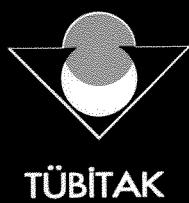


2004-289



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

TARP

TÜRKİYE TARIMSAL ARAŞTIRMA PROJESİ

Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubu
Agriculture Forestry and Food Technologies Research
Grant Committee

FINDIK YAĞININDAN YAĞ ASİTLERİNİN SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT İLE İZOLASYONU

PROJECT NO: TABB 3285

PROJE NO: TARP-2285

2004-289

Doç. Dr. MERYEM ESRA YENER

Prof. Dr. ÜLKÜ MEHMETOĞLU

long time afterwards, and Ara-

Aras, Gör. UĞUR SALGIN

S-1-25
R-17
O-T-1

NİSAN 2004

ANKARA

1 Nisan 2004

Prof. Dr. Neşet Kılınçer
TÜBİTAK
Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri
Araştırma Grubu
Ankara

Sayın Prof. Dr. Kılınçer,

Grubunuz tarafından desteklenen TARP-2285 no. lu “**Fındık Yağından Yağ Asitlerinin Süperkritik Karbon Dioksit ile İzolasyonu**” isimli araştırma projesinin sonuç raporu değerlendirmenize sunulmuştur.

Projenin kapsamında bir değişiklik olmamakla beraber proje adının “*Fındık Yağının Süperkritik Karbon Dioksit ile Ekstraksiyonu ve Fraksiyonasyonu*” olarak değiştirilmesinin içeriğini daha iyi temsil edeceğini düşünmektediyim.

Bilgilerinize ve onayınıza arz ederim.

Saygılarımla,



Doç. Dr. Meryem Esra Yener
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Bölümü
06531 Ankara



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**FINDIK YAĞINDAN YAĞ ASİTLERİNİN
SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT İLE
İZOLASYONU**

PROJE NO: TARP-2285

**Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri
Araştırma Grubu**

Agriculture, Forestry and Food Technologies Research Grant
Committee

ÖNSÖZ

ÖNSÖZ
Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubu tarafından desteklenen bu projede, fındık yağıının süperkritik karbon dioksit ile ekstraksiyonu çalışılmıştır.

TEŞEKKÜR

Proje grubu olarak TÜBİTAK, Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubuna ve
Yürütmeye Komitesi Sekreterliğine, projemizi desteklemelerinden dolayı teşekkür ederiz.

Doç. Dr. Merve Pala Yıldız, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale Teknik Üniversitesi,

Ankara

Araştırma Grubumuz:

Prof. Dr. Cemal Yıldırım, Konya Mühendislik Fakültesi, Konya Üniverstesi, Ankara

Konya, Çankırı, Sivas, Erzurum, Diyarbakır, Malatya, Van, Ağrı, Erzincan, Trabzon, Çorum, Çankırı Teknik
Üniversiteleri, Ankara

Ataç, Doç. Dr. Nihal Güneş, Konya Mühendislik Fakültesi, Konya Üniverstesi, Ankara

PROJE GRUBU

Proje Yürüttücsü:

Doç. Dr. Meryem Esra Yener, Gıda Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

esra.yener@odtu.edu.tr

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Ülkü Mehmetoğlu, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara.

ulkumehmetoglu@anku.edu.tr

Araş. Gör. Sami Gökhan Özkal, Gıda Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

sami.ozkal@odtu.edu.tr

Araş. Gör. Uğur Salgın, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara

ugur.salgın@anku.edu.tr

<http://www.oerl.odtu.edu.tr>

<http://www.anku.edu.tr>

<http://www.kmu.anku.edu.tr>

İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
Önsöz	ii
Teşekkür	iii
Proje grubu	iv
İçindekiler	v
Tablo listesi	vi
Şekil listesi	vii
Özeti	1
Abstract	2
Giriş	3
Materyal ve yöntemler	5
Bulgular ve değerlendirme	9
Sonuç	23
Proje kapsamında yapılan yayın ve tebliğ	23
Referanslar	24
Bibliyografik bilgi formu	26
Tabelo 10 Hesaplaşım teknikleri modeli (Berkman - 2007)	27

TABLO LİSTESİ

	Sayfa no
Tablo 1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış durumları	7
Tablo 2. Box-Behnken tasarımı deney noktaları	8
Tablo 3. Fındık yağıının SC-CO ₂ içindeki çözünürlüğü	10
Tablo 4. Fındık yağıının SC-CO ₂ ile ekstraksiyon verimi (Ekstraksiyon koşulları: SC-CO ₂ akış hızı: 2 g/dak, parça büyülüğu: 1.5 mm, ekstraksiyon süresi: 180 dak.)	13
Tablo 5. Fındık parça büyülüğünün hızlı ekstraksiyon devresi sonundaki ekstraksiyon verimine etkisi	14
Tablo 6. 300 barda elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımları...	16
Tablo 7. Değişik zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımı (Basınç: 300 bar, sıcaklık: 40, 50 ve 60 °C)	16
Tablo 8. Değişik zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının doymamış ve doymuş yağ asidi miktarları (Basınç: 300 bar, sıcaklık: 40, 50 ve 60°C)	17
Tablo 9. Deneysel ve öngörülen ekstraksiyon verimi	18
Tablo 10. Ekstraksiyon verimi için model (Denklem 2) katsayıları	19

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa no
Bu araştırmaının amacı, Fındık yağıının ekstraksiyonundaki karbonatik CO ₂ (SC-CO ₂) içindeki çözünürlüğünden ve ekstraksiyon verimini elde etmek amacıyla SC-CO ₂ içindeki turulukluluğu ve	
Şekil 1. Fındık yağıının SC-CO ₂ içindeki çözünürlüğü.....	10
nesli orak ekstraksiyon basıncı ve sıcaklığı, SC-CO ₂ akış hızı ve ekstraksiyon süresi ile nesli orak ekstraksiyon verimine etkisi (Ekstraksiyon koşulları: Sıcaklık: 60 °C, SC-CO ₂ akış hızı: 2 gr/dak, parça büyülüklüğü: 1.5 mm)	13
Şekil 2. Basıncın ekstraksiyon verimine etkisi (Ekstraksiyon koşulları: Sıcaklık: 60 °C, SC-CO ₂ akış hızı: 2 gr/dak, parça büyülüklüğü: 1.5 mm)	13
Şekil 3. Sıcaklık ve basıncın ekstraksiyon verimine etkisi Kesiklerin ekstraksiyon verimini SC-CO ₂ içindeki çözünürlüğü etkin ekstraksiyon ile (X ₁ =1, SC-CO ₂ akış hızı=5 g/dak) a. tepki yüzeyi, b. kontur grafiği	20
Şekil 4. Sıcaklık ve akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi Ekstraksiyon dörtlü oraklığından verimdeki farklılıkların ekstraksiyon verimindeki etkisi (X ₂ =1, basınç= 450 bar) a. tepki yüzeyi, b. kontur grafiği.....	21
Şekil 5. Basıncı ve akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi Ekstraksiyon dörtlü oraklığından verimdeki farklılıkların ekstraksiyon verimdeki etkisi (X ₃ =1, sıcaklık=60 °C) a. tepki yüzeyi, b. kontur grafiği.....	22
Fındık turulukluluğu, hamur, sıcaklık, ve SC-CO ₂ akış hızı ile ekstraktır. Ekstraksiyon verimini en yüksek olduğu ekstraksiyon koşulları 450 bar, 60 °C ve 5 undadır. SC-CO ₂ akış hızı 5 g/dak'tır. Bu koşullarda parça büyüükliği 0.8-1 mm'dır. Bir fındık parçasının 100 adetliklik ekstraksiyonunda ortalama ortalama verim 119 g olarak bulunmuştur. Bir dörtlük oraklığından ekstraksiyon verimdeki farklılıkların ekstraksiyon verimdeki etkisi 17 dakikada meydahaları (fındıkların 60 °C'de 70% çözünürlüğüne sahip) 100 g ekstraktır. Bir dörtlük oraklığından ekstraksiyon verimdeki farklılıkların ekstraksiyon verimdeki etkisi 17 dakikada meydahaları (fındıkların 60 °C'de 70% çözünürlüğüne sahip) 100 g ekstraktır.	

Araştırma Keltmederi Fındık yağıının ekstraksiyon verimini artırmak üzere ekstraksiyon koşullarınıoptimizetmektedir.

