

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YEMEKLİK YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN SÜPERKRİTİK CO₂
EKSTRAKSİYONU İLE DEĞERLİ ÜRÜN ELDESİ**

ENGİN TEKNECİ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN**

İSTANBUL, 2012

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YEMEKLİK YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN SÜPERKRİTİK CO₂
EKSTRAKSİYONU İLE DEĞERLİ ÜRÜN ELDESİ**

ENGİN TEKNECİ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YEMEKLİK YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN SÜPERKRİTİK CO₂
EKSTRAKSİYONU İLE DEĞERLİ ÜRÜN ELDESİ**

Engin TEKNECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 06.11.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nalan AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nalan AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Z. Selma TÜRKAY
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Can ERKEY
Koç Üniversitesi

Doç. Dr. M. Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 29-07-01-DOP01 nolu ve TÜBİTAK'ın 111M009 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında göstermiş olduğu destekten, en önemlisi ekip olarak hareket etmenin her türlü koşulda başarıyı getirdiğini bir kez daha ispatlamasından ve bitmeyen pozitif enerjisinden ötürü öncelikle değerli tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Nalan A.AKGÜN'e, doktora tezi izleme komitesinde yer alan ve tez dönemi boyunca deneyimlerini ve önerilerini esirgemeyen Sayın Prof.Dr.Neşet KADIRGAN'a, tez dönemindeki yardımları ve arkadaşlıkları için değerli meslektaşlarım Didem YÜCEŞEN'e ve Hakan BULUT'a, yoğun çalışma ortamında tez çalışmalarım için bana vakit ayırma imkanı sunan değerli ortaklarım C.Bora ERŞAHİN'e ve C.Aytaç ÖZGÜRBÜZ'e, desteğiyle bana güç veren ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Pınar TEKNECİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül, 2012

Engin TEKNECİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
BITKİSEL YAĞ RAFİNASYONU	3
2.1 Bitkisel Yağ Rafinasyon Adımları	3
2.1.1 Degumming	6
2.1.2 Nötralizasyon	7
2.1.3 Ağartma	8
2.1.4 Vinterizasyon	8
2.1.5 Deodorizasyon	9
2.2 Rafinasyon Yan ürünleri	10
2.2.1 Asit Yağı	10
2.2.2 Deodorizer Destilat.....	11
2.3 Rafinasyon Yan Ürünlerinin İçerdiği Değerli Bileşenler.....	12
2.3.1 Squalene	12
2.3.2 Steroller	14

2.3.3	Tokoferoller	16
2.3.4	Değerli Bileşenler Hakkında Yapılan Çalışmalar	18
BÖLÜM 3		
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİ		21
3.1	Süperkritik Akışkan	22
3.2	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	24
3.3	Çözünürlük Kavramı	26
3.3.1	Süperkritik Akışkan Seçimi ve Yardımcı Çözücü Kullanımı	27
3.4	Bitkisel Yağ Rafinasyon Atıkları Konusunda Yapılan Çalışmalar	29
3.5	Çözünürlük Çalışmaları	33
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMA		35
4.1	Hammadde.....	35
4.2	Deney Düzenegi	35
4.2.1	Laboratuvar Tipi Ekstraktör (LTE) Kullanılan Deney Düzenegi	36
4.2.2	Boru Tipi Ekstraktör (BTE) Kullanılan Deney Düzenegi.....	37
4.3	DeneySEL Tasarım	37
4.3.1	LTE'ün Kullanıldığı Deneyler	38
4.3.2	BTE'ün Kullanıldığı Deneyler	39
4.4	Analiz Yöntemleri	40
4.5	Deney Sonuçları	41
4.5.1	AAV İçin Deney Sonuçları.....	41
4.5.2	ZDD İçin Deney Sonuçları.....	47
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		50
KAYNAKLAR.....		52
EK-A		
GC ANALİZLERİ		58
EK-B		
ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMASI		60
EK-C		
RSM GRAFİKLERİ		63
ÖZGEÇMİŞ.....		67

SİMGE LİSTESİ

M	Molarite
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
P	Basınç
P_c	Kritik basınç
P_r	İndirgenmiş basınç
ρ_r	İndirgenmiş yoğunluk
V_c	Kritik hacim
ω	Merkezsizlik faktörü
$\emptyset$	Dış çap
x	Deneyisel tasarımda bağımsız değişken
y	Deneyisel tasarımda bağımlı değişken

KISALTMA LİSTESİ

AAY	Ayçiçeği Asit Yağı
ADD	Ayçiçeği Deodorizer Destilatı
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
BTE	Boru Tipi Ekstraktör
CCRD	Central Composite Rotatable Design
EN	European Norm
FID	Flame Ionization Detector
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GC	Gaz Kromatografi
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi
ISO	International Organization for Standardization
LTE	Laboratuvar Tipi Ekstraktör
MeOH	Metanol
PR-EOS	Peng-Robinson Hal Denklemi
RSM	Response Surface Methodology
SC-CO ₂	Süperkritik Karbondioksit
SYA	Serbest Yağ Asidi
SYDD	Soya Yağı Deodorizer Destilatı
TS	Türk Standartları
YAEE	Yağ Asidi Etil Esteri
YAME	Yağ Asidi Metil Esteri
ZDD	Zeytinyağı Deodorizer Destilatı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Kimyasal ve fiziksel rafinasyon adımları 5
Şekil 2. 2	Squalene için yapısal formül..... 13
Şekil 2. 3	Temel bazı sterol ve stanollerin yapısı 15
Şekil 2. 4	Tokoferoller ve tokotrienoller 17
Şekil 3. 1	Saf bir maddenin P-T faz diyagramı 22
Şekil 3. 2	Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi..... 23
Şekil 3. 3	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış diyagramı 25
Şekil 3. 4	SYDD'dan fitosterol eldesi prosesi..... 31
Şekil 4. 1	Laboratuvar koşullarında hammaddelerin fiziksel görünümü 35
Şekil 4. 2	LTE kullanılan deney düzeneği..... 36
Şekil 4. 3	LTE'e numune yükleme aşaması 37
Şekil 4. 4	BTE kullanılan deney düzeneği 38
Şekil 4. 5	LTE için rafinattaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi 45
Şekil 4. 6	LTE için ekstrakttaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi..... 46
Şekil 4. 7	BTE için rafinattaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi 48
Şekil EK A-1	Squalene analizi örnek GC kromatogramı 58
Şekil EK A-2	Tokoferol analizi örnek GC kromatogramı 59
Şekil EK B-1	Sitosterol-CO ₂ için çözünürlük diyagramı 61
Şekil EK B-2	Alfatokoferol-CO ₂ için çözünürlük diyagramı 61
Şekil EK B-3	Squalene-CO ₂ için çözünürlük diyagramı..... 62
Şekil EK C-1	LTE için rafinattaki alfatokoferol miktarına parametrelerin etkisi 64
Şekil EK C-2	LTE için rafinattaki sitosterol miktarına parametrelerin etkisi..... 65
Şekil EK C-3	BTE için rafinattaki alfatokoferol miktarına parametrelerin etkisi 66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Ham yağda yer alan istenmeyen bileşenler ve etkileri	4
Çizelge 2.2 Kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlemlerinin karşılaştırılması	6
Çizelge 2.3 Rafinasyon işleminin değerli bileşenler üzerine etkileri	10
Çizelge 2.4 Bazı yağların mg/kg olarak içermiş oldukları sterol miktarları.....	15
Çizelge 2.5 Bazı bitkisel yağların tokoferol ve tokotrienol içeriği.....	17
Çizelge 2.6 Çeşitli yağların deodorizer destilatlarının bileşimi	18
Çizelge 3.1 Akışkanların fiziksel özellikleri	23
Çizelge 3.2 Bazı çözücülerin kritik nokta değerleri	24
Çizelge 3.3 CO ₂ için çözücü özellikleri.....	28
Çizelge 3.4 Ekstrakt ve rafinat için yüzdesel bileşimler	29
Çizelge 3.5 ADD için bileşim değerleri	32
Çizelge 4.1 LTE'ün kullanıldığı deney düzeneği için deneysel çalışma aralığı	38
Çizelge 4.2 ZDD için deneysel çalışma aralığı	39
Çizelge 4.3 AAY için deneysel çalışma aralığı.....	40
Çizelge 4.4 LTE'de AAY için elde edilen sonuçlar	43
Çizelge 4.5 Rafinat ve ekstraktta tokoferol ve sterol dağılımı.....	44
Çizelge 4.6 BTE kullanılan deney düzeneğinde elde edilen sonuçlar	47
Çizelge 4.7 ZDD ekstraktının içerdiği squalene yüzdeleri.....	49
Çizelge EK A-1 Bazı bileşenlerin özellikleri	60

**YEMEKLİK YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN SÜPERKRİTİK CO₂
EKSTRAKSİYONU İLE DEĞERLİ ÜRÜN ELDESİ**

Engin TEKNECİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN

Bitkisel yağların rafinasyon atıklarından zeytinyağı deodorizer destilatı (ZDD) ile ayçiçeği asit yağının (AAY), içerdiği değerli bileşenlerin süperkritik CO₂ ortamında ekstraksiyonu; laboratuvar ve boru tipi olmak üzere iki farklı ekstraktörden oluşan deney düzeneği kullanılarak, deneysel tasarım çerçevesinde incelenmiştir. AAY için laboratuvar tipi ekstraktördeki deneyler; 45.86-74.14°C sıcaklık, 11.58-14.41 MPa basınç ve 4.75-13.24 mL numune miktarı aralığında gerçekleştirilmiştir. Boru tipi ekstraktörde ise hem ZDD hem de AAY hammadde olarak kullanılmıştır. ZDD için parametreler; sıcaklık (40-80°C), basınç (8-16 MPa), statik (0-40 dakika) ve dinamik (0-40 dakika) ekstraksiyon süresi olarak seçilmiş ve yardımcı çözücü olarak petrol eteri, aseton, kloroform-metanol karışımı ve etanol kullanılmıştır. AAY için parametreler ise sıcaklık (43.20-76.80°C), basınç (11.32-14.68 MPa) ve yardımcı çözücü olarak eter-hekzan karışımı, kloroform, aseton, etilasetat, 1-propanol olarak belirlenmiştir. Elde edilen ekstrakt ve rafinatlar; squalene, sterol ve tokoferol içerikleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, steroller ve tokoferoller rafinatta, squalene bileşeni ise ekstraktta zenginleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: asit yağı, deodorizer destilat, sterol, squalene, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu

ABSTRACT

PRODUCTION OF HIGH-ADDED VALUE END-PRODUCTS FROM EDIBLE OIL REFINING BY PRODUCTS VIA SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION

Engin TEKNECİ

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Advisor: Assoc.Prof.Dr.Nalan A.AKGÜN

Supercritical fluid extraction of valuable components from olive oil deodorizer distillate (OODD) and sunflower acid oil (SuAO), which are obtained as by-products of vegetable oil refining processes, with carbon dioxide was performed in two types of design involving bench top extractor and a tube type extractor, and also depending on experimental design. The experiments in the bench top extractor using SuAO samples were conducted at temperatures, pressures and amount of sample ranging from 45.86 to 74.14°C, 11.58 to 14.41 MPa and 4.75 to 13.24 mL, respectively. In a tube type extractor, both OODD and SuAO samples were studied as feedstock. The operating conditions for OODD were selected as temperature (40-80°C), pressure (8-16 MPa), static extraction time (0-40 min), dynamic extraction time (0-40 min), and used petroleum ether, acetone, mixture of chloroform-methanol and ethanol as modifiers. The operating conditions for SuAO were also selected as temperature (43.20-76.80°C), pressure (11.32-14.68 MPa) and modifiers such as mixture of ether-hexane, chloroform, acetone, 1-propanol and ethyl asetat. The quality of raffinate and extract were examined depending on their value-added components such as squalene, sterols and tocopherols. Consequently, sterols and tocopherols concentrated in the raffinate, and squalene also concentrated in the extract.

Key words: acid oil, deodorizer distillate, sterol, squalene, supercritical CO₂ extraction,

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Bitkisel kaynaklı yemeklik yağ rafinasyon tesislerinden elde edilen en önemli atıklar; ağartma toprağı, soapstock ve deodorizer destilattır. Bunlar, kompleks yapıda olup bileşimleri ve özellikleri; kullanılan hammaddenin cinsine, uygulanan rafinasyon işleminin türüne göre değişiklik gösterir. Bununla birlikte, yapıda daha çok farklı oranlarda serbest yağ asitleri (%25-95), steroller, tokoferoller, sterol esterleri, hidrokarbonlar, yağ asitlerinin bozunma ürünleri, aldehitler, ketonlar ve açilgliseroller yer alır. Bu atıkların bu kadar kompleks yapıda olmaları da içermiş oldukları değerli bileşenlerin geri kazanımının daha uzun sürede ve daha zorlayıcı koşullarda gerçekleşmesine neden olur. Literatürde en çok karşılaşılan yöntemler ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kristalizasyon ve moleküler distilasyondur.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, özellikle gıdaya yönelik uygulamalarda klasik ekstraksiyon yöntemlerine alternatif çözümler sunmaktadır. Ekstrakta çözücü kalıntısı bırakmaması, basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük değişimlerle fraksiyonlamaya izin vermesi, bu çözüm örneklerinden birkaçıdır. Bu nedenledir ki, bu çalışma kapsamında deodorizer destilat ve asit yağından değerli bileşenlerin geri kazanımı, süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilmiş ve parametrelerin değerli bileşen bileşimi üzerindeki etkileri; farklı ekstraktör tasarımları kullanılarak tanımlanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Gelişen nüfus yoğunluğu ve buna bağlı olarak gıda kaynaklarına duyulan ihtiyacın artması, yemeklik yağ üretiminin de ciddi oranlarda artmasına neden olmuştur. Üretimin artması ile yemeklik yağların rafinasyonu sonucunda oluşan atıkların da miktarı artmış, bunların bir şekilde değerlendirilmesi gerekliliği, içerdiği değerli bileşenlerin varlığının anlaşılması nedeniyle günümüzde daha da önem kazanmıştır. Özellikle, rafinasyon atıklarının içermiş olduğu değerli bileşenlerin düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir prosesler kullanılarak saf olarak elde edilmesi ve bunların da farklı alanlarda hammadde olarak kullanılabilir olması bu alanda yapılacak olan çalışmaların değerini arttırmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, özellikle asit yağı ve deodorizer destilat gibi farklı hammaddeler karşılaştırma amaçlı olarak ele alınmış, içerdiği değerli bileşenler nedeniyle de rafinasyon atığı değil *rafinasyon yan ürünleri* olarak tanımlanmış ve bu değerli bileşenlerin süperkritik karbondioksit ortamında ekstrakte edilmesine yönelik etkili ve ekonomik bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilecek olan ekstraksiyon deneyleri için gerekli parametreler ve çalışma aralıkları en iyi verimi elde edecek şekilde belirlenmelidir.

BİTKİSEL YAĞ RAFİNASYONU

Dünyada bitkisel ve hayvansal yağların çeşitliliği ve üretimi son yıllarda artış göstermiş ve toplamda 176 milyon tona ulaşmıştır. Özellikle palm yağı, soya yağı, ayçiçek yağı gibi temel bitkisel yağların üretiminde gerçekleşen bu artış, hayvansal yağların üretimine ise benzer şekilde yansımamıştır. 2000-2011 yılları arasındaki üretimde belirlenen artışlar; palm yağında %102, soya yağında %54 ve ayçiçek yağında %40 olarak gerçekleşmiş, hayvansal yağların üretimindeki artış oranı ise %12’lerde kalmıştır [1].

Ülkemizde, tüketilen yağın tamamına yakını bitkisel kaynaklı olup bu sektörde toplam tohum işleme kapasitesi 4.5 milyon ton, toplam ham yağa işleme kapasitesi ise 3.5 milyon ton civarındadır. Bunun 2.4 milyon tonluk kısmı sıvı yağ üretiminde, geriye kalan kısmı ise margarin üretiminde kullanılmaktadır [2].

Bitkisel yağların yemeklik amaçlı tüketilebilmeleri için yapılarında bulunan ve kalitesini olumsuz olarak etkileyen bileşenlerden arındırılması gerekmektedir. Bu, *rafınasyon* adı verilen bir seri prosesin kullanımıyla gerçekleştirilir [3].

2.1 Bitkisel Yağ Rafinasyon Adımları

Ham yağ, esas olarak, üretimde kullanılan yağlı tohumun önce preslenmesi ardından da hekzan ortamında ekstrakte edilmesi ile elde edilse de değişik miktarlarda yağ dışı bileşenleri de içerir. Bu bileşenler; fosfolipidler, reçineler, renk veren pigmentler, aldehit ve ketonlar, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, steroller ve tokoferollerdir. Bu bileşenlerin miktarı; yağlı tohumun cinsine, tohumun depolanma şartlarına ve tohumun işlenmesi sırasında uygulanan proseslere bağlı olarak çok büyük değişkenlik gösterir.

Rafinasyon işlemi, yağ dışı bu bileşenlerin yağın trigliserit yapısına ve değerli bileşen içeriğine mümkün olduğunca en az zarar verecek şekilde yağdan uzaklaştırılarak yağa tüketilebilir özellikler kazandırılmasını sağlar [4], [5]. Kimyasal veya fiziksel yöntemler takip edilerek birkaç kademedeki gerçekleştirilen rafinasyon işleminden sonra elde edilen yağ; *rafine yağ* olarak tanımlanır. Çizelge 2.1’de yağın içerisinde bulunan bu bileşenler ve yağa kazandırmış olduğu olumsuz özellikler gösterilmektedir.

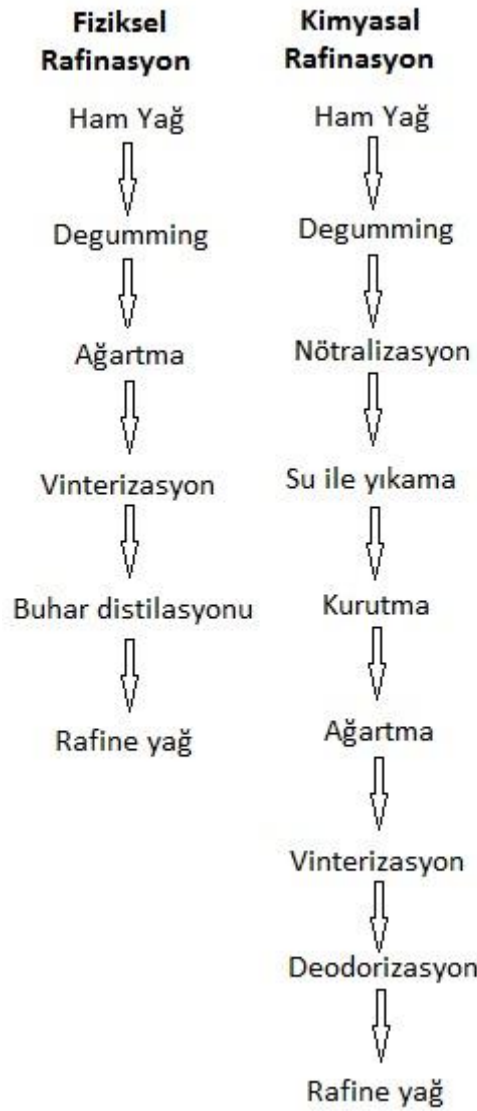
Çizelge 2.1 Ham yağda yer alan istenmeyen bileşenler ve etkileri [3]

İstenmeyen bileşenler	Tipik örnekleri	Yağa verdiği kusurlar
Oksidasyon ürünleri	Uçucu aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar	İstenmeyen tatların oluşumu
Serbest yağ asitleri (SYA)	Doymuş ve doymamış yağ asitleri	Düşük oksidasyon stabilitesi, kötü fonksiyonel özellikler
Fosfolipidler	-	Düşük oksidasyon stabilitesi
Pigmentler	Klorofiller, karotenoidler	İstenmeyen görsel özellikler
Metal tuzları	Demir ve bakır içerikli bileşenler	Düşük oksidasyon stabilitesi

Yemeklik yağların rafinasyon işleminde uygulanan adımlar temel olarak aynı olsa da uygulamada *kimyasal* ve *fiziksel* rafinasyon adı altında iki farklı biçimde gerçekleştirilir [5]. Fiziksel rafinasyonda, rafinasyon adımları; degumming, ağartma, vinterizasyon ve buhar distilasyonundan oluşurken kimyasal rafinasyonda ise degumming, ağartma ve vinterizasyona ilave olarak nötralizasyon ve deodorizasyon prosesleri yer alır [6]. Şekil 2.1’de kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlemlerinin adımları, Çizelge 2.2’de ise bu işlemlerin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Kimyasal rafinasyonda, yağın öncelikle kostik soda ile muamele edilerek içerdiği serbest yağ asitlerinden uzaklaştırılması istenir. Degumming prosesi, kimyasal proseste zorunlu olan bir adım değildir. Kostik soda ile muamele edilen yağ içerisindeki yağ asitleri sabun formuna dönüşür ve sürekli olarak santrifüjlenerek yağdan uzaklaştırılır

[7]. Bu aşamadan sonra diğer rafinasyon adımlarına (ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon prosesleri) geçilir. Fiziksel rafinasyonda ise yağın kostik soda ile muamele edilmesi gibi bir adım bulunmamaktadır. Doğrudan buhar ile sıyırma yapıldığı için de kimyasal rafinasyona göre daha ekonomiktir. Bu işlem ile kolayca serbest yağ asitleri, sabunlaşmayan bileşenler ve diğer istenmeyen bileşenler yağdan uzaklaştırıldığı için yağ kaybı kimyasal rafinasyona göre daha az olmaktadır. Degumming prosesi, fiziksel rafinasyonda mutlaka uygulanan bir adımdır. Diğer rafinasyon adımları kimyasal rafinasyonda olduğu gibi fiziksel rafinasyonda da uygulanır [8].



Şekil 2.1 Kimyasal ve fiziksel rafinasyon adımları [6]

Çizelge 2.2 Kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlemlerinin karşılaştırılması [5]

Rafinasyon Tipi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal rafinasyon	Uygulama zenginliği, yaygın kullanım	Fazla miktarda yan ürün oluşumu
	Yağ cinsinden bağımsız olarak çalışma	Prosesin pahalı olması
	Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlik	Yüksek oranda istenmeyen yağ kaybı
Fiziksel rafinasyon	Kimyasal rafinasyona göre daha ucuz	Yağ çeşitlerinin tümü için uygun olmaması
	Daha az yan ürün oluşumu	Yüksek sıcaklık ve vakum gereksinimi
	Daha az enerji tüketimi	Reaksiyon yan ürünlerinin oluşumu

2.1.1 Degumming

Rafinasyon işlemin ilk adımı olan degumming, yemeklik yağların rafinasyonunda kritik bir öneme sahiptir ve ham yağda istenmeyen tatlara, renklere neden olan hatta yağın raf ömrünü kısaltan fosfolipidlerin uzaklaştırılması hedeflenir [9,10]. Fosfolipidler; hidratlanabilen ve hidratlanamayan özellikte yapılar içerdiği için degumming prosesi, su ve asit kullanılarak gerçekleştirilir. Hidratlanamayan fosfolipidler; kalsiyum, magnezyum ve demir katyonları ile kombine yapıda bulunduğu için bunların uzaklaştırılmasında tercih edilen ortam, asidiktir. Diğer fosfolipidler içinse doğrudan su ile muamele etmek yeterlidir [5]. Su ile muamele, aşağıda belirtilen şekilde gerçekleştirilir:

- Yağlar, yaklaşık olarak 65-70°C'ye kadar ısıtılır, farklı uygulamalarda bu sıcaklık 90-100°C'ye kadar çıkartılır.
- Yağ içerisindeki fosfolipid miktarı belirlenir.

