

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

**DOĞAL ÜRÜNLERİN SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA
EKSTRAKSİYONU**

HAKAN BULUT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. NALAN A.AKGÜN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ÜRÜNLERİN SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA
EKSTRAKSİYONU

Hakan BULUT tarafından hazırlanan tez çalışması 21.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç.Dr. Nalan A. AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr.Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr.Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, çeşitli kahve tanelerinin yağı ekstrakte edilerek farklı çalışma koşullarına karşılık sahip olduğu özellikler incelenmiştir.

Tez çalışmamın her aşamasında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerini aktararak ufkumu genişleten biricik hocam Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN'e, her türlü laboratuvar imkanlarını kullanımına sunarak çalışmadaki deneylerin büyük bir kısmını gerçekleştirmemi sağlayan Trieste Üniversitesindeki değerli hocam Prof.Dr. Ireneo KIKIC'e, çalışmada kullanılan hammaddeleri sağlayan Illycaffè S.P.A'ya (Trieste, İtalya), laboratuvar ve analiz çalışmalarında bana eşlik eden ve yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Dario SOLINAS'a, Engin TEKNECİ'ye ve Didem YÜCEŞEN'e, ayrıca hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2012

Hakan BULUT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2.....	3
KAHVE	3
2.1 Kahvenin Kısa Tarihçesi.....	3
2.2 Kahve Bitkisi ve Üretimi	4
2.2.1 Arabica Kahvesi (<i>Coffea Arabica</i>)	5
2.2.2 Robusta Kahvesi (<i>Coffea Robusta</i>)	5
2.3 Hazırlama Yöntemlerine Göre Kahve Çeşitleri.....	6
2.4 Kahve Telvesi ve Kullanım Alanları	7
2.4.1 Steroller ve Tokoferoller.....	8
BÖLÜM 3.....	10
DENEYSEL ÇALIŞMA	10
3.1 Hammadde.....	10
3.2 Kurutma Aşaması	10

3.3	Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonu Deney Sistemi.....	12
3.4	Soxhlet Ekstraksiyonu ile Yağ Eldesi	12
3.5	Deney Planı	14
3.6	Analiz Yöntemleri	15
3.7	Deney Sonuçları	16
3.7.1	Kurutma Aşaması.....	16
3.7.2	Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonu ile Yağ Eldesi Sonuçları	16
3.7.2.1	Optimum Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi	19
3.7.3	Soxhlet Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Yağ Sonuçları.....	19
3.7.4	Yağ Asidi Bileşimi Analizi.....	22
3.7.5	Yağda Sterol ve Tokoferol Analizi	28
BÖLÜM 4		35
SONUÇ VE ÖNERİLER		35
KAYNAKLAR.....		37
EK-A.....		39
HAMMADDE POTANSİYELLERİ		39
EK-B.....		41
ILLY CAFFE S.P.A HAKKINDA.....		41
EK-C.....		42
EKSTRAKTLARA AİT GC KROMATOGRAMLARI		42
ÖZGEÇMİŞ.....		55

SİMGE LİSTESİ

CO ₂	Karbondioksit
P	Basınç
ρ -	Pearson korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık
t	Zaman
°C	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ANOVA	Analysis of Variance (Varyans Analizi)
CCRD	Central Composite Rotatable Design
DCM	Diklorometan
dk	Dakika
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Yağ Asidi Metil Esteri)
FID	Flame Ionization Detector (Alev İyonlaştırma Detektörü)
g	Gram
GC-MS	Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi
kg	Kilogram
kPa	Kilo Pascal
l	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
s	Saniye
Sc-CO ₂	Süperkritik Karbondioksit
µl	Mikrolitre

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Kahve bitkisi ve meyvesinin görünümü 5
Şekil 2.2	Espresso makinesi..... 6
Şekil 2.3	Türk kahvesi 7
Şekil 3.1	Kahve tavelerinin iki farklı etüvde kurutulması 11
Şekil 3.2	Kurutulmuş kahve tavelerinin elekten geçirilmesi 11
Şekil 3.3	Kurutulmuş kahve tavelerinin depolanması..... 11
Şekil 3.4	Ekstraksiyon sisteminin şematik görünümü 12
Şekil 3.5	Separex marka Autoclave A21 model ekstraktör 13
Şekil 3.6	Numune toplama aşaması 13
Şekil 3.7	Soxhlet ekstraksiyonu ve çözücünün döner buharlaştırıcıda geri kazanılması 14
Şekil 3.8	Varian 450-GC model gaz kromatografi cihazı 16
Şekil 3.9	Seçilen değişkenlerin yağ verimi (y_1) üzerindeki etkisi..... 20
Şekil 3.10	33.2°C sıcaklık ve 284.1 bar basınçta (I) nolu kahve tavelerinin ekstraksiyonu 21
Şekil 3.11	33.2°C sıcaklık ve 284.1 bar basınçta (II) nolu kahve tavelerinin ekstraksiyonu 21
Şekil 3.12	Seçilen değişkenlerin C16:0 miktarı ($y_{C16:0}$) üzerindeki etkisi 24
Şekil 3.13	Seçilen değişkenlerin C18:2 miktarı ($y_{C18:2}$) üzerindeki etkisi 25
Şekil 3.14	Seçilen değişkenlerin C16:0+C18:2 miktarı ($y_{C16:0+C18:2}$) üzerindeki etkisi..... 26
Şekil 3.15	Seçilen değişkenlerin toplam sterol miktarı ($y_{\text{Toplam Sterol}}$) üzerindeki etkisi..... 30
Şekil 3.16	Seçilen değişkenlerin toplam tokoferol miktarı ($y_{\text{Toplam Tokoferol}}$) üzerindeki etkisi..... 32
Şekil EK C-1	Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO ₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (I) nolu kahve taveleri yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı 43
Şekil EK C-2	Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO ₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (II) nolu kahve taveleri yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı 44
Şekil EK C-3	Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (I) nolu kahve taveleri yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı 45

Şekil EK C-4	Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesi yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı	46
Şekil EK C-5	Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı	47
Şekil EK C-6	Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı	48
Şekil EK C-7	Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO ₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı	49
Şekil EK C-8	Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO ₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı	50
Şekil EK C-9	Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı.....	51
Şekil EK C-10	Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı.....	52
Şekil EK C-11	Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı	53
Şekil EK C-12	Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı	54

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Deneysel çalışma aralığı14
Çizelge 3.2	Deney planı ve elde edilen cevaplar17
Çizelge 3.3	Yağ verimi için ANOVA sonuçları.....17
Çizelge 3.4	Yağ verimi için regresyon istatistikleri.....17
Çizelge 3.5	Yağ verimi için model denklemin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri.....18
Çizelge 3.6	Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ miktarı.....22
Çizelge 3.7	C16:0+C18:2 yağ asidi içeriğine ait ANOVA sonuçları22
Çizelge 3.8	C16:0+C18:2 yağ asidi içeriğine ait regresyon istatistikleri22
Çizelge 3.9	C16:0+C18:2 yağ asidi içeriğine ait model denklemin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri23
Çizelge 3.10	(I) ve (II) nolu kahve tanelerinin optimum koşullarda Sc-CO ₂ ekstraksiyonu ile elde edilen yağlarının yağ asidi bileşimleri.....27
Çizelge 3.11	Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri.....27
Çizelge 3.12	Toplam sterol yüzdesi için ANOVA sonuçları.....28
Çizelge 3.13	Toplam sterol yüzdesi için regresyon istatistikleri.....28
Çizelge 3.14	Toplam sterol yüzdesi için model denkleminin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri28
Çizelge 3.15	Toplam tokoferol yüzdesi için ANOVA sonuçları29
Çizelge 3.16	Toplam tokoferol yüzdesi için regresyon istatistikleri29
Çizelge 3.17	Toplam tokoferol yüzdesi için model denkleminin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri31
Çizelge 3.18	Optimum yağ verimi koşullarında elde edilen yağ örneklerinin sterol ve tokoferol içerikleri.....33
Çizelge 3.19	Soxhlet ekstraksiyon deneylerinden elde edilen yağ örneklerinin sterol ve tokoferol içerikleri.....33
Çizelge EK A-1	Dünyada ham kahve çekirdeği üretim miktarı39
Çizelge EK A-2	Dünyada ham kahve çekirdeği tüketim miktarı40
Çizelge EK A-3	Türkiye'nin ham kahve çekirdeği ithalat miktarı40
Çizelge EK A-4	İtalya'nın ham kahve çekirdeği ithalat miktarı.....40

DOĞAL ÜRÜNLERİN SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA EKSTRAKSİYONU

Hakan BULUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN

Bu çalışmada, hammadde olarak Illycaffè S.P.A'dan (I) ve Trieste Üniversitesi Ekonomi Fakültesi'nin kantininden (II) temin edilen nemli kahve taveleri kullanılmıştır. İlk aşamada, 60°C'de kurutulan kahve tavelerinin %55 ve 60 oranında nem içerdiği tespit edilmiştir. Kahve tavelerinin içerdiği yağ ise hem süperkritik CO₂ ekstraksiyonuyla deneysel tasarıma dayalı olarak hem de n-hekzan ve diklorometanın çözücü olarak kullanıldığı Soxhlet cihazında ekstrakte edilmiştir. Boru tipi ekstraktörün (Autoclave A21, Separex) kullanıldığı Sc-CO₂ ortamındaki deneylerde; sıcaklık, basınç ve dinamik ekstraksiyon süresi gibi değişkenlerin kahve telvesi yağ miktarı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cevap Yüzeyi Yöntemi ile optimize edilen sonuçlara göre optimum çalışma koşulları; 33.2°C sıcaklık, 284.1 bar basınç ve 220.9 dk dinamik ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Her iki yağ örneğinde de en önemli bileşenler; palmitik ve linoleik asit olarak tespit edilse de (toplamda yaklaşık %75) Sc-CO₂ ve Soxhlet ekstraksiyonuyla elde edilen yağların yağ asidi dağılımında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Bu denemelere paralel olarak, elde edilen kahve telvesi yağlarının tokoferol ve sterol içerikleri de analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deneysel tasarım, kahve telvesi, sterol, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, tokoferol

EXTRACTION OF NATURAL PRODUCTS USING SUPERCRITICAL FLUID

Hakan BULUT

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc.Prof.Dr.Nalan A.AKGÜN

Original spent coffee grounds, which supplied from Illycaffè S.P.A (I) and bar of Faculty of Economics in University of Trieste (II), were used in this study. Firstly, it was observed that they, which were dried at 60°C, contain moisture of 60 and 55 wt%, respectively. The oil from spent coffee grounds was also extracted with n-hexane and dichloromethane in a Soxhlet apparatus, and by supercritical CO₂ extraction depending on experimental design. In the experiments using Sc-CO₂, which were performed using a tubular type extractor (Autoclave A21, Separex), the effects of temperature, pressure, and dynamic extraction time on the amount of oil extracted from spent coffee grounds have been investigated. According to the results, which were optimized by using Response Surface Methodology, the highest oil content was obtained at a temperature of 33.2°C, pressure of 284.1 bar and extraction time of 220.9 min. However, the main compounds in the profile of resulting oils were palmitic acid and linoleic acid (totally about 75%); some significant differences were found in the compositions of fatty acids between the spent coffee grounds' oils. Furthermore, the contents of sterols and tocopherols of spent coffee grounds' oils were also analyzed.

Key words: Experimental design, spent coffee grounds, sterols, supercritical fluid extraction, tocopherols

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

1.1 Literatür Özeti

Kahve, bilinen en popüler içeceklerden birisidir. 2011 yılı verilerine göre dünyada 8 milyon ton kahve üretimi yapılmıştır [1]. Bu kadar yüksek potansiyele sahip kahvenin telvesinin de değerlendirilmesi çevre ve eldeki kaynakların verimli kullanılması adına önem arz etmektedir. Bilimsel olarak bir dayanak noktası olmamakla birlikte kahve telvesinin; kötü kokuların giderilmesinde, sümüklü böceklerin, salyangozların ve karıncaların uzaklaştırılmasında, dokuma ve kağıdın boyanmasında, mantar üretiminde ise gübre amacıyla kullanıldığına dair internette örneklere rastlanılmaktadır. Bazı kahve üreticileri ise taveleri yakarak kendileri için gerekli sıcak su ve buhar üretiminde kullanmaktadır. Bununla birlikte, yüksek atık miktarı dikkate alındığında tavelerin sadece çok küçük bir kısmının değerlendirildiği görülmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda dikkat çeken konu başlığı ise kahve yağının ekstraksiyonuna ve değerlendirilmesine yöneliktir.

Simoos vd. [2] yaptıkları çalışmada, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile kahve telvesinden maksimum %15.4 oranında yağ ekstrakte etmişlerdir. Yağın temel yağ asidi bileşenlerini palmitik asit (C16:0) ve linoleik asit (C18:2) oluşturmaktadır. Araştırmacılar, toplamda %70-80 civarına ulaşan bu içeriğin; CO₂ ile birlikte az miktarda düzenleyici (cosolvent) kullanıldığında önemli oranda azaldığını buna karşılık yağ veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.

Kondamudi vd. [3] kahve telvesinden çözücü ekstraksiyonu ile elde ettikleri yağ kullanarak biodizel üretmiş ve bunun da yüksek antioksidan içeriği nedeniyle diğer

hammadelerden elde edilen biodizele göre daha yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu, daha ekonomik ve kaliteli olduğunu tespit etmişlerdir. GC-MS analizi ise kahve-dizelinin hem doymuş (%51.4) hem de doymamış (%48.6) esterlerden oluştuğunu göstermiştir. Araştırmacılar, ayrıca kahve telvesi posasının da yakıt peleti olarak veya kompost olarak değerlendirilebileceğini de vurgulamışlardır. Benzer bir çalışmayı Abalı vd. [4] Türk kahvesi telvesini kullanarak gerçekleştirmiş ve biodizel üretmişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, kahve telvesinin yağı, süperkritik karbondioksit ortamında ekstrakte edilecek ve yağın verimini etkileyen değişkenler ise deneysel tasarıma dayalı olarak tespit edilecektir. Ayrıca literatürden farklı olarak, yağın içerdiği sterol ve tokoferol bileşimindeki değişim de incelenecektir.

1.3 Hipotez

İtalya'nın ve dünyanın önde gelen kahve üreticilerinden olan Illycaffè S.P.A'dan (Trieste, İtalya) temin edilen kahve telvelerinin yağı, süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle ekstrakte edilebilir. Maksimum yağın elde edileceği koşullar, deneysel tasarım yöntemlerinden biri seçilerek tespit edilebilir. Ayrıca yağın içerdiği sterol ve tokoferol gibi değerli bileşenlerin varlığı ve bunların ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak değişimi GC analizi ile belirlenebilir. Yağ ve değerli bileşenlerin bileşimleri de Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ örnekleri ile karşılaştırılabilir.

BÖLÜM 2

KAHVE

Kahve, botanikte 500 cins ve 6000'in üzerinde tür içeren kökboyasigiller familyasında yer alan *Coffea* cinsinde, hoş kokulu, kırmızı meyvesinin içinde iki adet çekirdek bulunan, 30-40 yıl boyunca meyve verebilen bir ağaç ve bu ağacın meyve çekirdeklerinin kavrulup öğütülmesi ile elde edilen tozun su ya da süt ile karıştırılmasıyla yapılan içecektir (Çağlarırnak ve Ünal [5]).

2.1 Kahvenin Kısa Tarihçesi

Dünyanın en gözde içeceklerinden birisi olan kahve, bir efsaneye göre 6. yüzyılda Kaldi adındaki Etiyopyalı bir keçi çobanı tarafından keşfedilmiş olup ünü, 15. yüzyılda Etiyopya'dan (bilinen ilk kahve üreticisi) İran'a kadar geniş bir coğrafyaya yayılmıştır [6]. Kahvenin Türkiye'ye gelmesi ise Afrika üzerinden Yemen yoluyla 16. yüzyılda Kanuni Sultan Süleyman döneminde gerçekleşmiştir. Kısa sürede tüm Osmanlı topraklarında kahve tüketilmeye başlanmıştır, günümüzde de kahve çok derin bir kültür ögesi haline gelmiştir. Osmanlı Devleti ile bir liman ve ticaret şehri olan Venedik arasındaki ticari ilişkiler neticesinde İtalya kahve ile tanışan ilk Avrupa ülkesi olmuştur. İstanbul'da bulunan kahvehanelerin bir benzeri olan ilk kahve dükkânı Avrupa'da ilk defa Venedik'te 1645'de açılmıştır. Bunu diğer büyük Avrupa şehirlerinde açılan kahve dükkânları izlemiş ve Avrupa ülkeleri birer birer kahve ile tanışmaya başlamıştır. Günümüzde önemli kahve tüketicisi olan Avrupa ülkelerinin kahve ile tanışmasına neden olan bir diğer kırılma noktası da 1683'deki Viyana kuşatması olmuştur. Kuşatmanın başarısızlıkla sonuçlanmasının ardından Türkler geri çekilirken önemli

miktarda kahveyi de arkalarında bırakmışlardır. Viyanalılar elde ettikleri bu önemli ganimeti severek tüketmiş ve daha sonra da kahve ithal eder konuma gelmişlerdir. Ayrıca Viyanalılar geliştirdikleri değişik kahve pişirme teknikleri ile de kahvenin Avrupa'da yayılmasına katkıda bulunmuşlardır. Avrupa'da ilk kahve ekimi Amsterdam'daki botanik bahçesinde yapılmıştır. Buradan elde edilen tecrübeler ve tohumlar ile Brezilya ve Endonezya gibi Avrupa sömürgesi olan devletlerde kahve ekimi başlamıştır (Crawford [7], Mussatto vd. [8]). Günümüzde bu devletler, en önemli kahve üretici konumundayken kahve de petrolden sonra en önemli ikinci ticari mal haline gelmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Gıda Bakanlığı verilerine göre 2011 yılında dünyadaki toplam kahve üretimi 133.8 milyon çuval (60 kilogram/çuval) (78.8 milyon çuval *Arabica*, 55 milyon çuval *Robusta*) olmuştur. Bu üretimin %36.7'si ise Brezilya tarafından gerçekleştirilmiştir [1].

2.2 Kahve Bitkisi ve Üretimi

Ana vatanı Afrika olan ama genellikle Asya ve Amerika'nın tropik bölgelerinde yetiştirilen kahve ağacı; bol yağış alan, ortalama sıcaklığın 18-24°C arasında bulunduğu ve don olayının görülmediği, ekvatorun 25' Kuzey'i-30' Güney'i arasındaki kuşakta yetiştirilmektedir. Soğuk ve ani ısı değişiklikleri de ağaca zarar vermektedir. Nemli ortamı sevdiğinden kahve ağacının düzenli yağışın olduğu tropik bölgelerde yetiştirilmesi gerekir. Kamelya çalısı görünümündeki ağaç; koyu, parlak ve sivri uçlu yapraklara sahiptir. Olgunlaşmaya bırakıldığında 18 m uzunluğa kadar büyüyebilir. Ancak kahve plantasyonlarında hasadın toplanmasını kolaylaştırmak için 2-3 m olacak şekilde budanması gereklidir (Abalı vd. [4]).

