 (± 0.89)	48.09 (± 0.87)	0.59 (± 0.14)
scCO ₂ + Etanol	40	20		9.23 (± 0.42)	7.91 (± 0.50)	33.39 (± 0.24)	47.84 (± 0.36)	0.59 (± 0.47)
		30	2-10	9.30 (± 0.20)	7.46 (±0.82)	32.20 (± 0.44)	48.43 (± 0.34)	0.60 (± 0.18)
		55	30	9.26 (± 0.51)	7.61 (± 0.75)	32.46 (± 0.35)	48.41 (± 0.60)	0.60 (± 0.49)
scCO ₂ + <i>n</i> -Hekzan	40	30	2-10	9.11 (± 0.73)	7.83 (±0.89)	32.13 (±0.94)	47.51 (±0.96)	0.61 (±0.37)
<i>n</i> -Hekzan ile organik çözücü ekstraksiyonu				9.54 (± 0.27)	7.38 (± 0.82)	32.34 (± 0.20)	48.88 (± 0.54)	0.59 (± 0.16)

Sürelı yayın literatüründe kabak çekirdeği yağının hem organik çözücü ekstraksiyonu hem de scCO₂ ekstraksiyonu sonucu elde edilen yağda yağ asidi bileşimlerinin aynı olduğu saptanmıştır [14, 31, 32]. Bu çalışmalarda kabak çekirdeğinde en çok bulunan yağ asitlerinin; palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit olduğu bildirilmektedir. Çizelge 4.7’de kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyonu sonucu elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri sunulmuştur. Yüksek lisans tez projesi kapsamında elde edilen yağ asidi bileşimleri ve sürelı yayın literatüründe yer alan çalışmalardaki yağ asidi bileşimlerinin farklı olduğu görölmektedir. Bunun nedeni tüm bu çalışmalarda kullanılan kabak çekirdeklerinin türlerindeki farklılıklardan ve farklı bölgelerde yetiştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7 Sürelı yayın literatüründe scCO₂ ile kabak çekirdeği yağının ekstraksiyon sürecinde elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri [14, 31,32]

	Yağ asidi bileşimi				
	Palmitik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit	Linolenik asit
Wenli ve ark	6-10	6.5-8.5	31-34	46-52	-
Bernardo-Gil ve ark.	14.9	3.2	13.5	59.9	1.64
Mitra ve ark.	13.8	11.2	29.5	45.5	-

4.4 Tokoferol Analizi

Kabak çekirdeğinin süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve organik çözücü ekstraksiyonu sonunda elde edilen yağların tokoferol analizleri HPLC sisteminde analizlenmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde elde edilen tokoferol derişimlerinin organik çözücü ekstraksiyon sürecinde elde edilen tokoferol derişimlerinden daha yüksek olduğu görölmektedir.

Çizelge 4.8 Kabak çekirdeği yağının farklı ekstraksiyon yöntemleri ve işletme koşullarında elde edilen ekstraktlarındaki tokoferol derişimlerini değişimi

Çözücü	T (°C)	P (MPa)	Yardımcı çözücü (vol.%)	α-tokoferol (µg/kg yağ)	δ- tokoferol (µg/kg yağ)	γ- tokoferol (µg/kg yağ)	Toplam tokoferol (µg/kg yağ)
scCO ₂		20		119.2 (±3.5)	62.0 (± 3.5)	705.4 (± 10.6)	886.6(± 10.0)
	40- 70	30		131.0 (± 3.8)	64.6 (±3.8)	653.0 (± 9.8)	848.7 (± 9.6)
		40		121.6 (± 3.5)	62.6 (± 3.5)	657.1 (± 9.9)	841.2 (± 9.5)
		50		131.0 (± 3.8)	63.7 (± 3.6)	654.8 (± 9.8)	849.6 (± 9.6)
scCO ₂ + Etanol	40	20		127.9 (± 3.7)	62.6 (± 3.5)	668.8 (± 10.0)	859.2 (± 9.7)
	40	30	2-10	121.4 (± 3.5)	64.4 (±3.6)	666.2 (± 10.0)	851.9 (± 9.6)
	55	30		127.7 (± 3.7)	65.3 (± 3.7)	671.1 (± 10.1)	864.2 (± 9.7)
scCO ₂ + <i>n</i> -Hekzan	40	30	2-10	124.3 (± 3.6)	62.6 (±3.5)	662.8 (±9.9)	849.6 (±9.6)
<i>n</i> -Hekzan ile organik çözücü ekstraksiyonu				75.8 (± 2.2)	31.4 (± 1.8)	489.4 (± 7.3)	596.6 (± 6.7)

Sürelı yayın literatüründe kabak çekırdeği tohumlarının süperkritik akışkan ekstraksiyonu sonucunda elde edilen yağların tokoferol analizi bulunmamaktadır.

4.5 Çözünürlük Modelleri

Verilen denklemler lineer regresyon yöntemi ile statistixl programında çözüldü ve sabitler bulundu.

Chrastil çözünürlük modeli

$$C = \rho^{a_1} \exp\left(\frac{a_2}{T} + a_3\right) \dots \dots \dots (1)$$

del Valle- Aguilera çözünürlük modeli

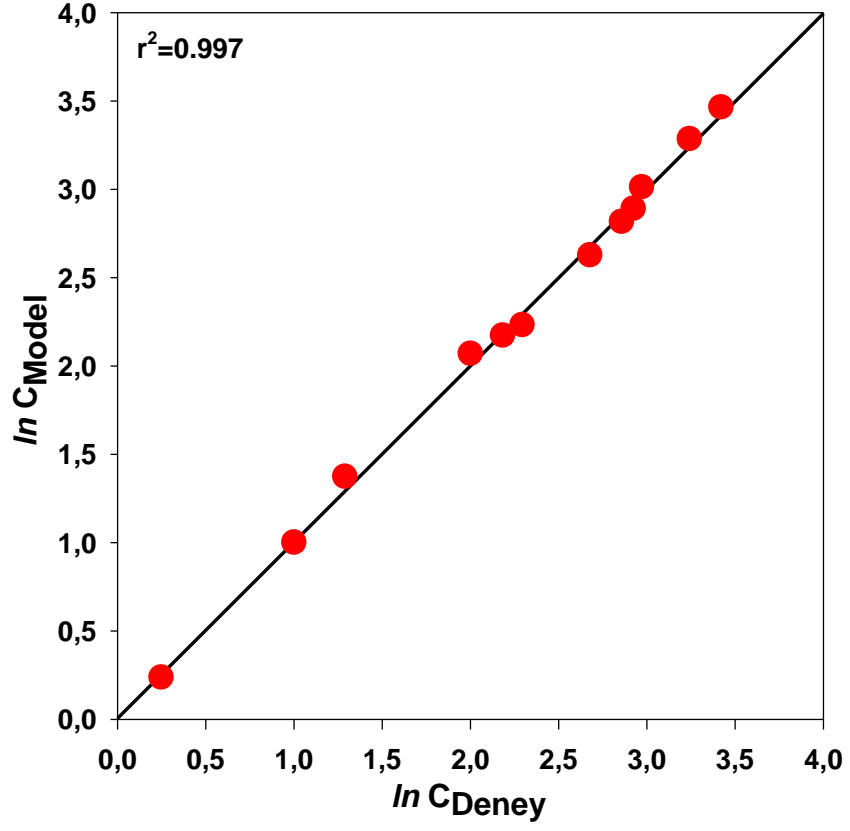
$$C = \rho^{a_1} \exp\left(\frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + a_4\right) \dots \dots \dots (2)$$