- Deiyonize su, yağ ile aynı sıcaklığa ısıtılır.
- Su ile yağ mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılır, oluşan karışım çok yoğun değildir.
- Karışım, 45-60 dakika yavaşça karıştırılarak beklemeye alınır.
- Santrifüjleme işlemi ile fosfolipidler yağdan uzaklaştırılır.
- Islak gum, miktar olarak çok fazla değildir fakat içerisinde *lesitin* adı verilen değerli fosfolipidleri içermektedir.

Asidik ortamda gerçekleştirilen degumming prosesinde, yağ, sitrik asit ile muamele edilir, bazı yağlarda maliyeti düşürmek için fosforik asit de kullanılabilir. Yağ ve asit, yukarıda su ile degumming prosesinde belirtilen aşamalardan geçer, farklı olarak bekleme süresi ve uygulanan sıcaklık arttırılabilir [11].

2.1.2 Nötralizasyon

Nötralizasyon; ham yağ içerisinde bulunan yağ asitlerinin NaOH, Na₂CO₃ gibi alkalilerle reaksiyonu sonucu sabun oluşturma ve sonuçta da oluşan bu kısmın (soapstock) yağdan uzaklaştırılmasını kapsayan bir procestir. Nötralizasyonda uygun yöntemi seçmek için, yağın miktarı, yağın cinsi, yağdaki serbest yağ asitlerinin miktarı ve serbest yağ asidi dışındaki diğer safsızlıkların miktarı dikkate alınmalıdır. Sürekli veya kesikli olarak çalışılabilen nötralizasyon prosesinde, kullanılacak olan kostik çözeltisinin miktarının ve konsantrasyonunun belirlenmesi son derece önemlidir. Bu da genellikle rafine edilecek olan yağın serbest yağ asidi içeriği esas alınarak yapılır [12].

Ham yağın içerdiği serbest yağ asidinin nötralizasyonu sonucu elde edilen soapstock, işletme açısından önemli bir yan üründür ve genellikle sabun yapımında değerlendirilir. Soapstock, yağdan uzaklaştırıldıktan sonra yağdaki sabun kalıntısı suyla yıkandığı için de bir miktar yağ kaybı söz konusu olur. Bu kaybın derecesi kullanılan alkalinin miktarı, yağ ile temas zamanı ve yağın kendi içindeki fosfolipid içeriğine bağlı olarak değişir [13].

2.1.3 Ağartma

Yağların yemeklik olarak kullanılabilmesi için renk ve koku veren bileşenlerinden de arındırılması gereklidir. Ağartma işlemi; hem fiziksel hem de kimyasal rafinasyonda kullanılabilen bir prosestir. Yağlarda bulunan klorofil, karoten gibi bileşenlerin yağa renk vermesine ilaveten uygun olmayan depolama koşulları ve yanlış uygulama koşullarından kaynaklanan renk verici maddeler de ortamda oluşabilir [5]. Bu renk verici maddelerin bir kısmı, degumming ve alkali rafinasyon ile uzaklaştırılsa da, yağın istenilen özelliklere gelebilmesi için *ağartma* adı verilen prosesin uygulanması gereklidir [7]. Yağlarda ağartma, renk ve koku veren safsızlıkların uzaklaştırılması için şart olduğu gibi tüketicinin göz zevki açısından da önemlidir.

Bitkisel yağlarda *ağartma*, temel olarak, ağartma toprağının ham yağla belli bir sıcaklıkta ve belli bir sürede karıştırılması olarak tanımlanabilir. Ağartma işleminin performansı ise ağartmanın yapıldığı sıcaklık, zaman, karıştırma hızı ve toprağın ağartma sonunda yağdan süzülmesi gibi aşamaların başarısına bağlıdır [14]. Klasik bir ağartma işlemi aşağıdaki adımlar takip edilerek gerçekleştirilmektedir.

- Kazanlara alınan yağ, 100°C'ye kadar vakum altında ısıtılır.
- Ağartılacak yağın ağırlıkça %0.5-2'si oranında ağartma toprağı ilave edilir ve 20-30 dakika süresince sürekli karıştırılır.
- Ağartma tamamlanınca, yağ toprak karışımı vakum altında 20-30°C'ye soğutulur.
- Ağartma toprağının filtre edilerek yağdan uzaklaştırılması sağlanır [10].

Ağartma prosesinde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta ise istenmeyen renk verici karoten ve klorofil gibi bileşenler yağdan maksimum seviyede uzaklaştırılırken yağın içerdiği tokoferollerin ise en az düzeyde zarar görmesinin sağlanmasıdır [15].

2.1.4 Vinterizasyon

Vinterizasyon, sıvı yağlarda bulanıklığa neden olan maddelerin kristallendirme ile uzaklaştırılması işlemi olup rafinasyon adımlarından geçmiş ve ağartılmış olan yağ, bu adım için hazırdır [9]. Klasik bir vinterizasyon aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- Vinterizasyon kademesine gelen yağdaki fosfor miktarının 1 ppm'den, nem miktarının ise %0.1'den az olması istenir,
- Yağ, içerisinde bulunduğu bekleme tankında 55°C'ye ısıtılır, bu aşamada yağ katı parçacık içermemelidir.
- Yağ, daha sonra 7-8°C'ye kadar soğutularak ayrı bir tanka alınır ve düşük hızda karıştırılır.
- 12-24 saat süresince yağ bu sıcaklıkta bekletilir.
- Bekletilen yağ, ağartma toprağı ile karıştırılır ve ardından da filtre edilir.
- Filtre edilmiş olan yağ, bir araya getirilerek soğuk stabilite testine tabi tutulur ve ardından da deodorizasyon prosesine gönderilir [11].

2.1.5 Deodorizasyon

Bu proses, ham yağda gerek doğal olarak bulunabilen ham maddeye özgü tat ve koku maddelerinin, gerekse işlemler sırasında oluşan ve yağın tat ve kokusunu olumsuz yönde etkileyen değişik tepkime ürünlerinin yağdan uzaklaştırılmasını kapsar [6]. Deodorizasyon, yüksek sıcaklıkta ve vakum altında gerçekleşen bir distilasyon prosesidir ve aynı zamanda rafinasyonun da son ana basamağıdır [16].

Deodorizasyon süresince sıcaklık, kritik bir rol oynamaktadır. Uygulanan sıcaklık ne kadar yüksek olursa prosesin süresi de o kadar azalmaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklığın oluşturduğu yan etkilerden de kaçınmak gerekir. Sıcaklığın çok fazla yükselmesi, istenmeyen bazı polimerik yapıların oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle, sıcaklığın ve zamanın optimize edilmesi gereklidir [17]. Deodorizasyon çalışmalarında yağ, genellikle vakum altında 200°C'nin üzerinde bir sıcaklığa getirilir [18]. Vakum da sıcaklık gibi deodorizasyonu doğrudan etkileyen bir parametredir ama uygulanan vakum genelde 6 mmHg'dır [17].

Deodorizasyon işleminin sonucunda sistemden uzaklaştırılan yan ürün; *deodorizer destilat* olarak adlandırılır ve yüksek oranlarda sterol, tokoferol, squalene gibi değerli bileşenleri içerir [11].

Uygulanan bu rafinasyon adımları, yağın içermiş olduğu bazı değerli bileşenlerin de bu yan ürünlerle birlikte uzaklaştırılmasına sebep olur. Bu değerli bileşenlerin neler olduğu ve hangi adımda ne kadar kayıp oluştuğu ise Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Rafinasyon işleminin değerli bileşenler üzerine etkileri [11]

Proses Adımları	Tokoferoller		Steroller		Squalene	
	ppm	Kayıp (%)	ppm	Kayıp (%)	ppm	Kayıp (%)
İşlem görmemiş	1132	-	3870	-	143	-
Degumming	1116	1.4	3730	3.6	142	0.7
Nötralizasyon	997	11.9	3010	22.2	140	2.1
Ağartma	863	23.8	3050	21.2	137	4.2
Deodorizasyon	726	35.9	2620	32.3	89	37.8

2.2 Rafinasyon Yan Ürünleri

Yemeklik yağların rafinasyonu sonucunda içerik olarak değerli bileşenlerin bulunduğu önemli yan ürünler elde edilmektedir. Bu yan ürünler, kullanılan ham yağın cinsine ve uygulanan rafinasyon işleminin türüne göre değişik özellikler gösterebilmektedir. En önemli rafinasyon yan ürünleri; soapstock, deodorizer destilat ve asit yağları olup bu ürünler elde edildikleri yağların özelliklerine de bağlı olmak üzere, squalene, lesitin, steroller, tokoferoller gibi değerli ve birçok sektörde hammadde olarak kullanılan bileşenleri içermektedir.

2.2.1 Asit Yağı

Bitkisel yağların rafinasyonunda, kostik soda ile gerçekleştirilen nötralizasyon prosesinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu adımda, kostik soda ile muamele edilen ham yağın içerisinde bulunan serbest yağ asitleri (SYA) sabun formuna dönüşür. Ham yağdan ayrılan bu karışıma ise *soapstock* adı verilir [19]. Soapstock; kompleks yapılı bir bileşen olup, serbest yağ asitlerini, fosfatidleri, trigliseridleri, çeşitli pigmentler vb. bileşenleri içerir [20]. Soapstock; elde edildiği yağın cinsine, uygulanan prosesin cinsine ve saklama koşullarına göre farklı özellikler de gösterebilir [5]. İçermiş olduğu yağ asidi miktarına göre farklı endüstrilerde kullanım alanı bulan soapstock; özellikle sabun

retiminde, hayvan yemine katkı maddesi, gübre katkı maddesi ve biodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [20]. Soapstock için içerik belirleme çalışmaları 1950'lerin ortalarına doğru başlamıştır. O zamanlarda belirlenen parametreler; asit değeri, iyot indisi, sabunlaşmayan madde miktarı, yağ asidi miktarı, trigliserit ve kl içeriği olmuştur [10].

Nötralizasyon işleminden sonra oluşan bir yan ürün olarak soapstock, asit ile muamele edilirse, sonuçta diğer bir yan ürün olan *asit yağı* elde edilir. Asit yağı; serbest yağ asitleri ve trigliseritlerin karışımı olarak tanımlanabilir [21]. Asit yağı içeriği de diğer tüm rafinasyon yan ürünlerinde olduğu gibi elde edilmiş olduğu hammaddenin cinsine ve uygulanan rafinasyon işlemine bağlı olarak değişmektedir. Asit yağının karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarda temel belirleyici parametreler; asitlik derecesi ve sabunlaşmayan madde miktarıdır. Asit yağları, ağırlıklı olarak uzun zincirli serbest yağ asitlerinden (%60), mineral asitlerden (%1-2), serbest nemden (%5-8) ve fosfolipid ile sterollerden (%8-10) oluşmaktadır ve kendine has keskin bir kokuya sahiptir. Asit yağının doğrudan kullanım alanı çok fazla olmasa da birçok üründe katkı maddesi olarak kullanım alanı bulunmakta ve ticari olarak satışı yapılmaktadır. Özellikle içermiş olduğu yüksek yağ asitleri miktarı ve kalori yükseltici etkisi nedeniyle kümes hayvanlarının yemlerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisi dışında kullanım alanına da sahip olan asit yağı, endüstride kayganlaştırıcı ve sürtünme azaltıcı madde olarak tercih edilmektedir [22], [23], [24].

2.2.2 Deodorizer Destilat

Deodorizer destilat, bitkisel yağların deodorizasyonu sırasında oluşan ve içeriğinde SYA, tokoferol, sterol, squalene, trigliseridler gibi değerli bileşenlerin bulunduğu karmaşık yapılı bir rafinasyon yan ürünüdür [25]. Deodorizer destilatın önemi, çok uzun yıllardan beri bilinmekte olup, tarihte bu değerli yan ürünün yüksek miktarda içermiş olduğu steroller sayesinde ilaç hammaddesi olarak ya da endüstride katkı malzemesi olarak kullanımına sıklıkla rastlanılmaktadır [9]. Son zamanlarda, deodorizer destilatın kalitesini belirleyici bir parametre olarak dikkat çekmeye başlayan bileşen ise tokoferol olmuştur. Bunun en önemli nedeni, tokoferollerin doğal antioksidanlar olarak

kullanımının giderek yaygınlaşmasıdır [14]. Zeytinyağı deodorizer destilatı da içermiş olduğu yüksek squalene içeriği bakımından son zamanlarda daha çok dikkat çeker hale gelmiştir. Özellikle squalene kozmetik ve sağlık sektöründe yaygın olarak kullanımı ile bu önemi pekiştirmiştir.

Deodorizer destilatın bileşimi; hangi hammaddeden elde edildiği, kullanılan rafinasyon işleminin cinsi gibi parametrelere bağlı olmak üzere değişiklik göstermektedir. Örneğin, ayçiçeği deodorizer destilatı (ADD) %24.9 sabunlaşmayan madde (%4.8 tokoferol ve %9.7 sterol), %28.8 serbest yağ asidi ve trigliseritleri içermektedir [26]. Deodorizer destilatlar ayrıca poliaromatik hidrokarbonları, pestisitleri ve dioksinleri de içerir. Deodorizer destilatın daha kaliteli olması için bu bileşenlerin mümkün olduğunca az olması gereklidir.

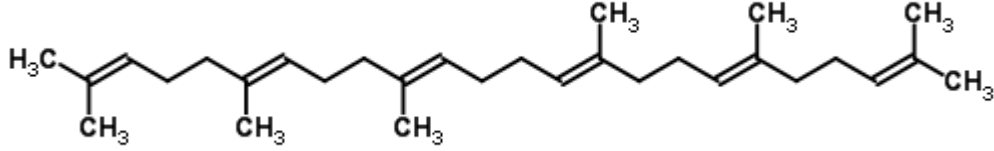
Deodorizer destilat, içermiş olduğu değerli bileşenler nedeniyle literatürde adından en çok bahsedilen yan üründür. Temel araştırma başlıkları arasında ise daha çok karakterizasyonu ve değerli bileşenlerinin ekstraksiyonu ya da zenginleştirilmesi yer almaktadır. Deodorizer destilattan özellikle sterol ve tokoferollerin eldesi için literatürde farklı yöntemlerin kullanımı önerilmektedir. Bunlar; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, esterleştirme, moleküler distilasyon, kristalizasyon veya bu proseslerin ardışık olarak kullanımıdır. Bu proseslerde kimyasal kullanımının yüksek olması, uzun ekstraksiyon süresi, yüksek sıcaklık ve yüksek vakum gereksinimi gibi nedenlerden dolayı süperkritik akışkan ekstraksiyonu, alternatif bir yöntem olarak tercih edilebilir. Bununla birlikte, karakterizasyon çalışmalarında analizlerin ve tanımlamaların yapılmasında farklı cihazlar kullanılıyor olsa da en yaygın cihaz; gaz kromatografidir [27], [28].

2.3 Rafinasyon Yan Ürünlerinin İçerdiği Değerli Bileşenler

2.3.1 Squalene

Squalene; bitkiler, hayvanlar ve insanlarda doğal olarak bulunan bir hidrokarbondur. Her insanın karaciğeri tarafından üretilen squalene, vücudumuzun temel yapı taşlarından biridir [28]. Moleküler formülü $C_{30}H_{50}$ olan squalene için yapısal formül Şekil 2.2’de gösterilmiştir [29].

Squalene için ilk biyokimyasal yapı tanımlaması, Nobel ödüllü Paul Karrer tarafından 1936 yılında gerçekleştirilmiş olup araştırmacı, yapısının, E ve A vitamene benzediğini bulmuştur. 1950’lerde insan vücudunda bulunduğu bilinen squalene, araştırmacıların hücre içinde kolesterol sentezleme çalışmalarında da ara bir ürün olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.2 Squalene için yapısal formül [29]

Squalene ile ilgili olarak 1982 yılında detoksifiye edici özellikleri, 1993 yılında ise ciltteki koruyucu etkileri üzerine çalışmalar yapılmış olup 1995 yılında Japon araştırma ekibi tarafından morötesi ışınlarının cilt üzerine gösterdiği etkilere karşı koruyucu etkilerinin olduğu kesin olarak ispatlanmıştır [30].

Kozmetikte doğal nemlendirici olarak yaygın şekilde kullanılan squalene, düzenli ve günlük olarak kullanılması halinde sağlık açısından olumlu tepkiler verdiği için yakın zamanda sağlık ile ilgili önemli çalışmalarda da kullanılmaya başlamıştır [31]. Yine son zamanlarda bağışıklık sistemi üzerine etkileri, metabolizma ve hücre yenilenmesi ve kanser tedavisi aşamasında kullanımı ile ilgili araştırmaların sayısı da artmıştır [30], [32]. 1500 metreden daha derin denizlerde basınç 100 atmosferin üzerindedir ve oksijen seviyesi düşüktür, kısacası, kısıtlı besin zinciri ve 2-4°C olan sıcaklığıyla hiçbir yaşam şeklinin yaşamasına elverişli olmayan koşullara sahiptir. Bununla birlikte, *derin deniz köpek balıkları* olarak tanımlanan cins, bu sularda yaşar ve en önemlisi bunlar, yaşayan tüm canlılar arasında kanser vakası görülmeyen tek canlı türü olarak bilinir. Derin deniz köpekbalığının diğer bütün balıklardan farkı; kendine özgü karaciğer yapılarının olmasıdır. Karaciğeri, köpekbalığının ağırlığının %25’ini oluşturmaktadır. Daha da önemlisi, karaciğer ağırlığının büyük bir kısmı yağdan meydana gelmekte ve bu yağ, yüksek oranlarda squalene (%60) içermektedir. Bu nedenle, düşük seviyedeki

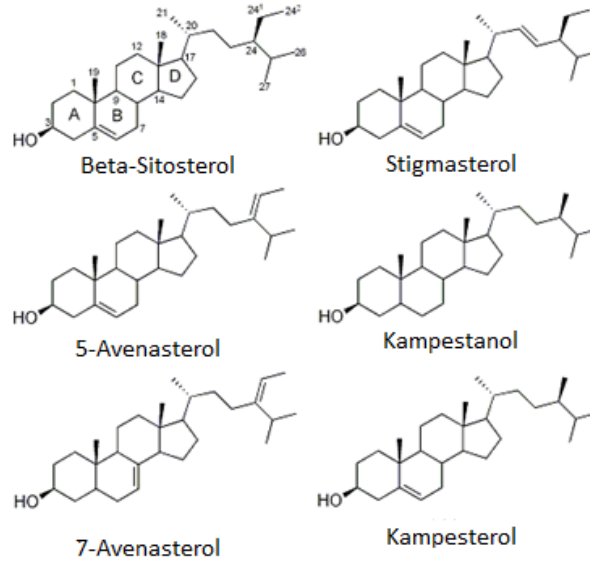
oksijene rağmen derin deniz köpekbalıklarının hayatını sürdürme gücünün squalene olduğuna inanılmaktadır. Çevreci kuruluşların yaptığı baskılar sonucu, özellikle kozmetik sektöründe kullanılan derin deniz köpekbalıklarının karaciğer yağlarına dayalı squalene kullanımı yasaklandığı için bitkisel kaynaklı squalene eldesine yönelik araştırmalar artmıştır. Bitkisel yağların rafinasyonu sonucunda elde edilen yan ürünler, özellikle de deodorizer destilatlar, yüksek oranda squalene içermektedir [33],[34]. Squalene için en önemli bitkisel kaynak; zeytinyağıdır. Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmında %60-70 oranında ve üretildiği zeytinin kalitesine bağlı olmakla birlikte sızma yağın içerisinde %0.08-1.2 aralığında squalene bulunduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, doğrudan zeytinyağından squalene elde etmek ekonomik nedenlerden dolayı verimli değildir [31], [35]. Yapılan rafinasyon işlemi sırasında squalene, büyük ölçüde uzaklaştığı için de rafinasyon yan ürünlerinde yüksek oranda bulunmaktadır. Dolayısıyla, zeytinyağı esaslı deodorizer destilat, bitkisel esaslı squalene eldesi için oldukça değerli bir ürün haline dönüşmektedir [35].

2.3.2 Steroller

Steroller; bitkisel ve hayvansal kaynaklarda bulunan, yapılarında 27-30 karbon atomu içeren ve zincir sistemlerindeki değişikliklere göre farklı özellikler gösteren bileşenlerdir [36]. Bitkisel kaynaklı steroller için *fitosterol* terimi kullanılmaktadır ve bunların arasında en önemlileri; kampesterol, stigmasterol, sitosteroldür. Tipik bir fitosterol karışımında %70 sitosterol, %20 stigmasterol ve %5 kampesterol bulunmaktadır ve fitosteroller, bitki hücre zarının önemli yapısal bileşenlerinden olup 100 farklı fitosterol çeşidi mevcuttur [37],[38]. Bu nedenledir ki steroller, bitkisel yağların karakteristik özelliklerini göstermekte, diğer sabunlaşmayan bileşenlerle birlikte, karışım yağlarının değerlendirilmesinde kontrolör olarak kullanılmaktadır [39].

Fitostanoller ise fitosterollerin tamamen doymuş olan alt grubudur ve bitkisel kaynaklarda daha düşük miktarlarda bulunmaktadır [40]. Aslında yapı olarak birbirlerine benzemelerine rağmen fitosteroller ve kolesterol yan zincirleri nedeniyle farklı özelliklere sahiptir [41]. Sağlık ve diyet açısından belirleyici bir sterol türü olan kolesterol, hayvansal kaynaklı sterollerde yüksek oranda bulunmasına karşılık bitkisel

kaynaklı sterollerde çok az miktarda bulunmaktadır [36]. Şekil 2.3’de bazı temel sterol ve stanollerin yapısı gösterilmekte olup, Çizelge 2.4’de ise bazı bitkisel yağların içermiş olduğu sterol içerikleri ve yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 2.3 Temel bazı sterol ve stanollerin yapısı [41]

Çizelge 2.4 Bazı yağların mg/kg olarak içermiş olduğu sterol miktarları [43]

	Mısır yağı	Pamuk çekirdeği yağı	Zeytinyağı	Palm yağı	Üzüm çekirdeği yağı	Ayçiçeği yağı	Soya yağı
Kolesterol	-	-	-	26	-	-	-
Kampesterol	2691	170	28	358	1530	720	313
Stigmasterol	702	42	14	204	-	720	313
Sitosterol	7722	3961	1310	1894	3549	1908	2352
Δ^5 -Avenasterol	468	85	29	51	122	108	156
Δ^7 -Stigmastenol	117	-	58	25	306	108	588
Δ^7 -Avenasterol	-	-	-	-	-	36	156
Brassikasterol	-	-	-	-	612	-	-
Diğer	-	-	-	-	-	-	39

Fitosterollerin kandaki kolestrolü düşürücü özellikleri 1950’lerden beri bilinmektedir. Bitkisel sterollerin kolesterol azaltıcı kullanımı ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda; günlük 25 g sterol katı olarak tüketilmiştir. Bununla birlikte, daha sonraki yıllarda sterollerin

yağlarda çözünen formlarının kolesterol seviyesini azaltmada katı formdan daha etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Özellikle son yıllarda sterollerin kolesterol düşürmedeki etkileri ile ilgili ve bunların miktarlarının analitik metotlarla saptanması üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir [39].

