



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Anason toh. süp. eks. yön.
esan. yağ eld.

Yüksek Lisans Tezi

Mürsel Söyler

12/

Kim.

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

108

ANASON TOHUMLARINDAN
SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE
ESANSİYEL YAĞ ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA . MÜH . MÜRSEL SÖYLER

İSTANBUL 1992

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

	. R 361
Kot	: 123
Alındığı Yer	: Y.T.Ü
Tarih	: 22.3.96
Fatura	:
Fiyatı	: 125.000.-
Ayniyat No	: 1-1
Kayıt No	: 51956
UDC	:
Ek	: 4. Ad. Fotoğraf

Y. T. Ü.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI

TEŞEKKÜR

S. 113

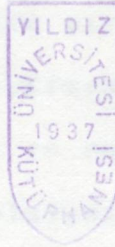
Ek. 20, 29.

Ek. 4 Fot.

ANASON TOHUMLARINDAN

SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE

ESANSİYEL YAĞ ELDESİ



123

Tez Savunma Tarihi :

Tez Yöneticisi :

Jüri Üyeleri :

Bu tez Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Fon Proje No: 90-A-04-08-07)

TEŞEKKÜR

SAYFA NO

Bu çalışmada beni sürekli destekleyerek çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Prof.Dr.Salih DİNÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya mali destek sağlayan Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YUAF, 90-A-04-08-07); çalışmalarım sırasında devamlı ilgi ve desteğini gördüğüm arkadaşlarım Uzman Kimya Yüksek Müh. Nalan ADAŞOĞLU ve Arş.Gör.Fatma KARACA'ya; kromatografik analizlerim sırasında değerli yardımlarını gördüğüm arkadaşım Arş.Gör.Kimya Yüksek Müh.Gülseren YALIN'a; deneysel cihazın yapımı ve sonraki aşamalarında gösterdikleri yardım ve anlayış dolayısıyla RAŞ Erikman Kardeşler Makina ve Elektrik Sanayii Sahibi Remzi ERİKMAN ve değerli usta Fethi MUSLU'ya; çalışmalarım sırasında TÜBİTAK'ın kütüphane ve laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Prof.Dr. Mehmet PALA'ya; TÜBİTAK'ta gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen Kimya Müh. Mustafa YILDIZ ve Gıda Yüksek Müh. Nevin BAŞOĞLU'na; çalışmalarım sırasında ilgisini esirgemeyen çok değerli hocam Prof.Dr.Edip BÜYÜKKOCA'ya; tezin tamamlanması aşamasında tezi okuyarak değerli önerilerde bulunan hocam Yrd.Doç.Dr.Esen BOLAT'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana en samimi desteklerini göstererek bugüne gelmemi sağlayan biricik aileme en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜR.....	111
İÇİNDEKİLER.....	1v
ÖZET.....	v111
SUMMARY.....	1x
TABLO LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	x11
SEMBOLLER.....	xv111
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	2
BÖLÜM 2.....	5
ESANSİYEL YAĞLAR ve ANASON ESANSİYEL YAĞI.....	6
2.1. ESANSİYEL YAĞLAR.....	6
2.1.1. Genel Bilgi.....	6
2.1.2. Esansiyel Yağların Bileşimleri...	7
2.1.3. Esansiyel Yağların Üretim	
Yöntemleri.....	9
2.1.3.1. Destilasyon Yöntemi.....	9
2.1.3.1.1. Su Destilasyonu	10
2.1.3.1.2. Su ve Buhar	
Destilasyonu.	11
2.1.3.1.2. Buhar Desti-	
lasyonu.....	12
2.1.3.2. "Enfleurage" Yöntemi....	14
2.1.3.3. Maserasyon ve Ekspresyon	
Yöntemleri.....	15
2.1.3.4. Çözücü Ekstraksiyonu....	15
2.1.4. Esansiyel Yağların Analizi.....	16

2.1.4.1. Esansiyel Yağların Fiziksel Analizi.....	16
2.1.4.2. Esansiyel Yağların Kimyasal Analizi.....	18
2.1.5. Esansiyel Yağların Sağlık Açısından Değerlendirilmesi.....	18
2.1.6. Esansiyel Yağların Kullanım Alanları	19
2.2. ANASON ESANSİYEL YAĞI.....	19
2.2.1. Genel Bilgi.....	19
2.2.2. Anason Tohumu ve Esansiyel Yağının Bileşimi ve Özellikleri.....	21
2.2.3. Anason Esansiyel Yağının Kalitesinin İyileştirilmesi.....	28
2.2.4. Anason Esansiyel Yağının Kullanım Alanları.....	31
BÖLÜM 3.....	33
SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU.....	34
3.1. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	34
3.2. SCE' TEMEL İLKESİ.....	38
3.3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN OLARAK CO ₂ KULLANIMI	39
3.4. SCE YÖNTEMİNİN KULLANIM ALANLARI.....	39
3.4.1. Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları	39
3.4.2. Diğer Sanayiilerde Uygulama Alanları.....	42
3.5. SCE YÖNTEMİNİN ÜSTÜNLÜKLERİ.....	42

	<u>SAYFA NO</u>
BÖLÜM 4.....	45
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	45
4.1. DENEY DÜZENEĞİNİN TANITIMI.....	46
4.2. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN HAMMADDELER.	50
4.3. DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI.....	50
4.4. DENEYSEL İŞLEM.....	51
4.4.1. Sonuçları Bildirilen Deneylerde	
Gerçekleştirilen Süperkritik Akışkan	
Ekstraksiyonu.....	51
4.4.2. Yağ Veriminin Belirlenmesi.....	54
4.4.3. Anason Esansiyel Yağının Kromatog-	
rafik Analizi.....	57
BÖLÜM 5.....	58
BULGULAR ve TARTIŞMA.....	59
5.1. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE EKSTRAKSİYON	
SÜRESİNİN ETKİSİ.....	62
5.2. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE SICAKLIK ETKİSİ	63
5.3. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE BASINÇ ETKİSİ..	63
5.4. ÖRNEKLERİN GAZ KROMATOĞRAFİK ANALİZİ.....	64
5.4.1. Ham Anason Tohumu Esansiyel Yağının	
Gaz Kromatografik Analiz.....	65
5.4.2. SCE ile Elde Edilen Esansiyel Yağın	
Gaz Kromatografik Analizi.....	66
5.4.3. Derişik Çözeltilerin Gaz Kromatografik	
Analizi.....	69
5.4.4. Standart t-Anetol Numunesinin Gaz	
Kromatografik Analizi.....	69

BÖLÜM 6.....	71
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	72
6.1. SONUÇLAR.....	72
6.2. ÖNERİLER.....	73
6.2.1. Ekstraksiyon Deney Düzenine	
Ait Öneriler.....	73
6.2.2. Ekstraksiyon Parametrelerine Ait	
Öneriler.....	74
KAYNAKLAR.....	76
EK 1. SEYRELTİK ETİL ALKOL- ETER-ANASON ESANSİYEL	
YAĞI ÖRNEKLERİNE AİT KROMATOGRAMLAR.....	80
EK 2. DERİŞİK ETİL ALKOL-ETER-ANASON ESANSİYEL YAĞI	
ÖRNEKLERİNE AİT KROMATOGRAMLAR.....	92
EK 3. SCE SONRASI ANASON TOHUMLARINDAN SU DESTİLAS-	
YONU İLE ELDE EDİLEN ANASON ESANSİYEL YAĞINA	
AİT KROMATOGRAMLAR.....	100
EK 4. SCE YÖNTEMİYLE ANASON ESANSİYEL YAĞI ELDESİ	
DENEYSEL ÇALIŞMALARINDA KULLANILAN DENEY	
DÜZENİNE AİT ŞEKİLLER.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÖZET

Bu çalışmada son yıllarda çeşitli sanayii dallarında kullanım alanı bulan süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yönteminin ilkesi ile kullanılan deneysel akış diyagramı kısaca açıklanmış ve karbon dioksit'in süperkritik özellikleri nedeniyle uygun bir çözücü olduğu belirtilmiştir.

Süperkritik karbon dioksit ekstraksiyon yöntemiyle bitkisel bir kaynak olan anason tohumundan esansiyel yağ ekstraksiyonu deneysel olarak araştırılmıştır. Yağ verimi üzerinde etkili olan ekstraksiyon parametrelerinden sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresi değişken olarak seçilmiş, sırası ile 40-60°C ($T_r=1,029-1.095$), 90-110 atm. ($P_r=1.235-1.51$) ve 2-6 saat aralıkları gözönüne alınmıştır. Seçilen ekstraksiyon parametrelerinin süperkritik ekstraksiyonla ayrılmış esansiyel yağın verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen esansiyel yağ gaz kromatografisiyle nitel olarak incelenmiştir.

Anason esansiyel yağının süperkritik ekstraksiyonu, esansiyel yağ ekstraksiyonu için düşünülmüş ve yaptırılmış 1 l'lik paslanmaz çelik bir otoklavda gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar, belirlenen şartlar aralığında esansiyel yağ veriminin basınç ve ekstraksiyon süresindeki artış ile arttığını, buna karşılık sıcaklık artışıyla azaldığını göstermiştir. Ayrıca en yüksek yağ veriminin sağlandığı optimum koşullar; 40°C ve 110 atm. olarak saptanmıştır. Ekstraksiyon süresi ise, laboratuvarında çalışma olanakları düşünülerek ve 4 saat ile 6 saat arasında az bir fark olduğu görülerek, 4 saat olarak seçilmiştir.

SUMMARY

In this study, the principles of supercritical fluid extraction which has recently gained importance and the advantages of carbon dioxide as a supercritical fluid were explained. The experimental flow diagram used was briefly described.

Extraction of the essential oil of the anise seed by supercritical carbon dioxide extraction was experimentally investigated. Temperature, pressure and extraction time were chosen as extraction parameters and were varied within ranges of 40-60°C ($T_r = 1.029-1.095$), 90-110 atm. ($P_r = 1.235-1.51$) and 2-6 h, respectively. The effect of these parameters on the yields of essential oil isolated by supercritical carbon dioxide extraction were investigated. The essential oil obtained was qualitatively analyzed by gas chromatography.

Supercritical carbon dioxide extraction of anise seed was carried out in a one liter capacity stainless steel batch autoclave which was specially designed and manufactured for the supercritical fluid extraction of essential oils.

The results showed that the essential oil yield increases with increase in pressure and extraction time, but decreases with increase in temperature, in the ranges studied. The optimum conditions for high essential oil yield were determined to be 40°C and 110 atm. The extraction time was selected as 4 hours because of laboratory limitations and because there was little difference in yields obtained for 4 hours and 6 hours of extraction times.

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

	SAYFA NO
Tablo 2.1. Defne ve Fesleğenin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	17
Tablo 2.2. Defne ve Fesleğenin Bazı Kimyasal Özellikleri.....	18
Tablo 2.3. Türkiye'de Anason Ekimi, Üretimi ve Verimi.....	21
Tablo 2.4. Anason Tohumlarının Bileşimi ve Özellikleri.....	22
Tablo 2.5. Anason Esansiyel Yağının Çeşitli Özellikleri.....	23
Tablo 2.6. Anason Esansiyel Yağlarının Bileşimleri	25
Tablo 2.7. Kanada Anason Tohumlarının Esansiyel Yağ Bileşimleri.....	26
Tablo 2.8. Dektfiye Anason Esansiyel Yağının Bileşimleri.....	30
Tablo 3.1. Bazı Süperkritik Çözücülerin Kritik Özellikleri.....	36
Tablo 3.2. Farklı Akışkan Hallerinin Fiziksel Özellikleri.....	37
Tablo 3.3. SC-CO ₂ Ekstraksiyonunun Gıda Sanayiindeki Kullanım Alanları.....	41
Tablo 4.1. Esansiyel Yağ Eldesinde Uygulanan Deneysel Şartlar.....	50
Tablo 4.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları..	57
Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalara Ait Toplu Sonuçlar.....	61

Tablo 5.2. Ekstraksiyon Süresi-Verim İlişkisi

Verileri.....SAYFA NO 62

Tablo 5.3. Sıcaklık-Verim İlişkisi Verileri..... 63

Tablo 5.4. Basınç-Verim İlişkisi Verileri..... 9 64

Şekil 2.2. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su Destilasyon Düzenegi..... 10

Şekil 2.3. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su ve Buhar Destilasyonu Düzenegi..... 11

Şekil 2.4. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Buhar Destilasyonu Düzenegi..... 12

Şekil 2.5. Donma Noktası Tayin Cihazı..... 17

Şekil 2.6. Kaynama Noktası Tayin Cihazı..... 17

Şekil 2.7. Çeyne Anasonu Esansiyel Yağının İnfrared Spektrumu..... 23

Şekil 2.8. "Food Chemicals Codex" Standartı Anason Esansiyel Yağının İnfrared Spektrumu..... 23

Şekil 2.9. Anason Esansiyel Yağına Ait Tipik Bir Kromatogramı..... 24

Şekil 2.10. Pilet Üründe Anason Esansı Üretimi Düzenegi..... 29

Şekil 3.1. Saf Bir Madde İçin Basınç-Özgül Harita Faz Diyagramı..... 35

Şekil 3.2. Saf Bir Madde İçin Sıcaklık-Basınç Faz Diyagramı..... 35

Şekil 3.3. İndirgenmiş Basınç-Yoğunluk İlişkisi..... 37

Şekil 3.4. SC-CO₂ Ekstraksiyonunda İşlem Bölge-leri..... 40

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

SAYFA NO

Şekil 2.1. Bitkisel Kaynaklardan Esansiyel Yağ Üretim Şeması.....	9
Şekil 2.2. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su Desti- lasyon Düzenegi.....	10
Şekil 2.3. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su ve Buhar Destilasyonu Düzenegi.....	11
Şekil 2.4. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Buhar Destilasyonu Düzenegi.....	12
Şekil 2.5. Donma Noktası Tayin Cihazı.....	17
Şekil 2.6. Kaynama Noktası Tayin Cihazı.....	17
Şekil 2.7. Çeşme Anasonu Esansiyel Yağının Enfrared Spektrumu.....	23
Şekil 2.8. "Food Chemicals Codex" Standartı Anason Esansiyel Yağının İnfrared Spektrumu.....	23
Şekil 2.9. Anason Esansiyel Yağına Ait Tipik Bir Kromatogramı.....	24
Şekil 2.10. Pilot Ölçekte Anason Esansı Üretimi Düzenegi.....	29
Şekil 3.1. Saf Bir Madde İçin Basınç-Özgöl Hacim Faz Diyagramı.....	35
Şekil 3.2. Saf Bir Madde İçin Sıcaklık-Basınç Faz Diyagramı.....	35
Şekil 3.3. İndirgenmiş Basınç-Yoğunluk İlişkisi	37
Şekil 3.4. SC-CO ₂ Ekstraksiyonunda İşlem Bölge- leri.....	40

Şekil 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ekstraktör Otoklav.....	49
Şekil 4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek ve Akış Şeması.....	53
Şekil 4.3. Sudan Hafif Esansiyel Yağ Miktar Belirleme Düzenegi.....	54
Şekil 4.4. Sudan Ağır Esansiyel Yağ Miktar Belirleme Düzenegi.....	54
Şekil 4.5. Anason Tohumlarının Esansiyel Yağ Miktarını Belirleme Düzenegi.....	55
Şekil 4.6. Gaz Kromatograf Sistemi.....	58
Şekil 5.1. Ham Anason Tohumu Esansiyel Yağının Kromatogramı.....	66
Şekil 5.2. Esansiyel Yağların Karışımlarını Deriştirme Düzenegi.....	68
Şekil 5.3. Standart t-Anetol Numunesine Ait Kromatogram	69
Şekil E.1.1.Örnek 1'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	81
Şekil E.1.2.Örnek 2'ye Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	82

Şekil E.1.3. Örnek 3'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	83
Şekil E.1.4. Örnek 4'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	84
Şekil E.1.5. Örnek 5'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	85
Şekil E.1.6. Örnek 6'ya Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	86
Şekil E.1.7. Örnek 7'ye Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişelerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	87
Şekil E.1.8. Örnek 2'ye Ait I.Yıkama Şişesi İçerisindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	88
Şekil E.1.9. Örnek 2'ye Ait II ve III Yıkama Şişelerindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	89

Şekil E.1.8. Örnek 2'ye Ait I.Yıkama Şişesi İçerisindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı	88
Şekil E.1.9. Örnek 2'ye Ait II ve III.Yıkama Şişelerindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	89
Şekil E.1.10.Örnek 7'ye Ait I.Yıkama Şişesi İçerisindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	90
Şekil E.1.11.Örnek 7'ye Ait I ve II. Yıkama Şişelerindeki Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı.....	91
Şekil E.2.1. Örnek 1'e Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	93
Şekil E.2.2. Örnek 2'ye Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	94
Şekil E.2.3. Örnek 3'e Ait I,II ve III. Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	95
Şekil E.2.4. Örnek 4'e Ait I, II ve III. Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	96

Şekil E.2.5. Örnek 5'e Ait I,II ve III.Yıkama Şişe- lerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	97
Şekil E.2.6. Örnek 6'ya Ait I,II ve III.Yıkama Şişe- lerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı.....	98
Şekil E.2.7. Örnek 7'ye Ait I,II ve III.Yıkama Şi- şelerindeki Toplam Seyreltik Çözelti- nin Derişiklendirilmesi İle Elde Edi- len Çözeltinin Kromatogramı.....	99
Şekil E.3.1. Örnek 1 Deney Sonucunda Tohum İçeri- sinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram.....	101
Şekil E.3.2. Örnek 2 Deney Sonucunda Tohum İçerisin- de Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	102
Şekil E.3.3. Örnek 3 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	103
Şekil E.3.4. Örnek 4 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	104
Şekil E.3.5. Örnek 5 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	105
Şekil E.3.6. Örnek 6 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	106
Şekil E.3.7. Örnek 7 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram	107

SİMBOLLER

Şekil E.4.1. Ekstraktör Otoklavın Önden Görünüşü.....	109
Şekil E.4.2. Deneysel Düzenegin Ayrıntılı Görünüşü...	110
Şekil E.4.3. Soğutma Banyosu Yıkama Şişeleri ve Isıtma Bandının Ayrıntılı Görünüşü.....	111
Şekil E.4.4. Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmaya Ait Bir Görünüş.....	112

T	: Ekstraksiyon Sıcaklığı
T_c	: Karbon Dioksit İçin Kritik Sıcaklık
T_r	: İndirgenmiş sıcaklık, $(T_r = T/T_c)$

Grek Harfleri

η	: Ekstraksiyon Verimi
ρ	: SC-CO ₂ Yoğunluğu
ρ_c	: Karbon Dioksit İçin Kritik Yoğunluk
ρ_r	: İndirgenmiş Yoğunluk, $(\rho_r = \rho/\rho_c)$
Ω	: Ekstraksiyon Sayısı

SEMBOLLER

P	: Ekstraksiyon Basıncı
P_c	: Karbon Dioksit İçin Kritik Basınç
P_r	: İndirgenmiş Basınç, ($P_r = P/P_c$)
$SC-CO_2$	: Süperkritik Karbon Dioksit
SCE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
T	: Ekstraksiyon Sıcaklığı
T_c	: Karbon Dioksit İçin Kritik Sıcaklık
T_r	: İndirgenmiş sıcaklık, ($T_r = T/T_c$)

Grek Harfleri

η	: Ekstraksiyon Verimi
ρ	: $SC-CO_2$ Yoğunluğu
ρ_c	: Karbon Dioksit İçin Kritik Yoğunluk
ρ_r	: İndirgenmiş Yoğunluk, ($\rho_r = \rho / \rho_c$)
θ	: Ekstraksiyon Süresi

GİRİŞ

Değişik madde karışımlarını ayırma yöntemleri içinde destilasyon ve ekstraksiyon endüstriyel açıdan en yaygın kullanım alanı bulan yöntemlerdir. Destilasyon, düşük sıcaklıkta kaynayan bir veya birkaç uçucu bileşenin sıvı karışımlardan buharlaştırma ve daha sonra yoğunlaştırma yoluyla ayrılmasını sağlayan ısı bir ayırma işlemidir. Ekstraksiyon ise, belli bir bileşeni sıvı ve katı karışımlardan veya maddelerden çözücüler yardımıyla ayırma işlemidir.

Düşük buhar basıncına sahip bileşenlerin birbirinden tamamen ayrılması için karışımın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekmektedir. Dolayısıyla destilasyonun ısıya duyarlı karışımların ayrılmasında sınırlı ölçüde kullanımı söz konusudur. Bu durum destilasyon işleminin uygulama alanını sınırlamaktadır (1). Ekstraksiyon işleminde ise; bileşenlerin her zaman saf olan madde komplekslerinden ekstrakte edilememesi, yani istenmeyen bazı bileşenlerin de birlikte ekstraksiyonu, bu yöntemi sınırlamaktadır. Özellikle gıda sanayiinde organik çözücülerin ekstrakte edilen ürünlerde az da olsa kalmaları bu yöntemin kullanımını engellemektedir (2).

Son yıllarda ise süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Akışkanlar; yüksek basınç altında süperkritik faz bölgesinde çözücü olarak kullanım özelliği kazanır. Süperkritik özellik gösteren akışkanlar göreceli olarak yüksek olan yoğunlukları nedeniyle iyi bir çözücü gücüne sahiptir. Düşük viskoziteleri ve yüksek difüzyon

özellikleri nedeniyle de katı maddelere iyi nüfuz etme yeteneği gösterirler. Bu özellikler süperkritik akışkanlara önemli bir kütle aktarımı kapasitesi vermektedir.

Süperkritik ekstraksiyonun (SCE) etkinliği şu şekilde belirginleşmektedir:

a. Çözücünün basınca, sıcaklığa ve böylece yoğunluğuna bağlı olarak çözünürlüğündeki önemli değişimler;

b. Çözücünün kritik basınca yaklaştıkça seçiciliğinde gözlenen yükselme;

c. Ekstrakt maddenin molekül ağırlığı ile çözünürlüğündeki değişme.

Süperkritik akışkanlarla gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde oldukça düşük sıcaklıklar kullanıldığından, özellikle ısıya duyarlı maddelerin ekstraksiyonunda kolaylık sağlanmaktadır (3).

Ekstraksiyon yönteminde kullanılabilecek süperkritik çözücüler arasında kritik sıcaklık, molekül büyüklüğü ve polarite açısından büyük farklılıklar bulunmaktadır. Amonyak, etilen, toluen ve CO_2 süperkritik ekstraksiyonda genel olarak amaca uygunluk gösterirler. Bunların arasında CO_2 son yıllarda özellikle gıda sanayii uygulamalarında büyük önem kazanmıştır. CO_2 'in çözücü olarak üstünlüğü, birçok organik madde için iyi bir çözücü olması, organik çözücülere oranla yüksek göreceli uçuculuğa sahip olması, viskozitesinin düşük ve difüzyon katsayısının yüksek olması, zehirli etkide bulunmaması, fiyatının düşük ve kolay elde edilebilir olmasıdır.

SCE'nin sözkonusu üstünlüklerine karşın, yüksek basınç gerektirmesi, ilk yatırım maliyetinin ve bakım masraflarının yüksek olması yöntemin olumsuz yönleridir.

SCE'nin gıda sanayii içinde en çok uygulama bulduğu alan baharat, aroma maddeleri ile eteri yağların ekstraksiyonudur. Ayrıca, polimer endüstrisi ve eczacılıkta da kullanımı yaygındır. Kimya sanayiinde de kullanıldığı çeşitli alanlar mevcuttur. Örneğin rafinerilerde asfalt giderme prosesinde propan süperkritik çözücü olarak kullanılmaktadır (4).

Bu çalışmada, SCE ile anason tohumlarından esansiyel yağ eldesi amaçlanmıştır. Anason esansiyel yağının incelenmesinin nedeni; Türkiye'de büyük bir üretim potansiyeline sahip olması, ilaç, gıda ve içki sanayiilerinde yaygın kullanım alanı bulmasıdır. Bu amaçla, SCE ile elde edilen esansiyel yağ veriminin, sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresi gibi parametrelerle nasıl değiştiği incelenmiştir.

1.1. İSTANBUL İLİ

1.1.1. Genel Durum

İstanbul, Türkiye'nin en büyük ve en gelişmiş şehridir. Şehrin nüfusu, 1987 yılı itibarıyla yaklaşık 10 milyon kişidir. Şehir, coğrafi konumu ve ekonomik faaliyetleri nedeniyle Türkiye'nin en önemli merkezidir. Şehrin ekonomisi, sanayi, ticaret ve hizmetler sektörleri tarafından desteklenmektedir. Şehrin sosyal ve kültürel hayatı, çeşitli etkinlikler ve kurumlar tarafından desteklenmektedir.

İstanbul, Türkiye'nin en büyük ve en gelişmiş şehridir. Şehrin nüfusu, 1987 yılı itibarıyla yaklaşık 10 milyon kişidir.