Adachi-Lu çözünürlük modeli

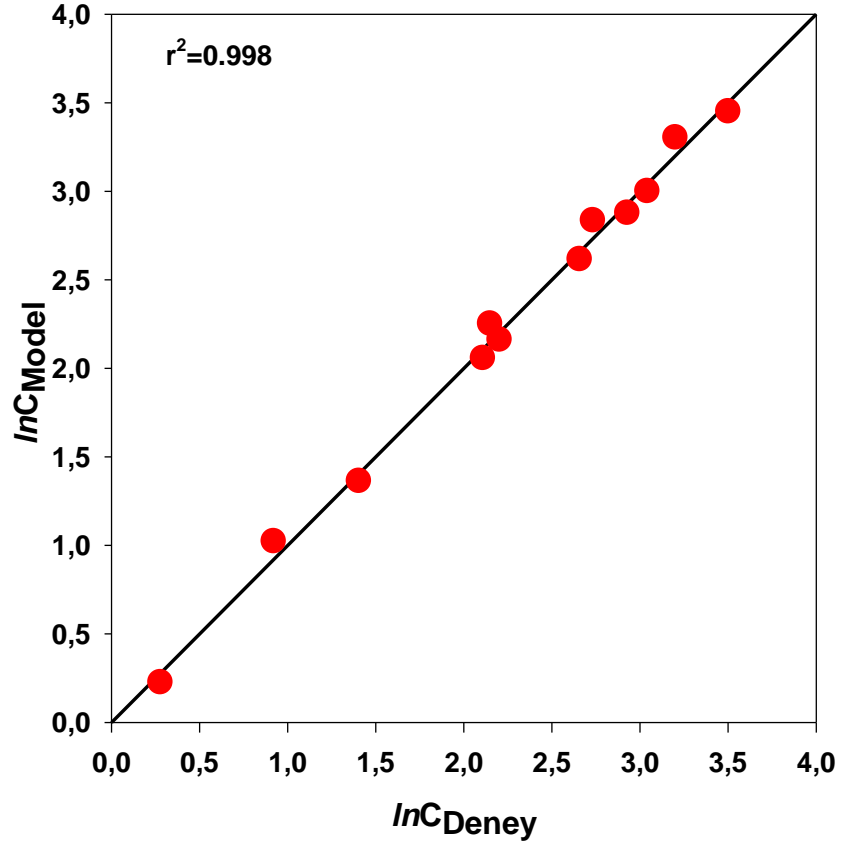
$$C = \rho^{a_1 + a_2\rho + a_3\rho^2} \exp\left(\frac{a_4}{T} + a_5\right) \dots \dots \dots (3)$$

Çizelge 4.9 Çözünürlük modelleri sabitleri

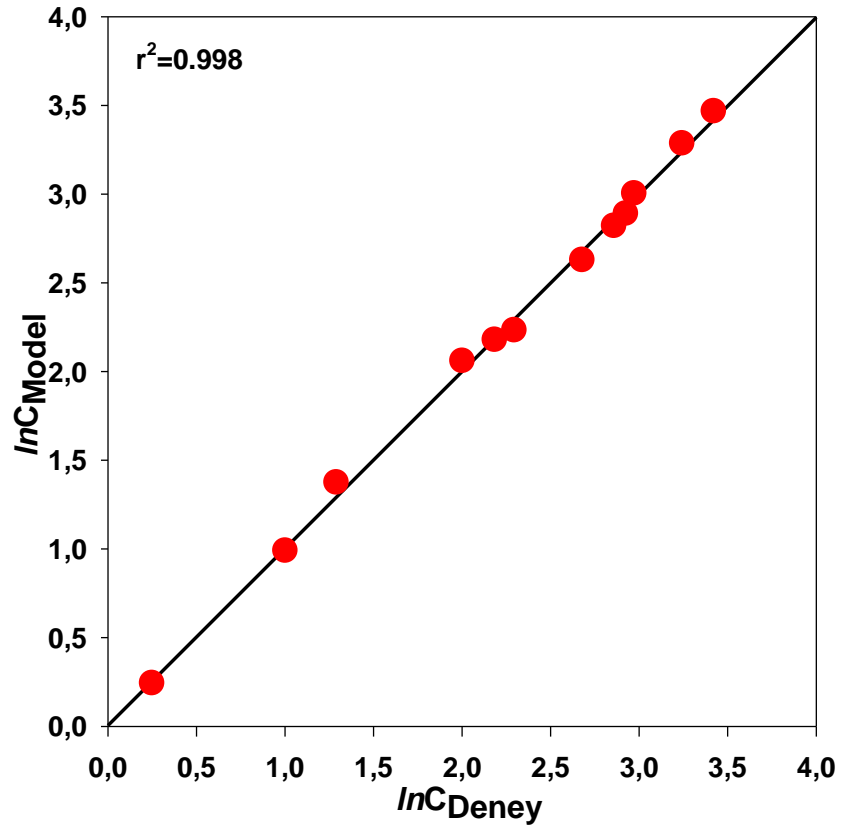
Çözünürlük denklemleri	Model Sabitleri					r^2
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	
Chrastil (1)	9.928	-5000.554	-49.582			0.997
del Valle-Aguilera (2)	9.919	3780.834	-1438746.461	-62.905		0.998
Adachi-Lu (3)	-16.245	8.822×10^{-3}	-3.017×10^{-6}	-4966.797	90.990	0.998



Şekil 4.20 Chrastil modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması



Şekil 4.21 del Valle-Aguiera modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması



Şekil 4.22 Adachi-Lu modeline göre çözünürlük değerlerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması

5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER

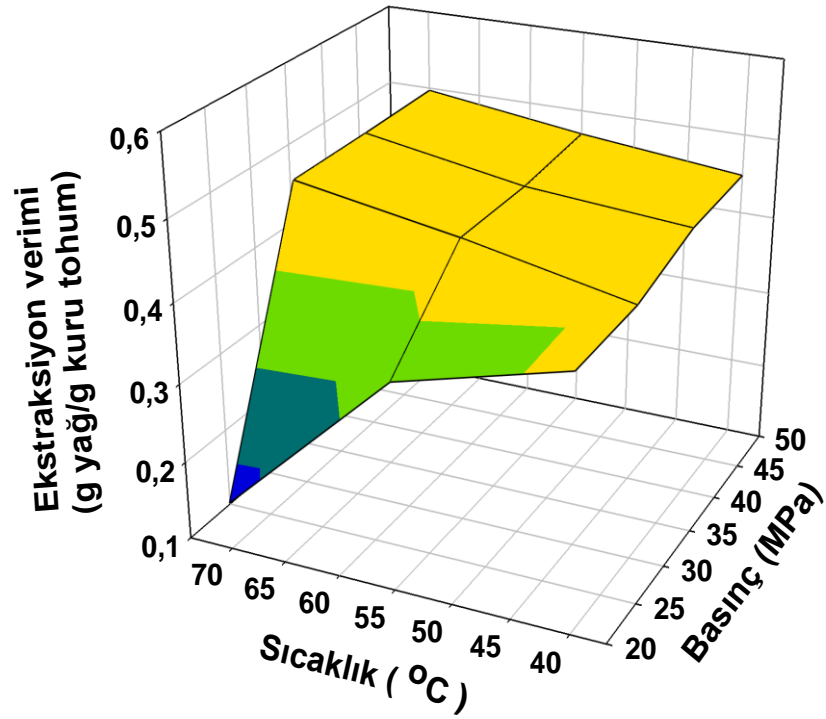
Bitkisel tohum materyali olarak yüksek aroma içeriğinden dolayı *Cucurbita maxima* türüne ait ve “Ürgüp sivrisi” olarak adlandırılan kabak çekirdeği tohumları kullanılmıştır. Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO₂ ekstraksiyon sürecinde ürün verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğüne; tanecik büyüklüğü (250-2360µm), hacimsel süperkritik çözücü akış hızı (0.12-0.30 L/h), işletme basıncı (20-50 MPa), işletme sıcaklığı (40-70° C), yardımcı çözücü türü (etanol ve *n*-hekzan) ve derişimi (%0-%10 (v/v)) gibi temel proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu öncesi kabak çekirdeği bileşiminde bulunan yağ ve nem miktarları AOCS yöntemlerine göre saptanmış ve tohumun bileşiminde kütlece %52.7 yağ ve %6.96 nem bulunduğu gravimetrik olarak belirlenmiştir.