Kolesterol düşürücü etkisi üzerine yapılan çalışmalar dışında bitkisel steroller, kozmetik üreticileri için bağlayıcı ve hormon ilaçları üreticileri için ise önemli steroidal katkı maddeleridir [42]. Ticari olarak sterol eldesi, genellikle, soya, kanola, ayçiçeği ve mısır gibi bitkisel kaynaklı yağlardan sağlanmaktadır [41].

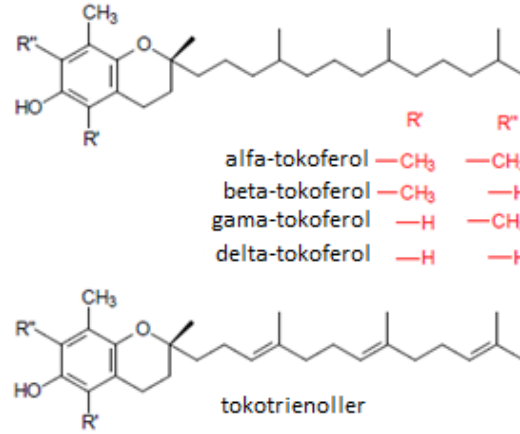
Fitosterollerin ayrımı ve zenginleştirilmesi için farklı prosesler kullanılmaktadır. Örneğin, çözücü ekstraksiyonu ve sabunlaştırma, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi, katı faz ekstraksiyon sistemi vb. prosesler en önemlileridir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ise sterollerin ayrıştırılmasında en yaygın olarak kullanılanıdır. Bu yöntemde genellikle, kloroform-metanol karışımı, hekzan, metilen klorür ve aseton gibi çözücülerin kullanımı tercih edilir. Bununla birlikte, sterol kaybını azaltması ve daha çevreci bir yöntem olmasından dolayı süperkritik akışkan ekstraksiyonu klasik ekstraksiyon proseslerine alternatif olarak düşünülmektedir [36].

2.3.3 Tokoferoller

Tokoferoller, doğal antioksidanlar olarak bilinen tahıllarda ve bitkisel yağlarda bulunan yağda çözünen bileşenlerdir [44]. Tokoferoller ve tokotrienoller benzer yapıda bileşikler olup aralarında içermiş oldukları bağlardan kaynaklı farklılıklar bulunmaktadır. Tokoferoller, tüm fotosentetik organizmalarda, tokotrienoller ise belirli bitki ailelerinde görülmektedir. Tokoferollerin ve tokotrienollerin yapısal formülleri, Şekil 2.4'de gösterildiği gibidir [45].

E vitamini; dört tokoferol (alfatokoferol, betatokoferol, gamatokoferol ve deltatokoferol) ve dört tokotrienol (alfatokotrienol, betatokotrienol, gamatokotrienol ve deltatokotrienol) olmak üzere toplam sekiz bileşenin genel adıdır [46]. Tokoferollerin ve tokotrienollerin E vitamini içerisindeki oranları; bitki türüne ve ekstraksiyon prosesine göre değişiklik göstermektedir. Ayçiçeği yağı ve zeytinyağı

alfatokoferol açısından zengin kaynaklar olup palm yağı içermiş olduğu tokotrienoller açısından değerlidir.



Şekil 2.4 Tokoferoller ve tokotrienoller [45]

Ticari olarak kullanılan E vitamini daha çok soya, mısır, pamuk, ayçiçeği, kanola gibi yağların az miktarda tokotrienol içeren ya da hiç tokotrienol içermeyen destilatlarından elde edilmektedir [47]. Çizelge 2.5’de bazı bitkisel yağların tokoferol ve tokotrienol içeriği gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Bazı bitkisel yağların tokoferol ve tokotrienol içeriği [47]

Yağ cinsi	Tokoferoller (mg/100 g)				Tokotrienoller (mg/100 g)			
	Alfa	Beta	Gama	Delta	Alfa	Beta	Gama	Delta
Kanola	21.0	0.1	4.2	0.04	0.04	-	-	-
Mısır	11.2	5.0	60.2	1.8	-	-	-	-
Pamuk tohumu	38.9	-	38.7	-	-	-	-	-
Zeytin	11.9	-	0.7	-	-	-	-	-
Palm	25.6	-	31.6	7.0	14.6	3.2	28.6	6.9
Soya	7.5	1.5	79.7	26.6	0.2	0.1	-	0.03
Ayçiçeği	48.7	-	5.1	0.8	-	-	-	-
Pirinç kepeği	32.4	-	7.1	-	-	-	-	-

Yapılan çalışmalar E vitamini açısından zengin besinlerle beslenen kişilerin koroner kalp rahatsızlıkları, kanser ve diyabet kaynaklı hastalıklara yakalanma riskinin daha az olduğuna işaret etmektedir [48]. Ayrıca tokoferollerin kozmetikte, gıdalarda ve ilaç

endüstrisinde kullanımı oldukça yaygındır. Tokoferollerin tespitinde gaz kromatografi ve sıvı kromatografi cihazları kullanılmaktadır.

2.3.4 Değerli Bileşenler Hakkında Yapılan Çalışmalar

Verleyen vd. [25] de mısır, kanola, ayçiçeği ve soya gibi farklı bitkisel yağların dedodorizer destilatlarının gaz kromatografi ile karakterizasyonu üzerine bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma kapsamında, hammaddeleri sabunlaşma işlemi uygulamadan sadece türevlendirme ve silillendirme yaparak analiz etmişler ve sabunlaşma işlemi uygulanan ile uygulanmayan numunelerin sonuçlarını tokoferol, sterol, squalene ve trigliserid içerikleri açısından karşılaştırmışlardır (Çizelge 2.6). Araştırmacılar, bu uygulama sonucunda, hem numune hazırlama süresini kısaltmışlar hem de daha başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

Çizelge 2.6 Çeşitli yağların deodorizer destilatlarının bileşimi [25]

	Soya yağı (g/100 g)			Mısır yağı (g/100 g)		Ayçiçeği yağı (g/100 g)		Üzüm çekirdeği yağı (g/100 g)	
Squalene	1.28	2.09	0.65	0.21	0.99	1.00	0.75	0.40	0.07
Deltatokoferol	4.41	5.59	2.01	0.12	0.12	-	-	0.18	0.31
Betatokoferol	0.52	0.36	-	0.06	0.08	-	-	0.18	0.14
Gamatokoferol	10.73	11.26	4.96	1.09	2.75	0.07	0.30	2.48	2.33
Alfatokoferol	0.82	0.81	0.54	0.15	0.36	1.21	4.76	1.35	0.89
Brassisterol	-	-	-	-	-	-	-	2.75	1.64
Kampesterol	5.06	5.66	1.91	0.84	1.67	0.45	1.58	4.37	2.93
Stigmasterol	4.10	4.81	1.38	0.19	0.37	0.62	2.04	-	0.01
Sitosterol	7.90	8.34	3.03	1.68	3.38	2.60	8.60	6.24	4.05
Triaçilgliserid	5.13	5.91	3.76	0.14	0.81	2.67	2.56	3.01	7.54
SYA	33.00	32.00	73.80	81.20	77.10	70.80	39.20	39.20	42.80

Ayçiçeği deodorizer destilatı içerisinde bulunan sterol bileşenlerinin ekstraksiyonu konusunda yapmış oldukları çalışmada Carmona vd. [49] da, öncelikle deodorizer destilatı metanol ortamında esterleştirmişler ardından da su ile yıkamışlardır. Farklı sıcaklık derecelerinde ve bekleme sürelerinde bekletilen ürünü ise n-hekzan ile muamele ederek yüksek saflıkta sterol elde etmişlerdir.

Kasim vd. [50] de soya yağı deodorizer destilatından tokoferollerin ve fitosterollerin ekstraksiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, iki aşamalı bir ayırma sistemi kullanmışlardır. Deodorizer destilat, öncelikle Soxhlet ekstraksiyonu ile polar ve apolar olmak üzere iki ayrı faza ayrılmış ardından da soğuk sabunlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Başlangıçta %9.13 tokoferol, %9.75 serbest fitosterol içeren hammaddenin, uyguladıkları işlem sonrasında içeriğinin; %38 tokoferol ve %55.51 fitosterol olduğunu tespit etmişlerdir.

Martins vd. [51] de bitkisel yağların deodorizer destilatlarından serbest yağ asitlerinin ekstraksiyonu üzerine yaptıkları çalışmada; serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması halinde tokoferollerin yüksek saflıkta elde edileceğini tespit ettikleri için çalışmalarını moleküler destilasyon yöntemi üzerine kurmuşlardır. Soya, ayçiçek ve kanola yağlarının deodorizer destilatlarını 100-180°C'de, 1.5-23 g/dak.'lık akış hızında besleyerek elde ettikleri buhar fazındaki tokoferol ve SYA içeriğini gözlemlemişlerdir. Denemelerinin sonucunda %57.8 SYA ve %8.97 tokoferol içeren bir hammaddeyi 160°C sıcaklıkta ve 10.4 g/dak. akış hızında %6.4 SYA ve %18.3 tokoferol içerecek şekilde konsantre etmeyi başarmışlardır.

Yang vd. [52] de soya yağı deodorizer destilatının moleküler distilasyonu sonucunda elde ettikleri atıktan fitosterollerin geri kazanılması üzerine yaptıkları çalışmada katalizör etkisi ile ayrıştırma ve kristalizasyon proseslerini kullanmışlardır. Kristalizasyon sırasında farklı çözücüler deneyerek bu çözücülerin fitosterollerin geri kazanımı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kullanmış oldukları hammaddenin karakterizasyonunu ise silika jel kolon kromatografi ve FT-IR spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Fitosterollerin yapısının ve saflıklarının belirlenmesinde ise tercih ettikleri yöntemler; gaz kromatografi, kütle spektrometresi ve FT-IR'dır. En iyi kristalizasyon değerlerine çözücü olarak aseton ve etanolün hacimce 4:1 oranındaki karışımını kullandıklarında ulaşmışlardır. Bu koşullarda saflık %91.82, verim ise %22.95 olarak gözlemlenmiştir.

Benzer bir çalışma Nagao vd. tarafından [53] de gerçekleştirilmiş olup soya yağı deodorizer destilatındaki (SYDD) tokoferol ve fitosterollerin zenginleştirilmesine çalışılmıştır. İlk olarak, hammadde distile edilerek bileşenlerin zenginleştirilmesi

hedeflenmiştir. Elde edilen karışım; serbest yağ asitleri, steroller ve tokoferollerini içermektedir. Sterollerin ve serbest yağ asitlerinin tokoferollerden ayrılmasını sağlamak için steroller steril esterlerine, SYA da yağ asidi esterlerine dönüştürülmüştür. İki kademeli esterleştirme reaksiyonlarından sonra distilasyon uygulamasıyla tokoferoller ve steril esterler saf olarak elde edilmiştir.

Jiang vd. [54] de moleküler distilasyon yöntemini kullanarak üzüm çekirdeği yağının deodorizer destilatından tokoferol ve serbest yağ asitlerini geri kazandıkları çalışmalarında; öncelikle deodorizer destilatı esterleştirmişler daha sonra da steroller, asetonla 5°C'de 3 saat süresince kristallendirerek uzaklaştırmışlardır. Moleküler distilasyonda ilk fraksiyonda 50°C ve 2.66 Pa'da hidrokarbonları, ketonları ve aldehytleri, ikinci fraksiyonda 100-110°C ve 5.32 Pa'da ise serbest yağ asitleri metil esterlerini %90'ın üzerinde toplamışlardır. 200-230°C ve 2.66 Pa basınçta ise tokoferoller %35 oranında zenginleştirilmiştir.

Lin ve Köseoğlu [55] de ön işlem uygulamadan kullandıkları deodorizer destilat numunesinden sterollerin ekstraksiyonunu farklı sıcaklıklarda ve farklı çözücüler kullanarak kristalizasyon yöntemiyle uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Çözücü olarak metanol, aseton ve metanol-aseton karışımının kullanıldığı çalışma; -10 ve -20°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin içerisinde oluşan sterol kristallerini ise santrifüj ve filtrasyon yöntemleri ile uzaklaştırmışlardır. Farklı parametreler için yapmış oldukları denemeler sonucunda en iyi sonuçlara -20°C'de 24 saatlik uygulamada ve 3:1 çözücü-hammadde karışımında, santrifüjleme, filtrasyon ve iki kademeli yıkamadan sonra ulaşmışlardır.

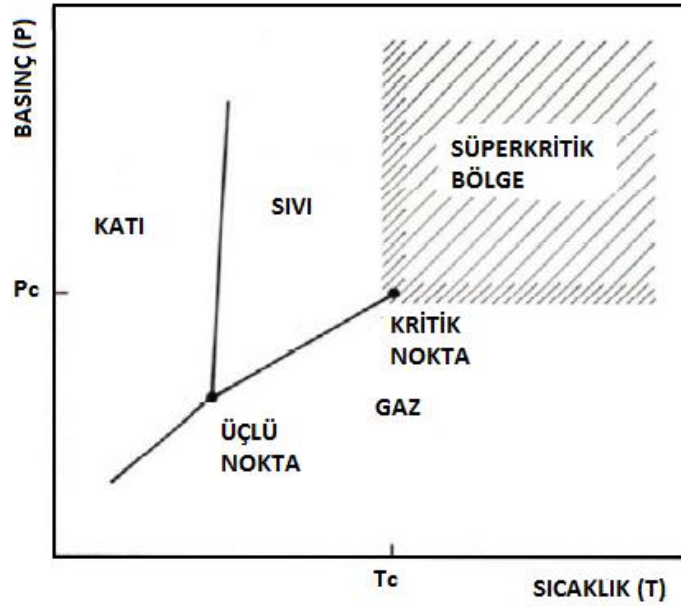
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİ

Kritik noktanın varlığı, 1820 yılında Cagniard de la Tour tarafından belirli bir sıcaklık ve basınç noktasının üstünde gaz ve sıvı faz arasındaki farkın olmadığı gözlemlenmesi sonucu ispatlanmıştır [56]. Süperkritik akışkanın çözücü olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar ise 1879 yılının başlarında gözlemlenmeye başlamıştır. 1930 yılından itibaren bazı ayırma proseslerinde denenmiş olmasına rağmen ticari olarak kullanımı 70'lerin sonlarını hatta 80'lerin başlarını bulmuştur. Bu tarihten sonra süperkritik akışkan ekstraksiyonu dünya çapında genişleyen bir kullanım alanına sahip olmaya başlamış ve baharatlar, aromalar, bitkisel ilaçlar gibi doğal ürünlerin elde edildiği araştırmalarda tercih edilmeye başlamıştır. Ayrıca ekstraksiyon proseslerine ek olarak süperkritik akışkan teknolojisinin, partikül tasarımında, aerojel üretiminde, süperkritik su oksidasyonunda, kromatografide, polimerik yapılardan materyallerin ayrılmasında ve kimyasal reaksiyonlarda uygulama alanları da gündeme gelmiştir [57],[58].

Son 20 yıl içerisinde süperkritik akışkanlarla ilgili literatüre bakıldığında yapılan çalışmaların, klasik yöntemlerle gerçekleştirilemeyen veya yeterli sonuç alınamayan pek çok uygulamadan hatta özellikle doğal ürünlerle ekstraksiyon konusundan ekstraktif olmayan kullanım alanlarına doğru kaydığı görülmektedir. Hiç kuşkusuz, gıda ve eczacılıkta kullanılacak yüksek kaliteli ürünlere duyulan ihtiyaç, çözücülerle ilgili çevre/sağlık problemlerinin daha çok gündeme gelmesi vb. zorlayıcı/sınırlayıcı nedenlerin de araştırmaların genişletilmesine büyük katkısı vardır [59].

3.1 Süperkritik Akışkan

Kritik nokta (P_c , T_c) üzerinde (Şekil 3.1) iken çalışma basıncındaki ve/veya sıcaklığındaki (P , T) çok küçük değişimlerle fizikokimyasal özellikleri gaz-sıvı arasında değişen ama kimyasal yapısı etkilenmeyen *süperkritik akışkan*, daha çok yoğunluk ve çözme gücü bakımından bir sıvı gibi taşınım özellikleri (difüzyon katsayısı, viskozite) ve sıkıştırılabilirlik bakımından gaz gibi davranır. Bu özelliklerinden dolayı da “sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir çözücü” olarak düşünülebilir. Uygulamalarda, CO_2 , etan, metan, propan, su, amonyak, aseton, toluen vb. pek çok çözücü rahatlıkla kullanılabilir. Hangi çözücünün kullanılacağı özel uygulamalara, faz davranışına, çalışma şartlarındaki çözünürlüğüne, güvenliğine ve akışkanın maliyetine vb. faktörlere bağlı olarak değişir [60], [61].



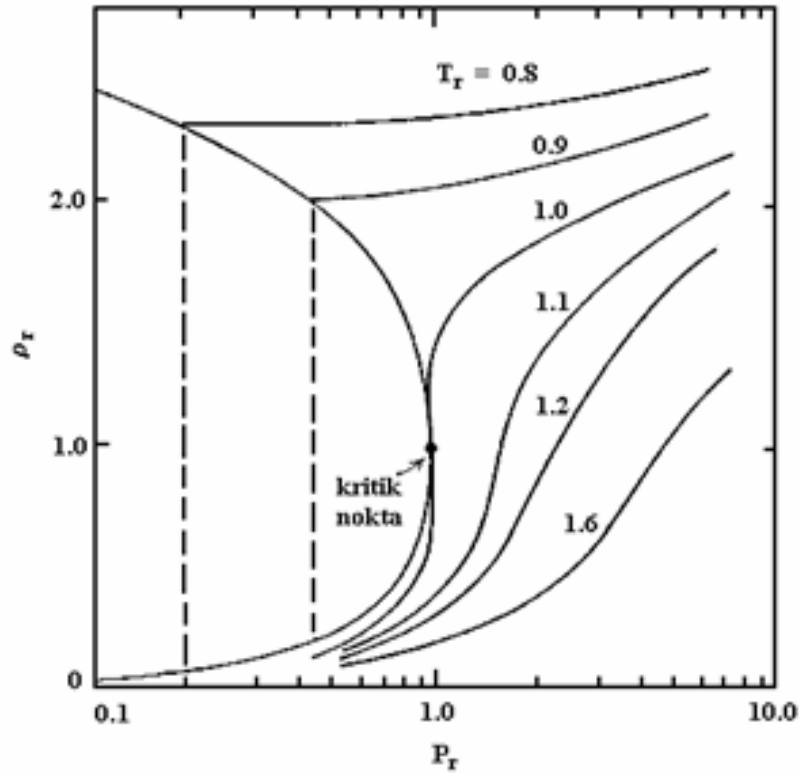
Şekil 3.1 Saf maddenin P-T faz diyagramı [61]

Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi süperkritik akışkanların yoğunluk değerleri, klasik sıvı çözücülerinkinden daha düşük, dinamik viskozite değeri ise gaz haline daha yakındır ve özellikle kritik nokta civarında akışkanın difüzyon katsayısı, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak sıvınıninkinden yaklaşık 10 misli daha büyüktür. Bu özellik, süperkritik akışkanlarla ilgili kütle aktarımına dayalı proseslerin çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olur. Bunun doğal bir sonucu olarak, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, klasik çözücü ekstraksiyonuna alternatif bir teknoloji haline dönüşür. Özellikle, 1.1’den

yüksek indirgenmiş sıcaklık (T/T_c) ve 1.5'den yüksek indirgenmiş basınç (P/P_c) değerlerinde ulaşılan yüksek çözme yeteneği nedeniyle süperkritik akışkan ekstraksiyonu, destilasyon yönteminin yerine kullanılabilir [59]. Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi Şekil 3.2'de ve bazı maddelerin kritik basınç, sıcaklık ve yoğunluk değerleri de Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Akışkanların fiziksel özellikleri [59]

Özellik	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/cm^3)	$(0.6-2) \cdot 10^{-3}$	0.2-0.9	0.6-1.6
Difüzyon katsayısı (cm^2/s)	0.1-0.4	$(0.2-0.7) \cdot 10^{-3}$	$(0.2-2) \cdot 10^{-5}$
Viskozite (cP)	$(1-3) \cdot 10^{-2}$	$(1-9) \cdot 10^{-2}$	0.2-3



Şekil 3.2 Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi [62]

Çizelge 3.2 Bazı çözücülerin kritik nokta değerleri [63]

Madde	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (MPa)	Kritik Yoğunluk (g/cm ³)
Metan	190.60	4.60	0.162
Etilen	282.40	5.03	0.218
Kloroflorometan	302.00	3.92	0.579
Karbondiyoksit	304.20	7.38	0.468
Etan	305.40	4.88	0.203
Propilen	365.00	4.62	0.233
Propan	369.80	4.24	0.217
Amonyak	405.60	11.3	0.235
Dietileter	467.70	3.64	0.265
Pentan	469.60	3.37	0.237
Aseton	508.10	4.70	0.278
Metanol	512.60	8.09	0.272
Benzen	562.10	4.89	0.302
Toluen	591.77	4.11	0.292
Pridin	620.00	5.63	0.312
Su	647.30	22.00	0.322
Ksenon	289.70	5.84	0.113

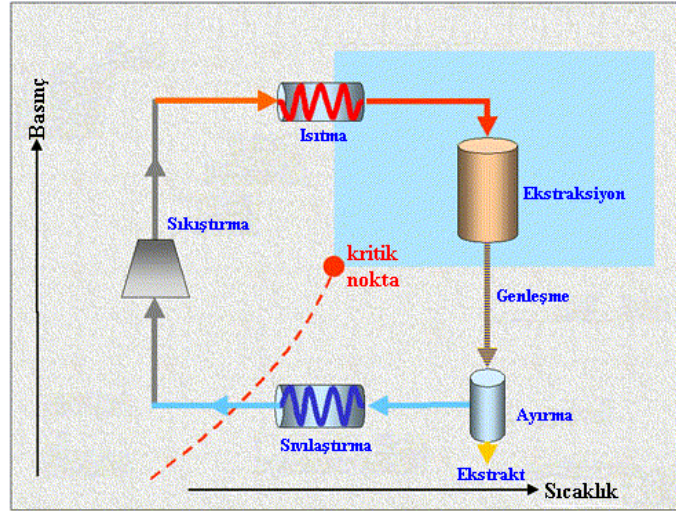
3.2 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği sistem; genel olarak, sıkıştırma, ekstraksiyon, genleştirme ve ekstraktın ayrılması aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 3.3).