ÖZET/ABSTRACT

Bu araştırmanın amacı, fındık yağıının süperkritik karbon dioksit (SC-CO₂) içindeki çözünürlüğünün ve ekstraksiyon veriminin süreç parametreleri ile (fındık parça büyülüğu ve nem oranı, ekstraksiyon basınç ve sıcaklığı, SC-CO₂ akış hızı ve ekstraksiyon süresi) ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi, linoleik asitçe (C18:2) zengin fındık yağı fraksiyonlarının elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Fındık yağıının kesişme basıncı 200 ile 250 bar arasındadır. Kesişme basıncının altında fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü artan sıcaklık ile azalmakta, üstünde ise artan sıcaklık ile artmaktadır. Ekstraksiyon süreci hızlı ve yavaş ekstraksiyon devresi olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki devrede de ekstraksiyon verimi zaman ile doğrusal olarak artmaktadır. Yavaş ekstraksiyon devresinde elde edilen verim hızlı ekstraksiyon devresinde elde edilene göre ekonomik olarak önemsizdir. Ekstraksiyon verimi fındık parça büyülüğu, basınç, sıcaklık, ve SC-CO₂ akış hızı ile artmaktadır. Ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu ekstraksiyon koşulları 450 bar, 60 °C ve 5 gr/dak. SC-CO₂ akış hızıdır. Bu koşullarda parça büyülüğu 0,850 mm den küçük olan fındık parçalarının 10 dakikalık ekstraksiyonu sonunda elde edilen verim 0,19 g yağ/gr fındıktır (%34). Bu durumda hızlı ekstraksiyon devresinde ulaşılması beklenen %92 verime yaklaşık 27 dakikada ulaşılabilir. Linoleik asitçe (C18:2) zengin fındık yağı fraksiyonları elde edilememiştir. Bunun muhtemel nedeni fındık yağıının yüksek oleik asit (C18:1) içeriğidir (%80).

Anahtar Kelimeler: Fındık yağı, süperkritik karbon dioksit, ekstraksiyon, fraksiyonasyon

ABSTRACT

The purpose of this research was to determine the solubility of hazelnut oil in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), the effects of parameters (particle size and moisture content of hazelnut, extraction pressure, temperature, SC-CO₂ flow rate and time) on extraction yield and to investigate the possibility of obtaining linoleic acid (C18:2) rich fractions. The crossover pressure of hazelnut oil was between 200 and 250 bar. The solubility of hazelnut oil in SC-CO₂ decreased with temperature under the crossover pressure and increased with temperature above the crossover pressure. Extraction occurred in two distinct periods as fast and slow extraction periods. The change of extraction yield with time was linear in both periods. Extraction yield in the slow extraction period was economically insignificant compared to that in the fast extraction period. Extraction yield increased with particle size, pressure, temperature and SC-CO₂ flow rate. Extraction yield was highest at 450 bar, 60 °C and 5 gr/min SC-CO₂ flow rate. Extraction yield of hazelnut particles (particle diameter<0,850 mm) during 10 minutes of extraction was 0.19 g oil/g hazelnut (34%). 27 minutes of extraction would be sufficient to reach the expected 92% yield at the end of the fast extraction period. Linoleic acid (C18:2) rich fractions could not be obtained possibly due to the high oleic acid (C18:1) content (80%) of hazelnut oil.

bioactive compounds from hazelnut oil by supercritical carbon dioxide extraction and fractionation. *Food Chem* 2006; 97: 103-108.

Academ. Press., Inc., Cambridge, MA, 1994. ISBN 0-12-044320-2.

High performance liquid chromatography and mass spectrometry. In: *Handbook of food analysis*. New York: Marcel Dekker, 1999: 103-108.

Supercritical fluid extraction. In: *Handbook of food analysis*. New York: Marcel Dekker, 1999: 103-108.

Regulatory aspects of extraction. In: *Handbook of food analysis*. New York: Marcel Dekker, 1999: 103-108.

Authenticity of plant products. In: *Handbook of food analysis*. New York: Marcel Dekker, 1999: 103-108.

Supercritical fluid extraction. In: *Handbook of food analysis*. New York: Marcel Dekker, 1999: 103-108.

Key words: Hazelnut oil, supercritical carbon dioxide, extraction, fractionation

Key words: Hazelnut oil, supercritical carbon dioxide, extraction, fractionation

1. GİRİŞ

Gıda maddelerindeki yağların süperkritik karbon dioksit (SC-CO₂) kullanılarak ekstraksiyon ve fraksiyonasyonu gittikçe önem kazanan bir süreçtir. Bu süreç sıvı ekstraksiyonuna göre çok daha hızlı, etkin, fonksiyonel, güvenli, yüksek ana para gereksinimine rağmen; uzun kullanımda çok daha ucuzdur. Yağ bileşenlerinin (yağ asidi, monoglisericid, digliserid, trigliserid) SC-CO₂ içindeki çözünürlükleri molekül büyüklüklerine ve yapılarına bağlıdır. Bir basınçta her yağ asidinin ve yağ asidi yapısına göre her trigliseridin SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü farklıdır. Genellikle kısa ve doymuş yağ asitleri, uzun ve doymamış yağ asitlerine oranla daha düşük basınçlarda SC-CO₂ içinde çözünürler (Güçlü-Üstündağ ve Temelli, 2000). Buna bağlı olarak içerdikleri yağ asitlerine göre trigliseridlerin de SC-CO₂ içindeki çözünürlükleri farklılık gösterir. Bu özellik ise seçici ekstraksiyon yapabilme imkanını sağlar. Fraksiyonasyon, genellikle yüksek basınçta yapılan ekstraksiyondan sonra basınçın seri ayırıcılarında kademeli olarak azaltılması ve SC-CO₂ içinde çözünen yağların (30-35%) ve miktarı (40-45%) değiştiğinde de olur. Düşük yoğun SC-CO₂ ile yüksek çökeltilmesi şeklinde yapılır (Bhaskar ve ark., 1993). Ayrıca, sabit basınçta ve sıcaklıkta ekstraksiyon süresi boyunca değişik yağ asidi dağılımı olan fraksiyonlar elde edilebilir (Hassan ve ark., 2000).

Cerezler genellikle %50 üzerinde yağ içerirler ve doymamış yağ asitlerince zengindirler.

Badem (Passey ve Gros-Louis, 1993; Marrone ve ark., 1998), fındık (Ünal ve Pala, 1996), fistik (Goodrum ve Kilgo, 1987; Santerre ve ark., 1994), pecan cevizi (Zhang ve ark., 1995; Li ve ark., 1999), ve şam fıstığı (Palazoğlu ve Balaban, 1998) SC-CO₂ ile yağ ekstraksiyonu uygulanan cerezler arasındadır. Bu çalışmalarda amaç genellikle cerezin yağının azaltılmasıdır. Bunun nedeni hem cerezin kalorisini düşürmek hem de raf ömrünü artırmaktır. Oysa bu cerezlerin yağları, içerdikleri doymamış yağ asitleri ile hem insan

sağlığı için önemlidirler hem de düşük viskoziteleri sayesinde katılabilecekleri margarin ve tereyağlarında sürülebilirlik gibi fiziksel özellikleri iyileştirme potansiyeline sahiptirler.

2.1. Materiał

Ülkemizde en çok üretilen kabuklu meyve olan fındık, ortalama %65 yağ, %14 protein ve %16 karbonhidrat içeriği ile yüksek bir besin değerine sahiptir. Yağ içeriğinin %90 nından fazlasını doymamış yağ asitleri özellikle oleik ($C_{18}:1$, %83) ve linoleik ($C_{18}:2$, %12) asitler oluşturmaktadır. Yüksek oleik asit içeriğinin yağların stabilitesini arttırdığı ve diyetlerde kolesterol düzeyini düşürdüğü bilinmektedir (Şimşek ve Aslantaş, 1999). Aslı yağ asidi olan linoleik asit (ω -6) diyetler için çok önemli olup, maddi değeri de yüksektir. SC-CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilebilecek linoleik asitçe zengin fındık yağı fraksiyonlarının yüksek besin ve ekonomik değeri olacaktır.

Fındık yağıının SC-CO₂ ile ekstraksiyonu Ünal ve Pala (1996) tarafından çalışılmıştır. Kesikli sistem kullanılan bu çalışmada ekstraksiyon süresi çok uzun (24 saat) ve çalışılan basınç (200-280 bar) ve sıcaklık (40-45 °C) aralığı çok dardır. Fındık yağıının SC-CO₂ ile sürekli ekstraksiyonunda verimin parametreler ile nasıl değiştiğinin incelenmesi gereklidir. Verimi yüksek bir ekstraksiyon yapabilmek için öncelikle fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğünün bilinmesi gerekir.

1.1. Araştırmanın amacı

Bu araştırmanın amacı, fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğünün ve ekstraksiyon veriminin süreç parametreleri ile (fındık parça büyülüğu ve nem oranı, ekstraksiyon basınç ve sıcaklığı, SC-CO₂ akış hızı ve ekstraksiyon süresi) ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi, linoleik asitçe ($C_{18}:2$) zengin fındık yağı fraksiyonlarının elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır.

2. MATERİYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Materyal

Türkçe’de “Tombul” adı, İngilizce’de “Fishtail” (balık ekibinden) anlamına gelmektedir.

Türkiye'nin Hendek bölgesinde yetişirilen "Tombul" fındık Fiskobirlikten (Giresun, Türkiye) alınmıştır. Fındıklar kabukları soyulduktan sonra vakumlu paketlerde 5 °C and 50% bağıl nem ortamında saklanmıştır. Deneylerden önce fındıklar mutfak robotu ile parçalanmıştır. (Arçelik, Türkiye). Fındık parçaları çalkalayıcı (Endecotts Ltd., Londra,

boyutlarına göre sınıflandırılmışlardır. Fındık örneklerinin %56 yağ ve %3 nem içerdiği tespit

edilmiştir. CO₂ %99.8 safliktadır (Habaş, Türkiye).

