

46845

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA SANAYİİNDE SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON
VE
UYGULAMA ALANLARI**

Kim. Müh. Murat Ünal

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet PALA

İSTANBUL, 1995

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için gerekli olanakları sağlayan ve değerli tecrübelerini esirgemeyerek çalışmayı yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet PALA'ya, çalışmalarında bana yardımcı olan Gıda Müh. Ferhunde ÖZER'e, ve çalışmalarımın her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen TÜBİTAK M.A.M. Gıda ve Soğutma Teknolojileri Bölümü Araştırmacı, Teknisyen, ve Sekreterlerine teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Bu çalışmada, Süperkritik Ekstraksiyonun yeni bir uygulama alanı olarak fındıkta yağ düzeyinin düşürülmesi, deneysel çalışma konusu olarak seçilmiştir.

Gıda sanayiinde gelişen teknolojiye paralel olarak yeni yöntemler kullanılmakta ve yeni ürünler üretilmektedir. Bu çerçevede, süperkritik ekstraksiyon sistemi de gıda sanayiinde giderek daha çok uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmanın ilk bölümünde Süperkritik Ekstraksiyon sisteminin çalışma ilkesi ve ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılan CO₂'in süperkritik özellikleri açıklanmakta, bu sistemin avantaj ve dezavantajları belirtilmektedir.

Bu çerçevede, öncelikle ekstrakte edilecek fındıkların kimyasal bileşimi belirlenmiş ve uygulanan süperkritik ekstraksiyon işlemi sonucunda içerikte meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca, değişik basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon sürelerinin fındıktaki yağın azaltılmasına olan etkileri araştırılmıştır. Fındığın Süperkritik Ekstraksiyonunda 100, 200 ve 280 bar işlem basıncı ile 40 ve 45°C'lik sıcaklıklarda 4, 6 ve 12 saatlik ekstraksiyon sürelerinde yağ ekstraksiyonu denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, işlem basıncının, sıcaklığın ve sürenin yağ ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilediği saptanmıştır.

Denemelerde en yüksek yağ verimi 45°C de 280 bar basınçta ve 12 saatlik ekstraksiyon süresinde saptanmıştır. Bu denemede fındığın yağ oranının % 76.20'den % 54.55'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Ekstraksiyon sonucunda, ürünün nem, kül, protein ve karbonhidrat değerlerinde sırasıyla %13, %29, %33 ve %62 düzeylerinde göreceli artışlar saptanmıştır. B₁ ve B₂ vitaminlerinde meydana gelen değişimler sırası ile %4.7 ve %19 iken, E vitaminindeki azalmanın büyük oranda (%54) olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmalara paralel olarak, fındıktan maksimum miktarda yağ ekstraksiyonunun sağlanması için gerekli işlem koşullarının belirlenmesine yönelik

hesaplamalar yapılmıştır. Bu yöntemde yağ asitlerinin süperkritik CO₂ içerisindeki diffüzyon katsayıları ve çözünürlük değerleri hesaplanarak maksimum verimin hangi koşullarda gerçekleşebileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda 40°C sıcaklıkta 625 bar ve 45°C sıcaklıkta ise 400 bar işlem basıncı düzeylerinde maksimum yağ verimi alınabileceği bulunmuştur.



ABSTRACT

The present experimental study was undertaken with the aim of reducing the oil content of hazelnuts as a new application of supercritical extraction. In parallel to the rapidly developing technologies in the food industry, new methods are used to develop novel products of high quality. Within this framework, supercritical extraction is finding a wide area of application.

In the first two sections of the presentation, the working principles of the supercritical extraction system and the supercritical properties of CO₂, the solvent used in the extraction, were given together with a discussion on the comparison of the various advantages and shortcomings of the technique. In the experimental part of the study, the chemical compositions of the nut samples before and after the extraction process were assessed and compared. Effects of different pressures, temperatures and extraction time on the reduction of the fat content were also investigated.

The experimental trials for the extraction of the nuts were conducted at 100, 200 and 280 bars and 40 and 45°C for periods of 4, 6 and 12 hours. The results showed that pressure, temperature and time were important factors influencing the amount of oil extraction from the nuts.

The highest oil yield was availed when the system was run for 12 hours at 280 bars and 45°C, whereby the fat content of the nuts was reduced from 76.20% to 54.55%. Changes in moisture, ash, protein and carbohydrate levels were found to be 13%, 29%, 33% and 62% respectively. The reduction in the water soluble vitamins B₁ and B₂ were 4.7% and 19% respectively while the loss in the oil soluble vitamin E was considerably 54%.

In parallel to these studies, computations were done to establish the processing conditions that would give the highest level of oil extraction from the nuts. This was

achieved by calculating the diffusion coefficients and solubilities of the individual fatty acids in the oil which were then used to predict the conditions under which maximum yield could be realized. As a result of the calculations, maximum oil yield is expected from an extraction carried out either at 40°C and 625 bars or at 45°C and 400 bars.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİL LİSTESİ	IX
TABLO LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON	4
2.1. Süperkritik Bir Akışkan Olarak CO ₂	8
2.2. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Avantaj Ve Dezavantajları	12
2.3. CO ₂ Kullanılarak Gerçekleştirilen Süperkritik Ekstraksiyon İşleminin Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları	14
2.4. Süperkritik Ekstraksiyonda İşlem Aşamaları	16
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	19
3.1. Materyal	19
3.2. Denemelerde Kullanılan Süperkritik Ekstraksiyon Sistemi	19
3.2.1. Ekstraktör	20
3.2.2. Separatör	21
3.2.3. Ön Soğutmalı CO ₂ Tankı	22
3.2.4. CO ₂ Pompası	22
3.2.5. CO ₂ Isıtıcısı	23
3.2.6. Soğutma Ünitesi	23
3.2.7. Termostatlar	23
3.3. Gerçekleştirilen Denemeler	24
3.3.1. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin İşleyişi Ve Operasyon Koşullarının Sağlanması	24
3.4. Analiz Yöntemleri	26
3.4.1. Kimyasal Analiz Yöntemleri	26
3.4.1.1. Toplam Yağ Analizi	26
3.4.1.2. Yağ Asitlerinin Tayini	27

	Sayfa No
3.4.1.3. Nem Tayini	29
3.4.1.4. Kül Tayini	30
3.4.1.5. Protein Analizi	31
3.4.1.6. Vitamin analizleri	34
3.4.1.6.1. B ₁ Vitamini	34
3.4.1.6.2. B ₂ Vitamini	36
3.4.1.6.3. E Vitamini	40
3.4.1.7. Mineral Madde (Demir, Potasyum, Kalsiyum, Magnezyum, Çinko) Analizleri	43
3.4.2. Fiziksel Analizler	45
3.4.2.1. Renk Analizi	45
3.4.2.2. Duyusal Analizler	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
4.1. Ekstraksiyon Denemeleri	46
4.2. Analiz Sonuçları	53
4.2.1. Kimyasal Analiz Sonuçları	53
4.2.2. Fiziksel Analiz Sonuçları	55
4.2.2.1. Renk Analizi Sonuçları	55
4.2.2.2. Duyusal Analiz Sonuçları	57
4.3. Fındık Yağını Oluşturan Yağ Asitlerinin Süperkritik CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayıları Ve Çözünürlüklerinin Belirlenmesi	57
4.3.1. Yağ asitleri Ve Özelliklerinin Belirlenmesi	58
4.3.1.1. Saf Maddelerin Kritik Özelliklerinin Ve Çalışma Sıcaklığında Yoğunluklarının Hesaplanması İçin Kullanılan Bağlıntılar	58
4.3.1.2. Karışımın Kritik Özelliklerinin Ve Çalışma Sıcaklığında Yoğunluğunun Hesaplanması (Kay Kuralı)	60
4.3.2. CO ₂ 'in Özelliklerinin Belirlenmesi	61
4.3.3. Yağ Asitlerinin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayılarının Hesabı	63
4.3.3.1. Diffüzyon Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Bağlıntılar	64
4.3.3.2. Moleküler İletkenliği Açıklayan Parametreler	69
4.3.3.3. İkinci Derece Moleküler İletkenliğe Bağlı Olarak Fındık Yağını Oluşturan Yağ Asitlerinin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayılarının Belirlenmesi	72

	Sayfa No
4.3.3.3.1. Oleik Asidin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi	72
4.3.3.3.2. Linoleik Asidin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi	73
4.3.3.3.3. Stearik Asidin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi	75
4.3.3.3.4. Palmitik Asidin SC-CO ₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi	76
4.3.4. Yağ Asitlerinin SC-CO ₂ İçerisindeki Çözünürlüklerinin Belirlenmesi	79
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	83
6. KAYNAKÇA	87
7. EKLER	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa no

Şekil 2.1. Saf Bir Madde İçin Basınç-Sıcaklık Evre Diyagramı	5
Şekil 2.2. Süperkritik CO ₂ İle Ekstraksiyonda Fonksiyon Bölgeleri	10
Şekil 2.3. Süperkritik Ekstraksiyon Sistemi Genel Akış Şeması	18
Şekil 3.1. Süperkritik Ekstraksiyon Cihazı Akış Şeması	19
Şekil 3.2. Ceketli Ekstraktör	20
Şekil 3.3. Ceketli Separatör	21
Şekil 3.4. CO ₂ Tankı	22
Şekil 3.5. CO ₂ Pompası	22
Şekil 3.6. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Soğutma Ünitesi	23
Şekil 4.1. Ekstraksiyon Öncesi Ve Sonrası Üründe Yağ Asitleri Kompozisyonuna Ait GC Kromatogramları	56
Şekil 4.2. Oleik Asidin Moleküler Yapısı	72
Şekil 4.3. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Oleik Asidin Düzeni	72
Şekil 4.4. Linoleik Asidin Moleküler Yapısı	73
Şekil 4.5. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Linoleik Asidin Düzeni	74
Şekil 4.6. Stearik Asidin Moleküler Yapısı	75
Şekil 4.7. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Stearik Asidin Düzeni	75
Şekil 4.8. Palmitik Asidin Moleküler Yapısı	77
Şekil 4.9. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Palmitik Asidin Düzeni	77
Şekil 5.1. Elde Edilen Ekstrakt Miktarının Sıcaklık Ve Ekstraksiyon Süresine Bağlı Olarak Kümülatif Değişimi	84
Şekil 5.2. Farklı Sıcaklıklarda Basınca Bağlı Olarak Oleik Asidin SC-CO ₂ İçerisindeki Çözünürlüğü	86

TABLO LİSTESİ

	Sayfa no
Tablo 2.1. Farklı Akışkan Hallerin Tipik Fiziksel Özellikleri	6
Tablo 2.2. Süperkritik Ekstraksiyon İşlemlerinde Çözücü Olarak Kullanılabilecek Bazı Maddelerin Kritik Özellikleri	8
Tablo 2.3. Süperkritik Ekstraksiyon İşleminin Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları	14
Tablo 4.1. Ekstraksiyon İşlemleri Sonucunda Elde Edilen Bilgiler	52
Tablo 4.2. Ekstraksiyon Öncesi Ve Sonrası Üründe Nem, Kül, Protein, Yağ, CHO Ve Kalori Değerleri	53
Tablo 4.3. Ekstraksiyon Öncesi Ve Sonrası Üründe Mineral Ve Vitamin Değerleri	54
Tablo 4.4. Ekstraksiyon Öncesi Ve Sonrası Üründe Renk Değerlendirmesi	55
Tablo 4.5. Süperkritik Evrede Geçerli Olabilecek Faz denge Model Denklemleri	61
Tablo 4.6. Sıcaklık, Basınç Ve Çözücü Yoğunluğuna Bağlı Olarak Oleik Asidin Çözünürlüğü	82

1. GİRİŞ

Türkiye, yıllık ortalama 500 bin ton fındık üretimi ve bu üretimden sağlanan ortalama 500 milyon \$ dolayında ihracat geliri ile dünya ülkeleri arasında birinci sırada yer almaktadır. Bugün ülkemizde, başta doğu kesimleri olmak üzere hemen tüm Karadeniz bölgesinde yaklaşık 450 000 hektar alanda fındık yetiştirilmekte, 6 milyon kadar insan geçimini fındıktan sağlamakta ve üretim alanları giderek genişletilmektedir. Yıldan yıla değişmekle birlikte, fındığın ulusal ekonomimizdeki payı %5-10 arasındadır. Bu yüksek üretim düzeyine karşın, fındığın iç piyasadaki tüketimi ve ihracat düzeyi oldukça düşüktür. Nitekim, ülkemizde fındık tüketimi, kişi başına yaklaşık 325 g/yıl'dır. Buna karşılık İsviçre ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde kişi başına yıllık tüketim sırası ile 1600 ve 1400 g.'dır. Bu durumda, fındığın gerek yurtiçi tüketiminin ve gerekse ihracat gelirinin artırılmasına yönelik çabaların önemli olduğu ve bu çerçevede de yapılacak çeşitli çalışmaların yararlı olacağı düşünülmektedir.

Ekonomik değeri bu denli yüksek olan fındığın, sağlıklı beslenme, dolayısıyla sağlıklı yaşamda da önemli bir yeri vardır. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Gıda ve Soğutma Teknolojileri Bölümünde 12 değişik fındık çeşidinin bileşimi belirlenmiş, enerji ve besin öğeleri bileşimine bağlı olarak fındığın sağlıkla etkileşimi değerlendirilmiştir (PALA ve ark., 1994).

Enerji değeri yüksek, zengin bir vitamin ve mineral kaynağı olan fındıkta ortalama %62.7 yağ saptanmış, bu yağın %82'sini tekli doymamış yağ asidi olan oleik asidin oluşturduğu gözlenmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, fındıkta çok yüksek düzeyde bulunan oleik asidin kanda kolesterolün yükselmesini önlediği ve böylece kalp-damar hastalıklarına karşı koruyucu etki gösterdiği savunulmaktadır (PALA ve ark., 1994).

Akdeniz ülkelerinde yapılan epidemiyolojik çalışmalar sonucunda, bu bölgede yaşayan kişilerde, kardiyovasküler hastalık ve hipertansiyon insidensi düşük bulunmuştur.

Bunun sebebinin, bu kişilerin diyetlerindeki tekli doymamış yağ asitlerinin fazla olmasına bağlanması, araştırmacıları bu konu üzerinde çalışmaya yöneltmiştir .

Sağlıklı kişilerde yapılan çalışmalarda ise, tekli doymamış yağ asidi içeriği yüksek diyetle, total kolesterol ve LDL kolesterolün düştüğü gösterilmiştir. İnsüline bağımlı olmayan diyabetli hastalarda yapılan çalışmalarda, tekli doymamış yağ asitlerince zengin diyetlerin, diyabetli hastaların plazma glikoz seviyelerini düşürdüğü, insülin ihtiyacını azalttığı, plazma trigliserit ve VLDL kolesterol seviyelerini düşürdüğü, HDL ve Apo A₁ seviyelerini yükselttiği belirtilmektedir (PALA ve ark., 1994).

Sanayiide uygulanan temel işlemler arasında madde karışımlarını ayırma yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Değişik madde karışımlarını ayırma yöntemleri arasında distilasyon ve ekstraksiyon, endüstriyel olarak yaygın bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu işlemlerden distilasyon, sıvı karışımlardan, bir veya birkaç komponenti (amaca göre) kaynama noktası farklılıklarından faydalananarak buharlaştırıp ayırmak, ve daha sonra da ayrılan bileşeni yoğunlaştırarak kazanmak işlemi olarak tanımlanabilir. Bu işlem, Kimya ve Gıda sanayiinde birçok ürünün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ancak, ısıya karşı duyarlı karışımların ayrılmasında distilasyon işleminin sınırlı bir ölçüde kullanımı söz konusu olmaktadır. Çünkü, düşük buhar basıncına sahip karışımlardaki komponentlerin selektif ayrımı için karışımın yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekmektedir. Bu durum, distilasyon işleminin uygulama alanlarını özellikle gıda sanayii açısından oldukça sınırlamaktadır (BLENFORD, 1983).

Özellike Gıda sanayiinde ayırma yöntemi olarak sıkça kullanılan diğer yöntem ise ekstraksiyondur. Ekstraksiyon, sıvı veya katı karışımlardan veya maddelerden, belirli bir komponenti uygun çözücüler yardımı ile ayırma işlemidir. Madde komplekslerinden belirli içerik maddelerinin her zaman saf olarak ekstrakte edilememesi, istenmeyen bazı içerik maddeleri ile birlikte ekstrakte edilmeleri ve gerektiğinde, oldukça pahalı olabilecek organik çözücülerin kullanımı bu yöntemin de selektif bir işlem olmasını engellemektedir.

Günümüzde ise, gelişen teknolojinin bir sonucu olarak, işlenmiş gıdalara yönelik olan eğilimin artması, bu tip gıdaların üretimi ile ilgilenenlerin, gıdaların kimyasal ve besleyici özelliklerini, aromasını, tekstürünü, rengini ve özellikle insan sağlığı değerleri ile gıda maddesine göre değişen diğer özelliklerini göz önünde bulundurup, bunları doğala en yakın halde koruyup, tüketiciye sunmak zorunda olduğu dinamik bir gıda endüstrisi oluşturmuştur.

Gerek gıda, gerekse diğer endüstri kollarında yaygın bir şekilde uygulanmakta olan ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak kullanılan maddeler ile ilgili (özellikle gıda sanayiinde organik çözücülerin ekstrakte edilen ürünlerde kalmaları ve bu maddelerin kanserojen etkileri nedeni ile) sınırların giderek daha da daraltılması, artan enerji maliyeti ve çevre kirliliği de göz önüne alınarak ortaya getirilen birtakım sınırlamalar, ekstraksiyon ve distilasyon işlemlerindeki çalışma koşullarının ürün üzerinde bir takım olumsuz değişimlere yol açabilmesi v.b. durumlar göz önüne alındığında, proses mühendislerinin dikkati süperkritik akışkanlar ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi üzerinde yoğunlaşmıştır (RIZVI ve ark. 19886a ve 1986b). Bu nedenle, son yıllarda araştırma ve geliştirme aşaması tamamlanarak sanayiide de kullanılmaya başlanan, yüksek basınç altında süperkritik akışkanlar ile ekstraksiyon yöntemi önem kazanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada, yüksek oranda yağ içeren fındığın şekli bozulmadan ve tadı değiştirilmeden yağ niceliğinin süperkritik CO₂ ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak azaltılması ve yağ asitlerinin, hesaplanan diffüzyon katsayıları ve çözünürlükleri yardımı ile en uygun çalışma basıncının saptanması amaçlanmıştır.

2. SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON

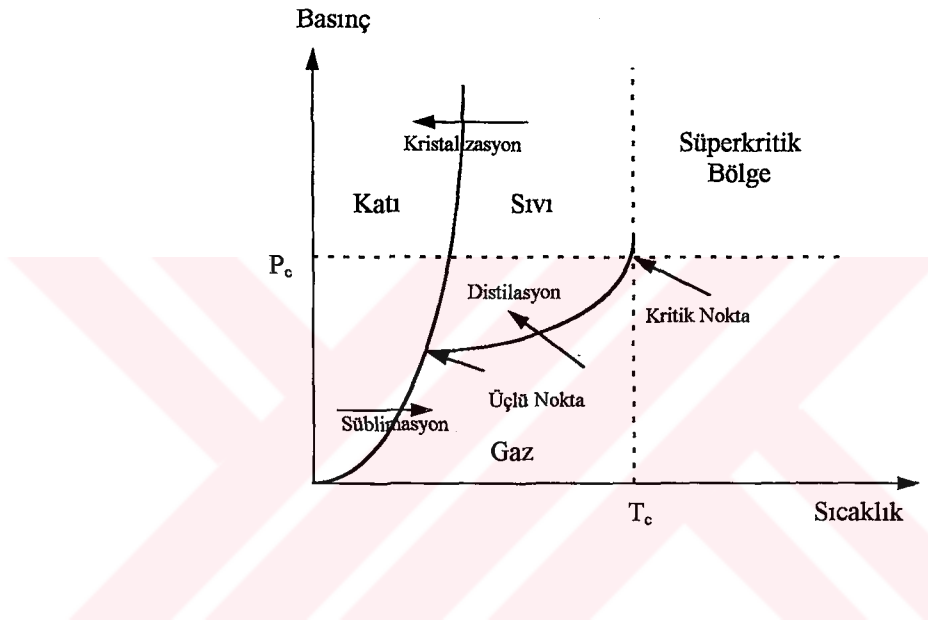
Gazlar, yüksek basınç altında sıvı veya süperkritik evre bölgesinde yüksek derecede çözgen özellik kazanırlar. Bu özellik, basınç ve sıcaklık değişimleri ile istenildiği gibi yönlendirilebilmektedir. Böylece, sıkıştırılmış gazlar, çeşitli yöntemler ile, bir çok maddenin taşıyıcı materyallerden fraksiyonlara ayrılmasında veya madde karışımlarının rafinasyonunda kullanılabilmektedir (STAHL et al., 1980; FISHER, 1989).

Katı ve sıvıları, sıkıştırılmış gaz içerisinde, birinin uçuculuğu daha az olmak şartı ile çözebilmek mümkündür. Gaz/katı sistemlerinin davranışı, katı fazın sabit kalması nedeni ile normal olarak, gaz/sıvı sistemlerine göre daha basittir. Sıvıdan ekstrakte işlemlerinde sıvı faz içinde çözünen fazın da etkisi ile sistem daha karmaşık bir hal almaktadır (BOTT, 1982).

Bu ekstraksiyon işlemi, saf çözücünün, kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerindeki basınç ve sıcaklıklarda yürütülen ekstraksiyon işlemidir ve “Süperkritik Ekstraksiyon” olarak adlandırılmaktadır (BOTT, 1982).

Prensip olarak, eğer çözücü olarak kullanılacak olan gaz sıkıştırılırsa, sıvı ve buharın bir arada bulunduğu belirli bir sıcaklık değerine ulaşılır. Bu kritik sıcaklık değerinde (T_c) gazın fiziksel özellik ve davranışlarında bazı değişimler söz konusu olacaktır. Ulaşılan basınç değerinde madde hacmi artırıldığında bir kısım madde sıvı halden gaz haline geçecektir. T_c değerinin üzerinde sisteme nasıl bir basınç uygulanırsa uygulansın gaz sıvı hale getirilememektedir. Bu nedenle bu sıcaklık değerine gazın “Kritik Sıcaklığı” denilmektedir. Benzer şekilde “Kritik Basınç”, maddenin kritik sıcaklığında gazın sıvılaştırılabilmesi için gereksinim duyulan basınç değeri olarak tanımlanmaktadır. Bu koşullarda maddenin hacmi “Kritik Hacim”, ve yoğunluğu da “Kritik Yoğunluk” olarak tanımlanmaktadır (BOTT, 1980; 1982; FRIEDRICH et al., 1982).

Şekil 2.1.'de genel olarak saf bir madde için basınç-sıcaklık evre diyagramı gösterilmektedir (ANON, 1982; BROGLE, 1982; Mc HUGH and KRUKONIS, 1986; RIZVI et al., 1986a; RAMSAY et al., 1991). Sıvı-gaz evre hattı, üçlü noktadan başlayarak kritik noktaya kadar gelmekte ve burada sıvı ve gaz evrelerinin özellikleri aynı değerleri almaktadır (RAMSAY et al., 1991). Sıvı ve gaz evrelerinin aynı özellikleri gösterdiği bu bölgeye "Süperkritik Bölge" adı verilmektedir.



Şekil 2.1. Saf Bir Madde İçin Basınç-Sıcaklık Evre Diyagramı

Şekilden de görüleceği gibi, Süperkritik bölge, kritik nokta üzerindeki sıcaklık ve basınçlarda bulunmaktadır. Basınç altında bir kap içerisindeki sıvılaştırılmış gaz'a dışarıdan ısı verildiğinde ve bu işlem ile kritik sıcaklık aşıldığında gaz, süperkritik evreye geçmektedir. Bu aşamada hacim ve gizli ısıda değişim söz konusu olmamaktadır.

Tablo 2.1.'de karşılaştırma amacı ile bazı akışkan hallerin fiziksel özellikleri yer almaktadır (RIZVI et al., 1986a).

Tablo 2.1. Farklı Akışkan Hallerin Tipik Fiziksel Özellikleri

Akışkanın Durumu	Yoğunluk (g/cm ³)	Diffüzivite (cm ² /s)	Viskozite (g/cm.s)
GAZ P=1 atm., T=15-30°C	(0.6-2)x10 ⁻³	0.1-0.4	(1-3)x10 ⁻⁴
SIVI P=1 atm., T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-2)x10 ⁻⁵	(0.2-3)x10 ⁻⁴
SÜPERKRİTİK P=P ^C , T=T ^C	0.2-0.5	0.7x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻⁴
P=4P ^C , T=T ^C	0.4-0.9	0.2x10 ⁻³	(3-9)x10 ⁻⁴

Tablo 2.1. den de görüldüğü gibi, süperkritik özellik gösteren akışkanlar yüksek yoğunlukları nedeni ile iyi bir çözme gücüne sahiptirler. Bunun yanında, sahip oldukları düşük viskozite, yüksek diffüzivite ve sıfır yüzey gerilimleri, çözülecek maddenin bulunduğu matriks içine daha iyi nüfuz edebilme (penetrasyon) olanağı sağlamaktadır (WILLIAMS, 1981; FRIEDRICH, 1984; RIZVI et al., 1986a). Bu özellikler, süperkritik akışkanlara önemli bir kütle transfer kapasitesi sağlamaktadır. Böylece kendi doğal matrikslerinden, ekstraksiyonu zor olan maddelerin ekstraksiyonunda yararlanılmaktadır.