Tanecik büyüklüğünün ekstraksiyon verimine etkisi; 30 MPa, 40 °C ve 0.12 L/h koşullarında incelenmiştir. Tanecik büyüklüğünün artması ile gözenek içi kütle aktarım dirençlerinin arttığı bu nedenle tohumdaki yağın geri kazanımının azaldığı saptanmıştır. Dış kütle aktarım dirençlerinin ekstraksiyon verimine etkisi; 600-1180µm tanecik büyüklüğüne sahip öğütülmüş tohum örnekleri ile 30 MPa ve 40 °C koşullarında araştırılmıştır. Hacimsel akış hızının artması ile başlangıç ekstraksiyon hızının arttığı ancak 5 h işletme süresi sonunda ekstraksiyon veriminde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Ancak süperkritik çözücü akış hızının çözünürlük üzerine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. En uygun tanecik büyüklüğü ve hacimsel çözücü akış hızı sırasıyla 600-1180µm ve 0.12 L/h olarak saptanmıştır.

Süperkritik akışkan ekstraksiyon süreçlerinde ekstraksiyon verimi, başlangıç ekstraksiyon hızı ve yağın çözünürlüğü üzerine etki eden temel proses parametreleri arasında işletme sıcaklığı ve işletme basıncı en önemli parametrelerdir. Belirlenen en uygun tanecik büyüklüğü ve hacimsel çözücü akış hızlarında farklı işletme sıcaklığı ve işletme basınçlarında gerçekleştirilen araştırmalarda ekstraksiyon veriminin işletme sıcaklığı ve işletme basıncına bağlı olarak 3 boyutlu değişimi

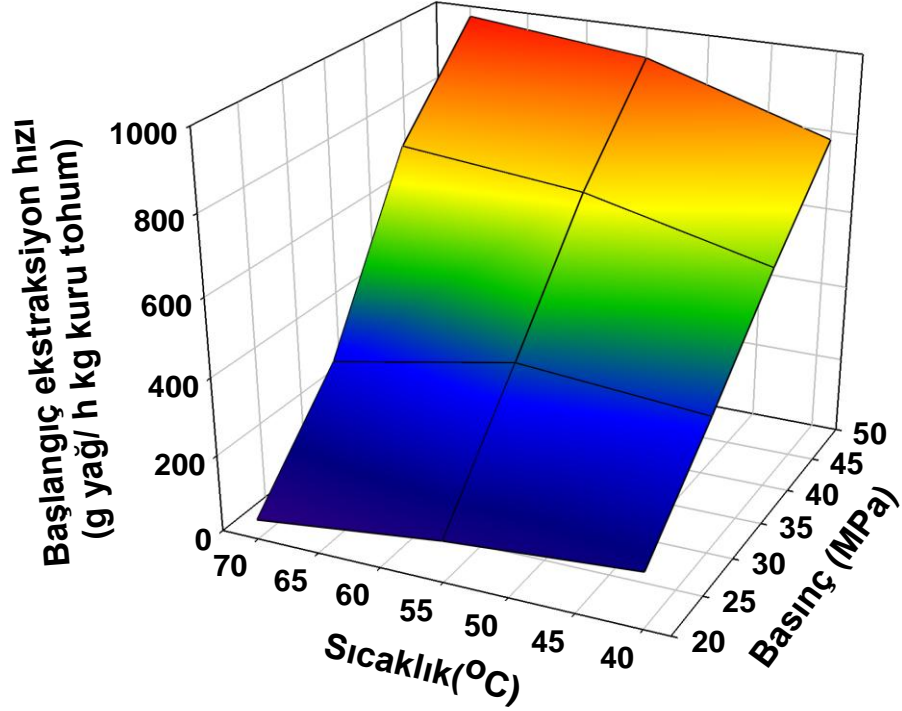
Şekil 5.1’de gösterilmiştir. İşletme basıncının 30 MPa üzerindeki koşullarda işletme sıcaklığının artması ile ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Kabak çekirdeği yağının süperkritik CO₂ ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde, 30 MPa koşullarında cross-over etki saptanmıştır. İşletme basıncının 30 MPa altındaki koşullarda işletme sıcaklığının artması ile ekstraksiyon veriminin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.1 Ekstraksiyon verimine işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180µm, 0.12 L/h, 5 h)

Başlangıç ekstraksiyon hızına işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi 3 boyutlu olarak Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Sabit sıcaklıkta işletme basıncının artması ile başlangıç ekstraksiyon hızın arttığı görülmektedir. Katı-sıvı ekstraksiyon süreçlerinde başlangıç ekstraksiyon hızındaki artış ayırma işlemi için harcanan işletme süresini kısaltmaktadır. İşletme süresindeki azalma ise daha az çözücü

kullanarak daha yüksek ekstraksiyon verim değerlerine ulaşılmasına yardımcı olmaktadır.

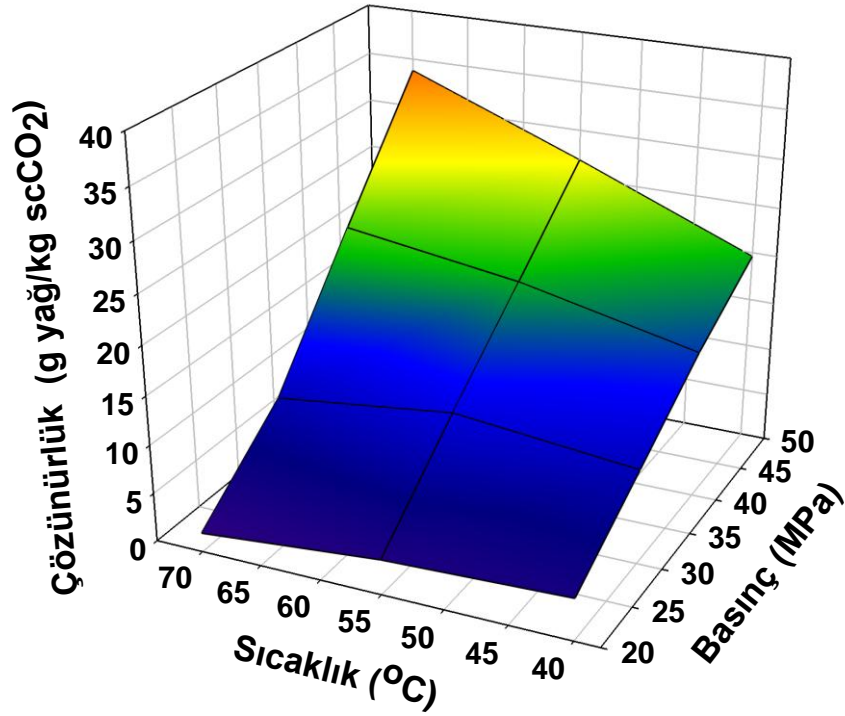


Şekil 5.2 Başlangıç ekstraksiyon hızına işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180 μ m, 0.12 L/h)

Kabak çekirdeği yağının scCO₂'de çözünürlüğüne ve scCO₂ yoğunluğuna işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi 3 boyutlu olarak sırasıyla Şekil 5.3 ve 5.4'de gösterilmiştir. Sabit sıcaklıkta basıncın artması ile scCO₂ yoğunluğu artmaktadır. scCO₂ yoğunluğundaki bu artış aynı zamanda çözücünün çözme gücü ile orantılıdır. Beklenildiği gibi sabit sıcaklıkta işletme basıncının artması ile yağın çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. scCO₂ ekstraksiyon süreci için en yüksek ekstraksiyon verimi 0.497 g yağ/g kuru tohum olarak 5 h işletme süresi sonunda saptanmış ve 600-1180 μ m, 12 L/h, 50 MPa ve 70 °C koşullarında elde edilmiştir.