2.2 Çözünürlük, ekstraksiyon ve fraksiyonasyon çalışmaları

2.2.1. Ekstraksiyon sistemi

2.2.1. Ekstraksiyon sistemi

Çalışmalarda Isco firmasına ait SFX 2120 model Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Sistemi (Isco Inc., Lincorn, NE) kullanılmıştır. Sistem bir ekstraktör (SFX 220) ve iki şırınga pompasından (model 100DX) oluşmaktadır. Pompalar 690 bara kadar $0.1 \mu\text{L/dak.}$ ve 50 ml/dak. (41°C) ile çalışır. Sistemdeki ekstraktörün akış hızı 0.1 ml/dak. ile 10 ml/dak. arasında değişen akış hızlarında CO_2 pompalayabilmektedirler. Hacimsel akış hızı 0.1 ml/dak. ile 10 ml/dak. arası, 10°C den 150°C ye kadar ekstraktör basıncında ve popanın soğutma sıcaklığı olan 10°C da sıvı CO_2 olarak ölçülmemektedir. Ekstraktör sıcaklığı 150°C ta kadar kontrol edilebilmektedir. Ekstraktör 10 ml lik paslanmaz çelik kartuktur. Ekstraktörün içinde SC-CO_2 aşağı doğru akmaktadır. Ekstraktörden çıkan SC-CO_2 ısıticili ayarlanabilir akış kısıtlıycısından geçirilerek içinde çözünmüş olan ürün çökeltilmektedir.

2.2.2. Çözünürlük çalışmaları

Fındık yağıının SC-CO₂ içerisindeki çönlüğünü dinamik metod ile (Maxwell, 1996) ölçülülmüştür. Ölçümler 150, 300, 450 ve 600 barda ve her basınçta 40, 50 ve 60 °C de yapılmıştır. Ölçümler sırasında SC-CO₂ in fındık yağı ile doymuş olmasını sağlamak için 0.5 saatlik ekstraksiyon parametrelerinin etkisi araştırılmış ve başlangıç değerlerin 0.5 g/dak. gibi düşük bir akış hızı kullanılmıştır. Zamanla elde edilen yağ miktarı ağırlık ölçümü ile belirlenmiştir. Başlangıç değerlerin 40, 50, 60 °C aylık hizmet sıcaklığı ile ekstraksiyon eğrilerinin başlangıç eğiminden çözünürlük hesaplanmıştır.

2.2.3. Ön ekstraksiyon çalışmaları

Ön deneyler sırasında ekstraksiyon mekanizması (ekstraksiyon verimin zamanla değişimi) belirlenmiş ve ekstraksiyon parametrelerinin etkisi araştırılmış. Etkisi araştırılan ekstraksiyon parametreleri parça büyülüğu (1.5 mm, <0.85 mm), SC-CO₂ akış hızı (2, 3 ve 5 gr/dak.), basınç (300, 450 ve 600 bar) ve sıcaklığıtır (40, 50 and 60 °C). Ekstraksiyonlar sırasında 5 g fındık örneği kullanılmıştır. SC-CO₂ içindeki yağ çökeltilerek cam toplama tüplerinde cam yünü üzerine toplanmıştır. Toplanan yağ miktarı ağırlık ölçümü ile bulunmuştur.

2.2.4 Fraksivonasyon

Tahıloğlu de verilen deneylerde \pm 10°C denge hali kullanılmıştır. 300 barda 40, 50 ve 60 °C ta yapılan ekstraksiyon süresince değişik zaman aralıklarında yağ dokusundaki ekstraksiyon verimi ölçülük ölçümü ile belirlenmiştir. fraksiyonları toplanmıştır. Zaman aralıkları, ilk 30 dakika, 70 ile 120 dakika arası ve 120 dakikadan sonrası olarak seçilmiştir. Elde edilen fraksiyonların yağ asidi dağılımı belirlenmiş ve hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen yoğun yağ asidi dağılımı ile karşılaştırılmıştır. Yağ asidi dağılımları belirlenirken iki tekrar yapılmıştır. Sonuçlar varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma metodu (Microsoft Excel) ile değerlendirilmiştir ($p<0,05$).

2.3. Yanıt yüzey metodu deneysel tasarım:

İsteklerin ekstraksiyon verimini etkileyen faktörlerin tespiti

Ekstraksiyon veriminin yanıt yüzeylerinin oluşturulması için yanıt yüzey metodu kullanılmıştır. Deneysel tasarım olarak Box Behnken tasarımını seçilmiştir. Ön deneyler sırasında ekstraksiyon parametrelerinin etkisi araştırılmış ve bağımsız değişkenler için çalışma aralıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler SC-CO₂ akış hızı, basınç ve sıcaklıktır. Bağımlı değişken ise ekstraksiyon verimidir. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış durumları Tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış durumları

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış düzeyler		
	-1	0	+1
X ₁ SC-CO ₂ akış hızı (g/dak.)	1	3	5
X ₂ Basınç (bar)	300	375	450
X ₃ Sıcaklık (°C)	40	50	60

Tablo 2 de verilen deneyler 4 g findik örneği kullanılarak gelişigüzel sıra ile yapılmış, 10 dakika sonundaki ekstraksiyon verimi ağırlık ölçümü ile belirlenmiştir.

3.1. Analitik metodlar

Veriler, ikinci dereceden bağımlı denkleme,

$$Y = a_0 X_1 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_4 X_1^2 + a_5 X_2^2 + a_6 X_3^2 + a_7 X_1 X_2 + a_8 X_2 X_3 + a_9 X_1 X_3 \quad (1)$$

uyacak şekilde çoklu regresyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Regresyon sonucunda elde edilen model denklem kullanılarak üç boyutlu yanıt yüzeyleri ve kontur grafikleri

çizilmiş (Minitab, 1998) ve böylece bağımsız değişkenlerden biri sabit tutulduğunda diğer iki değişkenin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 2. Box-Behnken tasarımlı deney noktaları

Deney sayısı	SC-CO ₂ akış hızı (gr/dak.) X_1	Basınç (bar) X_2	Sıcaklık (°C) X_3
1. Deneylerdeki 1 ve 2. deneylerdeki +1, -1 değerlerini kullanarak 3. deneydeki 0 değerini bul.		+1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4. Üçüncü deneydeki 0 değerini kullanarak 5. deneydeki 0 değerini bul.		-1	0
5	+1	0	+1
6	0	-1	1
7	-1	0	+1
8	-1	0	-1
9. İkinci deneydeki 0 değerini kullanarak 10. deneydeki 0 değerini bul.		+1	+1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12. Dördüncü deneydeki 0 değerini kullanarak 13. deneydeki 0 değerini bul.		-1	-1
13	0	0	0
14. Üçüncü deneydeki 0 değerini kullanarak 15. deneydeki 0 değerini bul.		0	0
15	0	0	0

2.3 Analitik metodlar

Method AOAC 926.12, colorimetric method for total volatile basic nitrogen (AOAC, 1995).

Toplam yağ miktarı tayini ve hekzan ekstraksiyonu Soxhlet metodu (Nas, Gökalp, & Ünsal, 1992) ile yapılmıştır.

Ekstraksiyonda elde edilen yağ metanol içinde boron triflorid çözeltisi ile esterifiye edilmiş (AOAC, 1995) ve yağ asidi dağılımı gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Kromatografta (GC-14A, Shimadzu, Kyoto, Japonya) 30 m kilcal kolon (0.25 mm iç çap and 0.20 µm film kalınlığı, SP2330, Supelco, Bellefonte, PA) ve FID kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 190°C de tutulmuştur.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Çözünürlük ölçümleri

Fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğünün basınç ve sıcaklık ile değişimi Tablo 1 de verilmiştir. Çözünürlüğün 300 barın üstünde basınç ve sıcaklıkla arttığı, 150 barda ise sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Bu kesişme basıncı olsusu yağların çözünürlüğünde görülür (King ve Bott, 1995). Yağların SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü hem SC-CO₂ in yoğunluğu hem de yağların uçuculuğu ile artar. Sabit basınçta SC-CO₂ yoğunluğu artan sıcaklık ile azalırken yağların uçuculuğu artan sıcaklık ile artar. Düşük basınçlarda SC-CO₂ yoğunluğunun azalışı baskın iken yüksek basınçlarda yağların uçuculuğunun artışı daha baskındır. Çözünürlük eğrileri incelendiği zaman fındık yağıının kesişme basıncının 200 ile 250 bar arasında olduğu görülmektedir (Şekil 1). Kesişme noktası, fistik yağı için 350 bar (Goodrum ve Kilgo, 1987), soya yağı için 300 bar (King ve Bott, 1995) ve şam fistiği yağı için 280 ile 340 bar arasında (Palazoğlu ve Balaban, 1998) bulunmuştur. Yağlar arasındaki bu farklılık yağ asidi dağılımlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Fındık yağı diğer kesişme basıncı bilinen yağlara göre daha fazla oleik asit içermektedir.