Kahve çiçeği beyaz renktedir ve yasemin gibi kokar. Kahve meyvesi; büyüklüğü, şekli ve rengindeki benzerlikler nedeniyle "kahve kirazı" olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 2.1). İçinde ince iki çekirdek bulunur. Çekirdeklerin birbirine bakan tarafı düz, dış tarafı yuvarlaktır. Her çekirdeğin içinde aynı biçimde bir tohum (kahve tanesi) vardır. Tanenin düz yüzeyinde, içi sert bir besli dokusu ile dolu olan, derin bir çizgi yer alır. Besli dokusunun dış tabakası ince bir zarla kaplıdır. Zarın dışında ise daha sert bir kabuk vardır. Eğer kahve çekirdeği daha sonra tohum olarak kullanılacaksa çekirdek kabuktan ayrılmaz (Abalı vd. [4]).

Kahve türleri arasında ekonomik değer oluşturan en önemli iki tür; Arabica (*Coffea arabica*) ve Robusta (*Coffea canephora*) kahveleridir (Abalı vd. [4]).



Şekil 2.1 Kahve bitkisi ve meyvesinin görünümü [9]

2.2.1 Arabica Kahvesi (*Coffea Arabica*)

Kahve bitkisinden türemiş olan “Arabica kahvesi”, daha çok yüksekliği 1000-2500 m arasında değişen dağlık platolarda veya volkanik yamaçlarda yetişir. Her yağışlı dönemi takiben çiçek açar ancak meyvelerin olgunlaşması için yaklaşık 9 ay gerekir. Tipik bir Arabica kahvesi ağacı bir yılda yaklaşık 5 kg meyve verir ve bu meyvelerden elde edilen kahve çekirdeği yaklaşık 1 kg’dır. Dünya kahve üretiminin çoğunluğunu Arabica kahvesi oluşturur ancak hastalıklara ve iklim koşullarına çok dirençli olmadığından yetiştirilmesi zor ve pahalıdır (Yüceşen [10]).

2.2.2 Robusta Kahvesi (*Coffea Robusta*)

Coffea Robusta, Arabica’nın tersine genellikle 0-600 m arasında yetişir. Diğer türlerden farklı olarak düzensiz çiçek açar ve meyvelerin olgunlaşması için yaklaşık 10-11 ay gerekir. Bununla birlikte, lignin miktarının fazla olması telve miktarını arttırdığı ve odunsu bir lezzete sahip olduğu için kaliteli kahve üreticilerinin tercih etmediği bir türdür. Bununla birlikte, nispeten ucuz olmasından dolayı bazı üreticiler tarafından kahve harmanlarına katılır. Hastalıklara ve iklim koşullarına çok dirençli olduğundan yetiştirilmesi Arabica kahvesine göre çok daha kolay ve ucuzdur (Çağlarımak ve Ünal [5]).

2.3 Hazırlama Yöntemlerine Göre Kahve Çeşitleri

Farklı hazırlanma yöntemlerine göre dünya üzerinde çok sayıda kahve çeşidi vardır. Hazırlanış çeşitleri kimi zaman birbirinden çok farklı olmakla beraber kimi zamanda ufak farklılıklar (eklenen süt miktarının farklılığı, pişirme süresinin uzunluğu vb.) göstermektedir. Başlıca kahve hazırlama yöntemleri aşağıda başlıklar halinde verilmiştir [11].

Hazır (Çözünebilir) Kahve: Esasında kahveli bir içecek türü olup, gerçek anlamda kahve sayılmaz. Hazır kahve tozunun sıcak suyla karıştırılması ile son derece pratik bir şekilde hazırlanır. Hemen hemen bütün dünyada çok yaygın olarak tüketilmekle birlikte, gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerde daha yoğun içilir.

Espresso Kahve: Espresso makinesi ile hazırlanan İtalya kökenli bir kahve hazırlama yöntemi olup, ince çekilmiş kahve çekirdekleri içerisinde 90°C sıcaklıktaki suyun yüksek basınçla çok kısa süre geçirilmesine ve kahve çekirdeklerinin aromasını, tadını ve rengini suya taşımaya dayanan bir yöntemdir. Espresso sade olarak içilebileceği gibi Cappuccino, Latte gibi pek çok değişik kahve çeşidinin hazırlanmasında da temel malzeme olarak kullanılabilir. Espresso kendi adıyla anılan makinesinde hazırlanır (Şekil 2.2). Espresso Avrupa'da ortaya çıkıp gelişmesine rağmen, bugün espresso ve espresso içeren içecekler bütün dünyada yoğun şekilde tüketilmektedir.



Şekil 2.2 Espresso makinesi [12]

Türk Kahvesi: Bilinen en eski kahve hazırlama yöntemlerinden biri olup Türklerden tüm dünyaya yayılmıştır. Cezveye konan çok ince çekilmiş *Coffea Arabica* cinsi kahve çekirdeklerinin kaynamaya yakın bir derecede ısıtılması ile yapılır. Kahvenin üstünde ise bir köpük tabakası olur (Şekil 2.3). Ortadoğu, Avrupa ve Asya’da yaygındır.



Şekil 2.3 Türk kahvesi [13]

Filtre Kahve: Filtre kahve orta kalınlıkta çekilen kahve çekirdekleriyle kahve makinesinde yapılır. Kahve sıcak su kahve dolu filtreden geçirilerek elde edilir. Bu geçiş esnasında kahvenin aroması ve yağ asitleri suya geçer. Filtre olarak kağıt, metal ya da plastik kullanılabilir. Kuzey Amerika’daki en yaygın kahve hazırlama yöntemlerinden biridir.

French Press Kahve: Kalın çekilmiş olan kahve çekirdeklerinin kendine has bir bardağa konulduktan sonra sıcak suda bekletilmesi ve sonrasında elle çalışan pistonun itilmesi ile hazırlanan pratik bir kahve hazırlama yöntemidir. Avrupa kaynaklı olmakla birlikte tüm dünyada bilinen ve içilen bir kahvedir.

2.4 Kahve Telvesi ve Kullanım Alanları

2011 yılında tüm dünyadaki kahve üretiminin 8 milyon ton civarındadır [1]. Bu kadar yüksek miktardaki üretim beraberinde büyük bir atık sorunu getirmektedir. Geri dönüşümün gücüne inanan bilim insanları için ise bu büyük bir sorun gibi değil bilakis büyük bir fırsat olarak görülmüştür. Bu şekilde düşünen Kondamudi vd. [3] yaptıkları çalışmada kahve telvesinden çevreci yakıt elde etmenin yollarını araştırmışlardır. Çalışmalarında kahve telvesi yağından transesterifikasyon yöntemi ile biodizel üretimini gerçekleştirmişlerdir. Biodizel üretiminde kullandıkları yağı; 50°C’de kuruttukları kahve telvesinden diklorometan, eter ve n-hekzan çözücülerini kullanarak

ekstrakte etmişlerdir. Yağın verimi; kahve cinsine bağlı olmakla beraber %10-15 arasında değişmektedir. Kondamudi vd.'nin tahminlerine göre dünya çapında kahve tavelerinin değerlendirilmesi durumunda 1.28 milyar litre biodizel üretmek mümkün olacaktır. Ayrıca kahve posasını da gübre, yakıt paleti ve etanol üretiminde hammadde olarak kullanmak mümkündür.

Yüceşen [10] ise "Kahve Telvesinin Çeşitli Alanlarda Kullanım Olanaklarının İncelenmesi" başlıklı tez çalışması ile kahve telvesinin değerlendirilmesi üzerine bilimsel yaklaşımlar sunmuştur. Yaptığı deneylerde; C:N oranının yüksekliği nedeniyle kahve telvesinin nemli hali ile bile iyi bir toprak şartlandırıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Farklı kahve tavelerinden çözücü ekstraksiyonu elde ettiği yağların yüksek oksidasyon stabilitesine sahip olduğunu ve yağ veriminin çözücünün cinsine bağlı olarak %12-20 arasında değiştiğini tespit etmiştir. Ayrıca, transesterifikasyon yöntemi ile elde ettiği yağ asidi metil esteri içeriğinin linoleik ve palmitik asitçe zengin olduğunu ve dönüşümün yüksek seviyelerde (%99) gerçekleştiğini de belirtmiştir.

Kahve tavelerinin sterol ve tokoferol içerikleri ile ilgili şimdiye kadar yapılmış bir çalışma bulunmamakla birlikte literatürde, farklı hammadde kaynaklarına dayalı sterol ve tokoferol içerikleri ile ilgili yapılmış çalışmalar ile kahve çekirdeğindeki içeriklerin belirlenmesi üzerine yapılmış araştırmalar mevcuttur.

2.4.1 Steroller ve Tokoferoller

Ana kaynağı kuruyemişler olmakla birlikte yağlı tohumlar, baklagiller ve sebzelerde de bulunan fitosteroller (bitkisel kaynaklı steroller) hücre membranının önemli bir bileşeni olan triterpenler grubunda yer alır. β -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol hem bitkisel sterollerin çoğunluğunu oluşturur hem de yapıları kolesterol yapısına çok benzer. Bu benzerlikten dolayı fitosterollerin miktarının arttığı durumlarda kolesterolün bağırsakta emilimi düşmektedir. Bunun yanı sıra fitosterollerin antibakteriyel, antifungal, antiülser ve antitümör etkileri de bilinmektedir. İnsan sağlığı açısından önemli bu etkileri nedeniyle bitkisel kaynaklı sterollerin üzerinde giderek daha fazla durulmaktadır. Günümüzde, ABD'de bitkisel sterol ilave edilmiş portakal suları satışa sunulmuş durumdadır [14]. E-vitamini aktivitesi gösteren tokoferoller ise doğal antioksidanlardır. Tokoferollerin bazı kanser türlerine karşı koruma sağladığı,

vücutun bağışıklık sistemini güçlendirdiği ve hücrel yaşlanmayı geciktirdiği tespit edilmiştir. Bu etkilerinden dolayı, gıda kozmetik ve ilaç sektörlerinde kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [15]. Speer vd. [16] kahve ile ilgili çeşitli çalışmaları da derledikleri araştırmalarında, kavrulmamış kahve çekirdeği yağının %5.4 oranına kadar sterol ve 15.7 mg/100 g düzeyine kadar da tokoferol içerebileceğini belirtmiştir.

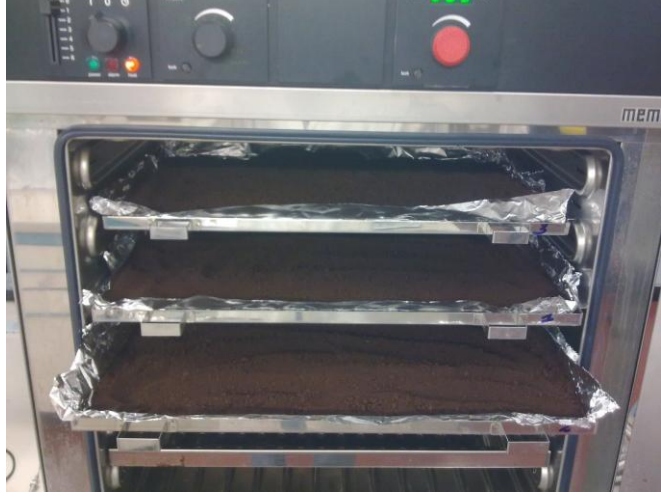
DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Hammadde

Bu deneysel çalışmada kullanılan kahve telvesi; İtalya Trieste’de bulunan Illycaffè S.P.A’nın üretim tesislerinden (I) ve Trieste Üniversitesi Ekonomi Fakültesi kantininden (II) temin edilmiştir. (I) nolu kahve telvesi %100 Arabica çekirdeklerinden oluşmaktadır. (II) nolu kahve telvesi ise nispeten daha az kaliteli olup %90 Arabica ve %10 Robusta türü kahve çekirdeklerinden oluşmaktadır.

3.2 Kurutma Aşaması

Temin edilen her iki kahve telvesi de ekstraksiyon aşamasında kullanılabilmesi için öncelikle kurutulmuştur. Kurutma işlemi, (I) ve (II) nolu kahve telvesi için sırasıyla *Memmert* ve *F.LLI GALLI* marka doğal taşınımlı etüvlerde 60°C’de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Kurutma sıcaklığı seçilirken literatürdeki çalışmalar da dikkate alınmıştır [4]. Kurutma sırasında telvesi, zaman zaman karıştırılarak kurutmanın gidişatı kontrol edilmiş, tartım aşamasında; virgülden sonraki 2 basamak dikkate alınmış ve sabit tartıma ulaşıldığında (2 gün sonunda) kurutma işlemi sonlandırılmıştır. Ardından da kahve telvesi 1000 µm’lik elekten geçirilerek (Şekil 3.2) numune kaplarında laboratuvar sıcaklığında depolanmıştır (Şekil 3.3).



a) F.LLI GALLI marka etüv

b) Memmert marka etüv

Şekil 3.1 Kahve telvelerinin iki farklı etüvde kurutulması



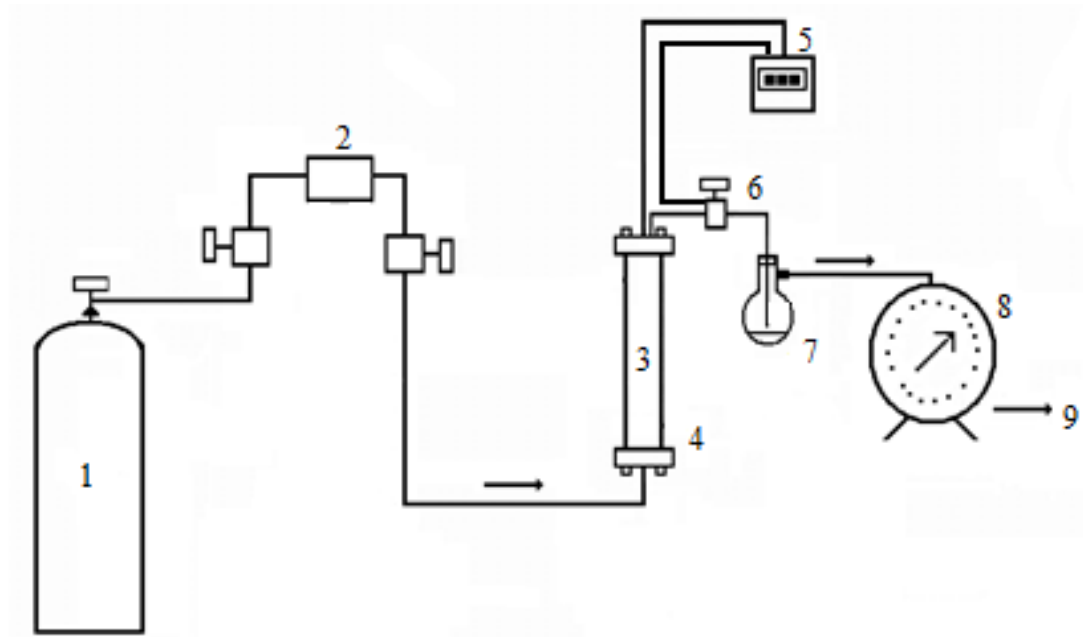
Şekil 3.2 Kurutulmuş kahve telvelerinin elekten geçirilmesi



Şekil 3.3 Kurutulmuş kahve telvelerinin depolanması

3.3 Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu Deney Sistemi

Süperkritik CO₂ ortamında gerçekleştirilecek ekstraksiyon deneylerinde; 100 ml hacimli Separex marka Autoclave A21 model ekstraksiyon cihazı (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5) kullanılmış olup her deneyde, ekstraktöre 20 g kahve telvesi, dolgu malzemesi olarak seçilen 2 mm çapındaki cam bilyelerle birlikte karıştırılarak yüklenmiş ve ardından ekstraktör, otomatik ısıtıcı ceketle yerleştirilmiştir (Şekil 3.5b). Sisteme CO₂ beslemesi ekstraktörün alt tarafından yapılırken CO₂ ve ürünün çıkışı ekstraktörün üst kısmından sağlanmıştır. Bu aşamada, CO₂ sarfiyatı debimetreyle ölçülmüş olup telve yağı toplama kabına alınmış ve analiz yapılıncaya kadar -5°C'de saklanmıştır (Şekil 3.6). Sistemin basıncı ise deney süresince otomatik ısıtmalı vana yardımıyla kontrol edilmiştir. Deneylerde; statik ekstraksiyon süresi 30 dakika olarak sabit tutulmasına karşılık dinamik ekstraksiyon süresi deney planına bağlı olarak değiştirilmiştir.



Şekil 3.4 Ekstraksiyon sisteminin şematik görünümü

1-CO₂ tüpü 2-Pompa, 3-Ekstraktör, 4-Isıtma ceket, 5-Basınç ve sıcaklık göstergeleri, 6-Ayarlı vana, 7-Numune toplama kabı, 8-Debimetre, 9-CO₂ çıkışı

3.4 Soxhlet Ekstraksiyonu ile Yağ Eldesi

Kahve telvesinin içerdiği yağ miktarı, öncelikli olarak Soxhlet ekstraksiyon cihazında (Şekil 3.7a) farklı çözücüler (n-hekzan ve diklorometan) kullanılarak tespit edilmiştir. Deneylerde, her bir kartuşa 25 g telve yüklenmiş ve ekstraksiyon süresi 3 sifon ile

sınırlandırılmıştır. Elde edilen miselladan ise çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda geri kazanılmıştır (Şekil 3.7b).



a) Ekstraktör sistemin genel görünümü



b) Ekstraktörün ısıtma ceketine yerleştirilmesi

Şekil 3.5 Separex marka Autoclave A21 model ekstraktör



a) Dinamik ekstraksiyon sonunda toplama kabındaki ürün



b) Analiz için ayrılmış yağ numunesi

Şekil 3.6 Numune toplama aşaması



a) Soxhlet cihazı



b) Döner buharlaştırıcı

Şekil 3.7 Soxhlet ekstraksiyonu ve çözücünün döner buharlaştırıcıda geri kazanılması

3.5 Deney Planı

(I) nolu kahve telvesi numuneleri için ekstraksiyon deneyleri; 3 parametrelili, 5 seviyeli ve 6 tekrarlı “Central Composite Rotatable Design” (CCRD) esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Box ve Draper [17], Kassama vd. [18]). Seçilen parametreler; sıcaklık, basınç ve dinamik ekstraksiyon süresi olup deneysel çalışma aralığı (Çizelge 3.1) ön deneylerden alınan sonuçlar dikkate alınarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1 Deneysel çalışma aralığı

Değişkenler	-1.6818	-1	0	1	1.6818
x_1 (Sıcaklık, °C)	33.2	40	50	60	66.8
x_2 (Basınç, Bar)	115.9	150	200	250	284.1
x_3 (Dinamik Ekstraksiyon Süresi, dk)	19.1	60	120	180	220.9

Bağımsız değişkenlerin çeşitli cevaplar üzerine etkisi, Cevap Yüzeyi Yöntemi esas alınarak belirlenmiş olup istatistiksel analiz için STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programı kullanılmıştır.