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ürün verimine etanol ve *n*-hekzan gibi yardımcı çözücüler ve derişimlerinin etkisi de incelenmiştir.

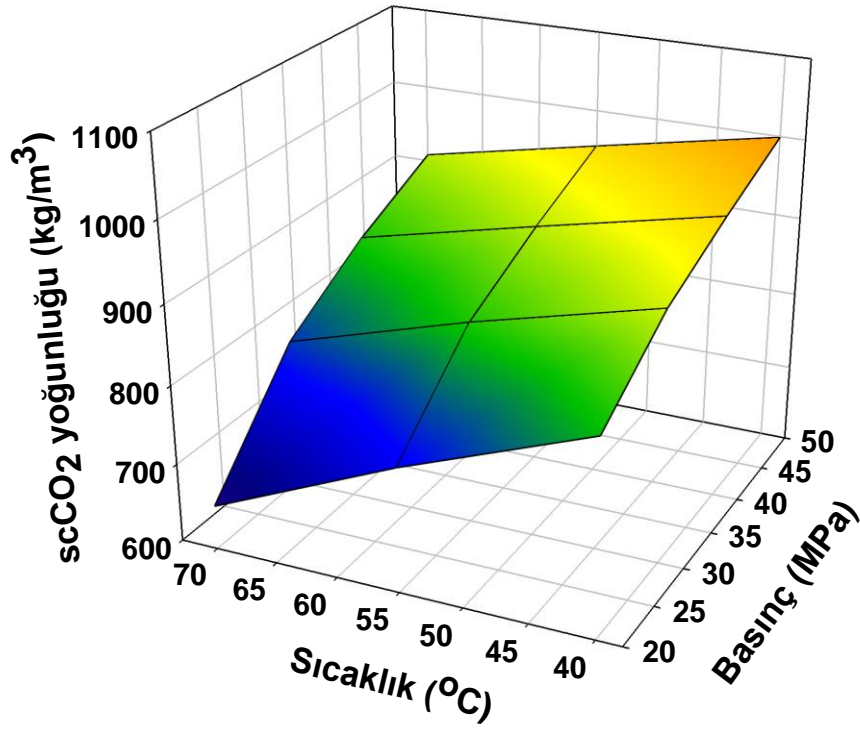
Ekstraksiyon süreçlerinde yardımcı çözücü türü ve derişimine bağlı çözücü polaritesi değiştirilerek scCO₂'in fizikokimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir. Çalışmada yardımcı çözücü derişiminin artırılması ile ekstraksiyon verimi ve başlangıç ekstraksiyon hızının arttığı saptanmıştır. scCO₂ ekstraksiyon süreçlerinde aynı işletme sıcaklığı ve basıncı koşullarında ulaşılamayan ekstraksiyon verimleri önemli ölçüde artırılmıştır. Kabak çekirdeği yağının scCO₂ ekstraksiyon sürecinde ortama entrainer olarak %10 (v/v) etanol eklenmesi ile 20 MPa ve 40 °C'de 5 h işletme süresi sonunda elde edilen 0.416 g yağ/g kuru ekstraksiyon verimi %25 artarak 0.521 g yağ/g kuru tohuma ulaşmıştır. Belirtilen işletme koşullarında başlangıç ekstraksiyon hızı ve çözünürlük değerleri yaklaşık 3.6 kat artarak sırasıyla; 525.0 g yağ/h kg kuru katı ve 16.9 g yağ/ kg SCF değerine ulamıştır. Ekstraksiyon hızındaki bu artış ekstraksiyon süresini yaklaşık 2.5 kat azaltmıştır.



Şekil 5.3 Kabak çekirdeği yağının scCO₂'de çözünürlüğüne işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi (600-1180µm, 0.12 L/h)

Benzer değişimler 30 MPa ve 40 °C koşullarında gerçekleştirilen ekstraksiyon sürecinde de elde edilmiştir. Bu koşullarda süperkritik çözücü ortamına

% 8 (v/v) derişiminde etanol eklenmesi ile ekstraksiyon verimi %28 artarak 0.537 g yağ/g kuru tohumaya yükselmiştir. Başlangıç ekstraksiyon hızı ve çözünürlük değerleri ise 2.8 kat artarak sırasıyla 985.0 g yağ/h kg kuru tohum ve 26.7 g yağ /kg SCF değerine yükselmiştir. 30 MPa ve 55 °C işletme koşullarında ise hem etanol hem de *n*-hekzan derişiminin ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Polar bir çözücü olan etanol apolar çözücü *n*-hekzana göre daha iyi bir yardımcı çözücü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.4 scCO₂'in yoğunluğuna işletme sıcaklığı ve işletme basıncının etkisi

Yüksek lisans tez projesi kapsamında gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde en yüksek ekstraksiyon verimi 0.537 g yağ/g kuru tohum olarak 2 h işletme süresi sonunda elde edilmiştir. Bu ekstraksiyon verimine 600-1180 µm, 0.12 L/h, 30 MPa, 40 °C ve %8 (v/v) etanol koşullarında ulaşılmıştır.

Organik çözücü ekstraksiyonu ve tüm süperkritik akışkan ekstraksiyon koşullarında elde edilen yağların GC analizleri sonucu yağ bileşimlerinde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Ortalama yağ bileşimi; % 9.3(±0.43) palmitik asit,

% 7.5(±0.6) stearik asit, % 32.3 (±0.6) oleik asit, %48.1(±0.6) linoleik asit ve % 0.7 (±0.3) linolenik asit olarak belirlenmiştir. Örnek kromatogramlar EK-5’de gösterilmiştir.

Kabak çekirdeği yağı bileşiminde bulunan E vitamini analizleri HPLC sisteminde analizlenmiştir. SFE sürecinde elde edilen tokoferol derişimlerinin OSE sürecinde elde edilen tokoferol derişimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. SFE süreçlerinde elde edilen yağlarda ortalama olarak; 125.5 µg α-tokoferol/kg yağ, 63.5 µg δ- tokoferol/kg yağ ve 667.4 µg γ- tokoferol/kg yağ bulunmaktadır. Örnek kromatogramlar EK-6’da gösterilmiştir.

İşlem görmüş ve görmemiş tohumların morfolojik yapısındaki değişimler ise SEM analizleri ile belirlenmiş, maksimum ekstraksiyon veriminin elde edildiği ayırma koşullarında bitki dokusunda herhangi bir yağ bulunmadığı belirlenmiştir.

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ içindeki çözünürlüğünün teorik olarak belirlenebilmesi amacıyla yarı ampirik Chrastil [47] , del Valle-Aguilera [48] ve Adachi-Lu [49] çözünürlük modelleri için lineer regresyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Model sonuçları ile deneysel bulguların oldukça iyi uyum gösterdiği belirlenmiş ve $r^2 \geq 0.997$ olduğu saptanmıştır. Yağ çözünürlüğünün, süperkritik karbondioksit yoğunluğu ve sıcaklığına bağlı ilişkisi denklem (4)-(6) da verilmiştir.