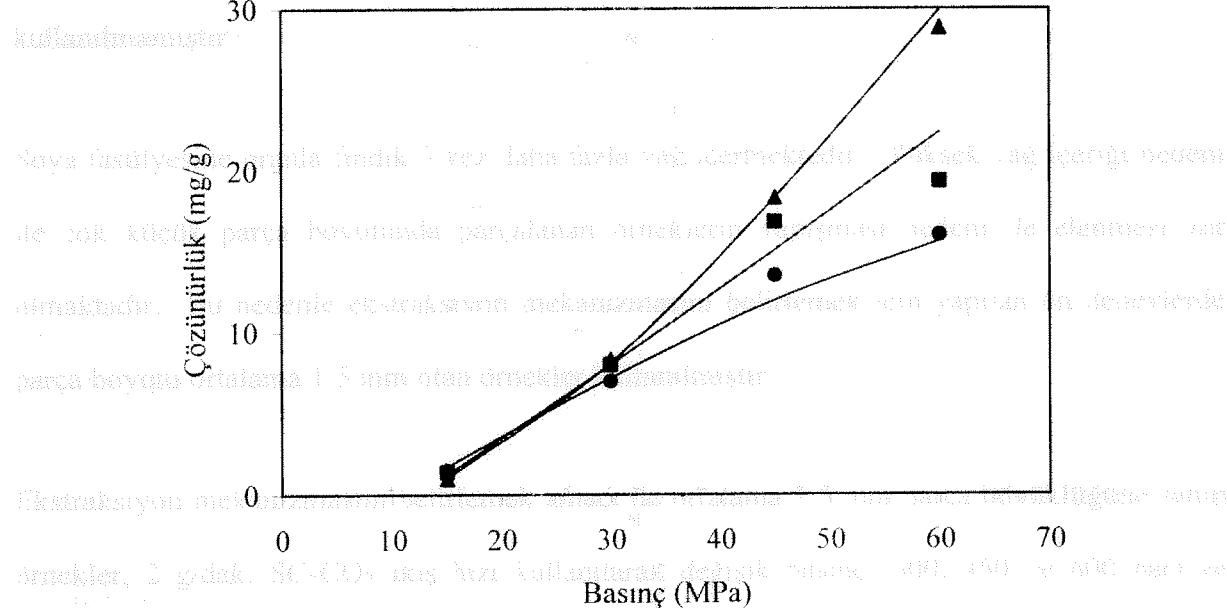
Tablo 3. Fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü

Çözünürlük	Basınç atmosferinden ayrılan (bar)	Sıcaklık (°C)	CO ₂ yoğunluğu (kg/m ³)	Çözünürlük (mg/g)
1.1. Öğe elektrotaktan önceki parçalama	150	40	787	1.5
		50	705	1.4
		60	603	1.0
1.2. Öğe elektrotaktan önceki parçalama	300	40	922	7.0
		50	883	8.0
		60	841	8.3
Elektrotaktan önceki parçalama	450	40	985	13.5
		50	951	16.8
		60	921	18.3
Düşüklendirme öncesi parçalama	40	40	1032	16.0
		600	1007	19.3
		60	981	28.8

İşte böyle, 40 °C'da 150 bar basınçta 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.

Bu materyale 150 bar basınçta 40 °C'da 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.

Bu materyale 150 bar basınçta 40 °C'da 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.



Şekil 1. Fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü

İşte böyle, 40 °C'da 150 bar basınçta 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.

Bu materyale 150 bar basınçta 40 °C'da 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.

Bu materyale 150 bar basınçta 40 °C'da 16.0 mg/g çözünürlük elde edilmiştir.

kezzebilmiştir. Bu devrede ekstraksiyonu rağmen SC-CO₂’nin etkili olundugu kontrol Çözünürlük çalışmalarının ışığında, verimi yüksek bir ekstraksiyon yapabilmek ve sıcaklığın etkisinden faydalananabilmek için kesişme basıncının üzerindeki basınçlarda çalışmanın avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

3.2. Ön ekstraksiyon çalışmaları:

Fındık (% 30) neminin ekstraksiyonu sırasında en fazla ekstraksiyon verimini % 10 ile % 15 arası sağlıyor. Hızlı ekstraksiyon devresinde ise ekstraksiyon verimini % 10 ile % 15 arası sağlıyor. Fındık ekstraksiyon parametreleri basınç, sıcaklık, SC-CO₂ akış hızı ve ekstraksiyon süresidir. Ham maddenin nem oranı ve parça büyülüğünde önemlidir.

Fındık yağının SC-CO₂ içindeki çözümlerindeki farklı farklı sınıfların miktarının (Tablo 3) Öğütülmüş (<0.25 mm), soya fasülyesinin SC-CO₂ ile ekstraksiyonu sırasında % 3 ile 12 arasındaki nem oranının ekstraksiyon verimini etkilemediği bildirilmiştir (Snyder ve ark., 1984). Bu araştırmada kullanılan fındık örneklerinin nem oranları %3 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle fındık örnekleri daha fazla kurutulmamış ve nem oranı bir değişken olarak kullanılmamıştır. Farklı nem sıcaklıklarında yağın çözünlüğüne bakıldığında, 40 °C ve 60 °C arasında %10 olacak şekilde düşerdir. Bu alkışın verimi (40 °C ve 60 °C) arasında %10 olacak şekilde düşerdir. Ancak 450 bar ile 600 bar ile yapılan ekstraksiyon verimleri Soya fasüyesine oranla fındık 3 kez daha fazla yağ içermektedir. Yüksek yağ içeriği nedeniyle büyük bir faydalı ekstraksiyonu sağlayacaktır. Altmışlık tur ekstraksiyonu (40 °C ile 450 °C ile çok küçük parça boyutunda parçalanan örneklerin yapışması nedeni ile elenmesi zor olmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyon mekanizmasını belirlemek için yapılan ön deneylerde parça boyutu ortalama 1.5 mm olan örnekler kullanılmıştır (Tablo 3) parça büyülüğünde 1.5 mm olmaktadır. Bu değer beşinci parça büyülüğine atılıp bupta ham maddeler içi atılı edilen Ekstraksiyon mekanizmasını belirlemek amacı ile ortalama 1.5 mm parça büyülüğine sahip verimle uyum sağlanmaktadır. 300 bar ve 40 °C de parça büyülüğü 1-1.68 mm olan aynı örnekler, 2 g/dak. SC-CO₂ akış hızı kullanılarak değişik basınç (300, 450 ve 600 bar) ve sıcaklıklarda (40, 50 ve 60 °C) ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Tipik ekstraksiyon eğrileri (Tablo 3) fındık parçaları (1.76-2.36 mm) (Gülerdemir ve Kılıç, 1987) ve soya parçaları (0.81 mm) olmak üzere iki belirgin devreye ayrılmaktadır. Parçalama işlemi sırasında kırılan hücrelerden dışarı çıkan ve serbest kalan yağ, hızlı ekstraksiyon devresinde geri

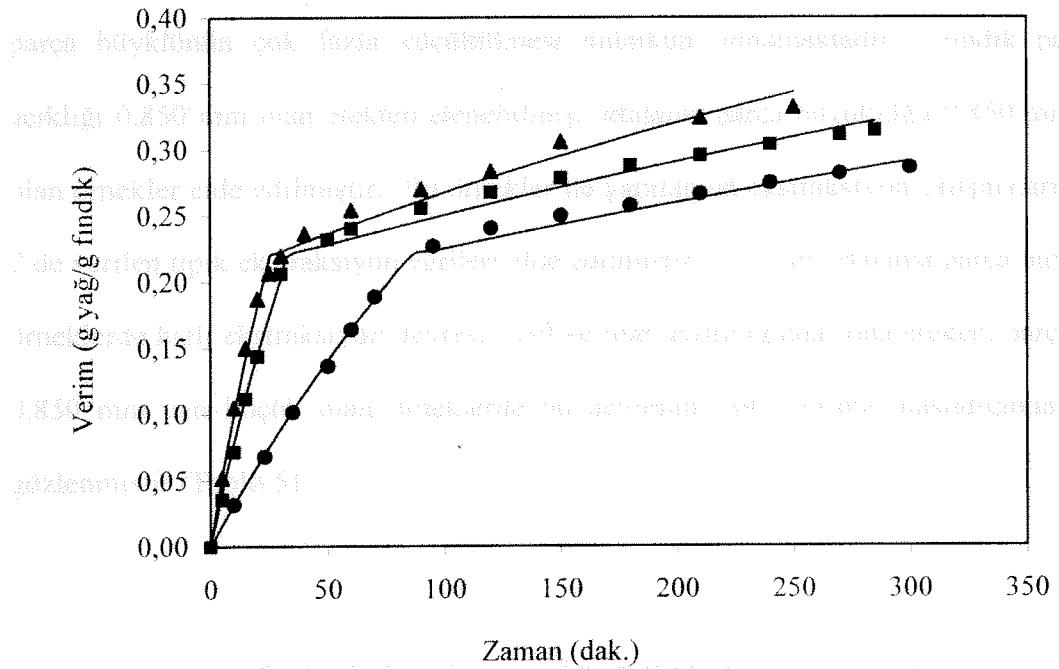
kazanılmaktadır. Bu devrede ekstraksiyon yağın SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü kontrol etmektedir. Parçalanmamış hücrelerdeki yağ ise yavaş ekstraksiyon devresinde geri kazanılmaktadır. Bu devrede ise ekstraksiyonu yağın fındık parçaları içindeki difüzyonu kontrol etmektedir. Her iki devrede de ekstraksiyon verimi zaman ile doğrusal olarak değişmektedir. Hızlı ekstraksiyon devresi 1.5 mm parça büyülüğündeki örneklerde 0.22 g yağ/g fındık (% 39) verimine ulaşıldığında sona ermektedir. Hızlı ekstraksiyon devresinin bitme süresi (t_f) artan basınç ve sıcaklıkla azalmaktadır (Tablo 4).

Fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü 300 barın altında düşük olduğundan (Tablo 3) ekstraksiyonun 300 barın üzerinde yapılması ekonomik olarak daha uygundur. Şekil 1 de 180 dakikadan fazla süren ekstraksiyonların önemli bir verim artışı sağlamadığı gözlenmektedir.

Bu nedenle Tablo 4 te 180 dakika sonundaki ekstraksiyon verimleri verilmiştir. Ekstraksiyon verimi artan sıcaklık ve basınçla artmıştır. Verim, 300 barda 60 °C ve 450 barda 50 °C üzerinde ve 600 barda tüm sıcaklıklarda %50 üzerindedir. En yüksek verim 60 °C and 600 barda %59 olarak gözlenmiştir. Ancak 450 bar ile 600 bar da yapılan ekstraksiyon verimleri arasında büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Ekonomik bir ekstraksiyonun 300 ile 450 bar arasında gerçekleşebileceği sonucuna varılmıştır.

Ekstraksiyon veriminin %60 tan fazla olmamasının nedeni parça büyülüğünün 1.5 mm olmasıdır. Bu değer benzer parça büyülüğine sahip başka ham maddeler için elde edilen verimlerle uyum sağlamaktadır. 350 bar ve 50 °C de parça büyülüği 1-1.68 mm olan şam fistıklarından %29 yağ elde edilmiştir (Palazoğlu ve Balaban, 1998). 550 barda 25 °C ile 50 °C arasındaki SC-CO₂ ekstraksiyonu uygulamalarında pecan yarısı (Passey ve Gros-Louis, 1993), fistık parçaları (1.76-2.36 mm) (Goodrum ve Kilgo, 1987), ve soya parçalarından (0.81 mm) (Snyder ve ark., 1984), sırası ile %49, %55 ve %67 verim elde edilmiştir.

Fıradakluyev ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalarla birlikte, SC-CO₂ ile fındık yağından yağ ekstraksiyonu için farklı yöntemler kullanılmıştır.



Şekil 2. Basınçın ekstraksiyon verimine etkisi (Ekstraksiyon koşulları: Sıcaklık: 50 °C, SC-CO₂ akış hızı: 2 gr/dak, parça büyütüğü: 1.5 mm). (● 300 bar, ■ 450 bar, ▲ 600 bar)

Tablo 4. Fındık yağından SC-CO₂ ile ekstraksiyon verimi (Ekstraksiyon koşulları: SC-CO₂ akış hızı: 2 g/dak., parça büyütüğü: 1.5 mm, ekstraksiyon süresi: 180 dak.)

Sıra no	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	t_f (dak.)	Ekstraksiyon verimi	
				(g yağ/g fındık)	(% yağ)
1	300	40	183	0.20	36
2	300	50	86	0.26	46
3	300	60	71	0.29	52
4	450	40	64	0.25	45
5	450	50	33	0.29	52
6	450	60	27	0.32	57
7	600	40	32	0.28	50
8	600	50	25	0.32	57
9	600	60	18	0.33	59

3.3. Fındık parçalarının ekstraksiyonu

Ekstraksiyon verimi parça büyülüğü küçültülerek artırılabilir. Yağ içeriği %56 olan fındıkta parça büyülüünün çok fazla küçültülmesi mümkün olmamaktadır. Fındık parçaları elek açılığı 0,850 mm olan elektrotelenebilmiş, ortalama parça büyülüğü 0,850 mm den küçük olan örnekler elde edilmiştir. Bu örnekler ile yapılan ön ekstraksiyon çalışmalarında da Şekil 2 de verilen tipik ekstraksiyon eğrileri elde edilmiştir. 1.5 mm ortalama parça büyülüğü olan örneklerde hızlı ekstraksiyon devresi %39 verime ulaşıldığında sona eren, parça büyülüğü 0,850 mm den küçük olan örneklerde bu devrenin %92 verime ulaşıldığında sona erdiği gözlenmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Fındık parça büyülüğünün hızlı ekstraksiyon devresi sonundaki ekstraksiyon verimine etkisi

Parça büyülüğu (mm.)	Ekstraksiyon verimi (g yağ/g fındık)	(% yağ)
1.5	0.22	39
<0,850	0.52	92

Bu bilgiler ışığında, 1.5 mm ortalama parça büyülüğindeki hızlı ekstraksiyon, 0.850 mm den küçük olan parça büyülüğindeki hızlı ekstraksiyonun yaklaşık 2 kat daha yüksek bir verim elde edilmesi很明显。虽然表5显示了在1.5 mm平均颗粒大小下，快速提取阶段的油分率为39%，但在0.850 mm以下的颗粒大小下，该阶段的油分率高达92%，这表明在较小的颗粒尺寸下，快速提取阶段的油分率显著增加。SC-CO₂ 流速对提取速率的影响也得到了证实。在不同的流速和温度条件下进行的提取实验中，当流速较高时，提取速率会更快。

3.3. Fraksiyonasyon çalışmaları: İlk ve üç fraksiyonların ve son ekstraksiyon

Fındık yağından linoleik asit içeriği yüksek olan fraksiyonlar elde edilebilirliğini araştırmak için sabit sıcaklık ve basınçta değişik zaman aralıklarında fındık yağı fraksiyonları toplanmıştır. Bu yöntem palm çekirdeği yağından fraksiyonasyonda başarı ile kullanılmıştır (Hassan ve ark., 2000). Palm çekirdeği yağı %20 oranında doymamış yağ asidi (oleik asit, C18:1) ve linoleik asit, C18:2) içermektedir. Laurik asitçe (C12:0, %48.3) zengin olan palm çekirdeği yağında diğer ana yağ asitleri, miristik asit (C12:0, %15.6) ve oleik asit (C18:1, %15.1) dir. Düşük basınçta (345 bar ve 70 °C) yapılan ekstraksiyon sırasında başta kısa ve doymuş yağ asitlerince zengin fraksiyonlar sonda ise uzun ve doymamış yağ asitlerince zengin fraksiyonlar elde edilmiştir. Yüksek basınçta (483 bar ve 80 °C) yapılan ekstraksiyon da ise bu fraksiyonasyon sağlanamamıştır. Bunun nedeni ise düşük basınçlarda doymuş yağ asitlerinin (bu asitleri içeren triglyceridlerin) doymamış yağ asitlerine (bunları içeren tigliseridlere) göre SC-CO₂ içindeki çözünürlüklerinin daha düşük (Güçlü-Üstündağ ve Temelli, 2000) olması ile açıklanabilir.

Bu bilgiler ışığında ön fraksiyonasyon çalışmaları 300 barda yapılmıştır. Değişik sıcaklıklarda ve zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6 da verilmiştir. Yapılan iki yönlü ANOVA sonucunda sıcaklıklar arasında istatistiksel bir fark olmadığı ($p<0,05$) görülmüştür. Bu nedenle her zaman aralığında elde edilen fraksiyonun üç sıcaklığıtaki yağ asidi dağılımlarının ortalaması alınarak veriler Tablo 7 de gösterilen şekilde indirgenmiştir. Her bir zaman aralığında elde edilen fındık yağı fraksiyonunun yağ asidi dağılımı hekzan ile elde edilen fındık yağından yağ asidi dağılımı ile Duncan çoklu karşılaştırma metodu kullanılarak karşılaştırılmıştır. Tablo 8 de verilen istatistiksel farklar, yağ asidi dağılımı bazında belli bir eğilim göstermediğinden, fraksiyonların toplam doymuş ve doymamış yağ asidi miktarları hesaplanmıştır (Tablo 9). Ekstraksiyonun ilk 30

Tablo 6. 300 barda elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımları

Tablo 6. Değişik zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımları
(Basınç: 300 bar, sıcaklık: 40, 50 ve 60 °C)

Sıcaklık (°C)	Zaman aralığı (dak.)	Yağ asidi dağılımı (%)				
		Mayopus		Terebinthina		Olea europaea
		Palmitik C16:0	Palmitoleik C16:1	Stearik C18:0	Oleik C18:1	Linoleik C18:2
40	0-30	6.31	0.23	1.94	78.93	11.79
	70-120	5.71	0.17	2.32	80.44	10.59
	120-	5.94	0.05	2.26	78.66	11.96
50	0-30	6.55	0.23	1.91	78.77	11.69
	70-120	5.49	0.17	2.27	80.43	10.84
	120-	5.55	0.04	2.25	79.65	11.59
60	0-30	6.47	0.05	1.96	78.91	11.56
	70-120	5.17	0.05	2.37	80.34	10.89
	120-	6.10	0.05	2.10	78.88	11.86
Hekzan ekstraksiyonu		5.56	0.18	2.22	80.13	11.08

yağı da numerik ölçütlerdeki değişimlere bağlı olarak yağ asidi dağılımında da değişiklikler gözlemlenmiştir. Fındık yağı ekstraksiyonundan sonra yağ asidi miktarının artması beklenirken bu tür bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu, ekstraksiyon方法ının sınırlı etkisi ya da fındık yağındaki yağ asidi miktarının sınırlı etkisi olabilir. Bu, ekstraksiyon方法ının sınırlı etkisi ya da fındık yağındaki yağ asidi miktarının sınırlı etkisi olabilir.