- Seçilen akışkan (genellikle CO₂), kritik noktasının üzerindeki basınç ve sıcaklık değerlerine getirilerek ekstraktöre gönderilir,
- Ekstraktörde, katı veya sıvı halde bulunan hammaddeden istenilen bileşenin ekstrakte edilebileceği ekstraksiyon şartları ayarlanır,
- Ekstraksiyon sonunda çözücü-çözünen karışımı separatöre gönderilir, burada sıcaklık/basınç düşüşü ile birlikte süperkritik özelliklerini kaybeden çözücü, çözünenleri burada bırakarak sistemi terk eder [59].

Sistemin laboratuvar veya pilot tesis ölçeğinde olması durumunda ekstraksiyon sırasında harcanan akışkan miktarı çok fazla olmayacağı için separatörden çıkan akışkan, doğrudan atmosfere salınabilir. Bununla birlikte, akışkan miktarının yüksek

olduğu durumlarda yani pilot ölçekten büyük kapasitedeki tesisler için akışkan, yoğunlaştırıldıktan sonra tekrar sisteme geri beslenebilir [61].



Şekil 3.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış diyagramı [59]

Genellikle, hammaddenin katı olması durumunda verimlilik açısından sistemin kesikli, sıvı olması durumunda ise sürekli çalışması prensip olarak tercih edilir. Bu nedenle, kesikli sistemler; yarı sürekli bir basınç pompasından, bir ya da seri bağlı birkaç ekstraktörden ve separatörden oluşur. İstenilen ürünün ortamdaki uzaklaştırılması, tek bir separatör kullanımıyla gerçekleştirilebileceği gibi, ayrılmak istenilen bileşenlerin sayısı kadar separatör kullanılarak da gerçekleştirilebilir [64].

Sıvı hammaddeler için tercih edilen sürekli sistemlerde kesikli sistemlere ilave olarak bir hammadde tankı, hammaddeyi ekstraktöre taşıyacak bir pompa ve kolonun üst kısmına monte edilen bir atomizer kullanılması gereklidir. Bu tür sistemlerde kolonun üst kısmından püskürtülen hammadde ters yönde gönderilen CO₂ ile karşılaşır ve istenilen bileşeni çözerek separatöre taşır. Kolon basıncını sabit tutmak için sıvı seviyesi otomatik olarak sabit tutulmak zorundadır, bir yandan düzenli olarak boşaltılır veya devir daim yaptırılabilir. Sıvı hammaddelerin ekstraksiyonunda birden fazla hammadde tankı koymanın amacı zaman kazanmak değil, gaz ile sıvıyı daha çok bir araya getirmektir [64].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonun klasik ekstraksiyon işlemlerine göre daha çok tercih edilmesinde birçok neden bulunmaktadır. Örneğin;

- ekstraksiyonun gidişatının, hammadde yapısının karmaşıklığından etkilenmemesi,
- numunenin ön hazırlık aşamalarının (öğütme vb.) ortadan kalkması; örneğin, Soxhlet ekstraksiyonu için örnek hazırlama süresi ekstraksiyon süresinin %90'ına eşittir ve bazı durumlarda gözlenen hatanın esas kaynağı da burasıdır,
- esnek çalışma şartları sunması,
- seçiciliğin istenildiği şekilde ayarlanması,
- ekstraktların eş zamanlı olarak fraksiyonlanabilmesi,
- ekstraksiyon süresinin kısa olması,
- doğala eşdeğer özellikte, uzun raf ömrüne sahip ürünlerin eldesinin mümkün olması,
- ekstraksiyon aşamasından sonra çözücü uzaklaştırma ve atık çözücünün saflaştırılması vb. problemlerin ortadan kalkması, ekonomik ve verimli bir sonuca ulaşılması,
- organik çözücü kullanımının ve çözücü saflaştırma maliyetinin minimum değerlere çekilmesi,
- çevreye verilen kirliliğin son derece az olması,
- bazı durumlarda son derece az miktarda iyileştirici olarak organik çözücülerin (metanol vb.) kullanılmasına rağmen bunların kriyojenik soğutma yöntemi ile kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılabilir olması [59].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda ticari uygulamalar yeni ve sanayi için alışılmadık uygulamalar olduklarından sınırlı kalmıştır. Fakat bunun yanında, yukarıda sayılmış olan avantajlardan dolayı yüksek kalitede ve üretim potansiyelinde çalışma şansı veren süperkritik akışkan teknolojisi ile sanayi daha fazla ilgilenmeye başlamıştır [65].

3.3 Çözünürlük Kavramı

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda başarılı bir sonuç alınabilmesi için, çalışma koşulları ve çözünen özelliklerine göre değişiklik gösteren bileşenin çözünürlüğü hakkında doğru bilgilere ihtiyaç vardır. Bu konudaki en büyük problem; iki bileşenli sistemlerde güvenilirliği test edilmiş termodinamik modeller olmasına rağmen çok bileşenli faz davranış modellerinin henüz tam olarak geliştirilememiş olmasıdır.

Ekstraksiyon aşamasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta; çözünenin kimliğidir. Eğer çözünen bileşen sıvı ise, sistemde karışımı oluşturan akışkan ve çözünen

madde, karışımın kritik değerlerinin altında sıvı ve buhar fazı halinde dengede bulunur. Belirli bir sıcaklıkta çözünen maddenin buhar fazı bileşimi basınç arttıkça artarken, sıvı faz bileşimi azalır. Çünkü akışkanın sıvı faz içerisindeki çözünürlüğü artar. Belirli bir basınca ulaşıldığında ise sistemi oluşturan bileşenler tam bir karışım hali gösterirler ve tek bir faz oluştururlar. Belirli bir sıcaklıkta ulaşılan bu noktaya *karışımın kritik noktası* denir. Karışımın kritik noktası üzerinde ne bir sıvı fazdan, ne de bir buhar fazından bahsetmek mümkündür. Sistem içinde oluşan tek faz hali, fiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz fazı arasında yer alır. Faz yoğunluğu sıcaklık ve basıncın değerine göre değişkenlik gösterdiği için daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında karışımın kritik noktasının daha yüksek basınçlara kaydığı gözlenecektir [59].

Çözünürlük üzerinde basınç ve sıcaklığın etkisini gözlemlemek ise en çok üzerinde durulan çalışmalardan birisidir. Genel bir yaklaşım itibarı ile çözünürlük, basınçtaki artış ile artar. Çünkü basınç arttıkça başlangıçta çözünen mol kesri düşer. Basınç daha da arttırıldıkça çözücü yoğunluğu artar ve çözünenin çözünürlüğü artmaya başlar. Çözücü yoğunluğu arttıkça moleküller arası mesafe azalır, çözücü-çözünen arası spesifik etkileşimler artmaya başlar. Çözücünün kritik basıncı yakınında çözünürlük hızla artar çünkü artan basınç ile yoğunluk hızlı bir şekilde artmıştır. Basınç daha yüksek değerlere çıktığında ise çözünürlük maksimuma ulaşır. Diğer taraftan çözünürlüğün sıcaklıkla ilişkisi net bir şekilde ortaya konulamaz. Çözünürlük, sıcaklıktaki artış ile artabilir, azalabilir veya basıncın durumuna bağlı olarak etkisiz kalabilir. Genel bir yaklaşım itibarı ile yüksek basınçta sıcaklık ile artar, düşük basınçta sıcaklık ile azalır. Çünkü çözücünün çözme gücü artan yoğunluk ile artar, çözünenin buhar basıncı sıcaklık ile üstel olarak artar. Sıcaklığın çözünürlük üzerindeki bu etkisi, *gerileyen çözünürlük* olarak tanımlanır [59].

3.3.1 Süperkritik Akışkan Seçimi ve Yardımcı Çözücü Kullanımı

Numune tipi, numunenin hazırlanması, kullanılan ekstraktörün cinsi, sıcaklık, basınç gibi parametrelerin yanı sıra kullanılacak olan akışkanın seçimi de süperkritik akışkan ekstraksiyonunda önemlidir. Bu seçimde; hammaddenin akışkandaki çözünürlüğü, kimyasal kararlılığı, ekonomik ve kolay bulunabilen bir akışkan olması, toksik, patlayıcı ve yanıcı olmaması gibi özellikler de göz önünde tutulmaktadır. Ayrıca akışkanın T_c ve

P_c değerinin düşük olması da önemlidir. Yüksek P_c değeri ekstraksiyonun maliyetinin artmasına neden olurken T_c değerin yüksek olması ısıya duyarlı maddeler için uygun değildir [59].

Çizelge 3.3’de belirtilen avantajlarından dolayı ekstraksiyon aşamasında en çok tercih edilen çözücü CO_2 ’dir. Polar olmayan bileşenler için CO_2 seçiciliği çok yüksek olup özellikle gıda ve ecza endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [66]. Polar bileşenler için ise CO_2 ’in çözünürlüğü yardımcı çözücülerin (*modifiyer, entrainer*) kullanımıyla arttırılabilir. Yaygın olarak kullanılan çözücüler; metanol, etanol olup aseton, hekzan gibi diğer çözücüler de kullanılabilir. Böylelikle, CO_2 ’in yoğunluğu ve de çözücü-çözünen arasındaki etkileşimler arttırılmış olur [61]. Yardımcı çözücünün doğru seçimiyle ya da oranının değiştirilmesi ile süperkritik akışkanın özellikleri de yüksek basınç değerlerine çıkılmadan da ayarlanabilir hale gelir. Yardımcı çözücü kullanımının olumlu etkileri olmasına rağmen değerlendirme yapılırken kütle aktarımı, genel maliyet ve kalıntı bırakması vb. özelliklerinin de proses üzerindeki etkilerinin dikkate alınması gereklidir. Sonuç olarak, kullanılan yardımcı çözücünün avantajları ve dezavantajları dengeli olmalıdır, prosesin tasarımını ve uygulamasını zorlaştırmamalıdır [57].

Çizelge 3.3 CO_2 için çözücü özellikleri [67]

Faz Dengesi	▪ Birçok organik bileşen için iyi bir çözücüdür ▪ Sudaki çözünürlüğü düşüktür ▪ Organik ekstraktlar ile karşılaştırılacak kadar yüksek uçuculuğa sahiptir
Taşıma Özellikleri	▪ Viskozitesi düşüktür ▪ Difüzyon katsayısı yüksektir
Termodinamik Özellikleri	▪ Kritik noktası kolay ulaşılabilir bir noktadır ($T_c = 304.3\text{ K}$, $P_c = 7.4\text{ MPa}$) ▪ Buharlaştırma entalpisi düşüktür
Güvenilirlik	▪ Zehirli değildir ▪ Yanıcı değildir ▪ Çevre kirliliği konusunda herhangi bir problem oluşturmaz ▪ Korozyon özellik göstermez
Ekonomi	▪ Ucuzdur ▪ Kolay bulunabilir

3.4 Bitkisel Yağ Rafinasyon Atıkları Konusunda Yapılan Çalışmalar

Fang vd. [68] de soya yağı dedodorizer destilatında (SYDD) mevcut olan tokoferoller; 250-325°C sıcaklık, 8.2-24.5 MPa basınç ve 30-45 dakika aralığında zenginleştirmeye çalışmışlardır. Bunun için ön işlemlerden biri olarak süperkritik metanol ortamındaki esterleştirme yöntemini tercih etmişlerdir. Esterleştirmenin ardından elde ettikleri esteri su ile yıkamış, santrifüjlemiş ve kristallendirmişlerdir. Uygulamış oldukları bu ön işlemler sayesinde serbest yağ asitlerini ve sterollerini klasik zenginleştirme yöntemlerinden daha etkin bir şekilde birbirinden ayırarak, sterollerini %93-97 saflıkta elde etmişlerdir. Çalışmalarında tokoferol analizleri için HPLC, squalene ve steroller için ise GC analiz yöntemlerini kullanmayı tercih etmişlerdir. Diğer bir çalışmalarında [69] ise tokoferollerin zenginleştirilmesini 40-80°C sıcaklık, 10-29 MPa basınç aralığında ve yardımcı çözücü olarak metil oleat kullanarak gerçekleştirmişlerdir. CO₂ ortamındaki metil oleat-tokoferol arasındaki ayırma faktörünün değişimini gözlemleyerek tokoferollerin %80 oranında gerçekleşen geri kazanımında metil oleatın olumlu etkisi olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

King ve Dunford [27] de süperkritik akışkan fraksiyonlama tekniğini kullanarak fitosterollerin zenginleştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında soya yağını hiçbir ön işlem uygulamadan, pirinç kepeğini ise farklı çözücülerde çözünmüş olarak ve ön işlemlerden geçirdikten sonra, iki farklı deney seti sisteminde kullanmışlardır. Kullandıkları hammaddelerin SYA, sterol ve trigliserid içeriklerinin hemen hemen aynı olduğunu belirtmişlerdir. Birinci deney setinde sıcaklık (40-80°C), basınç (10.2-34.0 MPa) ve yardımcı çözücü olarak etanolün kullanıldığı koşullarda, SC-CO₂ ekstraksiyonundan sonra elde ettikleri değerlerin bekledikleri doğrultuda iyi olmadığını gözlemlemişlerdir. Çizelge 3.4'de soya yağının ve pirinç kepeği deodorizer destilatının SC-CO₂ ekstraksiyonundan sonra elde edilen ekstrakt ve rafinattaki bileşenlerin dağılım aralıkları gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Ekstrakt ve rafinat için yüzdesel bileşimler [27]

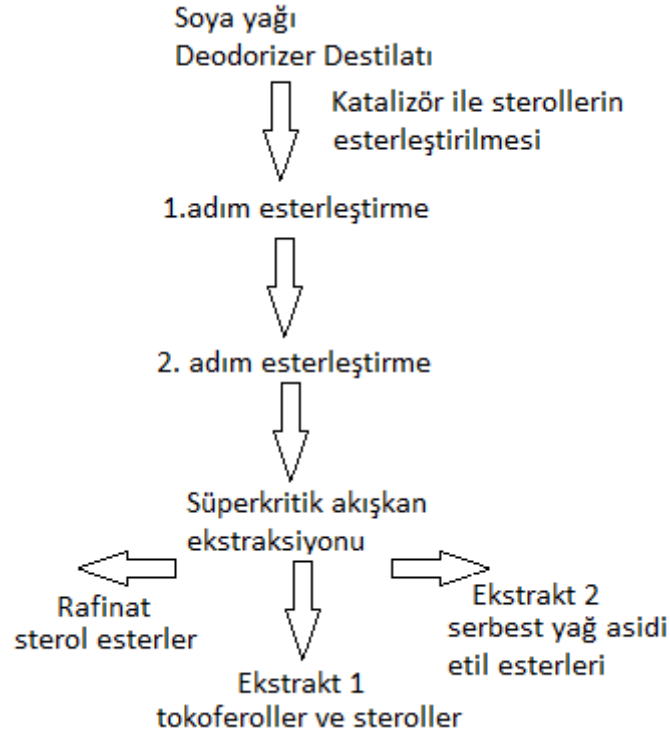
	Ekstrakt (%)	Rafinat (%)
SYA	29-35	30-33
Steroller	10-12	11-13
Trigliseritler	9-12	10-11

Çalışmalarının bir sonraki aşamasında, hammadde ve çözücünün daha fazla etkileşiminin sağlanabilmesi adına daha büyük hacimli ve dolgu malzemesi içeren bir ekstraktör kullanmışlardır. Sonuçta, bu sistem sayesinde SYA miktarının ekstraktta, başlangıçtaki miktardan daha fazla olduğunu, trigliseritlerin ve sterollerin ise rafinatta zenginleştğini gözlemlemişlerdir.

SYDD'den değerli bileşenlerin SC-CO₂ ortamda ekstraksiyonu konusunda yapmış oldukları çalışmada Chang vd. [70] de çalışma koşullarını 50-90°C sıcaklık ve 24.1-31.0 MPa basınç aralığı olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri ekstraktı sterol, tokoferol, squalene ve SYA içeriği açısından HPLC cihazında analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, tokoferollerin, squalene ve serbest yağ asitlerinin ekstrakta, sterollerin ise rafinatta zenginleştğini gözlemlemişlerdir.

Mendes vd. [71] de %4 squalene, %10 tokoferol, %2 sterol ve %82 SYA içeren SYDD'den SC-CO₂ ekstraksiyonu ile E vitamini eldesini ekonomik veriler açısından değerlendirmişlerdir. Deneylerini 40-80°C sıcaklık ve 9-17 MPa basınç aralığında gerçekleştirmiş ve sonuçta tokoferollerin %40 oranında ekstraktta zenginleştğini gözlemlemişlerdir. SYA ise ekstrakta düşük sıcaklık ve basınçta zenginleştirilebilmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklık değerlerinde tokoferollerin çözünürlüğünün arttığını ve ekonomik değerlendirme sonucunda ise en ekonomik koşulun 40°C sıcaklık ve 9 MPa basınç olduğunu tespit etmişlerdir.

SYDD ile yapmış oldukları çalışmada Torres vd. [72] de fitosterollerin eldesi için iki kademeli enzimatik reaksiyonun ardından SC-CO₂ ekstraksiyonunu kullanmışlardır. Birinci kademede hammadde, ağırlıkça %10 *Candida Rugosada*n elde edilen lipaz enzimiyle muamele edilmiş, ikinci kademede ise etanol ilave edilerek esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İki kademeli enzimatik reaksiyon sonucunda yüksek oranda tokoferol, yağ asidi etil esterleri, sterol esterleri ile daha düşük oranlarda squalene, SYA, serbest sterol ve trigliserol içeren bir ara ürün elde edilirken SC-CO₂ ekstraksiyonuyla da fitosteroller, %72 geri kazanımla ağırlıkça %82.4 oranına kadar rafinatta zenginleştirilmiştir. Şekil 3.4'de kademeli olarak yapılan çalışmanın ve elde edilen ürünlerin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.4 SYDD’den fitosterol eldesi prosesi [72]

Vazquez vd [73] de SC-CO₂ ekstraksiyonuyla ayçiçeği deodorizer destilatından (ADD) tokoferol ve sterol gibi bileşenlerin geri kazanımını hem orijinal hem de ön işlemde geçirilmiş hammadde üzerinden 15-23 MPa basınç, 65°C ve 15-30 çözücü/besleme oranını kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Çizelge 3.5). Sonuçta, hammadde bileşiminin tokoferol ve fitosterol geri kazanımları üzerinde etkili olduğu gözlenmiş ve değerlendirme, rafinat içerisinde kalan minör bileşenlerin miktarı ile karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

Bir başka çalışmada ise Vazquez vd. [74] de SC-CO₂ ekstraksiyonu ile zeytinyağı deodorizer destilatından (ZDD) saf squalene eldesi konusuna odaklanmışlardır. Bunun için etanol ortamında gerçekleştirilen esterleştirmenin ardından hammaddeyi 70°C sıcaklıkta, 15-23 MPa basınç aralığında ve çözücü/besleme oranı 13 olacak şekilde ekstrakte etmişlerdir.

Rafinat üzerinde yapmış oldukları gözlemlerinde deneysel ve hesaplanan geri kazanımlar arasında memnun edici sonuçlar elde etmiş ve %90 oranına kadar kazanım sağlamışlardır. Squalene için kazanımları, başlangıçta besledikleri hammaddenin ve

rafinatın içermiş olduğu squalene içeriğinden giderek belirlemişler ve en iyi koşulun 18 MPa basınçta gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Çizelge 3.5 ADD için bileşim değerleri [73]

	Orijinal ADD (% ağırlık)	Esterleştirme sonrası ADD (% ağırlık)
YAME ve YAEE	10-15	60-70
SYA	25	1
Tokoferoller	1-3	1-3
Serbest steroller	4-6	2-4
Sterol esterler	2-3	2
Triaçilgliserol	30-40	<1
Tanımlanmamış maddeler	20	20-30

Catchpole vd. [75] de ZDD ve köpekbalığı karaciğeri yağını hammadde olarak kullandıkları çalışmalarında statik karıştırıcı ve pilot ölçekli dolgulu kolon ile denemeler yapmışlardır. Sonuçta, saf squalene elde edebilmek için birkaç kademeli ayırma gerektiğini tespit etmişlerdir. ZDD için proseste kullandıkları parametrelerin ve faz dengesine bağlı olarak yaptıkları denemelerde statik karıştırıcı sistemde 10-25 MPa basınç, 40-60°C sıcaklık ve 0.014-0.043 akış oranı aralığında, dolgulu kolonlu sistemde ise 16-25 MPa basınç, 40-60°C sıcaklık ve 0.035-0.075 akış oranı aralığında çalışmışlardır. Her iki sistemde de elde ettikleri ekstraktların düşük viskoziteye, kendine has güçlü bir kokuya ve az miktarda su içeriğine sahip olduğunu, rafinatların ise genellikle koyu renkli, viskoz, kokusuz ve susuz olduklarını tespit etmişlerdir. Yağ asidi esterleri ekstraktta, gliseritler, tokoferoller ve steroller rafinata toplanmış, squalene ise ekstraktta az miktarda konsantre olmuştur.

Wang vd. [76] da %20 alfatokoferol ve %80 squalene içeren karışımı, basınç salınımlı SC-CO₂ ekstraksiyon sistemini kullanarak alfatokoferol ve squalene açısından zenginleştirmeye çalışmışlardır. Ekstraktörde SC-CO₂ ortamında çözülen karışım daha sonra içerisinde 6.3 g adsorban bulunan adsorbsiyon kolonlarından geçirilmiştir. Sonuçta, alfatokoferol için %60'a, squalene için ise %98'e varan bir zenginleştirme gerçekleştirilmiştir.

Nagesha vd. [77] de hidroliz edilmiş SYDD'deki serbest yağ asitlerini SC-CO₂ ortamında biokatalizör kullanarak enzimatik yoldan esterleştirmişlerdir. Deneysel tasarımı; basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve inkübasyon zamanı olmak üzere seçtikleri parametreler için beş seviyede Central Composite Rotatable Design (CCRD) kullanarak tanımlamışlardır. Denemelerinden elde etmiş oldukları veriler doğrultusunda optimum noktayı 12.2 MPa, 36°C, 1.2 M butanol konsantrasyonu, ağırlıkça %15 enzim konsantrasyonu ve 3 saatlik reaksiyon süresi olarak belirlemişlerdir. Özellikle sıcaklık ve butanol konsantrasyonunun sonuç üzerinde etkili olduğunu ve 3 saat sonunda %95 ester içeriğine ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Tokoferol analizleri için HPLC, serbest yağ asidi bütül esterlerinin tespiti için ise GC cihazını kullanmışlardır.