Chrastil çözünürlük modeli

$$C = \rho^{9.928} \exp\left(\frac{-5000.554}{T} - 49.582\right) \dots\dots\dots(4)$$

del Valle- Aguilera çözünürlük modeli

$$C = \rho^{9.919} \exp\left(\frac{3780.834}{T} + \frac{-1438746.461}{T^2} - 62.905\right) \dots\dots\dots(5)$$

Adachi-Lu çözünürlük modeli

$$C = \rho^{-16.245 + 8.822 \times 10^{-3} \rho + -3.017 \times 10^{-6} \rho^2} \exp\left(\frac{-4966.797}{T} + 90.990\right) \dots\dots\dots(6)$$

KAYNAKLAR

- [1] Nelson, L.D., Cox, M.M. (2005). Lehninger Biyokimyanın İlkeleri, Palme Yayıncılık, (Çeviri: Kılıç, N.) Ankara, 363-368
- [2] Montgomery, R., Conway, W.T., Spector, A.A. (1996). Biochemistry 6th ed., Palme Yayıncılık, (Çeviri: Altan, N.), Ankara
- [3] Dıraman, H., Hışıl, Y., Gündüz, H.H. (2008). Çeşitli Yemeklik Bitkisel Tohum Yağlarında, Margarinlerde ve Zeytinyağlarında Trans Yağ Asitleri, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 1-7
- [4] Konukoğlu, D. (2008). Omega-3 ve Omega-6 Yağ Asitlerinin Özellikleri, Etkileri ve Kardiyovasküler Hastalıklar ile İlişkileri, Türk Aile Hek Derg, 12(3), 121-129
- [5] Solomons, G.T.W. (2003). Organik Kimya, Literatür yayıncılık, (Çeviri: Okay G., Yıldırım Y.), İstanbul, 1146
- [6] Zimmerman, D.C., Fick, G.N. (1973). Fatty Acid Composition of Sunflower (*Helianthus annuus L.*), Oil as Influenced by Seed Position Journal of the American Oil Chemists Society, 50
- [7] Marcela, L. M., Damián M. M. (2008). Oil Chemical Variation in Walnut (*Juglans regia L.*) Genotypes Grown in Argentina, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 110, 1183–1189
- [8] Balta, M.F., Yarılgac, T., Aşkın, M.A., Küçük, M., F. Balta F., Özrenk K. (2006). Determination of Fatty Acid Compositions, Oil Contents and Some Quality Traits of Hazelnut Genetic Resources Grown in Eastern Anatolia of Turkey, Journal of Food Composition and Analysis, 19, 681–686
- [9] <http://www.progenseed.com>
- [10] <http://bysd.org.tr>

- [11] <http://www.tuik.gov.tr>
- [12] <http://www.kabakcekirdegi.com>
- [13] Stevenson, G.D., Eller, F.J., Wang, L., Jane, L.J., Wang, T., George, E., Inglett, E.G. (2007). Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4005-4013
- [14] Mitra, P., Ramaswamy, H.S., Chang, K.S. (2009). Pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Oil Extraction Using Supercritical Carbon Dioxide and Physicochemical Properties of the Oil, *Journal of Food Engineering*, 98, 208-213
- [15] Güçlü-Üstündağ, Ö., Temelli, F. (2004). Correlating the Solubility Behavior of Minor Lipid Components in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 31, 235–253
- [16] Temelli, F. (2009). Perspectives on Supercritical Fluid Processing of Fats and Oils, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 583–590
- [17] Sahena, F., Zaidul, I.S.M., Jinap, S., Karim, A.A., Abbas, K.A., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M. (2009). Application of Supercritical CO₂ in Lipid Extraction – A review, *Journal of Food Engineering*, 95, 240–253
- [18] Kiriamiti, H.K., Rascol, E., Marty, A., Condoret, J.S. (2001). Extraction Rates of Oil From High Oleic Sunflower Seeds with Supercritical Carbon Dioxide, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 711–718
- [19] Bravi, M., Bubbico, R., Manna, F., Verdone, N. (2002). Process Optimization in Sunflower Oil Extraction by Supercritical CO₂, *Chemical Engineering Science*, 57, 2753–2764
- [20] Salgın, U., Döker, O., Çalıklı A. (2006). Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: Experiments and modeling, *Journal of Supercritical Fluids*, 38, 326–331

- [21] Fiori, L. (2009). Supercritical Extraction of Sunflower Seed Oil: Experimental Data and Model Validation, *Journal of Supercritical Fluids*, 50, 218–224.
- [22] Pederssetti, M.M., Palu, F., da Silva, E.A., Rohling, J.H., Cardozo-Filho, L., Dariva C. (2010). Extraction of Canola Seed (*Brassica napus*) Oil Using Compressed Propane and Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Food Engineering*, 102, 189–196
- [23] Corso, M.P., Fagundes-Klen, M.R., Silva, A.E., Filho, L.C., Santos, J.N., Freitas, L.S., Dariva, C. (2009). Extraction of Sesame Seed (*Sesamun indicum* L.) Oil Using Compressed Propane and Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 52, 56–61
- [24] Döker, O., Salgın, U., Yıldız, N., Aydoğmus, M., Calımlı, A. (2010). Extraction of Sesame Seed Oil Using Supercritical CO₂ and Mathematical Modeling, *Journal of Food Engineering*, 97, 360–366
- [25] Salgın, S., Salgın, U. (2006). Supercritical Fluid Extraction of Walnut Kernel Oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108
- [26] Martinez, M.L., Mattea, M.A., Maestri, D.W. (2008). Pressing and Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Walnut Oil, *Journal of Food Engineering*, 88, 399–404
- [27] Özkal, S.G., Salgın, U., Yener, M.E. (2005). Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Hazelnut Oil, *Journal of Food Engineering*, 69, 217–223
- [28] Han, X., Cheng, L., Zhang, R., Bi, J. (2009). Extraction of Safflower Seed Oil by Supercritical CO₂, *Journal of Food Engineering*, 92, 370–376
- [29] Bhattacharjee, P., Singhal, S.R., Sudha, R., Tiwari, S.R. (2007). Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed Oil, *Journal of Food Engineering*, 79, 892–898

- [30] Salgın, U. (2007). Extraction of Jojoba Seed Oil Using Supercritical CO₂+Ethanol Mixture in Green and High-Tech Separation Process, *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 330–337
- [31] Bernardo-Gil, M.G., Cardoso Lopes, M.L. (2004). Supercritical Fluid Extraction of Cucurbita Ficifolia Seed Oil, *Eur Food Res Technol*, 219,593–597
- [32] Wenli, Y., Yaping, Z., Jingjing, C., Bo, S. (2004). Comparison of Two Kinds of Pumpkin Seed Oils Obtained by Supercritical CO₂ Extraction, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106, 355–358
- [33] Salgın, U. (2004). Kapsidiolün Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 299
- [34] Sovova, H., Zarevucka, M., Vacek, Miroslav., Stransky, K. (2000). Solubility of Two Vegetable Oils in Supercritical CO₂, *Journal of Supercritical Fluids*, 20, 15–28
- [35] Brunner, G. (1994). Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes, Steinkopff Darmstadt, 186-195
- [36] Skoog, A. D., Holler F. J., Nieman A.T., Principles of Instrumental Analysis (Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz,H.), Ankara
- [37] King, W.J., List G.R. (1996). Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry America, 65-238
- [38] Yin, Z.J., Wang, A.Q., Wei, W., Liu, Y., Shi, W.H. (2005). Analysis of the Operation Conditions for Supercritical Fluid Extraction of Seed Oil, *Separation and Purification Technology*, 43, 163–167
- [39] Mukhopadhyay, M. (2000). Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide, Mumbai, India, 22,98,281

- [40] Salgın, U., Çalimli, A., Uysal, B.Z. (2004). Supercritical Fluid Extraction of Jojoba Oil, *JAOCS*, 81, 293–296
- [41] Snyder, M. J., Friedrich, J. P., Christianson, D. D. (1984). Effect of Moisture and Particle Size on the Extractability of Oils from Seeds with Supercritical CO₂ *JAOCS*, 61,12
- [42] Özkal, S.G., Yener , M.E. Bayındırlı, L. (2005). Mass Transfer Modeling of Apricot Kernel Oil Extraction with Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 119–127
- [43] Machmudah, S., Kondo, M., Sasaki, M., Goto, M., Munemasa J., Yamagata, M. (2008). Pressure Effect in Supercritical CO₂ Extraction of Plant Seeds, *Journal of Supercritical Fluids*, 44, 301–307
- [44] Additions and Revisions to the Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, AOCS Press, Champain, IL, 2002.
- [45] IUPAC 2.301. Preparation of the Fatty Acid Methyl Esters Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, Oxford England, 151
- [46] IUPAC 2.432. Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Vegetable Oils and Fats by High Performance Liquid Chromatography, Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives Blackwell Scientific Publications, Oxford England,151
- [47] Chrastil, J., (1982). Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. *J. Phys.Chem.*, 86(15): 3016-3021.
- [48] del Valle, J. M., Aguilera, J. M. (1988). An Improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable Oils in Supercritical CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*,27(8): 1551-1553.
- [49] Adachi, Y., Lu, B.C.-Y. (1983). Supercritical Fluid Extraction with CO₂ and Ethylene, *Fluid Phase Equilib.*, 14: 147.