Süperkritik ekstraksiyon işleminde;

- Çözücünün basınç ve sıcaklığına bağlı olarak yoğunluğunda meydana gelen değişimler, çözünürlüğünde önemli değişimlere neden olmakta,
- Çözücünün kritik basıncına yaklaştıkça seçiciliğinde yükselme gözlenmekte,
- Ekstrakte edilen maddenin molekül ağırlığı ve çözünürlüğünde değişim olmaktadır.

Süperkritik akışkanlar ile ayırma işlemlerinde oldukça düşük sıcaklıklar kullanılıyor olması ısıya duyarlı maddelerin ekstraksiyonunda kolaylık sağlamaktadır (BOTT, 1982). Özellikle gıda sanayiinde sıcaklık kullanımı gerektiren işlemlerde gıdaların en önemli içerik maddelerinden olan vitaminlerin yüksek sıcaklıklarda bozulmaları, proteinlerin parçalanması v.b. nedenlerden dolayı 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışamaması ve bunun sağlanması için gereken maliyet artışı özellikle gıda sanayiinde süperkritik ekstraksiyon yönteminin kullanımını ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen artırmaktadır (ANON, 1990).

Gıda maddeleri, kimyasal olarak kompleks bir yapı oluşturdularından, ekstraksiyon işleminde seçilecek çözücü büyük önem taşımaktadır. Çözücü seçimi yapılırken, karışım içerisinde istenilen ürünü çekip alabilmesi, çalışılan proses koşullarında tamamı ile inert özellik göstermesi, sahip olduğu kritik basınç değerinin getireceği maliyetin az olması, işlem sonrasında ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesi v.b. özellikler dikkate alınmalıdır (RIZVI et al., 1986b).

Tablo 2.2. de süperkritik ekstraksiyon işlemlerinde kullanılabilecek bazı çözücülerin özellikleri belirtilmektedir (WILLIAMS, 1981; Mc HUGH and KRUKONIS, 1986; RIZVI et al., 1986a; PALA ve SAYGI, 1988).

Buna göre, birbirinden farklı özellikler taşıyan pek çok madde belirli bir kritik sıcaklık ve basınç değerinde süperkritik özellik kazanabilmektedir. Tablo 2.2. de belirtilen maddelerin büyük çoğunluğu organik çözücülerdir ve bunlar insan sağlığı açısından zararlıdır. Ancak bu maddelerden farklı olarak inorganik bir gaz olan CO₂, polar bir madde olmadığından su, şeker, protein, inorganik tuzlar, nişasta, meyve asitleri, polisakkaritler ve aminoasitleri çözmemesine rağmen gıda endüstrisinde süperkritik akışkanlar ile yapılan ekstraksiyon işlemleri açısından giderek artan bir önem kazanmaktadır (BROGLE, 1982; BOTT, 1982; DE FILIPPI, 1982; RIZVI et al., 1986a; Mc HUGH and KRUKONIS, 1986; KING and BOTT, 1993).

Tablo 2.2. Süperkritik Ekstraksiyon İşlemlerinde Çözücü Olarak Kullanılabilecek Bazı Maddelerin Kritik Özellikleri.

MADDE ADI	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (Mpa)	Kritik Yoğunluk (g/cm³)
Metan	190.6	4.60	0.162
Etilen	282.4	5.03	0.218
Kloro floro metan	302.0	3.92	0.579
Karbondiyoksit	304.2	7.38	0.468
Etan	305.4	4.88	0.203
Propilen	365.0	4.62	0.233
Propan	369.8	4.24	0.217
Amonyak	405.6	11.30	0.235
Dietil eter	467.7	3.64	0.265
n.Penton	469.6	3.37	0.237
Aseton	508.1	4.70	0.278
Metanol	512.6	8.09	0.272
Benzen	562.1	4.89	0.302
Toluen	591.7	4.11	0.292
Piridin	620.0	5.63	0.312
Su	647.3	22.00	0.322
Ksenon	289.7	5.84	0.113

2.1. Süperkritik Bir Akışkan olarak CO₂

Yaygın olarak kullanılan organik çözücüler ile karşılaştırıldığında, kendisinden daha düşük uçuculuk değerine sahip olan maddelerin yanında çok güçlü bir çözünürlüğe sahip olmamasına rağmen çok seçici olması ve bu seçiciliğin hem sıcaklık, hem de basınç ile iyi kontrol edilebilmesi CO₂'nin bu alandaki üstünlüklerindendir.

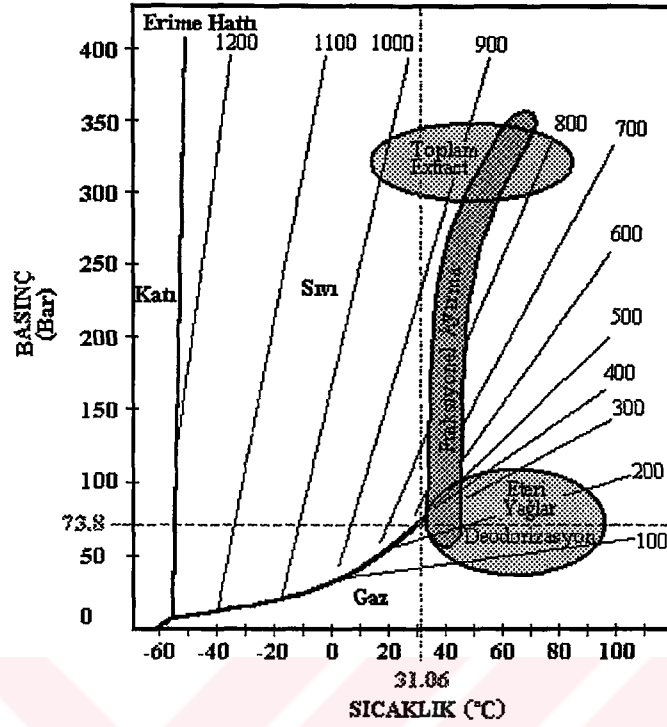
Şekil 2.2.'de değişik basınç ve sıcaklıklara bağlı olarak süperkritik CO₂ ile ekstraksiyonun gıda uygulamalarında fonksiyon bölgeleri görülmektedir (BROGLE, 1982; BLENFORD, 1983; RIZVI et al., 1986a). Şekilde de görüldüğü gibi, ekstrakte edilmesi istenen bileşenin **Toplam Ekstraksiyonu** için genellikle yüksek basınç bölgesi

kullanılmaktadır. Çünkü, ekstrakte edilebilir bileşenlerin çoğunun yüksek basınçlarda süperkritik çözücünde maksimum çözünürlüğü artmaktadır. Yüksek basınçlarda sıcaklığın artmasının çeşitli etkileri olmakta ve artan sıcaklık ile buhar basıncının artması sonucunda etkinlik ve seçicilik arasında belirli bir denge oluşmaktadır (RIZVI et al., 1986a).

Kritik noktaya yakın bölgelerde, bir karışımın çok çözünen bileşenleri için işlem bir dereceye kadar seçici olmaktadır. Eğer materyal çok farklı çözünürlükleri olan bileşenler içeriyorsa ekstraksiyon düşük basınç bölgesinde yapılabilir. Uygulanan ekstraksiyon, geniş sıcaklık ve basınç sınırları içerisinde gerçekleştiriliyorsa, o zaman seçiciliğin derecesi bileşenlerin bağlı çözünürlüklerine bağlıdır. Ekstraksiyon işleminde ulaşılan sıcaklık değeri maddenin zarar görmeyeceği bir değere kadar çıkabilirken basınç daha çok ekonomik bakımdan önemli olmaktadır.

Kritik bölgeye yakın olan kısımda, karışımın en çok çözünür özellikteki bileşenleri için bir seçicilik söz konusudur. Bu bölgede maddenin karakteristik kokusunu veren daha çözünür ve daha uçucu özellikteki bileşenleri alınabilir. Bu tip bir proses, üründen istenmeyen aromatik bileşenlerin uzaklaştırılmasında (Deodorizasyon) kullanılabileceği gibi, işlenmiş veya yeni formüle edilen gıda üretiminde katkımaddesi olarak kullanılan aroma maddelerinin konsantre halde elde edilmesinde de kullanılabilir.

Eğer, ekstraksiyon değişken koşullarda gerçekleşiyorsa, bu durumda seçicilik derecesi, en fazla çözünürlüğe sahip olan bileşenden başlamak üzere, bileşenlerin çözünürlüklerine göre sıra ile maddeden uzaklaştırılması (Fraksiyonel ayırma) olarak gerçekleşir. Bu durumda fraksiyonlara ayırma işlemi, kritik nokta yakınlarındaki gaz bölgesinden başlayıp, ekstrakte edilecek maddede en az çözünürlüğe sahip bileşenin çözünürlüğünün sağlandığı basınç ve sıcaklık değerlerine kadar ulaşılması ile gerçekleştirilir (RIZVI et al., 1986b).



Şekil 2.2. Süperkritik CO₂ İle Ekstraksiyonda Fonksiyon Bölgeleri

Fraksiyonlara ayırma işleminde kullanılabilecek bir başka yöntem de, ilk adım olarak toplam ekstraksiyon yapılması, daha sonra da çözücünün bu ekstrakttan sıcaklık ve basınç koşullarının her adımda değiştirilmesi ile kademe kademe ayırma kolonlarında uzaklaştırılmasıdır. En son çözünen madde, daha fazla çözünmenin olmadığı aşamada çözücünden ayrılarak bir kolon içerisinde toplanmakta ve fraksiyonel ayırma sağlanmaktadır.

Çözünürlük açısından birbirine yakın bileşenlerin bulunduğu karışımlarda, fraksiyonlara ayırma metodu ile maddelerin orijinal matriks içindeki bağıl dengelerinin de değiştirilmesi mümkündür. Bu şekilde, maddenin matriks içindeki miktarının istenildiği şekilde değiştirilmesi olasıdır.

Bağıl uçuculukları birbirine çok yakın olan bileşenler içeren matrikslerde ise, ekstraksiyon ile bileşenlerin ayrılması mümkün değildir. Bu gibi durumlarda daha etkin

bir ayırım sağlamak için ekstraksiyon işlemi ile rektifikasyon işleminin birlikte kullanıldığı durumlar vardır. Çok bileşenli sistemlerde fraksiyonlara ayırma işleminin etkinliğinin artırılması amacı ile sisteme “entrainer” olarak adlandırılan, uçuculuk değerleri ortalama bir değere sahip maddeler de eklenebilir. Ana çözücüye “entrainer” (sürükleyici) katılması, sadece toplam çözünürlüğü artırmakla kalmayıp, bileşenlerin bağıl çözünürlükleri arasındaki farkın da artmasını sağlayarak maddenin ayırımını kolaylaştırmaktadır.

Sisteme uygun tipte “entrainer” lerin ortama katılması sonucunda;

- gereksinim duyulan basınç ve sıcaklık değerlerinin azaldığı,
- verimin arttığı,
- proses süresinin kısaldığı ve
- ulaşılan fraksiyon derecesinin (madde saflığının) arttığı saptanmıştır (RIZVI et al., 1986b).

Bu işlemlerde yaygın olarak kullanılan “entrainer” ler arasında etanol, su, aseton ve metanol sayılabilir.

Ekstraksiyon işlemlerinde CO₂ kullanımının getirdiği diğer avantajları da şu şekilde sıralamak mümkündür (DE FILIPPI, 1982; HYATT, 1984; TANIGUCHI et al., 1985; HIERRO, 1992; KANE et al., 1992):

Faz Dengesi:

- Düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon ve oksijenli organik bileşikler ile kolayca karışabildiği için iyi bir çözücüdür.
- Sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan, sulu çözeltilerden organik maddeleri kolaylıkla ekstrakte etmesi mümkündür.
- Diğer organik çözücüler ile karşılaştırıldığında uçuculuğu yüksektir. Bu nedenle ürünün kazanımı ve CO₂’nin sisteme yeniden çevrilmesi oldukça kolaydır.

Taşıma özellikleri:

- Viskozitesi düşüktür,
- Diffüzyon katsayısı yüksektir,
- Yüzey gerilimi düşüktür,
- Isıl iletimi iyidir.

Termodinamik özellikleri:

- Kritik noktası kolay ulaşılabilir bir değerdir (73.8 bar, 304.2 K).
- Buharlaşma entalpisi düşüktür. Özellikle kritik noktada düşük enerjiye ihtiyaç duyar.

Güvenirlilik:

- Toksik bir özellik göstermez.
- Çevre kirliliği açısından herhangi bir problem oluşturmaz.
- Yanıcı-patlayıcı değildir.
- Korozif özellik göstermez.

Ekonomi:

- Maliyeti düşüktür.
- Kolaylıkla ve saf halde elde edilmesi mümkündür.

2.2. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Avantaj ve Dezavantajları

Yukarıda yapılan açıklamalara göre, süperkritik akışkanlar kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon yönteminin diğer ayırma yöntemlerine göre taşıdığı avantaj ve dezavantajlar ise şu şekilde sıralanabilir (BOTT, 1980; 1982; RIZVI et al., 1986a; PALA VE SAYGI, 1988; FISHER, 1989):

- Kaynama noktası yüksek olan maddeler düşük sıcaklıkta uçucu hale getirilebilmektedirler.

- Çözücü ve çözünen maddenin geri kazanımı oldukça kolay olmaktadır. Çözücünün tekrar kullanımı sözkonusu olduğundan tasarruf sağlanabilmektedir.
- Isıya hassa maddeler, çalışılan işlem koşullarında zarar görmez.
- Elde edilen ekstraktın taşıdığı özellikler doğal matriks içinde taşıdığı özelliklere yakındır. Diğer ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktın bazı özellikler değişebildiği gibi, yeni tipte özelliklere sahip bazı maddelerin de oluşumu mümkündür.
- Çözücü olarak CO₂ kullanımı ile, ekstraktta herhangi bir kalıntı olmamakta, toksik açıdan bir problem oluşturmamaktadır (SINHA et al., 1992).
- İşlem oksijensiz bir ortamda gerçekleştirildiğinden olumsuz bazı reaksiyonların önüne geçilmektedir.
- Süperkritik fazda bulunan gaz, aynı özellikteki sıvı ile karşılaştırıldığında 1/3 oranında veya daha fazla bir yoğunluğa sahipken, viskozitesi 1/5 veya daha az bir değerdedir. Bu neden ile, ekstrakte edilecek maddenin bulunduğu katı matriks içinde daha hızlı bir şekilde daha derine nüfuz edebilecektir. Böylece oluşan büyük miktardaki iç kütle transferi ile doğal matrikslerden diğer yollar ile alınamayan maddelerin alınmasında kolaylık sağlanmaktadır.
- Kullanılan çözücünün yüzey geriliminin düşük olması nedeni ile mikro gözenekli maddelerden ekstraksiyon kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.
- Gıda maddesi içinde istenilen bir maddeyi fraksiyonlarına ayırarak ekstrakte etmek mümkündür.
- Çalışma koşulları çevre açısından bir sorun yaratmaz.

Tüm bu avantajlarının yanı sıra, süperkritik ekstraksiyonun dezavantajları da şöyle sıralanabilir:

- Yüksek basınç değerlerine ulaşabilmek için kullanılan cihazın getirdiği ilk yatırım maliyetinin yüksek olması (ANON, 1990),
- Bu cihazın bakım maliyetinin yüksek olması (ANON, 1990),
- Proses içinde herhangi bir şekilde enerjinin geri kazanımı sağlanamıyorsa, işlemin ekonomik olmaması yanında elde edilen ürünün maliyetinin de yüksek olması,

- Yöntem ile ilgili olarak bazı termodinamik özelliklerin halen tam olarak anlaşılamamış olması.

2.3. CO₂ Kullanılarak Gerçekleştirilen Süperkritik Ekstraksiyon İşleminin Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları

Süperkritik Ekstraksiyon işlemi, gıda sanayiinin çok değişik alanlarında uygulama bulmaktadır. Tablo 2.3.'de süperkritik ekstraksiyon işleminin gıda sanayiindeki uygulama alanları kaynakça gösterilerek topluca verilmiştir.

Tablo 2.3. Süperkritik Ekstraksiyon İşleminin Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları

UYGULAMA	Kullanılan Hammadde	Kaynaklar
Aroma ve aroma ekstraktları üretimi	Limon kabuğu Karabiber Badem Baharatlar Şerbetçi otu Defne yaprağı Cardamom Nane Okaliptüs Anason Limon Kahve Soğan Genel	Calame ve Steiner, 1982 Calame ve Stainer, 1982 Calame ve Steiner, 1982 Vitzthum and Hubert, 1980 Vollbrecht, 1982; Gardner, 1982 Adaşoğlu ve ark., 1991 Gopalakarishnan ve Narayanan, 1991 Özer ve ark., 1992; Platin ve ark., 1994 Simoes et al., 1990 Söyler ve ark., 1992 Temelli ve ark., 1988 Roselius et al., 1982 Sinha et al., 1992 Bundschuh et al., 1986 Hawthorne et al., 1988 Moyler et al., 1988 Kollmanberger ve Nitz, 1993

Yağ üretimi	Soya fasülyesi Yerfıstığı Kolza Mısır Pirinç kepeği Lampante Hindistan cevizi Canola Balık yağı Cotton seed Buğday Kakao Antarctic Krill Zeytin Kümes hayvanları Sebze ve hayvansal maddeler Yağlı tohumlar (genel) Genel	List et al., 1985; Eldridge et al., 1986 Stahl et al., 1978; Santerre et al., 1994 Stahl et al., 1978 Christianson et al., 1984; List et al., 1984b; Wu et al., 1990; Zhao et al., 1987 Ramsay et al., 1991 Bondioli et al., 1992 Stahl et al., 1978 Fattori et al., 1988 Krukoniş, 1989; Nilsson et al., 1989 List et al., 1984a Taniguchi et al., 1985 Irani ve Funk, 1977 Yamaguchi et al., 1986 Zosel, 1982 Snyder et al., 1993 Dakovic et al., 1989; King et al., 1989; Tilly et al., 1990 Hierro et al., 1992 Stahl et al., 1980; Stahl et al., 1984; Snyder et al., 1984; Bulley et al., 1984; List et al., 1989a-b Wells et al., 1990 Quirin et al., 1987
Yağ rafinasyonu	Yağ asitlerinin uzaklaştırılması	Maddocks ve Gibson, 1977; Brunetti et al., 1989; Gonçalves et al., 1991; Liang et al., 1991; Mishra et al., 1993; Nilsson et al., 1993
Fraksiyonel ayırma	Süt Yağ asitleri	Bhaskar et al., 1993 Panzer et al., 1978; Peter ve Brunner, 1978

Kolesterol giderilmesi	Biftek Yumurta sarısı Balık	Chao et al., 1991 Froning et al., 1990 Hardardottir et al., 1988
Diğer	Kromatografi Protein ve aminoasit eldesi Portakal suyu kalitesine etki Portakal suyundan pektinesterazın giderilmesi Sterilizasyon Limon suyu acılığının giderilmesi Polifenol oksidaz aktivitesine etki Kahveden kafein giderilmesi	Proot et al., 1986; Sugiyama et al., 1988; Huston et al., 1991; Chester et al., 1992; Kane et al., 1992; King et al., 1990 Weder, 1984 Arreola et al., 1991 Balaban et al., 1991 Kamihira et al., 1987 Kimball, 1987 Pekyardımcı ve Balaban, 1992. Zosel, 1981

Buradan da görüleceği gibi, süperkritik ekstraksiyon ile yapılan çalışmalar daha çok aroma ve esansiyel yağ üretiminde yoğunlaşmaktadır. Son yıllarda yoğun araştırma konuları arasına giren süperkritik ekstraksiyonun, her geçen gün yeni uygulamalarda kullanıldığı da gözlenmektedir.

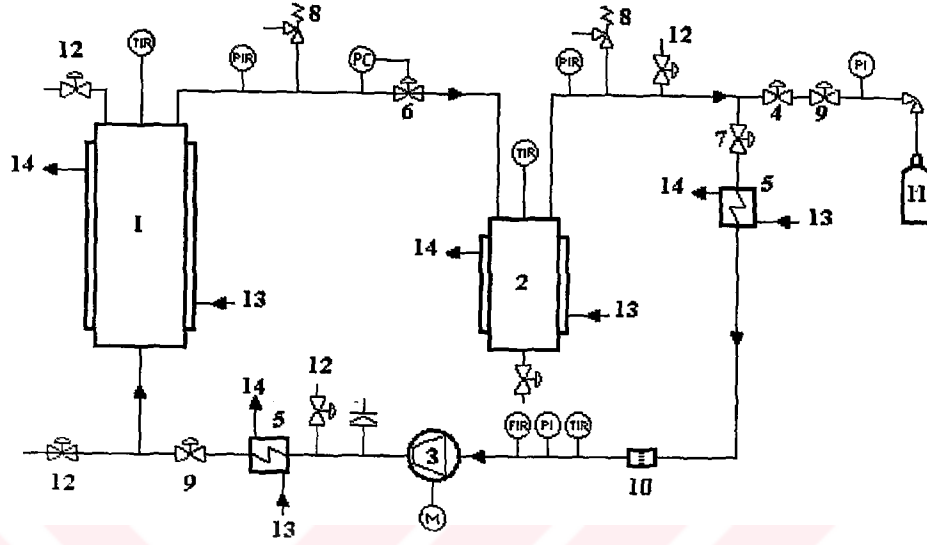
2.4. Süperkritik Ekstraksiyonda İşlem Aşamaları

Yöntem esas olarak, çözücü olarak kullanılan akışkanın sıkıştırılması, süperkritik evrede ekstraksiyon işlemi, meydana gelen karışımın genleştirilmesi ve çözücünün ekstrakttan ayrılması aşamalarından oluşmaktadır.

İşlem, çözücüyü kritik basınç üzerinde istenilen basınca çıkarabilmek için bir çözücü kompresör ve pompası, ekstraksiyon işleminin gerçekleşeceği ekstraktör, çeşitli noktalarda sıcaklık ve basınç kontrol sistemleri ile, çözücüyle ekstraktı ayırmada

kullanılan separatör olmak üzere dört temel eleman üzerinde gerçekleşmektedir. Bunların yanısıra, işlemin amaca uygun şekilde gerçekleştirilebilmesi için pompalar, valfler, basınç düzenleyiciler, akış ölçerler, akışkan sıcaklığını kontrol etmek amacıyla kullanılan ısıtıcı/soğutucular v.b. cihazlar da sistemde yer almaktadır (PALA ve SAYGI, 1988; RIZVI et al., 1986a).

Şekil 1.3.'te ekstraksiyon sisteminin genel akış şeması verilmiştir. Burada, süperkritik özellik kazanarak çözücü olarak kullanılacak olan akışkan, çelik tüpten (11), valfin (4) açılması ile çıkıp, ısı değiştiriciden (5) geçerek, kompresör (3) tarafından emilmekte ve sıkıştırılmaktadır. Bu aşamalardan geçen akışkan, kritik değerlerine ulaşır ve ekstraktöre (1) gönderilir. Ekstraktörde basınç ekstraksiyon basıncına ulaştıktan sonra basınç kontrol düzenleyicisi (6) ile selenoid valf açılır ve karışım seperatöre (2) geçerek, burada genişletilir ve basıncıyla sıcaklığı düşürülür. Basınç ve sıcaklığın düşmesi ile, çözücü içerisinde çözünmüş bulunan maddenin çözünürlüğü azaldığından bu madde, seperatörün alt kısmında toplanır ve buradan valfler yardımı ile toplama kaplarına alınır. Seperatördeki basıncın dengeye gelmesinden sonra, (4) nolu valf kapatılıp (7) nolu valf açılarak ekstrakttan uzaklaştırılan çözücü yeniden sisteme verilir ve döngü tamamlanır. Sistemde meydana gelebilecek kayıplar, (4) nolu valfin açılarak, sisteme yeniden gaz akışı sağlanması ile karşılanabilir (RIZVI et al., 1986b; PALA ve SAYGI, 1988; DAKOVIC et al., 1989).



- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1- Ekstraktör | 11- Çözücü tüpü |
| 2- Seperatör | 12- Gaz çıkışı |
| 3- Kompresör | 13- Su girişi |
| 4- Gaz giriş valfi | 14- Su çıkışı |
| 5- Isı değiştirici | T : Sıcaklık |
| 6- Basınç ayarlayıcı | P : Basınç |
| 7- Çevrim ventili | F : Akış |
| 8- Güvenlik ventili | I : Gösterge |
| 9- Geri tepme ventili | R : Kayıt |
| 10- Filtre | C : Kontrol |

Şekil 2.3. Süperkritik Ekstraksiyon Sistemi Genel Akış Şeması

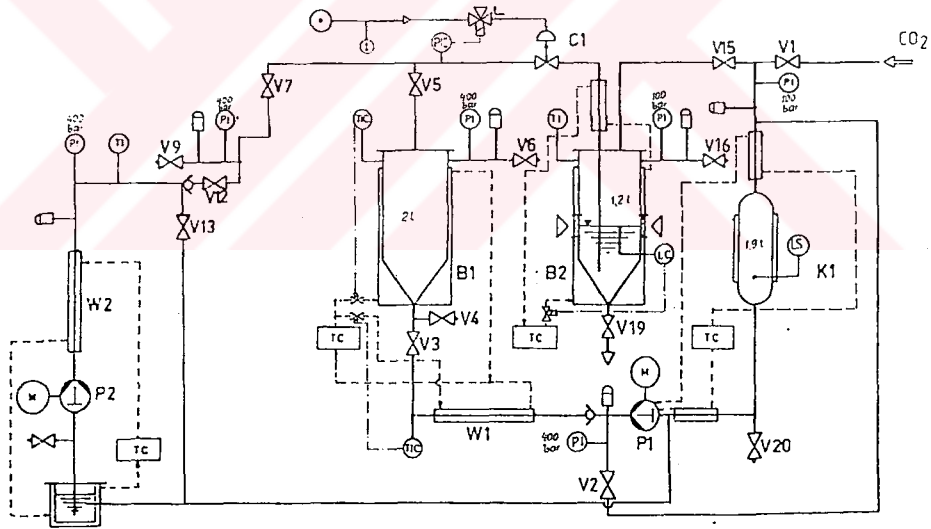
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Ekstraksiyon denemelerinde materyal olarak Fiskobirlikten sağlanan “Fındıklar” (*Coryllus avellana L.*) kullanılmıştır.

3.2. Denemelerde Kullanılan Süperkritik Ekstraksiyon Sistemi

Denemeler, İsviçre yapımı SITEC marka, 201-300-AF model katı-sıvı süperkritik ekstraksiyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın Şeması Şekil 3.1.’de gösterilmiştir. Sistemde bulunan ekipmanların özellikleri ise ayrıca belirtilmiştir.

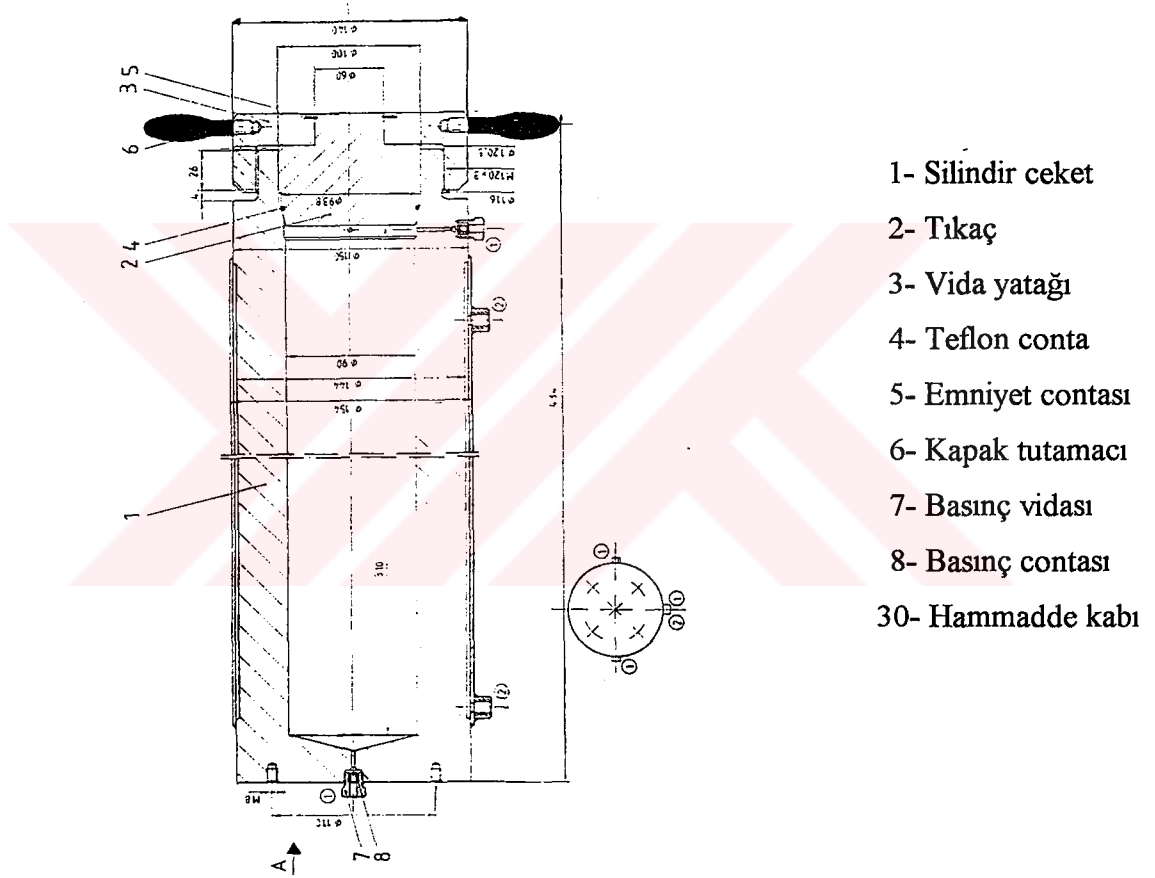


B1: Ekstraktör, B2: Separatör, K1: CO₂ kabı, P1: CO₂ pompası, W1: CO₂ ısıtıcısı, P2: Freon pompası, W2: Freon ısı değişiricisi, C1,C2: Basınç dengeleyiciler, V1-V20: Vanalar, PI: Basınç ve TI: Sıcaklık göstergeleri

Şekil 3.1. Süperkritik Ekstraksiyon Cihazı Akış Şeması

3.2.1. Ekstraktör (Ceketli)

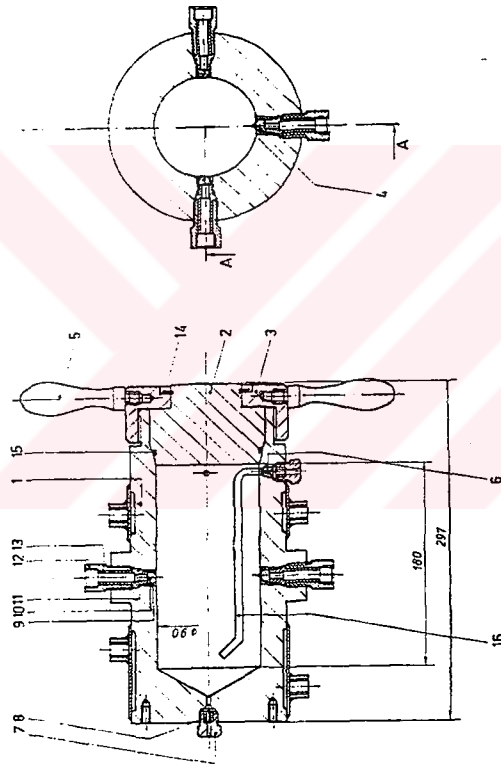
Kapasite	: 2 litre
Max. Basınç	: 300 bar
Max. Sıcaklık	: 80°C
Yapıldığı malzeme	: AISI 316 Ti



Şekil 3.2. Ceketli Ekstraktör

3.2.2. Separatör

Kapasite	: 1.2 litre
Max. Basınç	: 100 bar
Max. Sıcaklık	: 60°C
Yapıldığı malzeme	: AISI 316 Ti

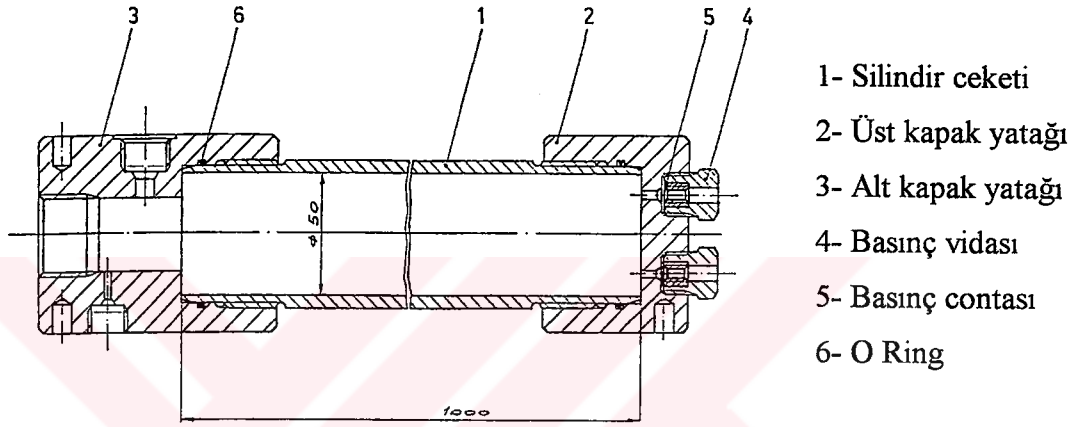


- 1- Silindir ceket
- 2- Kapak
- 3- Vida yatağı
- 4,10- Safır başlık
- 5- Kapak tutamacı
- 6- Conta
- 7- Basınç vidası
- 8- Basınç contası
- 9- Kapak
- 11,15- Conta
- 12,13,14- Gözetleme yuvası,
tıkacı ve camı
- 16- CO₂ dönüş hattı

Şekil 3.3. Ceketli Separatör

3.2.3. Ön Soğutmalı CO₂ Tankı

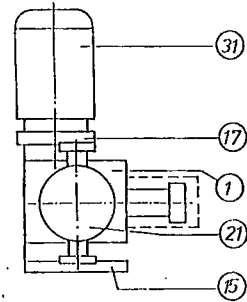
Kapasite	: 1.9 litre
Max. Basınç	: 100 bar
Max. Sıcaklık	: -10°C - +20°C



Şekil 3.4. CO₂ Tankı

3.2.4. CO₂ Pompası (Diyaframalı)

Model no	: 12-240222-010
Max. Kapasite	: 18 litre / saat
Max. Basınç	: 300 bar
Elektrik motoru	: 3x380 V / 50 Hz
Güç	: 1.35 kW



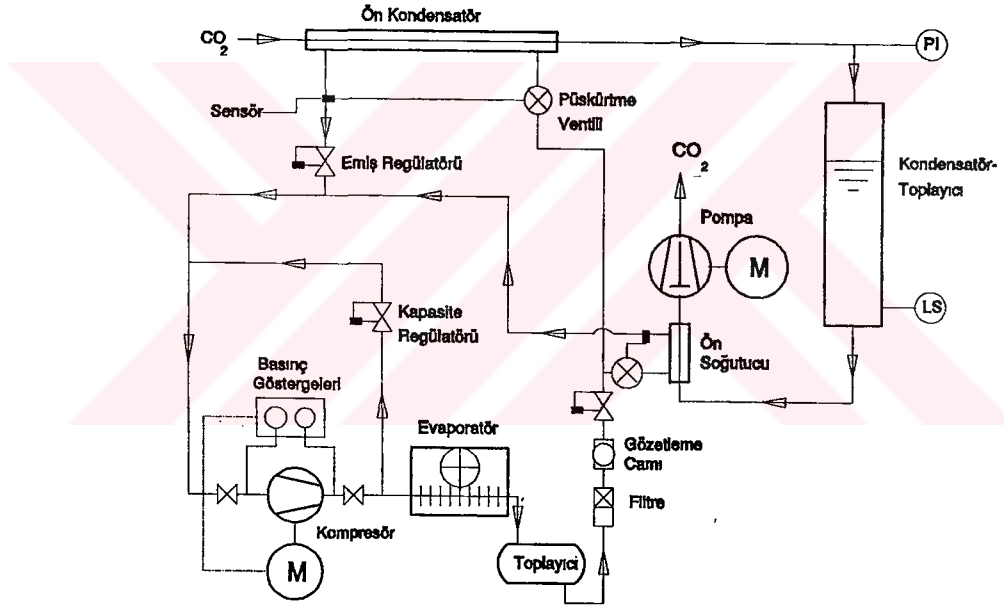
1- Sürücü, 15- Ayak, 17- Sürücü flanşı,
21- Pompa diyafram kafası, 31- Motor
Şekil 3.5. CO₂ Pompası

3.2.5. CO₂ Isıtıcısı (W1)

Max. Basınç : 300 bar
Max. Sıcaklık : 80°C

3.2.6. Soğutma Ünitesi (Hava soğutmalı)

Elektrik motoru : 3x380 V / 50 Hz
Güç : 0.74 kW
Soğutucu Akışkan : Freon R-12



Şekil 3.6. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Soğutma Ünitesi

3.2.7. Termostatlar

Max. Sıcaklık : 150°C
Isıtma Kapasitesi : 2000 W

3.3. Gerçekleştirilen Denemeler

Her bir deneme, ekstraktöre 500 g. kabuğu soyulmuş fındık konularak gerçekleştirilmiştir. Denemelere başlanmadan önce, ekstrakte edilmiş üründe yağ, nem, kül, protein, kuru madde, mineral madde ve renk analizleri yapılmış, ekstraksiyondan sonra da aynı işlemler tekrarlanarak meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Ekstraksiyon öncesi ve sonrası fındığa uygulanan analizler ve sonuçları Bölüm 3.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.3.1. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin İşleyişi ve Operasyon Koşullarının Sağlanması

- Ana şalter açılır. Eğer basınç kontrol düğmesinde kırmızı ışık yanarsa iptal düğmesine basılır.
- Soğutma ünitesi on/off düğmesine basılarak devreye sokulur. Yeşil ışık sistemin devrede olduğunu gösterir.
- Sistemde istenen çalışma sıcaklıklarını ayarlamayı sağlayan termostatlar çalıştırılır.
- CO₂ ısı değiştiricisi ve Ekstraktör'e ait sıcaklık kontrol ünitelerinde çalışma sıcaklığı ayarlanır. Ekstraktör bölümünün sıcaklık kontrol ünitesi çalıştırılır. CO₂ sıcaklık bölümünün sıcaklık kontrol ünitesi ise henüz çalıştırılmaz.
- Gerekli olan ekstraksiyon basıncı cihazın basınç kontrol ünitesinde ayarlanır.
- Ekstrakte edilecek ürün ekstraktör haznesine konup filtre tabakası üzerine konur ve kelepçeler kapanarak sıkılır. Şişen ve hacmi artan ürünlerde ekstraktör yarıya kadar doldurulur.
- Kapatılan ürün haznesi ekstraktör içine yerleştirilir ve ekstraktörün kapağı sıkıca kapatılır.
- Bu işlemlerden sonra, V1, V20, V4, V6, V7, (V8), V16 VE V19 vanaları kapatılır ve V2, V3, V5, V15 vanaları açılır.
- Termostatik sirkülasyon cihazlarının su banyoları kaydedilen sıcaklıklara ulaşana kadar beklenir.

Bu işlemlerden sonra ekstraksiyon işlemine başlanır.

- CO₂ tüpünün vanası açılır.
 - V1 vanası yavaş yavaş açılır.
 - Kondenserdeki CO₂ seviyesinin minimuma gelmesi beklenir.
 - Separatör ve ekstraktör içindeki havanın alınması için önce V6 vanası ve daha sonra da V16 vanası yavaş yavaş açılır ve kapatılır.
 - CO₂ pompası çalıştırılır. 1-2 dk. sonra V2 vanası kapatılır. Vananın kapanmasından sonra ekstraktördeki basınç yavaş yavaş yükselir.
 - CO₂ sıcaklık ünitesi çalıştırılır ve ekstraksiyon işlemi başlar.
 - Ekstraksiyon işlemi sırasında elde edilen ekstrakt separatörün alt kısmında toplanır ve V19-1 ve V19-2 vanalarından alınarak öngörülen analizler yapılır. Denemeler sırasında saatte bir örnek alımı gerçekleştirilmiştir.
 - CO₂ pompasının basma kapasitesi yetersiz görülürse pompa devri pompa üzerinden ayarlanır. Eğer ayarlama sonucunda değişiklik olmazsa V2 vanası kısa süreli olarak açık tutulur ve pompadaki hava alınarak basınç yükselmesi sağlanır.
 - Separatöre gelen karışımdaki ekstrakt yavaş yavaş sıvı hale dönüşür. Ekstrakt çöker ve separatör altında toplanır. Diğer yandan gaz haldeki CO₂ kondensere gider ve burada sıvı hale geçerek saf çözücü olarak tekrar sistemde döngüye girer.
- Ekstraksiyonun tamamlanmasından sonra,
- CO₂ pompası (P1) kapatılır.
 - V3 vanası kapatılıp V2 vanası açılır.
 - Ekstraktördeki basınç tamamen giderilene kadar, findıkları kırmayacak derecede V6 vanası yavaş yavaş açılır. Basınç düşürüldükten sonra ekstraktör açılır.
 - Ekstrakte edilmiş örnek hazneden alınıp hazne temizlenir.
 - Separatörde kalan son ekstrakt ta alınır ve separatör, özellikle separatörün seviye kontrolünde kullanılan safir başlık temizlenir.
 - CO₂ tankı K1 deki basınç V20 vanası ile tahliye edilir veya V1 vanası açık bırakılır.

Bu aşamalardan sonra işlem tamamen bitmiştir. Şalter kapatılır. Yeni denemeler için aynı işlemler baştan tekrarlanır.

3.4. Analiz Yöntemleri

Denemeye alınan fındıklarda, süperkritik ekstraksiyon öncesi ve sonrasında toplam yağ, yağ asitleri, nem, kül, protein, B₁, B₂, ve E vitaminleri, çeşitli mineral (demir, potasyum, kalsiyum, magnezyum, çinko) analizleri ve renk değerlendirmesi yapılmıştır. Kullanılan analiz yöntemleri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.4.1. Kimyasal Analizler

Analizlerde kullanılan analitik saflıktaki kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

3.4.1.1. Toplam Yağ Analizi

-Prensip : Ekstraksiyon
-Kaynak : IUPAC, 1979, Method 1-122

Gerekli cihaz ve malzemeler

- Etüv (Heraeus - 220°C'ye ayarlanabilen)
- Desikatör
- Hassas terazi (Sartorius - ± 0.1 g. hassasiyette)
- Maşa
- Blender (Waring)
- Kartuş
- Yağsız yün veya pamuk
- 250 ml.'lik şilifli balon
- Rotary evaporatör (Büchi - R 110)
- Su banyosu (Termal Lab.)
- Ekstraksiyon için çözücü (n-hekzan veya petrol eter (Kaynama noktası 50-70°C))

İşlem

İşleme başlamadan önce, sabit ağırlığa getirilmek amacıyla, kullanılacak yağ balonları 105°C sıcaklıktaki etüvde 1 saat süreyle bekletilip desikatöre alınır ve oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanır. Balonlar bir maşa yardımıyla hassas terazide tartılır (m_0). Öğütülmüş iç fındık örneğinden 10 g alınarak (m) kartuşa konur. Kartuşun üzeri yağsız pamuk ile kapatılarak örneğin çözücü ile akması engellenir. Kartuş ekstraksiyon haznesine yerleştirilir ve üzerine 150 ml. çözücü ilave edilir. Ekstraksiyon haznesinin bir ucu geri soğutucuya, diğer ucu yağın toplanacağı (daha önceden sabit tartıma getirilen) balona bağlanır ve sistem su banyosu üzerine yerleştirilir. Su banyosu sıcaklığı kullanılan çözücünün kaynama noktasına göre ayarlanır ve ekstraksiyon işlemi başlatılır. Ekstraksiyon süresi örneğe göre değişmekle birlikte yaklaşık 8 saattir.

Elde edilen ekstraktta bulunan çözücü, sadece yağ kalıncaya kadar rotary evaporatörde uçurulur. İçinde yağ bulunan balon 105°C deki etüve konularak yarım saat bekletilir, daha sonra desikatöre alınarak soğutulur ve tartım yapılır (m_1). Bu işlem en az iki paralelli olarak yürütülür ve iki sonucun aritmetik ortalaması alınır. Paralel denemeler arasındaki fark % 1'den büyük olmamalıdır.

Hesaplama

$$\% \text{ Yağ} = (100 \times (m_1 - m_0)) / m \quad (3.1)$$

3.4.1.2. Yağ Asitlerinin Tayini

—
Prensip : Gaz Kromatografisi (GC)
Kaynak : IUPAC, 1979, Method 2-302

Gerekli cihazlar ve kimyasal maddeler:

250 ml'lik reaksiyon balonu

Hassas terazi (Sartorius - ± 0.1 g. hassasiyette)

Ceketli ısıtıcı (Termal Lab.)

Geri soğutucu

25 ml'lik balon jöje

Pipet

Enjektör

0.5 N Metanolik NaOH

% 12'lik BF_3 - Metanol kompleksi (Boron triflorür)

Saf n-Heptan

Doygun tuz çözeltisi

Na_2SO_4

İşlem

Toplam yağ analizi yöntemine göre elde edilen fındık yağından 0.150 - 0.200 g tartılarak, 250 ml'lik bir reaksiyon balonu içerisine alınır. Üzerine 0.5 N, 5 ml metanolik NaOH ilave edilir. Reaksiyon balonu, ceketli ısıtıcı üzerinde geri soğutucuya bağlanır. Bu şekilde 5 dk süreyle sabunlaştırma işlemi yapılır. Sabunlaştırma sonunda geri soğutucu üzerinden balon içerisine 5 ml. % 12'lik boron triflorür ilave edilir. 2 dk. ısıtıcı üzerinde bekletilerek yağ asitleri metil esterlerine dönüştürülür. Yağ asidi metil esterlerini bir solvent içerisinde toplamak için yine soğutucu üzerinden 5 ml. n-heptan ilave edilerek 1 dk. ısıtıcı üzerinde bekletilir. Daha sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon durdurulur.

Reaksiyon balonundaki içerik 25 ml.'lik balon jöje'ye alınır, doygun tuz çözeltisi ile 25 ml'ye tamamlanır. Üst kısımda oluşan heptan fazından pipet yardımıyla tüp içerisine alınır. Heptan fazını tamamen sudan arındırmak amacıyla üzerine biraz Na_2SO_4 ilave edilir ve iyice karıştırıldıktan sonra Na_2SO_4 'ün dibe çökmesi sağlanır. Elde edilen karışımdan 1 µl'lik kısım GC'ye enjekte edilir. GC şartları aşağıda verilmiştir.

Kolon sıcaklığı : 200°C

Enjeksiyon bölümü sıcaklığı : 240°C

Detektör sıcaklığı	: 250°C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Gaz akış hızı	: 2.2. ml/dak.
Yakma gazı	: Hidrojen ve hava
Kolon ölçüleri	: Boy = 25 m, İç çap = 0.22 mm., Film = 0.25µm.
Kolon maddesi	: Aluminyum kaplama
Kolon fazı	: BP 20
Maksimum kolon sıcaklığı	: 250°C

GC kolonunda yağ asitlerinin ayrışmasına bağlı olarak her yağ asidi ayrı zamanlarda kolonu terk eder, sistem otomatik olarak çıkış süresine ve yağ asidi miktarlarına göre pikleri oluşturur ve yağ asidi yüzdelerini hesaplar. Örnek pikleri standart yağ asidi pikleri ile karşılaştırılarak kalma sürelerine göre yağ asitleri belirlenir.

3.4.1.3. Nem Tayini

Prensip	: Etüvde kurutma
Kaynak	: TSE, 1978. İç Fındık Standardı. TS 3075

Gerekli cihaz ve malzemeler

- Etüv (Heraeus - 220°C'ye ayarlanabilen)
- Hassas terazi (Sartorius - ± 0.1 g. hassasiyette)
- Blender (Waring)
- Desikatör
- Örnek kabı (7-8 cm çapında petri kapları)
- Spatül

İşlem

Fındık örnekleri blenderda 1-2 dk öğütülür ve homojenize edilir. Örnek kapları $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ deki etüvde yaklaşık 1 saat tutularak sabit tartıma getirilir ve tara olarak tartım değeri kaydedilir (m_0). 5 g öğütülmüş örnek darası alınmış kaba konur (m_1). Deneme en az iki paralel ile yürütülür. İçinde örnek bulunan kaplar $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ deki etüvde 4 saat bırakılır. Bu sürenin sonunda etüvden alınan örnek kapları desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve ağırlıkları belirlenir. Örnek içeren kaplar tekrar etüve konur ve 30 dk daha kurutulur. Tekrar desikatöre alınıp soğutulur ve tartılır. Kap ağırlıkları (m_2) sabit tartıma gelinceye kadar kurutuma işlemine devam edilir, örneğin ağırlık kaybından nem miktarı hesaplanır.