3.6 Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen ekstrakt ve rafinatların karakterizasyonu için aşağıdaki analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Yağ asidi bileşimi: Kahve telvesi yağı, soğuk metilasyon yöntemi ile esterleştirildikten sonra yağ asidi metil esterleri bileşimi Varian 450-GC model (Şekil 3.8) GC cihazında EN-14103 test metoduna göre tespit edilmiştir. Analizlerde “Varian Select™ Biodiesel for FAME” kapiler kolonu (CP9080, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) kullanılmıştır. Analiz sıcaklıkları ise metot gereği; alev iyonlaşma detektörü (FID), enjeksiyon portu (split/splitless 1177) ve fırın için sırasıyla, 250°C, 250°C ve 210°C olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz helyum olup internal standart olarak metil heptadekonat kullanılmıştır.

Sterol ve tokoferol içeriğinin tespiti: Analizler Varian 450-GC model (Şekil 3.8) GC cihazı ile helyum taşıyıcı gazı ortamında, SAC™-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 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 şu şekilde hazırlanmıştır: 25-40 mg arasında yağ, vialde tartıldıktan sonra türevlendirme için 100 µl piridin (Merck, %96.6 saflık) ve 100 µl BSTFA (Supelco, >%99) eklenmiştir. Yaklaşık olarak 30 s vorteks ile karıştırıldıktan sonra daha önceden 60°C'ye ısıtılmış etüvde bir saat bekletilmiştir. Etüvden çıkartılan vialin oda sıcaklığına ulaşması beklendikten sonra 600 µl diklorometan (Merck, >%99.8) ilave edilmiş ve yaklaşık 30 s daha vorteks ile karıştırılmıştır. En son karışımdan 2 µl alınmış ve cihaza enjekte edilmiştir.

Öncelikle sterol ve tokoferol bileşenleri için içeriği belli olan kalibrasyon standartlarından standart çözeltiler hazırlanmış ve her bir değerli bileşen için ayrı ayrı kalibrasyon yapılmıştır. Bu aşamada, α-tokoferol, γ-tokoferol, β-tokoferol, δ-tokoferol, kampesterol, stigmasterol, sitosterol standartları kullanılmış olup Sigma-Aldrich ve Supelco firmalarından tedarik edilmiştir. Kalibrasyon çalışmasından sonra ise numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Varian 450-GC model gaz kromatografi cihazı

3.7 Deney Sonuçları

3.7.1 Kurutma Aşaması

Illycaffè S.P.A (Trieste-İtalya) üretim tesislerinden (I) ve Trieste Üniversitesi Ekonomi Fakültesi kantininden (II) temin edilmiş olan kahve tavelerinin nem içeriğinin tespiti için 2 tip etüv kullanılmış ve bu aşama, 60°C sabit sıcaklıkta ve gerçekleştirilmiştir. Tartımlar, aynı terazide iki basamak hassasiyet esas alınarak yapılmış ve yaklaşık iki günün ardından sabit tartıma gelindiğinde kurutma işlemine son verilmiştir. Sonuç olarak, (I) nolu kahve telvesinin %60, (II) nolu kahve telvesinin ise %55 nem içerdiği tespit edilmiştir.

3.7.2 Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu ile Yağ Eldesi Sonuçları

Deney planına bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen yağ verimi ve buna karşılık harcanan CO₂ miktarı Çizelge 3.2'de görüldüğü gibidir. Bu verilerden yola çıkılarak deney planındaki değişkenlerin cevap üzerindeki etkileri STATISTICA 8.0 paket programı yardımıyla %95 güvenilirlik düzeyinde araştırılmıştır. Sonuçlar, Çizelge 3.3-3.5'de görüldüğü gibi elde edilmiştir.

Çizelge 3.2 Deneş planı ve elde edilen cevaplar¹

no	x ₁	x ₂	x ₃	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Din. Eks. Süresi (dk)	y ₁ , Yağ Verimi (%)	y ₂ , Harcanan CO ₂ (l)
1	-1	-1	-1	40	150	60	1.41	71.10
2	1	-1	-1	60	150	60	1.18	65.10
3	-1	1	-1	40	250	60	3.75	47.60
4	1	1	-1	60	250	60	3.20	60.90
5	-1	-1	1	40	150	180	2.74	128.00
6	1	-1	1	60	150	180	1.39	141.80
7	-1	1	1	40	250	180	9.49	95.50
8	1	1	1	60	250	180	8.72	111.40
9	-1.68	0	0	33.20	200	120	4.30	83.30
10	1.68	0	0	66.80	200	120	3.01	84.40
11	0	-1.68	0	50	115.90	120	0.44	122.90
12	0	1.68	0	50	284.10	120	9.62	80.20
13	0	0	-1.68	50	200	19.10	0.86	40.40
14	0	0	1.68	50	200	220.90	6.03	124.80
15	0	0	0	50	200	120	3.73	81.20
16	0	0	0	50	200	120	3.92	94.30
17	0	0	0	50	200	120	4.02	71.60
18	0	0	0	50	200	120	3.71	89.40
19	0	0	0	50	200	120	3.74	85.10
20	0	0	0	50	200	120	3.88	77.70

Çizelge 3.3 Yağ verimi için ANOVA sonuçları

	df	SS	MS	F	Anamlılık F
Regresyon	9	134.88	14.98	185.34	6.31E-10
Fark	10	0.80	0.08		
Toplam	19	135.69			

Çizelge 3.4 Yağ verimi için regresyon istatistikleri

Çoklu R	0.99
R ²	0.99
Standart Hata	0.28
Gözlem	20

¹ Deneylerin yapıldığı laboratuarda yapılan ölçümlerde deneyler süresince laboratuvar sıcaklığının 18-20°C arasında değiştigi, dış basıncın 99.5-101.3 kPa arasında olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5 Yağ verimi için model denklemin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri¹

	Katsayılar	<i>p</i> -değeri
Kesişim	3.84	1.49E-11
x_1	-0.36	0.001
x_2	2.48	1.94E-11
x_3	1.57	1.73E-09
x_1x_2	0.03	0.75
x_1x_3	-0.16	0.12
x_2x_3	1.21	2.75E-07
x_1^2	-0.07	0.31
x_2^2	0.40	2.8E-4
x_3^2	-0.15	0.07

Elde edilen model denkleme ait *F* anlamlılık değerinin E-10 mertebesinde olması ve R^2 değerinin 1'e oldukça yakın çıkması, deneysel tasarımın yağ verimi sonuçlarını %95 seviyesinde güvenilir olarak tanımlayabildiğini göstermiştir. Çizelge 3.5'daki katsayı değerleri $p < 0.05$ olarak ele alındığında ise *indirgenmiş model denkleme*; (3.1) eşitliğinde görüldüğü gibi elde edilmektedir.

$$y_1 = 3.84 - 0.36x_1 + 2.48x_2 + 1.57x_3 + 1.21x_2x_3 + 0.40x_2^2 \quad (3.1)$$

Değişkenlerin yağ verimi (y_1) ile ilişkisini veren grafikler ise Cevap Yüzeyi Yöntemi kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 3.9). Bu grafiklere göre sıcaklık, yağ verimi üzerinde çok fazla etkili olmamakla birlikte kısmi de olsa sıcaklık arttıkça yağ verimi azalmaktadır. Basınç, verim üzerinde en etkili değişken olup basınç artışıyla birlikte verim artmaktadır. Dinamik ekstraksiyon süresi de verim üzerinde pozitif etkili bir değişken olarak görülmektedir. Bununla birlikte, artış hızı 150. dakikadan sonra hız kesmeye başlamakta 180. dakikadan sonra ekstraksiyon süresini uzatmanın yağ verimi artışına katkısı çok az olmaktadır. Sistemde kayda değer yağ verimi değerlerine 250 bar ve 3 saatlik dinamik ekstraksiyon süresinde ulaşılmaktadır.

¹ Taralı alandaki katsayı değerleri istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p < 0.05$)

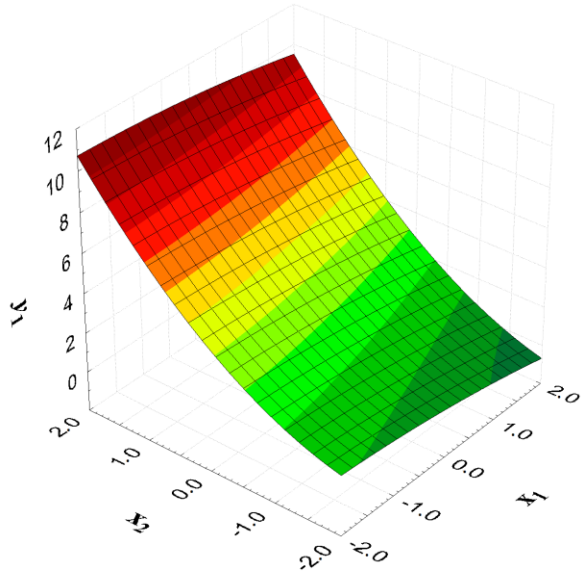
3.7.2.1 Optimum Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Elde edilen denkleme ve grafiğe (Şekil 3.9) göre optimum yağ verimine; 33.2°C, 284.1 bar ve 220.9 dk'lık çalışma koşullarında ulaşılabacağı görülmektedir. Bu şartlarda (I) nolu ve (II) nolu kahve telvesi numuneleriyle yapılan kontrol amaçlı ekstraksiyon deneyleri sonucunda (I) nolu kahve telvesi numunesinden %11.41 yağ ekstrakte edilirken (II) nolu kahve telvesinden %10.62 oranında yağ ekstrakte edilmiştir. Model denklem ise (I) nolu kahve telvesi için verimin %15.84 olacağını göstermektedir.

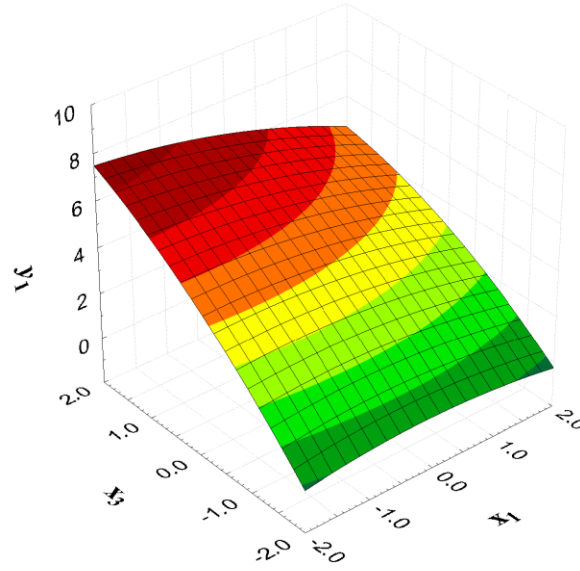
Bununla birlikte, ekstraksiyon sırasında her saat başı numune toplama kaplarının değiştirilip tartıldığı kinetik bir çalışma da yapılmıştır. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de görüldüğü gibi ilk başta dinamik ekstraksiyon süresiyle birlikte elde edilen yağ verimi miktarı hızlı bir şekilde artmaktadır ancak 180. dakikadan sonra bu artış hızı düşmektedir.

3.7.3 Soxhlet Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Yağ Sonuçları

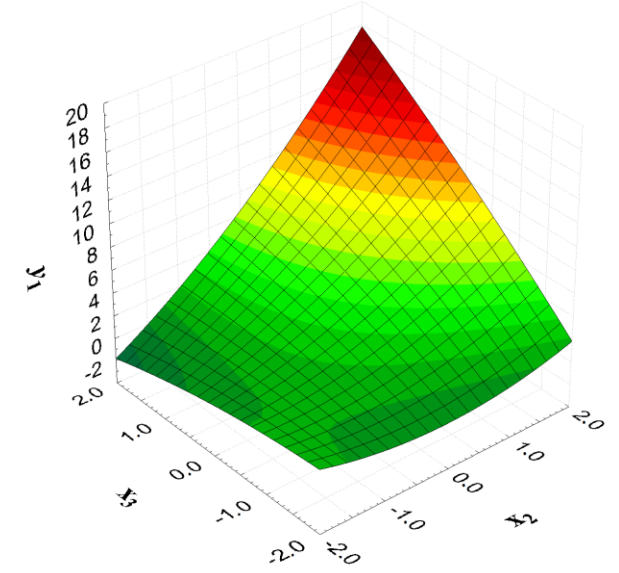
Soxhlet ekstraktöründe n-hekzan ve diklorometan kullanılarak gerçekleştirilen paralel deneyler sonucunda kahve telvesinin içerdiği yağ miktarı Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi elde edilmiştir. Çözücü cinsine bağlı olmak üzere yağ miktarında %2.5 oranında bir fark gözlenmiş olsa da her iki yağ numunesi de koyu renkli ve viskoz özelliktedir. Çözücüler ekstraksiyon sırasında hammaddede bulunan sterol, yağda çözünür vitamin, hidrokarbon, pigment gibi sabunlaşmayan maddeleri de kolaylıkla yağ ile birlikte ekstrakte eder. Çözücülerin aynı cins kahve telvelerinden farklı miktarda yağ çekmesi kullanılan çözücünün çekim gücüne ve hangi bileşenleri ne kadar çekebildiğine göre değişim göstermektedir.



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi

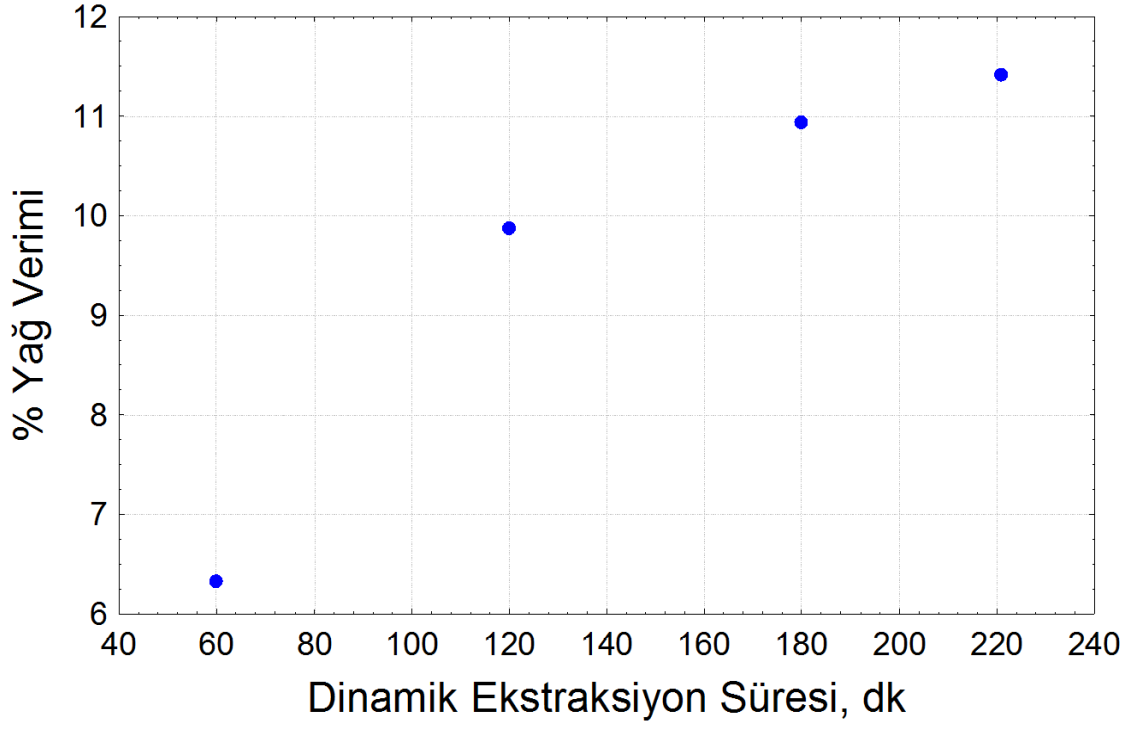


b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

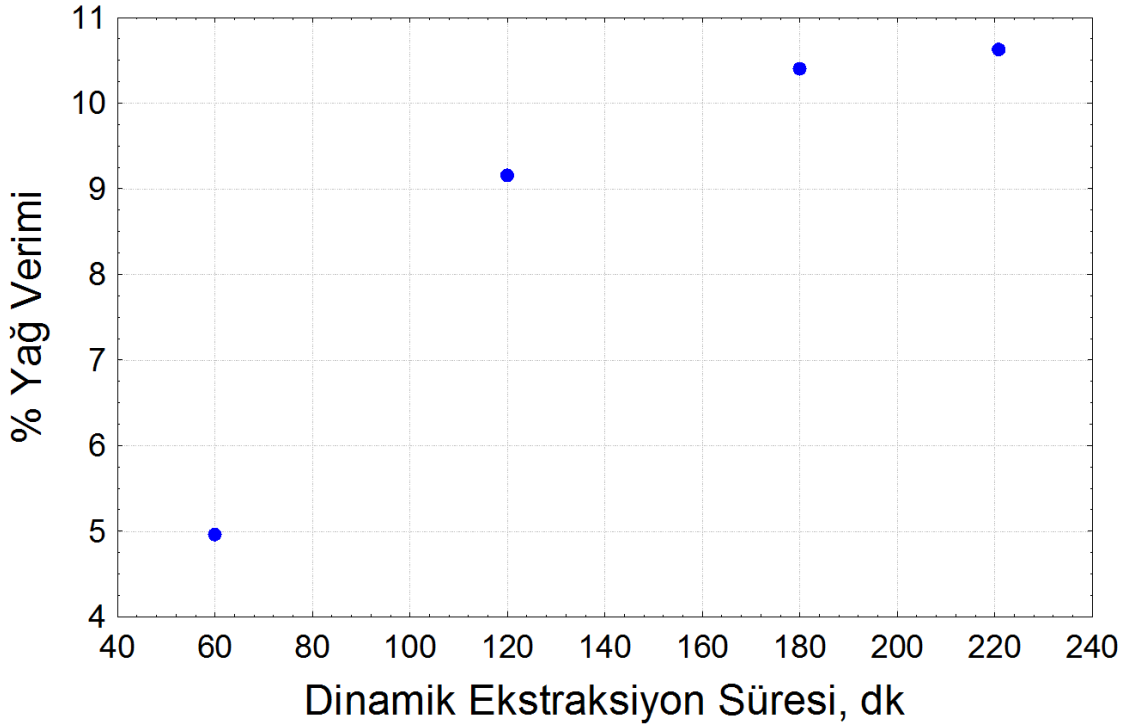


c) Basıncı (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

Şekil 3.9 Seçilen değişkenlerin yağ verimi (y_1) üzerindeki etkisi



Şekil 3.10 33.2°C sıcaklık ve 284.1 bar basınçta (I) nolu kahve telvesinin ekstraksiyonu



Şekil 3.11 33.2°C sıcaklık ve 284.1 bar basınçta (II) nolu kahve telvesinin ekstraksiyonu

Çizelge 3.6 Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ miktarı

Kahve telvesi türü	Yağ miktarı (%)	
	n-hekzan	Diklorometan
Kahve telvesi (I)	14.97	17.55
Kahve telvesi (II)	12.29	14.88

3.7.4 Yağ Asidi Bileşimi Analizi

Çizelge 3.2'deki deney planına göre yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda elde edilen kahve yağı numunelerinin yağ asidi bileşimleri GC'de tanımlanmıştır. Yağların C16:0 ve C18:2 yağ asidi içeriğine ait toplam değerleri ise *cevap* olarak kabul edilmiş ve sonuçlar, %95 güvenilirlik çerçevesinde istatistiksel olarak yorumlanmıştır (Çizelge 3.7-3.9).