BÖLÜM 2

İstanbul, Türkiye'nin en büyük ve en gelişmiş şehridir. Şehrin nüfusu, 1987 yılı itibarıyla yaklaşık 10 milyon kişidir. Şehir, coğrafi konumu ve ekonomik faaliyetleri nedeniyle Türkiye'nin en önemli merkezidir. Şehrin ekonomisi, sanayi, ticaret ve hizmetler sektörleri tarafından desteklenmektedir. Şehrin sosyal ve kültürel hayatı, çeşitli etkinlikler ve kurumlar tarafından desteklenmektedir.

İstanbul, Türkiye'nin en büyük ve en gelişmiş şehridir. Şehrin nüfusu, 1987 yılı itibarıyla yaklaşık 10 milyon kişidir. Şehir, coğrafi konumu ve ekonomik faaliyetleri nedeniyle Türkiye'nin en önemli merkezidir. Şehrin ekonomisi, sanayi, ticaret ve hizmetler sektörleri tarafından desteklenmektedir. Şehrin sosyal ve kültürel hayatı, çeşitli etkinlikler ve kurumlar tarafından desteklenmektedir.

ESANSİYEL YAĞLAR ve ANASON ESANSİYEL YAĞI

2.1. ESANSİYEL YAĞLAR

2.1.1. Genel Bilgi

Çeşitli bitkilerin kendine has kokularını veren uçucu bileşiklerinin bitkiden ayrıştırılarak elde olunmuş şekillerine "esansiyel yağ" adı verilir. Doğada bulunan 300'e yakın bitki familyasından yaklaşık üçte birinin esansiyel yağ içermesine karşın, ticari amaçlarla üretimi yapılan esansiyel yağların sayısı kırkın biraz üzerindedir (5).

Esansiyel yağlar bitkinin özelliğine göre çok değişik kesitlerinde yoğunlaşır: bazıları bitkinin köklerinde (zencefil gibi); bazıları gövde ve kabuk kısmında (tarçın gibi); bazıları ise yapraklarda (nane ve defne gibi) daha çok bulunur. Ayrıca bazıları tohumlarda (biber, karanfil, anason gibi); meyve kısmında (turunçgiller, çilek gibi); veya çiçeklerde (gül, yasemin gibi) yoğun olarak bulunur. Bazen de esansiyel yağların bitkinin hemen her tarafına dağılmış olduğu görülür (lavanta, kekik gibi).

Çeşitli bitkilerdeki esansiyel yağların miktarları da göreceli olarak çok farklılık gösterir. Örneğin, karanfil tohumlarında % 15-18 düzeyinde bulunurken, soğanda % 0.1'in bile altındaki miktarlardadır. Hatta, aynı bitki üzerinde bile farklılıklar olabilmektedir: Örneğin, nane bitkisinde en yoğun esansiyel yağ içeriği olan yapraklar sapın üst kısmındaki taş yapraklardır; aşağı doğru inildikçe esansiyel yağ oranı da azalmaktadır. Bitkilerin esansiyel yağ içeriklerini etkileyen başka

etkenler de vardır. Bitkinin fizyolojik yaşı (en genç ve en taze bitkilerde en çok yağ); iklim koşulları (çok sıcak ve kuru ortamlarda esansiyel yağ uçarak kaybolur); mevsimler (örneğin, okaliptüs bitkisinde esansiyel yağ miktarı en çok ilkbahardan yaza geçiş döneminde gözlenir) (6).

Doğadaki her olgunun bir nedeni olduğu gerçeğine inananlar, esansiyel yağların bitkilerde ne amaçla bulunduğuna dair bazı teoriler üretmiştir. Bazıları, esansiyel yağların kaynak bitkinin varlığını sürdürebilmesi için polenleri taşıyacak böceklerle karşı hoş kokuları ile cazibe sağladığını, bazıları ise zararlı haşere ve kemirgenleri uzak tutmak için bulunduklarını ileri sürmektedir. Esansiyel yağların sürekli buharlaşarak uçucu hale gelmeleri ile, bitkiden ısı çıktıkları ve böylece bitkinin doğal su dengesini korumasına yardım ettikleri şeklinde düşünenler de vardır. Ayrıca, esansiyel yağların hemen hepsinde gözlenen küf ve bakterilere karşı fungusit ile bakterisit özellikleri dolayısıyla, bu yağların doğal korunma mekanizması olarak bitkilerde gelişmiş olabileceğini ileri sürenler de bulunur (5).

2.1.2. Esansiyel Yağların Bileşimleri

Naneden sarımsağa, gülden defneye kadar birçok değişik kokuların, bileşimleri ve kimyasal yapıları birbirinden çok farklıdır. Gaz likit kromatografisi (GLC) ve kütle spektrofotometresi (MS) gibi modern analitik yöntemlerin uygulanmaya başlanmasıyla, esansiyel yağların bileşimleri kesin olarak tamamen belirlenebilmiştir.

Herhangi bir esansiyel yağ karışımında ortalama yüze yakın bileşenin varlığı saptanmış olmasına karşın, bunların sadece bir kaçı yüksek oranlarda bulunurlar. En yüksek düzeyde bulunan kısım, genellikle $C_{10}H_{16}$ kapalı formülü ile gösterilebilen terpenlerden oluşur. Terpenlerin esansiyel yağlarda yüksek oranlarda bulunmalarına karşın, kokuya katkıları çok azdır; onlar esansiyel yağa esas kokuyu veren alkolik, fenolik, aldehit ve ester gruplarının taşıyıcısı olarak yağda bulunurlar. Yapıları itibariyle intra-moleküler değişikliğe uğrayabildiklerinden, esansiyel yağların daha kolay bozunmalarına yol açarlar. Bunlar, alkolde çözünmemesi özelliklerinden yararlanılarak, esansiyel yağlarının alkolle ekstraksiyonu ile uzaklaştırılır ve değerli olan "terpensiz esansiyel yağlar" elde edilir (5).

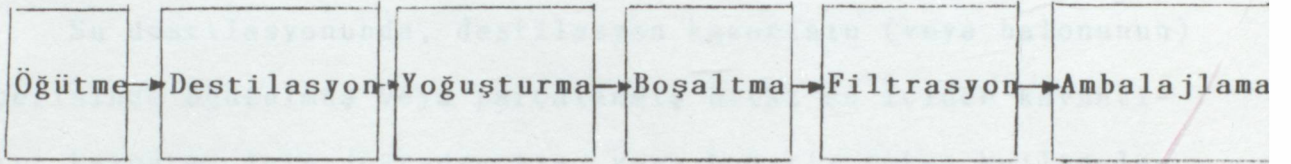
Esansiyel yağ içerisinde en yüksek miktarda bulunan terpenler, alifatik, alisiklik ve bi-ve trisiklik olabilir. Monoterpenler iki, sesqui-terpenler üç, diterpenler dört, triterpenler ise altı izopren molekülü içerir. Esansiyel yağlarda diterpenler ve daha yüksek dereceden terpenlere nadiren rastlanır.

Esansiyel yağ sanayiinde bitkilerden buhar destilasyonu yöntemiyle elde edilen uçucu kokulu bileşiklere "esansiyel yağlar"; bitkilerden petrol eter, hekzan gibi hidrokarbon çözücülerle ekstrakte edilen kokulu bileşiklere "oleoresin" veya "konkrete"; bunlardan alkolde çözünemeyen kısmın ayrıştırıldığı ürüne "absolut"; absolutların alkoldeki çözeltilerine de "tinktüre" denilir (5).

2.1.3. Esansiyel Yağların Üretim Yöntemleri

2.1.3.1. Destilasyon Yöntemi

Esansiyel yağların günümüzde en yaygın olarak kullanılan üretim yöntemi destilasyondur. Bitkisel kaynaklardan destilasyonla esansiyel yağ üretim yönteminin belli başlı temel işlemleri Şekil 2.1'de blok diyagram olarak verilmiştir (7).



Şekil 2.1. Bitkisel Kaynaklardan Esansiyel Yağ Üretim Şeması

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi ilk işlem, bitkinin homojen bir şekilde kırılmasıdır. Esansiyel yağlar bitkinin hücre duvarları arasında torbacıklar halinde bulunduğu için, hücreyi parçalamakla esansiyel yağın daha kolay açığa çıkması sağlanır. Bu amaç için kullanılan aletler, kullanılan hammaddeye bağlı olarak seçilir. Karabiber, hardal, anason tohumu gibi tohumlar için öğütücü değirmen; defne, nane gibi yapraklar için kırma valsleri gereklidir. Bu işlemin çok kısa sürmesi ve hiç ara vermeksizin destilasyona geçilmesi gereklidir. Aksi halde esansiyel yağ kolayca uçarak kaybolur. Ancak soğan ve sarımsak esansiyel yağlarının eldesinde kırma işlemi sonrasında bu yağlar enzimatik bir reaksiyonlar zinciri sonunda serbest hale geçtiğinden "fermentasyon süresi" olarak da isimlendirilen bir süre boyunca beklenir.

İkinci işlem yöntemin en önemli aşaması olan destilasyon-

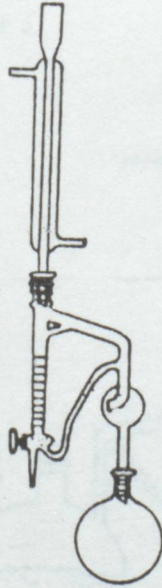


dur. Destilasyon için birkaç yöntem kullanılabilir. Bunlar üç ana başlık altında toplanabilir:

- a. Su destilasyonu,
- b. Su ve buhar destilasyonu,
- c. Buhar destilasyonu,

2.1.3.1.1. Su Destilasyonu

Su destilasyonunda, destilasyon kazanının (veya balonunun) içerisinde öğütülmüş veya parçalanmış bitki su içinde kaynatılır; kaynatma için doğrudan ateş veya buharlı ceket kullanılabilir. Burada madde kaynar suyla doğrudan temas halindedir ve kaynayarak buharlaşan su, esansiyel yağları da beraberinde soğutucuya taşır. Şekil 2.2.'de tipik bir su destilasyonu cihazı görülmektedir.

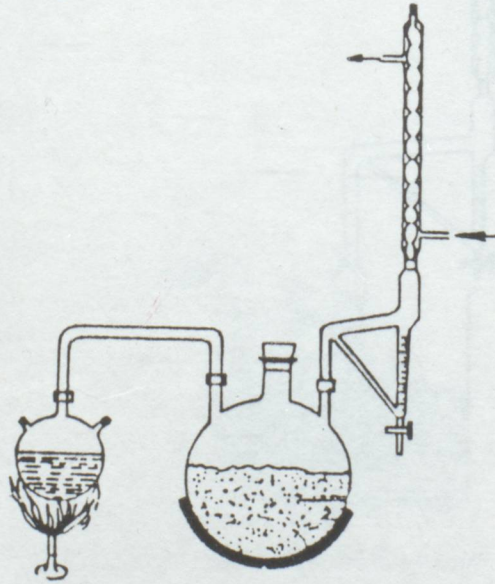


Şekil 2.2. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su Destilasyon Düzenegi

Bu yöntemin olumsuz yönleri, bitkinin yumaklanması, bu arada suda çözünürlüğü yüksek diğer kokusuz bileşiklerin de doğrudan temasla bitkiden ekstrakte edilmesi, kazana temas eden bitkinin yanarak bozulması ve kaynayarak azalan su miktarının sürekli takviye edilmesi gerekliliğidir.

2.1.3.1.2. Su ve Buhar Destilasyonu

Bu yöntemde öğütülmüş bitkisel madde kazanı (balonu) ve doygun buharelde edilmek amacıyla kullanılan su kabı aynıdır. Su kabındaki su ısıtılarak doygun buhar haline getirilir ve bitkisel maddenin alt kısmından kazana (balona) verilir. Böylece doygun buhar bitkinin içerisinden geçerek esansiyel yağlarını alır. Bu yöntemde bitkinin kaynayan suyla doğrudan teması yoktur. Özellikle yapraklardan (nane, defne gibi) destilasyon amacına uygundur. Şekil 2.3'de su ve buhar destilasyonuna ait bir düzenek görülmektedir.

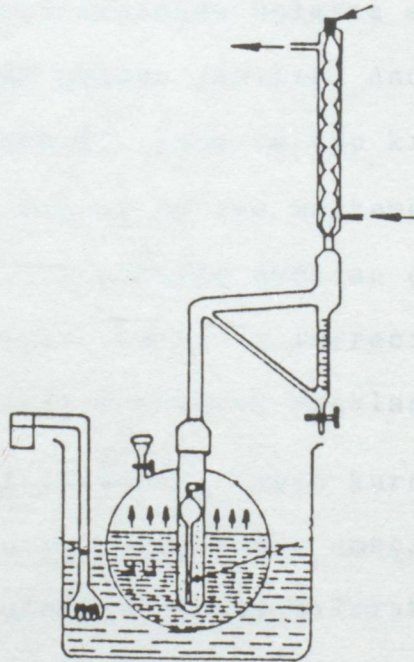


Şekil 2.3. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Su ve Buhar Destilasyonu Düzenegi

Bu yöntemde, buhar kazan (balon) içine yoğunlaştırucudan su halde dönerek, bitki ile temas edecektir. Bu durumda yöntemin ilk yönteme göre bir üstünlüğü kalmayacağından işlem süresi uzatılmamalıdır.

2.1.3.1.3. Buhar Destilasyonu

Bu yöntemde kazana (balona) doğrudan buhar uygulaması yapılır. Su ve buhar destilasyonundan farklı olarak öğütülmüş bitki tohumları ile suyun teması gerçekleşmez. Bu yöntemde kazan (balon) içerisinde özel bir bölümde bulunan bitkisel maddeye kızgın buhar verilerek esansiyel yağların alınması hedeflenir. Şekil 2.4'te buhar destilasyonu için kullanılan bir düzenek gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Esansiyel Yağ Eldesine Ait Buhar Destilasyonu
Düzenegi

Buhar ürün içinde kanallar meydana getirerek her tarafa

eşit olarak nüfuz edemediğinden bu yöntem çok ince toz haline getirilmiş bitkiler için uygun değildir. Bu yöntemde de sürenin uzatılmaması gereklidir.

Destilasyon kazanından (balonundan) esansiyel yağı da alarak yükselen buharların bir yoğuşturucuda sıvı hale getirilmesi ise üçüncü işlemdir. Borularda oluşacak curufların boruların ısı geçirgenliğini olumsuz etkileyebileceği gözönüne alınarak, yoğuşturucuda yumuşak su kullanılır.

Yoğuşan madde yağdan daha fazla su içereceğinden, toplanan suyun hızlı biçimde ayrıştırılması gerekir. Bu amaçla suların devridaim ettirilmesi uygun olur.

Esansiyel yağlar ve su birbirini içerisinde çözünmediğinden ve özgül ağırlıkları arasındaki farklılık nedeniyle de ayrı faz oluşturdıkları için birbirlerinden kolayca ayrılırlar. Boşaltıcı ayırıcılar çoğu zaman camdan yapılır. Ancak metalik olma durumlarında kurşun içermemeli, vana ve tüp kısımları da plastik olmamalıdır. Esansiyel yağlar bu tip malzemelerle istenmeyen reaksiyonlara girerler. Bu şekilde ayrılan esansiyel yağlar bir dinlendirme tankına alınır, kalan su zerrecikleri de kalmışsa anhidrik Na_2SO_4 kullanılarak tamamen uzaklaştırılır.

Son işlem olan filtrasyonda, yağın kurutulması ve varsa istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amaçlanır. Ürün bazen filtrasyon yardımcı maddeleri de kapatılarak plakalı filtrelerden süzülür ve son bir santrifüjlemeden sonra ambalajlanır. Esansiyel yağlar için en uygun ambalaj koyu renkte, hava geçirmez cam şişelerdir. Büyük ambalajlarda metalik malzeme kullanımı gerekiyorsa, teneke tercih edilmelidir. Ağzıları kapatılma-

dan önce CO₂ ve N₂ basılması, bazen de hidrokinon gibi antioksidanların katılması, ürünün dayanıklılığını arttıran önlemlerdir. Esansiyel yağlar sıcaklık, hava, oksijen, rutubet ve ışık etkisinde kaldıklarında oksidasyon, polimerizasyon ve hidroliz gibi reaksiyonlar sonucu özelliklerini kaybedebilirler. Bu nedenle serin, kuru ve karanlık yerlerde bulundurulmaları uygundur.

Esansiyel yağlar elde edildikten sonra geriye kalan küspe, açık havada kurutularak yakıt olarak veya gübre şeklinde değerlendirilebilir. Protein ve yağca zengin olan küspeler, melas gibi atıklarla tatlandırıldıktan sonra hayvan yemi olarak da kullanılabilir (5).

2.1.3.2. "Enfleurage" Yöntemi

Esansiyel yağların ilk üretim yöntemi olarak kabul edilen bu yöntemde, bitkilerin kokulu bileşiklerini yakalamak amacıyla, içinde katı veya sıvı yağ bulunan kapalı cam kavanoz veya şişelerde güneşte bırakılmıştır. Bir süre sonra bitki çıkarıldığında, yağın bitkinin kokusunu aldığı (absorbe ettiği) gözlenir.

Bu temel gerçeğe dayanan bu yöntem, özellikle parfümeri amacına yönelik yağların üretimi için geliştirilmiştir. 50x50 cm boyutlarında tahta çerçevelerin arasına, her iki yüzeyinde kokusuz ve renksiz donyağı ve içyağı gibi katı yağlar bulunan cam plaka yerleştirilir. Bu çerçeveler birbiri üzerine raflar şeklinde sıralanır, menekşe, yasemin ve gül gibi kokulu çiçekler bunların arasına yerleştirilir ve belirli bir süre

(yaklaşık bir gün) bekletilir. Bu işlemler bazen 30-35 defa yinelenerek sonunda esansiyel yağca zengin (doymuş) pomadlar elde edilir. Bu şekilde esansiyel yağ eldesi yöntemi "enfleurage" olarak isimlendirilmiştir.

2.1.3.3. Maserasyon ve Ekspresyon Yöntemleri

"Enfleurage" yönteminde esansiyel yağı absorblaması için soğuk olarak kullanılan donyağı veya içyağı, maserasyon yönteminde 40-60°C sıcaklıktadır. Sıcaklığın biraz daha yüksek tutulmasından amaç işlem süresini kısaltmaktır.

Bazı esansiyel yağlar, çok az bir basınç artımı ile, bulundukları bitkisel maddeden kolayca ayrılabilir. Bunlar genellikle limon, portakal, mandalina, ıhlamur gibi bitki meyveleri içerisinde bulunurlar. Bu tür meyveler içerisindeki esansiyel yağların sıkıştırılarak çıkarılması işlemi "expresyon" olarak bilinir.

Bu yöntemlerde elde edilen esansiyel yağların üstünlüklerinden en önemlisi, sıcaklık etkisinin yüksek olmamasıdır. Dolayısıyla ısı etkisiyle tat ve kokuda herhangi bir olumsuz değişim söz konusu değildir. Bununla birlikte tek olumsuz yön, su ile temas söz konusu olacağından suda çözünebilen bileşenlerin kaybıdır.

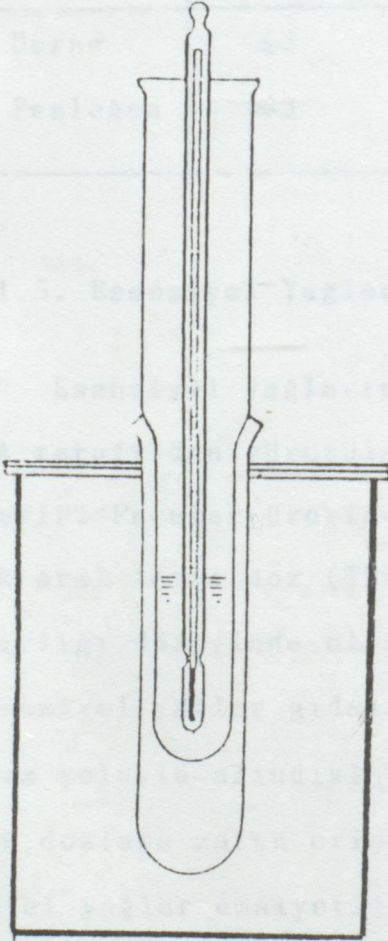
2.1.3.4. Çözücü Ekstraksiyonu

Esansiyel yağlar, ısıya karşı duyarlı olmakla beraber, uçucu olmayan bileşenler (karabiber içerisindeki piperin gibi) de içerebilirler. Bu bileşenler uygun bir çözücü ile ekstrakte edi-

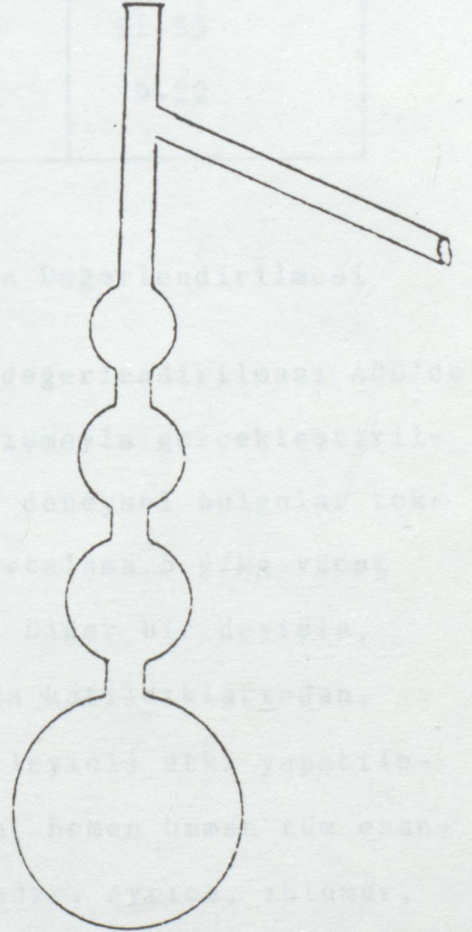
Tablo 2.1. Defne ve Fesleğenin Bazı Fiziksel Özellikleri(6,9)

	Özgül Ağırlık, 15°C	Kırılma İndisi, 20°C	Optik Çevirme
Defne	0,91-0,94	1,460-1,477	-4° 40' - (-21° 40')
Fesleğen	0,94-0,98	1,512-1,518	+0° 22' - (+12° 0')

Esansiyel yağların fiziksel özelliklerine dayanarak saflılık derecesi ve kalitesi saptanabilir. Şekil 2.5 ve 2.6'da donma noktası ve kaynama noktası (bölgesi)'nin saptanmasında kullanılan iki cihaz verilmiştir.



Şekil 2.5. Donma Noktası
Tayin Cihazı



Şekil 2.6. Kaynama Noktası Tayin
Tayin Cihazı

2.1.4.2. Esansiyel Yağların Kimyasal Analizi

Asid indisi, sabunlaşma indisi, ester sayısı, toplam alkol, aldehit ve keton içeriği gibi özellikler, esansiyel yağların analizlerinde kullanılabilecek önemli kimyasal özellikleridir. Tablo 2.2.'de fesleğen ve defne esansiyel yağlarının bazı kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Defne ve Fesleğenin Bazı Kimyasal Özellikleri (6,9)

	Asit sayısı	Sabunlaşma sayısı	Ester sayısı
Defne	≤ 3	13,0-36,6	21-55
Fesleğen	≤ 3	4,3- 9,3	9-22

2.1.5. Esansiyel Yağların Sağlık Açısından Değerlendirilmesi

Esansiyel yağların sağlık açısından değerlendirilmesi ABD'de FDA tarafından yürütülen kapsamlı bir çalışmayla gerçekleştirilmiştir. Fareler üzerinde gerçekleştirilen deneysel bulgular toksik oral letal doz (TDL₅₀) değerlerinin ortalama 5 g/kg vücut ağırlığı düzeyinde olduğunu göstermiştir. Diğer bir deyişle, esansiyel yağlar gıdalara eser miktarlarda katıldıklarından, ağız yoluyla alındıklarında toksik (zehirleyici) etki yapabilecek dozlara zaten erişemezler. Bu nedenle, hemen hemen tüm esansiyel yağlar emniyetli maddeler konumundadır. Ayrıca, ıhlamur, okaliptüs gibi bazı esansiyel yağların sağlık açısından iyileştirici özelliğe sahip olduğu da bilinir.

Esansiyel yağların tamamına yakını buharla işlem gördükleri için, bakteri ve küf barındırmaları söz konusu değildir. Bakteri veya küf kaynak bitkide bulunsa dahi bunlar destilasyonla elde edilen esas ürüne geçemezler.

Karanfil ve kekik gibi esansiyel yağların fenol içerikleri de yüksek olduğundan, bunlar ayrıca dezenfektan özellikleri de taşır. Ancak bazılarının deri üzerinde tahrişat yapma özelliği de gözlenmiştir. Örneğin, bergamut yağı içeren güneş losyonu cilde sürüldüğünde dermatit'e yol açabilir (7).