Hesaplama

$$\% \text{ Nem} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.1.4. Kül Tayini

Prensip : Kül fırınında yakma
Kaynak : AOAC, 1984, p.1141

Gerekli cihaz ve malzemeler

- Kül fırını ($525\pm 25^{\circ}\text{C}$ de kontrol edilebilen)
- Hassas terazi (Sartorius - ± 0.1 g. hassasiyette)
- Blender (Waring)
- Desikatör
- Porselen veya platin krozeler

İşlem

- Fındık örnekleri 1-2 dk süre ile öğütölüp homojenize edilir.
- Boş krozeler 525°C deki kül fırınında tutularak sabit ağırlığa getirilir ve ağırlıkları kaydedilir (m_1).
- 5-10 g homojenize örnek kroze içine tartılır (m_0). En az iki paralel örnekle çalışma yapılır.
- Örneklerin ön yakma işlemi bunzen bek üzerinde ve çeker ocak içerisinde yapılır. Ön yakma işlemi tamamlanan örnekler 525°C deki kül fırınına konur ve külün rengi beyaz oluncaya kadar yakma işlemine devam edilir.
- Daha sonra krozeler bir maşa yardımıyla desikatöre alınır ve oda sıcaklığına kadar soğutulur ağırlıkları kaydedilir.
- Krozeler tekrar fırına konur ve 30 dk süre ile yakma işlemi tekrarlanır.
- Krozeler desikatöre alınır, soğutulur ve tartılır (m_2). Bu işleme, sabit tartım elde edilinceye kadar devam edilir.

Hesaplama

$$\% \text{ Kül} = ((m_2 - m_1) / m_0) \times 100 \quad (3.3)$$

3.4.1.5. Protein analizi

Prensip : Kjeldahl protein tayin yöntemi

Kaynak : AOAC, 1990, p.1298; Kjeltex Auto 1030 Analyzer, Tecator Manual

Gerekli cihaz ve kimyasal maddeler:

- Tecator yakma tüpleri (250 ml'lik)
- Tecator digestion system 20 1015 Digestor - yakma ünitesi
- Tecator Kjeltex Auto 1030 Analyzer

- Hassas terazi (Sartorius - ± 0.1 g. hassasiyette)
- Blender (Waring)
- Sülfürik asit (H_2SO_4) sp. gr. 1.84, azot içermeyen.
- Kjeltabs (3.5 g. K_2SO_4 + 0.0035 g. Se) katalizör tabletleri
- NaOH çözeltisi (% 35-40)
- 0.1 N HCl çözeltisi
- Azot içermeyen tartım kağıtları
- Borik asit + indikatör solüsyonu

100 g borik asit 10 litre damıtık veya deiyonize suda çözülür. 100 ml. bromocresol green çözeltisi (100 mg bromocresol green, 100 ml. metanol içerisinde çözülür) ilave edilir. 70 ml. methyl red çözeltisi (100 mg methyl red 100 ml. metanol içerisinde çözülür) ve ilave edilir. 5 ml. 1 M (%4) NaOH ilave edilir. Alkali, pozitif kör değeri elde etmek için gereklidir. Hazırlanan bu karışıma "Receiver Solüsyonu" denilmektedir.

İşlem

- Fındık örneği, 1-2 dk. süre ile blender da öğütölüp homojenize edilir.
- Tartım kağıtlarına yaklaşık 1 g. örnek tartılıp, kağıdı ile birlikte temiz ve kuru yakma tüplerine konur. En az iki paralelle çalışma yürütölür.
- Ayrıca bu işlem, örnek konmadan kör olarak da en az iki kere yürütölür.
- Her bir yakma tüpüne bir adet kjeltabs katalizör tableti konur, 10-12 ml. H_2SO_4 ilave edilir ve tüpler hafif hafif çevrilerek karıştırılır.
- Tüp sporuna yerleştirilen tüplerin ağız kısmına vakum sistemi yerleştirilir ve maksimum hava akımı sağlayacak şekilde su trombu açılır.
- Hazırlanan bu sistem daha önce 420°C ye ısıtılmış yakma ünitesine yerleştirilir.
- 3-5 dk maksimum hava akımında yakma işlemi yapılır. Daha sonra hava akımı azaltılır ve 1saat süre ile yakma işlemine devam edilir.
- Bu sürenin sonunda, tüpler vakum sistemi ile birlikte yakma ünitesinden alınıp oda sıcaklığına kadar soğutulur.

- Örnek çözeltileri yeteri kadar soğuyunca, 60 ml. damıtık su ilave edilir. Su ilave ederken, eğer çözelti çok sıcaksa reaksiyon şiddetli olur ve sıçramalar ile örnek kaybı meydana gelebilir. Buna karşın, eğer çözelti çok soğuk ise, su ilave edildiğinde tuzlar çökebilir ve bunları çözmek zorlaşır (çökelti olmaması sağlanmalıdır, olduğu takdirde tüpler çok kısa bir süre için yakma ünitesine yerleştirilerek çözünme sağlanır).
- Kjeltac Auto 1030 Analyzer da çalışma şartları ayarlanır. Kjeldahl programı seçilir, aşağıda belirtilen sabit sayılarda iki kör yürütülür. Eğer sonuç ml. cinsinden alınacaksa B 1.000'e ayarlanır.

A:00.00

B: 1.000

Blank: .00

Kör için harcanan ml cinsinden asit miktarı ekrandan kaydedilir.

- Yakma tüpü distilasyon ünitesine yerleştirilir ve emniyet kapısı kapatılır.
- Cihazda distilasyon ve titrasyon otomatik olarak gerçekleşir.
- "Cycle Over" lambası yanınca ekrandaki değer kaydedilir ve emniyet kapısı açılır.

Hesaplama

$$\% N = ((14.01 \times M_{HCl} \times 100) \times (V_{HCl, \text{örnek}} - V_{HCl, \text{kör}})) / W \quad (3.4)$$

$$\% \text{ Protein} = \% N \times \text{Protein Faktörü} \quad (3.5)$$

M_{HCl} = Asidin molaritesi (mol/l)

$V_{HCl, \text{örnek}}$ = Örnek için titrasyonda harcanan asit miktarı (ml)

$V_{HCl, \text{kör}}$ = Kör için titrasyonda harcanan asit miktarı (ml)

W = Örnek ağırlığı (mg)

Protein Faktörü = Gıdaların türüne göre belirlenen bir faktör (Fındık için = 5.30 (LEES, 1975; MAYNARD, 1970))

3.4.1.6. Vitamin Analizleri

3.4.1.6.1. Tiamin (B₁ Vitamini)

Prencip : Otoanalizör AII Yöntem No: 479-77A (tiyokrom formasyonu)

Kaynak : Technican Auto Analyzer II Manual

Gerekli cihazlar ve kimyasal maddeler:

Otoanalizör (Technicon)

Otoklav (Webeco)

pH metre (Orion)

Manyetik Karıştırıcı (Ikamag RCT)

0.1 N %37'lik HCl

%15'lik NaOH

%0.26'lik Potasyumferriksiyanür [K₃Fe(CN)₆]

1.25 N NaCH₃COO

%1.5'lik HPO₃

Brij 35

İzobütanol

Metanol

Tiamin Standardı

Çözeltiler:

1- 0.1 N %37'lik HCl

2- NaOH Çözeltisi (%15):

5 g NaOH tartılır, distile su içinde eritilir, soğutulur, distile su ile 500 ml'ye tamamlanır.

3- Potasyum ferriksiyaniür %0.26 [$K_3Fe(CN)_6$]:

0.26 g [$K_3Fe(CN)_6$] tartılır, distile su içinde eritilir, 100 ml'ye tamamlanır.

4- 1.25 N $NaCH_3COO$

Susuz $NaCH_3COO$ 'dan 104 g tartılır, distile su içinde eritilir, 1 litreye tamamlanır.

5- HPO_3 (%1.5):

HPO_3 'ten 15 g tartılır, distile su içinde eritilir. 1 litreye distile su ile tamamlanır. $NaCH_3COO$ ile pH'ı 4,3'e ayarlanır.

6- Yıkama solüsyonu:

0.1 N HCl 1 litrelik beher içine alınır. pH, $NaCH_3COO$ ile 4.3'e ayarlanır ve 2 lt'lik behere konur. Üzerine 1 lt pH'ı 4.3 olan HPO_3 ilave edilir. (Toplam hacim 2 lt)

Örneğin Hazırlanması

Örnekten 1-5 g arası erlenlere tartılır. Üzerine 0,1 N HCl'den 50 ml ilave edilir, karıştırılır, 30 dak. süreyle 1 atmosfer basınçta otoklav edilir, daha sonra, oda sıcaklığına soğutulur. 1.25 N $NaCH_3COO$ ile pH 4.3'e ayarlanır. pH 4.3 olan HPO_3 ile hacmi 100 ml'ye tamamlanır, iyice karıştırılır ve süzülür. Süzülen örnekler otoanalizöre verilir.

Standartların Hazırlanması

a) Stok Standart...

50 mg tiamin standardı tartılır, distile suda eritilir. 250 ml distile suyla tamamlanır.

$$50 \text{ mg}/250 \text{ ml} = 0,2 \text{ mg/ml} = 200 \text{ } \mu\text{g/ml} \text{ iyice çalkalanır.}$$

b) Ara Standart

0.2 mg/ml'lik stok standarttan 1 ml alınıp hacmi 200 ml'ye 0.1 N HCl ile tamamlanır, iyice çalkalanır.

$$0,2 \text{ mg} \times 1/200 = 0,001 \text{ mg/ml} = 1 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

c) Çalışma Standardı

1 $\mu\text{g/ml}$ 'lik ara standarttan 2.5 - 5 - 10 - 15 ve 20 ml alınıp 100 ml'ye yıkama solüsyonu ile tamamlanır.

$$\text{St}_1 \text{ } 1 \text{ } \mu\text{g} \times 2.5/100 = 0,025 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_2 \text{ } 1 \text{ } \mu\text{g} \times 5.0/100 = 0,050 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_3 \text{ } 1 \text{ } \mu\text{g} \times 10/100 = 0,100 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_4 \text{ } 1 \text{ } \mu\text{g} \times 15/100 = 0,150 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_5 \text{ } 1 \text{ } \mu\text{g} \times 20/100 = 0,200 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Hesaplama:

Kalibrasyonu sağlanmış otoanalizöre çalışma standardı çözeltileri verilerek, vitamin konsantrasyonuna bağlı değişim gösteren pikler elde edilir ve standart eğri çizilir. Örneklerin içerdiği vitamin miktarları, standart eğriden yararlanılarak saptanır.

3.4.1.6.2. Riboflavin (B₂ Vitamini)

Prensip : Otoanalizör AII Yöntem No: 140-71A (permanganat oksidasyonu)

Kaynak : Technican Auto Analyzer II

Gerekli cihazlar ve kimyasal maddeler:

Otoanalizör (Technicon)

Otoklav (Webeco)

pH metre (Orion)

Manyetik karıştırıcı (Ikamag RCT)

0,1 N HCl %37'lik

NaCl

NaCH₃COO 1,25 N

KMnO₄ %1

Disodyum hidrojen fosfat Na₂HPO₄

Sodyum di hidrojen fosfat NaH₂PO₄

Sodyum bisülfat Na₂S₂O₅

Sodyumditiyonat Na₂S₂O₄

NaCH₃COO (%0.4)

Brij 35

Riboflavin standardı

CH₃COOH

NaOH

Çözeltiler:

1- 0.1 N HCl :

%37 lik HCl'den 8.3 ml alınır ve hacmi 1 lt'ye saf su ile tamamlanır.

2- %15'lik HPO₃ :

15 g. HPO₃ tartılır ve saf su içinde eritilir. Hacmi saf su ile 1 lt'ye tamamlanır ve NaCH₃COO ile pH'ı 4.3'e ayarlanır.

3- Seyreltme Çözeltisi:

20 g. HPO₃ ve 30 g. NaCl tartılır ve saf su içinde eritilir, 1 lt'ye tamamlanır. pH NaCH₃COO ile 1.9'a ayarlanır. Üzerine 1 ml Brij 35 ilave edilir, karıştırılır, süzülür (haftalık hazırlanır).

4- 1.25 N NaCH_3COO :

86.25 g NaCH_3COO , 300 ml distile su içinde eritilir. 500 ml'ye distile su ile tamamlanır.

5- %1'lik KMnO_4 :

1 g KMnO_4 tartılır, distile su içinde eritilir ve hacmi 100 ml'ye distile su ile tamamlanır.

6- Yıkama Solüsyonu:

500 ml 0.1 N HCl alınır. pH'ı 4.3'e NaCH_3COO ile ayarlanır. Buna hazırlanmış olan HPO_3 'ten ilave edilerek hacmi 1 lt'ye tamamlanır, üzerine 1 ml brij 35 ilave edilir.

7- Taşıyıcı Çözücü

500 ml yıkama solüsyonu üzerine 500 ml HPO_3 ilave edilir.

8- Fosfat Tamponu

2.22 g. Na_2HPO_4 ve 4.73 g. NaH_2PO_4 tartılır, sıcak saf su içinde eritilir, hacmi saf su ile 500 ml'ye tamamlanır, pH'ı 7'ye ayarlanır.

9- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Sodyum metabisülfid)

3.4 g Sodyum metabisülfid tartılır, fosfat buffer ile 100 ml'ye tamamlanır

10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Sodyum ditiyonat)

2 g Sodyum ditiyonat tartılır, %0.4'lük NaCH_3COO ile 100 ml'ye tamamlanır.

11- %0.4 NaCH_3COO

1.25 N NaCH_3COO 'dan 4 ml alınır, 100 ml'ye saf su ile tamamlanır.

Örneğin Hazırlanması

1-5 g arasında örnek beher içine tartılır. Üzerine 0,1 N HCl'den 50 ml ilave edilir ve hafifçe karıştırılır. 30 dakika süreyle 1 atmosfer basınç altında otoklav edilir, oda sıcaklığına getirilir. Örneklerin pH'ı önce NaOH ile 6.5'e yükseltilir, sonra HCl ile 4.5 'e indirilir. Hacim 100 ml'ye saf su ile tamamlanır, kaba filtre kağıdından süzülür.

Standardın Hazırlanması

1- Stok Standart

50 mg B₂ vitamin standardı tartılır, 15 ml CH₃COOH ile çözülür ve hacmi saf su ile 500 ml'ye tamamlanır.

$$50 \text{ mg} / 500 \text{ ml} = 0.1 \text{ mg/ml}$$

2- Ara Standart

Stok standarttan 10 ml alınır, saf su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bu karışımdan 20 ml alınır, HPO₃ ile 100 ml'ye tamamlanır.

$$0,1 \text{ mg} \times 10/100 \times 20/100 = 0,002 \text{ mg/ml} = 2 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

3- Çalışma Standardı Çözeltileri

Ara standart çözeltisinden 2.5, 5, 7.5, 10 ve 15 ml alınarak saf su ile 100 ml'ye tamamlanır.

$$\text{St}_1 2 \text{ } \mu\text{g} \times 2.5/100 = 0,05 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_2 2 \text{ } \mu\text{g} \times 5.0/100 = 0,10 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_3 2 \text{ } \mu\text{g} \times 7.5/100 = 0,15 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_4 2 \text{ } \mu\text{g} \times 10/100 = 0,20 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_5 2 \text{ } \mu\text{g} \times 15/100 = 0,30 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Hesaplama:

Belirli kalibrasyon sonucu oto analizörün vermiş olduğu standart piklerden yararlanılarak örneklerin içinde bulunan vitamin miktarları saptanır.

3.4.1.6.3 E Vitamini

Prensip : Emmerie-Engel renk reaksiyonuna göre spektrofotometrik yöntem.

Kaynak : AOAC, 1990

Gerekli cihazlar ve kimyasal maddeler:

Spektrofotometre (Milton Roy - 1201)

Rotary evaporatör (Büchi)

Kuvars küvet

Su banyosu (Nüve)

KOH (2 N)

Metanol

Peroksitsiz dietil eter

Hidrokinin

KOH 0.4 N

Na₂SO₄

N gazı

Benzol

Etanol

FeCl₃ (%2)

αα dipiridil (%5)

HCl (%37)

SnCl₂

Florosil

Cam pamuğu

Kaynama taşları

Fenolftalein (%1'lik)

Çözeltiler:

%0.2'lik FeCl_3 : 0.05 g FeCl_3 tartılır alkol ile 25 ml'ye tamamlanır.

%0.5'lik $\alpha\alpha$ dipiridil: 0,05 g $\alpha\alpha$ dipiridil tartılır 10 ml alkol ile hacmine tamamlanır.

Deneyin yapılışı:

5-10 g. fındık örneği tartılır. Üzerine 40 ml metanolik KOH, 5 ml peroksitsiz dietileter ve bir spatül ucu hidrokinin ilave edilir. 70°C'deki su banyosunda 40 dakika sabunlaştırma işlemi yapılır ve oda sıcaklığına getirilir (soğutulur). Ayırma hunisine alınır, üzerine 15 ml metanol, 40 ml distile H_2O , 50 ml dietileter eklenir, ekstraksiyon yapılır. Örnek üç kez aynı ekstraksiyon işlemine tabi tutulur ve alt faz atılır. Ekstraktın üzerine 15 ml 0.4 N KOH ilave edilir, su ile iyice yıkanır. Fenolftalein pembe renk vermeyinceye kadar işleme devam edilir. Ekstrakt susuz Na_2SO_4 'ten geçirilir ve rotary evaporatörde N gazı altında hafif kuruluğa getirilir. 5 ml benzol ilave edilerek balondaki örnek çözülür ve kolona dökülür.

Kolon Hazırlanması:

2 gr florosil + 0.125 g SnCl_2 + 5 ml %37 HCl hot plate üzerinde bir kroze içinde 3 dakika kaynatılır ve sıcak olarak kolona dökülür. 25 ml etanol + 25 ml benzol ile kolon yıkanır.

Okuma:

Işığın olumsuz etkisi nedeniyle örnek hazırlama işlemi karanlıkta yapılır. Kolondan alınan örneklere 1 ml alkolik %2 FeCl_3 + 1 ml $\alpha\alpha$ dipiridil + 5-10 ml alkol ilave edilir ve

hacim 25 ml'ye tamamlanır. 10 dakika sonra kör ile sıfırlanmış spektrofotometrede 520 nm'de okuma yapılır.

Kör: 1 ml FeCl_3 + 1 ml $\alpha\alpha$ dipiridil. Hacim 25 ml'ye alkol ile tamamlanır.

Standardın Hazırlanması

Stok Standart:

200 g. E vitamini standardı etanol ile 100 ml'ye tamamlanır.

$$200 \text{ mg}/100 \text{ ml} = 2 \text{ mg/ml}$$

Ara Standart:

2 mg / ml konsantrasyondaki stok standarttan 2.5 ml alınarak etanol ile 50 ml'ye tamamlanır.

$$2 \text{ mg} \times 2.5 \text{ ml}/50 \text{ ml} = 0,1 \text{ mg/ml} = 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Çalışma Standardı:

$$\text{St}_1 100 \text{ } \mu\text{g} \times 0.5/25 = 2 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_2 100 \text{ } \mu\text{g} \times 1/25 = 4 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_3 100 \text{ } \mu\text{g} \times 2/25 = 8 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_4 100 \text{ } \mu\text{g} \times 3/25 = 12 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_5 100 \text{ } \mu\text{g} \times 4/25 = 16 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$\text{St}_6 100 \text{ } \mu\text{g} \times 5/25 = 20 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Hesaplama:

Standartlara göre hazırlanmış grafikten örneklerin E vitamini miktarları hesaplanır.

3.4.1.7 Mineral Madde (Demir, Potasyum, Kalsiyum, Magnezyum, Çinko) Analizleri

Prensip : Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde elektronların yüksek ısı ile doygunluğa ulaştırılarak orbital atlaması esasına dayanır.

Kaynak

Örnek Hazırlanma : AOAC, 1990

Okuma Yapma : Hitachi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi 180-50 El kitabı

Gerekli cihazlar ve kimyasal maddeler:

Hot plate (Şimşek Labortechnik)

Kül Fırını (Naber - 200-1400°C)

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Hidroklorik asit

Perklorik asit

Nitrik asit

Örnek Hazırlama:

1- Kuru Yakma: Örnek platin kroze içine tartılır. Sonra bek alevinde kömürleşme olana kadar yakılır. Organik maddenin tamamen yok olması için kül fırınında 450-600°C arasında tutulur. Örnek tamamen kül olduktan sonra %2'lik HCl içinde çözülerek ölçülü balonda hacme tamamlanır ve çözülür.

2- Yaş Yakma: Bir beher içine tartılan örneğin üzerine 3 ml perklorik asit ve 10 ml nitrik asit ilave edilir ve hot plate üzerinde organik madde bitene kadar kaynatılır. Sonra asit uçurulur ve %2'lik HCl ile inorganik kısım eritilir. Ölçülü balonlara alınarak hacim tamamlanır.

Okuma:

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) sıvı içinde çözölen inorganik kısım, yüksek vakum ve ısı ile gaz haline gelir. Gaz halinde ısının daha da yükselmesi ile atomların elektronları enerji doygunluğuna ulaştığında orbital atlaması yapar. Bu işlemler katot lambanın optik yolu üzerinde meydana gelir. Bu esnada elektronlar katot lambanın yaydığı ışığın bir kısmını absorplarlar. Absorplamanın yoğunluğuna göre standartlar ve örneklerin okuması yapılır.

Hesaplama:

$$M \text{ (mg/100g)} = A.D. \times S.F. / \text{Örnek miktarı (g)} \quad (3.6)$$

A.D.= Absorpsiyon değeri (% , ppm veya ppb olabilir)

S.F.= Hazırlanan örneğin seyrelme değeri

Ağır Metal Analizi:

Kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), AAS ile grafit fırında aynı esaslarla yapılır.

Arsenik (As) ve civa (Hg), hidrür sitemle yapılır. Örnek hazırlama safhası diğer minerallerde olduğu gibidir.

3.4.2. Fiziksel Analizler

3.4.2.1. Renk Analizi

Prensip : Hunter Lab Renk Değerlendirmesi

Kaynak : Minolta, Chroma-Meter-CR-300 Instruction Manual

Gerekli cihaz:

Minolta CR-300 Chroma-Meter

İşlem:

Ekstraksiyon öncesi ve sonrası her bir örnek için cihaz ile ürün üzerinde 20 ayrı noktada ölçüm alınmış, elde edilen verilerin minimum, maksimum ve ortalama L,a ve b değerlerinden Hunter Lab skalasına göre renk değerlendirmesi yapılmıştır.

3.4.2.2. Duyusal Analiz

İşlem:

Ekstraksiyon öncesi ve sonrası fındıklar, çeşitli panelistler tarafından tekstürel ve lezzetsel açıdan değerlendirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ekstraksiyon Denemeleri

Ekstraksiyon denemeleri, değişik sıcaklık, basınç ve sürelerde gerçekleştirilerek ürün ile CO₂ özelliklerinde meydana gelen değişimlerin işlem sonucunda ürün üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu amaç ile gerçekleştirilen ekstraksiyon denemeleri aşağıda verilmiştir.

Ekstraksiyon İşlemi 1

Basınç (Bar)	: 200
Sıcaklık (°C)	: 45
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 4
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 40
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 468.70
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 70.80
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 68.85
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 354.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 322.70
Alınan yağ miktarı (g)	: 31.30
Alınan yağ oranı (%)	: 8.80

Ekstraksiyon İşlemi 2

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 45
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 4
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 60
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 461.15
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 70.80
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 68.34
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 354.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 315.15
Alınan yağ miktarı (g)	: 38.85
Alınan yağ oranı (%)	: 10.97

Ekstraksiyon İşlemi 3

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 45
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 6
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 90
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 353.75
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 76.20
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 66.36
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 381.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 234.75
Alınan yağ miktarı (g)	: 146.25
Alınan yağ oranı (%)	: 38.38

Ekstraksiyon işlemi 4

Basınç (Bar)	: 100 (2 saat) + 175 (2 saat) + 280 (4 saat)
Sıcaklık (°C)	: 40
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 12
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 180
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 450.98
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 68.00
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 64.52
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 340.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 290.98
Alınan yağ miktarı (g)	: 49.02
Alınan yağ oranı (%)	: 14.40

Bu ekstraksiyon işleminde, basıncın kademeli olarak yükseltilmesinin ekstrakt verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak 100 bar işlem basıncında 2 saatlik bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiş, 2 saatin sonunda basınç 175 bar'a çıkarılarak bu basınçta da 2 saat ekstraksiyon sağlanmıştır. Daha sonra işlem basıncı 280 bar'a çıkarılarak maksimum basınçta 4 saat ekstraksiyon sağlanmıştır. Toplam 8 saatlik ekstraksiyon sonucunda üründen 49.02 g. yağ alınarak findığın yağ içeriği % 68.00'den % 64.52'ye düşürülerek yağın % 14.4'ü alınmıştır. Buna karşılık 3. ekstraksiyon işleminde, 45°C'de 6 saatlik ekstraksiyon süresinde yağın % 38.38'i alınmıştır. Bu sonuç da, düşük sıcaklıkta işlem basıncının kademeli olarak artırılmasının ekstraksiyon verimini çok fazla etkilemediğini göstermektedir.