- [50] del Valle, J.M., Uquiche, E.L. (1988). Particle Size Effects on Supercritical CO₂ Extraction of Oil-Containing Seeds, *JAOCS*, 79, 12
- [51] Fattori, M., Bulley, N.R., Meisen, A. (1988). Carbon Dioxide Extraction of Canola Seed: Oil Solubility and Effect of Seed Treatment, *JAOCS*, 65, 6
- [52] Korkmaz, H., Salgın, S., Salgın, U. (2009). Süperkritik CO₂ Ortamında Badem Yağının Ekstraksiyonu, *Biyoteknoloji 2009 Bildiri Kitabı, XVI. Ulusal Biyoteknoloji kongresi*,13-1, Antalya,280-282
- [53] Özkal, S.Ö. (2005). Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Apricot Kernel Oil, *Doktora Tezi, Middle East Technical University Ankara*, 139

ÖZGEÇMİŞ

Genel bilgileri

Adı Soyadı :Hasan KORKMAZ
Doğum Tarihi :27.02.1984
Doğum Yeri :Malatya
Ünvanı :Kimya Mühendisi
Yabancı Dil :İngilizce
E-posta Adresi :hasan-korkmaz@windowslive.com

Öğrenim Durumu

Lise :Malatya Lisesi
Lisans :Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans :Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- **H. Korkmaz**, S. Salgın, U.Salgın, "Süperkritik CO₂ Ortamında Badem Yağının Ekstraksiyonu" ,Biyoteknoloji 2009 Bildiri Kitabı, XVI. Ulusal Biyoteknoloji kongresi,13-16 Aralık 2009, Antalya,280-282
- V.Kalkan, S. Demirbaş, **H.Korkmaz**, S.Salgın, U.Salgın, "Kabak Çekirdeği Yağının Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu", 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, 701-702.

EKLER

E-1

Ekstraksiyon verim değerlerinin hesaplanması:

Süperkritik akışkan olarak; scCO₂ ya da scCO₂+entrainer (etanol ya da *n*-hekzan) kullanıldığı durumlarda öğütölmüş kabak tohumlarında yağın süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde ekstraksiyon verimi g yağ/g kuru tohum olarak tanımlanmıştır. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen yağ miktarları gravimetrik olarak belirlenmiştir.

$$Y_{eks} = \frac{m_{eks}}{m_{kuru\ katı}} \dots\dots\dots(E1)$$

Burada;

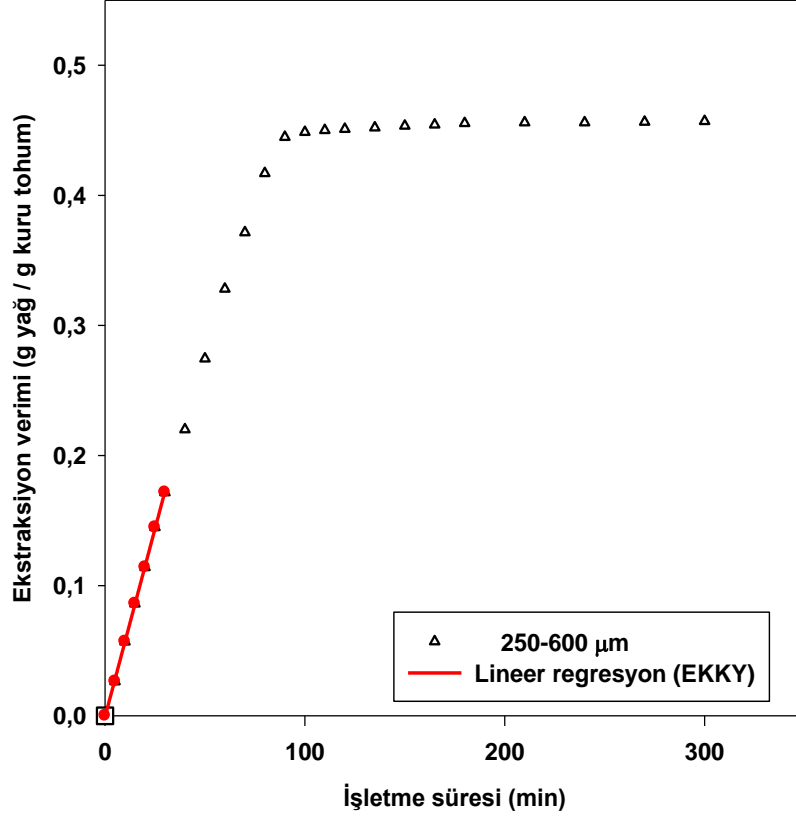
Y_{eks} : Ekstraksiyon verimi (g yağ/g kuru katı)

m_{eks} :Ekstrakte edilen yağ miktarı (g)

$m_{kuru\ katı}$:Başlangıçta ekstraktöre yüklenen tohum miktarı (g kuru tohum)

E-2

Başlangıç ekstraksiyon hızının hesaplanması için örnek hesaplama



Şekil E1 Kabak çekirdeği tohumlarında bulunan yağın scCO₂ ekstraksiyon sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızının belirlenmesi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 250-600µm).

Süperkritik akışkan olarak; scCO₂ ya da scCO₂+entrainer (etanol ya da *n*-hekzan) kullanıldığı durumlarda öğütülmüş kabak tohumlarında yağın süperkritik akışkan ekstraksiyon sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızı birim zamanda birim kuru yağlı tohumdan ekstrakte edilen yağ miktarı olarak tanımlanmıştır.

$$R_{eks} = \frac{\dot{m}}{w_o} = \frac{\Delta m / \Delta t}{w_o} = \frac{\Delta m / w_o}{\Delta t} \dots\dots\dots (E-2)$$

Burada;

m : Birim zamanda ekstrakte edilen yağ miktarı (g yağ/min)

R : Başlangıç ekstraksiyon hızı (g yağ/min g kuru tohum)

w_o : Başlangıçta ekstraktöre yüklenen tohum miktarı (g kuru tohum)

Ekstraksiyon sürecinde her 5 min'de bir alınan örneklerin gravimetrik analizi sonunda Şekil Ek-1 gösterilen ve değerleri Çizelge Ek-1'de verilen 0-30 min aralığındaki değerler kullanılarak başlangıç ekstraksiyon verimi “En Küçük Kareler Yöntemi” ile lineer regresyonu Sigma Plot (Systat Software Inc.) paket programında çözülmüştür.