2.1.6. Esansiyel Yağların Kullanım Alanları

Esansiyel yağların en başta gelen kullanım alanları parfümeri, temizlik maddeleri, gıda ve ilaç sanayileridir. Bunlar, çeşitli kokuları nedeni ile sabun ve deterjanlara, kolonya, deodorant gibi itriyat malzemelerine, diş macunu ve ilaçlara, gazoz ve meyve sularına, likörlere, dondurma ve pudinglere, reçellere, bisküvi ve çıtır çerezlere ortalama olarak % 0,2 düzeyinde katılırlar. Ayrıca petrol ve kauçuktan imal edilen bulaşık eldiveni, muşamba çocuk külotları, duş perdeleri gibi esas kokuları hoş olmayan ürünlere de üretimleri sırasında katılırlar (6).

2.2. ANASON ESANSİYEL YAĞI

2.2.1. Genel Bilgi

İlk kez 1500 yıl kadar önce Mısır'da yetiştirilen anason (*Pimpinella anisum* L) Akdeniz'de kıyısı olan diğer ülkelere de yayılmıştır. Ayrıca, Hindistan, Güney Rusya, Meksika ve Güney

Amerika'da da yetiştirilir (10).

Ülkemizde 100-120 bin kadar üretici tarafından yetiştirilen anason genellikle ilkbahar döneminde Şubat-Mayıs aylarında ekilen, bölge ve ekim şartlarına bağlı olarak Haziran-Ağustos ayları arasında beyaz renkli çiçekler açan, 50-60 cm yüksekliğinde bir senelik, maydanozgiller ailesinden otsu bir kültür bitkisidir. Başta Ege Bölgesi olmak üzere ülkemizin büyük bir kısmında yetiştirilir.

Anason sıcak, güneşli ve havadar yerleri sever, toprağın nemli olmasını ister ancak havadaki nemden olumsuz etkilenir; genellikle rutubetli iklimden çok, sıcak havalardan, uzun süren kuraklıktan, çiçeklenme devresindeki yağışlardan, kuru ve sıcak esen rüzgarlardan zarar görür; buna karşın, besin maddeleri bakımından zengin, tava gelebilen ve tavını koruyabilen, havalanabilen, gevşek, geçirgen, kumlu, kireçli topraklarda daha iyi yetişir.

Anason tohumları 2-5 mm ebadında, üzeri tüylü, yeşilimsi sarı veya yeşilimsi gri renkte, kendine has belirgin tad ve kokuda tohumlardır. Türkiye'de içki üretiminde değerlendirilen anasonun ekim alanları ve üretiminde fiyatlarındaki dalgalanmalara bağlı olarak yıldan yıla farklılıklar gözlenir. 1983-1987 yıllarına ait Türkiye'deki anason ekim alanı, üretimi ve verim düzeyleri Tablo 2.3'de özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Türkiye'de Anason Ekimi, Üretimi ve Verimi (11)

	1983	1984	1985	1986	1987
Ekim (bin hektar)	22	8	9	10	19
Üretim(bin ton)	12	6	4	6	14
Verim (kg/hektar)	559	706	435	597	734

2.2.2. Anason Tohumu ve Esansiyel Yağının Bileşimi ve Özellikleri

Çeşitli kaynaklarda anason tohumları için verilen bileşim değerleri Tablo 2.4'te, ayrıca anason esansiyel yağının özellikleri de Tablo 2.5'te toplu olarak verilmiştir. Şekil 2.7'de çeşme anasonu esansiyel yağının infrared spektrumu , Şekil 2.8'de ise esansiyel yağı için Food Chemical Codex'te standart olarak belirtilen spektrum verilmiştir. Tablo 2.5'den ve Şekil 2.7 ile 2.8'den görüldüğü gibi anason esansiyel yağı hiçbir işlem görmeden de gıda standartlarına uygunluk göstermektedir. (11).

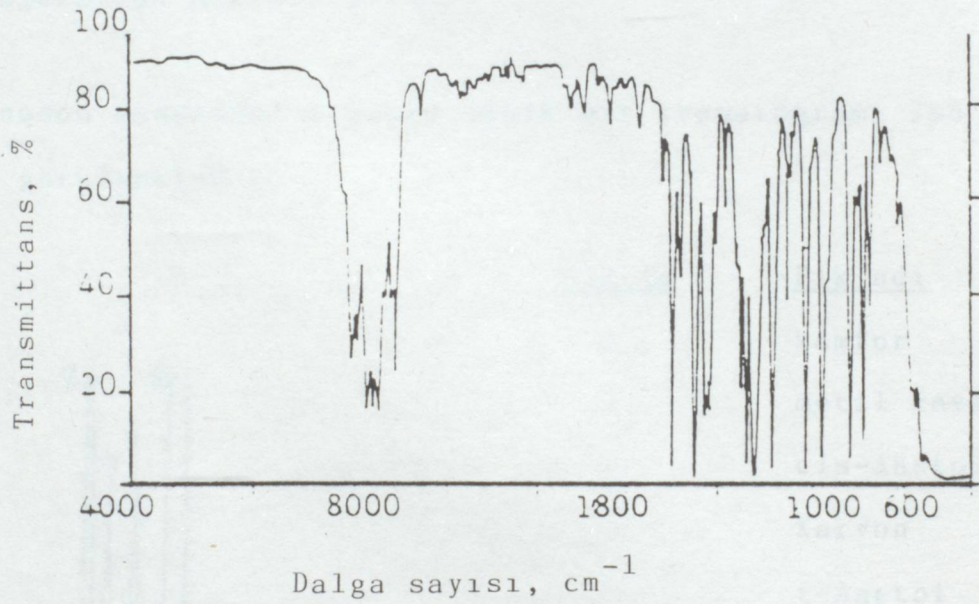
Çeşitli yöntemlerle elde edilen dört anason esansiyel yağının ayrı ayrı bileşimlerini saptama amacıyla aşağıdaki koşullarda, gaz kromatografisi cihazında söz konusu esansiyel yağların kromatogramları elde edilmiş ve içerdikleri bileşenlerin göreceli oranları bulunmuştur (12).

Tablo 2.4. Anason Tohumlarının Bileşimi ve Özellikleri

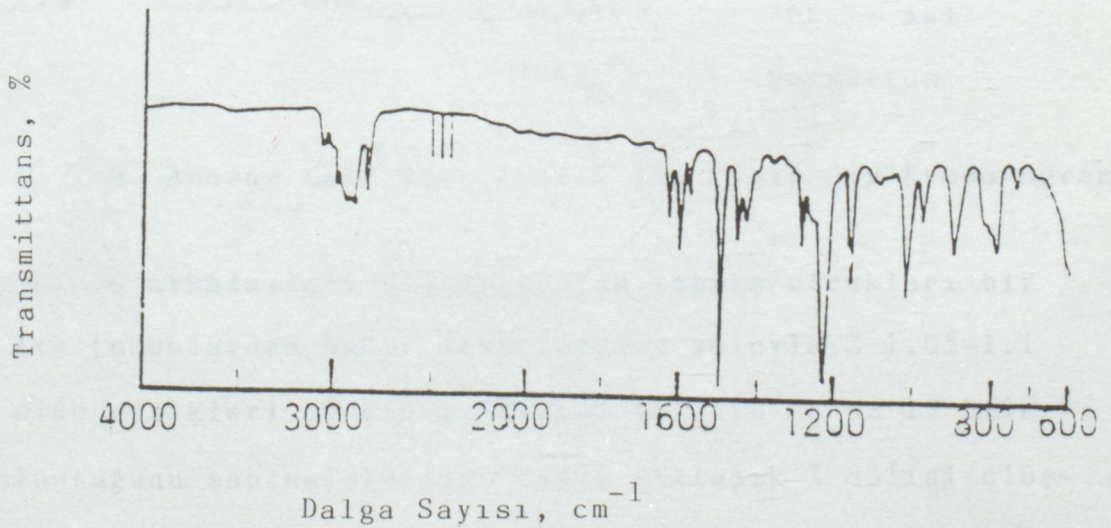
	Çeşme 1986 Anason Tohumları	Baytop 1963	Gerhard, 1968	Martin 1979	Rakı artığı anason, Yazıcıoğlu., Karaali, 1983	İncekara 1979	Schormüller 1970
Rutubet	10.3	8.2-10.7	6.4-8.2	-	1.5	12-13	<13
Uçucu olmayan die- til eter ekstresi,%	19.3	15.3-16.4	9.4-11.3	8-20	13.4	9.5-10.4	30
Protein, %	16.9	-	-	-	20.0	18	16-18
Kül, %	5.5	6.2-6.6	5.6-6.4	<9	5.7	5.7	<11
Külün HCl'de eri- meyen kısmı %	0.5	-	-	<1.5	-	-	<2.5
Uçucu esans yağı %	3.1	2.3-3.2	2.2-3.8	1.5-4.0	-	1.5-6.0	>2.1
Alkolde çözünen ekstrakt, %	22.5	-	-	-	-	-	-

Tablo 2.5. Anason Esansiyel Yağının Çeşitli Özellikleri

	Çeşme Anason esans yağında	Food Chemical Codex hükümleri (ANON,1981)	GUENTHER,1972
Özgül ağırlık,20°C	0.990	0.978-0.988	0.980-0.990
Kırılma indisi,20°C	1.558	1.553-1.556	1.552-1.559
Katılaşma noktası	19°C	≥15°C	≥15°C



Şekil 2.7. Çeşme Anasonu Esansiyel Yağının İnfrared Spektrumu



Şekil 2.8. "Food Chemicals Codex" Standartı Anason Esansiyel Yağının İnfrared Spektrumu

Alet : Varian 2100

Dedektör ve sıcaklığı : FID, 250°C

Enjeksiyon bloku sıcaklığı : 230°C

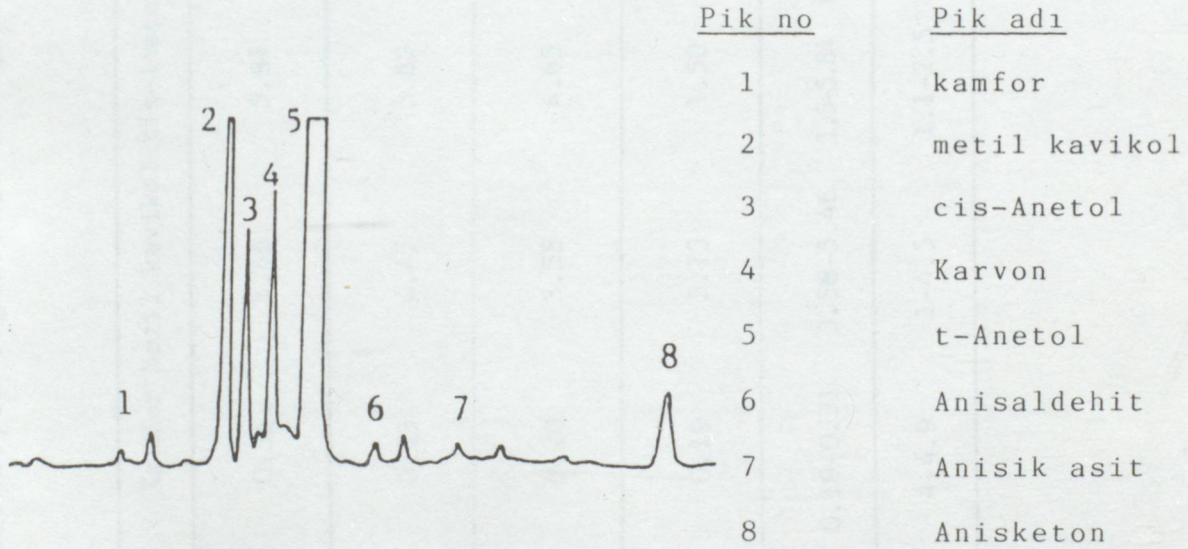
Kolon : % 15 Carbowax 20 M (2 m uzunlukta, 1/4 inç kalınlık-
lıkta paslanmaz çelik)

Kolon sıcaklığı : 60-230°C, 5 dakika 60°C de izotermal,
daha sonra dakikada 2°C artışa programlı

Azot akış hızı: 50 ml/dak

Enjeksiyon miktarı : 1 µl

Anason esansiyel yağının tipik bir kromatogramı ise Şekil
2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Anason Esansiyel Yağına Ait Tipik Bir Kromatogram

Embong ve arkadaşları (13)Kanada'da yapmış oldukları bir
çalışma ile tohumlardan buhar destilasyonu yoluyla % 1.05-1.1
verimle elde ettikleri anason esansiyel yağının en az 13 bile-
şenden oluştuğunu saptamışlardır. Yağın yaklaşık % 85'ini oluş-
turan bu 13 bileşen kesin olarak saptanmış, geriye kalan ve

Tablo 2.6. Anason Esansiyel Yağlarının Bileşimleri, %

	Kamfor Metil kavikol cis-Anetol Karvon t-Anetol Anisaldehyt Anisik asit Anisketon									
Su destilasyonuyla elde olunan esans yağı	0.31	5.46	5.84	0.87	86.20	0.28	0.17	-		
Su buhar dietilasyonu ile elde olunan esans yağı	0.23	4.47	5.82	0.51	86.66	0.17	0.15	0.54		
Buhar destilasyonuyla elde olunan esans yağı	0.20	3.58	4.65	0.47	89.06	0.13	0.15	0.48		
Pilot tesiste üretilen esans yağı (buhar dist. ile)	0.19	3.73	1.50	2.01	88.87	0.20	0.29	0.90		
Bulguların alt ve üst sınırları	0.19-0.31	3.58-5.46	1.5-5.84	0.47-2.01	86.20-89.06	0.13-0.28	0.15-0.29	0-0.90		
Literatür değerleri (KIMBONG, 1977)	4-4.9	1-4.5	1.1-2.5	0.3-2.1	57.4-75.2	-	0.2-4.3	0.3-0.9		

Tablo 2.7. Kanada Anason Tohumlarının Esansiyel Yağ Bileşimleri

Göreceli çıkış zamanı (t-anetol=1)	Kamfor	Linalol	B-Karofilen	Estragol (Metil kavikol)	cis-Anetol	Dihidrokarvil asetat	Karvon	t-Anetol	Anisikasıit	Anisalkol	Eugenol	Anisketon
Anason tohumu esans yağında saptanan oran, %	0.1	0.2	0.8	0.4	1.1	0.9	0.3	75.2	0.4	0.4	0.2	0.9
	0.69	0.71	0.84	0.84	0.91	0.91	0.93	1.00	1.20	1.23	1.33	2.13

% 15'i oluşturan 11 bileşen ise saptanamayan olarak sınıflandırılmıştır.

Embong ve arkadaşlarının Kanada'da yetiştirilen anason tohumlarının esansiyel yağında kesin olarak saptadıkları bileşenlerle ilgili bulgular Tablo 2.7'de ayrıntılı olarak ve gaz kromatografi kolonundan çıkış sırasına göre verilmiştir. Ayrıca yapılan analizlerde yağda % 0,98 oranında monoterpenler ve % 0,84 oranında da seskiterpenlerin saptandığı da aynı yazarlarca bildirilmiştir.

Tablo 2.6 ve 2.7 incelendiğinde anason esansiyel yağının en önemli bileşeninin t-anetol olduğu görülmektedir. Esas olarak anason esansiyel yağının kalitesini en çok etkileyen bileşen de, hoş tadı ve karakteristik anason kokusuyla yine t-anetoldür (4 metoksi-l-propenil benzen). t-Anetolün yanısıra hemen her zaman doğal olarak küçük miktarlarda onun bir izomeri olan cis-anetol de bulunur (14). Anason esansının yaşlanması sürecinde hava oksijeni ve ışıketkisiyle t-anetolün bir kısmının cis-anetol'e dönüştüğü, bu maddenin ise hem toksik olduğu, hem de yağa bileşimindeki allil grup nedeniyle haşlanmış soğan benzeri istenmeyen ve hoş olmayan bir koku verdiği bilinir (14,15).

Fesleğenin ana bileşeni olan estragol (t-anetolün bir değer izomeri olup, metil kavikol olarak da isimlendirilir) koku olarak t -anetol'e benzemesine karşın, onunki gibi tatlı tadı yoktur. Yine t-anetol oda sıcaklığında kristal yapıda olmasına karşın, estragol sıvı haldedir.

Karvon; kimyon esansiyel yağının karakteristik kokusunu taşır. Yine t-anetolün hava ve ışık etkisinde kaldığı durum-

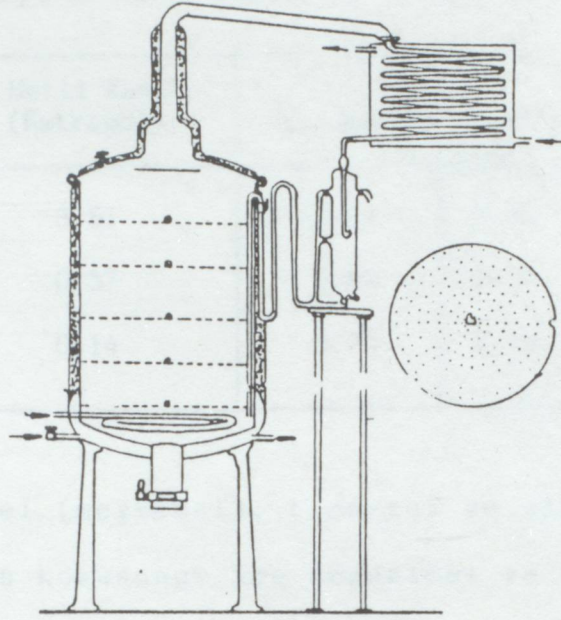
larda, bir kısmının sırası ile önce anisaldehit, ardından anisik asit ve nihayet anisketona dönüştüğü, eski yağlarda yağın yaşlanmasıyla doğrusal olarak artan miktarlarda floral ve bademimsi kokularla karakterize olan bu maddelerin de bulunduğu kaynaklarda verilmiştir (6). Bunlardan başka, Embong ve arkadaşlarının anason tohumu esansiyel yağlarında toplam % 1,82 oranında saptamış oldukları terpenler de bazı istenmeyen koku ve tatlara neden olabilir (12). Bunun nedeni ise, terpenlerin kimyasal yapılarındaki doymamışlık noktalarının oksidasyon sonucu kötü kokulu bileşiklere dönüşmesi ve yağın kararlılığını olumsuz yönde etkilemeleridir (16).

2.2.3. Anason Esansiyel Yağının Kalitesinin İyileştirilmesi

Tek bir bileşenden oluşmayan, birkaç uçucu bileşen içerdiği bilinen ve anason tohumlarında % 1-6 oranında değişen miktarlarda bulunan anason esansının içerisindeki ana bileşen olan t-anetolün oranı arttıkça, anason kalitesi de yükselir (10).

Baçoğlu ve Karaali (12) anason kalitesini yükseltmek amacıyla TÜBİTAK'ta bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmaların gerçekleştirildiği pilot ölçekteki düzenek Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada 1986 mahsulü Çeşme anason tohumları kullanılmış, bu tohumlarda kül, külün HCl'de erimeyen kısmı, protein, selüloz, uçucu olmayan eter ekstresi ve uçucu esansiyel yağ miktarı tayinleri, ilgili Türk Standartlarına ve FAO yöntemlerine göre gerçekleştirilmiştir. Tohumlardan su, su-buharı ve buhar destilasyonu ile esansiyel yağlar elde edilmiş



Şekil 2.10. Pilot Ölçekte Anason Esansı Üretimi Düzenegi

sonra pilot ölçekte çalışmalara geçilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan düzenekler, sırasıyla Şekil 2.2-2.4 ve Şekil 2.10'da verilmiştir.

Elde edilen anason esansiyel yağlarının kalitesini yükseltmek amacıyla t-anetolün saflaştırılmasına yönelik bir seri rektifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Düzenekte işlem sırasında 13 mbar'lık bir vakum sağlanmış ve kolon sıcaklığı 108°C'de sabit tutularak toplanan fraksiyonun t-anetol içeriği % 97,8'e kadar yükseltilebilmiştir. Değişik çalışma koşullarında elde edilen üç rektifiye ürünün bileşimleri Tablo 2.8'de verilmektedir.

Tabloda görüldüğü gibi elde edilen ürünlerin bileşimleri arasında cis-anetol ve estragol oranları açısından bazı farklılıklar oluşmuştur. Kesin kontrolü yapılamayan işlem parametrelerine bağlı olduğu düşünülen bu farklılıklar, son ürünün kokusunu da oldukça etkilemiştir. Estragolu yüksek olan son ürünün

Tablo 2.8. Rektifiye Anason Esansiyel Yağının Bileşimleri, %

	Metil Kavikol (Estragol)	cis-Anetol	Karvon	t-Anetol
I. çalışma ürünü	3.51	0.47	0.53	94.34
II. çalışma ürünü	0.57	3.83	0.57	94.07
III. çalışma ürünü	0.14	0.75	0.15	97.80

kokusunun çok güzel (meyvems), t-anetol ve cis-anetol oranı yüksek olan ürünün kokusunun ise soğanımsı ve pek hoş olmadığı duyusal olarak saptanmıştır (12).

Esansiyel yağ kalitesini yükseltmek amacıyla gerçekleştirilmesi gereken diğer bir durum da istenmeyen koku ve tadlara neden olan terpenlerin giderilmesidir. Bu nedenle, terpenlerin uzaklaştırılması amacıyla yapılan ve deterpenasyon adıyla da bilinen çalışmalar bir çok esansiyel yağın kalitesini iyileştirmede uygulanır.

Deterpenasyonda birçok yöntem kullanılır. Başlıcaları, dondurarak santrifüjleme, vakumlu fraksiyonel destilasyon, alkollü kodestilasyon, çeşitli çözücülerle ekstraksiyon ve adsorbsiyondur. Bu konuda herhangi bir standart yöntem bulunmaz; her imalatçı, ham materyali ve arzulanan son ürüne bağlı olarak değişen özel bir deterpenasyon prosesi uygular.

Deterpene yağlar, orijinal yağa göre daha yüksek yoğunluktadır ve daha yüksek kırılma indisi değerine sahiptir; ayrıca, seyreltik alkolde (% 70'lik) çözünürlükleri de orijinal yağ'a göre daha yüksektir (6).

Diğer taraftan, esansiyel yağın tohumdan destilasyonu sırasında, bitkinin diğer bazı bileşenlerinin de etkisiyle bozunması sonucu, bazı yabancı kokular yağa taşınabilir. Bu bileşenlerin yağdan uzaklaştırılması amacıyla redestilasyon-yani esans yağının bir kez daha destile edilmesi-uygulanır. Bu işlem rektifikasyon veya fraksiyonlama şeklinde gerçekleştirilir.

Rektifikasyon, özellikle daha renksiz bir son ürün istendiğinde, vakum altında veya su destilasyonu ile ayrıştırma şeklinde yapılır. Fraksiyonlama ise, yağın uçucu bileşenlerinin kaynama noktalarına göre buhar destilasyon yöntemiyle, birden çok fraksiyona ayrıştırma şeklinde yapılır. Bu da atmosferik basınçta erişilebilecek sıcaklık derecelerinde bileşenlerde bozunma ve reçineleşme gösterebileceğinden, mutlaka vakum altında yapılmalıdır.

2.2.4. Anason Esansiyel Yağının Kullanım Alanları

Anason esansiyel yağı; ilaç sanayii, gıda sanayii, şekerlik ve diş macunu üretimi, içki sanayii gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır.

Anason tıpta, mide, barsak gazlarının oluşumunu önleyici, hazmı kolaylaştırıcı, kronik bronşitleri söktürücü, göğsü yumuşatıcı, sinirleri yatıştırıcı, vücut ısını arttırıcı, solunumu kolaylaştırıcı, uyku getirici ve ağrı dindirici olarak kullanılır. Anasonun suda % 1'lik infüzyonu, küçük çocukların karın ağrılarına ve öksürüklerine karşı, iyileştirici etkisinden dolayı ilaç sanayiinde kullanılır (17). Ayrıca, içerdiği karakteristik esansiyel yağı nedeniyle, meşhur bir tat verici ola-

rak başta kek, çörek benzeri hamur gıdaların üretiminde ve içki sanayinde yaygın olarak kullanılır.

SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

3.1. Süperkritik Akışkanlar

Akışkanlar normal olarak sıvı ve gaz olmak üzere iki gruba ayrılır. Bununla beraber, her iki gruba da birleşen bir özellik vardır. Bu özellik, kritik noktasıdır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır.

Bu bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır. Kritik noktası, bir akışkanın sıvı ve gaz halleri arasında birleştiği noktadır.

BÖLÜM 3

Tablo 3.1'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.2'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.3'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.4'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.5'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.6'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.7'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.8'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.9'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir. Tablo 3.10'de bazı süperkritik akışkanların kritik özellikleri verilmiştir.

SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

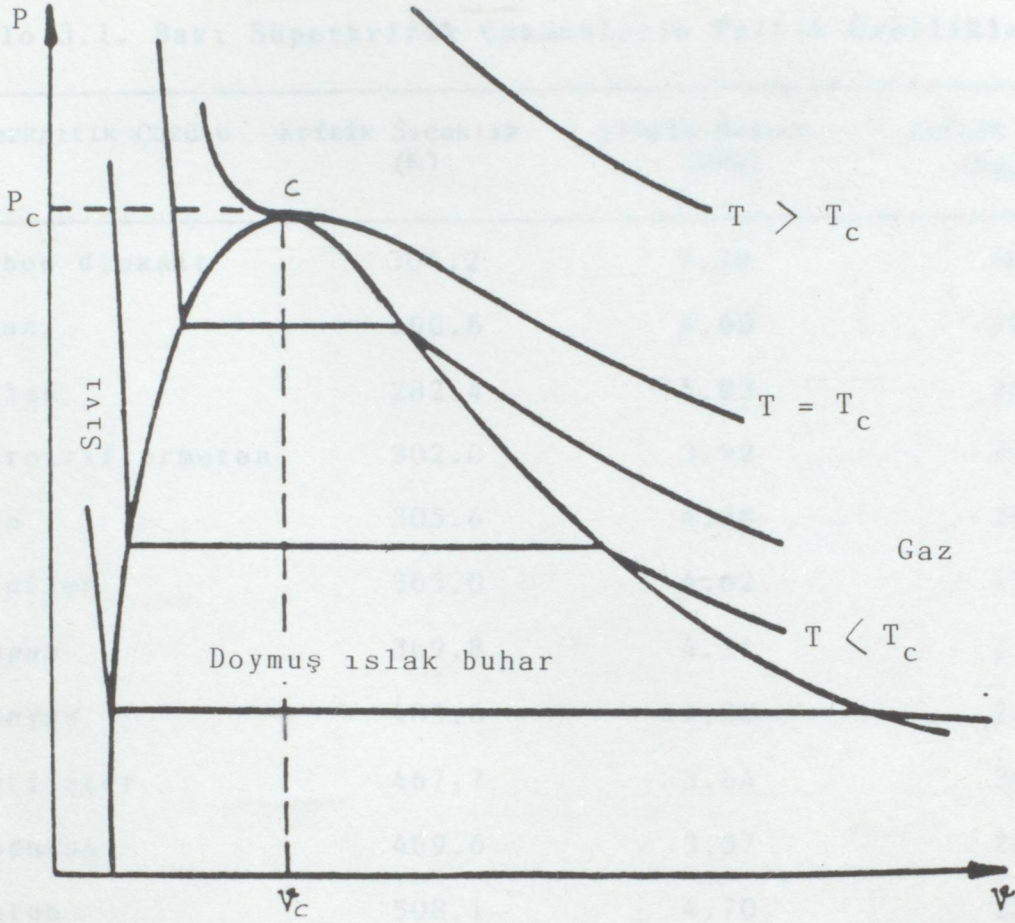
3.1. Süperkritik Akışkanlar

Akışkanlar normal olarak sıvı ve gaz olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Bununla beraber, saf bir maddenin bu iki fazı kritik noktada seçilemez derecede benzerlik gösterir. Dolayısıyla kritik nokta ve üzerindeki bölgede madde farklı bir faz olarak algılanır ki bu faza akışkan fazı denir.

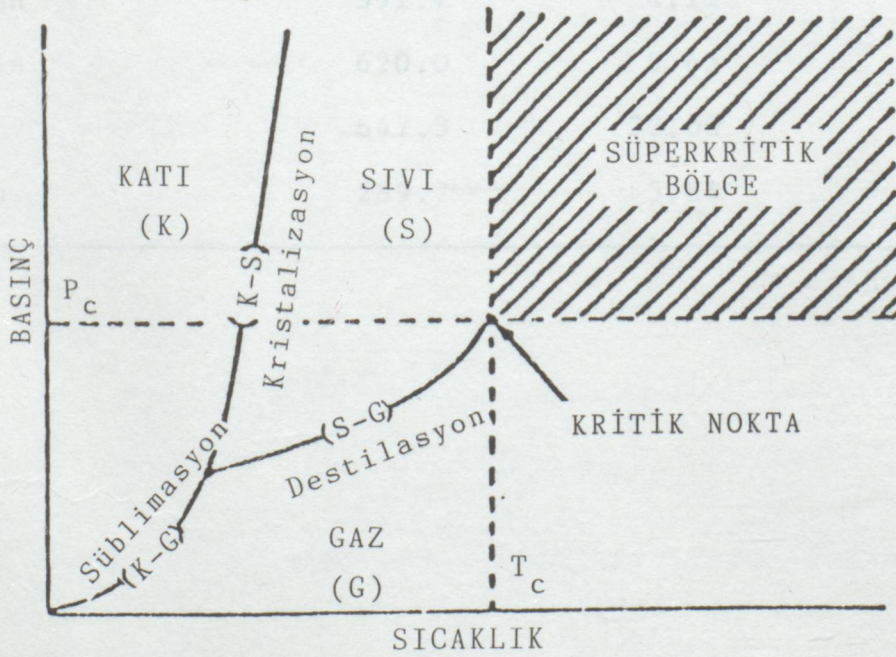
Saf bir maddenin basınç-ölgül hacim faz diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. C noktası "kritik nokta" olarak bilinir. Kritik nokta ve süperkritik bölge Şekil 3.2'de ayrıntılı bir şekilde görölmektedir. Kritik sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta akışkan sıkıştırma sonucu sıvılaşmazken, ısıtılma sonucu sıcaklık ve hacim artışıyla buharlaşmaz. Kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki bölgede bulunan sıvı veya gaz birbirinden ayırdedilemediğinden bu bölgeye "süperkritik bölge" ve bu bölgedeki saf maddeye de süperkritik akışkan veya kısaca akışkan adı verilir.

Tablo 3.1'de bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri verilmiştir (18,19,20). Tablo 3.1'de göröldüğü gibi süperkritik çözücüler arasında kritik sıcaklık molekül büyüklüğü ve polarite açısından büyük farklılıklar bulunur. Tablo 3.2'de sıvı, gaz ve süperkritik çözücülerin yoğunluk, difüzivite ve viskozite gibi özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir (20).

Süperkritik akışkanların sıcaklık ve basınç değişimiyle yoğunluğunda gözlenen artış Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Saf Bir Madde İçin Basınç-Özgül Hacim Faz Diyagramı



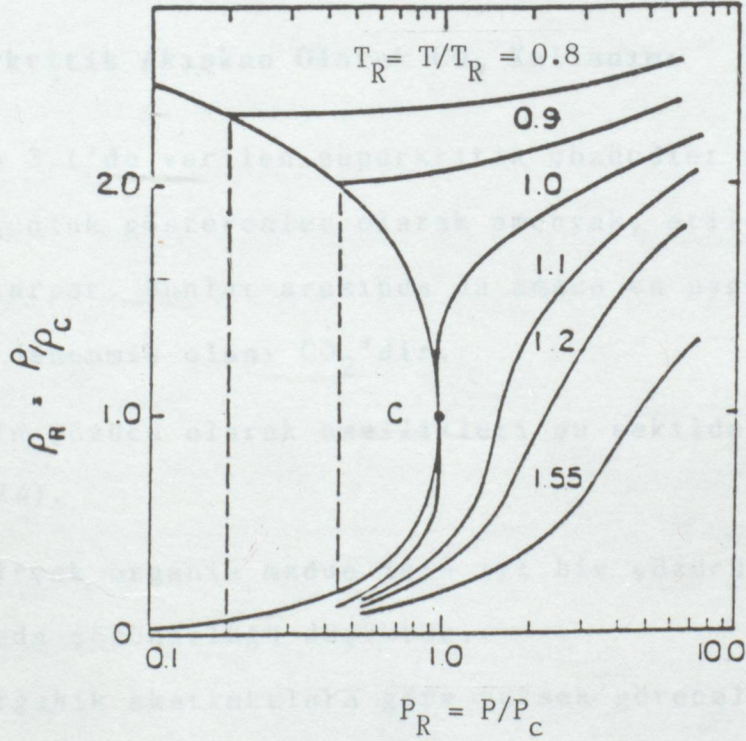
Şekil 3.2. Saf Bir Madde İçin Sıcaklık-Basınç Faz Diyagramı

Tablo 3.1. Bazı Süperkritik Çözücülerin Kritik Özellikleri

Süperkritik Çözücü	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (MPa)	Kritik Yoğunluk (kg/m ³)
Karbon dioksit	304.2	7.38	468
Metan	190.6	4.60	162
Etilen	282.4	5.03	218
Klorotriflormetan	302.0	3.92	579
Etan	305.4	4.88	203
Propilen	365.0	4.62	233
Propan	369.8	4.24	217
Amonyak	405.6	11.30	235
Dietileter	467.7	3.64	265
n-pentan	469.6	3.37	237
Aseton	508.1	4.70	278
Metanol	512.6	8.09	272
Benzen	562.1	4.89	302
Toluen	591.7	4.11	292
Pridin	620.0	5.63	312
Su	647.3	22.00	322
Xenon	289.7	5.84	1113

Tablo 3.2. Farklı Akışkan Hallerinin Fiziksel Özellikleri

Akışkan Hal	Yoğunluk (g/cm ³)	Difüzivite (cm ² /s)	Viskozite (g/cm.s)
Gaz P=1 atm., T=15-30°C	(0.6-2).10 ⁻³	0.1-0.4	(1-3).10 ⁻⁴
Sıvı P=1 atm., T=15-30°C	0.6-1.6	(0.2-2).10 ⁻⁵	(0.2-3).10 ⁻²
Süperkritik P=P _c , T=T _c	0.2-0.5	0.7.10 ⁻³	(1-3).10 ⁻⁴
P=4P _c , T=T _c	0.4-0.9	0.2.10 ⁻³	(3-9).10 ⁻⁴



Şekil 3.3. İndirgenmiş Basınç-Yoğunluk İlişkisi

3.2. SCE'nin Temel İlkesi

Geleneksel ayırma yöntemlerinin olumsuzluklarını gidermek amacıyla yeni bir ayırma yöntemi olarak SCE'nin kullanımı söz konusu olmuştur. Gazlar yüksek basınç altında süperkritik bölgede çözücü özellik kazanırlar. Bu özellik basınç ve sıcaklık değişimleriyle istenildiği gibi yönlendirilebilmektedir. Böylece sıkıştırılmış gazlar, çeşitli yöntemlerle birçok maddelerin taşıyıcı maddelerden bileşenlerine ayrılmasında veya madde karışımının arıtımında kullanılabilmektedir (21).

Süperkritik akışkanlarla ayırma işlemlerinde oldukça düşük sıcaklıklar kullanıldığından, özellikle ısıya duyarlı maddelerin ekstraksiyonunda kolaylık sağlanmaktadır (3).

3.3. Süperkritik Akışkan Olarak CO₂ Kullanımı

Tablo 3.1'de verilen süperkritik çözücüler arasında amaca en çok uygunluk gösterenler olarak amonyak, etilen, toluen ve CO₂ göze çarpar. Bunlar arasında da amaca en uygun ve uygulamada en çok denenmiş olanı CO₂'dir.

CO₂'in çözücü olarak özellikleri şu şekilde sıralanabilir (1,22,23,24).

- a. Birçok organik madde için iyi bir çözücüdür,
- b. Suda çözünürlüğü düşüktür.
- c. Organik ekstraktlara göre yüksek göreceli uçuculuğa sahiptir,
- d. Viskozitesi düşük ve difüzyon katsayısı yüksektir,
- e. Sıvı CO₂'in buharlaşma ısısı düşüktür.

- f. Zehirli değildir ve tutuşma özelliği yoktur,
- g. Fiyatı düşük ve elde edilmesi kolaydır,

3.4. SCE YÖNTEMİNİN KULLANIM ALANLARI

3.4.1. Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları

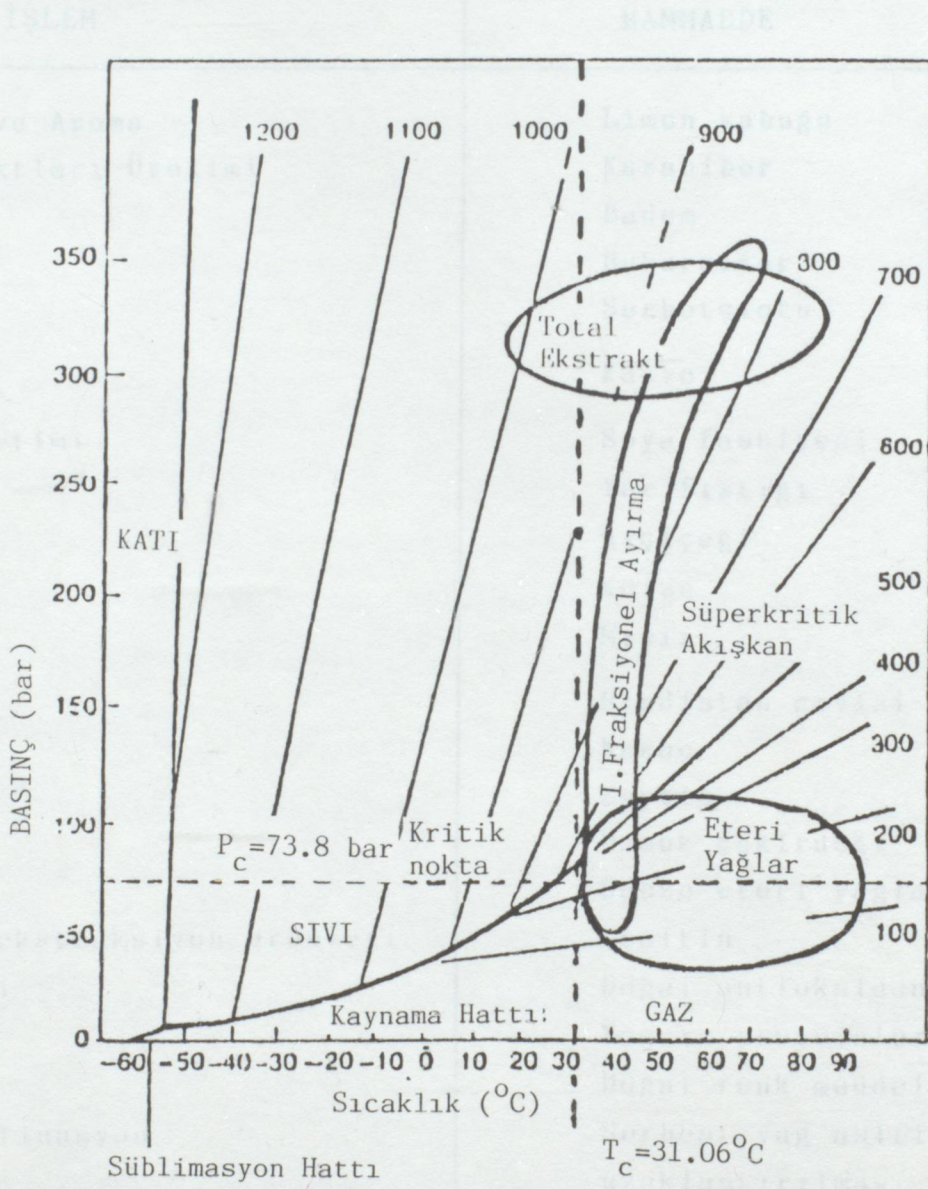
Son yıllarda ayrıntılı araştırma konusu yapılan SCE yöntemi birçok sanayi dalı yanında en çok gıda sanayiinde kullanım potansiyeli göstermektedir (2).

Şekil 3.4'te değişik basınç ve sıcaklıklara bağlı olarak SC-CO₂ ekstraksiyonunun gıda uygulamalarındaki işlem bölgeleri görülmektedir (1,20,25). Yüksek basınçlarda ekstrakte edilebilir bileşenlerin süperkritik çözücüdeki çözünürlüğü arttığından, Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi ekstrakte edilmesi istenen bileşenin toplam ekstraksiyonu için genellikle yüksek basınç bölgeleri kullanılır. Yüksek basınçlarda sıcaklığın artması ve artan sıcaklıkla buhar basıncının artması sonucunda etkinlik ve seçicilik arasında belli bir denge oluşmaktadır(20).

Kritik noktaya yakın bölgelerde, bir karışımın kolay çözünebilen bileşenleri için işlem bir dereceye kadar seçici olur. Madde çok farklı çözünürlükleri olan bileşenler içeriyorsa, ekstraksiyon düşük basınç bölgesinde yapılabilir. Uygulanan ekstraksiyon geniş basınç ve sıcaklık sınırları içerisinde yapılıyorsa, seçicilik derecesi bileşenlerin göreceli çözünürlüklerine bağlıdır.

Tablo 3.3'te SC-CO₂ ekstraksiyonunun gıda sanayiindeki çeşitli kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 3.1. SC-CO₂ Ekstraksiyonunda Gıda Sanayisindeki Kullanım Alanları



Şekil 3.4. SC-CO₂ Ekstraksiyonunda İşlem Bölgeleri

Tablo 3.3. SC-CO₂ Ekstraksiyonunun Gıda Sanayiindeki Kullanım Alanları

İŞLEM	HAMMADDE
Aroma ve Aroma Ekstraktları Üretimi	Limon kabuğu Karabiber Badem Baharatlar Şerbetçiotu Kahve
Yağ üretimi	Soya fasülyesi Yer fıstığı Ayçiçeği Kolza Mısır Hindistan cevizi Kakao Zeytin Pamuk çekirdeği Sebze eteri yağları Lesitin Doğal antioksidanlar Yağsız proteinler Doğal renk maddeleri Serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması
Diğer ekstraksiyon ürünleri üretimi	Kahve
Yağ rafinasyon	Balık yağı Serbest yağ asidi esterleri Gliserid karışımları
Kafeinin uzaklaştırılması	
Fraksiyonel ayırma	

3.4.2. Diğer Sanayiilerde Uygulama Alanları

Atık suların içerdığı organik maddelerin giderimi amacıyla yapılan çalışmalarda SCE yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Yapılan bir çalışmada (26), süperkritik çözücü olarak 600°C ve 230 atm'deki süperkritik su kullanılmıştır. Burada C, CO₂'e; H, H₂O'ye; S, SO₄'e ve P, PO₄'e dönüştürülerek, hem organik yağların % 99,9'u giderilmiş, hem de organik bileşenlerin konsantrasyonu % 30-40 oranında azaltılmıştır.

SCE yöntemi, çözücü ekstraksiyonu ve destilasyon yöntemlerinin uygulanamadığı akrilat ve mültiakrilat gibi reaktif monomerlerin saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca dizel ve jet yakıtlarından aromatiklerin uzaklaştırılmasında sikloheksan ve sikloheksanon azeotroplarının ekstrakte edilmesinde kullanılmaktadır (26,27).

Süperkritik akışkanlar, odundan ligninin giderilmesi, katı parçacıklardan belirli boyutta (20 µ gibi) parçacıklar oluşturmada ve bazı kimyasal reaksiyonların hızını artırmak amacıyla süperkritik koşullara getirilmiş reaktan olarak kullanılır (27, 28).

3.5. SCE YÖNTEMİNİN ÜSTÜNLÜKLERİ

SCE yönteminin üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir (23, 29, 30,31):

1. Yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip bileşenler düşük sıcaklıklarda uçucu hale getirilebilir,

2. Karışımdaki bileşenler herhangi bir zarar görmeden ekstrakte edilebilir,

3. Destilasyon veya diğerk ekstraksiyon yöntemleriyle ayrılamayan bileşenler, SCE yöntemiyle kolayca ekstrakte edilebilir,

4. Çözücü maddeden tamamen arındırılmış ekstrakt elde edilebilir; ayrıca, CO_2 gibi zehirli olmayan bir madde kullanılabilir,

5. Kullanılan süperkritik akışkanlar (CO_2 gibi) ucuz maddelerdir.

6. Çok yüksek seçiciliğı olan bir ekstraksiyondur,

7. Sıcaklık ve basınç ayarı ile, ekstraksiyon maddesine çözücülük sınırlarında büyük bir elastikiyet sağlanır,

8. Çözücü maddenin tekrar kullanımı ve böylece çözücü tasarrufu sözkonusudur,

9. Ekstraksiyon tamamıyla oksijensiz bir ortamda gerçekleştiğinden, bir dizi olumsuz reaksiyonun önüne geçilmiş olur,

10. Madde karışımları içerisindeki bileşenler, basınç değişikliğı ile çok basit olarak birbirlerinden ayrılabilir.

11. Kullanılan çözücü (CO_2 gibi) çevre kirlenmesine neden olmaz.

Öte yandan akışkan olarak CO_2 'in kullanıldığı SCE, destilasyona göre enerji tasarrufu sağlar. Nitekim etanolün seyreltik çözeltilerden süperkritik, ekstraksiyon ile ayrılması sırasında tüketilen enerjinin, destilasyondakine oranla % 50 daha az olduğusaptanmıştır (32).

SC- CO_2 ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların diğerk

yöntemlerle elde edilen ekstraktlara üstünlükleri ise şöyle sıralanabilir: Organik çözücü içermezler; ürünler sürekli inert ortamda tutulduğu için işlem sırasında oksidasyon meydana gelmez; kolayca depolanabilirler; ortam inert olduğu için mikroorganizma içermez; doğal özelliğe daha yakındır; içerdiği inorganik madde daha azdır (33).

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. DENEY DÜZENİĞİNİN TANITIMI

Anason esansiyel yağının SCE yöntemiyle eldesi için yaptırılan cihaz, esas olarak basınca dayanıklı iki kaptan (otoklav) oluşturmaktaydı. Bu otoklavlardan birisi, CO_2 buzu kullanıldığı takdirde CO_2 'in süperkritik koşullara getirilmesinde, diğeri ise süperkritik koşullara getirilmiş CO_2 'in anasonun üzerinden geçirilerek esansiyel yağın ekstraksiyonunda kullanılmak amacıyla yaptırılmıştı.

Bu amaçlar doğrultusunda herbiri bir litre iç hacminde, birbirleri ile paslanmaz çelik bir boru ile bağlantılı olan otoklavlar RAŞ Erikman Kardeşler Makina ve Elektrik Sanayii'ne yaptırılmıştır. Tamamıyla paslanmaz çelik 314 malzemeden yapılmış olan otoklavların tasarımları aynıdır. Otoklavların birleştirildiği 1,0 cm. iç çaplı paslanmaz çelik borunun kıvrımlı olmasının nedeni; süperkritik koşullara getirilmiş CO_2 'in ekstraktöre iletimi esnasında oluşabilecek genleşmeleri ve bu genleşmelerin oluşturabileceği tutarsızlıkları önlemesi içindir.

Otoklav basıncının kontrol edilemeyecek şekilde artarak tehlikeli boyutlara ulaşmasını engellemek amacıyla otoklav gövdelerinin üst kısmına, emniyet vanaları konulmuştur. Yine otoklavlara otoklav iç basıncını gösteren, 0-300 bar aralığındaki basınçlara dayanıklı basınç göstergeleri bağlanmıştır.

CO_2 buzunun her deneysel çalışma için elde edilmesi güçlüğü ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle, CO_2 buzu kulla-

nımından vazgeçilmiştir. Süperkritik CO₂ elde etme kaynağı olarak kuru buz yerine CO₂ silindiri kullanılmıştır. Dolayısıyla otoklavlardan sadece bir tanesi kullanılmış ve otoklav arasındaki bağlantı da kaldırılmıştır. Bu amaçla ekstraktör otoklavının kapağına CO₂ silindirinden gelen akışkanın kontrollü biçimde otoklava girişini sağlamak için bir vana konulmuştur.

Öğütülmüş anason tohumlarını, ekstraktör otoklavın belirli bir bölgesinde tutmak ve aynı zamanda bu öğütülmüş tohumların vanaları tıkamasını önlemek için paslanmaz çelikten bir kafes yaptırılmıştır. 14 cm uzunluklu 9 cm çaplı bu kafesin üst kısmı otoklav kapağının iç kısmına açılmış dairesel bir açıklığa geçmekte ve alt kısmı süperkritik CO₂'in ekstraktör içerisine girdiği, üzerinde 2 mm. çaplı delikçikler bulunan paslanmaz çelik boruya bir conta ile bağlanmıştır. Süperkritik CO₂'in ekstraktör otoklava girişi sırasında kafes içerisindeki, öğütülmüş anason tohumlarına eşit derecede nüfuz edebilmesi için kullanılan paslanmaz çelik boru üzerindeki delikçiklerin dağılımı belirli aralıklarla ve her yönde olacak şekilde açılmıştır.

SCE işlemi sırasında ekstraktör otoklav sıcaklığını ölçmek amacıyla sayısal göstergeli ısılıçift kullanılmıştır. Isılıçift ekstraktör otoklavına açılan bir delikten otoklav içine doğru monte edilen 9 cm. uzunluğunda bir paslanmaz çelik boru boyunca uzanmaktadır.

Otoklav temizliğinin kolayca yapılmasını ve ayrıca esansiyel yağ yüklü süperkritik akışkanın ekstraktörden alınmasını

sağlamak amacıyla ekstraktör otoklavın dip kısmına bir tane vana yerleştirilmiştir. İşlem sırasında oluşabilecek herhangi bir gaz kaçağını önlemek amacıyla, otoklav kapağının otoklav iç yüzeyi ile temas ettiği bölgeler birbirleriyle tam temas sağlayacak şekilde konik olarak açılандırılmıştır. Ayrıca sıkıştırma kapak üzerinde bulunan 9 adet civata ile sağlanmıştır.