Tablo 7. Değişik zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının yağ asidi dağılımı
(Basınç: 300 bar, sıcaklık: 40, 50 ve 60 °C)

Zaman aralığı (dak.)	Yağ asidi dağılımı (%)*				
	Mayopus		Terebinthina		Olea europaea
	Palmitik C16:0	Palmitoleik C16:1	Stearik C18:0	Oleik C18:1	Linoleik C18:2
40	6,44 ^a	0,17 ^b	1,94 ^d	78,87 ^d	11,68 ^b
	5,46 ^c	0,13 ^c	2,32 ^a	80,40 ^a	10,77 ^d
	5,86 ^b	0,05 ^d	2,20 ^c	79,06 ^c	11,80 ^a
Hekzan ekstraksiyonu		5,56 ^c	0,18 ^a	2,22 ^b	80,13 ^b
					11,08 ^c

Her bir yağ asidi için değişik harflerle gösterilmiş yüzdeler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

1.4. Tepkili zamanının yağ fraksiyonlarında etkisi

Tablo 8. Değişik zaman aralıklarında elde edilen fındık yağı fraksiyonlarının doymamış ve doymuş yağ asidi miktarları (Basınç: 300 bar, sıcaklık: 40, 50 ve 60 °C)

Zaman aralığı (dak.)	Doymuş yağ asitleri (%) ^a	Doymamış yağ asitleri (%) ^b	Doymamış yağ asitleri Doymuş yağ asitleri
0-30	8,38 ^a	90,72 ^c	10,83 ^c
70-120	7,78 ^c	91,30 ^a	11,74 ^a
120-	8,06 ^b	90,91 ^b	11,28 ^b
Hekzan ekstraksiyonu	7,78 ^c	91,39 ^a	11,75 ^a

Her bir kolonda değişik harflerle gösterilmiş yüzdeler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0,05$)

Tepkili zamanı 0-30 dakika arası 70 ile 120 dakikalık aralığında 120 dakikasında elde edilen fındık yağı fraksiyonu hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen fındık yağına göre daha az doymamış yağ asidi içermektedir. Ekstraksiyonun 70 ile 120 dakikası arasında elde edilen fındık yağı fraksiyonu ise hekzan ekstraksiyonu ile elde edilen fındık yağı ile aynıdır. Ekstraksiyonun sonrasında elde edilen fındık yağı fraksiyonunda doymamış yağ asidi miktarının artması beklenirken bu etki görülmemiştir. Bu sonucun başlıca nedenlerinden biri fındık yağıının doymamış yağ asidi ve özellikle oleik asit içeriğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Hekzan ekstraksiyonunda 70 ile 120 dakikalar arası çözünürlüklerinin birbirlerine yakın olan oleik ve linolenik asitin farklı fraksiyonlarda yoğunlaşmasını engellemiştir.

Fraksiyonasyon 300 barda gerçekleşmediğinden çözünürlüğün arttığı yüksek basınçlarda gerçekleşmesi beklenmediğinden, fraksiyonasyon için optimizasyon çalışması yapılmamıştır.

3.4. Tepki yüzeylerinin oluşturulması:

Ekstraksiyon verimini öngörecek tepki yüzeyi denkleminin (Denklem 1) katsayılarını bulmak için çoklu regresyonda deneyel veriler (Tablo 9) kullanılmıştır. Regresyon sonucu istatistiksel olarak önemli olmayan terimler çıkarılarak tekrar elde edilen model deklem

$$Y = a_0 X_1 + a_1 X_1^2 + a_2 X_2 + a_5 X_2^2 + a_7 X_1 X_2 + a_8 X_2 X_3 \quad (2)$$

katsayıları ($p<0,05$) Tablo 10 da ve denklemin öngördüğü yağ verimleri Tablo 9 da verilmiştir. Tablo 10 da görüldüğü gibi basınç, sıcaklık ve SC-CO₂ akış hızı ekstraksiyon verimini artırmaktadır. Basınç ile sıcaklık ve basınç ile akış hızı arasındaki etkileşimler istatistiksel olarak ekstraksiyon verimine etki etmemektedir. (Nokta 1).

Tablo 9. Deneyel ve öngörülen ekstraksiyon verimi (Parça büyülü $<0,850$ mm, ekstraksiyon süresi 10 dak.) (Seçili 4). *Tepki yüzeyinde aktif karbon ve filtre döküm hizinin ekstraksiyon verimine etki etmemektedir.*

SC-CO ₂ akış hızı (gr/dak.)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon verimi (g yağ/ g fındık)	
			Deneysel	Öngörülen
5	450	50	0.173	0.174
5	300	50	0.079	0.077
1	450	50	0.042	0.046
1	300	50	0.016	0.016
5	375	60	0.129	0.127
5	375	40	0.109	0.114
1	375	60	0.031	0.033
1	375	40	0.023	0.019
3	450	60	0.122	0.120
3	450	40	0.102	0.099
3	300	60	0.048	0.049
3	300	40	0.043	0.043
3	375	50	0.074	0.073
3	375	50	0.073	0.073
3	375	50	0.075	0.073

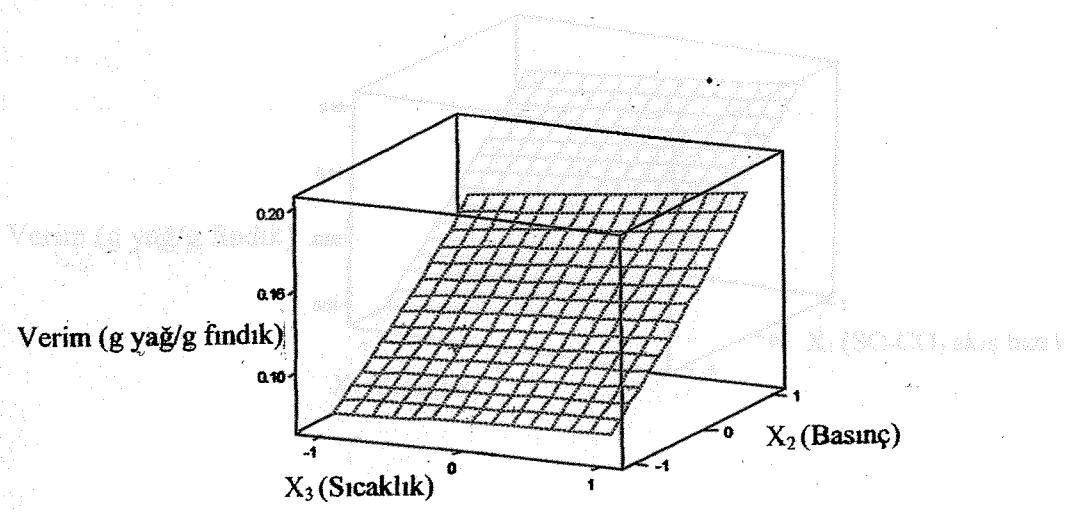
Tablo 10. Ekstraksiyon verimi için model (Denklem 2) katsayıları

	Katsayı	Değeri	p
Sabit	a_0	0.073343	0.000
X_1	a_1	0.047150	0.000
X_2	a_2	0.031662	0.000
X_3	a_3	0.006788	0.000
X_2^2	a_5	0.004745	0.020
$X_1 \cdot X_2$	a_7	0.017050	0.000
$X_2 \cdot X_3$	a_8	0.003725	0.046