Ekstraksiyon İşlemi 5

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 40
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 12
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 180
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 417.40
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 68.00
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 61.66
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 340.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 257.40
Alınan yağ miktarı (g)	: 82.60
Alınan yağ oranı (%)	: 24.30

Ekstraksiyon İşlemi 6

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 40
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 12
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 180
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 409.40
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 68.00
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 60.92
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 340.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 249.40
Alınan yağ miktarı (g)	: 90.60
Alınan yağ oranı (%)	: 26.65

Ekstraksiyon İşlemi 7

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 40
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 12 saat + 3 saat basınç giderme + 7-8 saat dengeye gelme + 12 saat ekstraksiyon.
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 180
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 379.65
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 68.00
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 57.86
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 340.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 219.65
Alınan yağ miktarı (g)	: 120.35
Alınan yağ oranı (%)	: 35.40

Bu ekstraksiyonda, 12 saat ekstraksiyon ve 3 saatlik basınç düşürme süresinin ardından fındık içerisindeki yağın yüzeye yakın olan kısımdaki miktarı alınmıştır. Bu işlemin ardından, fındık içerisinde kalan yağın konsantrasyon farkından dolayı fındık yüzeyine doğru zaman içerisinde yayılacağı düşünülerek ürün 7-8 saat bekletilip tekrar 12 saatlik ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneme sonucunda 120.35 g. yağ alınmış, bu da fındığın yağ içeriğinin % 68'den % 57.86'ya düşmesini sağlamıştır. Alınan yağ miktarı oldukça iyi olmasına rağmen 24 saatlik ekstraksiyon süresi ve bu işlemin getireceği maliyet artışı nedeniyle işlemin ekonomik değildir. Bu tür bir işlem yerine, daha az maliyet getirecek ve daha iyi verim sağlayacak olan, sıcaklığın yükseltilerek ekstraksiyon süresinin kısaltılması denenmiş (Ekstraksiyon 8) ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi 8

Basınç (Bar)	: 280
Sıcaklık (°C)	: 45
Ekstraksiyon süresi (saat)	: 12
Basınç düşürme süresi (dk.)	: 180
Ekstraksiyon öncesi ürün miktarı (g)	: 500
Ekstraksiyon sonrası ürün miktarı (g)	: 261.83
Ekstraksiyon öncesi yağ içeriği (%)	: 76.20
Ekstraksiyon sonrası yağ içeriği (%)	: 54.55
Ekstraksiyon öncesi yağ miktarı (g)	: 381.00
Ekstraksiyon sonrası yağ miktarı (g)	: 142.83
Alınan yağ miktarı (g)	: 238.17
Alınan yağ oranı (%)	: 62.50

Bu ekstraksiyon işlemlerinden sonra, verimi daha da artırmak amacıyla entrainer olarak kullanılabilen su ve alkol ile yeni denemeler yapılmış, ancak özellikle nemli ortamda sistemin tıkanması ve ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilememesi nedeni ile bu çalışmalardan istenilen sonuç alınamamıştır. Daha uygun olabilecek ve sistemde tıkanıklığa neden olmayacak organik çözücülerin kullanımı ise, fındıkta kalıntı yapabileceğinden dolayı denenmemiştir.

500 g. fındık kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen bilgiler Tablo 4.1.'de karşılaştırma amacıyla ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 4.1. Ekstraksiyon İşlemleri Sonucunda Elde Edilen Bilgiler

Ekstraksiyon No	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Basınç Düşürme Süresi (dak.)	Alınan Yağ (g)	Alınan Yağ Oranı (%)
1	200	45	4	40	31.30	8.80
2	280	45	4	60	38.85	10.97
3	280	45	6	90	146.25	38.38
8	280	45	12	180	238.17	62.50
4	280	40	12	180	49.02	14.04
5	280	40	12	180	82.60	24.30
6	280	40	12	180	90.60	26.65
7	280	40	24	180	120.35	35.40

Tablo 4.1’de de görüldüğü gibi, ekstraksiyon basıncının yükseltilmesi ile fındıktan ekstrakte edilen yağ niceliğinde artış gözlenmektedir. Nitekim, 200 bar basınçta ve 4 saatlik ekstraksiyon süresinde 31.3 g. yağ alınırken, basıncın 280 bar’a çıkarılmasıyla alınan yağ miktarı 38.85 g.’a yükselmektedir. Denemeler sırasında fındıkların parçalanmasını önlemek amacıyla da basınç düşürme süresi uzatılmıştır.

Aynı şekilde, ekstraksiyon basıncının 280 bar’a yükseltilmesiyle 6 ve 12 saatlik ekstraksiyon sürelerinde alınan ekstrakt niceliği sırasıyla 146.25 ve 238.17 g. olarak saptanmıştır. Buradan da anlaşılacağı gibi, basınca paralel olarak ekstraksiyon süresinin artırılmasıyla ekstrakt veriminde önemli artışlar olduğu gözlenmektedir.

Bir başka açıdan, 6. ve 8. ekstraksiyon işlemlerinde elde edilen sonuçlara göre, ekstraksiyon sıcaklığının 40°C den 45°C’ye çıkarılmasıyla alınan yağ niceliği 90.6 g.’dan

238.17 g.'a yükselmektedir. Elde edilen bu sonuçtan, yapılan ekstraksiyon denemelerinde ekstraksiyon sıcaklığının alınan yağ miktarında önemli rol oynadığı da anlaşılmaktadır.

4.2. Analiz Sonuçları

4.2.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Çalışılan ürün üzerinde ekstraksiyon öncesi ve sonrasında gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları, değişen ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak Tablo 4.2 ve 4.3 de verilmiştir. Örnekleme olarak, 2, 5, ve 8 no'lu ekstraksiyonların sonuçları toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Ekstraksiyon Öncesi ve Sonrası Üründe Nem, Kül, Protein, Yağ, CHO ve Kalori Değerleri

Ekstraksiyon No	Analiz Edilen İçerik Maddesi					Kalori (kcal/100g)
	Nem (%)	Kül (%)	Protein (%)	Yağ (%)	CHO (%)	
2						
E.Ö.	1.54	2.38	15.53	70.80	12.55	674
E.S.	1.62	2.34	18.89	68.34	18.15	657
5						
E.Ö.	1.68	2.25	17.44	68.00	10.25	675
E.S.	1.72	2.83	21.17	61.66	14.01	635
8						
E.Ö.	1.61	2.31	16.48	68.00	11.60	674
E.S.	1.82	2.98	21.89	54.55	18.76	609

E.Ö. : Ekstraksiyon öncesi

E.S. : Ekstraksiyon sonrası

Tablo 4.2'den de görüleceği gibi, ekstraksiyon süresi, basınç ve sıcaklık değişimleri sonucunda ekstrakte edilmiş ürünün kalorisi 674 kcal/100g'dan maksimum

verimin elde edildiği 8. ekstraksiyon işleminde maksimum sıcaklık, maksimum basınç ve en uzun ekstraksiyon süresinde 609 kcal/100 g'a indirilmiştir. Kalori değerleri;

$$\text{Kalori (kcal/100g)} = (\% \text{ Protein} \times 3.47) + (\% \text{ Yağ} \times 8.37) + (\% \text{ CHO} \times 4.07) \quad (4.1)$$

bağıntısından (WATT, B.K., and MERRIL, A.L., 1963) hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon öncesi ve sonrasında fındıktaki nem düzeyi %13, kül düzeyi ise %29 olarak saptanmıştır. Örneklerin protein içeriğinde, fındıktan yağın ayrılması nedeniyle ekstraksiyondan sonra göreceli olarak bir artış belirlenmiştir. Bu bağıl artış, 2, 5 ve 8 no'lu ekstraksiyon işlemlerinde sırasıyla %21.6, %21.3 ve %32.82 olarak belirlenmiştir. Ekstrakte edilen fındıklarda karbonhidrat içeriklerinde de benzer artışlar saptanmıştır. Nitekim, 2, 5 ve 8 no'lu ekstraksiyon işlemlerinde karbonhidrat içeriğinde sırasıyla, %44.6, %36.6 ve %61.72 oranında bağıl artışlar gözlenmiştir.

Tablo 4.3. Ekstraksiyon Öncesi ve Sonrasında Üründe Mineral ve Vitamin Değerleri

Ekstraksiyon No	Mineraller (mg/100g)					Vitaminler (mg/100g)		
	Fe	K	Ca	Mg	Zn	B ₁	B ₂	E
2								
E.Ö.	4.39	570	66.50	157	2.22	0.198	0.130	23.92
E.S.	5.61	600	80.28	174	2.61	0.210	0.154	13.55
5								
E.Ö.	3.50	710	93.04	176	3.25	0.065	0.140	23.61
E.S.	2.95	765	92.57	197	3.73	0.098	0.168	12.35
8								
E.Ö.	3.95	640	80.00	167	2.74	0.132	0.135	23.77
E.S.	4.28	683	86.40	186	3.17	0.126	0.161	11.00

E.Ö. : Ekstraksiyon öncesi

E.S. : Ekstraksiyon sonrası

Tablo 4.3'te verilen sonuçlar değerlendirilirse, mineraller ile B₁ ve B₂ vitaminlerinin ekstraksiyon sonucunda miktarlarının oransal olarak % 10-20 arasında olduğu, ancak önemli bir vitamin olan E vitamininin 2.ekstraksiyon işleminde %43'ünün, 5. ekstraksiyon işleminde %48'inin ve 8. ekstraksiyon işleminde ise %54'ünün ekstrakte edilen yağa geçtiği belirlenmiştir. Ekstrakte edilen yağ miktarı arttıkça fındıktaki E vitaminindeki azalma, E vitaminin yağda çözünen bir vitamin olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, verimi artırmak için uygulanacak her yöntemin fındıktaki yağ miktarının azalmasını sağlamakla birlikte E vitamininin önemli ölçüde azalmasına da yol açacağı belirlenmiştir.

Çalışmalarda kullanılan fındık örnekleri için GC ile belirlenmiş yağ asitleri kompozisyonunun kromatogramları da Şekil 4.1.'de verilmektedir.

4.2.2. Fiziksel Analiz Sonuçları

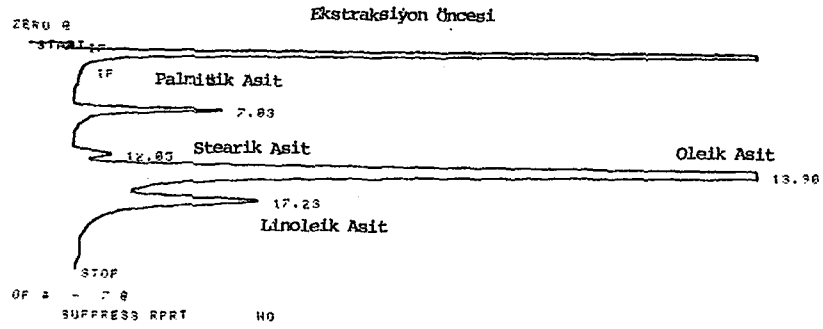
4.2.2.1. Renk Analizi Sonuçları

Ekstrakte edilmiş üründe edilmemiş ürüne göre renk değişimi maksimum verimin elde edildiği 8. deneme için L,a,b değerlerine bağlı olarak Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.4. Ekstraksiyon Öncesi ve Sonrası Üründe Renk Değerlendirmesi

Örnek	Renk								
	L			a			b		
	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.
E.Ö.	60.39	74.08	69.10	2.27	7.38	4.02	21.06	26.82	23.62
E.S.	72.68	80.04	76.64	1.18	4.63	2.53	19.70	23.64	21.66

E.Ö. :Ekstraksiyon öncesi
E.S. :Ekstraksiyon sonrası

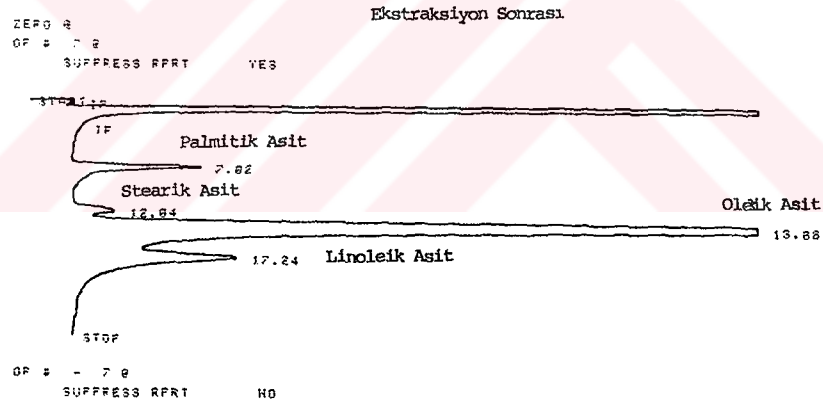


RUN # 2

RT	AREA	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
7.03	507720	FB	0.670	5.852
12.03	170960	SV	0.926	1.840
13.30	7173600	VV	1.133	75.265
17.23	1623900	VB	1.066	17.938

TOTAL AREA- 9531100

MUL FACTOR- 1.0000E+00



RUN # 3

RT	AREA	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
7.02	509510	FB	0.717	5.369
12.04	195600	SV	0.859	2.061
13.88	7149600	VV	1.200	75.343
17.24	1634700	VB	1.789	17.226

TOTAL AREA- 9489400

MUL FACTOR- 1.0000E+00

Şekil 4.1. Ekstraksiyon Öncesi Ve Sonrası Üründe Yağ Asitleri Kompozisyonuna Ait GC Kromatogramları

Elde edilen renk verileri Hunter Lab skalasına göre değerlendirildiğinde, ekstraksiyon sonrasında ürünün L değerinde meydana gelen artmanın renk açılmasından, a değerinde meydana gelen azalmanın kırmızı tonların azalmasından ve b değerinde meydana gelen azalma ise sarılığın azalmasından kaynaklanmaktadır. L, a ve b değerleri toplu olarak değerlendirildiğinde, ürün renginin ekstraksiyon sonrasında daha da açık bir renk aldığı ortaya çıkmaktadır. Varılan bu sonuç, ekstraksiyon sonrası üründe yapılan duyusal analizler ile de desteklenmektedir. Ekstraksiyon sonrasında yapılan vizüel gözlemlerde ekstrakte edilen fındıkların renklerinde belirgin bir açılma olduğu, albenisi yüksek bir görünüm aldıkları saptanmıştır. Böylece, fındıkların yüzeyinde yağ oksidasyonu sonucu oluşan renk değişimleri süperkritik ekstraksiyonla giderilmiş olmaktadır.

4.2.2.2. Duyusal Analiz Sonuçları

Ekstraksiyon sonucu yağ niceliği azaltılmış fındıklar tekstürel ve lezzetsel açıdan çeşitli kişiler tarafından değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda yağı azaltılmış fındığın lezzetinin iyi olduğu, tekstürel açıdan ise, ağza alındığında fındığın daha gevrek bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sonucu elde edilen fındıklar tekrar kavurulduğunda lezzet ve aromasının daha baskın olduğu da panelistler tarafından vurgulanmıştır.

4.3.Fındık Yağını Oluşturan Yağ Asitlerinin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayıları ve Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Yapılan denemelerde işlem basıncının artırılmasıyla belirli bir sıcaklıkta verimin artacağı saptanmıştır. Bu nedenle sistemde max. 280 bar basınçta çalışabilmenin getirdiği yetersizlik sonucu, fındığı oluşturan yağ asitlerinin 40-45°C de ve hangi basınçta SC-CO₂ içerisinde max. diffüzyon ve çözünürlük göstereceğinin bilinmesi önem kazanmaktadır. Bu çerçevede, 40°C ve 45°C sabit sıcaklıklarda hangi basınç düzeyinde maksimum verim elde edebileceğimizi belirlemek amacıyla, fındık yağını oluşturan yağ asitlerinin SC-CO₂

içerisindeki diffüzyon katsayıları ve çözünürlükleri kullanılarak, optimum çalışma basıncının saptanmasına çalışılmıştır. Ancak elde edilen değerler, fındığın göstereceği direncin veya fındık içerisindeki yağ miktarının azalması sonucu ortaya çıkabilecek etkilerin ihmal edilmesi ile belirlenmiştir.

Yapılan araştırmada, fındığı oluşturan yağ asitlerinin SC-CO₂ içerisindeki diffüzyon katsayılarının ve çözünürlüklerinin bulunabilmesi için, bu yağ asitlerinin cinslerinin ve bu yağ asitleri ile CO₂'in moleküler yapıları ile birtakım özelliklerinin saptanması gerekli olmuştur. Bunun sonucu olarak, bu özelliklerin belirlenmesi için kullanılan yöntemler ve elde edilen sonuçlar 4.3.1. başlığı altında toplanmıştır.

4.3.1. Yağ Asitleri ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Fındığı oluşturan yağ asitleri, gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiş ve fındık yağının % 75.3 Oleik, % 17.2 Linoleik, % 5.4 Palmitik ve % 2.1 Stearik yağ asitlerinden oluştuğu ortaya çıkmıştır. İlk aşamada bu asitlerin kritik özelliklerin bulunması hedeflenmiş ve bunun için gerekli bağıntılar (PERRY ve GREEN, 1984) ten alınarak kullanılmıştır. Bu hesaplamaları yapmak için QBASIC'te tarafımızdan bir bilgisayar programı hazırlanmıştır (Ek. 1).

4.3.1.1. Saf Maddelerin Kritik Özelliklerinin ve Çalışma Sıcaklığında Yoğunluklarının Hesaplanması İçin Kullanılan Bağıntılar

$$T_c = \frac{T_b^n}{0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad T \text{ (K)}, T_b^n \text{ (K, Normal kaynama noktası)} \quad (4.1)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad T \text{ (K)} \quad (4.2)$$

$$V_c = \frac{40 + \sum \Delta V}{1000} \quad V \text{ (L/mol)} \quad (4.3)$$

$$P_c = \frac{MW}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad P \text{ (atm)}, MW \text{ (Molekül ağırlığı, g)} \quad (4.4)$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad Z \text{ (-)} \quad (4.5)$$

$$\Theta = \frac{T_b^n}{T_c} \quad \Theta \text{ (-)} \quad (4.6)$$

$$\omega_c = \frac{-\ln P_c - 5.93 + 6.096 \Theta^{-1} + 1.2886 \ln \Theta - 0.169 \Theta^6}{15.252 - 15.6875 \Theta^{-1} - 13.4721 \ln \Theta + 0.43577 \Theta^6} \quad (-) \quad (4.7)$$

$$P_r^{\text{sat}} = \frac{1}{10^{\omega_c + 1}} \quad (-) \quad (4.8)$$

$$P^{\text{sat}} = P_r^{\text{sat}} P_c \quad P^{\text{sat}} \text{ (atm)} \quad (4.9)$$

$$\rho^{\text{sat}} = \frac{P_c}{R T_c Z_c^{(1+(1-T_r)^{2/7})}} \quad \rho^{\text{sat}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (4.10)$$

$$\rho(T) = \frac{MW P_c}{T_c} \left(\frac{0.0653}{Z^{0.773}} - 0.085 T_r \right) \quad \rho(T) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (4.11)$$

Bu bağıntılardan, gerekli değerlerin bulunması için kullanılan ΔT , ΔP ve ΔV değerleri Perry ve Green, 1984'ten, MW ve T_b^n değerleri ise Merck Index, 1983' ten sağlanmıştır.

4.3.1.2. Karışımın Kritik Özelliklerinin ve Çalışma Sıcaklığında Yoğunluğunun Hesaplanması (Kay Kuralı)

$$MW_{\text{mix}} = \sum x_i MW_i \quad (4.12)$$

$$T_{c,\text{mix}} = \sum x_i T_{c,i} \quad (4.13)$$

$$T_{b,\text{mix}}^n = \sum x_i T_{b,i}^n \quad (4.14)$$

$$V_{c,\text{mix}} = \sum x_i V_{c,i} \quad (4.15)$$

$$Z_{c,\text{mix}} = \sum x_i Z_{c,i} \quad (4.16)$$

$$P_{c,\text{mix}} = \sum x_i P_{c,i} \quad (4.17)$$

$$\omega_{c,\text{mix}} = \sum x_i \omega_{c,i} \quad (4.18)$$

$$P_{r,\text{mix}}^{\text{sat}} = \sum x_i P_{r,i}^{\text{sat}} \quad (4.19)$$

$$P_{\text{mix}}^{\text{sat}} = \sum x_i P_i^{\text{sat}} \quad (4.20)$$

$$\rho_{\text{mix}}^{\text{sat}} = \sum x_i \rho_i^{\text{sat}} \quad (4.21)$$

$$\rho_{\text{mix}}(T) = \sum x_i \rho_i(T) \quad (4.22)$$

4.3.2. CO₂'in Özelliklerinin Belirlenmesi

Bir ekstraksiyon işleminin teknik ve ekonomik bakımdan uygulanabilirliği belirlenecekse, çözücü(ler) ve çözünen(ler)den oluşan karışımın meydana getirdiği faz dengesinin kantitatif olarak belirlenmesi gereklidir. Bu bilgiler olmadan proses modeli yapılamaz. Bu yolla elde edilebilecek bilgilerle, proses ekipmanları, operasyon koşulları, çözücü akış hızı, ekstraksiyon verimi gibi değerler belirlenebilir.

Süperkritik koşullardaki madde karışımları, yüksek derecede ideal olmayan davranışlar gösterirler ve bu nedenle de kantitatif olarak yapılan hesaplamalarla faz dengelerini tam olarak önceden belirlemek imkansızlaşır. Bu, biyolojik kaynaklı maddeler için kısmen geçerlidir, çünkü bu maddelerin fiziksel özellikleri genellikle zor bulunmaktadır. Kritik sıcaklık, kritik basınç, merkezizlik faktörü gibi özellikler termodinamik modellerde büyük önem taşırlar. Bu değerler, örneğin hafif hidrokarbonlar için kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bununla birlikte, bu gibi özellikler biomateryallerde sabit değildir, çünkü bu tür maddelerin ısı etkisi ile kritik noktaları değişim gösterir. Bu değer tesbit edilemediği için, süperkritik ve yoğunlaşmış faz içeren biomateryal süperkritik ekstraksiyon sistemlerinde, dengenin açıklanmasında kullanılan modellerin uygulanabilirliği kısıtlıdır (RIZVI et al., 1986b).

Bu amaçla, yağ asitlerinin SC-CO₂ içerisindeki çözünürlüklerinin ve difüzyon katsayılarının belirlenmesi için gerekli olan CO₂ özelliklerinin hesaplanmasında, ilk olarak süperkritik evrede geçerli olabileceği çeşitli kaynaklarda belirtilen hal denklemlerinden yararlanılmıştır. Yapılan denemelerde, temel olarak denklemlerden hacim terimi çekilip, çeşitli basınç ve sıcaklıklarda tüm denklemlerde gaz hacmi belirlenmiş ve bu hacim ile bağıntılı olarak diğer özelliklerin belirlenmesi yoluna gidilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan bağıntılar, bulundukları kaynak ile birlikte Tablo 4.5'te verilmiştir.

Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar, her sıcaklık ve basınçta kritik nokta dahil olmak üzere CO₂ için Tablo 4.5'te verilen denklemlerin kritik noktaya kadar olan

bölgede literatür değerleri ile aynı veya onlara çok yakın sonuçlar verdiğini göstermiştir. Ancak, kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınç değerlerinde tüm denklemlerden oldukça farklı sonuçlar elde edilmektedir. Denklemler arasında en iyisi olarak kabul edilen Patel-Teja denklemi bile deneysel olarak elde edilen gerçek değerlerden çok büyük sapmalar göstermektedir. Bu sapmalar, düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda yanlış olmasına rağmen çok daha iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, bizim için gerekli olan yüksek basınçlarda kesinlikle kullanılamayacağı belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Süperkritik Evrede Geçerli Olabilecek Faz Denge Model Denklemleri

Denklem Adı	Denklem	Kaynak
Wan der Waals	$\left(P + \frac{n a}{V^2}\right)(V - n b) = n R T$	RIZVI et al., 1986b
Redlich - Kwong	$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a}{\sqrt{T} V (V + b)}$	PERRY, 1984; RIZVI et al., 1986b
Soave - Redlich - Kwong	$\left(\frac{P V}{R T}\right)^3 - \left(\frac{P V}{R T}\right)^2 + \left[\left(\frac{P V}{R T}\right)\left(\frac{\partial P}{R^2 T^2} - \frac{b P}{R T} - \left(\frac{b P}{R T}\right)^2\right)\right] - \left(\frac{\partial P}{R^2 T^2} - \frac{b P}{R T}\right) = 0$	Mc HUGH and KRUKONIS, 1986
Peng - Robinson	$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}$	Mc HUGH and KRUKONIS, 1986
Schmidt - Wenzel	$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u b V + \omega b^2}$	SCHMIDT and WENZEL, 1980
Kleintjens	$P = \frac{k T}{V_0} \left[\ln F_0 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + R_1^2 \left[\alpha_1 + \frac{g_1(1 - \gamma_1)^2}{(1 - \gamma_1 F_1)^2} \right] \right]$	RIZVI et al., 1986b
Patel - Teja	$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + c(V - b)}$	PATEL & TEJA, 1982

Bu nedenle, SC-CO₂'in çalışma sıcaklık ve basıncında gerekli özellikleri hesaplama yolu ile değil, deneysel çalışmalar sonucu elde edilmiş değerler olarak literatürlerden alınmıştır.