Ekstraksiyon işlemi boyunca ekstraksiyon sıcaklığının sabit tutulmasını sağlamak için, otoklav gövdelerinin dış kısmına ısıtma banyolarından sağlanan su ile ısıtmanın sağlandığı ceketler konulmuştur.

Süperkritik CO₂'in sağlandığı CO₂ silindiri bir ısıtma banyosu içerisine konarak belli bir basınç değeri elde edilmeye kadar ısıtılmıştır. CO₂ silindirinin ısıtılması sonucu süperkritik hale getirilmiş CO₂'in otoklava aktarımı 150 cm. boyunda paslanmaz çelikten bir boru ile sağlanmıştır.

Bu çalışmada otoklavı ısıtmak için NÜVE SB 100 ısıtma banyosu kullanılmıştır.

Ayrıca -30°C'ye kadar soğutma ortamı sağlama özelliğine sahip, soğutma sıvısı olarak monoetilen glikol kullanan MS/2 CAUDA soğutma banyosu kullanılmıştır.

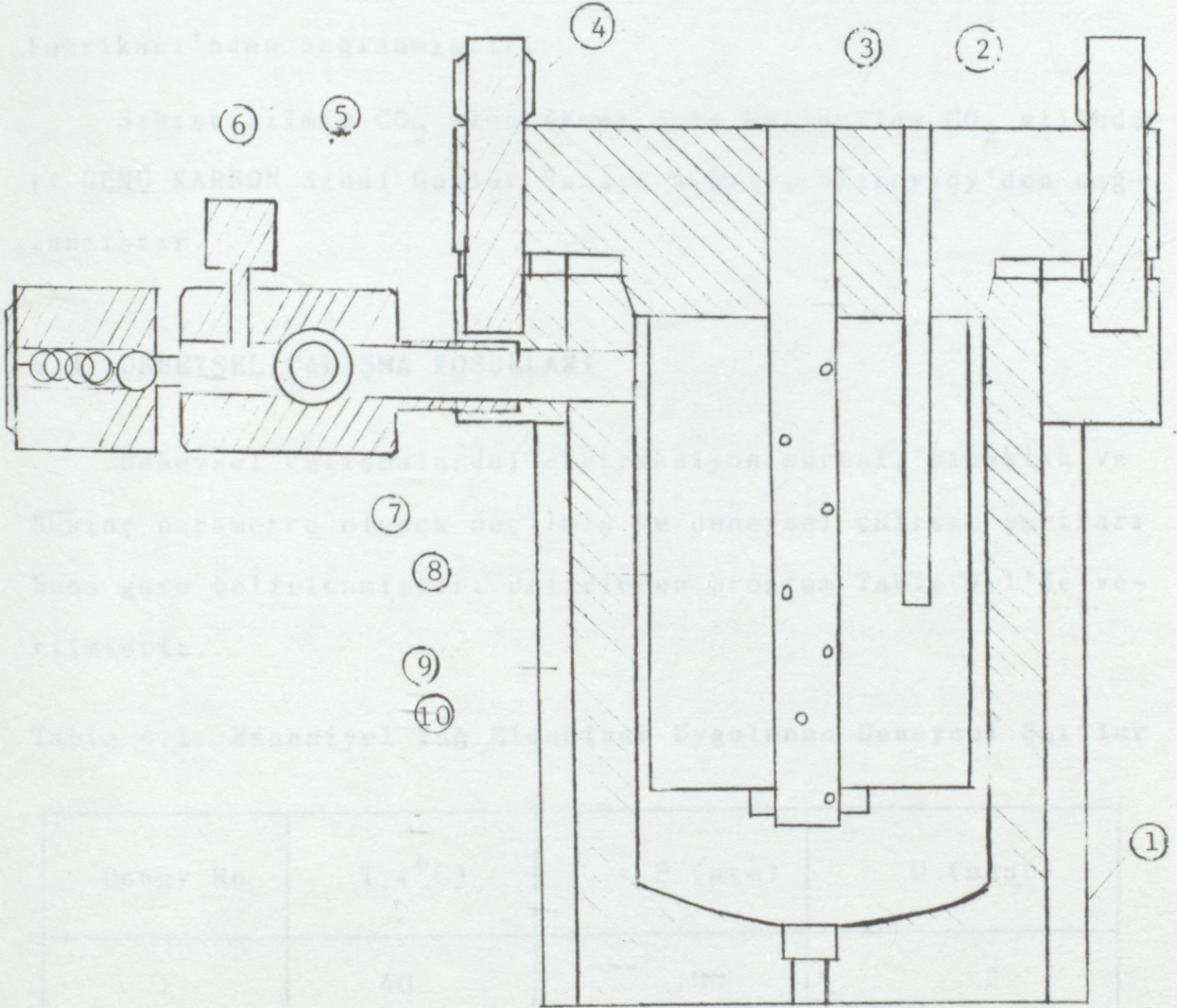
Şekil 4.1'de deneysel çalışmada kullanılan ekstraktör otoklav ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN EKSTRAKTÖR

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekstraktör şeması 1990

Ekstraktör Detaylı Gösterimi: Ekstraktörün Detaylı Gösterimi

Ekstraktörün Detaylı Gösterimi: Ekstraktörün Detaylı Gösterimi



- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Otoklav | 6. Emniyet vanası |
| 2. Isılçift giriş borusu | 7. Tahliye vanası |
| 3. CO ₂ dağıtım borusu | 8. Kafes |
| 4. Sıkıştırma somunu | 9. Isıtma ceketi |
| 5. Basınç göstergesi | 10. CO ₂ giriş delikçikleri |

Şekil 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ekstraktör

Otoklav

4.2. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER

Deneysel çalışmalarda kullanılan anason tohumları 1990 mahsülü Denizli Gölhisar anasonu olup Paşabahçe Tekel İçki Fabrikası'ndan sağlanmıştır.

Sıkıştırılmış CO_2 elde etmek için kullanılan CO_2 silindiri GENÇ KARBON Sınai Gazlar Sanayi A.Şti., Alibeyköy'den sağlanmıştır.

4.3. DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI

Deneysel çalışmalarda; ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve basınç parametre olarak seçilmiş ve deneysel çalışma şartları buna göre belirlenmiştir. Belirlenen program Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Esansiyel Yağ Eldesinde Uygulanan Deneysel Şartlar

Deney No	T ($^{\circ}C$)	P (atm)	θ (saat)
1	40	100	2
2	40	90	4
3	40	100	4
4	40	100	6
5	40	110	4
6	50	100	4
7	60	100	4

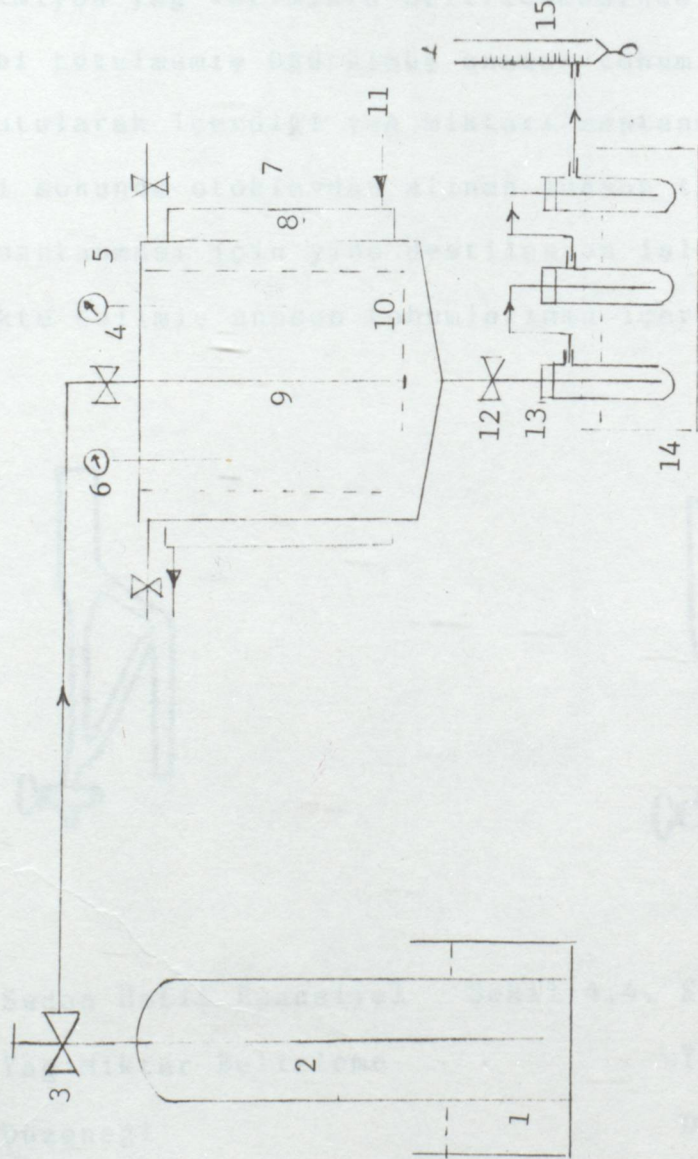
sürekli düşük sıcaklıkta ekstraksiyonu engellemek amacıyla, 10-15 dak. beklenmiştir. Böylece sistemin ısı dengeye gelmesi sağlanmıştır.

Örnek toplama amacıyla birbirleriyle seri bağlanmış yıkama şişesi kullanılmıştır. Esansiyel yağ yüklü SC-CO₂ ekstraktındaki esansiyel yağın çözünerek tutulması için yıkama şişelerine belirli miktarlarda etil alkol ve eter karışımı konulmuştur. Bunun nedeni; hem esansiyel yağın karışım içerisindeki kalma zamanını ve temas yüzeyini artırmak hem de en çok çözüldüğü yıkama şişesini saptamaktır. Ayrıca yıkama şişeleri, içerisindeki karışımların ve bu karışımlarda çözünmüş olarak bulunan uçucu esansiyel yağ bileşenlerinin atmosfer sıcaklığında buharlaşması sonucu oluşabilecek kayıpları önlemek için, -25-30°C'da soğutma banyosunda tutulmuştur.

Ekstraktör dengeye ulaştıktan sonra, ekstraktörün dip kısmındaki çıkış vanası yaklaşık 200 cc./dak. debili gaz geçişine izin verecek şekilde açılmıştır. Esansiyel yağ yüklü gazın yıkama şişelerinden sabit debide geçişi, deneysel işlem süresi boyunca, debi ölçerle kontrol edilmiş ve istenildiğinde vana ile ayarlanmıştır. Ayrıca çıkış vanasında buzlanma ve dolayısıyla tıkanıklık oluşumunu önlemek amacıyla vana bir ısıtma bandı ile ısıtılmıştır. İlgili akış şeması Şekil 4.2'de verilmiştir.

İşlem için gerekli ekstraksiyon süresi sonunda vana kapatılarak, yıkama şişeleri içerisindeki numuneler ayrı ayrı numune şişelerine alınmıştır. Bu numune şişeleri kromatografik incelemeye tabi tutulana kadar soğukta depolanmıştır.

1. Sıcak su banyosu
2. CO₂ silindiri
3. CO₂ silindiri çıkış vanası
4. Otoklav giriş vanası
5. Sayısal sıcaklık göstergesi
6. Basınç göstergesi
7. Ekstraktör otoklav
8. Otoklav ısıtma ceketli
9. CO₂ gazı dağıtım borusu
10. Delikli kafes
11. Sıcak su girişi
12. Isıtılmış Numune Çıkış Vanası
13. Yıkama şişesi
14. Soğutma banyosu
15. CO₂ debi ölçer



Şekil 4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek ve Akış Şeması

4.4.2. Yağ Veriminin Belirlenmesi

Bitkisel bir maddenin esansiyel yağ içeriği genellikle ısıl bir işlem olan destilasyonla kolaylıkla bulunabilir. Bu amaca yönelik olarak sudan hafif olan esansiyel yağlar için kullanılan su destilasyon cihazı Şekil 4.3'te, sudan ağır olanlar için kullanılan ise Şekil 4.4.'e verilmiştir. Deneysel çalışmalarda yağ miktarının saptanmasında kullanılan düzenek tüm ayrıntılarıyla Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

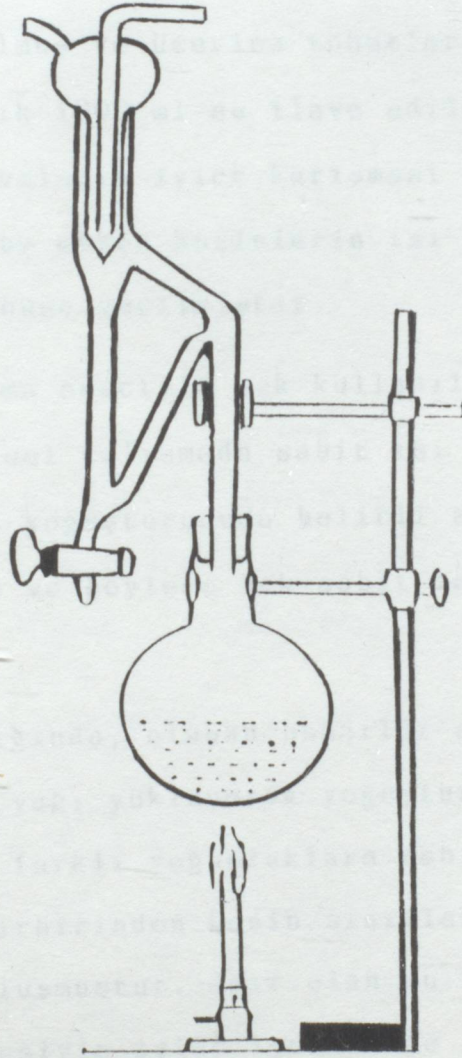
Ekstraksiyon yağ veriminin belirlenmesinde, ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış öğütülmüş anason tohumları destilasyona tabi tutularak içerdiği yağ miktarı saptanmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda otoklavdan alınan anason tohumlarının içerdiği yağın saptanması için yine destilasyon işlemi uygulanmıştır. Ekstrakte edilmiş anason tohumlarının içerdiği yağ ile



Şekil 4.3. Sudan Hafif Esansiyel
Yağ Miktar Belirleme
Düzenegi



Şekil 4.4. Sudan Ağır Esansiyel
Yağ Miktar Belirleme
Düzenegi



Şekil 4.5. Anason Tohumlarının Esansiyel Yag
Miktarını Belirleme Düzenegi (5)

ekstrakte edilmemiş ham anason tohumlarının içerdiği yağ miktarları arasındaki fark ekstraksiyon işlemiyle alınan yağ miktarını vereceğinden ekstraksiyon verimi bu fark hesaplanarak bulunmuştur.

Bunun için 280 g öğütülmüş anason tohumu 2 l iç hacimli balon içerisine konulmuş ve üzerine tohumları tamamıyla kaplayacak şekilde yaklaşık 1000 ml su ilave edilmiştir. Balon çalkalanarak su ile tohumların iyice karışması sağlanmış ve böylece topaklanarak dibe çöken kütlelerin ısı etkisiyle yanarak bozulması olayının önüne geçilmiştir.

Bu işlemde ısıtma amacıyla bek kullanılmıştır. İşlem süresi boyunca her deneysel çalışmada sabit ısı sağlaması için, kaynama başladığında yoğunlaştırucuda belirli sürede oluşan damlacık sayısı saptanmış ve böylece bek sabit ısı verecek şekilde ayarlanmıştır.

Kaynama sıcaklığında, oluşan buharlar anason tohumlarından aldıkları esansiyel yağı yüklenerek yoğunlaştırucuda yoğunlaşmaya başlamıştır. Destilat, farklı yoğunluklara sahip su ve esansiyel yağı içerdiğinden birbirinden kesin sınırlarla ayrılmış iki fazlı bir karışımdan oluşmuştur. Ağır olan su fazının tekrar balon içerisine gönderilmesiyle işlem içerisinde suyun devamlı sirkülasyonu sağlanmıştır. İki saat olan işlem süresi sonunda esansiyel yağ musluk açılarak alınmış ve miktarı hassas terazide belirlenmiştir.

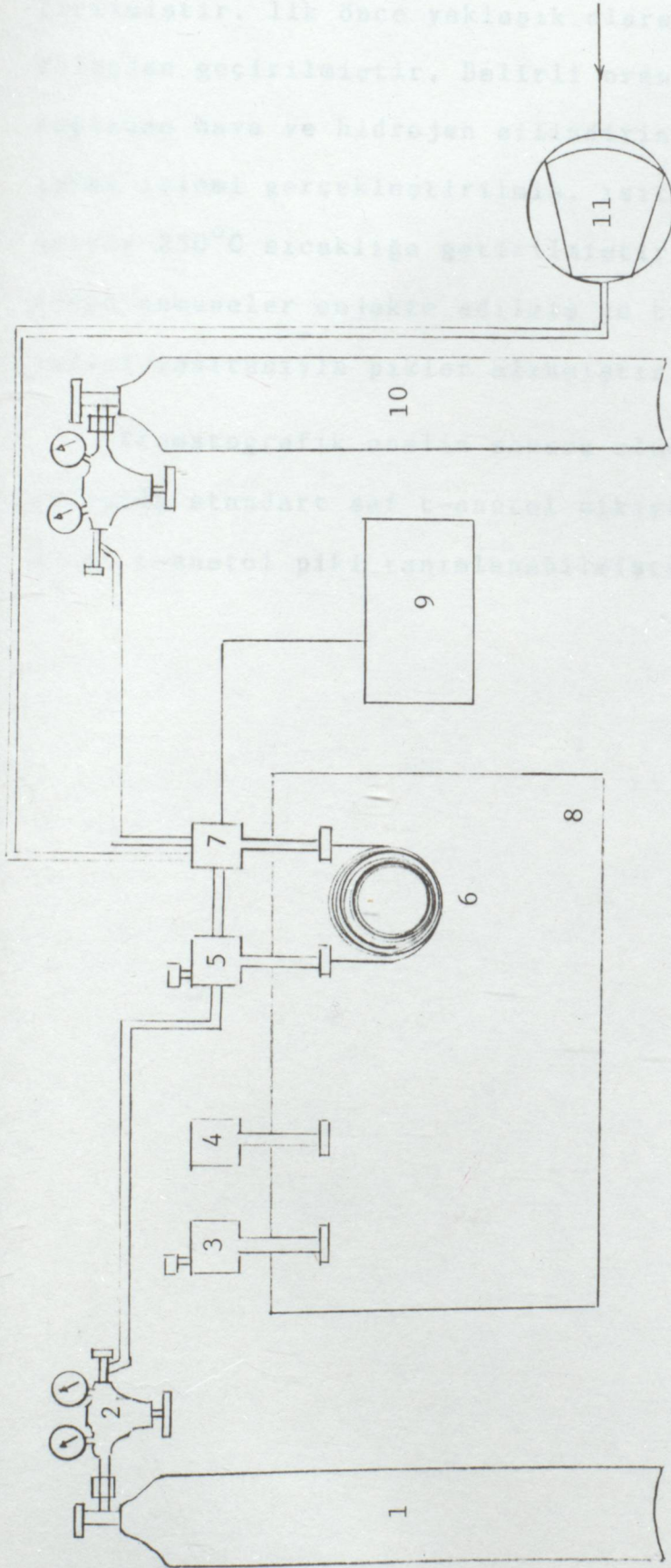
4.4.3. Anason Esansiyel Yağının Kromatografik Analizi

SC-CO₂ ekstraksiyon deneysel çalışmaları sonucunda numune şişeleri içerisine alınan çözünmüş esansiyel yağ içeren eter-etil alkol karışımı gaz kromatografı (GC) ile analiz edilmiştir. Gaz kromatograf sistemi Şekil 4.6'da verilmiştir.

Örnekler Shimadzu marka GC 9A model, alev iyonizasyon dedektörlü (FID) gaz kromatografında, 30 m x 0,53 mm TDX 1,2 film boyutlarında bir carbowax 20 M megabore kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 60-180°C aralıklı olup 1 dak. sonra 10°C/dak artışa programlı olup enjekte edildiği numune hacmi 1 µl dir. F.I.D dedektör sıcaklığı işlem süresince 250°C olup sabittir. Kromatografik analiz işlem koşulları Tablo 4.2'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları

Gaz kromatografisi	Shimadzu marka GC 9A
Ayırıcı faz ve kolon	30 mx0,53 mm IDx1,2 carbowax 20 M Megabore kapiler kolon
Programlama	60°C (1 dak), 10°C/dak 180°C
Dedektör sıcaklığı	250°C
Enjeksiyon bloku sıcaklığı	250°C
Taşıyıcı gaz ve hızı	N ₂ , 10 ml/dak
Kağıt hareket hızı	1 cm/s



- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. N ₂ silindiri | 7. Dedektör II |
| 2. Gaz regülatörü | 8. Fırın |
| 3. Enjektör I | 9. Veri işlemcisi |
| 4. Dedektör I | 10. H ₂ silindiri |
| 5. Enjektör II | 11. Hava kompresörü |
| 6. Kolon | |

Şekil 4.6. Gaz Kromatograf Sistemi

Numunelerin kromatografik analizi řu şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk önce yaklaşık olarak 15 dak. taşıyıcı gaz kolondan geirilmiiştir. Belirli oranlarda hava kompresörü ile sağlanan hava ve hidrojen silindirinden hidrojen gönderilerek yakma işlemi gerçekleştirilmiş, ısıtma programı verilerek dedektör 250°C sıcaklığa getirilmiştir. Sistem dengeye geldikten sonra numuneler enjekte edilmiş ve kromatografa bağlı bir kaydedici vasıtasıyla pikler alınmiştır.

Kromatografik analiz sonucu elde edilen pikler, aynı koşullarda standart saf t-anetol pikiyle karşılaştırılmış ve sadece t-anetol piki tanımlanabilmiştir.

BÖLÜM 5

BULGULAR ve TARTIŞMA

Anason tohumlarından SC-CO₂ ekstraksiyonu ile esansiyel yağ eldesinin verimini belirli parametreler etkilemektedir. Bu parametreler; gaz akış debisi, ekstraksiyon basıncı, ekstraksiyon sıcaklığı, sabit yatak çapı ve yüksekliği, ekstraksiyon süresi ve tanecik boyutudur (34).

Bu çalışmada ise sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresi gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneylerin koşulları Tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.1'de verilmiştir. Deneysel olarak saptanmış yağ verimine ait sonuçların tekrarlanabilirliği % $\pm$ 1'dir.

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalara Ait Toplu Sonuçlar

Deney No	T (°C)	P(atm.)	θ (saat)	η (%)
1	40	100	2	54.94
2	40	90	4	55.90
3	40	100	4	60.17
4	40	100	6	62.20
5	40	110	4	66.07
6	50	100	4	54.90
7	60	100	4	52.90

5.1. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE EKSTRAKSİYON SÜRESİNİN ETKİSİ

Sabit sıcaklık ve basınç koşullarında ekstraksiyon verimi üzerinde ekstraksiyon süresinin etkisini gözlemek için Tablo 4.1'de verilen 1,3 ve 4 nolu deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Ekstraksiyon Süresi-Verim İlişkisi Verileri

P(atm.)	T(°C)	θ (saat)	η (%)
100	40	2	54.94
100	40	4	60.17
100	40	6	62.20

Tablo 5.2 incelendiğinde ekstraksiyon süresi 2 saat'ten 6 saat'e uzatıldığında verimde yaklaşık % 8'lik bir artış gözlenmektedir. 4 saat'le 6 saat arasındaki enerji giderlerinin zamanla artacağı gözönüne alınırsa 6 saat'la 4 saat arasındaki verim farkının fazla önemli olmadığı ve en uygun ekstraksiyon süresi olarak da 4 saat alınabileceği görülür.

5.2. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE SICAKLIK ETKİSİ

Anason tohumlarından SCE ile esansiyel yağ eldesi yönteminde sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için, sabit basınç ve ekstraksiyon sürelerinde Tablo 4.1'de verilen 3,6 ve 7 nolu deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Sıcaklık-Verim İlişkisi Verileri

P(atm)	θ (saat)	T($^{\circ}$ C)	η (%)
100	4	40	60.17
100	4	50	54.90
100	4	60	52.90

Tablo 5.3 değerlerinden de görüldüğü gibi sabit basınç ve ekstraksiyon süresinde, sıcaklık artışıyla ekstraksiyon veriminde bir azalma gözlenmektedir.

5.3. EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNDE BASINÇ ETKİSİ

Sabit sıcaklık ve sabit ekstraksiyon süresinde basıncın ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için 2,3 ve 5 nolu deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4 incelendiğinde basınç artışının ekstraksiyon verimini önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Sabit sıcaklıkta basıncın artırılması süperkritik akışkanın yoğunluğunda önemli bir artış meydana getirmektedir. Bu yoğunluk artışı,

Tablo 5.4. Basınç-Verim İlişkisi Verileri

T(°C)	θ (saat)	P(atm.)	η (%)
40	4	90	55.90
40	4	100	60.17
40	4	110	66.07

süperkritik akışkanın çözünen madde tutma kapasitesini artırmaktadır. Bunun sonucunda ekstraksiyon sonucunda elde edilen çözünen madde miktarında bir artış söz konusu olmaktadır. Dolayısıyla basınç artışı SCE verimini artırmaktadır.