3.5 Çözünürlük Çalışmaları

Fang vd. [78] de metil oleat, tokoferol ve SC-CO₂'den oluşan üçlü sisteme ait faz dengesi hesaplamaları üzerinde çalışmışlardır. 40-80°C sıcaklık ve 10-29 MPa basınç aralığında yaptıkları ölçümlerden elde etmiş oldukları verileri Soave-Redlich-Kwong eşitliği ve Adachi-Suige karışım kuralına göre düzenlemiş, metil oleat ve tokoferollerin SC-CO₂ ortamından ayrılma faktörlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, yüksek seçiciliğin düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca kullanılan metil oleatın yardımcı çözücü gibi davranarak tokoferollerin CO₂ içerisindeki dağılımını arttırdığını fakat seçicilikte azalmaya sebep olduğunu vurgulamışlardır. Yine Fang vd. [79] SYDD içerisindeki tokoferollerin konsantre edilmesi üzerine yaptıkları diğer bir çalışmalarında, metil oleat-SC-CO₂ ve tokoferol-SC-CO₂ ikili sistemleri için de faz eşitliklerini incelemişlerdir. Her iki sistem içinde sıcak 40-80°C aralığında iken basınç; metil oleat-SC-CO₂ için 5-23 MPa, tokoferol-SC-CO₂ için 5-30 MPa aralıklarında değişmektedir. Elde etmiş oldukları verileri Soave-Redlich-Kwong eşitliği ve Adachi-Suige karışım kuralına göre düzenleyerek çözünürlük ve dağılım katsayıları açısından değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, sabit sıcaklıkta artan yoğunluk ile sabit yoğunlukta ise sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğün arttığını vurgulamışlardır.

Skerget vd. [80] de alfatokoferolün CO₂ ve propan içerisindeki çözünürlüğünü sırasıyla 30, 40, 60 ve 80°C'de ve CO₂ için 7.9-28.6 MPa, propan için ise 1.6-11.2 MPa basınç

aralığında incelemişlerdir. Çalışmada, alfatokoferol'ün CO₂ içerisindeki çözünürlüğünün 0.2-17 mg/g ve propan içerisinde ise 38.9-171.9 mg/g olduğunu gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, tohumlarda yaptıkları ekstraksiyon denemelerinde CO₂ ile yapılan ekstraksiyonun propandan daha iyi sonuç verdiğini ve bunun sebebinin propanın alfatokoferolü yağ fazı içerisinde rahat çözebilmesine rağmen katı fazda verimli olmamasına bağlamışlardır.

Sovova vd. [81] de deniz dikeninin tohumundan SC-CO₂ ekstraksiyonu ile sitosterol elde edilmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışma basıncını 15- 60 MPa ve sıcaklığı 40-80°C aralığında seçerek elde ettikleri ekstrakt içerisindeki sitosterol bileşimini HPLC analizleri ile tespit etmişlerdir. Çalışmalarında, Soave-Redlich-Kwong eşitliğini kullanmışlar ve sitosterol ile triaçilgliseroller için ayırma faktörlerini 1.0-3.1 aralığında bulmuşlardır. Numune olarak kullanılan tohumdan ekstrakte edilen yağ bileşeninin sıcaklık, basınç ve ekstraktörden geçen CO₂ miktarına bağlı olarak değiştiğini belirlemiş ve en yüksek ayırma faktörü değerine (3.1); 20 MPa ve 60°C koşullarında ulaşmışlardır. SC-CO₂'in yoğunluğunun ayırma faktörü üzerine etkisinin bulunduğunu ve yoğunluğun 900 kg/m³'ün üzerinde olduğu durumlarda sitosterol ve triaçilgliserollerin ayrıldığını da vurgulamışlardır.

4.1 Hammadde

Deneyisel çalışmada, yemeklik yağların rafinasyon yan ürünlerinden olan ayçiçeği asit yağı (AAY) ve zeytinyağı deodorizer destilatı (ZDD) hammadde olarak seçilmiş ve hiçbir ön işlem uygulamadan denemelerde kullanılmıştır (Şekil 4.1). ZDD, Verde Yağ Besin Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.'den (Torbalı-İzmir), AAY ise Trakya Birlik Entegre Yağ Fabrikası'ndan (Çorlu) temin edilmiş olup kimyasal özellikleri ise ilgili standartlara uygun olarak belirlenmiştir.



(a) ZDD



(b) AAY

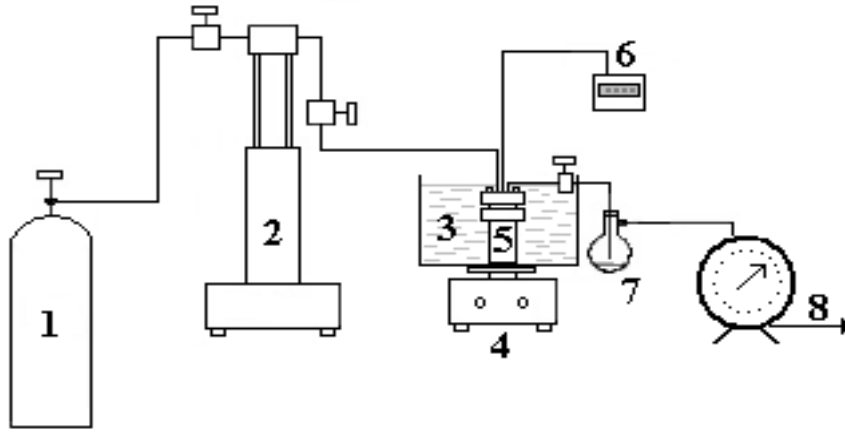
Şekil 4.1 Laboratuvar koşullarında hammaddelerin fiziksel görünümü

4.2 Deney Düzeneği

Deneyisel çalışmalar; laboratuvar tipi ve boru tipi olmak üzere iki farklı ekstraktörün kullanıldığı deney düzeneklerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Laboratuvar Tipi Ekstraktör (LTE) Kullanılan Deney Düzenegi

Deney düzenegi; 160 mL iç hacimli ekstraktör, CO₂ tüpü, manyetik karıştırıcı, şırınga pompası, sabit sıcaklık banyosu ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), numune toplama şişesi ve debimetreden oluşmaktadır (Şekil 4.2'de). Düzenekte basınç ayarları ve kontrolü şırınga pompası (ISCO 260 D, Lincoln) ile sağlanırken basınç değişimi dijital basınç göstergesi ile takip edilmektedir.



Şekil 4.2 LTE kullanılan deney düzenegi

1-CO₂ tüpü, 2-Şırınga pompası, 3-Su banyosu, 4-Manyetik karıştırıcı, 5-LTE, 6-Dijital basınç ölçer, 7-Numune toplama kabı, 8-Debimetre

Buzdolabında depolanan hammadde, deney başlamadan önce homojen bir yapıya ulaşması için laboratuvar şartlarında bekletilmekte, ardından deneysel tasarımda belirtilen miktarda ekstraktöre yüklenmektedir (Şekil 4.3). Sabit sıcaklık banyosuna yerleştirildikten sonra gerekli gaz ve numune çıkış bağlantıları yapılan ekstraktör, belirlenen sıcaklık ve basınç şartlarına getirilerek statik ekstraksiyon süresince (hiçbir akış olmadan) sabit karıştırma hızında bekletilmektedir. Statik ekstraksiyon süresinin sonunda kontrollü olarak giriş-çıkış vanaları açılmakta ve deneysel tasarımda belirtilen sabit akışta, dinamik ekstraksiyon aşamasına geçilmektedir. Karıştırma işlemine deney süresince devam edilmekte, çıkış vanasında meydana gelen donmadan kaynaklı akış ve basınç değişim problemlerine ise anında müdahale edilmektedir. Dinamik ekstraksiyon süresince ekstrakt numuneleri, darası bilinen ve soğuk ortamda tutulan numune tüplerinde toplanmaktadır. Rafinat numuneleri ise enjektör aracılığıyla ekstraktörden çekilerek, numune tüplerine alınmakta ve analiz için buzdolabında saklanmaktadır.



Şekil 4.3 LTE'e numune yükleme aşaması

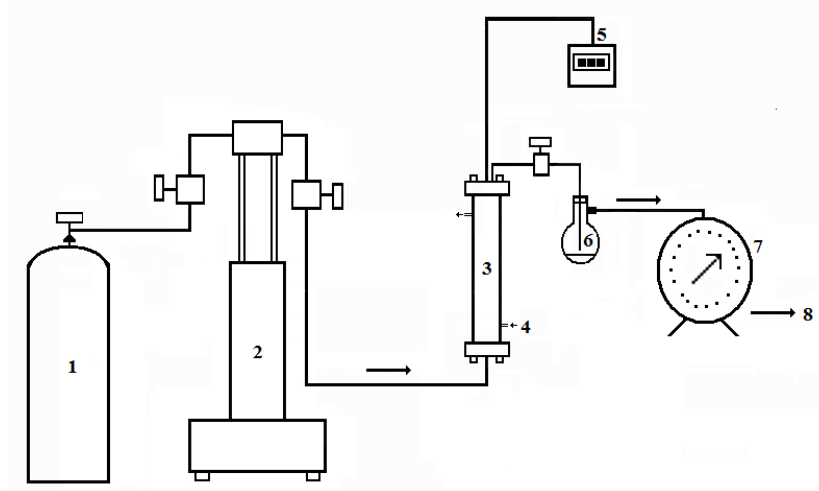
4.2.2 Boru Tipi Ekstraktör (BTE) Kullanılan Deney Düzeneği

Ekstraksiyon düzeneği; 24 mL iç hacimli boru tipi ekstraktör, CO₂ tüpü, şırınga pompası, sirkülatörlü su banyosu, numune toplama şişesi ve debimetreden oluşmaktadır (Şekil 4.4). Basınç ayarları ve kontrolü diğer sistemde olduğu gibi şırınga pompası ile sağlanırken basınç değişimi dijital basınç göstergesi ile takip edilmektedir.

Numune ile CO₂'in deney süresince mümkün olduğunca çok etkileşimde bulunabilmesi için numune yüklenmeden önce BTE, cam bilyeler ($\varnothing=3$ mm) ile doldurulmaktadır. Ardından da oda koşullarında bekletilerek tamamen homojen hale gelmesi sağlanmış olan hammaddeden 5 mL, yardımcı çözücünden ise 1 mL şırınga yardımıyla alınarak ekstraktöre yüklenmektedir. Ekstraktör, özel tutucusuna dikey olarak yerleştirilmekte olup numune kaybını önlemek için uç kısımlar pamuk ile kapatılmaktadır. Ekstraktöre gerekli gaz ve numune çıkışı bağlantıları yapıldıktan sonra basınç ve sıcaklık değerlerinin deneysel tasarımda belirlenen koşullara ulaşması beklenmekte ardından da statik ekstraksiyon süresi başlatılmaktadır.

4.3 Deneysel Tasarım

Deneysel çalışmada; iki farklı hammadde ve iki farklı deney düzeneği için tanımlanan parametreler çerçevesinde farklı deney planları kullanılmıştır.



Şekil 4.4 BTE kullanılan deney düzeneği
1-CO₂ tüpü 2-Şırınga pompası, 3-BTE, 4-Isıtma ceket, 5-Dijital basınç ölçer,
6-Numune toplama kabı, 7-Debimetre, 8-CO₂ çıkışı

4.3.1 LTE'ün Kullanıldığı Deneyler

Hammadde olarak AAY, ekstraktör tipi olarak LT ekstraktörün kullanıldığı deneyler; üç parametrelili ve beş seviyeli olarak tasarlanmış (Çizelge 4.1) ve 6 tekrarlı 20 deney içeren bir plan uygulanmıştır. Deneyler; 30 dakika statik, 180 dakika dinamik olmak üzere sabit ekstraksiyon sürelerinde ve sabit 7 mL/dak. SC-CO₂ akışında gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım için parametrelerin çalışma aralığı ise ön denemelere ve EK-A'da verilen çözünürlük değerlerine bağlı olarak; sıcaklık (45.86-74.14°C), basınç (11.58-14.41 MPa) ve hammadde miktarı (4.75-13.24 mL) açısından belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 LTE'ün kullanıldığı deney düzeneği için deneyel çalışma aralığı

Seviyeler	Sıcaklık, °C (x ₁)	Basınç, MPa (x ₂)	Madde miktarı, mL (x ₃)
-1.41	45.86	11.58	4.75
-1	50.00	12.00	6.00
0	60.00	13.00	9.00
1	70.00	14.00	12.00
1.41	74.14	14.41	13.24

4.3.2 BTE'ün Kullanıldığı Deneyler

Hammadde olarak ZDD ve AAY, ekstraktör tipi olarak BTE'ün kullanıldığı deneyler; iki farklı deneysel tasarım çerçevesinde ve belirlenen deney planına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları, EK-A'da verilen değerler ve yapılan ön çalışmalar doğrultusunda belirlenmiştir.

ZDD için deneysel tasarım; beş parametre-beş seviyeden oluşmakta olup 6 tekrarlı 32 deney içermektedir. Tasarımda; sıcaklık, basınç, statik ekstraksiyon süresi, dinamik ekstraksiyon süresi, yardımcı çözücünün cinsi parametre olarak tanımlanmış, kullanılan hammadde (5 mL) ve yardımcı çözücü miktarı (1 mL) ise sabit alınmıştır. Parametrelerin çalışma aralığı; sıcaklık (40-80°C), basınç (8-16 MPa), statik ekstraksiyon süresi (0-40 dakika) ve dinamik ekstraksiyon süresi (0-40 dakika) açısından belirlenmiş olup, yardımcı çözücü ilavesiz ve ilaveli (aseton, kloroform-metanol karışımı, petrol eteri, etanol) olarak deneyler yapılmıştır. Çizelge 4.2'de parametrelere karşılık gelen deneysel çalışma aralığının detayları verilmektedir.

Çizelge 4.2 ZDD için deneysel çalışma aralığı

Seviyeler	Sıcaklık, °C (x_1)	Basınç, MPa (x_2)	Statik Eks. Süresi, dak. (x_3)	Dinamik Eks. Süresi, dak. (x_4)	Yardımcı Çözücü Cinsi (x_5)
-2	40	8	0	0	0
-1	50	10	10	10	petrol eteri
0	60	12	20	20	aseton
1	70	14	30	30	kloroform-MeOH
2	80	16	40	40	etanol

AAY için deneysel tasarım ise üç parametre-beş seviyeden oluşmakta olup 6 tekrarlı 20 deney içermektedir. Tasarımda; sıcaklık (43.2-76.8°C), basınç (11.32-14.68 MPa), yardımcı çözücünün cinsi (eter-hekzan karışımı, kloroform, aseton, etil asetat ve 1-propanol) parametre olarak belirlenmiş, deneysel çalışma aralığı, Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi planlanmıştır. Deneylerde, kullanılan hammadde miktarı (5 mL), yardımcı çözücü miktarı (1 mL), ekstraksiyon süresi (30 dak.) ve CO₂ debisi (10 mL/dak.) sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.3 AAY için deneysel çalışma aralığı

Seviyeler	Sıcaklık, °C (x_1)	Basınç, MPa (x_2)	Yardımcı Çözücünün Cinsi (x_3)
-1.68	43.20	11.32	Eter-Hekzan
-1	50.00	12.00	Kloroform
0	60.00	13.00	Aseton
1	70.00	14.00	Etil Asetat
1.68	76.80	14.68	1-propanol

4.4 Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmada hem hammaddelerin hem de elde edilen rafinat ve ekstraktların karakterizasyonu için ilgili standartlar ve yeni geliştirilen analiz yöntemi kullanılmıştır.

Ester içeriği: Ester içeriği, Varian 450-GC model gaz kromatografi cihazı kullanılarak EN-14103 test metoduna göre belirlenmiştir. Analizlerde “Varian Select™ Biodiesel for FAME” kapiler kolonu (CP9080, 30m x 0.32mm x 0.25µm) kullanılmıştır. Analiz sıcaklıkları ise metot gereği; alev iyonlaşma dedektörü (FID), enjeksiyon portu (split/splitless 1177) ve fırın için sırasıyla, 250°C, 250°C ve 210°C olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz helyum olup metil heptadekonat internal standart olarak kullanılmıştır.

Sabunlaşmayan madde miktarı: Sabunlaşmayan madde miktarının tespiti, “TS 4963-Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini” standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Serbest yağ asidi: SYA içeriği EN 14104 standardına uygun olarak tespit edilmiştir.

Squalene miktarı: ZDD ve ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstrakt numunelerinin squalene içeriği, Varian Factor Four Vf-5ms kolonu (CP 8943, 30 mx0.25 mmx0.10 µm) kullanılarak Varian GC-450 model GC cihazında tespit edilmiştir. Analiz sıcaklıkları; alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve enjeksiyon portu (split/splitless 1177) için 315°C’dir. Fırın sıcaklığı ise 200°C’den 300°C’e kadar 15°C/dakika artımlı olup 300°C’de 2 dakika bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, internal standart olarak squalan kullanılmıştır. Analiz edilecek olan numunelerden standart olarak 400 µL örnek ependorf tüplere alınmış ve içerisine 50 µL internal standart eklenmiş ve 5 mL heptan ile çözülerek vortekste yaklaşık 30 saniye karıştırılmıştır. Karışımdan alınan 1 µL’lik örnek GC’ye enjekte edilmiştir.

Sterol ve tokoferol miktarı: Sterol ve tokoferol analizleri hammadde, ekstrakt ve rafinat numuneleri için farklı metot parametrelerinde ve iki farklı kolonda bir çok deneme yapıldıktan sonra her iki değerli bileşeni tek bir metotta tespit edebilecek yeni bir metot geliştirmeye karar verilmiş ve ön deneme çalışmalarından sonra kalibrasyon ardından da numune analizlerine başlanmıştır. Analizler; Varian 450-GC model GC cihazı ile helyum taşıyıcı gazı ortamında, SACTM-5 (30 mx0.25 mmx0.25 µm) kapiler kolonunda gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı, 110°C'den 310°C'ye toplam 30 dakika olacak şekilde 3 kademeli olarak ısıtılmıştır, enjeksiyon sıcaklığı 220°C, split oranı 1:50, FID detektör sıcaklığı 340°C olarak belirlenmiştir. Sterol ve tokoferol analizleri için numuneler 15-35 mg arasında viallere tartıldıktan sonra türevlendirme için 100 µL piridin (Merck, %96.6 saflık) ve 100 µL BSTFA (Supelco, >%99) eklenmiştir. Yaklaşık olarak 30 saniye vorteks ile karıştırıldıktan sonra daha önceden 60°C'ye ısıtılmış etüvde bir saat bekletilmiştir. Etüvden çıkartılan viallerin oda sıcaklığına ulaşması beklenildikten sonra üzerine 600 µL diklorometan (Merck, >%99.8) eklenmiş ve yaklaşık 30 saniye daha vorteks ile karıştırılmıştır. En son karışımdan 2 µL alınmış ve cihaza enjekte edilmiştir.

4.5 Deney Sonuçları

AAY ve ZDD hammaddeleri ile SC-CO₂ ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstrakt ve rafinat numunelerinin içermiş olduğu değerli bileşenler karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

4.5.1 AAY İçin Deney Sonuçları

AAY'nın hammadde olarak kullanıldığı denemeler, deneysel tasarım çerçevesinde ve iki farklı ekstraktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standartlara uygun olarak yapılan analizler sonucunda AAY'nın başlangıçtaki SYA içeriği %69.80, sabunlaşmayan madde miktarı %3.23 olarak bulunmuştur. GC analizleri sonucunda ise hammaddenin ağırlıklı olarak palmitik asit (%14.70), oleik asit (%27.15) ve linoleik asit (%42.71) içerdiği tespit edilmiştir. Değerli bileşenlerin bileşimi ise GC analizi sonucunda alfatokoferol (%0.11),

kampesterol (%0.11), stigmasterol (%0.18) ve sitosterol (%0.78) olarak belirlenmiştir (EK A).

LTE’de gerçekleştirilen AAY’na ait deneysel çalışma sonucunda elde edilen ekstrakt ve rafinat miktarı ile harcanan CO₂ miktarı Çizelge 4.4’de görüldüğü gibidir. Elde edilen ekstrakt miktarları, beklenildiği gibi CO₂’in yoğunluğunun en yüksek olduğu noktalarda yüksek değerlere ulaşmıştır. Bununla birlikte, EK-B’de verilmiş olan çözünürlük çalışmalarına göre değerli bileşenlerin zenginleştirilmesi; deney planında yer alan koşullar doğrultusunda rafinata gerçekleşeceği için bu çalışma kapsamında ekstrakt miktarından ziyade değerli bileşenlerin ekstrakt ve rafinattaki dağılımı dikkate alınmıştır. Bu dağılım, Çizelge 4.5’de detaylı olarak verilmiştir. Buna göre; değerli bileşenlerden özellikle alfatokoferol ve sitosterol rafinata zenginleşmiştir. Deney koşulları; alfatokoferol için 70°C, 14 MPa ve 12 mL numune miktarı (%0.27) olup bu koşulda ekstraktta alfatokoferol hiç gözlenmemiştir. Sitosterol için ise koşullar; 50°C, 14 MPa ve 6 mL numune miktarı (%0.88) olup bu koşullar sitosterölü ekstraktta elde etmek için gerekli olan koşulları sağladığı için %0.61 oranında ekstraktta sitosterol izine rastlanmıştır. Kampesterol ve stigmasterol gibi diğer bileşenler için bu tarz anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Seçilen deneysel parametrelerin ekstrakt ve rafinat içerisindeki tokoferol ve sterol dağılımına etkisi; Statistica 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programı kullanılarak üç boyutlu grafikler halinde görselleştirilmiştir (EK C).

Şekil 4.5’de rafinattaki alfatokoferol (a) ve sitosterol (b) miktarının dağılımına sıcaklık ve basıncın etkisi görülmektedir. Kırmızı alanların yoğunluluğundan görüldüğü üzere (a)’da, alfatokoferol miktarı hemen hemen tüm sıcaklık ve basınç koşullarında başlangıçtaki değerinden daha fazla iken düşük basınç ve yüksek sıcaklık değerlerinde en düşük seviyelerine ulaşmıştır. (b)’de ise sitosterol dağılımının basınç ve sıcaklık ile çok fazla değişkenlik göstermediği ve ortalama bir dağılıma sahip olduğu söylenebilir. En yüksek seviyeye, yüksek basınç ve düşük sıcaklık bölgesinde ulaşılmıştır.