4.3.3. Yağ Asitlerinin SC-CO₂ İçindeki Diffüzyon Katsayılarının Hesaplanması

Yüksek basınç söz konusu olduğundan, süperkritik sistemler ideal değildir ve belirleyici matematiksel modeller henüz tam olarak açıklanamamıştır. Buna rağmen, birkaç teorik ve deneysel model kullanılarak diffüzyon katsayıları belirlenmeye çalışılmıştır.

Yüksek basınç değerlerinde, basıncın diffüzyon katsayısı üzerinde etkisi daha az önemlidir. Bu davranış, yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir. Diffüzyon katsayılarında düşük basınç değerlerinde meydana gelen değişimler, çözücü yoğunluğu ve/veya viskozitesinin düşük basınç değerlerinde çok hızlı değişmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek basınç değerlerinde bu değişimler, basınç arttıkça daha da azalmaktadır. Örneğin, 308 K'de ester-SC-CO₂ sistemi için $D_{12} \propto P^{-0.5 \pm 0.02}$ olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, 318 K'de $D_{12} \propto P^{-0.71 \pm 0.03}$ 'e inmiştir. Bu da, basıncın etkisinin temel olarak sıvının yoğunluk ve viskozitesindeki değişimlerin kombinasyonu olduğunu göstermektedir. Sıvının yoğunluk ve viskozitesi ise daha çok sıcaklık ile değiştiğinden diffüzyon katsayıları da daha çok sıcaklıkla değişmektedir (LIONG et al., 1992).

Sıcaklığın diffüzyon katsayısı üzerindeki etkisi, yoğunluk ve viskozite açısından ayrı ayrı ele alınmalıdır. Çünkü, sabit yoğunlukta sıvının viskozitesi sıcaklığın önemli bir fonksiyonu değildir. Örneğin 700 g/l sabit yoğunlukta CO₂'in viskozitesi 10 K'lık sıcaklık artışlarında % 1'den daha az değişim göstermekte olduğu belirlenmiştir (LIONG et al., 1992).

Dolayısı ile, diffüzyon katsayısının sıcaklık arttıkça sabit basınçta artması, sıcaklık artışına bağlı olarak akışkan yoğunluğunun azalmasına bağlanabilir. Düşük sıcaklık ve

sabit basınçlarda artan akışkan yoğunluğu ile diffüzyon katsayısında meydana gelen azalma, çözünen madde moleküllerin aldığı yol ile açıklanabilir. Çözücü yoğunluğu arttıkça, molar hacim azalır, buna bağlı olarak ta akışkan ortam boyunca çözünen madde moleküllerinin aldığı yol daha çok engellenir. Bu durumda çarpışma transferi moleküler transferden daha baskın bir taşınım mekanizması haline gelir ve bu da diffüzivitede azalmaya neden olur (LIONG et al., 1991; 1992).

Liong ve arkadaşları ve Wells tarafından yapılan çalışmalarda diffüzyon katsayısının viskozite arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Ancak, bu bulguların konu üzerinde çalışan diğer kişilerin çalışmaları ile benzerlik göstermediği, çünkü özellikle çözünen maddenin molekül yapısının diffüzyon üzerinde önemli etkiye sahip olduğu ve diğer çalışanlar tarafından düz-uzun zincirli veya karmaşık moleküler yapıdaki maddelerin farkının göz önüne alınmadığı tesbit edilmiştir (LIONG et al., 1992).

4.3.3.1. Diffüzyon Katsayılarını Belirlemede Kullanılan Bağlıntılar

Orijinal Stokes - Einstein denklemi, çözünen madde küreciklerinin çözücü içerisinde sürekli hareket ettiği düşünülen modele dayalı olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (LIONG et al., 1991; 1992):

$$D_{12} = R T / 6 \pi \mu r \quad (4.23)$$

Bu bağıntıda D_{12} : Çözünen maddenin (1), çözücü (2) içindeki diffüzyon katsayısı, R : Evrensel gaz sabiti, r : küresel çözünen maddenin yarıçapı, μ : çözücü viskozitesi ve T de sıcaklığı ifade etmektedir.

Bu bağıntı, sıvı sistemler için daha kullanışlı tahmin prosedürü geliştirilmek amacı ile, 1954 yılında Scheibel, 1955 yılında Wilke ve Chang, 1967 yılında Reddy ve Doraiswamy, 1968 yılında Lusi ve Ratcliff ve sonraları da daha başkaları tarafından da modifiye edilmiştir.

Wilke ve Chang denklemi (SASSIAT et al., 1987; LIONG et al., 1991; 1992),

$$D_{12} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi M_2)^{1/2}}{\mu V_1^{0.6}} \quad (4.24)$$

olarak verilmektedir. Bu bağıntıda T : Sıcaklık, Φ : Çözünen maddenin çözücü ile birleşme faktörü, M_2 : Çözünen maddenin molekül ağırlığı, μ : Çözücü viskozitesi ve V_1 : Çözünen maddenin molar hacmidir.

Scheibel denklemi ise (LIONG et al., 1992),

$$D_{12} = \frac{8.2 \times 10^{-8} T}{\mu V_1^{1/3}} \left(1 + \left(\frac{3 V_2}{V_1} \right)^{2/3} \right) \quad (4.25)$$

olarak verilmektedir.

Lusis ve Ratcliff de (LIONG et al., 1992),

$$D_{12} = \frac{8.52 \times 10^{-8} T}{\mu V_2^{1/3}} \left(1.40 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right) \quad (4.26)$$

olarak diffüzyon katsayısını belirlemişlerdir.

Hayduk ve Minhas (1982) ise diffüzyon katsayısını,

$$D_{12} = \frac{13.3 \times 10^{-8} T^{1.47} \mu^s}{V_1^{0.71}} \quad (4.27)$$

olarak vermektedir. Burada ε : $(10.2/V_1)-0.791$ olarak Hayduk ve Minhas tarafından verilmektedir (LIONG et al., 1991).

Dymond (1974)'e göre ise;

$$D_{12} = \frac{2.306 \times 10^{-5} (T/M_2)^{0.5}}{V_1^{0.67}} (V_2 - 1.384 V_1) \quad (4.28)$$

bağıntısı ile difüzyon katsayısı tanımlanmaktadır (LIONG et al., 1991).

Reddy ve Doraiswamy'e göre de

$$D_{12} = \Omega \frac{T M_2^{1/2}}{\mu V_1^{1/3} V_2^{1/3}} \quad (4.29)$$

bağıntısı ile difüzyon katsayısı belirtilmektedir. Burada Ω : $V_2/V_1 \leq 1.5$ için $\Omega = 8 \times 10^{-8}$, diğer tüm durumlar için ise $\Omega = 8.5 \times 10^{-8}$ olarak Reddy ve Doraiswamy tarafından verilmektedir (LIONG et al., 1991).

Bu korelasyonlar için, tüm durumlarda bazı çözünen maddelerin SC-CO₂ içindeki difüzyon katsayıları Liong ve arkadaşları tarafından belirlenmiş, ve CO₂'in normal kaynama noktası olmaması nedeniyle Reddy - Doraiswamy, Lusi - Ratcliff ve Scheibel denklemlerinin CO₂ içeren sistemlere uygulanamayacağı belirtilmiştir.

Wilke ve Chang denklemi ise, çözücünün molar hacmini içermesine rağmen çözücüyü karakterize etmek için moleküler ağırlığını kullanmaktadır. Benzer biçimde Dymond da çözücünün moleküler ağırlığını ve moleküler hacmini kullanmasına rağmen, viskozitesini kullanmamaktadır. Hayduk ve Minhas da çözücünün moleküler ağırlığını

kullanmıştır. Ayrıca, Hayduk ve Minhas tarafından verilen bağıntı, Stokes - Einstein bağıntısına göre daha esnek bir viskozite terimi içermektedir.

Stokes - Einstein ile Hayduk - Minhas denklemlerinin en önemli zayıflıkları çözünen maddenin boyutunun karakterize edilmesi için molar hacim kullanımına duyulan gereksinimdir. Halbuki, aynı molar hacime sahip farklı maddeler ya da aynı bir maddenin izomeri bulunabilmektedir. Böyle bir durumda farklı maddelerin aynı etkiyi göstereceği ortaya çıkmaktadır ki, bu iki bağıntı da bu yapısal farklılığı göz önüne almamaktadır. Basitliklerinin sonucu olarak da bu bağıntılar, yüksek kesinliğe sahip diffüzyon hızı belirlemelerinde kullanılamazlar.

Yukarıda bahsedilen tüm denklemlerde moleküler yapının diffüzyon üzerindeki etkisinin göz ardı edilerek sisteme katılmaması nedeniyle diffüzyon katsayılarını belirlemede deneysel verilere göre yetersizlikler gözlenmiştir. Swaid ve Schneider tarafından ise çözünen maddenin boyut ve şekli bu tip durumlar için belirtilmiştir (LIONG et al., 1991; 1992; SASSIAT et al., 1987). Bunun yanında, belirtilen diğer modeller, özellikle süperkritik akışkan (SCF) sistemleri için değil, tamamen sıvı sistemlerdeki diffüzyonu açıklamak için geliştirilmiştir.

Özellikle P.A. Wells (1991), SCF sistemleri için moleküler iletkenliğe dayalı pek çok model geliştirmiştir. Moleküler iletkenlik terimi, diffüzyon işleminde çözünen maddenin boyut ve şeklinin rolünü karakterize etmektedir (LIONG et al., 1992).

Wells, Stokes - Einstein bağıntısını başlangıç noktası olarak alırken, $D_{12} \mu/T$ grubunun $^0\chi$, $^0\chi M_1$ ve $^2\chi M_1$ 'e karşı regresyonunu yapmış ve

$$D_{12} \mu/T = 6.18 \times 10^{-8} (^0\chi)^{-0.5} \quad (4.30)$$

$$D_{12} \mu/T = 1.27 \times 10^{-7} (^0\chi M_1)^{-0.25} \quad (4.31)$$

$$D_{12} \mu/T = 1.07 \times 10^{-7} ({}^2\chi M_1)^{-0.25} \quad (4.32)$$

bağıntılarını geliştirmiştir.

Bu bağıntılarda ${}^0\chi$ ve ${}^2\chi$ Wells tarafından sırası ile sıfırıncı ve ikinci derece moleküler iletkenlik olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, T sistem sıcaklığı (K), μ sistem sıcaklık ve basıncında çözücü viskozitesi (Pas) ve M_1 çözücü molekül ağırlığı (g/mol)'dir.

Liong ve arkadaşları tarafından yapılan denemelerden elde edilen sonuçların regresyonu, molar hacim veya moleküler ağırlık kullanımına göre, Wells tarafından belirtilen boyut faktörünün, çözünen maddenin boyut, şekil ve davranışını belirlemede çok daha fazla üstünlükleri olduğunu göstermiştir.

Serbest hacim ifadeleri kullanılarak elde edilen değerlere karşın, Wells tarafından geliştirilen korelasyonların spesifik bir sistem için olmaması, çok geniş bir kullanım alanı yaratmaktadır. Bu konuda Liong ve arkadaşları ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalar, moleküler indeksin diffüzyon işleminde çözünen maddenin boyut ve şeklini karakterize edebileceğini göstermiştir.

Yapılan incelemelere göre, SC çözücü içindeki diffüzyon üzerinde sıcaklık, basınç, viskozite ve yoğunluğun yanısıra çözünen maddenin molekül yapısının da önemli etkisi olduğu açıkça belirlenmiştir.

Diğer bağıntılara göre daha iyi kabul edilen Stokes - Einstein ya da moleküler ağırlığa bağımlı denklemlerin de kullanım sınırlamaları vardır. Çünkü, daha önce de belirtildiği gibi, aynı moleküler hacme ve/veya moleküler ağırlığa sahip farklı maddeler farklı diffüzyon hızı gösterebilmektedirler. Bu nedenle, bu bağıntıların da hiçbirisi çözünen maddenin moleküler yapısının diffüzyon üzerindeki etkisini göz önüne almadığından kullanılamazlar.

Bununla beraber, moleküler iletkenliğe dayalı modellerde diffüzyon işleminde çözünen maddenin boyut ve şeklinin rolü açıklanabilmektedir. Moleküler iletkenlik modellerinde belirlenen diffüzyon katsayıları kullanılarak elde edilen bulgulardaki ortalama hata yüzdesi, Stokes - Einstein ve Hayduk - Minhas bağıntıları ile elde edilenlerden çok daha düşük bulunmuştur (LIONG et al., 1992).

4.3.3.2. Moleküler İletkenliği Açıklayan Parametreler

Grup etkileşim metodları ile molekül boyutlarının ve bunun sonucu olarak bunların tahminini düzenleyen oldukça fazla fizikokimyasal özellik bulunmaktadır. Bunlardan birisi, Schroeder tarafından kullanılan ve normal kaynama noktasında molar hacimlerin tahmininde kullanılan basit ve yeni bir yöntemdir.

Schroeder metodunda, C, H, O₂ ve N₂ atomlarının sayısı toplanıp her çift bağ için 1 eklenerek, toplam elde edilen sayı 7 ile çarpılmaktadır. Ancak, moleküler yapının önemli olduğu durumlar da söz konusu olmaktadır. Örneğin alkollerin kaynama noktası hem boyutun hem de şeklin fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Örnek olarak, 1-Propanol'un kaynama noktası 370 K iken, 2-Propanol'un kaynama noktasının 355 K olması gösterilebilir. Bu durum, alkollerdeki dallanmanın fazla olmasının, sıvı faz molekülleri arasındaki etkileşim için yüzey alanında azalma başlattığının kabul edilmesine yol açmaktadır. Bu azalmanın sonucu olarak ta kaynama noktası azalmaktadır. Ancak yine de dallanmanın belirlenmesi zordur.

Bu probleme çözüm olması amacı ile kimyasal topografi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, bir molekül üzerinde topografik analizler gerçekleştirilirken molekülün 3 boyutlu şekli ihmal edilir ve hidrojen atomları karbon atomlarından uzaklaştırılır. Kalan iskelet yapı düzleştirilir ve sadece atom sayısı ile bağlanma yolu düşünülür. Bağ açıları da ihmal edilmektedir.

İlk topografik indeks, karbon atomlarını uç nokta olarak ve karbon-karbon bağlarını da kıyı bağlar olarak adlandıran Weiner tarafından sunulmuştur. Weiner sayısı, tüm uç noktalar arasındaki kıyı bağlarının toplamı olarak ifade edilmektedir. Bundan dolayı, çok uç nokta (çok C atomu) içeren moleküllerin Weiner sayıları fazla olmaktadır.

Randic tarafından geliştirilen topografik indeks ise, daha da basitleştirilmiş ve dallanma derecesine göre de daha hassas hale getirilmiştir. Randic sayısının da hesaplanması, Weiner sayısının hesaplanması ile aynı mantığa dayanmaktadır. Yalnız, bu durumda C atomlarından H atomları uzaklaştırılıp çifte bağlar sanki tek bağmış gibi kabul edilmektedir.

Moleküler bağlılık hesaplamalarında C atomu standart olarak kullanılmakta, diğer heteroatomlar da C atomunun eşdeğeri olarak kabul edilmektedir. Metod, doğrudan bağlı her C atomuna aynı değeri vermeyi içermektedir. Bu değer ucun bağ yapma değeri olarak bilinmektedir. Randic sayısının 0. moleküler bağlılık indeksini (${}^0\chi$) hesaplamak için köklerin kareköklerinin terslerinin toplamı alınmaktadır. Bu ifade (4.33) bağıntısı ile belirtilmektedir.

$${}^0\chi = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\delta_i^{1/2}} \quad (4.33)$$

Sıfırıncı kanun, moleküler bağlılık indeksinin en basit kuralıdır ve moleküldeki bağlanmalar hakkında en az düzeyde bilgi sağlamaktadır. Birinci moleküler bağlılık kanununda (${}^1\chi$) ise, her bağ $(\delta_i \delta_j)^{-0.5}$ olarak tanımlanır. Burada δ_i ve δ_j söz konusu bağın her iki ucunda bulunan atomların değerlik sayısıdır ve,

$${}^1\chi = \sum_{m=1}^q \frac{1}{E_m^{1/2}} \quad (4.34)$$

bağıntısı ile belirtilir. Burada E_m , m inci uçtaki ($\delta_i \delta_j$) değeri, q ise molekülün sahip olduğu bağ sayısıdır.

İkinci moleküler bağlilik indeksi ($^2\chi$) ise, aynı uca bağlanan her bağ çiftine bir değer vererek hesaplanır. Bu da,

$$^2\chi = \sum_{p=1}^z \frac{1}{E_p^{1/2}} \quad (4.35)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Bu bağıntıda E_p , p inci uçtaki ($\delta_i \delta_j \delta_k$) değeri, z ise molekülde bulunan bağ çiftlerinin sayısıdır. Ayrıca burada δ_i ve δ_k bağın iki tarafındaki uç atomların değeri, δ_j ise iki bağ arasında kalan ucun değeridir.

Randic'e göre moleküler bağlilik indeksinin derecesine göre r inci kuralı da,

$$^r\chi = \sum_{j=1}^f \sum_{i=1}^{r+1} \left(\frac{1}{\delta_i^{1/2}} \right)_j \quad (4.36)$$

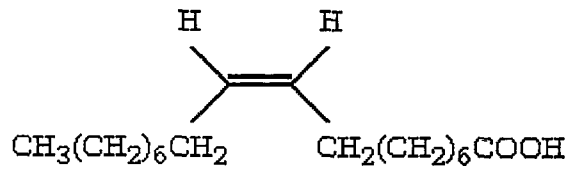
bağıntısı olarak genelleştirilebilmektedir (LIONG et al., 1992).

Bu bağıntılardan elde edilen değerler, 4.30, 4.31 ve 4.32 bağıntılarındaki yerlerine konulduğunda bulunan diffüzivite değerleri, moleküler indeks derecesi arttıkça hassaslaşmakta, ancak çok fazla artırıldığında fazla değişim göstermemektedir. Fakat, 2. derece indeksin kullanımı, yapılan denemeler sonucunda bu işlem için yeterli derecede doğru sonuçlar vermiştir. Daha ileri derecelerde yapılan denemelerde de fazla sapma meydana gelmediğinden, ayrıca indeks derecesinin artması ile gelecek olan karmaşıklık nedeni ile sistemimiz için gerekli olan diffüzivite hesaplamalarında 2. derece moleküler indeks kullanılmıştır.

4.3.3.3. İkinci Derece Moleküler İletkenliğe Bağlı Olarak, Fındık Yağını Oluşturan Yağ Asitlerinin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayılarının Belirlenmesi

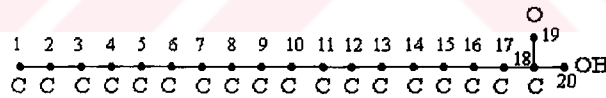
4.3.3.3.1. Oleik Asidin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Oleik asit moleküler olarak Şekil 4.2' deki gibi gösterilmektedir (Merck Index, 1984).



Şekil 4.2. Oleik Asidin Moleküler Yapısı

Moleküler iletkenliğe bağlı hesaplamalarda ise molekül, düz zincirli hale getirilip hidrojen atomları uzaklaştırıldığından hesaplamalar için gerekli düzen, Şekil 4.3.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Oleik Asidin Düzeni

Burada her atomun yaptığı bağ sayısı aşağıda verilmektedir. —

$$\delta_1 = \delta_{19} = \delta_{20} = 1$$

$$\delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = \delta_8 = \delta_9 = \delta_{10} = \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{13} = \delta_{14} = \delta_{15} = \delta_{16} = \delta_{17} = 2$$

$$\delta_{18} = 3$$

Bulunan değerlerden 4.35 bağıntısına göre;

$$^2\chi_{OA} = (1/4^{1/2}) + (1/3^{1/2}) + (1/12^{1/2}) + (2/6^{1/2}) + (14/8^{1/2})$$

$$^2\chi_{OA} = 7.13227$$

olarak hesaplanır.

Oleik asidin diffüzyon katsayısı ise, 4.32 no'lu bağıntıdan;

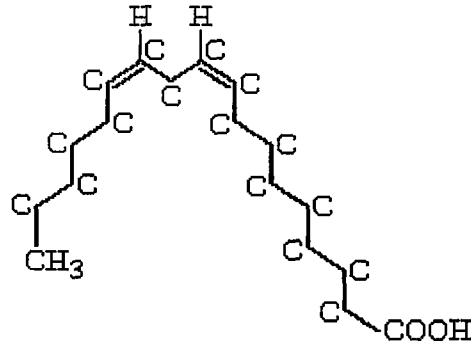
$$D_{12\ OA} = (1.07 \times 10^{-7} \times 313.15 \times (7.13227 \times 44)^{-0.25}) / 0.15598$$

$$D_{12\ OA} = 5.104 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

olarak bulunmuştur.

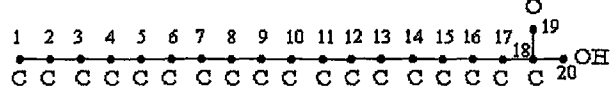
4.3.3.3.2. Linoleik Asidin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Linoleik asidin moleküler biçimi Şekil 4.4.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.4. Linoleik Asidin Moleküler Yapısı

Hesaplamalar için gerekli olan düz zincir haline getirilmiş biçimi ise Şekil 4.5’de gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Linoleik Asidin Düzeni

Şekil 4.3. ve Şekil 4.5.’ten de görüldüğü gibi, her iki yağ asidinin de moleküler indeks teorisine göre düzenleri birbirinin aynısıdır. Bunun nedeni, Oleik ve Linoleik yağ asitleri arasındaki farkın Oleik asidin tek, linoleik asidin ise iki adet çift bağ içermesi ve moleküler indeks hesaplamalarında çift bağların tek bağ olarak kabul edilmesidir. Ayrıca, çift bağların H atomlarının yokluğundan kaynaklanması, C atomlarının sayısını değiştirmemesi ve moleküler indeksin C atomlarını temel alarak hesaplanması da iki yağ asidinin moleküler indekslerinin aynı olmasına yol açmaktadır.

Yine de, hesaplama açısından her atomun yaptığı bağ sayısı aşağıda verilmiştir.

$$\delta_1 = \delta_{19} = \delta_{20} = 1$$

$$\delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = \delta_8 = \delta_9 = \delta_{10} = \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{13} = \delta_{14} = \delta_{15} = \delta_{16} = \delta_{17} = 2$$

$$\delta_{18} = 3$$

Bulunan değerlerden 4.35 bağıntısına göre;

$$^2\chi_{LA} = (1/4^{1/2}) + (1/3^{1/2}) + (1/12^{1/2}) + (2/6^{1/2}) + (14/8^{1/2})$$

$$^2\chi_{LA} = 7.13227$$

değeri elde edilir. Buradan Linoleik asidin diffüzyon katsayısı ise 4.32 no’lu bağıntıdan,

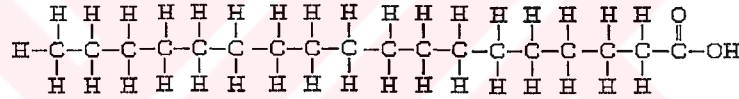
$$D_{12LA} = (1.07 \times 10^{-7} \times 313.15 \times (7.13227 \times 44)^{-0.25}) / 0.15598$$

$$D_{12LA} = 5.104 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

olarak bulunmuştur.

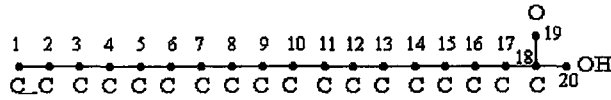
4.3.3.3. Stearik Asidin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Stearik asit, çift bağ içermeyen, düz zincirli moleküler yapıya sahip doymuş bir yağ asididir. Bu asidin moleküler yapısı Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.6. Stearik Asidin Moleküler Yapısı

Bu yağ asidinin moleküler indeks hesaplamaları açısından gerekli olan şekli ise Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Stearik Asidin Düzeni

Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi, Stearik asit de, moleküler iletkenlik teorisine bağlı diziliş bakımından Oleik ve Linoleik asit ile aynıdır. Bunun nedeni de, Oleik,

Linoleik ve Stearik asidin aynı sayıda C atomu içermesidir. Zaten, Oleik ve Linoleik asitteki çift bağlar tek bağ olarak düşünülüp, zincir boyuttan kurtarılıp düz hale getirildiğinde Stearik asidin durumu ile aynı olacağından Stearik asidin de moleküler iletkenlik sayısı ve dolayısı ile diffüzivitesi de aynı değeri alacaktır.

Stearik asit için de,

$$\delta_1 = \delta_{19} = \delta_{20} = 1$$

$$\delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = \delta_8 = \delta_9 = \delta_{10} = \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{13} = \delta_{14} = \delta_{15} = \delta_{16} = \delta_{17} = 2$$

$$\delta_{18} = 3$$

tür ve 4.35 bağıntısından,

$$^2\chi_{SA} = (1/4^{1/2}) + (1/3^{1/2}) + (1/12^{1/2}) + (2/6^{1/2}) + (14/8^{1/2})$$

$$^2\chi_{SA} = 7.13227$$

değeri elde edilir. Buradan Stearik asidin diffüzyon katsayısı ise 4.32 no'lu bağıntıdan,

$$D_{12 SA} = (1.07 \times 10^{-7} \times 313.15 \times (7.13227 \times 44)^{-0.25}) / 0.15598$$

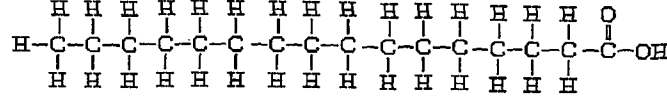
$$D_{12 SA} = 5.104 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

olarak bulunmuştur.