5.4. ÖRNEKLERİN GAZ KROMATOĞRAFİK ANALİZİ

İlk olarak deneysel çalışmalarda kullanılan anason tohumlarının içerdiği esansiyel yağ miktarı saptanmıştır. Bunun için öğütülmüş anason tohumlarının SCE ile işleme tabi tutulmadan destilasyonu gerçekleştirilmiştir. Destilasyon sonunda elde edilen esansiyel yağ, doğrudan gaz kromatografına verilmiştir.

İkinci olarak, SCE ile elde edilen esansiyel yağın bulunduğu etil alkol-eter karışımı, gaz kromatografına verilmiştir.

Esansiyel yağ içeren etil alkol-eter karışımları, içerisindeki etil alkol-eter karışımını mümkün olabildiğince uzaklaştırmak için derişiklendirme işlemine tabi tutulmuştur. Belirli miktar etil alkol-eter karışımının uzaklaştırıldığı esansiyel yağ-etil alkol-eter karışımı, içerisindeki esansi-

yel yağı nicel olarak belirlemek amacıyla gaz kromatografına verilmiştir.

SCE işlemi uygulandıktan sonra tohumların içerdiği esansiyel yağ miktarını saptamak amacıyla ekstrakte edilmiş anason tohumları destilasyon işlemine uğratılmıştır. Yine buradan elde edilen esansiyel yağ, kütlesi saptandıktan sonra gaz kromatografında incelenmiştir. Bu işlem, SCE ile ekstrakte edilebilen en önemli bileşen olan t-anetol'ü nitel olarak görmek için gerçekleştirilmiştir.

Son olarak, kromatogramlardaki anason içerisindeki en değerli bileşen olan t-anetol pikini tanımlamak amacıyla standart t-anetol örneği gaz kromatografına verilmiştir.

Burada sözü edilen bütün gaz kromatografik çalışmalar Bölüm 4.4.3'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Ham Anason Tohumu Esansiyel Yağının Gaz Kromatografik Analizi

Ham anason tohumundan destilasyonla elde edilen esansiyel yağ gaz kromatografında incelenmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 5.1'de görülmektedir.

Şekil 5.1 incelendiğinde 0,667 dak. çıkış zamanlı şırıngayı temizleme amacıyla çözücü olarak kullanılan aseton piki dışında, 8 tane esansiyel yağ bileşeni olduğu görülmektedir. Bu 8 pik Şekil 2.10'da verilen kaynak kromatogramı ile uygunluk göstermektedir. Ham anason içerisinde en yüksek oranda bulunan t-anetol miktarının % 95,4 olduğu görülmektedir.

siyeri, birinci yıkama şişesi karışımı ve ikinci ile üçüncü yıkama şişelerinin birleştirilmesiyle elde edilen karışım olmak üzere ayrı ayrı gaz kromatografide incelenmiştir.

Tablo 4.1'de verilen deneyseti verilerine göre elde edilen bütün sonuçlar için I, II ve III şişeler olmak üzere

ayrı ayrı iki kromatogram elde edilmiştir. Bu kromatogramlar incelenmeye ait kromatogramlar ve sonuçları aşağıda

5.4.3. Derinlik Çözeltilerinin Gaz Kromatografik Analizi

CHROMATOGRAPH C-96A
SAMPLE NO 1631
REPORT NO 1631

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MR	1000	CONC	NAME
1	0.667	26608	S		0.5637	
2	1.283	6651	IV		0.0489	
3	5.442	1246	IV		0.0092	
4	5.745	1935	IV		0.0142	
5	6.752	6538			0.0481	
6	8.185	357078			2.6276	
7	9.367	149039	V		1.0967	
8	10.858	12969436	V		95.4381	
9	12.272	20846	V		0.1534	
TOTAL		13589366			100	

Şekil 5.1. Ham Anason Tohumu Esansiyel Yağının
Kromatogramı

5.4.2. SCE ile Elde Edilen Esansiyel Yağın Gaz Kromatografik Analizi

Anason tohumlarının SC-CO₂ ekstraksiyonunda, ekstraktörün çıkış vanasından birbiri ile seri bağlı, içerilerinde etil alkol-eter karışımları bulunduran üç yıkama şişesine alınan esan-

siyel yağ, birinci yıkama şişesi karışımı ve ikinci ile üçüncü yıkama şişelerinin birleştirilmesiyle elde edilen karışım olmak üzere ayrı ayrı gaz kromatografında incelenmiştir.

Tablo 4.1'de verilen deneysel çalışma koşullarındaki bütün örnekler için I.şişe ile II ve III şişeler olmak üzere ayrı ayrı iki grup halinde gerçekleştirilen gaz kromatografik incelemelere ait kromatogramlar EK 1'de verilmiştir.

5.4.3. Derişik Çözeltilerin Gaz Kromatografik Analizi

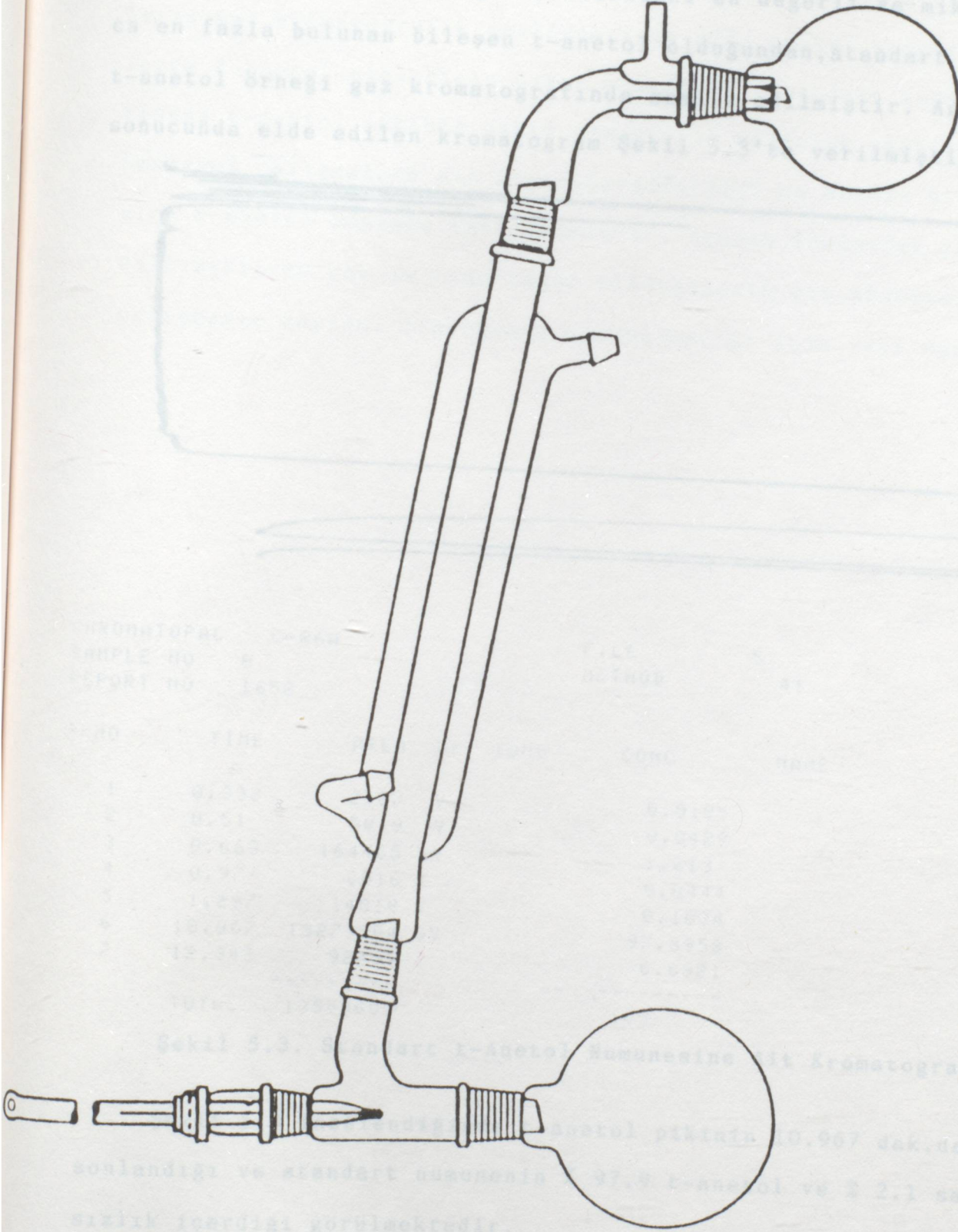
SCE ile elde edilen esansiyel yağ, etil alkol-eter karışımı içerisinde çözündürülerek seri bağlı yıkama şişelerinde biriktirildikten sonra her üç yıkama şişesi çözeltileri birleştirilmiştir. Böylece elde edilen seyreltik esansiyel yağ çözeltisi, içerisindeki esansiyel yağ miktarının artırılması için derişiklendirilmiştir.

Derişiklendirme işleminin gerçekleştirildiği düzenek basit bir buharlaştırıcıdır ve oluşan etil alkol-eter karışımının buharlarının yoğunlaştırıldığı bir geri soğutucu ile bu yoğunlaşan karışımın toplandığı bir toplama kabından ibarettir. Burada oluşan buharların neden olabileceği kaçakları önlemek için buharlaştırma ve toplama kaplarının ağız kısımları şilifli olarak yaptırılmıştır. İlgili düzenek Şekil 5.2'de verilmiştir.

Derişiklendirilen çözeltilerin esansiyel yağ içeriğini saptamak amacıyla çözeltiler gaz kromatografında incelenmiştir. Elde edilen kromatogramlar EK 2'de verilmiştir.

5.4.4. Standart t-Asetol Numunesinin Gaz Kromatografik Analizi

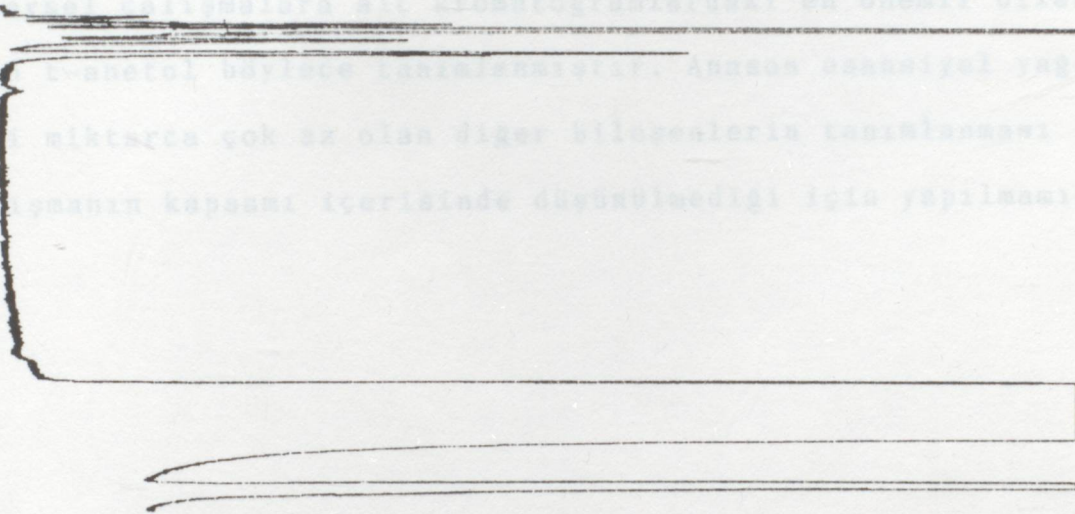
Asason esansiyel yağı içerisindeki en değerli miktar-
ca en fazla bulunan bileşen t-asetol olduğundan, standat
t-asetol örneği gaz kromatografik analiz için kullanılır. Analiz
sonucunda elde edilen kromatogramda Şekil 5.3'te verildiği



Şekil 5.2. Esansiyel Yağların Karışımlarını Derişiklendirme Düzenegi

5.4.4. Standart t-Anetol Numunesinin Gaz Kromatografik Analizi

Anason esansiyel yağı içerisindeki en değerli ve miktar-
ca en fazla bulunan bileşen t-anetol olduğundan, standart
t-anetol örneği gaz kromatografında analiz edilmiştir. Analiz
sonucunda elde edilen kromatogram Şekil 5.3'te verilmiştir.



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1652

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	HK	IDNO	CONC	NAME
1	0.333	2502	V		0.0185	
2	0.51	5819	V		0.0429	
3	0.663	164465	SV		1.213	
4	0.97	6016	T		0.0444	
5	1.297	14018	T		0.1034	
6	10.967	13273304	SV		97.8958	
7	12.343	92486	T		0.6821	
TOTAL		13558609			100	

Şekil 5.3. Standart t-Anetol Numunesine Ait Kromatogram

Şekil 5.3 incelendiğinde t-anetol pikinin 10.967 dak.da
sonlandığı ve standart numunenin % 97.9 t-anetol ve % 2.1 saf-
sızlık içerdiği görülmektedir.

Gerek ham anason tohumlarından elde edilen esansiyel yağların, gerek SCE ile elde edilen seyreltik ve derişik çözeltilerin gaz kromatografik analizlerinde elde edilen kromatogramlarda t-anetol piklerinin çıkış zamanları, standart t-anetol örneği t-anetol pikinin çıkış zamanı ile uygunluk göstermiştir. Deneysel çalışmalara ait kromatogramlardaki en önemli bileşen olan t-anetol böylece tanımlanmıştır. Anason esansiyel yağındaki miktarca çok az olan diğer bileşenlerin tanımlanması bu çalışmanın kapsamı içerisinde düşünülmediği için yapılmamıştır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen çalışmada anason tohumlarından SCE yöntemiyle esansiyel yağ elde edilen deneyden elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Anason esansiyel yağ verimi diğer bütün parametreler sabit kaldığında, sıcaklık artışı ile azalırken, basınç artışı ile artmıştır.

Gerçekleştirilen deneyden elde edilen sonuçlardan optimum süperkritik ekstraksiyon koşullarının 40°C sıcaklık ve 110 atm. basınç olduğu görülmektedir. Bu koşullar aynı zamanda CO_2 'in süperkritik bölgedeki minimum sıcaklık ve esansiyel yağ elde için uygulanabilecek maksimum basınçla uygunluk göstermektedir (Bkz. Şekil 3.4).

BÖLÜM 6

Ekstraksiyon yöntemi olarak kullanılan CO_2 gazı 5 bar basınçta 31°C 'ye çıkarılarak (SCE yöntemi) yağ verimi % 60 gibi bir artışa neden olmuştur. Ancak bu artışta önemli bir etken olarak CO_2 'in süperkritik bölgedeki minimum sıcaklık ve esansiyel yağ elde için uygulanabilecek maksimum basınçla uygunluk göstermektedir.

Deneyden elde edilen sonuçlardan en uygun esansiyel yağ verimi elde edilen koşulların 40°C ($T_c = 31.1^{\circ}\text{C}$), 110 atm ($P_c = 73.8 \text{ bar}$) ve 4 saatlik ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Anason esansiyel yağ verimi optimum koşullarındaki SCE ile $X = 66.07$ olarak elde edilebilmektedir. Bu sonuçlar, diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında % 90 civarında bir artışa neden olmuştur.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen öğütülmüş anason tohumlarından SCE yöntemiyle esansiyel yağ eldesi deneysel bulgularından çıkarılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Anason esansiyel yağ verimi diğer bütün parametreler sabit kaldığında, sıcaklık artışı ile azalırken, basınç artışı ile artmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışma bulgularından optimum süperkritik ekstraksiyon koşullarının 40°C sıcaklık ve 110 atm. basınç olduğu görülmektedir. Bu koşullar aynı zamanda CO_2 'in süperkritik bölgedeki minimum sıcaklık ve esansiyel yağ eldesi için uygulanabilecek maksimum basınçla uygunluk göstermektedir (Bkz. Şekil 3.4).

Ekstraksiyon işleminde sürenin uzatılması (4 saatten 6 saat'e çıkmak gibi) esansiyel yağ veriminde az da olsa bir artışa neden olmuştur. Ancak bu ilave sürede harcanacak enerji gözönüne alındığında 4 saat'lik ekstraksiyon süresinin en uygun süre olduğu görülür.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgulardan en yüksek esansiyel yağ veriminin 40°C ($T_r=1.029$), 110 atm ($P_r=1.51$) ve 4 saat koşullarında % 66.07 olarak elde edilmiştir.

Anason esansiyel yağ verimi optimum koşullarındaki SCE ile % 66.07 olarak elde edilebilmesine karşın, destilasyon gibi geleneksel yöntemlerle % 98 civarında elde edilebilmektedir.

Ancak, SCE yöntemiyle elde edilen anason esansiyel yağının diğer yöntemlerle elde edilen yağa oranla % 50'ye yakın daha az enerji harcanarak elde edilmesi, ısı etkisiyle bozulmuş bileşen içermemesi ve orijinal tat ve kokuya sahip olması dolayısıyla, SCE yöntemi diğer esansiyel yağ eldesi yöntemlerine karşı bir alternatif yöntem olarak gözönüne alınabilir.

SCE yöntemiyle ekstrakte edilen anason esansiyel yağı örneklerinin gaz kromatografik analizleri incelendiğinde, örneklerin farklı ekstraksiyon koşullarında farklı bileşimlere sahip olduğu görülür. Dolayısıyla, ekstraksiyon koşullarında yapılabilecek değişikliklerle istenilen bileşimde esansiyel yağ elde edilebilir.

6.2. ÖNERİLER

Süperkritik çözücüler kullanılarak bitkisel kaynaklardan esansiyel yağ eldesi için verilebilecek öneriler ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzenek ve uygulanan çözücü özelliklerine bağlı ekstraksiyon parametrelerine ilişkin olarak iki grupta toplanabilir.

6.2.1. Ekstraksiyon Deney Düzenegine Ait Öneriler

Bu çalışmada süperkritik koşullara getirilmiş CO_2 sağlamak amacıyla bir CO_2 silindiri kullanılmıştır. Bu CO_2 silindirin ısıtılması beraberinde bir takım olumsuzlukları da getirdiğinden, SC- CO_2 kaynağı olarak yüksek basınç gaz pompası kullanmak daha uygun olabilir.

İşlem sonunda çevreye bırakılan CO_2 gazı küçük, oranlar-
da da belirli miktarda esansiyel yağ bileşenini beraberinde
sürükleyeceğinden etil alkol-eter karışımındaki yağ miktarını
ve türünü etkileyecektir. Bu amaçla çevreye bırakılan bu CO_2 ga-
zının sisteme tekrar verilmesi, hem CO_2 kaybını azaltacaktır,
hem de sürüklenen küçük miktardaki yağın tekrar sisteme girme-
siyle gaz kromatografik analiz daha sağlıklı olarak yapılabil-
cektir.

Ayrıca, işlem sonunda etilalkol-eter karışımı içerisinde
çözündürülen esansiyel yağın belirli numune şişeleri içerisinde
alınıp bekletilmesi yerine hemen kromatografik analizinin ya-
pılması daha uygun olacaktır. Böylece ı ışık ve ısıdan etkilene-
rek özellik değiştiren bileşenler daha sağlıklı olarak saptana-
bilecektir.

6.2.2. Ekstraksiyon Parametrelerine Ait Öneriler

SCE yöntemiyle elde edilen esansiyel yağ bileşimi ve ve-
rimi üzerinde aşağıdaki parametreler daha ayrıntılı olarak in-
celenebilir:

Ekstraksiyon basıncındaki artış esansiyel yağ verimini
artırdığına göre daha yüksek basınçlar uygulanarak yağ verimi
üzerindeki etkileri incelenebilir.

Belirli ekstraksiyon sürelerinde gaz çıkış debisi artırıl-
arak , debinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi incelen-
bilir.

KAYNAKLAR

Bu çalışmada çözücü olarak sadece CO₂ kullanılmıştır. Kaynaklarda etan, metanol gibi seçiciliğin iyileşmesine katkıda bulunan % 2,5-6 derişimlerde kosolvent ilavesinin ekstraksiyon verimini artırdığı belirtilmektedir (35). Dolayısıyla hem süperkritik koşullarda yer alabilen hidrat oluşumu gibi olumsuzlukları önlemek, hem de ekstraksiyon verimine etkisini gözlemek için çözücülerin karışım halde kullanılmasının esansiyel yağ verimine etkisi incelenebilir.

Deneyisel işlem sonunda ekstrakt içindeki esansiyel yağın tutulması amacıyla kullanılan etil alkol-eter karışımına ek olarak başka karışımların daha fazla tutulabilmeyetenekleri olabileceği gözönüne alınarak farklı karışımlar denenebilir.

Bu çalışmada kullanılan deneyisel düzenek, tüm bitkisel kaynaklı esansiyel yağların eldesi için uygun olduğundan, deneyisel parametrelerin başka bitkisel esansiyel yağ verimlerine etkileri incelenebilir.

1. Sott, T.W., "Fundamentals of Carbon Dioxide in Solvent Extraction", Marcel Dekker, New York, 1982.
2. Krkonis, V.J., McHuan, H.A., "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", Butterworths Publishers, 195, 1986.
3. Karall, A., "Çeşitli Bitkisel Kaynaklardan Elde Olunan Esansiyel Yağların Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları", Dışişleri Bakanlığı Sempozyum, Sayı No: 112, 1-85-93, 1987.
4. "Essential Oils", Robert Krieger Publishing Co., New York, 1972.
5. Schner, E., "Essential Oils", Encyclopedia of Chemical Technology, 16, 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc., 1981.
6. Anon., "Food Chemicals Codex", National Academy Press, USA, 1981.
7. Guenther, E., "The Essential Oils", 3. 478, New York, 1974.
8. Tekel, "Türkçe İstatistiksel Kaynaklar", Tütün Tütün Monülleri Tuz ve Alkol İstatistikleri Genel Müdürlüğü, Eylül, 1-17, 1987.
9. Anon., "Türkçe İstatistiksel Kaynaklar", Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, No:1300, 103, 1988.

KAYNAKLAR

1. Blenford, D.E., "The Potential of Carbon Dioxide as an Extraction Solvent" "Progress in Food Engineering" Ed.C. Cantarelli and C. Peri, Forster, Küsnacht., 207-216, 1983
2. Pala, M., Saygı, Y.B., "Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları", Gıda Sanayii, 5, 9-14, 1988.
3. Bott, T.R., "Fundamentals of Carbon Dioxide in Solvent Extraction", Chemistry and Industry, June, 394-396, 1982.
4. Krukonis, V.J., McHugh, M.A., "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butterworths Publishers, 105, 1986.
5. Karaali, A., "Çeşitli Bitkisel Kaynaklardan Elde Olunan Esans Yağlarının Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları", İlkbahar Dizi Seminerleri, Yayın No: 112, 1, 85-93, 1987.
6. Guenther, E., "The Essential Oils", 1-2, Robert Krieger Publishing Co., New York, 1972.
7. Othner, K., "Essential Oils", Encyclopedia of Chemical Technology, 16, 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc., 1981.
8. Anon, "Food Chemicals Codex", National Academy Press, USA, 1981.
9. Guenther, E., "The Essential Oils", 3, 478, New York, 1974.
10. Tekel, "Kaliteli Anason Yetiştiriciliğinin Esasları", Tütün Tütün Mamulleri Tuz ve Alkol İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Eylül, 1-17, 1987.
11. Anon, "Türkiye İstatistik Cep Yıllığı", Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, No:1300, 103, 1988.

12. Karaali, A., Başoğlu, N., "Anason Tohumları ve Anason Esans Yağı Üzerine Bir Araştırma", Gıda Sanayii, 5, sayı 3, 49-55, 1991.
13. Embong, M.B., Hadziyev, D., Molnar, S., "Essential Oils From Spices Grown in Alberta. Anise Oil (Pimpinella Anisum)", Canadian Journal Plant Science, 57, July, 681-688, 1977.
14. Swendsen, A.B., Koning, H.M.J.A., "Photochemical Isomerization of trans-Anethole, trans-Isosafrole and Geraniol ", Scienta Pharmaceutica, 51, 409-414, 1983.
15. Tabacchi, R., Garnero, J., Buil, P., "Study of the composition of the Essential Oil of Aniseed From Turkey", Rivisto Italiana Essenze, Profumi, Piante Officinali, Aromi, Saponi, Cosmetici, Aerosol 56, 11, 683-698, 1974.
16. Owusu-Yaw, J., Journal of food Science, Vol. 51, No : 5 1180, 1986.
17. Baytop, T., "Türkiyenin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri", İ.Ü. Tıp Fak. Yayını, No:1039-59, 297-300, 1963.
18. Eissler, R.L., Ritter, J.M., Friedrich, J.P., "Internal Pressures of SC-CO₂, Ammonia and Carbon Monoxide From Pressure-Volume-Temperature Data", Northern Regional Research Center; Agriculture Research Service, USDA, Peoria, 19, 1984.
19. Hoyer, G.G., "Extraction With Supercritical Fluids: Why and So What", Chemtech., July, 440-448, 1985.
20. Rizvi, S.S.H., Benado, A.L., Zollweg, J.A., Daniels, J.A., "Supercritical Fluid Extraction Fundamental Principles and Modelling Methods", Food Technology, July, 40, 55-65, 1986.