Çizelge 3.7 C16+C18:2 yağ asidi içeriğine ait ANOVA sonuçları

	<i>df</i>	SS	MS	F	Anlamlılık <i>F</i>
Regresyon	9	34.09	3.78	2.15	0.12
Fark	10	17.58	1.75		
Toplam	19	51.68			

Çizelge 3.8 C16+C18:2 yağ asidi içeriğine ait regresyon istatistikleri

Çoklu R	0.81
R^2	0.65
Ayarlı R^2	0.35
Standart Hata	1.32
Gözlem	20

C16:0+C18:2 yağ asidi içeriğine ait cevap için hazırlanan bu çizelgelerde anlamlılık *F* değerinin yüksek olması, R^2 değerinin bire yakın olmaması ve Çizelge 3.9'daki katsayı değerlerinin çoğunun güvenilirlik değerlerinin istenilen seviyede ($p<0.05$) olmaması nedeniyle bu cevaba ait anlamlı bir model denklemi çıkarmak mümkün olmamıştır.

Çizelge 3.9 C16+C18:2 yağ asidi içeriğine ait model denklemin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri¹

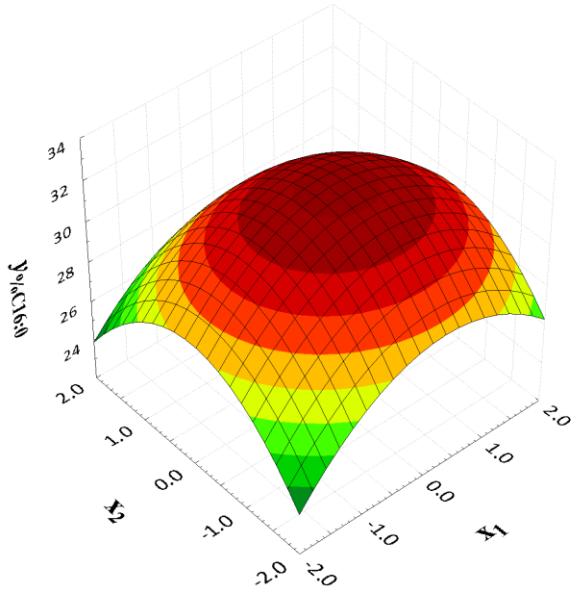
	Katsayılar	<i>p</i> -değeri
Kesişim	80.29	4.72E-18
x_1	-0.02	0.93
x_2	0.19	0.59
x_3	0.34	0.35
x_1x_2	0.33	0.48
x_1x_3	0.04	0.91
x_2x_3	-1.23	0.02
x_1^2	-0.62	0.10
x_2^2	-0.95	0.02
x_3^2	-0.48	0.19

Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’de cevap yüzeyi yöntemine göre değişkenlerin sırasıyla C16:0, C18:2 ve C16:0+C18:2 yüzdesini içeren cevaplarla olan ilişkilerini gösteren grafikler verilmiştir. Şekil 3.14’de verilen grafikler, istatistiksel anlamda C16:0+C18:2 yüzdesi cevabının değişkenlerle değişimini tam olarak temsil etmiyor olsa da hangi şartlar altında nasıl bir verim alınacağı ile ilgili fikir vermektedir.

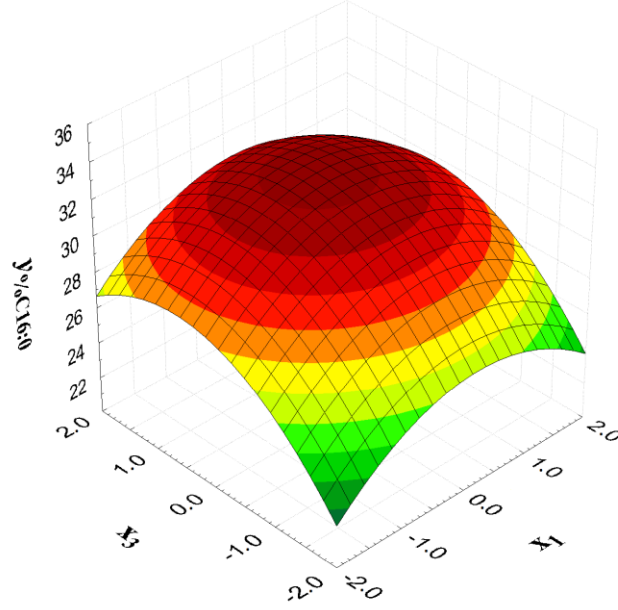
Şekil 3.14a ve Şekil 3.14b’de 50°C 200 bar ve 120 dk dinamik ekstraksiyon sürelerinde yüksek verime ulaşıldığını göstermektedir. Şekil 3.14c’de ise 50°C’de, düşük basınç yüksek dinamik ekstraksiyon süresi ve yüksek basınç düşük dinamik ekstraksiyon sürelerinde C16:0+C18:2 yüzdesi açısından maksimum ekstraksiyon verimlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Yağ asidi bileşimini içeren analizler, optimum yağ veriminin elde edildiği koşullarda (33.2°C, 284.1 bar ve 220.9 dk) elde edilen ekstraktlar için de yapılmış, sonuçlar Çizelge 3.10’da verilmiştir. Bu sonuçlar, kahve yağının toplamda %76 civarında 2 temel yağ asidinden (linoleik (C18:2) ve palmitik asit (C16:0)) oluştuğunu göstermektedir. Soxhlet ekstraksiyonu sonucu elde edilen kahve yağlarına yapılan analizlerde ise yağ asidi bileşimleri Çizelge 3.11’de görüldüğü gibi değişmektedir.

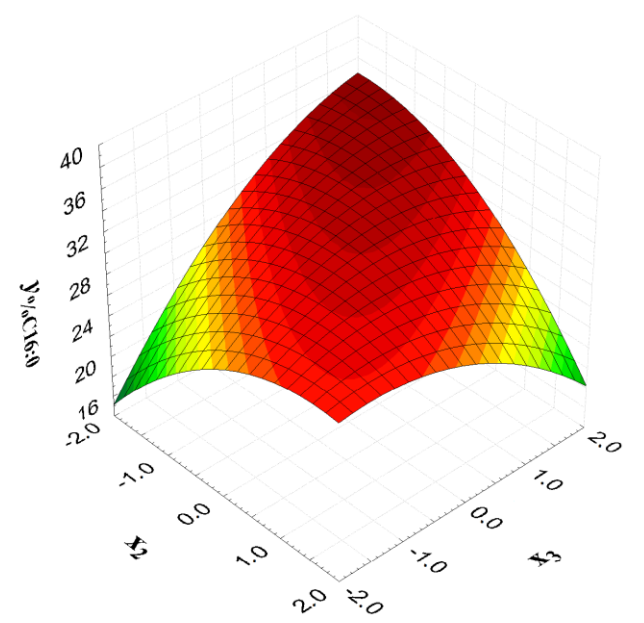
¹ Taralı alandaki katsayı değerleri istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p < 0.05$)



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi

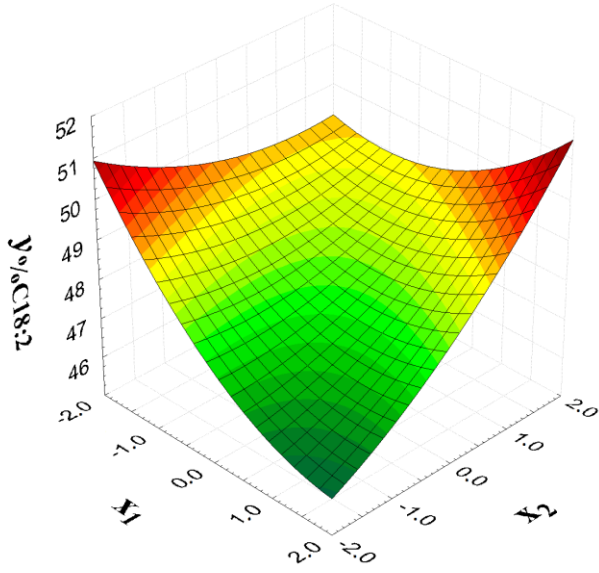


b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

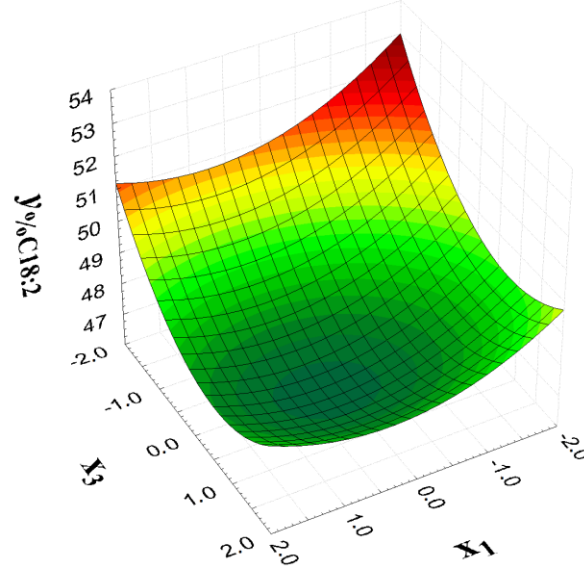


c) Basıncı (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

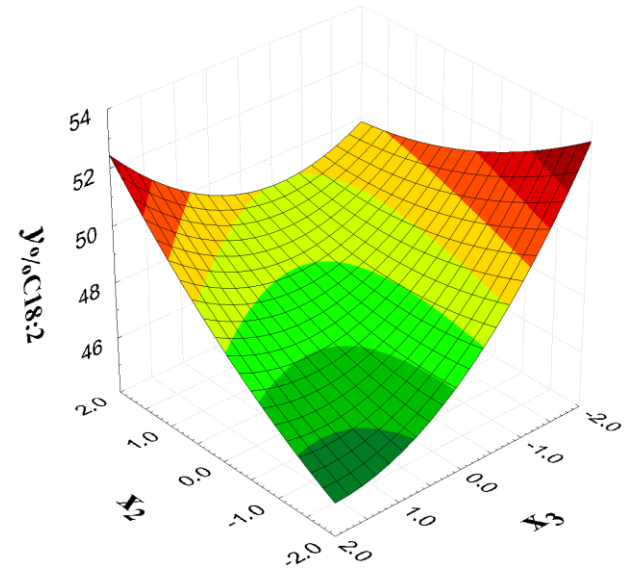
Şekil 3.12 Seçilen değişkenlerin C16:0 miktarı ($y_{\%C16:0}$) üzerindeki etkisi



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi

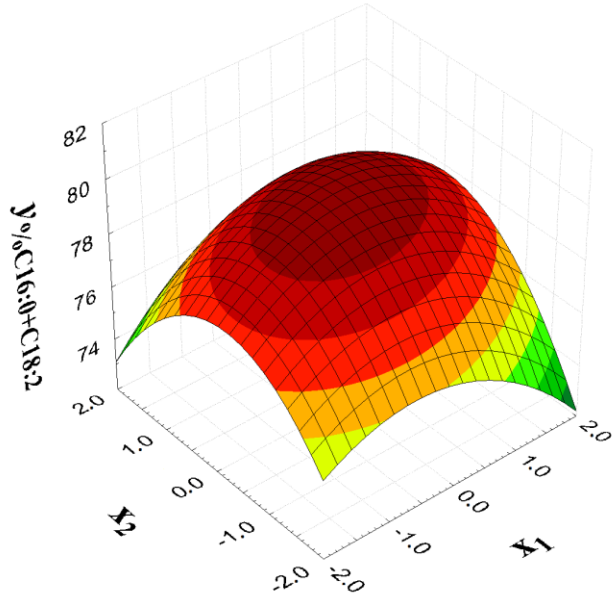


b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

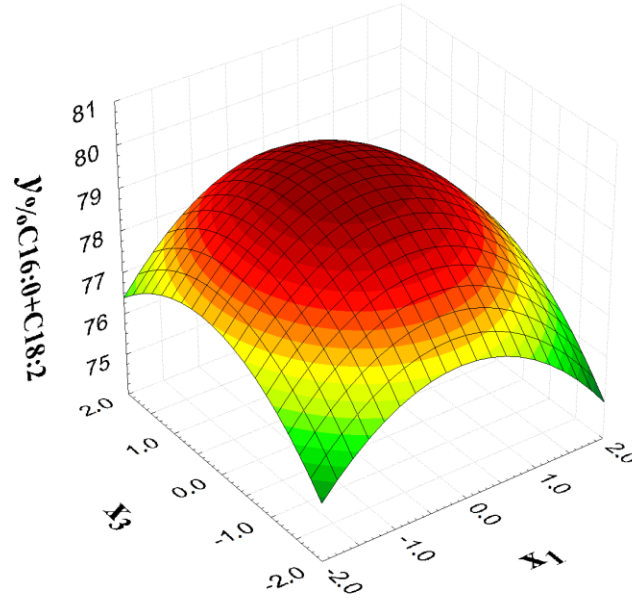


c) Basıncı (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

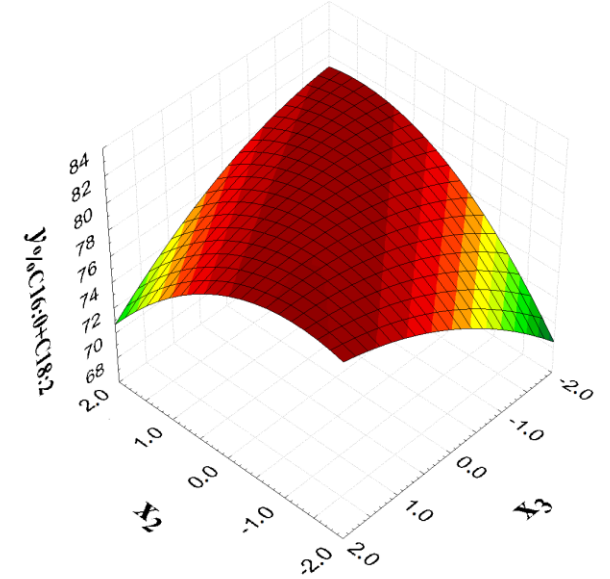
Şekil 3.13 Seçilen değişkenlerin C18:2 miktarı ($y_{\%C18:2}$) üzerindeki etkisi



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi



b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi



c) Basıncın (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

Şekil 3.14 Seçilen değişkenlerin C16:0+C18:2 miktarı ($y_{\%C16:0+C18:2}$) üzerindeki etkisi

Çizelge 3.10 (I) ve (II) nolu kahve telvelerinin optimum koşullarda Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen yağlarının yağ asidi bileşimleri

Yağ asidi bileşimi (%)	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)
C14:0	0.03	0.04
C16:0	27.23	26.34
C18:0	7.41	7.63
C18:1	9.24	10.18
C18:2	49.01	48.5
C18:3	1.51	1.40
C20:0	3.34	3.61
C20:1	0.45	0.51
C22:0	0.24	0.11
C24:1	0.89	0.91
C22:5	0.15	0.22

Çizelge 3.11 Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların yağ asidi bileşimleri

Yağ asidi bileşimi (%)	n-hekzan		Diklorometan	
	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)
C14:0	0.02	0.04	0.03	0.03
C16:0	24.47	27.7	24.9	25.77
C18:0	8.21	7.57	7.78	8.25
C18:1	9.63	10.03	9.00	10.39
C18:2	48.37	47.77	48.21	47.78
C18:3	1.45	1.38	1.54	1.36
C20:0	4.45	3.41	4.25	4.05
C20:1	0.90	0.47	0.53	0.54
C22:0	0.07	0.06	0.08	0.06
C24:1	1.44	0.96	1.70	1.10
C22:5	0.22	0.18	0.59	0.24

Çizelge 3.11'deki yağ asidi bileşimlerine bakıldığında etkili olan parametrenin kullanılan kahve telvesinin cinsi olduğunu söylemek mümkündür. Soxhlet ekstraksiyonu ile Sc-CO₂ ekstraksiyonundan elde edilen yağların linoleik (C18:2) ve palmitik asit (C16:0) miktarı toplamları açısından karşılaştırıldığında ise, her iki yöntem arasında çok fazla fark olmadığı (%2-2.5) da görülmektedir.