4.3.3.3.4. Palmitik asidin SC-CO₂ İçerisindeki Diffüzyon Katsayısının Belirlenmesi

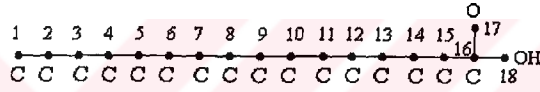
Diğer üç yağ asidinin aksine Palmitik asit, C sayısının daha az olması nedeni ile moleküler indeks ve diffüzivite bakımından farklılık göstermektedir. Palmitik asit de

Stearik asit gibi çifte bağ içermediğinden moleküler olarak düz zincirli bir yapı gösterir. Bu yapısal durum Şekil 4.8’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.8. Palmitik Asidin Moleküler Yapısı

Palmitik asidin moleküler indeks açısından dizilimi de Şekil 4.9’daki gibidir.



Şekil 4.9. Moleküler İletkenlik Teorisine Göre Palmitik Asidin Düzeni

Palmitik asitte de her uç atomun yaptığı bağlar aşağıda belirtilmektedir.

$$\delta_1 = \delta_{17} = \delta_{18} = 1$$

$$\delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \delta_5 = \delta_6 = \delta_7 = \delta_8 = \delta_9 = \delta_{10} = \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{13} = \delta_{14} = \delta_{15} = 2$$

$$\delta_{16} = 3$$

Bu değerlerden 4.35 bağıntısına yardımı ile 2. derece moleküler indeks,

$$^2\chi_{PA} = (1/4^{1/2}) + (1/3^{1/2}) + (1/12^{1/2}) + (2/6^{1/2}) + (12/8^{1/2})$$

$$^2\chi_{PA} = 6.42516$$

olarak bulunur. Bulunan bu değer, 4.32 no'lu bağıntıda yerine konularak, Palmitik asit için diffüzyivite değeri,

$$D_{12PA} = (1.07 \times 10^{-7} \times 313.15 \times (6.42516 \times 44)^{-0.25}) / 0.15598$$

$$D_{12LA} = 5.240 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

olarak bulunmuştur.

Bulunan diffüzyivite değerleri, yağ asitlerinin diffüzyivite değerlerinin 10^{-5} mertebesinde olduğunu göstermektedir. Bizim ekstrakte edeceğimiz yağ, bu yağ asitlerinin karışımı olduğundan, karışımın 40°C ' sıcaklıktaki diffüzyivitesi, aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$D_{12\text{ mix.}} = (D_{12OA} \cdot X_{OA}) + (D_{12LA} \cdot X_{LA}) + (D_{12SA} \cdot X_{SA}) + (D_{12PA} \cdot X_{PA}) \quad (4.37)$$

$$D_{12\text{ mix.}} = (0.753 \times 5.104 \times 10^{-5}) + (0.172 \times 5.104 \times 10^{-5}) + (0.021 \times 5.104 \times 10^{-5}) + (0.054 \times 5.240 \times 10^{-5})$$

$$D_{12\text{ mix.}} = 5.111 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Yapılan denemeler sonucunda, sıcaklık değişimine bağlı olarak bu yağ aitlerinin SC-CO₂ içerisindeki diffüzyivitelerinin çok büyük değişimler göstermediği, 200°C 'lik sıcaklık değişimlerinde ancak % 20 kadar farklılaşma gösterdiği belirlenmiştir. 45°C sıcaklıkta hesaplanan diffüzyivite değerleri ile 40°C deki diffüzyivite değerleri arasında ise ancak % 0.1'lik bir farklılık bulunmuştur. Bu da, geniş bir sıcaklık aralığında sistemimiz için önemli bir değişim değildir. Dolayısı ile, sistemimizde verimi artırma bakımından diffüzyivite değerleri çok etkili görülmemektedir. Ancak, bu yağ asitlerinin SC-CO₂ içerisindeki çözünürlükleri ve bağlı olduğu parametreler bizi çözüme ulaştırmaktadır.

4.3.4. Yağ Asitlerinin SC-CO₂ İçerisindeki Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Çözünürlük parametresi, eğer, çözünen ve çözücü maddelerin çözünürlük parametrelerinin eşit olması durumunda çözünenin en çok çözünebilme oranına ulaşabileceğini belirler. Kompleks bileşiklerin çözünürlük parametrelerinin tahmini olarak belirlenmesinde kullanılan en başarılı yöntem, grup katkı paylarından yola çıkılarak uygulanan yöntemdir. Bu yöntemde, spesifik enerji ve hacim artışı, moleküler yapıyı da kapsayan özel bir yapıya atanarak çözünürlük parametresinin iyi bir tahmininin yapılmasını sağlar (FAVATI et al., 1988).

Yağ asitlerini oluşturan moleküllerin grup katkı paylarından yola çıkılarak (BONDI, 1968),

$$\delta = (\Delta E_i/V)^{0.5} \quad (\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}) \quad (4.38)$$

bağıntısından yapılan hesaplamalar sonucunda oleik, linoleik, stearik ve palmitik yağ asitlerinin çözünürlükleri sırası ile, $\delta_{OA} = 16.36$, $\delta_{LA} = 16.61$, $\delta_{SA} = 16.07$, $\delta_{PA} = 16.05$ olarak bulunmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, tüm yağ asitlerinin çözünürlükleri ortalamadan $\pm \% 0.4-1$ sapma göstermektedir. Dolayısı ile karışımın çözünürlüğü mol fraksiyonlarından,

$$\delta_{\text{mix}} = (0.753 \times 16.34) + (0.172 \times 16.61) + (0.021 \times 16.07) + (0.054 \times 16.05)$$

$$\delta_{\text{mix}} = 16.34 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

olarak bulunur.

SC-CO₂'nin çözünürlük parametresi ise;

$$\delta_{CO_2} = (1.25 \times \sqrt{P_c} \times (\rho_{rL}/2.66)) \quad (4.39)$$

bağıntısından (EISSLER et al., 1988; FAVATI et al., 1988; Del VALLE, 1989) çalışma sıcaklık ve basıncında,

$$\delta_{CO_2} = 7.8 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

olarak bulunur.

Max. çözünürlük için, daha önce de belirtildiği gibi, çözünen ve çözücünün çözünürlük parametrelerinin eşit olması istenir. Bu durumda;

$$\delta_{\text{mix}} = \delta_{CO_2}$$

$$16.36 = 1.25 \times 73.8^{1/2} \times (\rho_{CO_2}/0.471/2.66)$$

$$\rho_{CO_2} = 1.908 \text{ g/L olmalıdır.}$$

Ancak, bu durum çok yüksek basınçlarda sağlandığından ekonomiklikten oldukça uzaktır. Bu neden ile, 1L CO₂ yerine daha fazla CO₂ kullanılarak düşük basınçta SC-CO₂ içerisinde aynı çözünürlüğü sağlamak mümkün olmaktadır.

Benzer biçimde, elimizdeki yağ asitlerinin SC-CO₂ içerisindeki çözünürlükleri, g asit / L SC-CO₂ cinsinden basınç ve sıcaklığa bağlı olarak;

$$C = \rho^k \cdot \exp((a / T) + b) \quad (4.40)$$

bağıntısından (CHRASTIL, 1982; NILSSON, et al., 1991; LIANG and YEH, 1991; LIONG et al., 1992) bulunabilir.

Bu bağıntıda C: Çözünenin çözücü içerisindeki çözünürlüğü (g/L), ρ : Çözücünün yoğunluğu (g/L), k: Çözünenin çözücü ile birleşme katsayısı, $a=\Delta H/R$, $b=\ln(M_{\text{çözünen}}+kM_{\text{çözücü}}) + q - k\ln M_{\text{çözücü}}$, T: Çalışma sıcaklığı (K), M: Molekül ağırlıkları (g/mol), q: sabit olarak verilmektedir.

Bağıntılarda gerekli ΔH değerleri yine grup katkı paylarından daha önce verilmiş kaynaktan, diğer değerler ve sabitler ise, BONDI, 1968; CHRASTIL, 1982 ve REID et al., 1987 den ve bunlardan elde edilebilecek literatürlerden sağlanabilmektedir.

Yaklaşım amacı ile, fındık yağında 75.3'lük %'si ile en fazla paya sahip olan oleik asidin SC-CO₂ içerisindeki maksimum çözünürlüğü bağıntı 4.40 yardımı ile bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 4.6'da verilmektedir.

Oleik Asit İçin:

$$k = 7.922$$

$$a = -15360.5$$

$$b = -2.499$$

Tablo 4.6'da verilen değerler, sıcaklık ve basınç artışına karşılık CO₂ yoğunluğunda meydana gelen azalma sonucunda oleik asidin CO₂ içerisindeki çözünürlüğünün artışı açıkça göstermektedir. Tablodan da görülebileceği gibi, 5°C'lik sıcaklık artışı çözünürlük üzerinde basınç artışından çok daha etkili olmakta, 5°C'lik sıcaklık artışı ile elde edilen çözünürlük değerleri yaklaşık olarak iki katına çıkmaktadır.

Tablo 4.6. Sıcaklık, Basınç ve Çözücü Yoğunluğuna Bağlı Olarak Oleik Asidin Çözünürlüğü

T(°C)	P (Bar)	ρ_{CO_2} (g/L)	$C_{oleik\ asit}$ (g/L)
40	100	610	0.4756
	200	848	6.4658
	300	918	12.1202
	400	962	17.5624
	500	1001	21.0608
	600	1035	31.3493
	700	1046	34.0879
45	100	500	0.2127
	200	819	10.6096
	300	898	22.0048
	400	945	32.9635
	500	982	44.6858
	600	1021	60.8366
	700	1034	67.2504

Elde edilen değerlerin ne derece doğru olduğunun belirlenmesi, ancak yeterli derecede basınca sahip bir sistemde denenerek bulunabilir. Hesaplamalar sonucu verdiğimiz değerler bir varsayımdır ancak, yine de yaklaşık bir değer olarak verimi artırma bakımından uygulanabilir durumdadır.

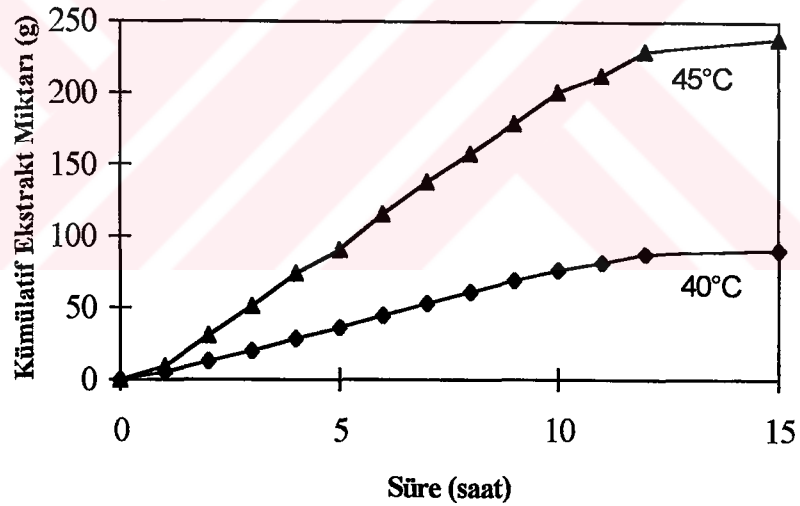
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Yapılan denemelerde, basınç ve sıcaklık arttıkça ekstrakte edilen yağ miktarının da arttığı görülmektedir. Ancak, sıcaklık değerlerindeki az bir artış bile basınç değerlerinde yapılacak olan yüksek artışlardan daha iyi sonuç vermektedir. Bu, Tablo 4.1'deki 6. ve 8. ekstraksiyon işlemlerinin sonuçlarından ortaya çıkmaktadır. Nitekim, 280 bar basınçta, 12 saatlik ekstraksiyon süresinde ekstraksiyon sıcaklığının 40°C'den 45°C'ye çıkarılmasıyla ekstrakte edilen yağ miktarında % 162 oranında bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Özellikle sıcaklık artışına bağlı olarak ekstraksiyon süresinin uzatılması sonucunda ekstraksiyon veriminde oldukça önemli artışlar meydana gelmektedir. Tablo 4.1'de 1., 3. ve 8. denemeler karşılaştırıldığında bu değişim açıkça görülmektedir. 1. ekstraksiyon işleminde 4 saatlik ekstraksiyon süresinde 31.30 g. yağ alınırken, 3. ekstraksiyon işleminde 6 saatlik ekstraksiyon süresinde 146.25 g. yağ alınmış, 8. ekstraksiyon işleminde ise 12 saatlik ekstraksiyon süresinde 238.17 g. yağ alınmıştır. Bu sonuçlar, sıcaklık artışına paralel olarak ekstraksiyon süresinin uzatılmasının da önemli olduğunu göstermektedir.

Denemelerde gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresine göre verilmiştir. 2., 5. ve 8. ekstraksiyon işlemlerinde, ekstraksiyon öncesi ve sonrasında yapılan analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Değişen ekstraksiyon koşullarında gerçekleştirilen işlemler sonucunda üründe nem, kül, Fe, K, Ca, Mg, Zn, B₁ vitamini ve B₂ vitamini miktarlarında değişiklik olmamaktadır. Ancak, alınan yağ miktarındaki artış ve buna bağlı olarak CHO miktarındaki bağlı artış ile E vitamini miktarındaki azalma değişen ekstraksiyon koşullarının ürün üzerindeki etkilerini bize açıkça göstermektedir. Yağ içeriği % 20-25, ve E vitamini % 54 değişim gösterirken, protein ve CHO içeriği göreceli olarak sırasıyla % 20-25 ve % 44-61 kadar artış göstermiştir. Bunların dışındaki içerik maddeleri ise, ancak % 10-20'lik azalma göstermektedir. Bu şartlarda ürünün kalori değeri de 675 kcal/100g'dan 609 kcal/100g'a düşürülerek fındığın kalorisi % 10 kadar azaltılmış olmaktadır.

Süperkritik ekstraksiyon işlemi ile fındıkların yağ içeriğinin azaltılmasının yanında, fındıkların duysal özellikleri de iyileştirilmektedir. Nitekim, daha önce tekdüze bir renge sahip olmayan fındıklar ekstraksiyon işleminden sonra albenisi yüksek beyaz bir renge dönüşmektedirler. Ayrıca lezzetlerinde (tat ve aroma) ve tekstürlerinde belirgin bir iyileşme saptanmıştır. Özellikle, ekstraksiyon öncesi sert bir tekstürel özellik gösteren fındıkların ekstraksiyon sonrasında gevrek bir yapı kazanması dikkat çekmiştir.

Şekil 5.1’de 40 ve 45°C sıcaklıklarda ve maksimum çalışma basıncı olan 280 bar’da 12 saat ekstraksiyon + 3 saat basınç düşürme süresi sonucunda her saatte alınan ekstrakt miktarının kümülatif değerleri gösterilmiştir. Sıcaklıktaki artışa karşılık artan ekstrakt verimi buradan da açık olarak görülmekle birlikte bu artışın, yapılan deneme sırasında fındıkta az da olsa meydana gelen kırılmalardan da kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.1. Elde Edilen Ekstrakt Miktarının Sıcaklık ve Ekstraksiyon Süresine Bağlı Olarak Kümülatif Değişimi

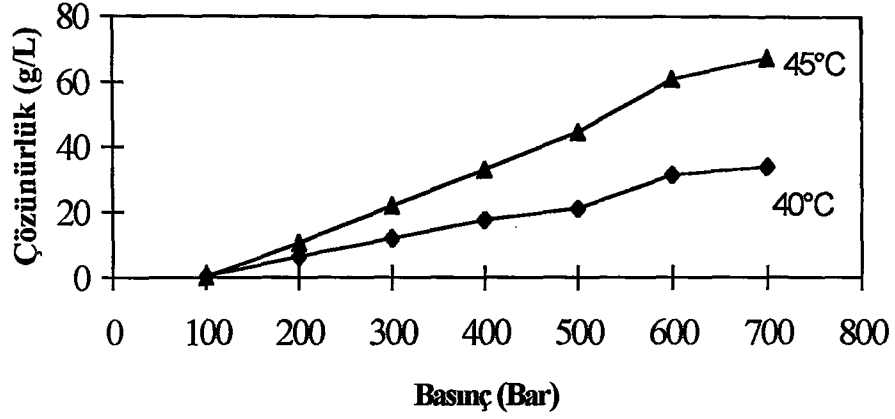
Şekil 5.1, 6 ve 8 no’lu ekstraksiyon işlemlerinden sağlanan verilerle çizilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, ekstraksiyonun ilk 1 saatlik kısmında iki deneme arasında verim açısından bir farklılık görülmemesine rağmen 1. saatten sonra ekstraksiyon süresi

uzadıkça 45°C sıcaklıkta yapılan çalışmanın verimi çok daha fazla yükselmektedir. Örneğin, 3. saatte 45°C de 40°C ye göre % 150, 9. saatte % 157 ve 15. saatte ise % 170 daha fazla verim sağlanmıştır. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıkta, ekstraksiyon süresi uzadıkça verimin düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen ekstraksiyona göre daha fazla arttığını göstermektedir.

Bununla birlikte, fındık içerisinde daha fazla yağ bulunmasına karşın 12 saatlik ekstraksiyon işlemi sırasında ekstraksiyonun son saatlerinde alınan ekstrakt miktarında meydana gelen azalma, sistemin basınç yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç Şekil 5.1'de 12 ile 15. saatler arasında ekstraksiyon verimlerindeki artışın azalmasından görülmektedir.

Bu nedenle, Bölüm 4.3'te yapılan çalışmalar sonucunda maksimum verimin elde edilebileceği basınçlar, sıcaklıklara bağlı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, 40°C ve 45°C sıcaklıklar için hesaplanan diffüzyon katsayıları arasındaki değişim ancak % 0.1 olarak bulunmuş ve 200°C'lik sıcaklık değişimlerinde ise diffüzyon katsayısının ancak % 20 kadar değişebileceği belirlenmiştir. Bu da, sıcaklık ve basınca bağlı olarak diffüzyon katsayısının ekstraksiyon verimi üzerinde fazla bir önemi olmadığını göstermektedir. Ancak, aynı bölümde 40°C ve 45°C sıcaklıklarda hesaplanan oleik asidin çözünürlük değerlerinin verimi artırıcı etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan fındıkların ortalama yağ içeriğinin % 75.3'ünü oluşturan oleik asit, 500 g. fındık içerisinde 256 g. bulunmaktadır. Dolayısı ile, SC-CO₂ içerisinde bulunan 256 g. oleik asit çözülebildiği takdirde maksimum verim elde edilebileceğinden yola çıkılarak Tablo 4.6'da verilen değerlerden, 40°C'de ve 8L CO₂ içerisinde yaklaşık olarak 630 bar basınçta ve 45°C'de 8L CO₂ içerisinde ise yaklaşık olarak 400 bar basınçta teorik olarak tüm oleik asidin alınabileceği hesaplanmıştır. 40 ve 45°C sıcaklıklarda bu değerler Şekil 5.2'de verilen Basınç-Çözünürlük eğrilerinden de görülmektedir.



Şekil 5.2. Farklı Sıcaklıklarda Basınca Bağlı Olarak Oleik Asidin SC-CO₂ İçerisindeki Çözünürlüğü

Burada da, artan basınç ile yüksek sıcaklıkta çözünürlük düşük sıcaklığa göre daha hızlı bir artış göstermektedir. Çözünürlük artışıdaki bu yükselme 200 barda % 64, 400 barda % 88 ve 600 barda % 94'tür. Bu sonuçlardan da sıcaklığın 5°C artması ile çözünürlüğün yaklaşık olarak 2 katına çıktığı belirlenmektedir. Ancak, bu hesaplama bulgularının deneysel çalışmalarla konfirme edilmesi gereklidir. Buna, denemelerde kullanılan SC-Ekstraksiyon sisteminin maksimum çalışma basıncının 280-300 bar düzeyinde olması nedeniyle olanak bulunamamıştır. Süperkritik evrede CO₂ davranışlarının gerçekte ne olacağı tam olarak bilinmemektedir. Yine de elde edilen sonuçlar fındık ile hemen hemen aynı özellikleri gösteren fıstık üzerinde yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (PASSEY and PATIL, 1989). Bu nedenle, elde edilen sonuçlar, denemelere yaklaşım sağlaması, deneme aralığını daraltması ve dolayısı ile ekonomi sağlaması açısından kullanılabilir özellik göstermektedir.

6. KAYNAKÇA

ANON, 1982., "Vegetable oil extraction with supercritical CO₂", Northern Agricultural Energy Center, IL 61604, Peoria, U.S.A.

ANON, 1990., "Supercritical fluid technology", International News on Fats, Oils and Related Materials, :Vol.1, No.9, September.

AOAC, 1984., "Official Methods Of Analysis", Association Of Official Analytical Chemists, 15 th. ed. p.1141, AOAC Inc. Virginia-USA.

AOAC, 1990., "Official Methods Of Analysis", Association Of Official Analytical Chemists, 15 th. ed. p.1298, AOAC Inc. Virginia-USA.

ADAŞOĞLU, N., KARACA, F., BOLAT, E., ve DİNÇER, S., 1991., "Defne yaprağından süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile esansiyel yağ eldesi", Gıda Sanayii, Cilt 6, Sayı 4, sf.65-68.

ARREOLA, A.G., BALABAN, M.O., MARSHALL, M.R., PEPLOW, A.J., WEI, C.I., & CORNELL, J.A., 1991., " Supercritical carbon dioxide effects on some quality attributes of single strength orange juice", Journal of Food Science, Vol.56, No.4, pp.1030-1033.

BALABAN, M.O., ARREOLA, A.G., MARSHALL, M.R., PEPLOW, A.J., WEI, C.I., & CORNELL, J.A., 1991., "Inactivation of pectinesterase in orange juice by supercritical carbon dioxide", Journal of Food Science, Vol.56, No.3, pp.743-746.

- BHASKAR, A.R., RIZVI, S.S.H., & SHERBON, J.W., 1993., "Anhydrous milk fat fractionation with continuous countercurrent supercritical carbon dioxide", *Journal of Food Science*, Vol.58, No.4, pp.748-752.
- BLENFORD, D.E., 1983., "The potential of carbon dioxide as an extraction solvent", *Progress in Food Engineering*, Ed. by C. Cantarelli and C. Peri, Forster Kusunacht, pp.207-216.
- BONDI, A., 1968., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", pp. 197-365, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
- BONDIOLI, P., MARIANI, C., LANZANI, A., FEDELI, E., MOSSA, A., & MULLER, A., 1992., "Lampante olive oil refining with supercritical carbon dioxide", *JAOCS*, Vol.69, No.5, pp.477-480, May.
- BOTT, T.R., 1980., "Supercritical gas extraction", *Chemistry and Industry*, pp.228-232, March.
- BOTT, T.R., 1982; "Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction", *Chemistry and Industry*, pp.394-396, June.
- BROGLE, H., 1982., "CO₂ in solvent extraction: CO₂ as a solvent: It's properties and applications", *Chemistry and Industry*, pp.385-396, June.
- BRUNETTI, L., DAGHETTA, A., FEDELI, B., KIKIC, I., and ZANDERIGHI, L., 1989., "Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide", *JAOCS*, Vol.66, No.2, pp.209-217, February.

- BULLEY, N.R., FATTORI, M., MEISEN, A., & MOYLS, L., 1984., "Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds"., JAOCS, Vol.61, No.8, pp.1362-1365, August.
- BUNDSCHUH, E., TYLLA, M., BAUMANN, G., & GIERCHNER, K., 1986., "Gewinnung von natürlichen aromen aus reststoffen der lebensmittelproduktion mit hilfe der CO₂ - hochdruck extraction"., Lebensmittel-Wiss. u.-Technol., Vol.19, pp.493-496.
- CALAME, J.P., and STEINER, R., 1982., "CO₂ extraction in the flavour and parfumery industries"., Chemistry and Industry, June, pp.399-402.
- CHAO, R.R., MULVANEY, S.J., BAILEY, M.E., & FERNANDO, L.N., 1991., "Supercritical CO₂ conditions affecting extraction of lipid and cholesterol from ground beef"., Journal of Food Science, Vol. 56, No.1, pp.183-187.
- CHESTER, T.L., PINKSTON, J.D., & RAYNIE, D.E., 1992., "Supercritical fluid chromatography and extraction"., Analytical Chem. 64, 153R-170R.
- CHRASTIL, J., 1982., "Solubility of solids and liquids in supercritical gases", J. Phys. Chem., Vol. 86, N0. 15, pp.3016-3021.
- CHRISTIANSON, D.D., FRIEDRICH, J.P., LIST, G.R., WARNER, K., BAGLEY, E.B., STRIGFELLOW, A.C., & INGLET, G.E., 1984., "Supercritical fluid extraction of dry-milled corn germ with carbon dioxide"., Journal of Food Science, Vol.49, pp.229-232.
- DAKOVIC, S., TURKULOV, J., & DIMIC, E., 1989., "The quality of vegetable oils got by extraction with CO₂"., Fat. Sci. Technol., No.3, pp.116-119.