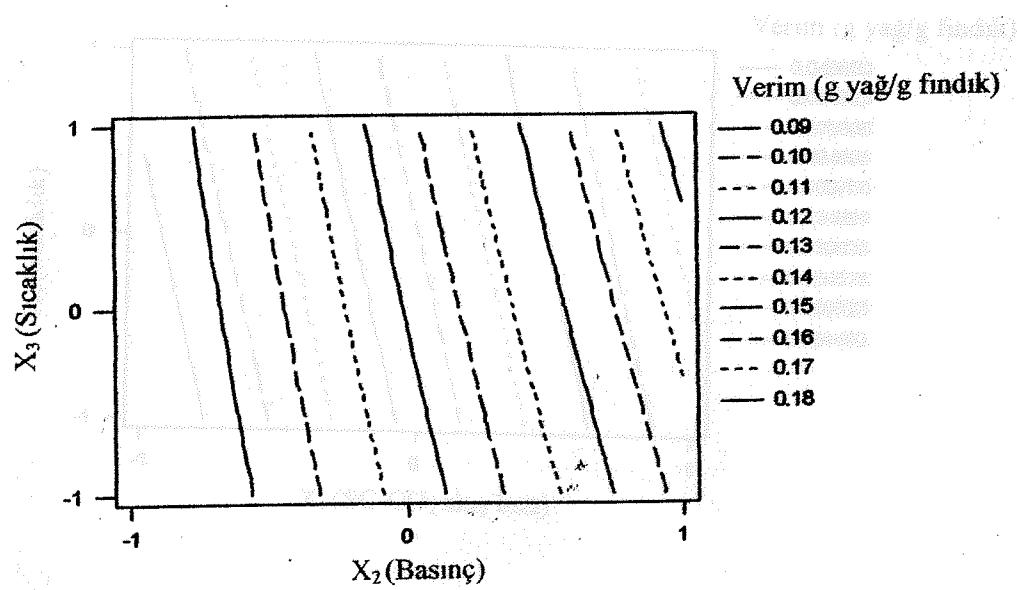
$$r^2=0.997$$

olarak ($p<0,05$) önemlidir. Sabit sıcaklıkta basıncın ekstraksiyon verimine etkisi, sabit basınçta sıcaklığın ekstraksiyon verimine olan etkisinden daha fazladır (Şekil 3). Sabit sıcaklıkta akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi, sabit akış hızında sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisinden daha fazladır (Şekil 4). Yüksek basınçlarda akış hızının ve yüksek akış hızlarında basıncın ekstraksiyon verimine etkisi daha fazladır (Şekil 5).

Ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu ekstraksiyon koşulları 450 bar, 60 oC ve 5 gr/dak. SC-CO₂ akış hızıdır. Bu koşullarda parça büyüğlüğü 0,850 mm den küçük olan fındık parçalarının 10 dakikalık ekstraksiyon sonunda elde edilen verim 0.19 g yağ/gr fındıktır (%34). Bu durumda hızlı ekstraksiyon devresinde ulaşılması beklenen %92 verime yaklaşık 27 dakikada ulaşılabilir.

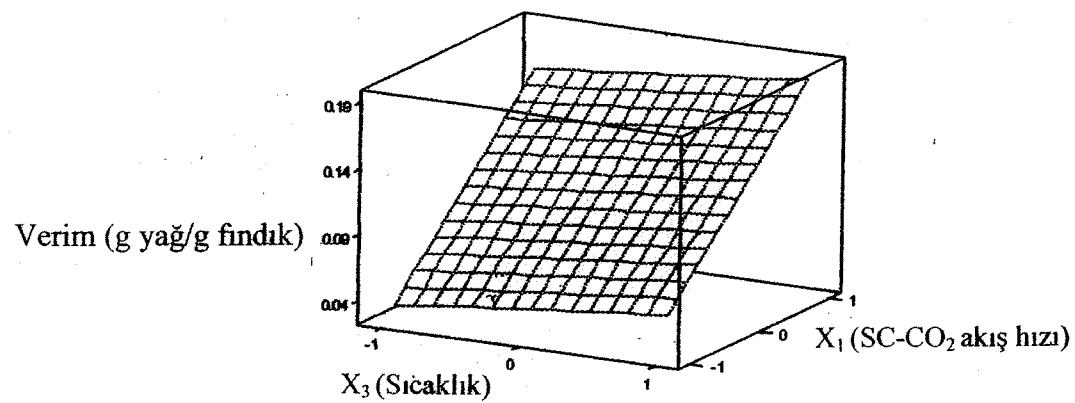


a.

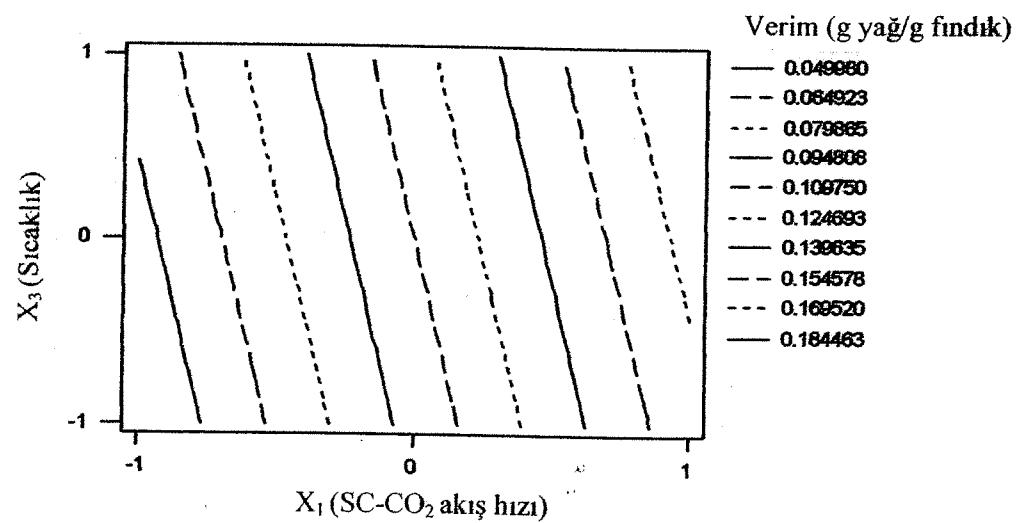


b.

Şekil 3. Sıcaklık ve basıncın ekstraksiyon verimine etkisi ($X_1=1$, SC-CO₂ akış hızı=5 g/dak)
a. yanıt yüzeyi, b.kontur grafiği

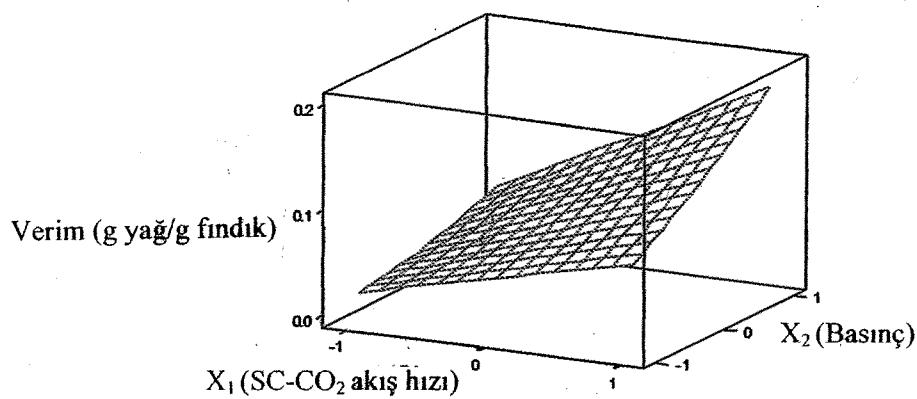


a.

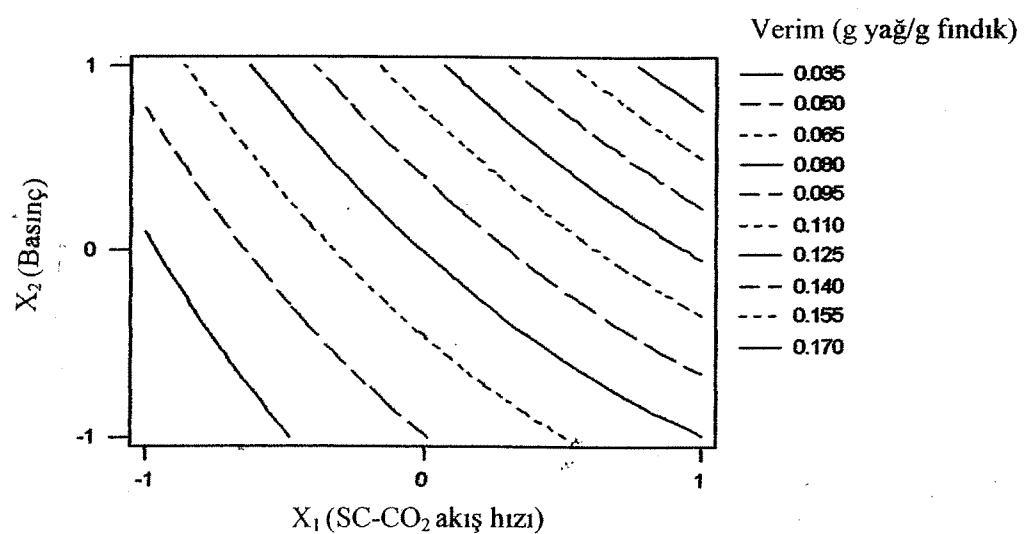


b.