3.7.5 Yağda Sterol ve Tokoferol Analizi

Çizelge 3.2'deki deney planına göre yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda elde edilen kahve yağı numunelerinin sterol ve tokoferol içerikleri de tespit edilmiştir. Seçilen değişkenler dikkate alınarak %95 güvenilirlik düzeyine göre toplam sterol içeriğine ait cevap için yapılan istatistiksel analiz sonucunda ise Çizelge 3.12-3.14'de verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 3.12 Toplam sterol yüzdesi için ANOVA sonuçları

	<i>df</i>	SS	MS	F	Anlamlılık <i>F</i>
Regresyon	9	272.29	30.25	22.76	1.623E-05
Fark	10	13.28	1.32		
Toplam	19	285.58			

Çizelge 3.13 Toplam sterol yüzdesi için regresyon istatistikleri

Çoklu R	0.97
R ²	0.95
Ayarlı R ²	0.91
Standart Hata	1.15
Gözlem	20

Çizelge 3.14 Toplam sterol yüzdesi için model denkleminin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri¹

	Katsayılar	<i>p</i> -değeri
Kesişim	12.68	1.13E-10
x_1	-1.32	0.001
x_2	2.66	6.57E-06
x_3	3.00	2.22E-06
x_1x_2	0.31	0.46
x_1x_3	-0.90	0.05
x_2x_3	1.24	0.01
x_1^2	-0.22	0.46
x_2^2	-0.66	0.05
x_3^2	0.23	0.45

¹ Taralı alandaki katsayı değerleri istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p < 0.05$)

Elde edilen yağ verimi için bulunan anlamlık F değerinin çok düşük olması ve R^2 değerinin 1'e yakın olması deneysel tasarımın toplam sterol yüzdesi cevabı açısından son derece güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Çizelge 3.14'deki katsayı değerleri kullanılarak %95 güvenilirlik düzeyi ($p < 0.05$) ile toplam sterol yüzdesinin model denklemi Eşitlik 3.2'de verildiği gibi elde edilmiştir.

$$Y_{\% \text{Toplam sterol}} = 12.68 - 1.32x_1 + 2.66x_2 + 3.00x_3 - 0.90x_1x_3 + 1.24x_2x_3 - 0.66x_2^2 \quad (3.2)$$

Cevap Yüzeyi Yöntemine göre değişkenlerin toplam sterol yüzdesi ile ilişkisini veren Şekil 3.15'deki grafikler çizilmiştir. Buna göre sıcaklık, toplam sterol yüzdesi üzerinde negatif etkiye sahiptir yani sıcaklık arttıkça toplam sterol yüzdesi azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta, 180 dk dinamik ekstraksiyon süresi ve 200 bar basıncın üzerinde ekstraksiyon yapıldığı zaman ise yüksek toplam sterol yüzdesine ulaşılabileceği görülmektedir. Şekil 3.15c'de ise 50°C'de 220 bar basınç ve 180 dk dinamik ekstraksiyon süresinin üzerinde yüksek toplam sterol yüzdesine ulaşılabileceği görülmektedir. Model denklem de en etkili değişkenin dinamik ekstraksiyon süresi olduğunu zaten göstermektedir. Toplam sterol yüzdesi için en uygun koşullar; düşük sıcaklık, yüksek basınç ve dinamik ekstraksiyon süresi olarak özetlenebilir.

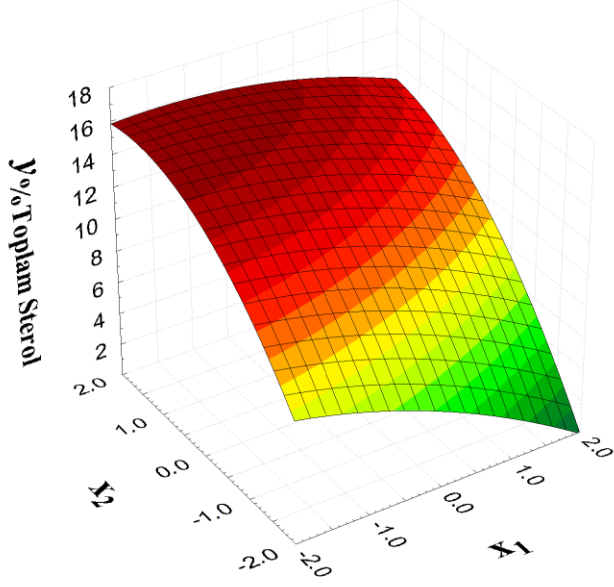
Seçilen değişkenler dikkate alınarak %95 güvenilirlik düzeyine göre toplam tokoferol içeriğine ait cevap için yapılan istatistiksel analiz sonucunda ise Çizelge 3.15-3.17'de verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 3.15 Toplam tokoferol yüzdesi için ANOVA sonuçları

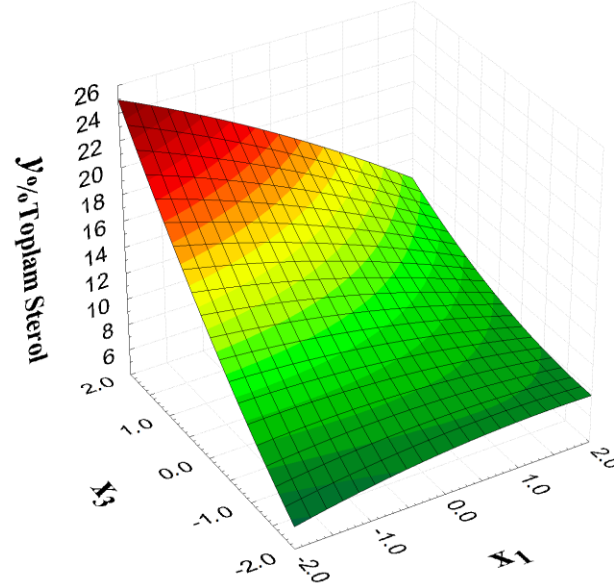
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	11.48	1.27	2.23	0.11
Fark	10	5.70	0.57		
Toplam	19	17.18			

Çizelge 3.16 Toplam tokoferol yüzdesi için regresyon istatistikleri

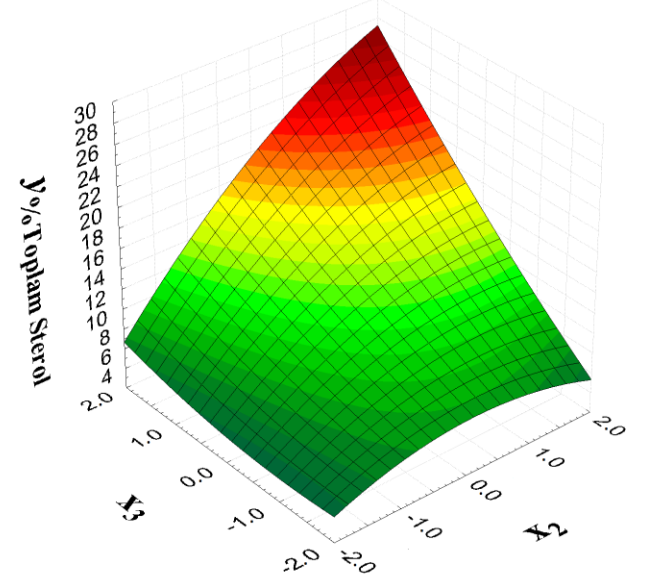
Çoklu R	0.81
R^2	0.66
Ayarlı R^2	0.36
Standart Hata	0.75
Gözlem	20



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi



b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi



c) Basıncı (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

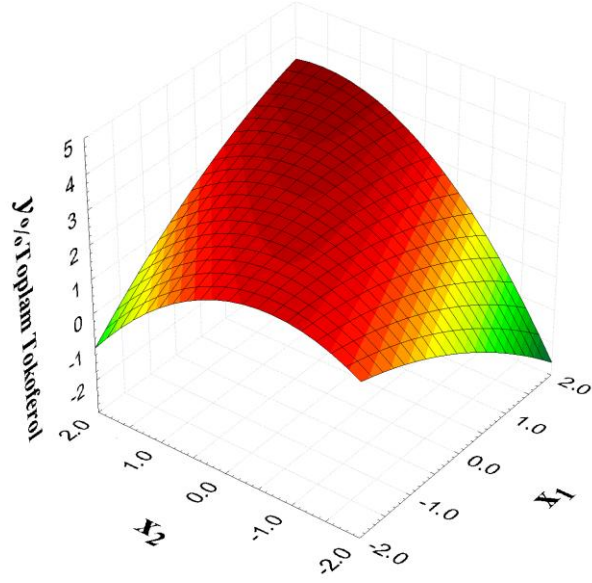
Şekil 3.15 Seçilen değişkenlerin toplam sterol miktarı ($y\%$ Toplam Sterol) üzerindeki etkisi

Çizelge 3.17 Toplam tokoferol yüzdesi için model denkleminin katsayıları ve güvenilirlik düzeyleri¹

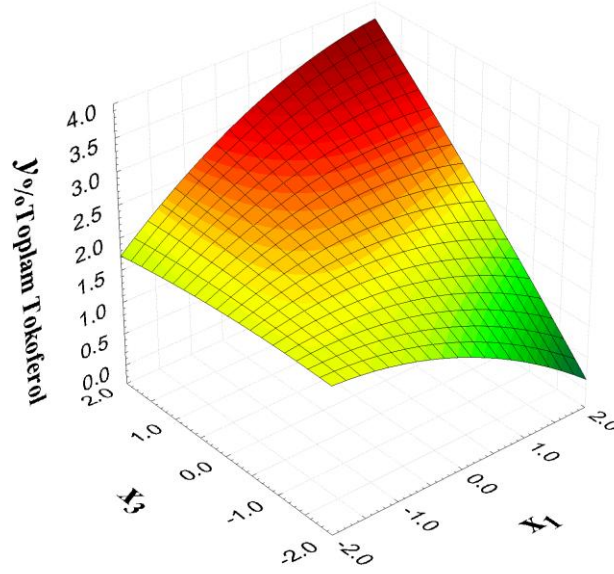
	Katsayılar	<i>p</i> -değeri
Kesişim	12.68	1.13E-10
x_1	0.02	0.90
x_2	0.41	0.06
x_3	0.41	0.06
x_1x_2	0.53	0.07
x_1x_3	0.24	0.38
x_2x_3	-0.29	0.29
x_1^2	-0.14	0.48
x_2^2	-0.46	0.04
x_3^2	-0.06	0.73

Toplam tokoferol miktarındaki değişimi içeren bu çizelgelerde; anlamlılık *F* değerinin yüksek olması, R^2 değerinin bire yakın olmaması ve Çizelge 5.18'deki katsayı değerlerinin çoğunun güvenilirlik değerlerinin istenilen seviyede ($p < 0.05$) olmaması nedeniyle toplam tokoferol yüzdesi için anlamlı bir model denklem elde etmek mümkün olmamıştır. Şekil 3.16'de verilen grafikler, istatistiksel anlamda tokoferol içeriğinin değişkenlerle değişimini tam olarak temsil etmiyor olsa da hangi şartlar altında nasıl bir verim alınacağı ile ilgili bir fikir vermektedir. Örneğin, 120 dk dinamik ekstraksiyon süresinde 60°C sıcaklık ve 250 bar basıncın üzerindeki şartlarda yüksek tokoferol miktarına ulaşılabilirken sadece sıcaklık/basıncın düşürülmesi durumunda elde edilen toplam tokoferol miktarı hızla azalmaktadır (Şekil 3.16a). 200 bar basınçta düşük sıcaklıkta çalışılırken dinamik ekstraksiyon süresinin artması toplam tokoferol içeriğine etki etmemektedir. Bu basınçta ama 180 dk dinamik ekstraksiyon süresi ve 60°C sıcaklığın üzerinde çalışmak etkili olmaktadır (Şekil 3.16b). 50°C'de, 180 dk ve daha uzun dinamik ekstraksiyon sürelerinde ve 200 bar civarındaki basınç şartlarında yüksek tokoferol içeriğine ulaşılabilirken düşük basınç ve dinamik ekstraksiyon süresi şartları çalışmak için pek uygun görülmemektedir (Şekil 3.16c).

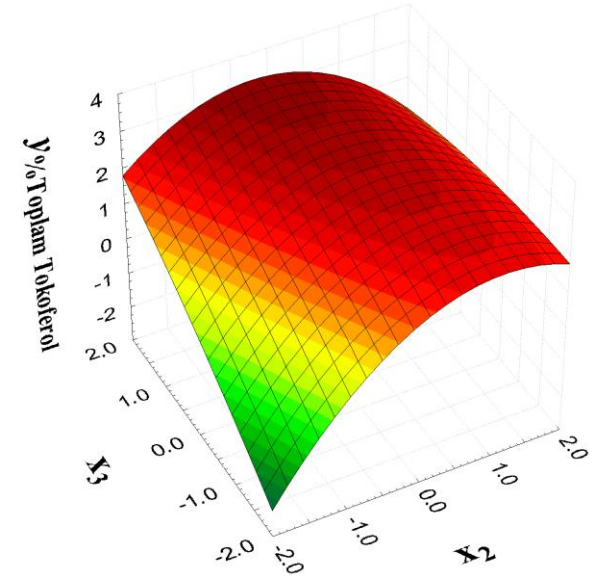
¹ Taralı alandaki katsayı değerleri istatistiksel olarak anlamlı değildir ($p < 0.05$)



a) Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) etkisi



b) Sıcaklık (x_1) ve dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi



c) Basınç (x_2) dinamik ekstraksiyon süresinin (x_3) etkisi

Şekil 3.16 Seçilen değişkenlerin toplam tokoferol miktarı ($y\% \text{ Toplam Tokoferol}$) üzerindeki etkisi

Sterol ve tokoferol içeriğine ait analizler; yağ verimi açısından optimum koşullarda (33.2°C, 284.1 bar ve 220.9 dk) elde edilen yağ örnekleri açısından da incelenmiş ve Çizelge 3.18'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3.18 Optimum yağ verimi koşullarında elde edilen yağ örneklerinin sterol ve tokoferol içerikleri

	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)
β-tokoferol (%)	1.30	1.93
α-tokoferol (%)	0.21	0.19
Kampesterol (%)	1.96	2.44
Stigmasterol (%)	4.32	6.04
Sitosterol (%)	5.93	7.12
Toplam tokoferol (%)	1.51	2.12
Toplam sterol (%)	12.21	15.60

Soxhlet ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen yağların sterol ve tokoferol analizleri sonuçları ise Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19 Soxhlet ekstraksiyon deneylerinden elde edilen yağ örneklerinin sterol ve tokoferol içerikleri

	n-Hekzan		Diklorometan	
	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)	Kahve telvesi (I)	Kahve telvesi (II)
β-tokoferol (%)	0.84	1.80	2.09	1.34
α-tokoferol (%)	0.06	0.54	0.17	0.28
Kampesterol (%)	1.33	1.36	1.40	1.19
Stigmasterol (%)	3.32	3.50	3.76	2.90
Sitosterol (%)	4.20	3.90	3.67	3.48
Toplam tokoferol (%)	0.90	2.34	2.26	1.62
Toplam sterol (%)	8.85	8.76	8.83	7.57

Çizelge 3.19'da görüldüğü üzere genel olarak kahve telvesinin cinsi, kullanılan çözücü cinsine göre daha etkin bir parametredir. Bununla birlikte, toplam sterol miktarı üzerinde ne kahve telvesinin ne de çözücü cinsinin etkisi olmamıştır.

Çizelge 3.18 ve Çizelge 3.19 karşılaştırıldığında ise toplam sterol miktarı açısından ekstraksiyon yönteminin çok önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile (I) nolu kahve telvesi için %38, (II)nolu kahve telvesi için ise %80-100'e kadar daha fazla sterol ekstrakte edilebilmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Illycaffè S.P.A'dan temin edilen kahve telvesi (I) kullanılarak Sc-CO₂ ve Soxhlet ekstraksiyonu ile kahve yağı elde edilmiştir. Trieste Üniversitesi Ekonomi Fakültesi kantininden alınan kahve telvesi de (II) çeşitli ekstraksiyon deneylerinde karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile (I) nolu kahve telvesi ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde CCRD kullanılarak ekstraksiyon sistemindeki değişkenlerin yağ verimine olan etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon deneyleri sonucunda, sıcaklığın yağ verimi üzerinde çok az etkisinin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda yağ verimi daha yüksektir. Basıncın ise bu sistemde en etkili değişken olduğu gözlenmiştir. Dinamik ekstraksiyon süresindeki artış ta ekstraksiyon verimini arttırmaktadır ancak 180. dakikadan sonra bu artışın hızı düşmektedir. İstatistiksel analizler de elde edilen sonuçların yeterince ($p<0.05$) güvenilir olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, yağ asidi temel bileşenleri açısından (C16:0+18:2) analiz sonuçları, model denklem açısından benzer bir güvenilirliği desteklememektedir. Bununla birlikte, deneysel verilerden yola çıkılarak çizilen cevap yüzeyi grafikleri C16:0+C18:2 cevabı için maksimum verime; 50°C sıcaklık, 200 bar basınç ve 120 dk dinamik ekstraksiyon sürelerinde veya 50°C'de düşük/yüksek basınç, yüksek/düşük dinamik ekstraksiyon süresinde ulaşılabileceğini göstermiştir. Bu şartlarda linoleik ve palmitik asit toplamı %80'a kadar çıkabilmektedir.

Sc-CO₂ ekstraksiyonu için optimum yağ veriminin elde edildiği şartlara ait yağ analizleri ile Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak elde edilen yağların analizleri karşılaştırıldığında; C16:0+C18:2 cevabı açısından önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (%2-2.5). Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağların analizlerine bakıldığında ise kullanılan

kahve telvesi cinsinin ekstraksiyon için kullanılan çözücünden daha etkin bir değişken olabileceği gözlenmiştir.

Kahve telvesi yağının içerdiği sterol ve tokoferol bileşimlerinin tespiti için benzer bir yol takip edilmiş olup maksimum sterol içeriğine düşük sıcaklık, yüksek basınç ve uzun ekstraksiyon süresi koşullarında ulaşılabileceği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, maksimum tokoferol içeriği için değişkenlerin etkisi, istatistiksel anlamda yeterince güvenilir ($p<0.05$) bir bölgede tanımlanamamıştır. Çizilen 3D grafikleri ise 200 bar civarındaki basınçlarda, yüksek sıcaklık ve uzun dinamik ekstraksiyon süresi içeren şartlarda maksimum tokoferol verimine ulaşılabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak, Sc-CO₂ ekstraksiyonuyla optimum yağ verimi şartlarında elde edilen yağlar ile yapılan analizlerde; (I) nolu kahve telvesi için %1.51, (II) nolu kahve telvesi için de %2.12 toplam tokoferol saptanırken toplam sterol miktarı (I) nolu kahve telvesi için %12.21 (II) nolu kahve telvesi için de %15.60 olarak gözlenmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağlarla yapılan analizlerde ise tokoferol miktarı yaklaşık aynı kalırken sterol miktarı Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen yağlardan çok daha düşük olmuştur. Bu da kahve telvesinden özellikle sterolün eldesinin Sc-CO₂ ekstraksiyonuyla seçici olarak mümkün olabileceğini göstermektedir.