Ekstrakttaki alfatokoferol ve sitosterol dağılımı ise Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Alfatokoferol için değerlendirme yapıldığında, (a)’da sadece yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında ekstraktta alfatokoferol elde edilebileceği, diğer sıcaklık ve basınç koşullarında ekstraktta alfatokoferol elde edilemeyeceği belirlenmiştir. Aynı sonuç

(b)'de verilen sitosterol dağılımında da gözlemlenmiştir. Hammadde miktarının etkilerinin gösterildiği diğer grafikler ise EK-C'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 LTE'de AAY için elde edilen sonuçlar

no	Çalışma koşulları			Deney sonuçları		
	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Hammadde miktarı (mL)	Rafinat Miktarı (g)	Ekstrakt Miktarı (g)	CO ₂ Sarfiyatı (L,25°C)
1	70	14	12	10.78	0.42	496
2	70	14	6	5.19	0.44	734
3	70	12	12	10.22	0.20	522
4	70	12	6	5.54	0.10	610
5	50	14	12	8.70	2.21	654
6	50	14	6	2.87	2.29	690
7	50	12	12	9.73	1.26	640
8	50	12	6	4.31	0.84	643
9	74.14	13	9	7.02	0.27	490
10	45.86	13	9	5.14	2.29	659
11	60	14.41	9	6.85	1.08	701
12	60	11.58	9	8.38	0.13	690
13	60	13	13.24	11.59	0.46	621
14	60	13	4.75	3.98	0.30	731
15	60	13	9	7.47	0.60	610
16	60	13	9	7.56	0.54	632
17	60	13	9	7.35	0.51	646
18	60	13	9	7.50	0.64	510
19	60	13	9	7.31	0.58	520
20	60	13	9	7.55	0.64	546

BTE'de gerçekleştirilen AAY ile ilgili ekstraksiyon deneylerinde de elde edilen ekstrakt ve rafinat, içerdiği değerli bileşenler açısından incelenmiştir. Bu sistemde ekstraktör içerisinde kullanılan cam bilyeler sebebiyle rafinat miktarı net olarak belirlenememiş olsa da kalitatif analizleri GC'de tespit edilmiştir. Çizelge 4.6'da deney koşullarına karşılık elde edilen ekstrakt miktarı ve elde edilen rafinatın GC analiz sonuçları verilmiştir. Deneysel çalışmada CO₂ tüketimi 70-80 L arasında gerçekleşmiştir. Bu sistemde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen rafinatlara ait GC analizi sonuçlarında, başlangıç koşullarına göre sitosterol için yüksek oranda zenginleştirme

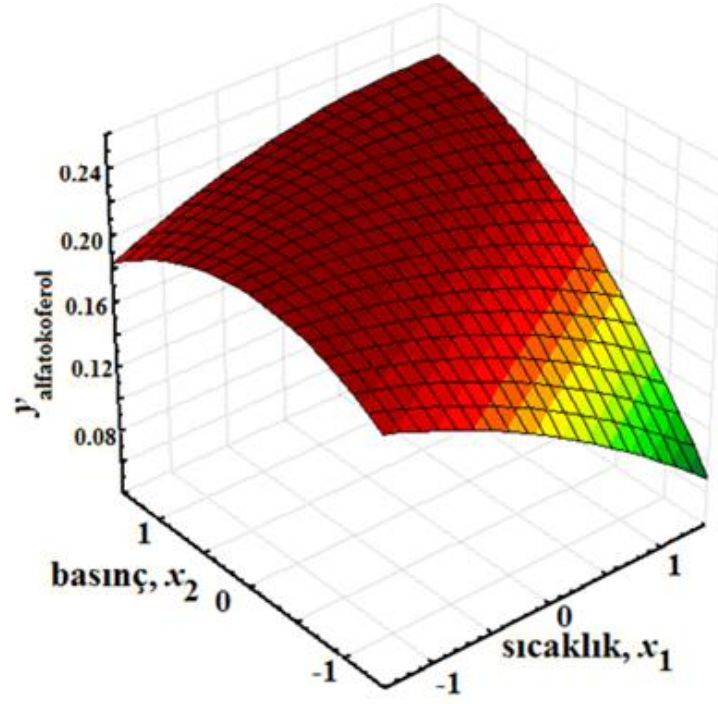
olduğu, alfatokoferol için bir önceki sistem ile benzer sonuçların elde edildiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 Rafinat ve ekstraktta tokoferol ve sterol dağılımı

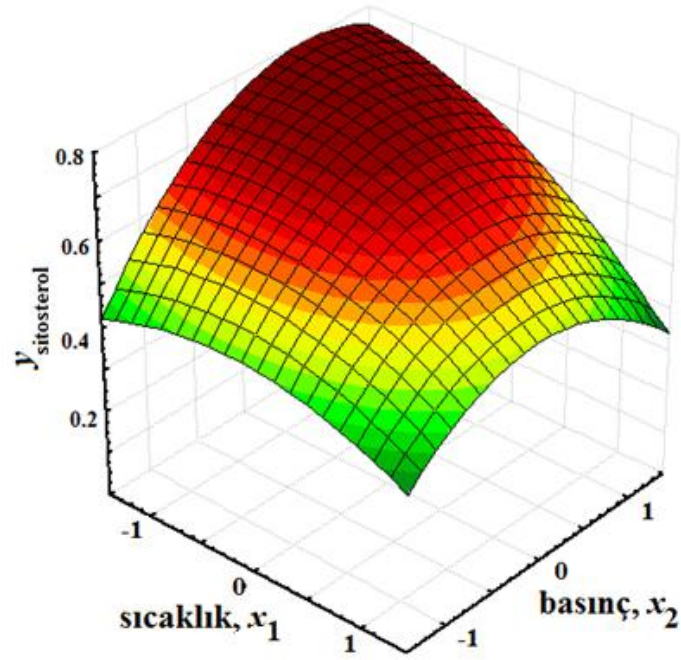
Rafinat Bileşimi				Ekstrakt Bileşimi			
Alfatokoferol (%)	Kampesterol (%)	Stigmasterol (%)	Sitosterol (%)	Alfatokoferol (%)	Kampesterol (%)	Stigmasterol (%)	Sitosterol (%)
0.27	0.09	0.11	0.60	0	0.01	0.02	0.34
0.19	0.06	0.08	0.43	0.04	0.04	0.06	0.28
0.11	0.07	0.09	0.46	0.01	0.06	0.09	0.47
0.16	0.08	0.10	0.53	n.d	0.04	0.04	0.20
0.23	0.09	0.13	0.68	0.06	0.10	0.14	0.62
0.20	0.12	0.15	0.88	0.26	0.11	0.13	0.61
0.25	0.09	0.11	0.58	0.03	0.01	0.13	0.57
0.16	0.08	0.10	0.57	0.02	0.01	0.03	0.09
0.17	0.08	0.10	0.54	0.01	0.02	0.03	0.14
0.21	0.11	0.14	0.76	0.01	0.01	0.02	0.07
0.21	0.10	0.12	0.64	n.d	0.03	0.04	0.17
0.13	0.08	0.10	0.50	n.d	0.02	0.03	0.14
0.25	0.11	0.12	0.64	n.d	0.07	0.11	0.45
0.13	0.10	0.14	0.68	n.d	0.01	0.01	0.04
0.22	0.08	0.10	0.53	n.d	0.02	0.03	0.13
0.25	0.09	0.11	0.63	0.08	0.11	0.16	0.64
0.19	0.10	0.13	0.65	0.01	0.07	0.09	0.34
0.20	0.07	0.09	0.48	0.01	0.06	0.08	0.37
0.20	0.08	0.10	0.52	n.d	0.03	0.05	0.20
0.27	0.25	0.33	1.67	n.d	0.08	0.12	0.51

*n.d : tanımlanamayacak küçük miktar

Sonuç olarak, en yüksek alfatokoferol (%0.32) ve sitosterol (%1.60) değerine, 60°C sıcaklık, 14.68 MPa basınç ve asetonun yardımcı çözücü olarak kullanıldığı koşulda ulaşılmıştır. Şekil 4.7’den de görüleceği üzere dağılımın en yüksek olduğu bölgeler; alfatokoferol için sıcaklık ve basınç açısından orta noktalara yakındır, sitosterol için ise yüksek basınç ve düşük sıcaklık bölgelerine karşılık gelmektedir.

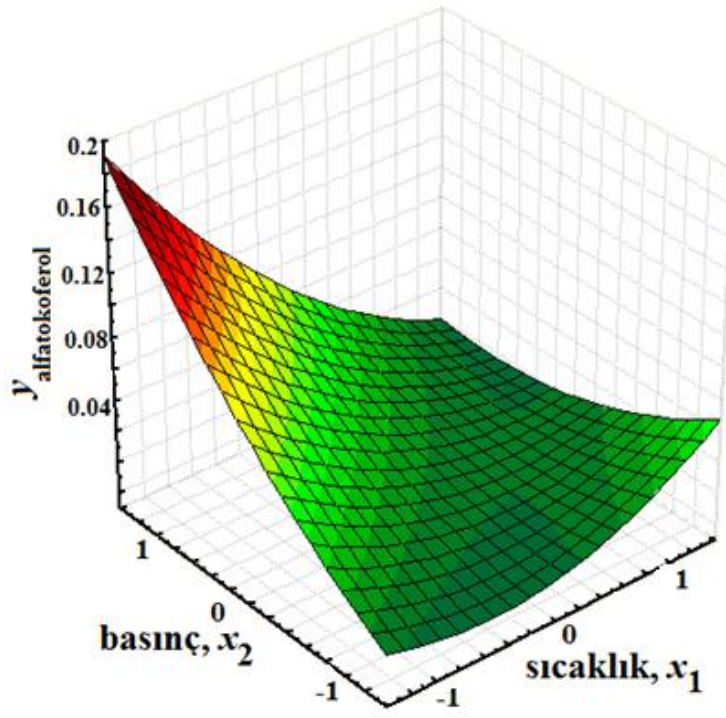


(a) alfatokoferol

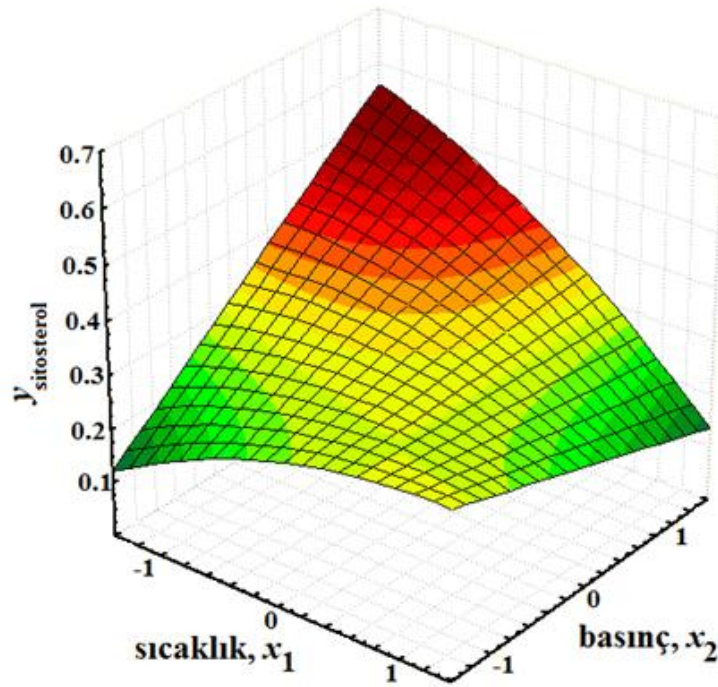


(b) sitosterol

Şekil 4.5 LTE için rafinattaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi



(a) Alfatokoferol



(b) sitosterol

Şekil 4.6 LTE için ekstrakttaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi

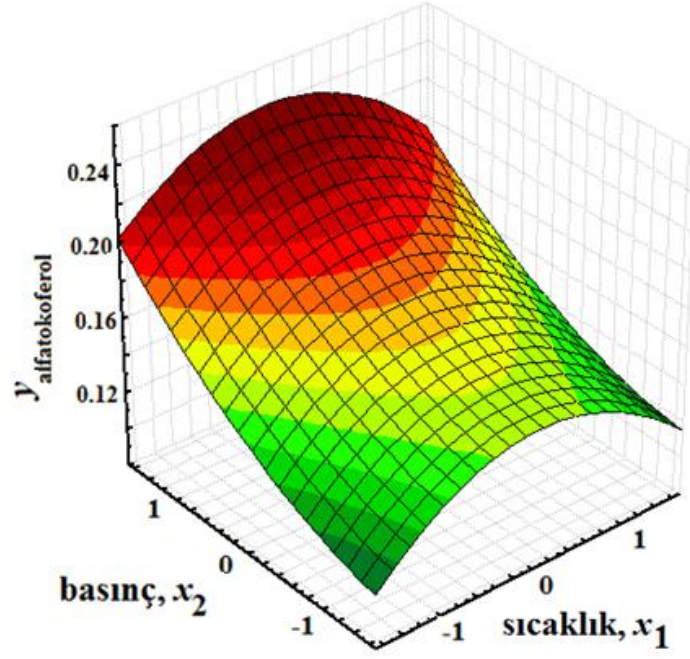
Çizelge 4.6 BTE kullanılan deney düzeneginde elde edilen sonuçlar

no	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Entrainer Cinsi	Ekstrakt Miktarı (g)	Alfatokoferol (%)	Kampesterol (%)	Stigmasterol (%)	Sitosterol (%)
1	50	12	Kloroform	1.52	0.14	0.16	0.15	0.90
2	70	12	Kloroform	0.21	0.14	0.18	0.16	1.00
3	50	14	Kloroform	1.66	0.15	0.15	0.16	0.95
4	70	14	Kloroform	0.77	0.14	0.16	0.16	0.92
5	50	12	Etil Asetat	1.36	0.12	0.10	0.12	0.78
6	70	12	Etil Asetat	0.28	0.14	0.12	0.20	0.83
7	50	14	Etil Asetat	1.79	0.15	0.18	0.18	1.09
8	70	14	Etil Asetat	0.98	0.17	0.16	0.17	0.72
9	43.2	13	Aseton	0.66	0.19	0.18	0.18	1.09
10	76.8	13	Aseton	0.39	0.17	0.18	0.23	1.17
11	60	11.32	Aseton	0.24	0.24	0.16	0.17	1.13
12	60	14.68	Aseton	1.13	0.32	0.26	0.25	1.60
13	60	13	Hekzan/Eter	1.12	0.10	0.11	0.11	0.62
14	60	13	1-propanol	0.51	0.24	0.19	0.20	1.25
15	60	13	Aseton	0.48	0.24	0.15	0.12	1.17
16	60	13	Aseton	0.41	0.26	0.21	0.20	1.11
17	60	13	Aseton	0.79	0.12	0.11	0.09	0.47
18	60	13	Aseton	0.98	0.20	0.15	0.14	0.73
19	60	13	Aseton	1.15	0.22	0.22	0.17	0.96
20	60	13	Aseton	1.34	0.14	0.15	0.13	0.57

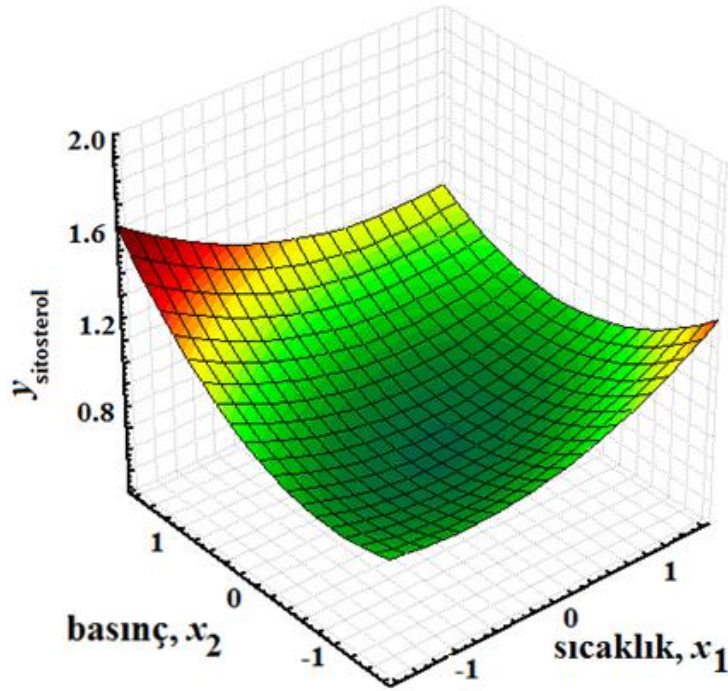
4.5.2 ZDD İçin Deney Sonuçları

Yapılan GC analizi sonucunda ZDD'ın yağ asidi bileşiminin başlıca; palmitik asit (%8.36), stearik asit (%2.10), oleik asit (%46.78) ve linoleik asitten (%5.54) oluştuğu tespit edilmiştir. SYA değeri %49.39, sabunlaşmayan madde miktarı ise %41.55, squalene içeriği ise %24'tür.

ZDD ile BTE'de, deneysel tasarıma dayalı olarak gerçekleştirilen deneylerde; CO₂ tüketimi 30-85 L arasında değişmiş olup sonuçlar, ekstrakttaki squalene yüzdesi açısından değerlendirilmiştir (Çizelge 4.8). Buna göre ulaşılan en yüksek squalene saflığı %93.17 olup 50°C sıcaklık, 14 MPa basınç, 30 dakika statik, 30 dakika dinamik ekstraksiyon süresi ve petrol eterinin yardımcı çözücü olarak seçildiği koşulda elde



(a) Alfatokoferol



(b) sitosterol

Şekil 4.7 BTE için rafinattaki bileşenlerin miktarına sıcaklık ve basıncın etkisi

edilmiştir. Bu sonuç, EK-B’de squalene için verilmiş olan çözünürlük çalışmasında da belirlenmiş olan koşulları desteklemektedir. Sonuç olarak, squalene, ekstraktta yüksek basınç ve düşük sıcaklık değerlerinde yüksek oranlarda elde edilmektedir.

Çizelge 4.7 ZDD ekstraktının içerdiği squalene yüzdeleri

no	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Statik Eks. Süresi (dakika)	Dinamik Eks. Süresi (dakika)	Yardımcı Çözücü (1 mL)	Ekstrakt Miktarı (g)	Squalene (%)
1	50	10	10	10	Kloroform -MeOH	2.1754	71.28
2	50	14	10	10	Petrol eteri	1.9616	81.92
3	70	10	10	10	Petrol eteri	0.0817	83.50
4	70	14	10	10	Kloroform - MeOH	0.5978	75.67
5	50	10	30	10	Petrol eteri	0.1638	72.63
6	50	14	30	10	Kloroform - MeOH	1.3962	84.57
7	70	10	30	10	Kloroform - MeOH	0.0930	78.68
8	70	14	30	10	Petrol Eteri	0.2514	76.34
9	50	10	10	30	Petrol Eteri	0.2234	70.68
10	50	14	10	30	Kloroform - MeOH	1.3177	86.99
11	70	10	10	30	Kloroform - MeOH	0.0073	72.14
12	70	14	10	30	Petrol eteri	0.5379	76.65
13	50	10	30	30	Kloroform - MeOH	0,2638	67.95
14	50	14	30	30	Petro Eteri	1.2212	93.17
15	70	10	30	30	Petro Eteri	0.0422	88.17
16	70	14	30	30	Kloroform - MeOH	1.0156	89.09
17	60	8	20	20	Aseton	0.2043	75.80
18	60	16	20	20	Aseton	1.2578	89.15
19	40	12	20	20	Aseton	0.8944	82.15
20	80	12	20	20	Aseton	0.0760	79.88
21	60	12	0	20	Aseton	0.6802	78.68
22	60	12	40	20	Aseton	0.4375	70.13
23	60	12	20	0	Aseton	0.0000	0.00
24	60	12	20	40	Aseton	0.6418	72.71
25	60	12	20	20	0	0.4752	65.32
26	60	12	20	20	Etanol	1,2971	68.54
27	60	12	20	20	Aseton	0.4847	60.18
28	60	12	20	20	Aseton	0.4996	80.20
29	60	12	20	20	Aseton	0.3022	82.29
30	60	12	20	20	Aseton	0.3550	73.20
31	60	12	20	20	Aseton	0.3275	78.15
32	60	12	20	20	Aseton	0.5844	82.90

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bitkisel yağ rafinasyon atığı olarak çok dar kapsamda ticari kullanım alanı bulunan ama içerdiği sterol, tokoferol, squalene gibi değerli bileşenler nedeniyle tarafımızdan “Rafinasyon Yan Ürünleri” olarak tanımlanan hammaddeler (ZDD ve AAY) literatürden farklı olarak deneylerde hiçbir ön işlem yapılmadan kullanılmıştır. Daha çok kimyasal, enerji ve zaman yoğun klasik ayırma işlemlerinin ardışık kullanımıyla zenginleştirilebilen bu bileşenler, bu çalışma kapsamında, sadece süperkritik CO₂ kullanılarak ekstrakte edilmeye çalışılmıştır. Çözünürlük hesaplamalarından yola çıkılarak yapılan deneysel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneyler; bu değerli bileşenlerin hangi çalışma koşullarında zenginleştirileceği konusunda bilgi vermiştir. Farklı ekstraktör tipleri kullanılarak ta hammaddenin vereceği diğer tepkiler dikkate alınmıştır.

%69.8 oranında SYA içeren AAY ile ilgili olarak LTE’de yapılan deneyler sonucunda; başlangıçta %0.11 seviyesinde olan alfatokoferol içeriği, en yüksek konsantrasyon değerine (%0.27) 14 MPa basınç, 70°C sıcaklık ve 12 mL’lik numune yükleme miktarında, rafinatta, ulaşmıştır. Başlangıçta %0.78 olan sitosterol içeriği ise en yüksek konsantrasyon değerine (%0.88) 14 MPa, 50°C ve 6 mL numune yüklemesi yapıldığı zaman ulaşmıştır. BTE’ün kullanıldığı deneylerde ise alfatokoferol ve sitosterol açısından daha anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. 14.68 MPa basınç, 60°C sıcaklık ve asetonun yardımcı çözücü olarak kullanıldığı koşulda en yüksek konsantrasyon değerleri sırasıyla %0.32 ve %1.60 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon süresi açısından

bakıldığında ise LTE’de statik ve dinamik ekstraksiyon süresi olarak toplam 180 dakikada gerçekleşirken BTE’de bu süre sadece 30 dakikadır. Doğal olarak, CO₂ sarfiyatı da büyük farklılık göstermektedir. LTE’de sarfiyat, çalışma koşullarına bağlı olarak 490-734 L arasında değişirken, BTE’de sarfiyat 70-80 L arasında değişmektedir. Daha kısa sürede, daha az CO₂ harcayarak elde edilen sonuçlar, aynı zamanda yardımcı çözücü kullanımının etkisini de göstermektedir.

LTE’de numune ile akışkanın teması, manyetik karıştırıcı ile sağlanmış, BTE’de ise bu görev, dolgu malzemesi kullanımıyla gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Gerek ekstrakt miktarı gerekse kalitesi üzerinde; kullanılan ekstraktör tipinin, akışkan debisinin hatta akışkanın besleme yönünün önemli olduğu da gözlenmiştir.

Bununla birlikte, BTE’de elde edilen veriler, farklı bir hammadde kullanılarak ta çapraz teste tabi tutulmuştur. %49.39 oranında SYA içeren ZDD’inin kullanıldığı deneylerde; squalene, ekstrakta, kısa sürede ve hiçbir ön işlem uygulanmadan benzer şekilde zenginleştirilmiştir. Elde edilen ekstrakt numunelerinin squalene içeriği GC ile analiz edilmiş ve genellikle %80 ve üzerinde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek oranda squalene içeriğine 50°C, 14 MPa, 30 dakika statik, 30 dakika dinamik ekstraksiyon süresi ve yardımcı çözücü olarak petrol eterinin kullanıldığı koşulda ulaşılmıştır. Squalene için, bu başarının ardında yatan en büyük neden, hiç kuşkusuz “yardımcı çözücü” kullanımıdır. Son derece düşük miktarlarda kullanılan yardımcı çözücüler, aslında, yüksek basınç değerlerine çıkılmasına gerek kalmadan ekstraksiyonun gerçekleşmesini sağlamakta, doğal olarak ta kullanıcıya hem zamandan hem de enerjiden tasarruf sağlamaktadır.