Çizelge E1

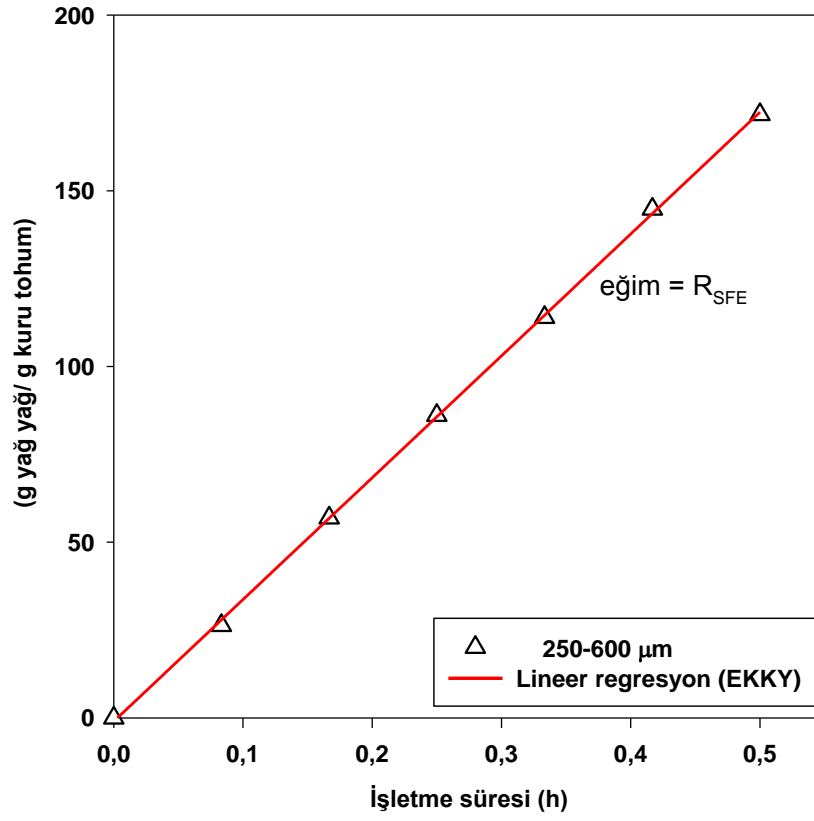
İşletme süresi (min)	Ekstraksiyon Verimi (g yağ/ g kuru tohum)
0	0.0000
5	0.0263
10	0.0569
15	0.0861
20	0.1140
25	0.1448
30	0.1717

$y = y_o + ax$ şeklindeki denkleme verilerin lineer regresyon analizi sonunda $r^2 = 0.9997$ ve $a = 5.779 \times 10^{-3}$ (g yağ/min g kuru tohum) olarak saptanmıştır.

$$R_{SFE} = 5.779 \times 10^{-3} \frac{g}{\min} \frac{60 \min}{1h} \frac{1000g}{1kg} = 346.7 \text{ (g yağ/h kg kuru tohum)}$$

Olarak hesaplanmıştır.

İşletme süresi (min)	Ekstraksiyon Verimi (g yağ/ g kuru tohum)
0.0000	0.0
0.0833	26.3
0.1667	56.9
0.2500	86.1
0.3333	114.0
0.4167	144.8
0.5000	171.7



Şekil E2 Kabak çekirdeği tohumlarında bulunan yağın scCO₂ ekstraksiyon sürecinde başlangıç ekstraksiyon hızının belirlenmesi (30 MPa, 40 °C, 0.12 L/h, 250-600µm).

E-3

Kabak çekirdeği yağının farklı koşullardaki scCO₂ içerisindeki çözünürlük değerleri için örnek hesaplama

Kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü g yağ/kg scCO₂ olarak verilmiştir. Çizelge E2’de gösterilen veriler yardımı ile çizilen grafiğin eğiminden kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü hesaplanabilir. Çözünürlük hesaplamaları Sigma Plot (v10, Systat Software Inc) paket programında yapılmıştır.

Çizelge E2 Dolgulu kolondan geçen scCO₂’in ekstrakte ettiği yağ miktarları

Kolondan geçen scCO ₂	Ekstrakte edilen yağ miktarı (g)
0.0000	0.0000
9.1900	0.0797
18.3800	0.1722
27.5700	0.2604
36.7600	0.3449
45.9500	0.4381
55.1400	0.5193

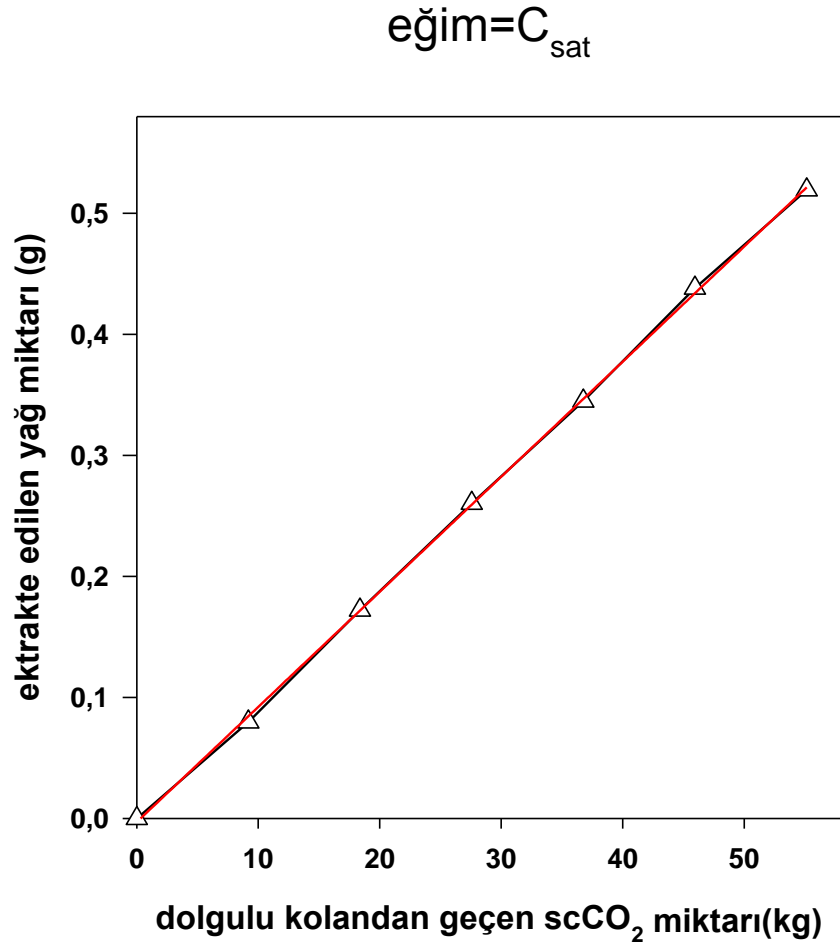
$$C_{\text{sat}} = \frac{m_{\text{eks}}}{m_{\text{CO}_2}} \quad (\text{E-3})$$

Burada

C_{sat} :Kabak çekirdeği yağının scCO₂ içerisindeki çözünürlüğü

m_{eks} :Ekstrakte edilen yağ miktarı (kg)

m_{CO_2} :Dolgulu kolona gönderilen scCO₂ miktarı (kg)



Şekil E3 Dolgu lu kolondan geçen scCO₂ miktarı ile ekstrakte edilen yağ miktarının değişmiş

$y = y_0 + ax$ şeklindeki denklemle verilerin lineer regresyon analizi sonunda

$$R^2=0.9997$$

$$a= 9.511 \text{ (g yağ/kgCO}_2\text{)}$$

E-4 Nem içeriği hesaplamaları

%nem içeriği

1.petri

$$\% \text{ nem içeriği} = \frac{g \text{ nem}}{g \text{ tohum}} = \frac{0.1390}{2.0006} \times 100 = 6.93$$

2.petri

$$\% \text{ nem içeriği} = \frac{g \text{ nem}}{g \text{ tohum}} = \frac{0.1397}{2.0001} \times 100 = 6.98$$

3.petri

$$\% \text{ nem içeriği} = \frac{g \text{ nem}}{g \text{ tohum}} = \frac{0.3465}{5.0000} \times 100 = 6.93$$