Sonuçta, kahvenin tüketim yaygınlığı ve miktarı göz önüne alındığında; telveden elde edilecek yağ ya biodizel için hammadde olarak kullanılabilir ya da içerdiği tokoferol ve sterol gibi değerli bileşenler sayesinde özellikle Sc-CO₂ ekstraksiyonuyla ekstrakte edildikten sonra kozmetik, tıp ve gıda gibi alanlarda daha değerli bir ürün olarak raflardaki yerini alabilir.

KAYNAKLAR

- [1] U.S. Department of Agriculture, World market and trade (Aralık 2011), <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>, 16 Mayıs 2012.
- [2] Simões, P. C. ve Couto, R. M., (2009). "Supercritical Fluid Extraction of Lipids from Spent Coffee Grounds", The Journal of Supercritical Fluids, 51: 159–166.
- [3] Kondamudi, N., Mohapatra, S.K. ve Misra, M., (2008). "Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy", J. Agric. Food Chem. 56: 11757–11760.
- [4] Abalı, Y., Gümüş, R., Vatansever, S. ve Ersöz, N., (2009). "Türk Kahvesi Telvesinden Biodizel Üretimi", V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 2009, Diyarbakır.
- [5] Çağlarımak, N. Ve Ünal, K., (1998). "Kahve tanesinde (*C.Arabica*) Mineral Maddelerin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma", Gıda dergisi, 24:53-57.
- [6] Illycaffè S.P.A, Geography and History of Coffee, <http://www.illy.com>, 02 Mayıs 2012.
- [7] Crawford, J., (1852). "History of Coffee", Journal of the Statistical Society of London, 15: 50-58.
- [8] Mussatto, S. I., Machado, M. S., Martins, S.,(2011). "Production, Composition and Application of Coffee and Its Industrial Residues", Food Bioprocess Technol, 4:661–672.
- [9] Coffee at Work, <http://www.imall.com.sg/coffeeatwork>, 22 Temmuz 2012.
- [10] Yüceşen, D., (2012). "Kahve Telvesinin Çeşitli Alanlarda Kullanım Olanaklarının Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Kahve Cini, Kahve Nasıl Hazırlanır, <http://www.kahvecini.com>, 22 Temmuz 2012.
- [12] The Coffee Brewers, <http://www.thecoffeebrewers.com>, 22 Temmuz 2012.
- [13] Kurukahveci Mehmet Efendi Mahdumları, Türk Kahvesi, <http://www.mehmetefendi.com/mehmetefendi/index.html>, 22 Temmuz 2012.

- [14] Ateş, J. ve Velioğlu, S., (2005). “Kolesterole Karsı Yeni Silahımız: Bitki Steroller”, Gıda Mühendisliği Dergisi, 20:55-58.
- [15] Ito, V. M., Martins, P. F., Batistella, C.B. ve Wolf Maciel, M. R., Tocopherols and Phytosterols Concentration From Soybean Oil Deodorizer Distillate, http://www.enpromer2005.eq.ufri.br/nukleo/pdfs/0673_trabalho673_revisa_do.pdf, 20 ağustos 2012.
- [16] Speer K. ve Speer, I. K., (2006). “The Lipid Fraction of The Coffee Bean”, Braz. J. Plant Physiol., 18(1):201-216.
- [17] Box, G. E. P. ve Draper, N. R., (1987). “Empirical Model Building and Response Surfaces”, John Wiley & Sons.
- [18] Kassama, L. S., Shi, J. ve Mittal, G.S., (2008). “Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Lycopene from Tomato Skin with Central Composite Rotatable Design Model”, Separation and Purification Technology, 60:278–284.
- [19] International Coffee Organization, Historical Data, <http://www.ico.org/historical/2000-09/pdf/importsimalyr.pdf>, 20 Ağustos 2012.
- [20] Illycaffè S.P.A., Illycaffè History, <http://www.illy.com>, 22 Ağustos 2012.
- [21] Barista Kahvecilik Dış Ticaret ve Gıda San A.Ş, Illycaffè, http://www.barista.com.tr/asp/menu_items.asp?ID=65, 29 Temmuz 2012.

HAMMADDE POTANSİYELLERİ

Dünyada, Türkiye’de ve (bu çalışmanın bir kısmının yapıldığı ve hammaddelerin tedarik edildiği ülke olması sebebiyle) İtalya’daki mevcut kahve üretim ve tüketim potansiyelleri sırasıyla EK A’da yer alan çizelgelerde verilmiştir [1], [19].

Çizelge EK A-1 Dünyada ham kahve çekirdeği üretim miktarı¹

Ülke	2007	2008	2009	2010	2011
Brezilya	39.100	53.300	44.800	54.500	49.200
Vietnam	18.000	16.980	18.500	18.725	20.600
Kolombiya	12.515	8.664	8.100	9.500	10.500
Endonezya	7.600	9.300	10.500	9.325	7.885
Hindistan	4.660	4.375	4.850	5.100	4.800
Etiyopya	3.906	3.650	4.000	4.400	4.500
Honduras	3.642	3.225	3.550	4.000	4.100
Guatemala	4.110	3.980	4.010	3.910	3.910
Peru	2.800	4.000	3.300	4.000	3.800
Meksika	4.350	4.550	4.150	3.700	3.700
Diğer	21.070	21.379	21.021	20.748	22.051
Toplam	121.753	133.403	126.781	137.908	135.046

¹ x10⁶ çuval (bir çuval 60 kg’dır)

Çizelge EK A-2 Dünyada ham kahve çekirdeği tüketim miktarı¹

Ülke	2007	2008	2009	2010	2011
EU-27	45.885	41.815	51.880	44.925	46.600
Amerika	23.726	23.800	23.395	23.952	24.150
Brezilya	17.390	18.030	18.760	19.500	20.100
Japonya	7.060	7.025	7.035	7.250	7.125
Rusya	4.520	3.455	4.075	4.100	3.975
Filipinler	1.380	1.620	2.220	2.314	2.255
Kanada	1.960	1.940	2.010	2.300	2.100
Cezayir	2.025	2.045	2.060	2.050	2.025
İsviçre	1.710	1.800	1.950	2.200	2.000
Meksika	1.800	1.950	1.900	2.000	1.950
Diğer	19.577	20.262	20.586	21.906	21.677
Toplam	127.033	123.742	135.871	132.497	133.957

Çizelge EK A-3 Türkiye'nin ham kahve çekirdeği ithalat miktarı¹

Yıl	x10 ³ çuval
2005	0.411
2006	0.509
2007	0.530
2008	0.500
2009	0.534

Çizelge EK A-4 İtalya'nın ham kahve çekirdeği ithalat miktarı¹

Yıl	x10 ³ çuval
2005	7.269
2006	7.548
2007	8.028
2008	8.172
2009	8.078

¹ x10⁶ çuval (bir çuval 60 kg'dır)

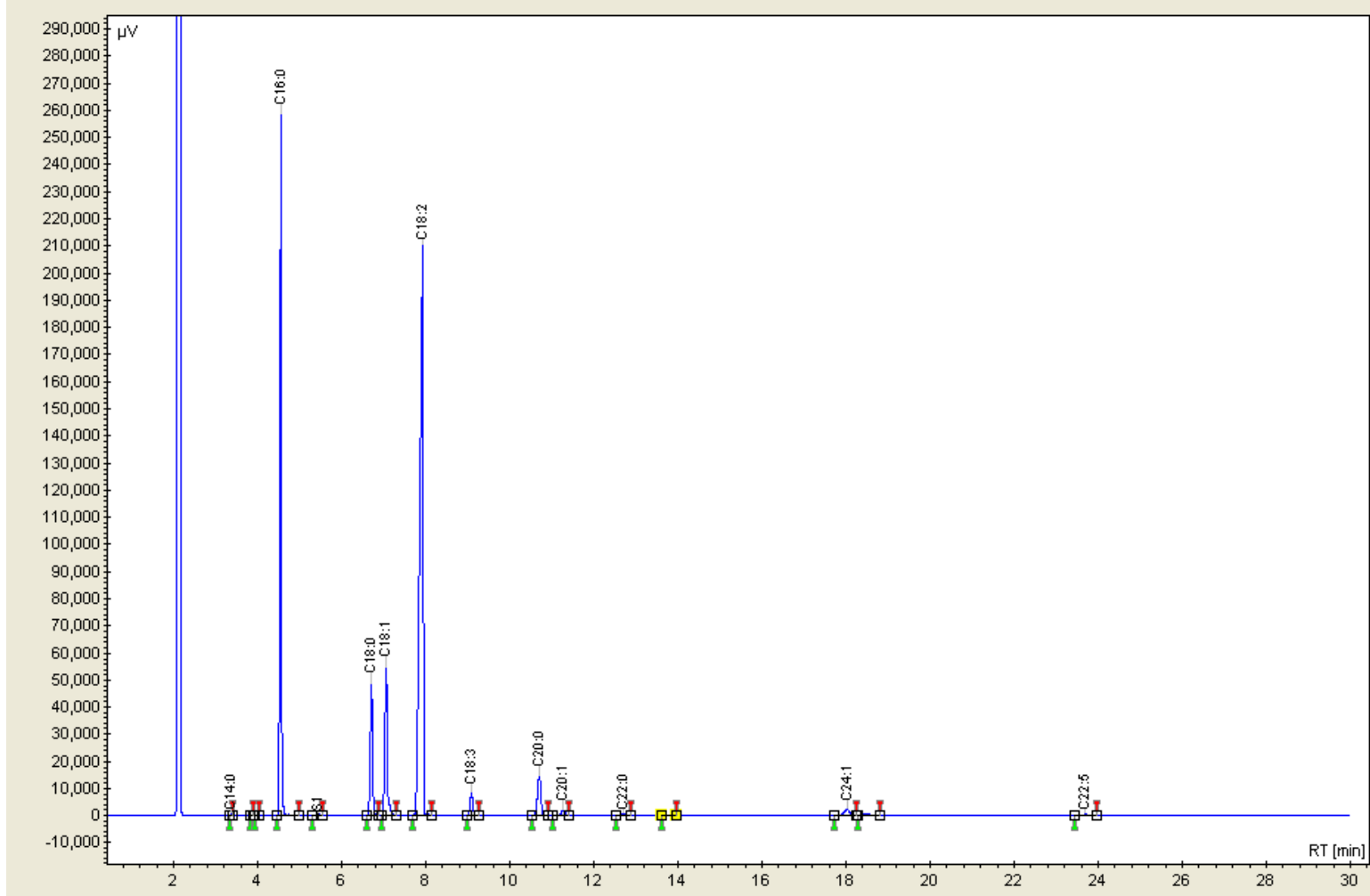
ILLY CAFFE S.P.A HAKKINDA

Illycaffè S.P.A, 1933'de Adriyatik denizinin kahvenin ilk Avrupa'ya giriş yaptığı kısmında bulunan bir liman kenti olan Trieste'de kurulmuştur. Illycaffè S.P.A'nın kurucusu olan Francesco Illy espresso kahve ile çok yakından ilgileniyordu. Bu ilgisi araştırmacı ve yenilikçi ruhuyla birleştiğinde ilk otomatik espresso makinesini icat etmiştir. Francesco Illy'nin bir diğer buluşu ise kahvenin uzun süre bozunmamasına ve uzak mesafelere gönderilmesine olanak sağlayan paketleme tekniğidir. Bu teknik, kahvenin paketlenildiği teneke kutulardaki havanın basınçlı azot gazı ile yer değiştirilmesi esasına dayanmaktadır [20].

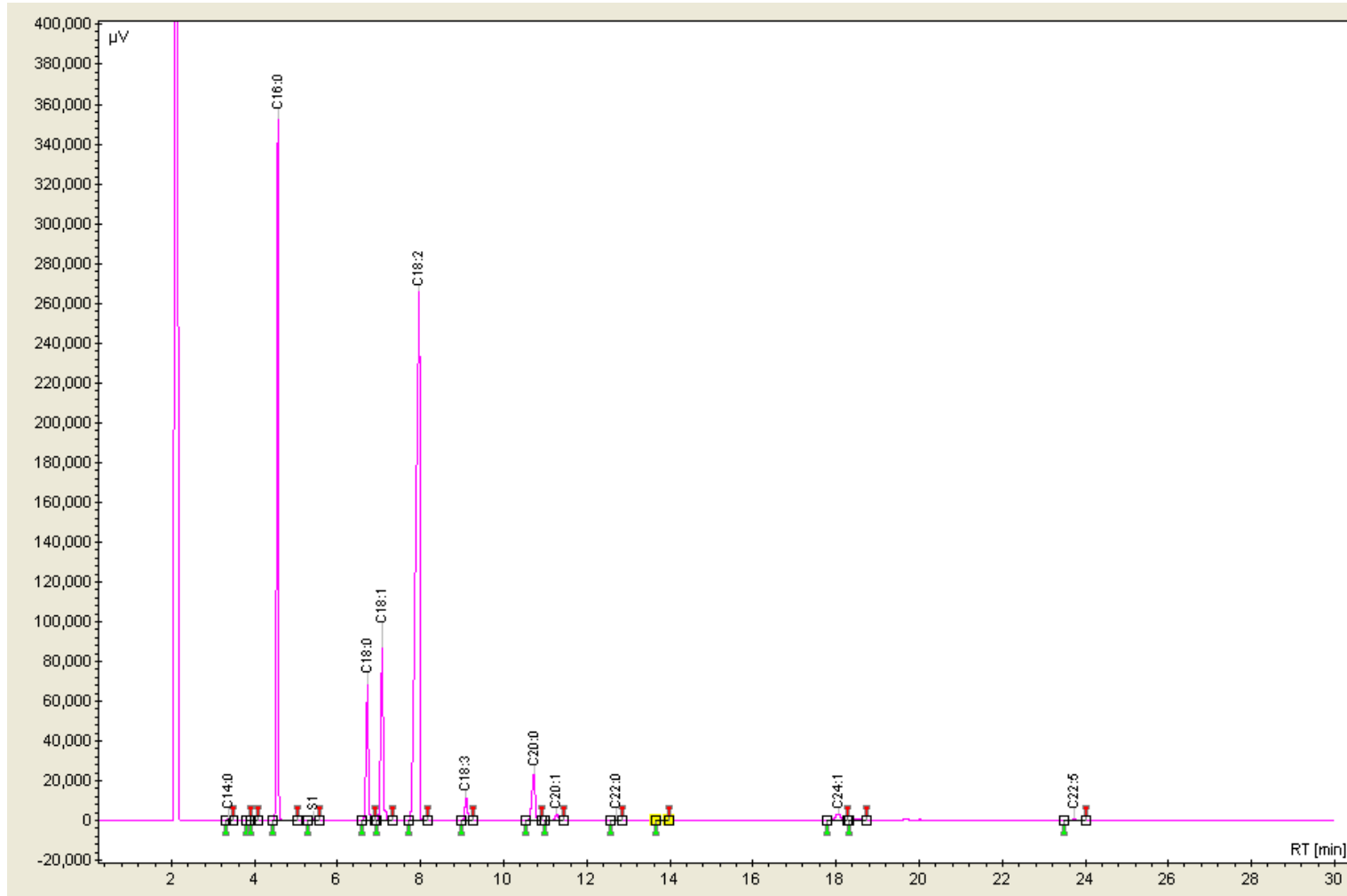
2. Dünya Savaşından sonra firmanın yönetiminin devralan Ernesto Illy'nin yaptığı en yenilik araştırma laboratuvarı kurmak olmuştur. Çeşitli üniversite ve araştırma merkezleriyle ilişki halinde de olan firma, bu şekilde birçok buluşa ve patente sahip olmuştur. Illycaffè tüm bu yaptıklarıyla pazarda sağlam bir yere sahip olurken kaliteli kahvenin dünyaya sunulmasını ve İtalyan tipi kahve yapma tekniğinin yaygınlaşmasını sağlamıştır. Halen ailenin üyeleri tarafından yönetilen Illycaffè S.P.A, dokuz ayrı bölgede yetiştirilen %100 *Arabica* çekirdeklerinden oluşan kahve harmanından üretim yapmaktadır. Ürettikleri kahvenin kalitesi ve fiyatı nedeniyle kahve dünyasının Ferrari'si olarak anılmaktadır. Illycaffè 140 ülkede günde ortalama 6 milyon fincan tüketilmektedir. Bu da yaklaşık 45 ton kavrulmuş ve öğütülmüş kahve anlamına gelmektedir [20], [21].

EKSTRAKTLARA AİT GC KROMATOGRAMLARI

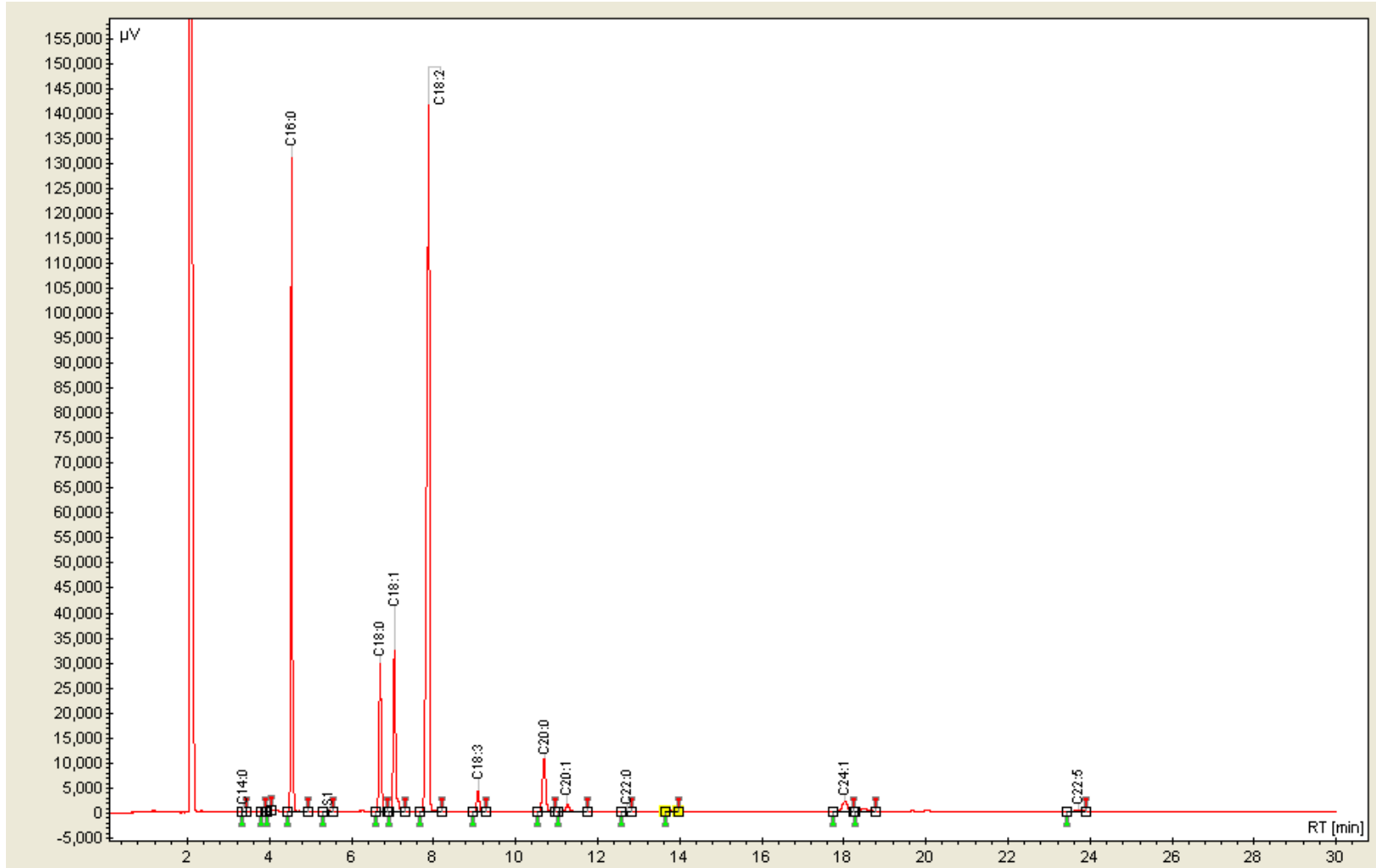
Bazı ekstrakt numunelerinin yağ asidi metil ester (FAME) ve sterol-tokoferol bileşimlerini gösteren GC kromatogramları bu bölümde verilmiştir.