- De FILIPPI, R.P., 1982., "CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials"., Chemistry and Industry, pp.390-394, June.
- EISSLER, R.L., FRIEDRICH, J.P., 1988., "Estimation of supercritical fluid-liquid solubility parameter differences for vegetable oils and other liquids from data taken with stirred autoclave"., JAOCS, Vol.65, No.5, pp.764-767, May.
- ELDRIDGE, A.C., FRIEDRICH, J.P., WARNER, K., & KWOLEG, W.F., 1986., "Preparation and evaluation of supercritical carbon dioxide defatted soybean flakes"., Journal of Food Science, Vol.51, No.3, pp.584-587.
- FATTORI, M., BULLEY, N.R., & MEISEN, A., 1988., "Carbon dioxide extraction of canola seed: oil solubility and effect of seed treatment"., JAOCS, Vol.65, No.6, pp.968-974.
- FAVATI, F., KING, J.W, FRIEDRICH, J.P., & ESKINS, K., 1988., "Supercritical CO₂ extraction of carotene and lutein from leaf protein concentrates"., Journal of Food Science, Vol.53, No.5, pp.1532-1536.
- FISHER, R.J., 1989., "A self-optimization scheme for automated supercritical fluid extraction systems"., Food Technology, pp.90-95, March.
- FRIEDRICH, J.P., LIST, G.R. and HEAKIN, A.J., 1982., "Petroleum-free extraction oil from soybeans with supercritical CO₂"., JAOCS, Vol.59, No.7, pp.288-295, July.
- FRIEDRICH, J.P., PRYDE, E.H., 1984., "Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products"., JAOCS, Vol.61, No.2, pp.223-228, February.

- FRONING, G.W., WEHLINGS, R.L., CUPPETT, S.L., PIERCE, M.M., NIEMANN, L., and SIEKMANN, D.K., 1990., "Extraction of cholesterol and other lipids from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide", Journal of Food Science, Vol.55, No.1, pp.95-98.
- GARDNER, D.S., 1982., "Industrial scale hope extraction with liquid CO₂", Chemistry and Industry, pp.402-405.
- GONÇALVES, M., VASCONCELOS, A.M.P., GOMES De AZEVEDO, E.J.S., CHAVES DAS NEVES, H.J., & NUNES DA PONTE, M., 1991., "On the application of supercritical fluid extraction to the deacidification of olive oils", JAOCS, Vol.68, No.7, July.
- GOPALAKRISHNAN, N., NARAYANAN, C.S., 1991., "Supercritical carbon dioxide extraction of cardamom", J. Agric. Food Chem., Vol.39, No.11, pp.1976-1978.
- HARDARDOTTIR, I., KINSELLA, J.E., 1988., "Extraction of lipid and cholesterol from fish muscle with supercritical fluids", Journal of Food Science, Vol.53, No.6, pp.1656-1661.
- HAWTHORNE, S.B., KRIEGER, M.S., & MILLER, D.J., 1988., "Analysis of flavor and fragrance compounds using supercritical fluid extraction coupled with gas chromatography", Anal. Chem., Vol.60, No.5, pp.472-477, March.
- HIERRO, M.T.G., SANTA-MARIA, G., 1992., "Supercritical fluid extraction of vegetable and animal fats with CO₂", Food Chremistry, Vol.45, pp.189-192.
- HITACHI 180-50 Users Manual.

- HUSTON, C.K., JI, H., 1991., "Optimization of the analytical supercritical fluid extraction of cloves via an on-column interface to an ion trap GC/MS system", J. Agric. Food Chem. Vol.39, No.7, pp.1229-1233.
- HYATT, J.A., 1984., "Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents", J. Org. Chem., Vol.49, No.26, pp.5097-5101.
- IRANI, C.A., AND FUNK, E.W., 1977., "Recent Development in Separation Science", CRC Press, Vol.3, p.171.
- IUPAC, 1979., "Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives", Sixth ed., F-94320, 1.122 - 2.302, Zhiaais, France.
- KAMIHIRA, M., TANIGUCHI, M., & KOBAYASHI, T., 1987., "Sterilization of microorganisms with supercritical carbon dioxide", Agric. Biol. Chem., Vol.51, No.2, pp.407-412.
- KANE, M., DEAN, J.R., HITCHEN, S.M., DOWLE, C.J., & TRANTER, R.L., 1992., "Supercritical fluid extraction as a sample preparation technique for chromatography and spectroscopy", Analytical Proceedings, Vol.29, pp.31-33.
- KIMBALL, D.A., 1987., "Debittering of citrus juices using supercritical carbon dioxide", Journal of Food Science, Vol.52, No.2, pp.481-482.
- KING, J.W., JOHNSON, J.H., & FRIEDRICH, J.P., 1989., "Extraction of fat tissue from meat products with supercritical carbon dioxide", J. Agric. Food Chem., Vol.37, No.4, pp.951-954.

- KING, J.W., 1990., "Applications of capillary supercritical fluid chromatography-supercritical fluid extraction to naturel products", Journal of Chromatographic Science, Vol.28, pp.9-14, January.
- KING, M.B., & BOTT, T.R., 1993., "Extraction of natural products using near critical solvents", Ed. by King, M.B., Bott, T.R., Chapman and Hall, Great Britain, pp.1-33.
- KJELTEC AUTO 1030 ANALYZER, Tecator Manual.
- KOLLMANSBERGER, H., NITZ, S., 1993., "Über die aromastoffzusammensetzung von hochdruck-extrakten: 2. piment (pimente dioica)", Chem. Microbiol. Technol. Lebensm., Vol.15, No.314, pp.116-126.
- KRUKONIS, V.J., 1989., "Supercritical fluid processing of fish oils: Extraction of polychlorinated biphenyls", JAOCS, Vol.66, No.6, pp.818-821, June.
- LEES, R., 1975., "Food Analysis", Analytical and Quality Control Methods for the Food Manufacturer and Buyer, p. 245, Leonard Hill Books, London.
- LIANG, J.H., YEH, A., 1991., "Process conditions for separating fatty acid esters by supercritical CO₂", JAOCS, Vol.68, No.9, pp.687-692, September.
- LIONG, K.K., WELLS, P.A., and FOSTER, N.R., 1991., "Diffusion coefficients of Long-chain esters in supercritical carbon dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 30, pp.1329-1335.
- LIONG, K.K., FOSTER, N.R., and TING, S.S.T., 1992., "Solubility of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 31, pp.400-404.

- LIONG, K.K., WELLS, P.A., and FOSTER, N.R., 1992., "Diffusion of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., 31, pp.390-399.
- LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P. & POMINSKI J., 1984a., "Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide", JAOCS, Vol.61, No.12, pp.1847-1849, December.
- LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P. & CHRISTIANSON, D.D., 1984b., "Properties and processing of corn oils obtained by extraction with supercritical carbon dioxide", JAOCS, Vol.61, No.12, pp.1849-1851, December.
- LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P., 1985., "Processing characteristics and oxidative stability of soybean oil extracted with supercritical carbon dioxide at 50°C and 8000 psi.", JAOCS, Vol.62, No.1, pp.82-83, January.
- LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P., and KING, J.W., 1989a., "Supercritical CO₂ extraction and processing of oilseeds", Oil Mill Gazetteer, pp.28-34, December.
- LIST, G.R., FRIEDRICH, J.P., 1989b., "Oxidative stability of seed oils extracted with supercritical carbon dioxide", JAOCS, Vol.66, No.1, pp.98-101, January.
- MADDOCKS, R.R., and GIBSON, J., 1977., "Supercritical extraction of coal", J. Chem. Eng. Prog., 73:59.
- MAYNARD, A.J., 1970., "Methods in Food Analysis", Physical, Chemical and Instrumental Methods of Analysis, 2nd. Edition, p. 845, Academic Press, New York, USA.
- MERCK INDEX, 1983., "An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals", Tenth Ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., U.S.A.

MINOLTA, CHROMA - METER - CR - 300, Instruction Manual.

MISHRA, V.K., TEMELLI, F., & OORAIKUL, B., 1993., "Extraction and purification of ω -3 fatty acids with an emphasis on supercritical fluid extraction", Food Research International, Vol.26, pp.217-226.

McHUGH, M.A., KRUKONIS, V.J., 1986., "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", Butterworth Publishers, 80 Montvale Avenue, Stoneham, MA 02180.

MOYLER, D.A., 1988., "Liquid CO₂ extraction in the flavour and fragrance industries", Chemistry and Industry, pp.660-662, October.

NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J., & HUDSON, J.K., 1989., "Supercritical fluid fractionation of fish oil esters using incremental pressure programming and a temperature gradient", JAOCS, Vol.66, No.11, pp.1596-1600, November.

NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J., & HUDSON, J.K., 1991., "Solubilities of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide", JAOCS, Vol.68, No.2, pp.87-91, February.

NILSSON, W.B., HUDSON, J.K., 1993., "Solubility of simple and Mixed Triacylglycerids in Süpercritical CO₂", JAOCS, Vol.70, No.8, pp.749-754.

ÖZER, E., PLATİN, S., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö., 1992., "Supercritical carbon dioxide extraction of spearmint oil from Turkish mint-plant leaves", Doğa, Tr. J.of Chemistry, 16, pp.273-283.

PALA, M., SAYGI, Y.B., 1988., "Süperkritik akışkanlar ile ekstraksiyon ve gıda sanayiinde kullanım alanları", Gıda Sanayii, Vol.5, pp.9-14.

- PALA, M., AÇKURT, F., LÖKER, M., YILDIZ, M., ve ÖMEROĞLU, S., 1994., "Fındık çeşitlerinin bileşimi ve beslenme fizyolojisi açısından değerlendirilmesi", TÜBİTAK M.A.M. Gıda ve Soğutma Teknolojileri Bölümü Araştırma Makalesi. (DOĞA Dergisinde Basımda).
- PANZER, F., ELLIS, S.R.M., and BOTT, T.R., 1978., "Seperation of glycerides in the presence of supercritical carbon dioxide ", I. Chem. Eng. Symp. Series, Vol.54, p.165.
- PASSEY, C.A., and PATIL, N.D., 1989., "Supercritical carbon dioxide extraction process for making low calorie peanuts", Proceedings of 2nd International conference on separations science and technology, pp. 461-470, Hamilton, Ontario, Canada.
- PATEL, N.C., and TEJA, A.S., 1981., "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures", Chemical Engineering Science, Vol.37, No.3, pp.463-473.
- PEKYARDIMCI, Ş., BALABAN, M.O., 1992., "Effect of high pressure CO₂ treatment on polyphenol oxidase activity", J. of Chemistry, Vol.15, pp.158-163.
- PERRY, R.H., GREEN, D., 1984., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Mc Graw Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Sixth ed., Mc Graw-Hill Book Co., Singapore.
- PETER, S., and BRUNNER, G., 1978., "Seperation of nonvolatile substancesby mean of compressed gases in countercurrent processes", Agnew. Chem. Int. Ed. Engl., 17, p.744.

- PLATİN, S., ÖZER, E., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö., 1994., "Equilibrium distributions of key components of spearmint oil in sub/supercritical carbon dioxide"., JAOCS, Vol.7, No.8, pp.833-837, August.
- PROOT, M., SANDRA, P., & GEERAERT, E., 1986., "Resolution of triglycerides in capillary SFC as a function of column temperature"., Journal of high resolution chromatography & Chromatography Communications, Vol.9, pp.189-192, March.
- QUIRIN, K.W., GERARD, D., & KRAUS, J., 1987., "Hochdruckextraktion mit kohlendioxid-ein schonendes verfahren zur gewinnung hochwertiger fette öle"., Fett Wissenschaft Technologie (Fatt Science Technology), No.4, pp.139-142.
- RAMSAY, M.E., HSU, J.T., NOVAK, R.A., & REIGHTLER, W.J., 1991., "Processing rice bran by supercritical fluid extraction "., Food Technology, pp.98-104, November.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., & POLING, B.E., 1987., "The Properties of Gases and Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, USA.
- RESMÎ GAZETE, 1991., 7 Aralık 1991 tarih ve 17537 sayılı.
- RIZVI, S.S.H., DANIELS, J.A., BENADO, A.L., and ZOLLWEG J.A., 1986, "Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications"., Food Technology, July, pp.57-64.
- RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A., and DANIELS, J.A., 1986, "Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modelling methods"., Food Technology, June, pp.55-65.

- ROSELIUS, W. , VITZTHUM, O., and HUBERT, P., 1982., "Method of extraction oil containing aroma constituents from roasted coffee"., U.S. Patent 4, 328,255, May 4.
- SANTERRE, C.R., GOODRUM, J.W., and KEE, J.M., 1994., "Roasted peanuts butter quality are affected by supercritical fluid extraction"., J. of Food Sci., Vol.59, No.2, pp.382-386.
- SASSIAT, P.R., MOURIER, P., CAUDE, M.H. and POSSET, R.H., 1987, "Measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang"., Anal. Chem., 59, pp.1164-1170.
- SCHMIDT, G., and WENZEL, G., 1980., "A Modified van der waals eguation of state "., Chem. Eng. Sci., Vol.35, pp.1503-1512.
- SIMOES, P.C., NUNES Da PONTE, M., MATOS, H., & GOMES, E., 1990., "Application of supercritical fluid extraction to the purification of eucalyptus oil"., 2nd. International Symposium on High Pressure Chemical Engineering, pp.24-26, Erlangen, Germany, September.
- SINHA, N.K., GUYER, D.E., GAGE, D.A., & LIRA, C.T., 1992., "Supercritical carbon dioxide extraction of onion flavors and their analysis by gas chromatography - mass spectrometry"., J. Agric. Food Chem., Vol.40, No.5, pp.842-845.
- SNYDER, J.M., & KING, J.W., 1993., "Supercritical fluid extraction of poultry tissues containing incurred pesticide residues"., Journal of AOAC International, Vol.76, No.4, pp.888-892.

SÖYLER, M., ADAŞOĞLU, N., DİNÇER, S., KUYULU, A., & BOLAT, E., 1992.,
 “Anason tohumundan süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile esansiyel yağ eldesi”.,
 Gıda Sanayii, Cilt1, Sayı 1, sf.38-43.

STAHL, E., SCHILTZ, W., and WILLINGS, E., 1978., “A quick method for the
 microanalytical evaluation of dissolving power of supercritical gases”., Agnew.
 Chem. Int. Ed. Engl. 17:731.

STAHL, E., SCHUTZ, E., & MANGOLD, H.K., 1980., “Extraction of seed oils with
 liquid and supercritical carbon dioxide”., J. Agric. Food Chem., Vol.28, No.6,
 pp.1153-1157.

STAHL, E., QUIRIN, K.W., & BLAGROVE, R.J., 1984., “Extraction of seed oils with
 supercritical carbon dioxide: Effect on residual proteins”., J. Agric. Food Chem.,
 Vol.32, No.4, pp.938-940.

SUGIYAMA, K., SAITO, M., 1988., “Simple microscale supercritical fluid extraction
 system and its application to gas chromatography-mass spectrometry of lemon
 peel oil”., Journal of Chromatography, Vol.442, pp.121-131.

TANIGUCHI, M., TSUJI, T., SHIBATA, M., & KOBAYASHI, T., 1985., “Extraction
 of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide”., Agric. Biol. Chem.,
 Vol.49, No.8, pp.2367-2372.

TECHNICAN AUTO ANALYZER II, Users Manual.

TEMELLI, F., CHEN, C.S., & BRADDOCK, R.J., 1988., “Supercritical fluid extraction
 in citrus oil processing”., Food Technology, pp.145-150, June.

- TILLY, K.D., CHAPLIN, R.P., & FOSTER, N.R., 1990., "Supercritical fluid extraction of the triglycerides present in vegetable oils", Separation Science and Technology, Vol.25, No.4, pp.357-367.
- TSE, 1978., "İç Fındık Standardı", TS 3075, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- VITZTHUM, O., and HUBERT, P., 1980., "Process for the production of spice extracts", U.S. Patent 4, 167,589, September.
- VOLLBRECHT, R., 1982., "Extraction of hops with supercritical CO₂", Chemistry and Industry, pp.397-405, June.
- WATT, B.K., and MAURICE, L.A., 1963., "Composition of Foods", Agriculture Handbook No.8, Consumer and Food Economics Institute Agricultural Research Service. United States Department of Agriculture, December, Washington, D.C.
- WEDER, J.K.P., 1984., "Studies on proteins and amino acids exposed to supercritical carbon dioxide extraction conditions", Food Chemistry, Vol.15, pp.175-190.
- WELLS, P.A., FOSTER, N.R., LIONG, K.K., & CHAPLIN, R.P., 1990., "Supercritical fluid extraction of triglycerides", Separation Science and Technology, Vol.25, No.1 & 2, pp.139-154.
- WILLIAMS, D.F., 1981., "Extraction with supercritical gases", Chemical Engineering Science, Vol.36, No.11, pp.1769-1788.
- WU, Y.V., FRIEDRICH, J.P., & WARNER, K., 1990., "Evaluation of corn distillers' dried grains defatted with supercritical carbon dioxide", Cereal Chem., Vol.67, No.6, pp.585-588.

YAMAGUCHI, K., MURAKAMI, M., NAKANO, H., KONOSU, S., KOKURA, T.,
YAMAMOTO, H., KOSAKA, M., & HATA, K., 1986., "Supercritical carbon
dioxide extraction of oils from Antarctic Krill"., J. Agric. Food Chem., Vol.34,
pp.904-907.

ZHAO, W., SHISHIKURA, A., FUJIMOTO, K., ARAI, K., & SAITO, S., 1987.,
"Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbon dioxide"., Agric.
Biol. Chem., Vol.51, No.7, pp.1773-1777.

ZOSEL, K., 1981., "Process for the decaffeination of coffee", U.S. Patent 4, 247-570,
January 27.

ZOSEL, K., 1982., "Production of fats and oils from vegetable and animal products".,
U.S. Patent 4, 331-695, May 25.

7. EKLER

EK.1

```

REM *****
REM * BU PROGRAM, BİR KARIŞIMI OLUŞTURAN SAF SIVILARIN KRİTİK NOKTADAKİ *
REM * ÖZELLİKLERİNİN BULUNMASI VE BU ÖZELLİKLER YARDIMI İLE SİSTEM *
REM * SICAKLIĞINDA YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENEREK, ELDE EDİLEN ÖZELLİKLERDEN *
REM * KARIŞIMIN ÖZELLİKLERİNİN SAPTANMASINI SAĞLAMAKTADIR. PROGRAM BAZI *
REM * DURUMLARDA ± %2 SAPMA GÖSTERMEKTEDİR. *
REM * KİM. MÜH. MURAT ÜNAL *
REM *****
REM
CLS
KEY OFF
INPUT "Sıvı Karışımınız Kaç Adet Saf Bileşen İçeriyor ? =", N
FOR I = 1 TO N
CLS
PRINT I; ". BİLEŞENİN ÖZELLİKLERİNİN GİRİLMESİ"
PRINT
INPUT "Sıvının Adı" : ", I$(I)
INPUT "Bileşenin Karışım İçerisindeki %'si" = ", X(I)
INPUT "Molekül Ağırlığı (g/mol)" = ", MW(I)
INPUT "ΣΔT" = ", DT(I)
INPUT "ΣΔP" = ", DP(I)
INPUT "ΣΔV" = ", DV(I)
INPUT "Tb (K)" = ", TB(I)
NEXT I
CLS
100 INPUT "Sistem Sıcaklığı (K)" = ", T
INPUT "Sistem Basıncı (bar)" = ", P
P = P / 1.01325
R = .08206
FOR I = 1 TO N
TC(I) = TB(I) / (.567 + DT(I) - (DT(I) ^ 2))
VC(I) = (40 + DV(I)) / 1000
PC(I) = MW(I) / ((.34 + DP(I)) ^ 2)
ZC(I) = (PC(I) * VC(I)) / (R * TC(I))
TETA(I) = TB(I) / TC(I)
WC(I) = ((-LOG(PC(I))) - 5.93 + (6.096 * (1 / TETA(I))) + (1.2886 * (LOG(TETA(I)))) - (.169 *
(TETA(I) ^ 6))) / (15.252 - (15.6875 * (1 / TETA(I))) - (13.4721 * (LOG(TETA(I)))) + (.43577 *
(TETA(I) ^ 6)))
PRSAT(I) = (1 / (10 ^ (WC(I) + 1)))
PSAT(I) = PRSAT(I) * PC(I)
TR(I) = T / TC(I)
ROSAT(I) = PC(I) / (R * TC(I) * (ZC(I) ^ (1 + ((1 - TR(I)) ^ (2 / 7))))) * MW(I) / 1000
ROT(I) = ((MW(I) * PC(I)) / TC(I)) * ((.0653 / (ZC(I) ^ .773)) - (.085 * TR(I)))
NEXT I
CLS
FOR I = 1 TO N
PRINT I$(I)

```

```

PRINT : PRINT
PRINT "T="; T - 273.15; "°C", "P="; P * 1.01325; "bar"
PRINT : PRINT
PRINT "  Pc   Tc    Vc    Zc    Wc   Pr sat   Psat   dsat   d(T)"
PRINT "
PRINT USING "###.#### "; PC(I); TC(I); VC(I); ZC(I); WC(I); PRSAT(I); PSAT(I); ROSAT(I);
ROT(I)
PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
A$ = INPUT$(1): CLS : NEXT I
PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
200 PRINT "YENİ BİR SICAKLIK VE BASINÇ İÇİN SIVI YOĞUNLUĞUNU HESAPLAYACAK
MISINIZ ? (E/H)"
A$ = INPUT$(1)
IF A$ = "E" OR A$ = "e" THEN GOTO 400 ELSE GOTO 300
300 IF A$ = "H" OR A$ = "h" THEN GOTO 600 ELSE GOTO 500
400 CLS
GOTO 100
500 CLS
GOTO 200
600 CLS
FOR I = 1 TO N
PRINT I$(I)
PRINT : PRINT
PRINT "T="; T - 273.15; "°C", "P="; P * 1.01325; "bar"
PRINT : PRINT
PRINT "  ΣΔT  ΣΔP   ΣΔV   MW    Tb"
PRINT "
PRINT "
PRINT "
PRINT USING "###.### "; DT(I); DP(I); DV(I); MW(I); TB(I)
PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
PRINT "  Pc   Tc    Vc    Zc    Wc   Pr sat   Psat   dsat   d(T)"
PRINT " (atm) (K)   (Lt/mol)          (atm) (atm) (g/ml) (g/ml)"
PRINT "
PRINT USING "###.#### "; PC(I); TC(I); VC(I); ZC(I); WC(I); PRSAT(I); PSAT(I); ROSAT(I);
ROT(I)
A$ = INPUT$(1): CLS : NEXT I
PRINT : PRINT : PRINT
REM ***** KARIŞIMIN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ*****
REM
MWM = 0: TCM = 0: TBM = 0: VCM = 0: ZCM = 0: WCM = 0: PCM = 0: PSATM = 0: ROSATM =
0: ROTM = 0
FOR I = 1 TO N
MWM = MWM + ((X(I) / 100) * MW(I))
TCM = TCM + ((X(I) / 100) * TC(I))
TBM = TBM + ((X(I) / 100) * TB(I))
VCM = VCM + ((X(I) / 100) * VC(I))
ZCM = ZCM + ((X(I) / 100) * ZC(I))
WCM = WCM + ((X(I) / 100) * WC(I))
PCM = PCM + ((X(I) / 100) * PC(I))
PRSATM = PRSATM + ((X(I) / 100) * PRSAT(I))
PSATM = PSATM + ((X(I) / 100) * PSAT(I))
ROSATM = ROSATM + ((X(I) / 100) * ROSAT(I))
ROTM = ROTM + ((X(I) / 100) * ROT(I))
NEXT I
TRM = T / TCM

```

```

CLS
PRINT "          KARIŞIMIN ÖZELLİKLERİ"
PRINT
PRINT " MW mix  Tb mix  Pc mix  Tc mix  Tr mix  Vc mix  Zc mix  Wc mix"
PRINT " -----"
PRINT USING "####.####", MWM; TBM; PCM; TCM; TRM; VCM; ZCM; WCM
PRINT : PRINT
PRINT " Psat mix  dsat mix  d(T) mix  "
PRINT " -----"
PRINT USING "####.#####"; PSATM; ROSATM; ROTM
END

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı : MURAT
Soyadı : ÜNAL
Doğum Tarihi : 02/03/1970
Doğum Yeri : İZMİR
Medeni Hali : BEKAR
Adres : Vükela Cad. Tangözen Apt. No:33 D.11
Bostancı / İSTANBUL

EĞİTİM

Orta Öğrenim : KARATAŞ LİSESİ / İZMİR
Yüksek Öğrenim : YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KİMYA-METALURJİ FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