Sonuç olarak, yüksek oranda SYA içeren hammaddelerden değerli bileşenlerin klasik ekstraksiyon teknikleriyle çok kademede ekstraksiyonuna yönelik literatür örneklerine karşılık, bu çalışmada, SC-CO₂ ekstraksiyonu herhangi bir ön işlem kullanılmasına gerek kalmaksızın başarıyla uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] REA Holdings PLC, World Production of Oils and Fats <http://www.rea.co.uk/rea/en/markets/oilsandfats/worldproduction>, Haziran 2012.
- [2] Ünlü, T., (2012). "Türkiye’de Bitkisel Yağ Sektörünün Yapısı ve Uluslararası Ticaretin Gelişimi", Yabited I. Bitkisel Yağ Kongresi, 12-14 Nisan 2012, Adana.
- [3] Cmolik, J. ve Pokorny, J., (2000). "Physical Refining of Edible Oils", Euro J. Lipid Sci. Technology, 102: 472-486.
- [4] Tosun, M., "Bitkisel Sıvı Yağlar Sektör Araştırması", Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., Ocak 2003, Ankara.
- [5] Dumont, M.J. ve Narine, S.S., (2007). "Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on Their Characterization, Extraction and Utilization", Food Research International, 40: 957-974.
- [6] Çalışkan, T., (2008). Rafinasyon İşlemlerinin Bitkisel Yağlarda İzomer Oluşumu ve Oksidatif Stabilité Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [7] O’Brien, R.D., (2004). Fats and Oils Formulating and Processing for Applications, Second Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [8] Cvengros, J. (1995). "Physical refining of edible oils", Journal of the American Oil Chemists Society, 72: 1193-1196.
- [9] Yang, J.G., Wang, Y.H., Yang, B., Mainda, G. ve Guo, Y., (2006). "Degumming of Vegetable Oil by a New Microbial Lipase", Food Technology, 44(1): 101-104.
- [10] Zin, R.B.M., (2006). Process Design in Degumming and Bleaching of Palm Oil, Teknik Rapor, University Technology of Malaysia, Centre of Lipids Engineering and Applied Research Center, Johor.
- [11] Gunstone, F.D., (2002). Vegetable Oils in Food Technology, First Edition, Blackwell Publishing Ltd. Editorial Offices, Oxford.
- [12] Kızmaz, M., Bitkisel Yağ Üretim Teknolojisi, <http://www.belgeler.com/blg/2t0g/yağ-üretim-teknolojisi-ders-notu>, 21 Mayıs 2012.

- [13] Kalat, D., (2011). Bitkisel Yağ Sanayi Rafinasyon Atıksularının Anaerobik Mezofilik ve Termofilik Şartlarda Arıtılabilirliği, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [14] Ertürk, H., (1999). “Yerli Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Kullanılması”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 14-15 Ekim 1999, İzmir.
- [15] Rossia, M., Gianazza, M., Alamprese, C. ve Stanga, F., (2001). “The Effect of Bleaching and Physical Refining on Color and Minor Components of Palm Oil”, JAOCS, 78: 1051-1055.
- [16] Akterian, S., (2009). “Modelling and Evaluating the Batch Deodorization of Sunflower Oil”, Journal of Food Engineering, 91: 29-33.
- [17] Kerr, R.M., Food & Agricultural Products Center Food Technology Fact Sheet www.fapc.biz/files/factsheets/fapc118.pdf, 7 Kasım 2011.
- [18] Orthoefer, F.T., (2005). Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Rice Bran Oil, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken.
- [19] Daniels, S., Soapstock Utilization, an Environmental- Agricultural Breakthrough http://danielsagrosciences.com/Articles/AOCS/soapstock_utilization.html, 3 Ekim 2011.
- [20] Hass, M.J., (2004). “Improving the Economics of Biodiesel Production Through the Use of Low Value Lipids as Feedstocks: Vegetable Oil Soapstock”, Fuel Processing Technology, 86: 1087-1096.
- [21] Bondioli, P., (2006). “Refining By-products as a Source of Compounds of High-Added Value”, Grasasy Aceites, 57(1): 116-125.
- [22] Kulakarni, B.M., Pujar, B.G. ve Shanmukhappa, S., (2008). “Investigation of Acid Oil as a Source of Biodiesel”, Indian Journal of Chemical Technology, 15: 467-471.
- [23] Li, Y., Zhang, X.D., Sun, L., Xu, M., Zhou, W.G. ve Liang, X.H., (2010). “Solid Superacid Catalyzed Fatty Acid Methyl Esters Production from Acid Oil”, Applied Energy, 87: 2369-2373.
- [24] Park, Y.M., Chung, S.H., Eom, H.J., Lee, J.S. ve Lee K.Y., (2010). “Tungsten oxide Zirconia as Solid Superacid Catalyst for Esterification of Waste Acid Oil (Dark Oil)”, Bioresource Technology, 101: 6589-6593.
- [25] Verleyen, T., Verhea, R., Garcia, L., Dawettinck, K., Huyghebaert, A. ve De Greytc, W., (2001). “Gas Chromatographic Characterization of Vegetable Oil Deodorization Distillate”, Journal of Chromatography, 921: 277-285.
- [26] Ghosh, S. ve Bhattacharyya, D.K., (1996). “Isolation of Tocopherol and Sterol Concentrate from Sunflower Oil Deodorizer Distillate”, Journal of the American Oil Chemists Society, 73(10): 1271-1274.
- [27] King, J.W. ve Dunford, N.T., (2002). “Phytosterol Enriched Triglyceride Fractions from Vegetable Oil Deodorizer Distillates Utilizing Supercritical Fluid

- Fractionation Technology”, Separation Science and Technology, 37(2): 451:462.
- [28] Verleyen, T., Minor Components Present in Deodorizer Distillate, www.dgfett.de/meetings/archiv/leipzig/abstract_verleyen.pdf, 17 Ekim 2011.
- [29] Lucas T.S., Squalene the Miraculous Essential Omega2 Oil, www.scienceforlife.eu, 14 Haziran 2012.
- [30] Cape Business News, The South African Journal of Natural Medicine, <http://www.cbn.co.za>, 9 Kasım 2011.
- [31] Nenadis, N. ve Tsimidou, M., (2002). “Determination of Squalene in Olive Oil Using Fractional Crystallization for Sample Preparation”, JAOCS 79: 257-259.
- [32] Newmark, H.L., (1997). “Squalene, Olive Oil, and Cancer Risk: A Review and Hypothesis”, Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention 6: 1101-1103.
- [33] Kjerstad, M., Fossen, I. ve Willemsen, H.M., (2003). “Utilization of Deep-sea Sharks at Hatton Bank in the North Atlantic”, J.Northw.Atl.Fish.Sci., 31:333-338.
- [34] Pietsch, A. ve Jaeger, P., (2007). “Concentration of Squalene from Shark Liver Oil by Short-path Distillation”, Eur.J.Lipid Sci.Technol., 109:1077-1082.
- [35] Bondioli, P., Mariani, C., Lanzani, A., Fedeli, E. ve Muller, A., (1993). “Squalene Recovery from Olive Oil Deodorizer Distillates”, JAOCS, 70: 763-766.
- [36] Abidi, S.L., (2001). “Chromatographic Analysis of Plant Sterols in Foods and Vegetable Oils”, Journal of Chromatography, 935: 173-201.
- [37] AbuMweis, S.S. ve Jones, P.J.H., Plant Sterols: Natural Plant Components with Potential Beneficial Health Effects, <http://aocs.files.cms-plus.com/inform/2007/12/825.pdf>, 7 Kasım 2011.
- [38] Kris-Etherton, P.M., Zhao, G., Binkowski, A.E., Coval, S.M. ve Etherton, T.D, (2001). “The Effect of Nuts on Coronary Heart Disease Risk”, Nutr Rev., 59: 103-111.
- [39] Gunawan, S., Melwita, E. ve Ju, Y.H., (2010). “Analysis of Trans-cis Fatty Acids in Fatty Acid Steryl Esters Isolated from Soybean Oil Deodoriser Distillate”, Food Chemistry 121: 752-757.
- [40] Cantrill, R. ve Kawamura, Y., Phytosterols, Phytosterols and Their Esters, www.fao.org/ag/agn/agns/jecfa/cta/69/Phytosterols_CTA_69.pdf, 7 Kasım 2011.
- [41] Ateş, J., Velioğlu, S., (2005). “Kolesterol Karşı Yeni Silahımız: Bitki Steroller”, Gıda Mühendisliği Dergisi 20: 55-58.
- [42] Clark, J., (1996). “Tocopherols and Sterols from Soybeans”, Lipid Technol., 8: 111-114
- [43] Gunstone, F.D., Harwood, J.L. ve Padley, F.B, (1994). The Lipid Handbook, Second Edition, Chapman and Hall, 1994, London.

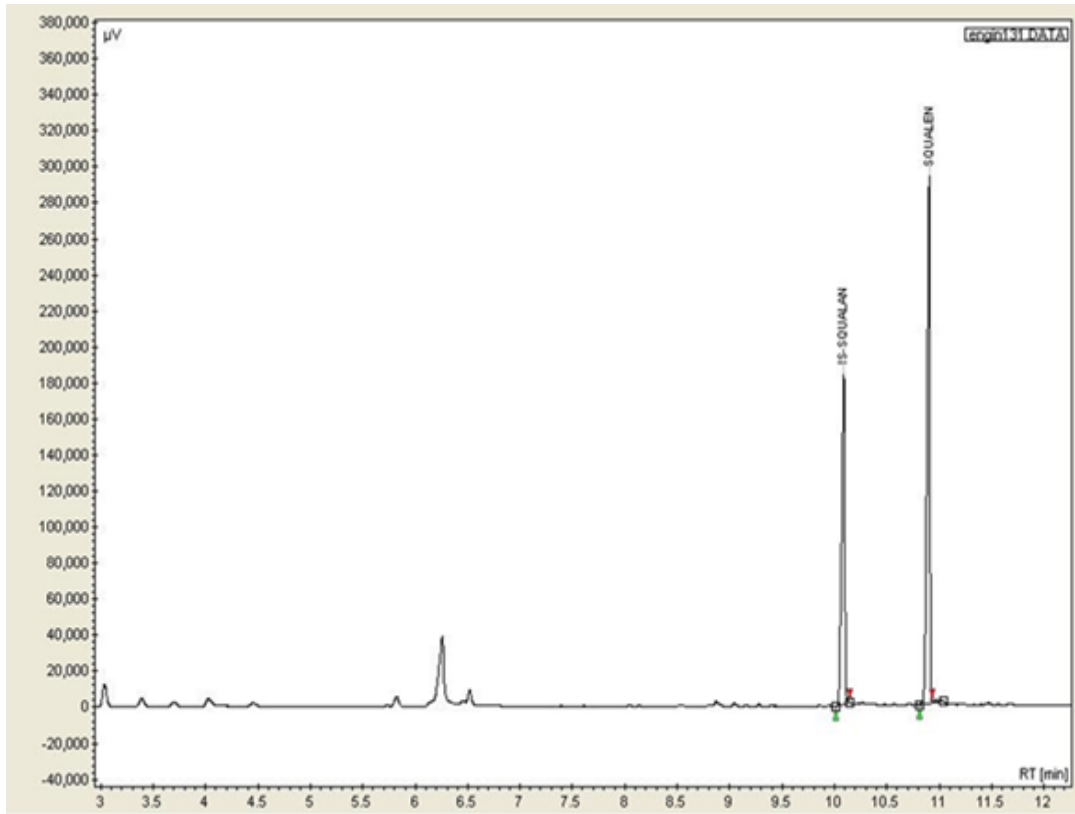
- [44] Ruperez, F.J., Martin, D., Herrera, E. ve Barbas, C., (2001). "Chromatografic Analysis of α -tocopherol and Related Compounds in Various Matrices", *Journal of Chromatography*, 935: 45-69.
- [45] AOCS, Tocopherols and Tocotrienols - Structure, Composition, Biology and Analysis, <http://lipidlibrary.aocs.org/lipids/tocol/index.htm>, 14 Kasım 2011.
- [46] EFSA, Opinion on Mixed Tocopherols, Tocotrienol Tocopherol and Tocotrienols as Sources for Vitamin E Added as a Nutritional Substanc in Food www.efsa.europa.eu/en/.../afc_op_ej640_tocopherols_op_en.pdf, 24 Ekim 2011.
- [47] Sheppard, A., Pennington, J.A.T. ve Weihrauch, J.L., (1993). *Analysis and Distribution of Vitamin E in Vegetable Oils and Foods, Vitamin E in Health and Disease*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [48] Liu, M., Wallin, R., Wallmon, A. ve Saldeen, T., (2002). "Mixed Tocopherols Have a Stronger Inhibitory Effect on Lipid Peroxidation than Tocopherol Alone", *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 39: 714-721.
- [49] Carmona, M.A., Jimenez, C., Sanchidrian, C.J., Pena, F. Ve Ruiz, J.R., (2010). "Isolation of Sterols from Sunflower Oil Deodorizer Distillate", *Journal of Food Engineering*, 101: 210-213.
- [50] Kasim, N.S., Gunawan, S., Yulina, M. Ve Ju, Y.H., (2010). "A Simple Two-Step Method for Simultaneous Isolation of Tocopherols and Free Phytosterols from Soybean Oil Deodorizer Distillate with High Purity and Recovery", *Separation Science and Technology*, 45: 2437-2446.
- [51] Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B. ve Maciel, M.R.W., (2006). "Free Fatty Acid Separation from Vegetable Oil Deodorizer Distillate Using Molecular Distillation Process", *Separation and Purification Technology*, 48: 78-84.
- [52] Yang, H., Yan, F., Wua, D., Li, J., Cao, Y. Ve Jiang, Y., (2010). "Recovery of Phytosterols from Waste Residue of Soybean Oil Deodorizer Distillate", *Bioresource Technology* 101: 1471-1476.
- [53] Nagao, T., Kobayashi, T., Hirota, Y., Kitano, M., Kishimoto, N., Fujita, T., Watanabe, Y. Ve Shimada, Y., (2005). "Improvement of a Process for Purification of Tocopherols and Sterols from Soybean Oil Deodorizer Distillate", *Journal of Molecular Catalysis* 37: 56-62.
- [54] Jiang, S.T., Shao, P., Pan, L.J. ve Shao, Y.Y., (2006). "Molecular Distillation for Recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapeseed Oil Deodoriser Distillate", *Biosystems Engineering* 93(4): 383-391.
- [55] Lin, K.M. ve Koseoğlu, S.S., (2003). "Separation of Sterols from Deodorizer Distillate by Crystallization", *Journal of Food Lipids* 10: 107-127.
- [56] McHugh, M.A. ve Krukoni, V.J., (1994). *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Boston.

- [57] Temelli, F. ve Üstündağ, Ö.G., (2005). Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Supercritical Technologies for Further Processing of Edible Oils, John Wiley & Sons, Inc., Sixth Edition, Hoboken.
- [58] Fukuzato, R., (2003). Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Institute National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre Cedex.
- [59] Akgün, N., (2009). Süperkritik Akışkan Teknolojisi, Ders Notu, YTÜ, İstanbul.
- [60] Mohamed, R.S. ve Mansoori, G.A., (2002). The Use of Supercritical Fluid Extraction Technology in Food Processing, Food Technology Magazin, www.uic.edu/labs/trl/1.OnlineMaterials/SCEinFoodTechnology.pdf, 14 Kasım 2011.
- [61] Danielski, L., (2007). Extraction and Fractionation of Natural Organic Compounds from Plant Materials with Supercritical Carbon Dioxide, Doktora Tezi, Institute of Thermal Separation Processes, Technische Universität, Hamburg.
- [62] McHugh, M.A. ve Krukonis, V.J., (1986). Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, First Edition, Butterworth-Heinemann, Stoneham.
- [63] Patel, P.M., (2005). Supercritical Fluid Extraction of Rice Bran with Adsorption on Rice Hull Ash, Doktora Tezi, Louisiana State University, Agricultural and Mechanical College, Louisiana.
- [64] Sulu, M., Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Gıda Mühendisliği Dergisi, www.gidamo.org.tr/.../f49c89d1e7298bb_ek.pdf, 14 Kasım 2011.
- [65] Sihvonen, M., Jarvenpää, E., Hietaniemi, V. ve Huopalahti, R., (1999). "Advances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies", Trends in Food Science and Technology 10: 217-222.
- [66] Çolak, N. ve Tülek, Y., (2003). "Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu", Gıda Mühendisliği Dergisi, 28: 313-320.
- [67] Galip, F., (2007). Böğürtlen (Rubus SP.) Meyvesinin Karbon Dioksit ile Süper Kritik Ekstraksiyonundan Doğal Boyar Madde Eldesi ve Uygulanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [68] Fang, T., Al-Duri, B., Shimoyama, Y., Iwai, Y., Sasaki, M. ve Goto, M., (2007). "Supercritical Methanol Process of Modifying Oil Byproduct for Concentrating Natural Tocopherols", Ind. Eng. Chem. Res., 46: 5325-5332.
- [69] Fang, T., Goto, M., Sasaki, M. ve Hirose, T., (2005). "Phase Equilibria for the Ternary System Methyl Oleate+Tocopherol +Supercritical CO₂", J. Chem. Eng., 50: 390-397.
- [70] Chang, C.J., Chang, Y.F., Lee, H.Z., Lin, J.Q. ve Yang, P.W., (2000). "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-Value Substances from Soybean Oil Deodorizer Distillate", Ind. Eng. Chem. Res., 39: 4521-4525.

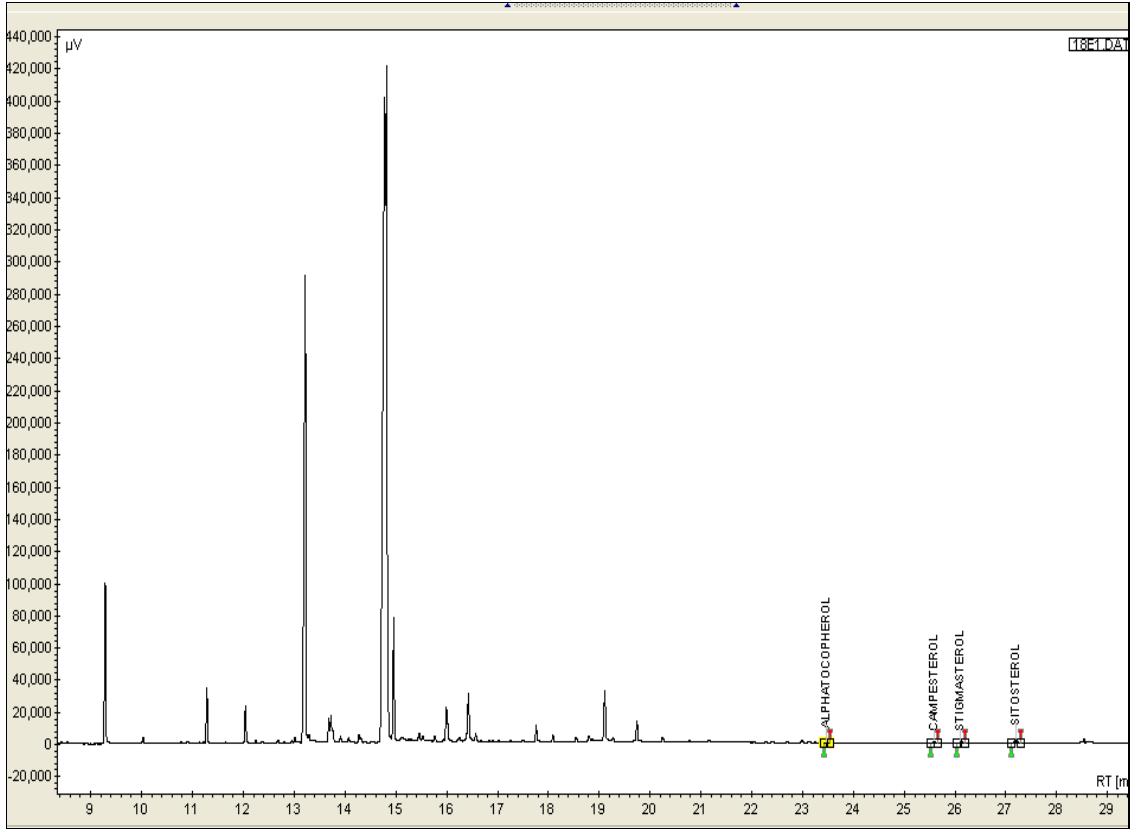
- [71] Mendes, M.F., Pessoa, F.L.P. ve Uller, A.M.C., (2002). "An Economic Evaluation Based on an Experimental Study of the Vitamin E Concentration Present in Deodorizer Distillate of Soybean Oil Using Supercritical CO₂", *Journal of Supercritical Fluids*, 23: 257-265.
- [72] Torres, C.F., Fornari, T., Torrelo, G., Senorans, F.J. ve Reglero, G., (2009). "Production of Phytosterol Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillates", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111: 459-463.
- [73] Vazquez, L., Torres, C.F., Fornari, T., Grigelmo, N., Senorans, F.J. ve Reglero, G., (2006). "Supercritical Fluid Extraction of Minor Lipids from Pretreated Sunflower Oil Deodorizer Distillates", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108: 659-665.
- [74] Vazquez, L., Torres, C.F., Fornari, T., Senorans, F.J. ve Reglero, G., (2007). "Recovery of Squalene from Vegetable Oil Sources using Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction", *J. of Supercritical Fluids*, 40: 59-66.
- [75] Catchpole, O.J., Simo, P., Grey, J.B., Nogueiro, M.M., Carmelo, P.J. ve Da Ponte, M.N., (2000). "Fractionation of Lipids in a Static Mixer and Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 4820-4827.
- [76] Wang, H., Guto, M., Sasaki, M. ve Hirose, T., (2004). "Separation of α -Tocopherol and Squalene by Pressure Swing Adsorption in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 2753-2758.
- [77] Nagesha, G.K., Manohar, B. ve Sankar, K.U., (2004). "Enzymatic Esterification of Free Fatty Acids of Hydrolyzed Soydeodorizer Distillate in Supercritical Carbon Dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, 32: 137-145.
- [78] Fang, T., Goto, M., Sasaki, M. ve Hirose, T., (2005). "Phase Equilibria for the Ternary System Methyl Oleate +Tocopherol + Supercritical CO₂", *J. Chem. Eng.*, 50: 390-397.
- [79] Fang, T., Goto, M., Yun, Z., Ding, X., Hirose, T., (2004). "Phase Equilibria for Binary Systems of Methyl Oleate–Supercritical CO₂ and Tocopherol–Supercritical CO₂", *J. of Supercritical Fluids*, 30:1-16.
- [80] Skerget, M., Kotnik, P. ve Knez, Zeljko., (2003). "Phase Equilibria in Systems Containing A-tocopherol and Dense Gas", *J. of Supercritical Fluids*, 26:181-191.
- [81] Sovova, H., Galushko, A.A., Stateva, P.R., Rochova, K. ve Sajfirtova, M., (2010). "Supercritical Fluid Extraction of Minor Components of Vegetable Oils: β -Sitosterol", *Journal of Food Engineering*, 101:201-209.
- [82] Moraes, B., Batistella, C.B., Alvarez, M.E.T., Filho, R.M. ve Maciel, M.R.W., (2004). "Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113-116.
- [83] Akgün, N., (2011). "Separation of Squalene from Olive Oil Deodorizer Distillate Using Supercritical Fluids", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113: 1558-1565.