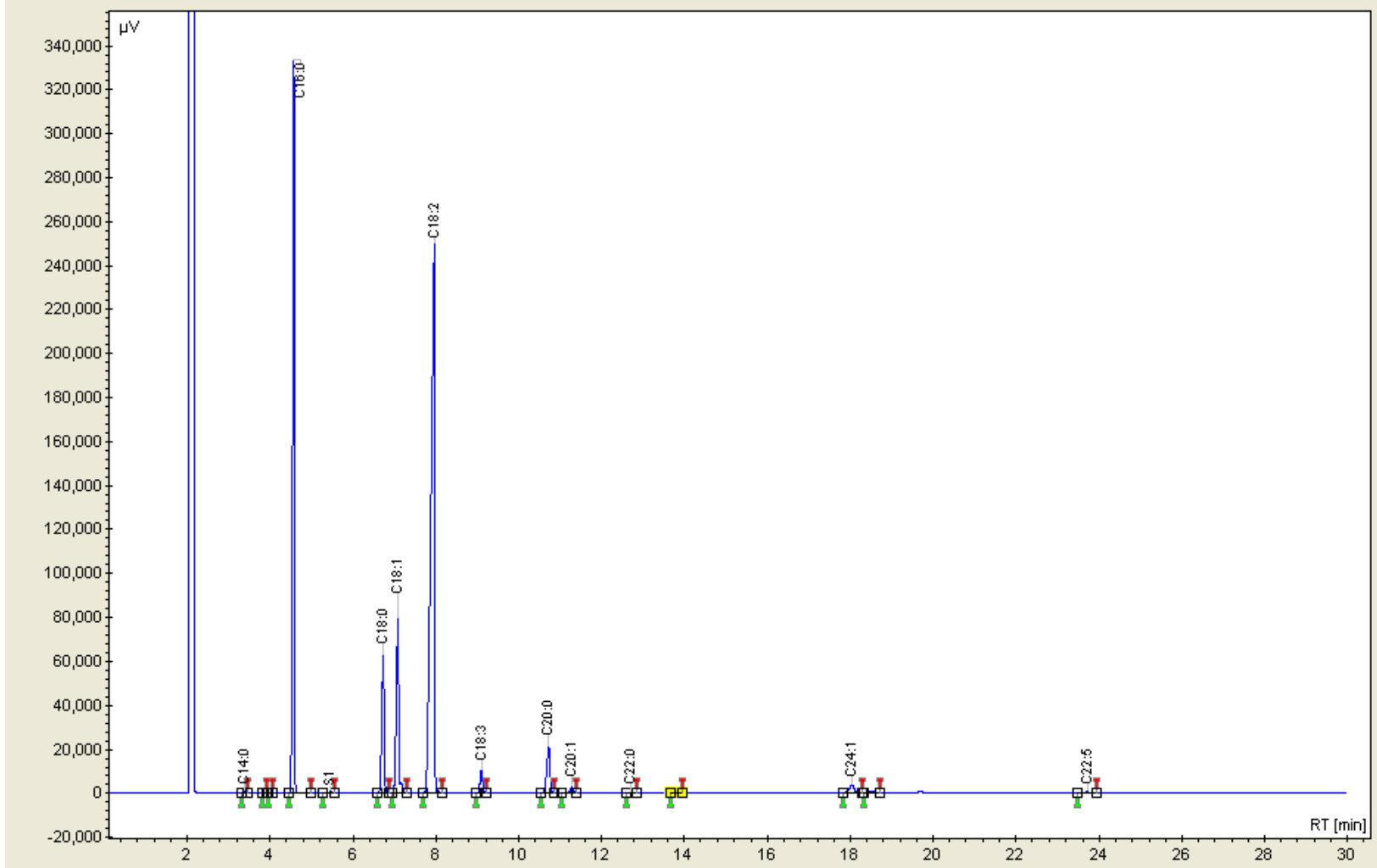
Şekil EK C-1 Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (I) nolu kahve telvesi yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



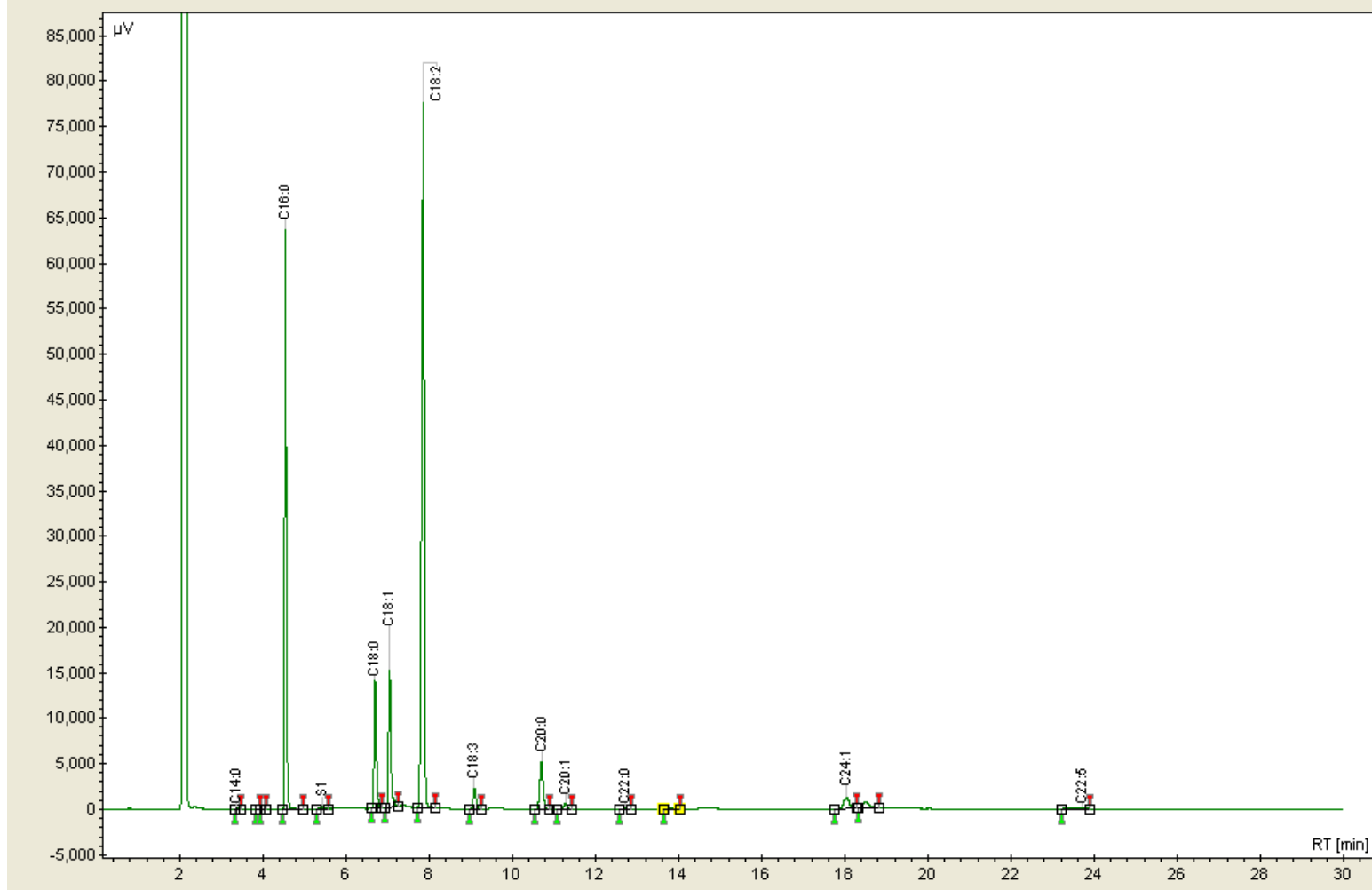
Şekil EK C-2 Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (II) nolu kahve telvesi yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



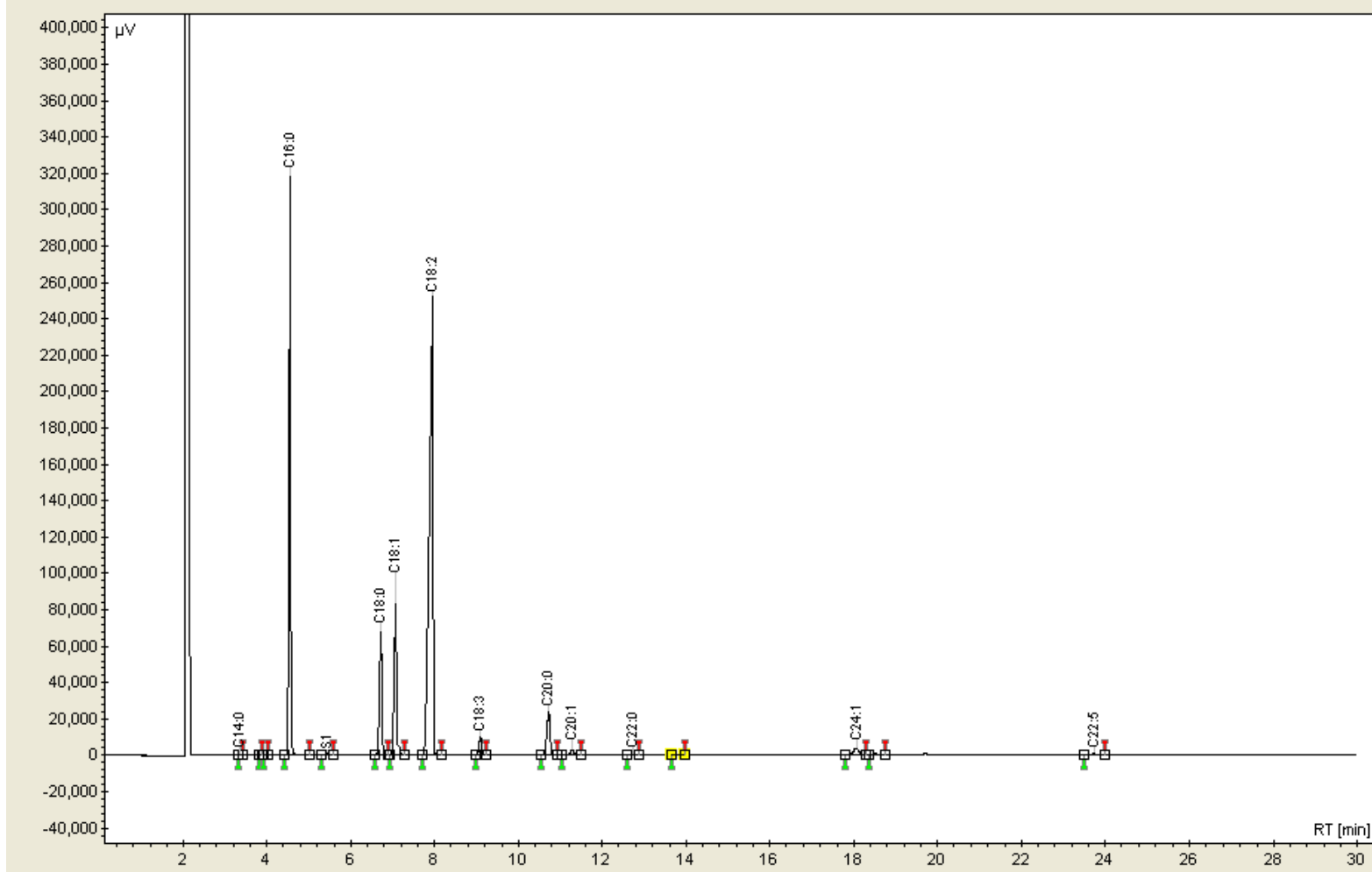
Şekil EK C-3 Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesi yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



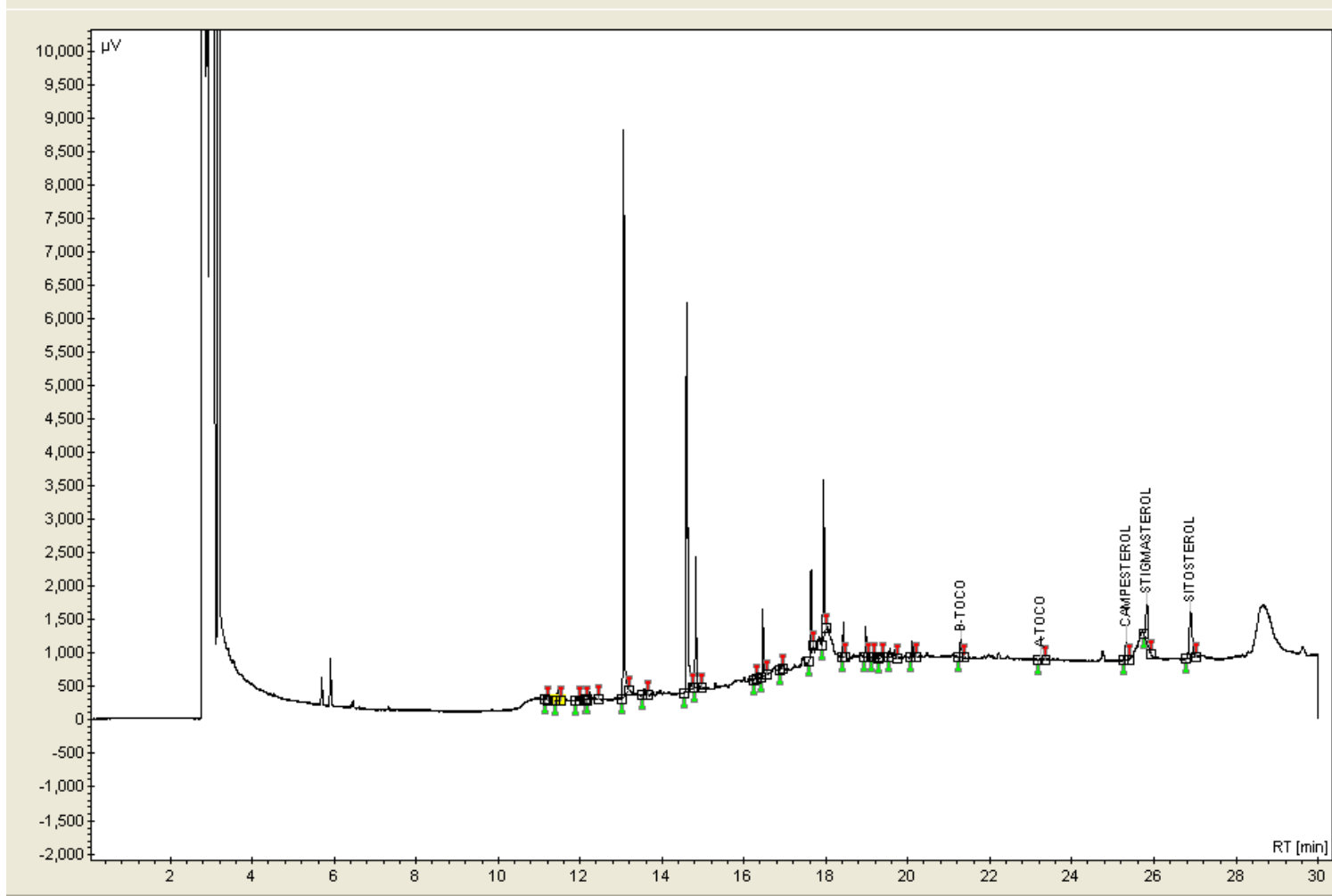
Şekil EK C-4 Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesi yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