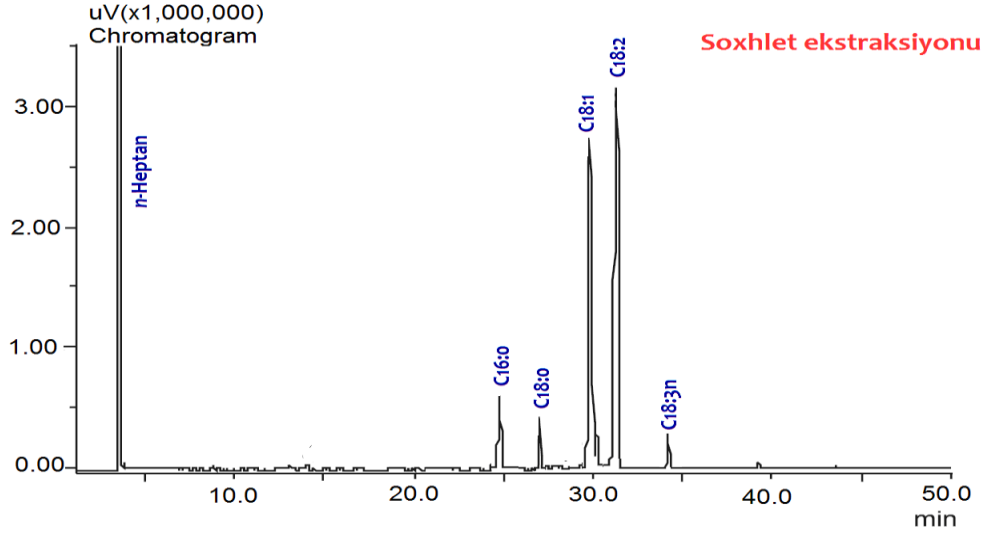
4. petri

$$\% \text{ nem içeriği} = \frac{g \text{ nem}}{g \text{ tohum}} = \frac{0.3493}{5.0001} \times 100 = 6.99$$

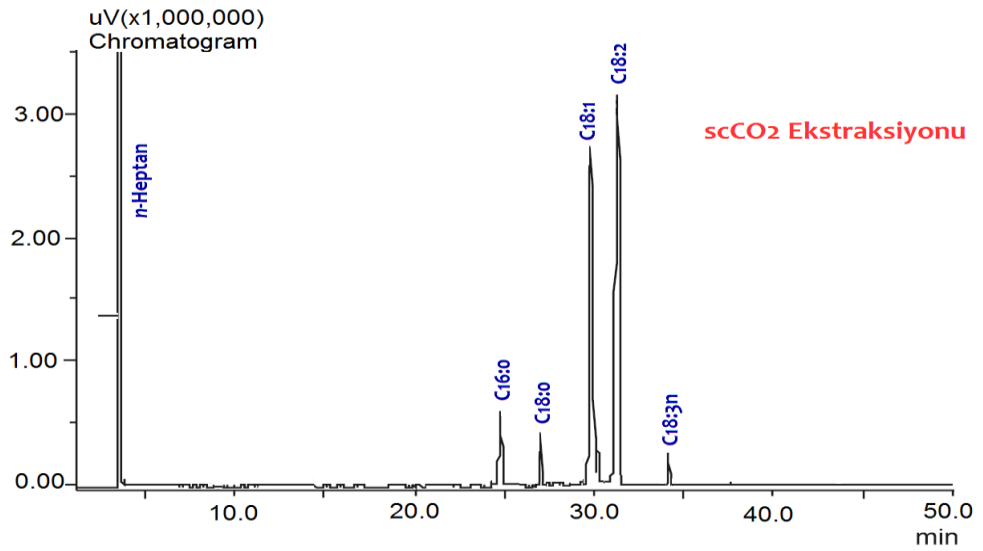
Ortalama nem içeriği

$$\text{Ortalama nem içeriği} = \frac{6.93+6.98+6.93+6.99}{4} = \%6.96 (\pm 0.03)$$

E-5 GC-Kromatogramları



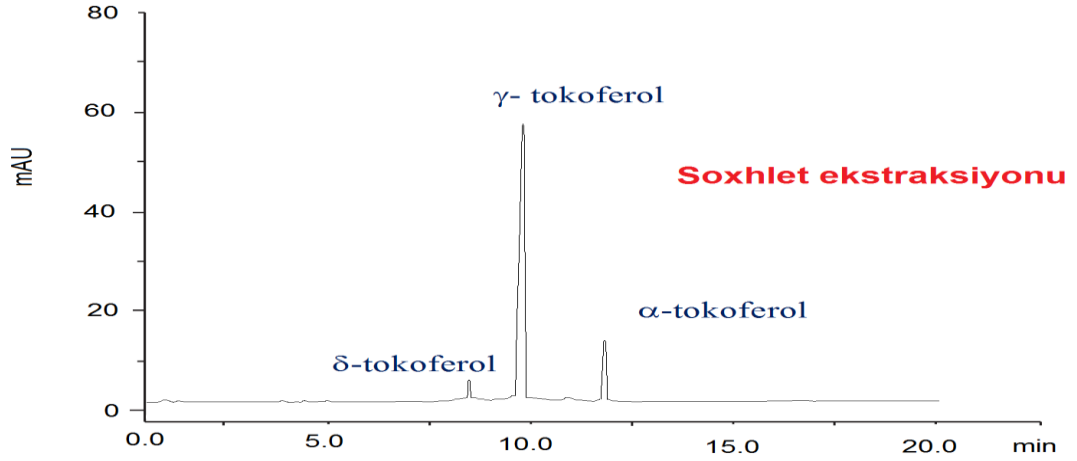
Şekil E4 Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağının yağ asidi metil esterlerinin GC kromatogramı



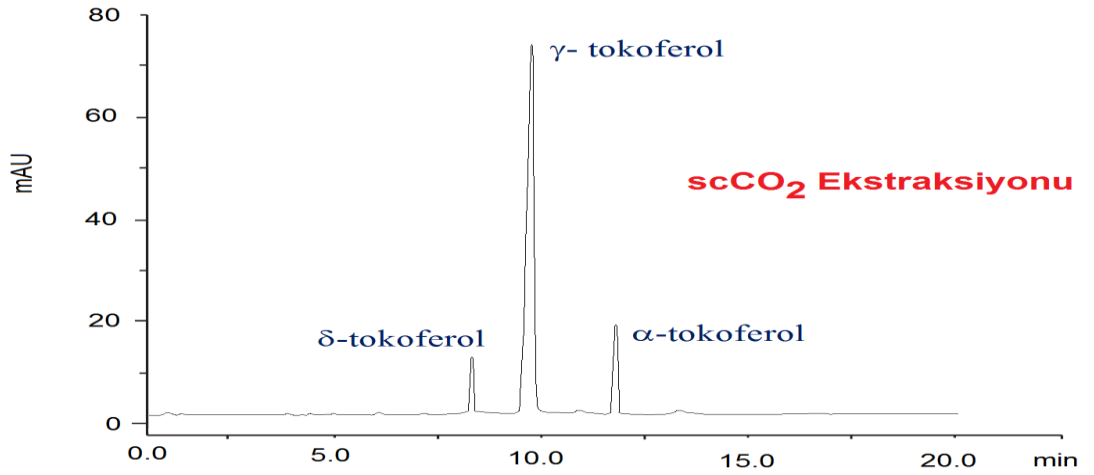
Şekil E5 scCO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağının yağ asidi metil esterlerinin GC kromatogramı (70 °C, 50 MPa, 0.12 mL/min, 600-1180µm)

E-6

HPLC-Kromatogramları



Şekil E6 Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağının Tokoferol içeriğine ait HPLC kromatogramı



Şekil E7 scCO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen kabak çekirdeği yağının Tokoferol içeriğine ait HPLC kromatogramı (70 °C, 50 MPa, 0.12 mL/min, 600-1180 μ m)