21. Stahl, E., Schutz, E., Mangold, H.K., "Extraction of Seed Oils With Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", J.Agric. Food Chem., 28, 1153-1157, 1980.
22. Brannolte, Von H.D., "Hochdruckextraktion mit CO₂ Eine neue Stofftrennmethode", Lebensmitteltechnik Fachzeitschrift für Lebensmittel Technologie Sonderdruck aus, Nr. 5, 2, 1982.
23. Filippi, R.P., "CO₂ as a Solvent: Application to fats, oils and Other Materials", Chemistry and Industry, June, 390-394, 1982.
24. Hyatt, J., "Liquid and Supercritical Carbon Dioxide as Organic Solvent", J.Org. Chem., 49, 5097-5101, 1984.
25. Brogle, H., "CO₂ in Solvent Extraction", Chemistry and Industry, June, 385-390, 1982.
26. Parkinson, G., Johnson, E., "Supercritical Processes Win CPI Acceptance", Chemical Engineering, July, 37, 1989.
27. Krukoniš, V.J., "Supercritical Fluid Processing: Current Research and Operations", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids 2, 541, NICE, 1988.
28. Herrick, D.E., Holder, G.D., Shah, Y.T., "Acceleration of Chlorination of Alumina Using Supercritical CCl₄", AIChE Journal, 34, No 4, April, 669-671, 1988.
29. Bott, T.R., "Supercritical Gas Extraction", Chemistry and Industry, March, 228-232, 1980.
30. Anon, "Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO₂", Agricultural Energy Center, USDA, Extensive Service, Energy Notes, 2, 1982.

31. Calame, J.P., Steiner, R., "CO₂ Extraction in the Flavour and Perfumery Industries", Chemistry and Industry, June, 339-402, 1982.
32. Dillingen, K.W.Q., Rehlingen, D.G., Badhonningen, J.K., "Hochdruckextraktion mit Kohlendioxide-Gewinnung Terpenarmer Aromaole", ZFL 4/87, 260-264, 1987.
33. Vollbrecht, R., "Supercritical Carbon Dioxide Extraction Its Application to the Food and Flavor Industries", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids, 2, 669, NICE, 1988.
34. Brunner, G., "Extraction of Caffeine From Coffee With Supercritical Solvents", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids, 2, 691, NICE, 1988.
35. Duboc, S., Laugier, S., Richon, D., Reron, H., Mizandjian, J.L., "Role of Cosolvents in the Extraction of Pepper Using CO₂ as the Solvent, " Proceedings of International Semposioum on Supercritical Fluids, 2, 759, NICE, 1988.



CHROMATOGRAF 5-264
SAMPLE NO 6
ALBÜRT NO 1678

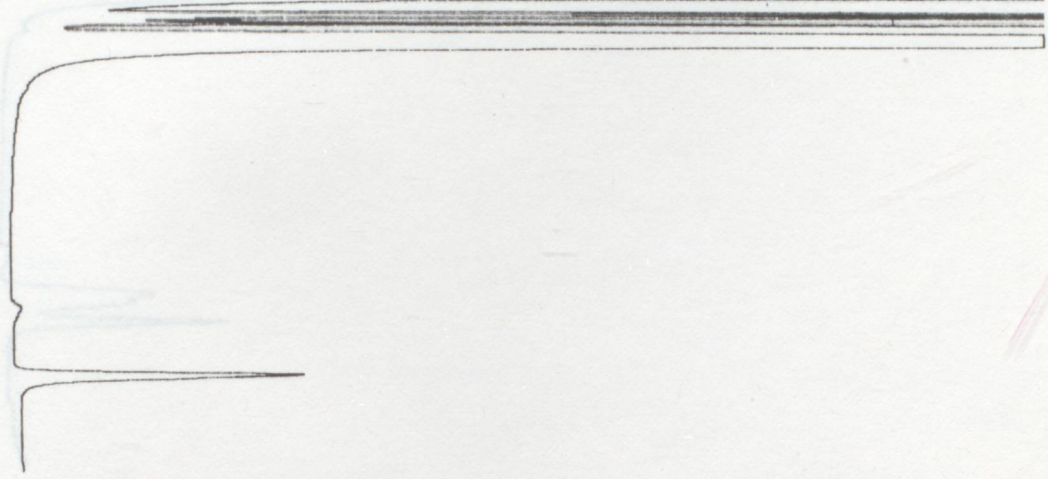
EK 1

SEYRELTİK ETİL ALKOL-ETER-ANASON ESANSİYEL YAĞI ÖRNEKLERİNE

AİT KROMATOGRAMLAR

1	0.35	0.45
2	0.45	0.55
3	0.55	0.65
4	0.65	0.75
5	0.75	0.85
6	0.85	0.95
7	0.95	1.05
8	1.05	1.15
9	1.15	1.25
10	1.25	1.35
11	1.35	1.45
12	1.45	1.55
13	1.55	1.65
14	1.65	1.75
15	1.75	1.85
16	1.85	1.95
17	1.95	2.05
18	2.05	2.15
19	2.15	2.25
20	2.25	2.35
21	2.35	2.45
22	2.45	2.55
23	2.55	2.65
24	2.65	2.75
25	2.75	2.85
26	2.85	2.95
27	2.95	3.05
28	3.05	3.15
29	3.15	3.25
30	3.25	3.35
31	3.35	3.45
32	3.45	3.55
33	3.55	3.65
34	3.65	3.75
35	3.75	3.85
36	3.85	3.95
37	3.95	4.05
38	4.05	4.15
39	4.15	4.25
40	4.25	4.35
41	4.35	4.45
42	4.45	4.55
43	4.55	4.65
44	4.65	4.75
45	4.75	4.85
46	4.85	4.95
47	4.95	5.05
48	5.05	5.15
49	5.15	5.25
50	5.25	5.35
51	5.35	5.45
52	5.45	5.55
53	5.55	5.65
54	5.65	5.75
55	5.75	5.85
56	5.85	5.95
57	5.95	6.05
58	6.05	6.15
59	6.15	6.25
60	6.25	6.35
61	6.35	6.45
62	6.45	6.55
63	6.55	6.65
64	6.65	6.75
65	6.75	6.85
66	6.85	6.95
67	6.95	7.05
68	7.05	7.15
69	7.15	7.25
70	7.25	7.35
71	7.35	7.45
72	7.45	7.55
73	7.55	7.65
74	7.65	7.75
75	7.75	7.85
76	7.85	7.95
77	7.95	8.05
78	8.05	8.15
79	8.15	8.25
80	8.25	8.35
81	8.35	8.45
82	8.45	8.55
83	8.55	8.65
84	8.65	8.75
85	8.75	8.85
86	8.85	8.95
87	8.95	9.05
88	9.05	9.15
89	9.15	9.25
90	9.25	9.35
91	9.35	9.45
92	9.45	9.55
93	9.55	9.65
94	9.65	9.75
95	9.75	9.85
96	9.85	9.95
97	9.95	10.05
98	10.05	10.15
99	10.15	10.25
100	10.25	10.35

Sekil 8.1.1, Örnek 1'e Ait I, II ve III Kolu Yıkama Sığ-
ırlarındaki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltilerin Kromatogram



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1688

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.39	97495			2.4968	
2	0.45	640283	SV		16.3976	
3	0.64	31797	T		0.8143	
4	0.905	340828			8.7286	
5	1.115	2734321	Y		70.0255	
6	8.058	3318			0.085	
7	9.848	56707	S		1.4522	
TOTAL		3904748			. 100	

Şekil E.1.1. Örnek 1'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1686

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	1000	CONC	NAME
1	0.043	26726			0.4438	
2	0.41	2039783			33.8752	
3	0.618	522392	V		8.6755	
4	1.098	3320338	V		55.1417	
5	9.09	38919			0.6463	
6	9.325	29925	V		0.497	
7	9.802	43380	SV		0.7204	
TOTAL		6021463			100	

Şekil E.1.2. Örnek 2'ye Ait I,II ve III nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1690

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.188	1239000			20.0289	
2	0.453	515932	V		8.3402	
3	0.627	534600	SV		8.642	
4	0.783	3008	T		0.0486	
5	1.1	3843108	SV		62.1252	
6	2.253	2307	T		0.0373	
7	8.32	9589	V		0.155	
8	9.833	38526	S		0.6228	
TOTAL		6186069			100	

Şekil E.1.3. Örnek 3'e ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1667

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	INFO	CONC	NAME
1	0.153	1567			0.0253	
2	0.227	5639	V		0.091	
3	0.475	369958			5.9687	
4	0.662	617406	V		9.9608	
5	1.195	5067939	V		81.7627	
6	8.08	5192	V		0.0838	
7	9.893	129551			2.0901	
8	10.752	1100	V		0.0177	
TOTAL		6198350			100	

Şekil E.1.4. Örnek 4'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1697

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.293	1087945			16.5006	
2	0.568	856843	V		12.9955	
3	0.728	1833423	V		27.8071	
4	0.87	2525396	V		38.302	
5	1.032	262981	SV		3.9886	
6	1.947	4336	T		0.0658	
7	9.845	22448	S		0.3405	
TOTAL		6593371			. 100	

Şekil E.1.5. Örnek 5'e Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1693

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.038	352695	S		6.1248	
2	0.205	32879	T		0.571	
3	0.423	393515	V		6.8337	
4	0.568	2835506	V		49.2407	
5	0.915	1790704	V		31.0969	
6	1.138	313108	SV		5.4373	
7	2.14	8280	T		0.1438	
8	8.293	2662	V		0.0462	
9	9.825	29117	S		0.5056	
TOTAL		5758464			100	

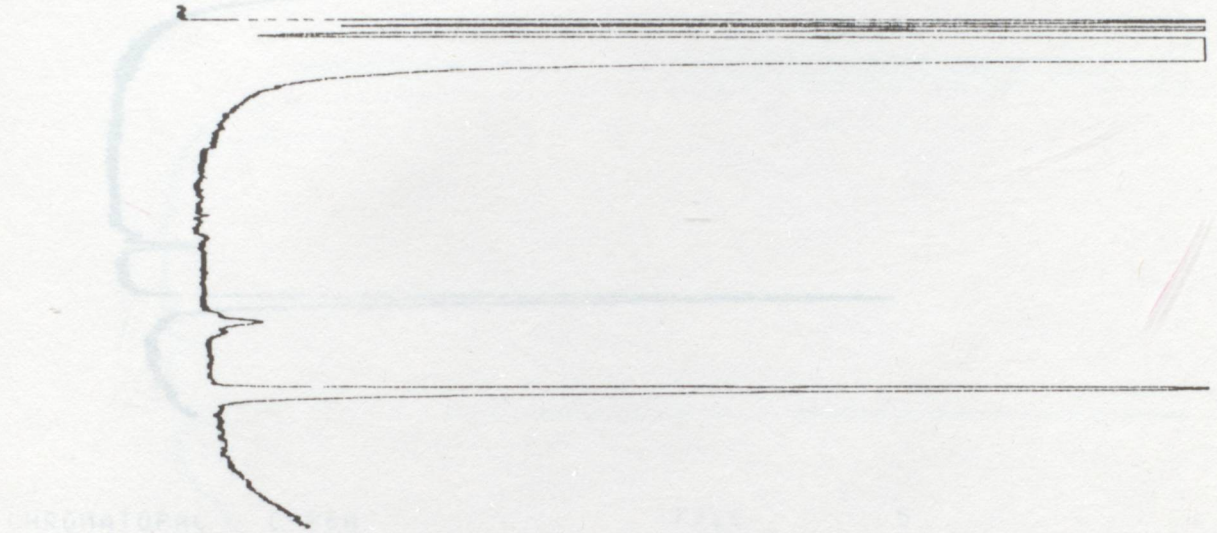
Şekil E.1.6. Örnek 6'ya Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1695

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	HK	IDNO	CONC	NAME
1	0.445	205160			3.2884	
2	0.585	1265763	V		20.2883	
3	1.008	4310728	V		69.0947	
4	1.135	399395	SV		6.4017	
5	2.193	5219	TV		0.0836	
6	8.333	2242	V		0.0359	
7	8.602	2211	V		0.0354	
8	9.558	2662			0.0427	
9	9.85	42434	V		0.6802	
10	10.623	3058	V		0.049	
TOTAL		6238871			100	

Şekil E.1.7. Örnek 7'ye Ait I,II ve III Nolu Yıkama Şişe-
lerindeki Çözeltilerin Birleştirilmesiyle
Elde Edilen Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1610

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1610

CYCLE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	HK	LDRO	CONC	NAME
1	0.403	610456	V		8.3693	
2	0.637	233774	V		3.205	
3	1.158	6402872	SV		87.7825	
4	8.005	2929			0.0402	
5	9.765	43990			0.6031	
TOTAL		7294019			100	

Şekil E.1.8. Örnek 2'ye Ait I. Yıkama Şişesi İçerisindeki
Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1645

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	DK	LDNO	CORC	NAME
1	0.367	357882	V		5.2982	
2	0.435	1037511	SV		15.3596	
3	0.628	11413	I		0.169	
4	0.955	1489621	V		22.0528	
5	1.163	3812620	SV		56.4431	
6	8.05	1201			0.0178	
7	8.315	3042	SV		0.045	
8	9.81	41517			0.6146	
TOTAL		6754806			100	

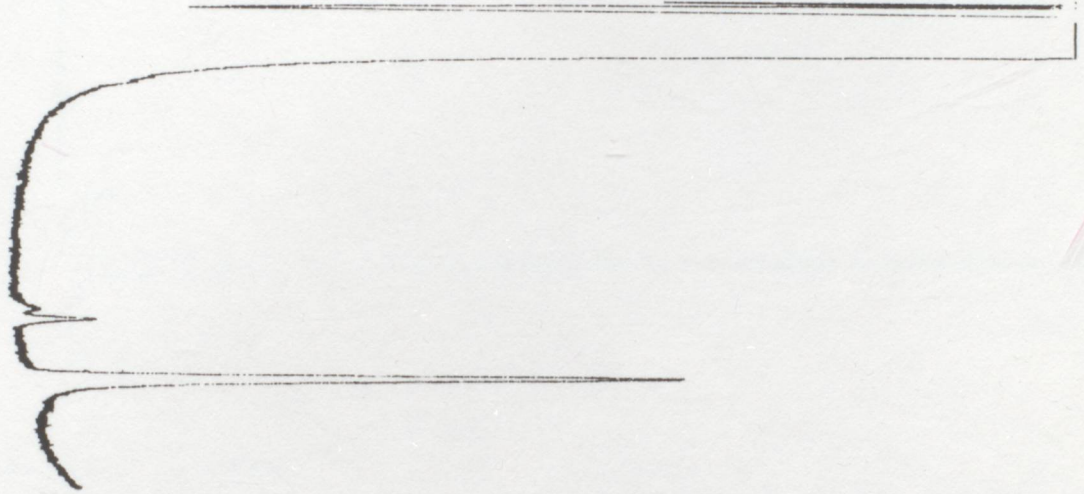
Şekil E.1.9. Örnek 2'ye Ait II ve III.Yıkama Şişelerindeki
Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1609

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MR	UNIT	CONC	NAME
1	0.3	2223621			32.8347	
2	0.392	339344	SV		5.0109	
3	0.597	21173	I		0.3127	
4	1.117	4139502	SV		61.1252	
5	7.99	2962	TV		0.0437	
6	9.762	45563	TV		0.6728	
TOTAL		6772163			100	

Şekil E.1.10. Örnek 7'ye Ait I.Yıkama Şişesi İçerisindeki
Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı

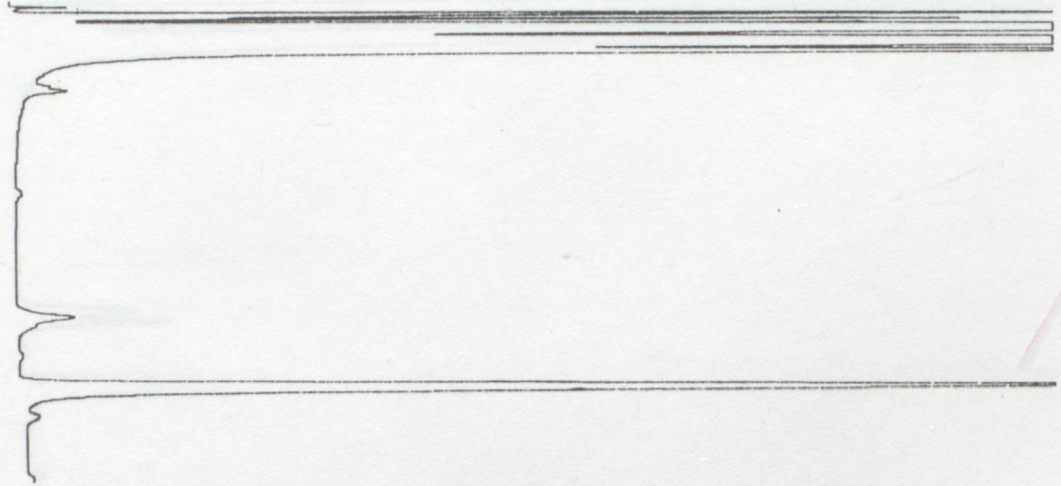


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1651

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.165	27934			0.3345	
2	0.443	733847			8.7874	
3	0.573	2250139	V		26.944	
4	1.2	5302431	V		63.4934	
5	8.315	2537	V		0.0304	
6	9.82	34269	S		0.4104	
TOTAL		8351155			100	

Şekil E.1.11. Örnek 7'ye Ait I ve II. Yıkama Şişelerindeki
Seyreltik Çözeltinin Kromatogramı

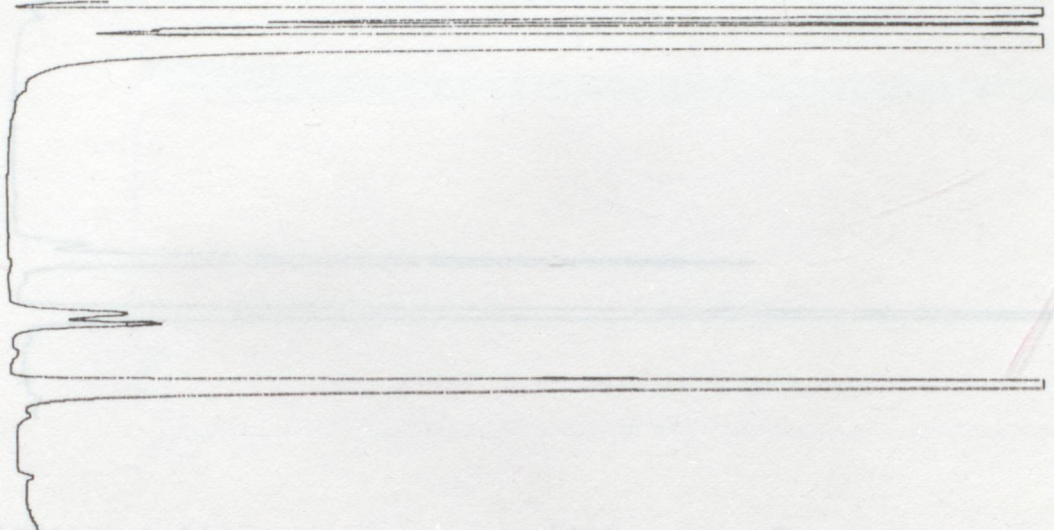


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1689

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.322	158762	V		3.1826	
2	0.653	2278640	V		45.6781	
3	1.115	2047339	V		41.0414	
4	1.325	253665	SV		5.085	
5	2.332	4159	IV		0.0834	
6	8.097	15243	V		0.3056	
7	9.927	226567			4.5418	
8	10.603	4102	V		0.0822	
TOTAL		4988474			100	

Şekil E.2.1. Örnek 1'e Ait I,II ve III. Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltilinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltilinin Kromatogramı

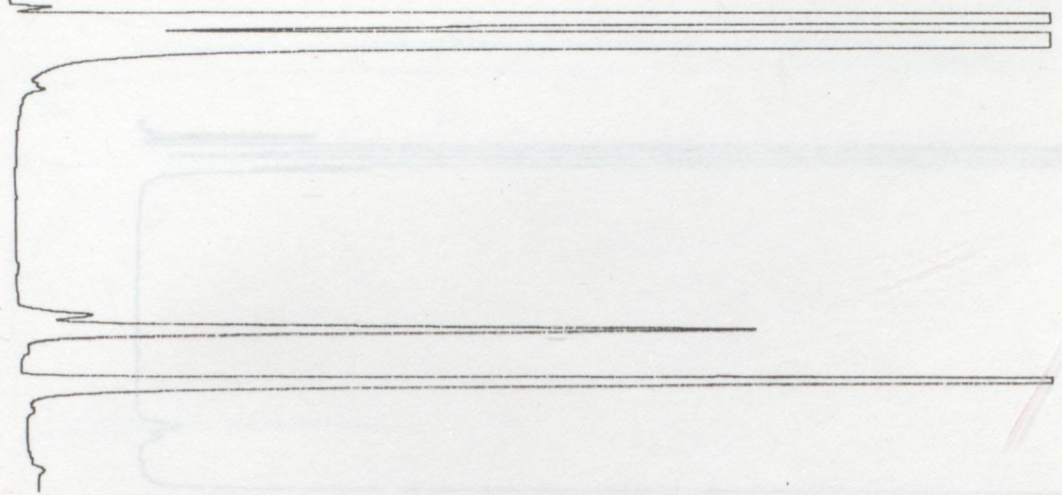


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1687

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.328	1957429			30.4282	
2	0.633	248059	SV		0.8561	
3	1.158	3700339	SV		57.5216	
4	8.085	26149	V		0.4063	
5	8.355	24748	V		0.3847	
6	9.977	476236	S		7.4031	
TOTAL		6432950			100	

Şekil E.2.2. Örnek 2'ye Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı

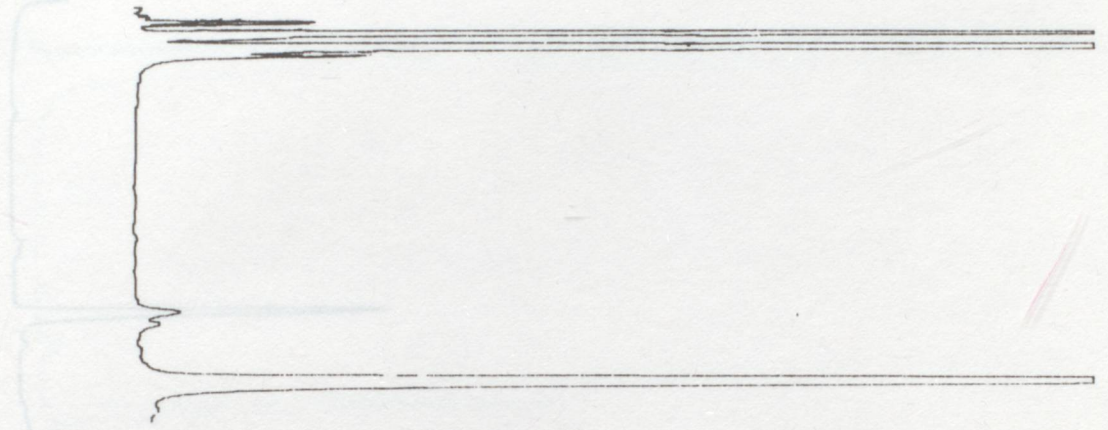


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1692

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.265	3920	V		0.0717	
2	0.568	937059	V		17.147	
3	0.643	882148	V		16.1422	
4	1.15	3117411	SV		57.0447	
5	2.343	2720	T		0.0498	
6	8.1	15600	V		0.2855	
7	8.592	150463	V		2.7533	
8	9.06	2500	V		0.0457	
9	9.973	353035	S		6.4601	
TOTAL		5464856			100	

Şekil E.2.3. Örnek 3'e Ait I,II ve III. Yıkama Şişelerindeki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1668

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.278	12624	1197	V	0.0464	
2	0.407	13082	8225	V	0.319	
3	0.482	13084	1769	V	0.0686	
4	0.708	27	417871	V	16.2084	
5	1.043	908367	SV		35.0899	
6	1.272	7619	T		0.2955	
7	8.042	9691	V		0.3759	
8	8.358	4938	V		0.1915	
9	9.93	1223438	SV		47.4548	
TOTAL		2578114			100	

Şekil E.2.4. Örnek 4'e Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki
Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi
İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı

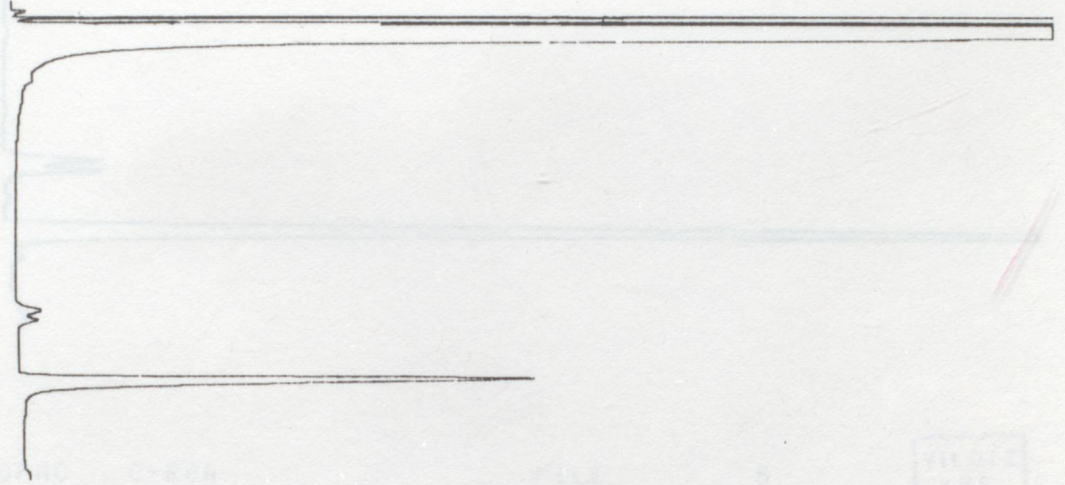


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1698

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.147	1262408			21.6942	
2	0.365	1902270	V		32.6901	
3	0.523	2300464	V		39.533	
4	0.717	272079	V		4.6756	
5	1.687	2141			0.0368	
6	1.82	5693	V		0.0978	
7	8.06	2850			0.049	
8	9.863	68511			1.1773	
9	10.615	2681	V		0.0461	
TOTAL		5819094			100	

Şekil E.2.5. Örnek 5'e Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki
Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi
İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı

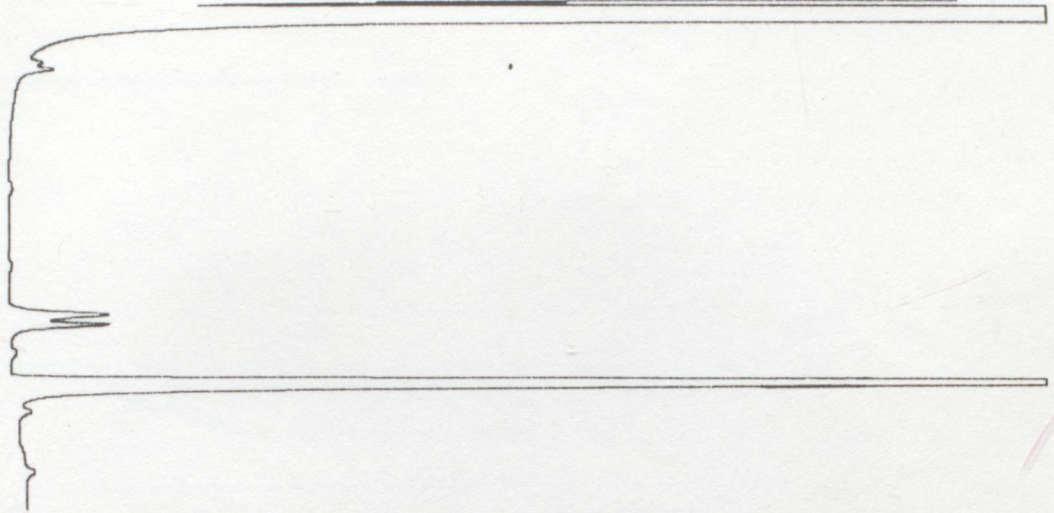


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1694

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.448	24214	V		0.6449	
2	0.592	179279	V		4.7743	
3	0.7	491569	V		13.0909	
4	0.928	2957903	SV		78.7715	
5	8.058	5019			0.1337	
6	8.302	3564	V		0.0949	
7	9.858	93492	S		2.4898	
TOTAL		3755040			100	

Şekil E.2.6. Örnek 6'ya Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerindeki
Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendirilmesi
İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı



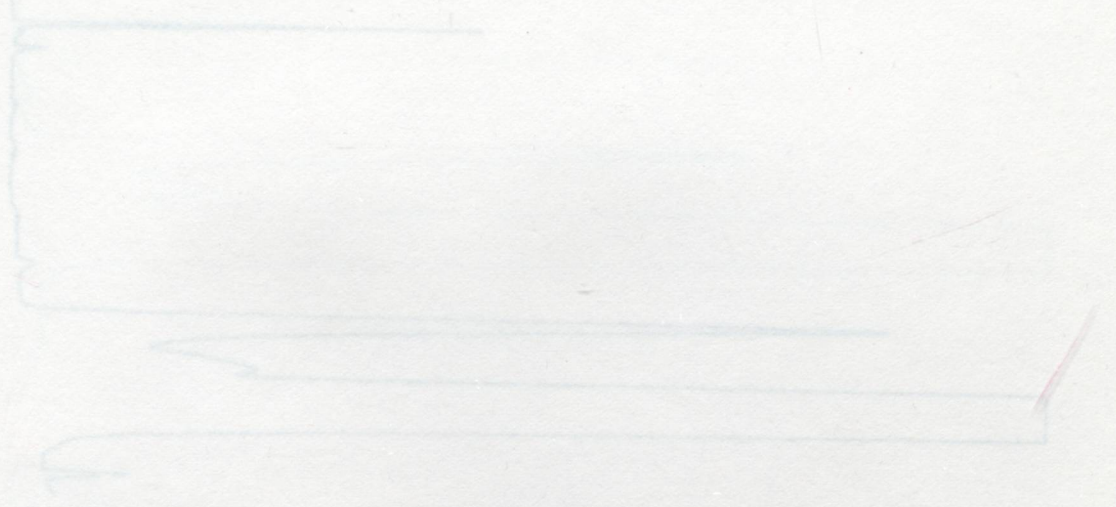
CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1696

FILE 5
METHOD 41



PKNO	TIME	AREA	PK	1000	CONC	NAME
1	0.082	7083			0.1568	
2	0.375	3819785			84.559	
3	0.508	253694	V		5.6161	
4	1.7	3949	V		0.0874	
5	8.038	20496	V		0.4537	
6	8.302	15413	V		0.3412	
7	9.017	2204	V		0.0488	
8	9.945	385100			8.525	
9	10.59	3871	V		0.0857	
10	12.163	5705	V		0.1263	
TOTAL		4517299			100	

Şekil E.2.7. Örnek 7'ye Ait I,II ve III.Yıkama Şişelerinde-
ki Toplam Seyreltik Çözeltinin Derişiklendiril-
mesi İle Elde Edilen Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOGRAPHIC 7-468
SAMPLE NO 4
INJECTOR NO 1427

PKAB TIME AREA EK 3

SCE SONRASI ANASON TOHUMLARINDAN SU DESTİLASYONU İLE ELDE
EDİLEN ANASON ESANSİYEL YAĞINA AİT KROMATOGRAMLAR

1	6.732	4175	0.0001
2	8.182	204328	0.0001
3	9.582	126272	0.0001
4	10.942	1462212	0.0001
5	12.7	19311	0.0001
TOTAL		1434510	0.0001

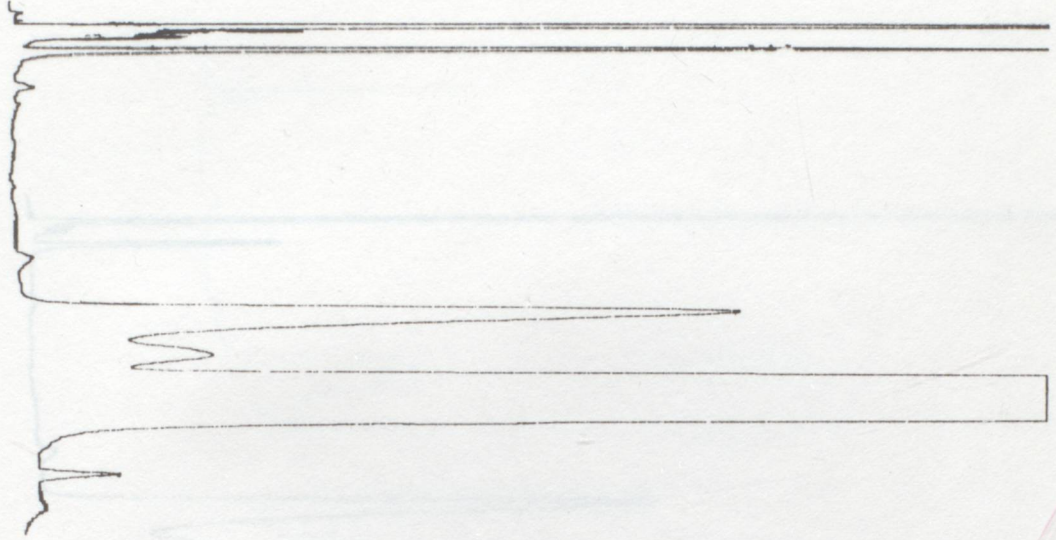
Şekil B. 3.1. Örnek 1 Deney Sonucunda Tahmin İçerisinde
Kalmış Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1637

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.665	24587	V		0.169	
2	0.845	1165	V		0.008	
3	1.273	3995	V		0.0275	
4	6.737	4120			0.0283	
5	8.183	353528	V		2.4306	
6	9.507	126273	V		0.8682	
7	10.942	14020526	V		96.3934	
8	12.3	10911			0.075	
TOTAL		14545102			*100	

Şekil E. 3.1. Örnek 1 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

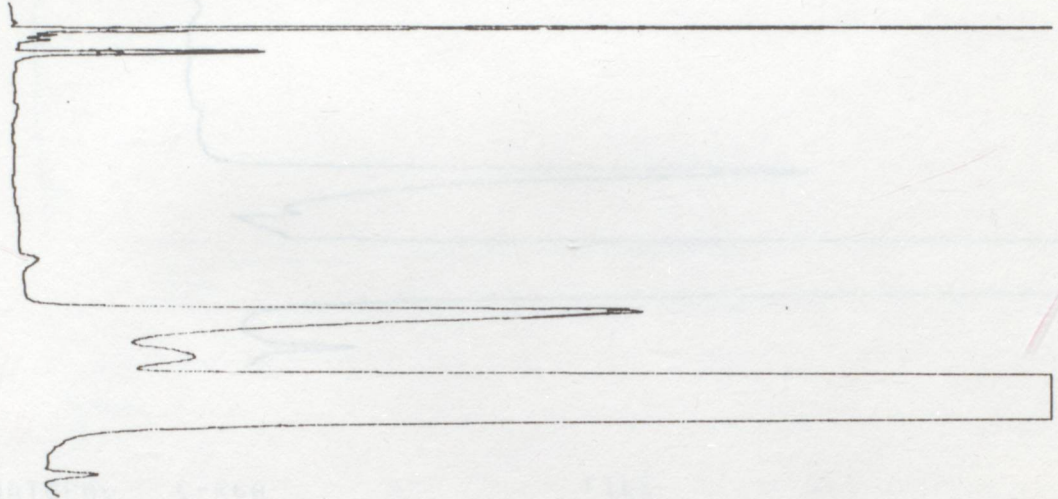


CHROMATOPAC 200
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1633

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	NK	IDNO	COND	NAME
1	0.625	857492	SV		6.1618	
2	0.803	5689	T		0.0409	
3	0.927	5250	T		0.0377	
4	1.263	254884	SV		1.8315	
5	2.248	3245	TV		0.0233	
6	2.682	1029	TV		0.0074	
7	6.75	2481	TV		0.0178	
8	6.828	1924	TV		0.0138	
9	8.177	333304	V		2.3951	
10	9.265	97155	V		0.6981	
11	10.862	12332417	SV		88.6181	
12	12.26	12948	TV		0.093	
13	13.035	8546	TV		0.0614	
TOTAL		13916361			100	

Şekil E.3.2. Örnek 2 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

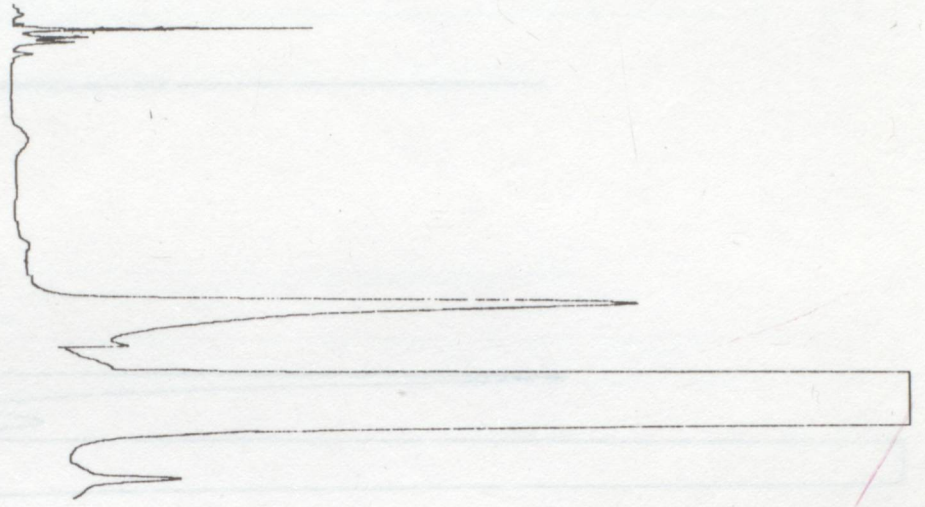


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1638

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.662	184724	SV		1.4202	
2	0.963	1378	T		0.0106	
3	1.293	17512	T		0.1346	
4	6.775	4857	T		0.0373	
5	8.203	282205			2.1696	
6	9.32	81919	V		0.6298	
7	10.858	12426276	V		95.5345	
8	12.285	8232	V		0.0633	
TOTAL		13007102			* 100	

Şekil E.3.3. Örnek 3 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

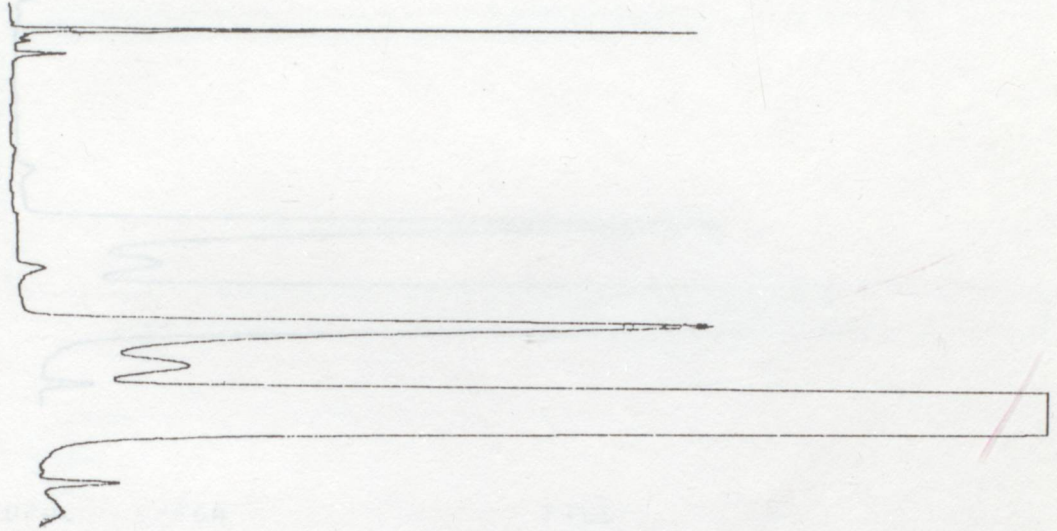


CHROMATOPAL C-R6A
 SAMPLE NO 0
 REPORT NO 1662

FILE 5
 METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	NK	IDNO	CONC	NAME
1	0.262	1196	V		0.0072	
2	0.647	12359	V		0.0807	
3	0.85	5501	V		0.0359	
4	0.968	4566	V		0.0298	
5	1.257	1799	V		0.0118	
6	3.36	8959	V		0.0585	
7	4.612	1825	V		0.0119	
8	6.1	2767			0.0181	
9	7.845	281255	V		1.838	
10	10.942	14958808	V		97.758	
11	12.3	22957	V		0.15	
TOTAL		15301881			100	

Şekil E.3.4. Örnek 4 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
 Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

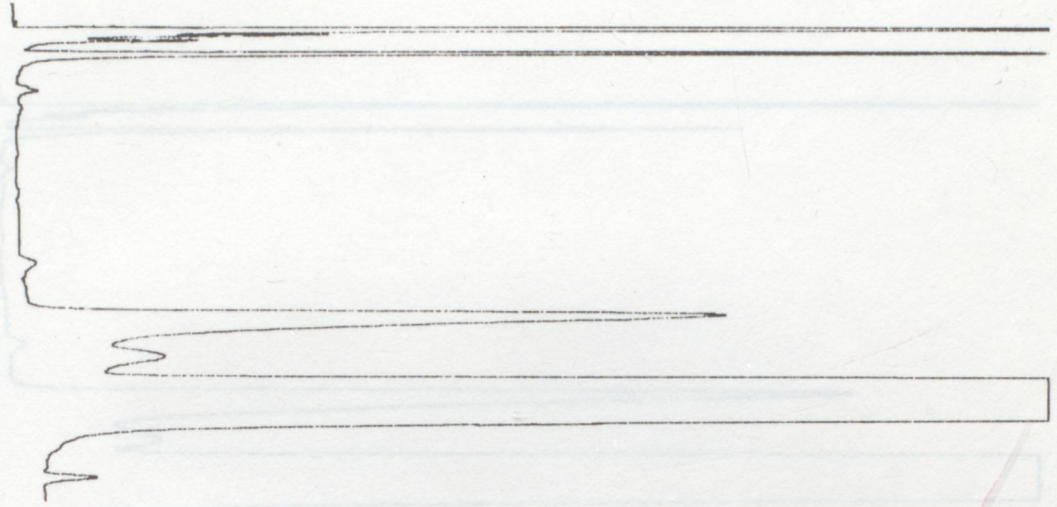


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1635

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.683	19882	SV		0.1631	
2	1.303	4423	TV		0.0363	
3	3.745	1132	TV		0.0093	
4	6.733	6062	T		0.0497	
5	8.165	281940			2.3126	
6	9.247	75358	V		0.6181	
7	10.825	11791674	V		96.7191	
8	12.275	9935			0.0815	
9	13.025	1269			0.0104	
TOTAL		12191674			100	

Şekil E.3.5. Örnek 5 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram



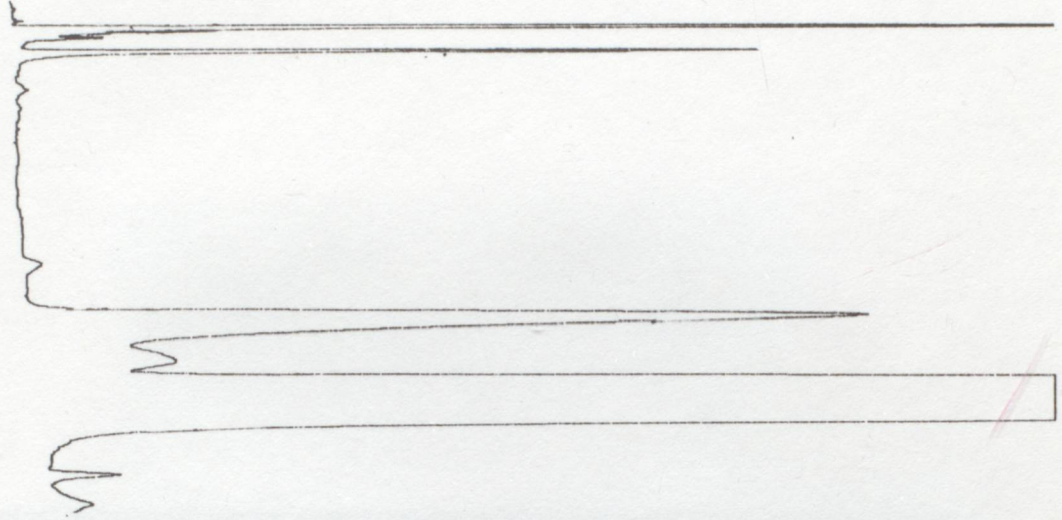
CHROMATOPAL C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1632

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.638	926461	SV		7.1761	
2	0.818	6085	T		0.0471	
3	0.948	6031	T		0.0467	
4	1.272	315041	SV		2.4402	
5	2.258	3561	TV		0.0276	
6	2.668	1407	TV		0.0109	
7	6.737	4155			0.0322	
8	8.183	280782	V		2.1749	
9	9.192	67724	V		0.5246	
10	9.835	446833	V		3.461	
11	10.808	10844964	SV		84.0021	
12	12.25	7302	T		0.0566	
TOTAL		12910344			100	

Şekil E.3.6. Örnek 6 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde

Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1634

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.652	558113	SV		3.9429	
2	0.825	3185	T		0.0225	
3	0.947	3455	T		0.0244	
4	1.282	61553	T		0.4349	
5	2.265	2265	T		0.016	
6	6.782	4703	TV		0.0332	
7	8.207	336381	T		2.3764	
8	9.365	26451	TV		0.1869	
9	10.917	13141356	V		92.8396	
10	12.292	9561	V		0.0675	
11	13.047	7877			0.0556	
TOTAL		14154896			100	

Şekil E.3.7. Örnek 7 Deney Sonucunda Tohum İçerisinde
Kalan Esansiyel Yağ'a Ait Kromatogram

EK 4

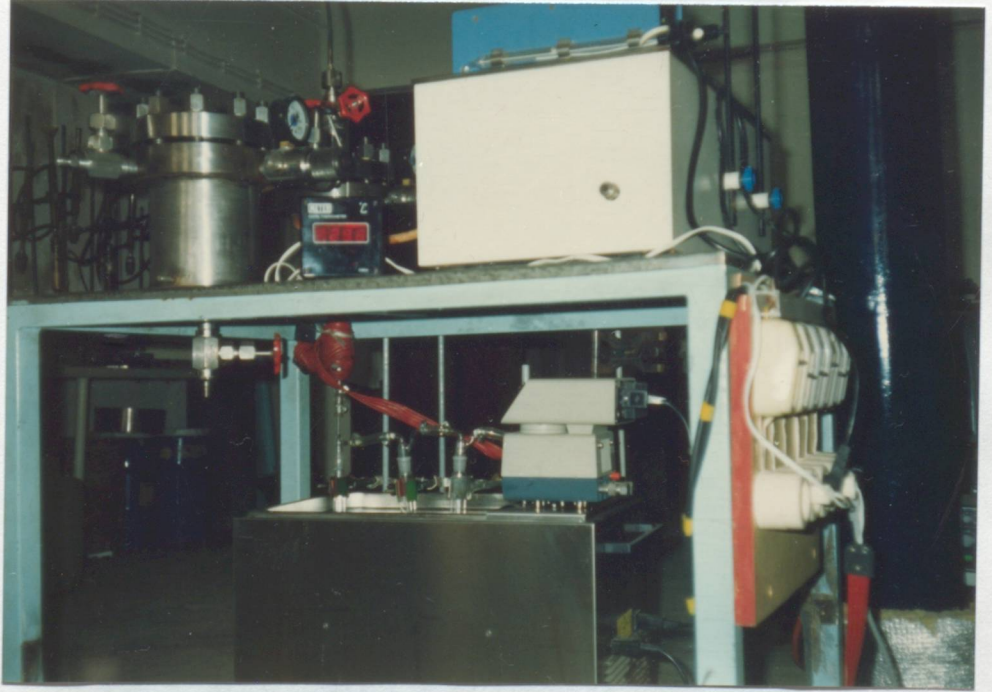
SCE YÖNTEMİYLE ANASON ESANSİYEL YAĞI ELDESİ
DENEYSEL ÇALIŞMALARINDA KULLANILAN DENEY DÜZENEĞİNE AİT
ŞEKİLLER



Şekil E.4.1. Ekstraktör Otoklavın Önden Görünüşü



Şekil E.4.2. Deneysel Düzenegın Ayrıntılı Görünüşü



Şekil E.4.3. Soğutma Banyosu Yıkama Şişeleri ve Isıtma
Bandının Ayrıntılı Görünüşü



Şekil E.4.4. Gerçekleştirilen Bir Deneysel Çalışmaya Ait
Bir Görünüş

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Adana'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'da muhtelif okullarda tamamladı. 1984 yılında Y.Ü Kimya Müh.Bölümüne girdi. 1987-88 yıllarında tekstil konusunda staj mahiyetinde kısa dönemli çalışmalarda bulundu. 1989'da Y.Ü. Kimya Müh.Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl yine aynı üniversiteye Araştırma Görevlisi olarak girdi ve Yüksek Lisans çalışmalarına başladı. Halen Arş.Görevliliğine devam etmektedir.