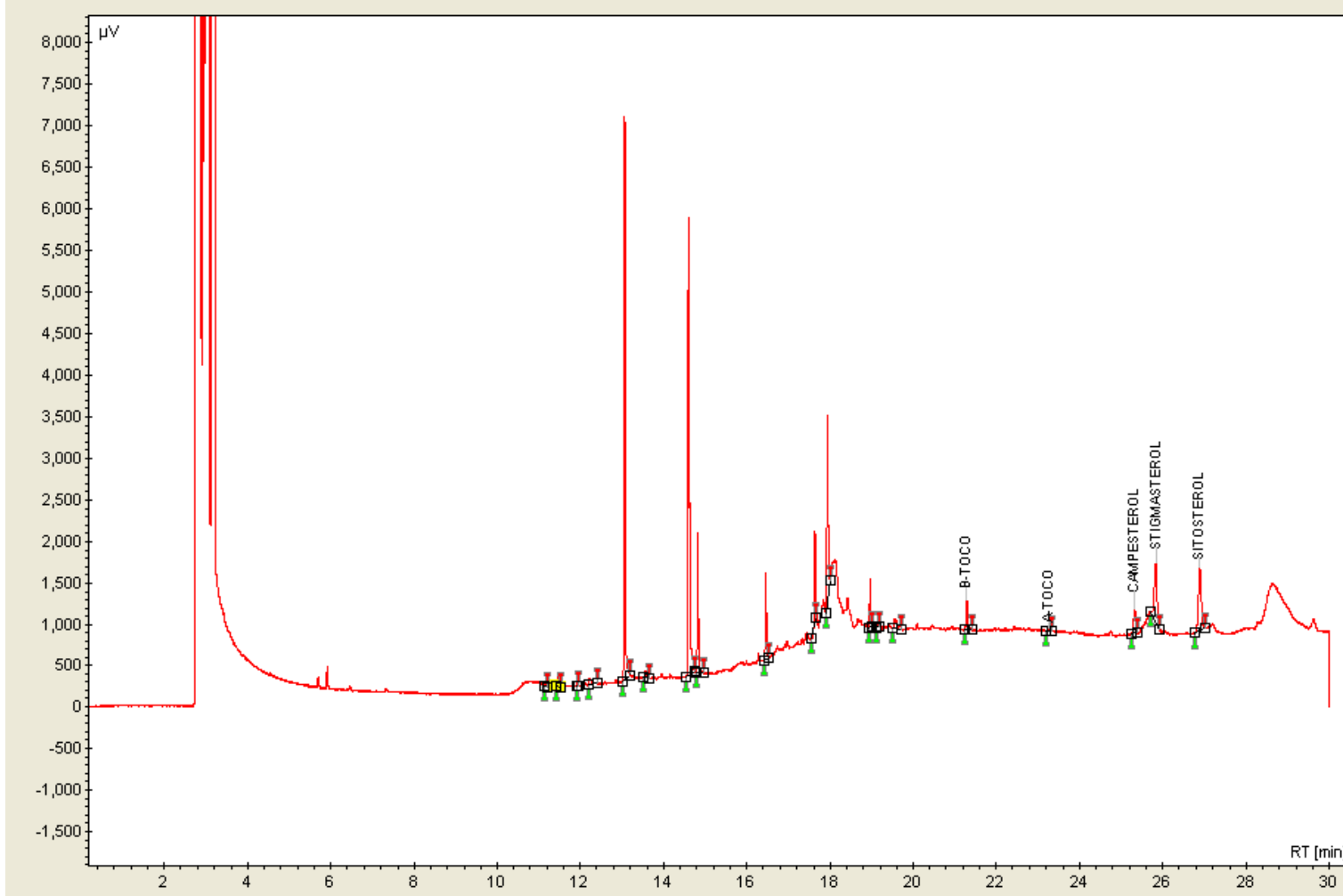
Şekil EK C-5 Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



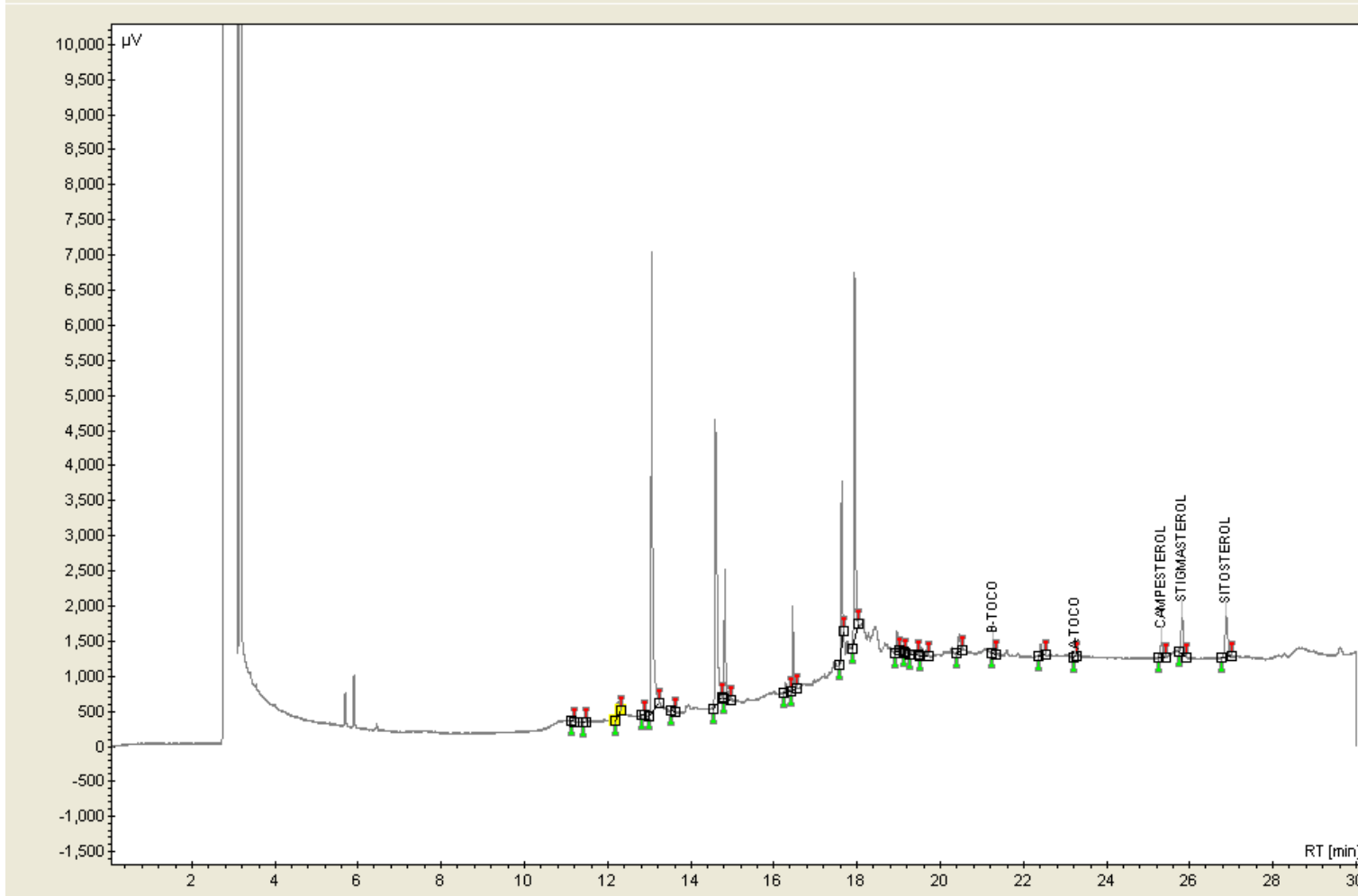
Şekil EK C-6 Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait FAME analizinin GC kromatogramı



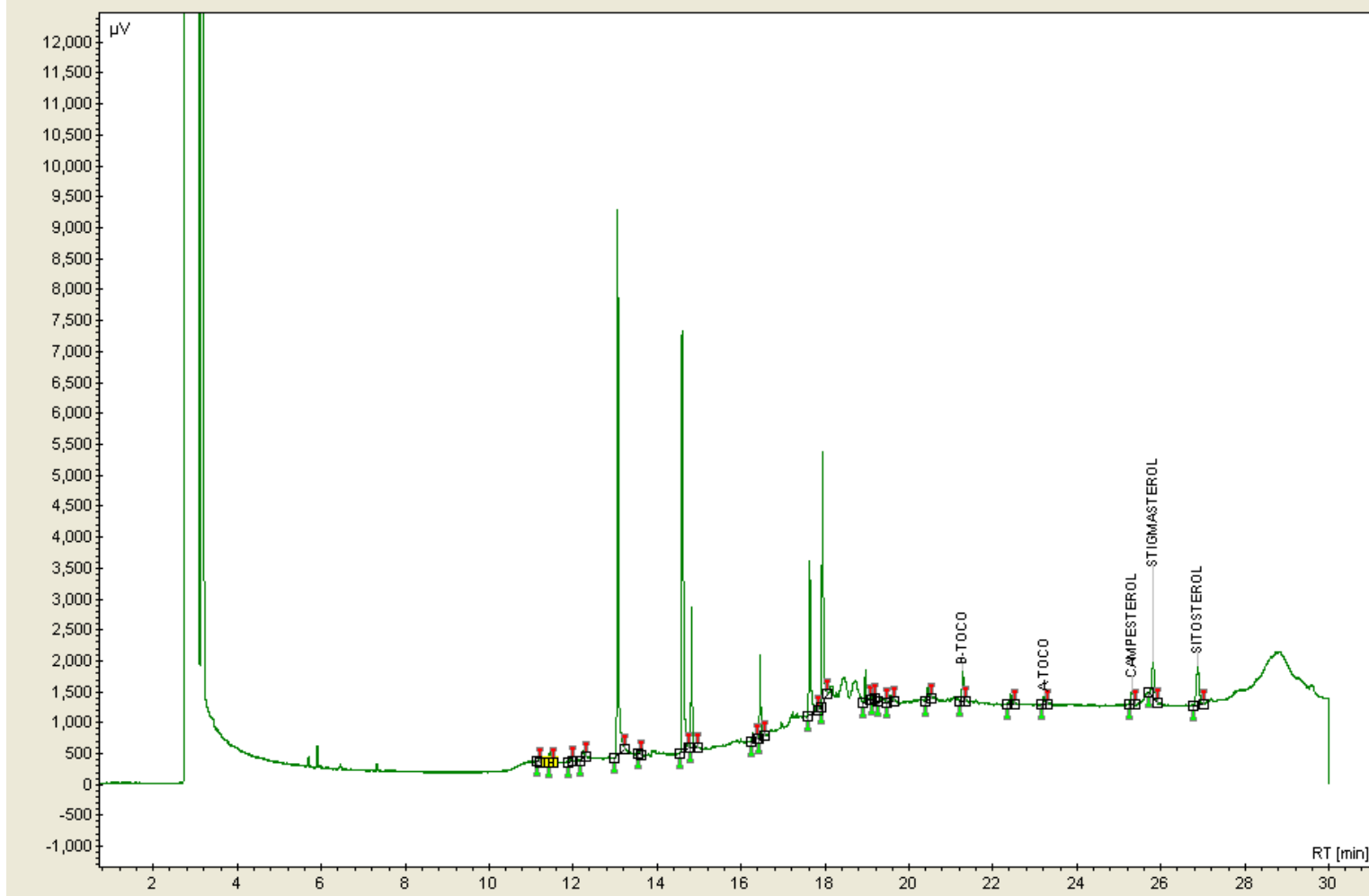
Şekil EK C-7 Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı



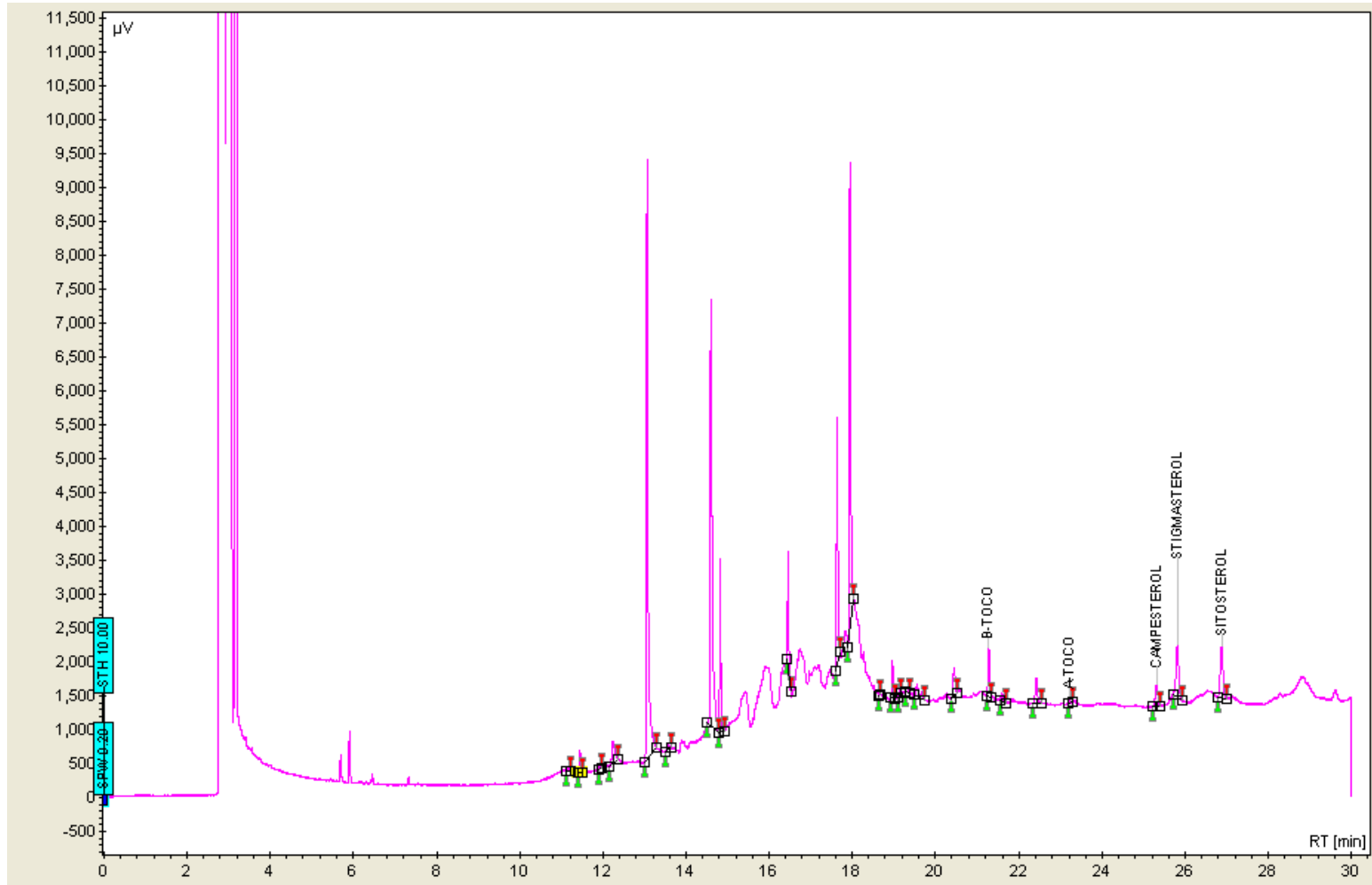
Şekil EK C-8 Optimum yağ miktarının elde edildiği şartlarda Sc-CO₂ ekstraksiyonu ile ekstrakte edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı



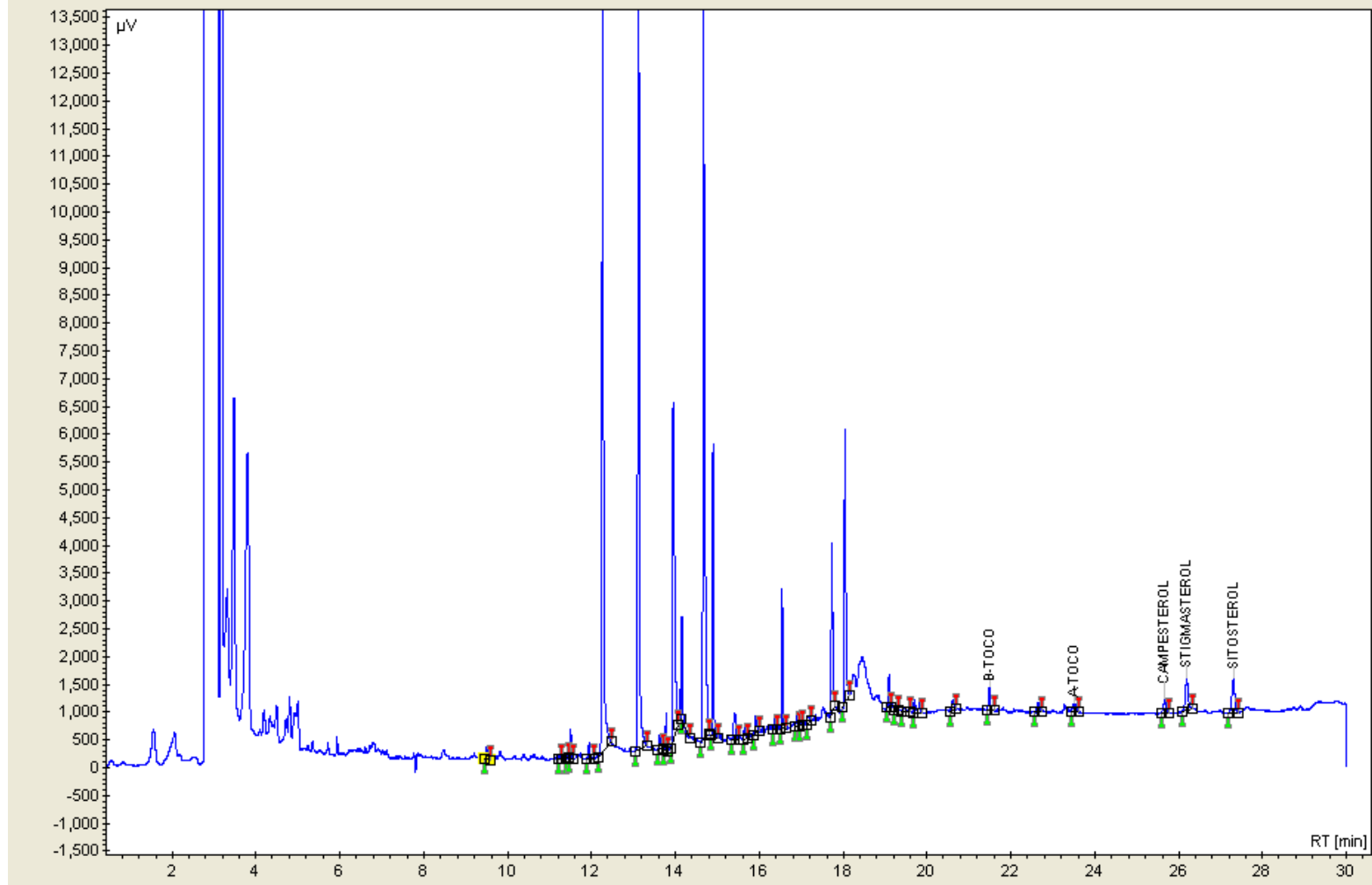
Şekil EK C-9 Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı



Şekil EK C-10 Soxhlet ekstraksiyonu (n-hekzan) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı



Şekil EK C-11 Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (I) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı



Şekil EK C-12 Soxhlet ekstraksiyonu (DCM) ile elde edilen (II) nolu kahve telvesinin yağına ait tokoferol-sterol analizinin GC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Hakan BULUT
Doğum Tarihi ve Yeri :14.10.1984-İstanbul
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :bulhakan@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	İnönü Üniversitesi	2008
Lise		İbrahim Turhan Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009	Euromis Kimya ve Dış Ticaret Ltd.	Kalite Kontrol Sorumlusu

YAYINLARI

Bildiri

1. "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-Value Substances from Sunflower Acid Oils" Euro Fed Lipids Congress, Oils, Fats and Lipids, September 18-21, 2011, Rotterdam

Proje

1. 11M009 numaralı "Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonu ile Ayçiçek Asit Yağından Değerli Bileşenlerin Eldesi" adlı TÜBİTAK projesi (bursiyer)