GC ANALİZLERİ

SC-CO₂ ekstraksiyonu sonucunda elde edilen rafinat ve ekstraktlar GC cihazı ile analiz edilmiş olup aşağıdaki şekillerde örnek GC kromatogramları gösterilmektedir.



Şekil EK A-1 Squalene analizi örnek GC kromatogramı



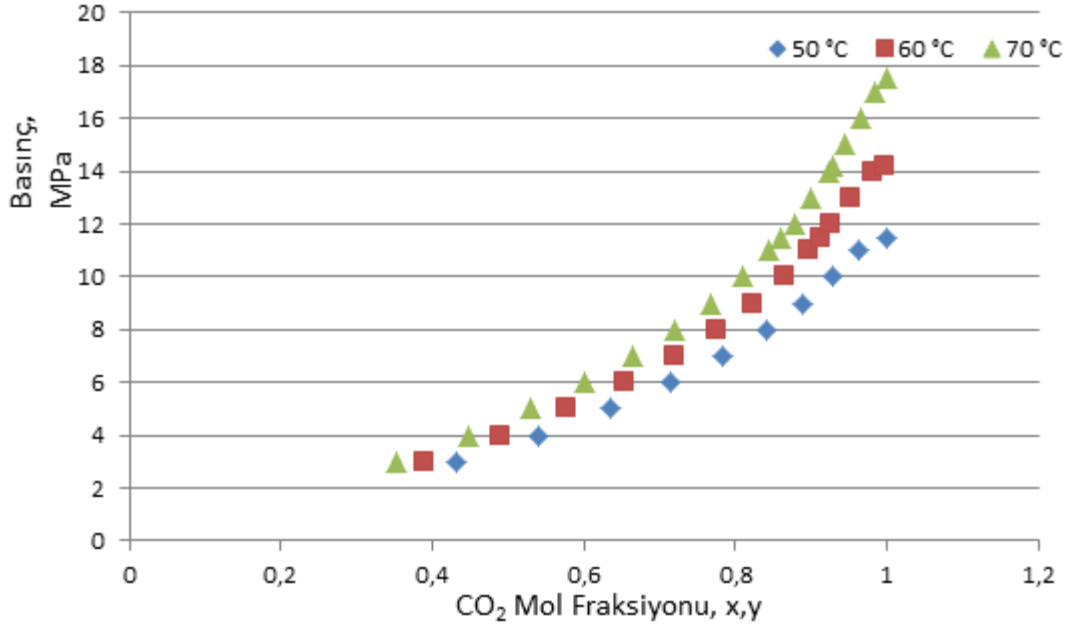
Şekil EK A-2 Tokoferol analizi örnek GC kromatogramı

ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMASI

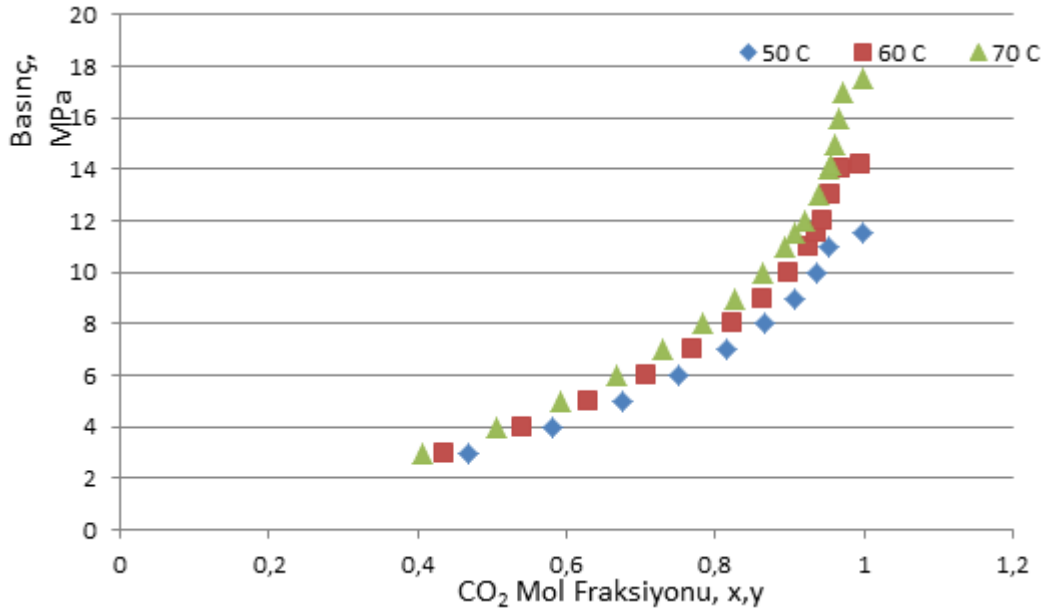
DeneySEL tasarım parametrelerinin belirlenebilmesi için literatür taraması ve ön denemeler gerçekleştirilmiş ve kullanılacak olan hammaddelerin içerisinde zenginleştirilmesi beklenen squalene, sterol ve tokoferol gibi değerli bileşenlerin farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde CO₂ ortamındaki çözünürlük diyagramları oluşturulmuştur. Çözünürlük diyagramları oluşturulurken alfatokoferol, sitosterol ve squalene bileşenleri dikkate alınmıştır.

Çizelge EK B-1 Bazı bileşenlerin özellikleri [82]

Bileşen	P _c (Bar)	T _c (K)	V _c (cm ³ /mol)	ω	M (g/mol)
Kampesterol	9.16	1128.81	1461.50	0.8130	400.69
Sitosterol	8.65	1159.21	1517.50	0.7465	414.72
Stigmasterol	8.92	1162.70	1497.50	0.7850	412.70
Alfatokoferol	2.92	1075.61	5355.74	1.8001	430.71
Gamatokoferol	3.38	1058.62	4624.61	1.7325	416.69
Squalene	6.38	978.38	2447.09	1.4036	410.70

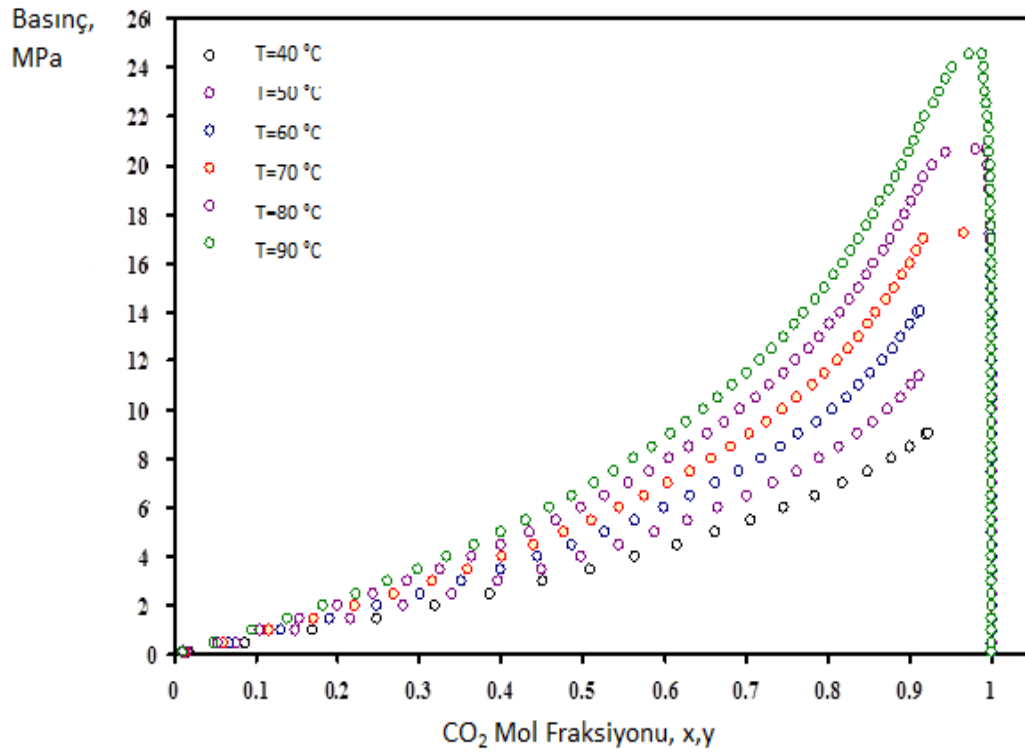


Şekil EK B-1 Sitosterol-CO₂ için çözünürlük diyagramı



Şekil EK B-2 Alfatokoferol-CO₂ için çözünürlük diyagramı

Çözünürlük diyagramları oluşturulurken PR-EOS eşitliği kullanılmış değişik basınç ve sıcaklık değerlerine karşılık alfatokoferol, sitosterol için diyagramlar çizilmiştir. Squalene için Akgün [83] de Şekil EK B-3'te verilmiş olan değerler dikkate alınmıştır.



Şekil EK B-3 Squalene-CO₂ için çözünürlük diyagramı [83]

Şekil EK B-1 ve EK B-2'den görüldüğü üzere sitosterolü ve alfatokoferolü ekstraktta başarılı bir şekilde zenginleştirebilmek için ekstraksiyon koşullarının;

- T= 50°C'de minimum P>11.5 MPa ;
- T= 60°C'de minimum P>14.2 MPa ;
- T=70°C'de minimum P>17.5 MPa ;

olması gerekmektedir.

Şekil EK B-3'de ise squalene için ekstraktta zenginleştirme yapılabilmesi için koşullar;

- T=40°C'de minimum P>10 MPa ;
- T=50°C'de minimum P>12 MPa;
- T=60°C'de minimum P>14 MPa;
- T=70°C'de minimum P>18 MPa;
- T=80°C'de minimum P>21 MPa;
- T=90°C'de minimum P>25 MPa olmalıdır.

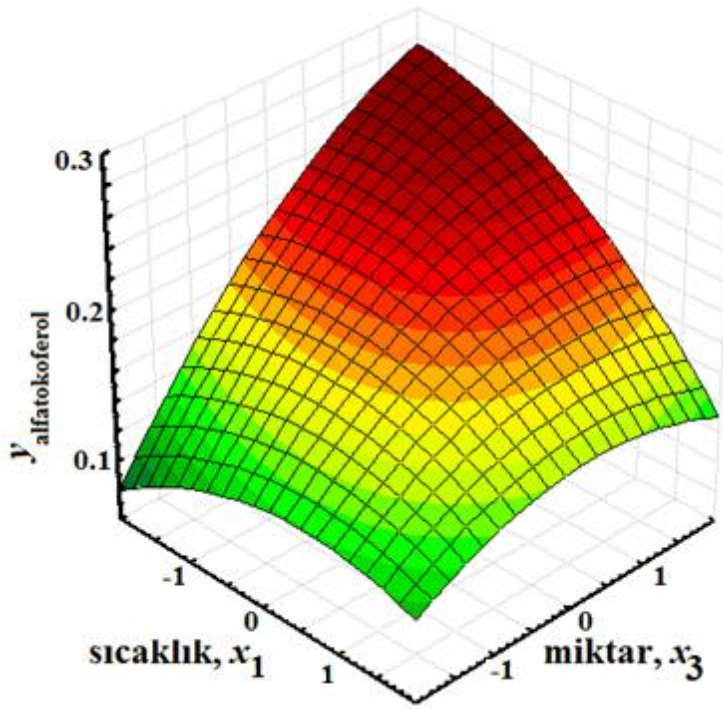
RSM GRAFİKLERİ

LTE’de yapılan deneyler sonucunda rafinattaki

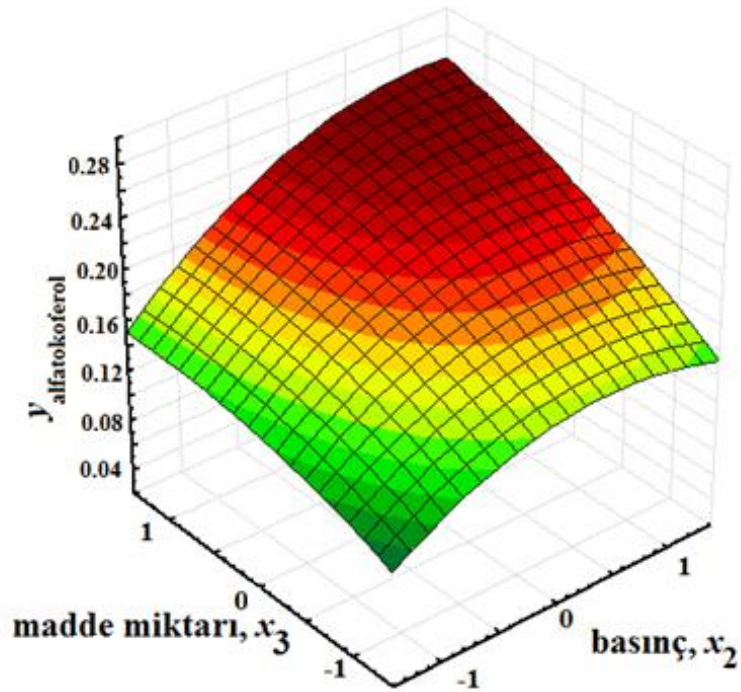
- alfatokoferol (Şekil EK C-1) ve sitosterol (Şekil EK C-2) konsantrasyonunun artmasına; basınç 120 bar ve sıcaklık 55°C’yi geçmedikten sonra ekstraktöre yüklenen numune miktarının etkisinin olmayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

BTE’de yapılan deneyler sonucunda rafinattaki alfatokoferol konsantrasyonunun artmasında

- eter ve kloroformun yüksek uçuculukları nedeniyle ne kadar etkisiz kaldığı, bununla birlikte 120 bar’dan sonra yardımcı çözücü kullanımının daha etkin olmaya başladığı (Şekil EK C-3) gözlenmiştir.

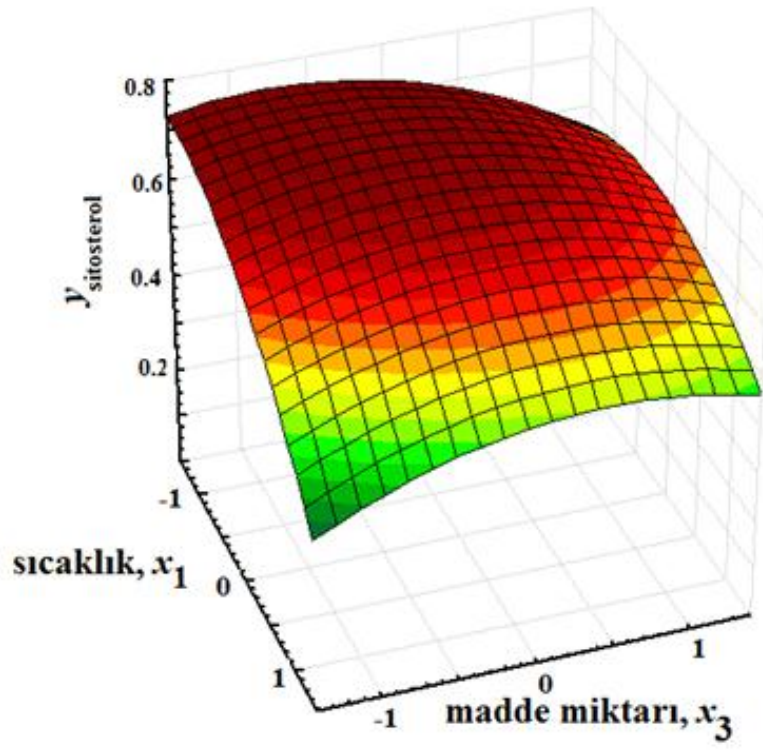


(a) numune miktarı ve sıcaklığın etkisi

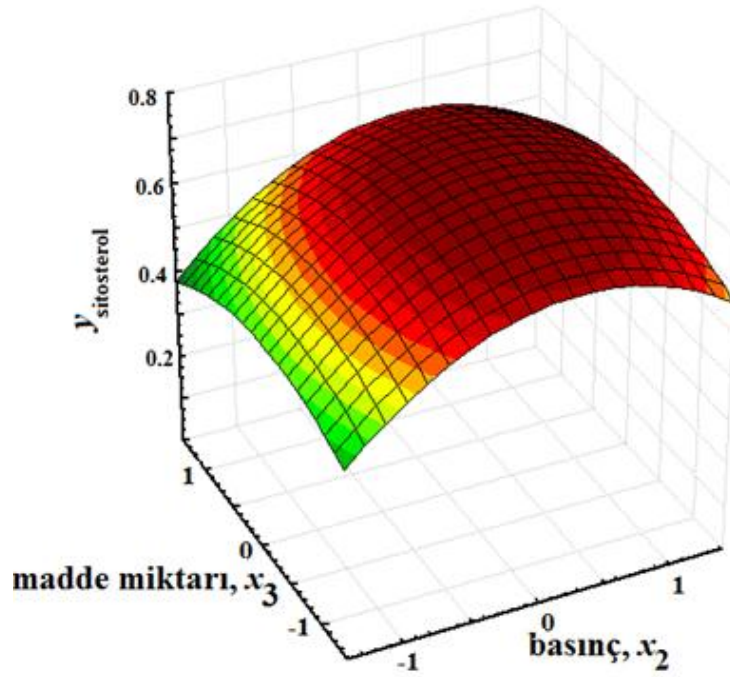


(b) numune miktarı ve basıncın etkisi

Şekil EK C-1 LTE için rafinattaki alfatokoferol miktarına parametrelerin etkisi

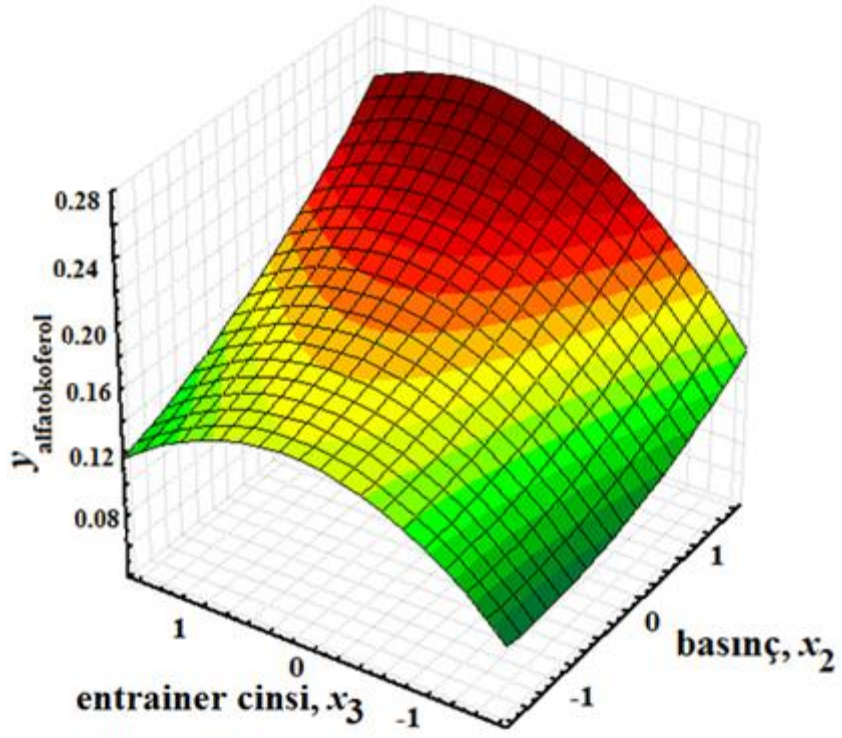


(a) numune miktarı ve sıcaklığın etkisi

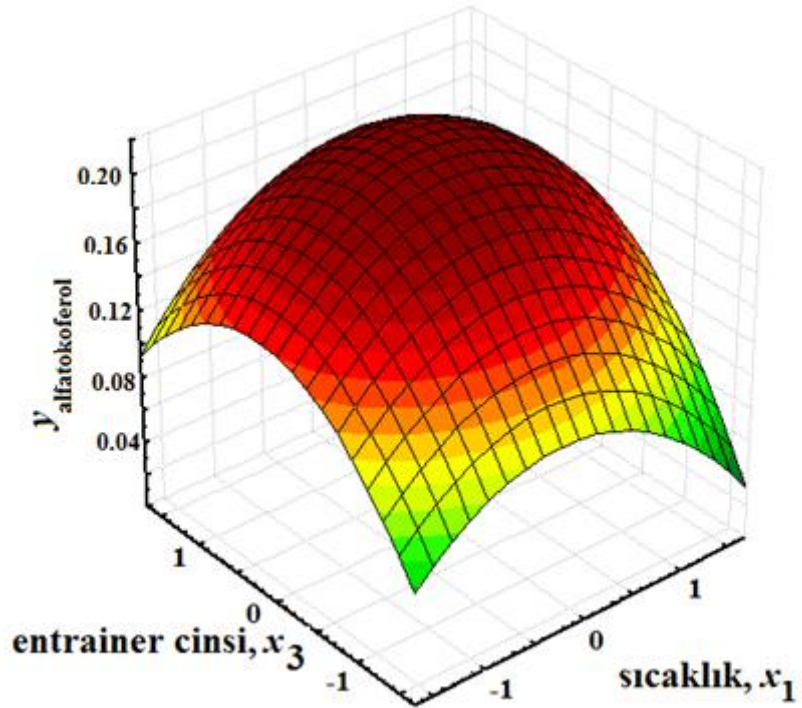


(b) numune miktarı ve basıncın etkisi

Şekil EK C-2 LTE için rafinattaki sitosterol miktarına parametrelerin etkisi



(a) entrainer cinsi ve basıncın etkisi



(b) entrainer cinsi ve sıcaklığın etkisi

Şekil EK C-3 BTE için rafinattaki alfatokoferol miktarına parametrelerin etkisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Engin TEKNECİ
Doğum Tarihi ve Yeri :27/04/1979, İstanbul
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :engin.tekneci@trioteknik.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	YTÜ	2005
Lisans	Kimya Mühendisliği	YTÜ	2000
Lise	Fen Lisesi	Özel Ahmet Şimşek	1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-	TRİO TEKNİK CİHAZLAR	SATIŞ MÜDÜRÜ
2003-2010	DOLUNAY TEKNİK CİHAZLAR	ÜRÜN SORUMLUSU

YAYINLARI

Bildiri

1. “Recovery of squalene present in olive oil deodorizer distillate using supercritical fluids”, Euro Fed Lipids Congress, Oils, Fats and Lipids, September 18-21, 2011, Rotterdam
2. “Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-Value Substances from Sunflower Acid Oil”, Euro Fed Lipids Congress, Oils, Fats and Lipids, September 18-21, 2011, Rotterdam
3. “Ayçiçeği Asit Yağından Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu ile Değerli Bileşenlerin Eldesi”, Yabited I. Bitkisel Yağ Kongresi, Nisan 12-14, 2012, Adana

Proje

- 1.TÜBİTAK 111M009 nolu proje
- 2.29-07-01-DOP01 nolu proje