Şekil 4. Sıcaklık ve SC-CO₂ akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi ($X_2=1$, basınç= 450 bar)
a. yanıt yüzeyi, b.kontur grafiği



a.



b.

Şekil 5. Basınç ve SC-CO₂ akış hızının ekstraksiyon verimine etkisi ($X_3=1$, sıcaklık=60 °C)
a. yanıt yüzeyi, b.kontur grafiği

5. SONUÇ

Fındık yağıının kesişme basıncı 200 ile 250 bar arasındadır. Kesişme basıncının altında fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü artan sıcaklık ile azalmakta, üstünde ise artan sıcaklık ile artmaktadır.

Ekstraksiyon süreci hızlı ve yavaş ekstraksiyon devresi olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki devrede de ekstraksiyon verimi zaman ile doğrusal olarak artmaktadır.

Yavaş ekstraksiyon devresinde elde edilen verim hızlı ekstraksiyon devresinde elde edilene göre ekonomik olarak önemsizdir. Ekstraksiyon verimi fındık parça büyülüğu, basınç, sıcaklık, ve SC-CO₂ akış hızı ile artmaktadır. Ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu koşulları 450 bar, 60 °C ve 5 gr/dak. SC-CO₂ akış hızıdır. Bu koşullarda parça büyülüğu 0,850 mm den küçük olan fındık parçalarının 10 dakikalık ekstraksiyonu sonunda

elde edilen verim 0,19 g yağ/gr fındiktir (%34). Bu durumda hızlı ekstraksiyon devresinde ulaşılması beklenen %92 verime yaklaşık 27 dakikada ulaşılabilir. Linoleik asitçe (C18:2) zengin fındık yağı fraksiyonları elde edilememiştir. Bunun muhtemel nedeni fındık yağıının yüksek oleik asit (C18:1) içeriğidir (%80).

King, M.H., Holt, T.R., in *Extraction of Natural Products: A Laboratory Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1991.

King, M.H., Holt, T.R., in *Extraction of Natural Products: A Laboratory Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1991.

Li, M., Hellmer, D.J., Hazelnut oil extraction by supercritical CO₂ as affected by temperature and pressure, *Food Engineering* (değerlendirmede)

6. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN YAYIN VE TEBLİĞ

1) S.G. Özkal, U. Salgın, M.E.Yener, Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. *J Food Engineering* (değerlendirmede)

2) S.G. Özkal, M.E. Yener, Response surfaces of hazelnut oil yield in supercritical carbon dioxide (yayına hazırlanmakta)

REFERANSLAR

- AOAC., *Official Methods of Analysis* (16th ed., pp. 41.1). The Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA., (1995) p: 41.1.
- Bhaskar, A.R., S.S.H. Rizvi, Sherbon, J.W., Anhydrous milk fat fractionation with continuous countercurrent supercritical carbon dioxide, *J Food Science*, 58(4), 748-752, (1993).
- Goodrum, J.M., Kilgo, M.B., Peanut oil extraction with SC-CO₂: solubility and kinetic functions, *Trans. ASAE*, 30(6), 1865-1868, (1987).
- Güçlü-Üstündağ, Ö., Temelli, F., Correlating the solubility behavior of fatty acids, mono-, di- and triglycerides, and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(12), 4756-4766, (2000).
- Hassan, M.N., Ab. Rahman, N.N., Ibrahim, M.N., Mohd. Omar, A.K., Simple fractionation through the supercritical carbon dioxide extraction of palm kernel oil, *Sep. Pur. Tech.*, 19, 113-120, (2000).
- King, M.B., Bott, T.R., in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, eds: King, M.B., Bott, T.R., Blackie Academic & Professional, London, (1995), p:19-23.
- Li, M., Bellmer. D.D., Brusewitz, G.H., Pecan kernel breakage and oil extracted by supercritical CO₂ as affected by moisture content, *J Food Science*, 64 (6), 1084-1088, (1999).
- Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., Stassi, A. Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiment and modeling. *Chemical Engineering Science*, 53(21), 3711-3718, (1998).
- Maxwell, R.J., Solubility measurement of lipid constituents in supercritical fluids in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, eds: King, J.W., List, G.R., AOCS Press, Chapman, IL, (1996), p: 20-34.

- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., *Bitkisel ya  teknolojisi*, Ataturk Universitesi Yayınları, Erzurum, (1992), p: 188-190.
- Palazo lu, T.K., Balaban, M.O., Supercritical CO₂ extraction of lipids from roasted pistachio nuts, *Transactions of the ASAE*, 41(3), 679-684, (1998).
- Passey, C.A., Gros-Louis, M., Production of calorie-reduced almonds by supercritical extraction, *J Supercritical Fluids*, 6(4), 255-261, (1993).
- Santerre, C.R., Goodrum, J.W., Kee, J.M., Roasted peanuts and peanut butter quality are affected by supercritical fluid extraction, *J Food Science*, 59(2), 382-386, 1994.
- Simsek, A., Aslanta , R., Composition of hazelnut and role in human nutrition, *Gida*, 24(3), 209-216, (1999).
- Snyder, J.M., Friedrich, J.P., Christianson, D.D., (1984). Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂, *JAOCs*, 61(12), 1851-1855, (1984).
- Unal, M., Pala M., (1996).Süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle fındık ya ının azaltılması ve ya asidlerinin difüzyon katsayıları ile çözünürlüğünün belirlenmesi, *Gida Teknolojisi*, 5:42-51, (1996).
- Zhang, C., Brusewitz, G.H., Maness, N.O., Gasem, K.A.M., Feasibility of supercritical carbon dioxide for extracting oil from whole pecans, *Tran. ASAE*, 38(6), 1763-1767, (1995).

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU		
1- Proje No: TARP- 2285	2-Rapor Tarihi : 1 Nisan 2004	
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/7/1999 – 1/10/2001		
4- Proje Adı: Fındık yağından yağ asitlerinin süperkritik karbon dioksit ile izolasyonu		
5- Proje Yürüttücsü ve Yardımcı Araştırmacılar		
Proje Yürüttücsü :		
Doç. Dr. Meryem Esra Yener , Gıda Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Ankara		
Yardımcı Araştırmacılar:		
Prof.Dr. Ülkü Mehmetoğlu, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara		
Araş. Gör. Sami Gökhan Özkal, Gıda Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Ankara		
Araş. Gör. Uğur Salgın, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara		
6- Projenin Yürüttüğü Kuruluş ve Adresi:		
Gıda Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Ankara		
Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara		
7- Destekleyen Kuruluş (ların) Adı ve Adresi: Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara		
8- Öz (Abstract):		
<p>Bu araştırmanın amacı, fındık yağıının süperkritik karbon dioksit (SC-CO₂) içindeki çözünürlüğünün ve ekstraksiyon veriminin süreç parametreleri ile (fındık parça büyülüğu ve nem oranı, ekstraksiyon basınç ve sıcaklığı, SC-CO₂ akış hızı ve ekstraksiyon süresi) ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi, linoleik asitçe (C18:2) zengin fındık yağı fraksiyonlarının elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Fındık yağıının kesişme basıncı 200 ile 250 bar arasındadır. Kesişme basıncının altında fındık yağıının SC-CO₂ içindeki çözünürlüğü artan sıcaklık ile azalmakta, üstünde ise artan sıcaklık ile artmaktadır. Ekstraksiyon süreci hızlı ve yavaş ekstraksiyon devresi olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki devrede de ekstraksiyon verimi zaman ile doğrusal olarak artmaktadır. Yavaş ekstraksiyon devresinde elde edilen verim hızlı ekstraksiyon devresinde elde edilene göre ekonomik olarak öne(msızdır. Ekstraksiyon verimi fındık parça büyülüğu, basınç, sıcaklık, ve SC-CO₂ akış hızı ile artmaktadır. Ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu ekstraksiyon koşulları 450 bar, 60 °C ve 5 gr/dak. SC-CO₂ akış hızıdır. Bu koşullarda parça büyülüğu 0,850 mm den küçük olan fındık parçalarının 10 dakikalık ekstraksiyonu sonunda elde edilen verim 0.19 g yağ/gr fındıktır (%34). Bu durumda hızlı ekstraksiyon devresinde ulaşılması beklenen %92 verime yaklaşık 27 dakikada ulaşılabilir. Linoleik asitçe (C18:2) zengin fındık yağı fraksiyonları elde edilememiştir. Bunun muhtemel nedeni fındık yağıının yüksek oleik asit (C18:1) içeriğidir (%80).</p>		
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler:		
1) S.G. Özkal, U. Salgın, M.E.Yener, Supercritical carbon dioxide extraction of hazenut oil. <i>J Food Engineering</i> (değerlendirmede)		
2) S.G. Özkal, M.E. Yener, Response surfaces of hazelnut oil yield in supercritical carbon dioxide (<i>yayma hazırlanmaktadır</i>)		
10- Bilim Dalı: Gıda Bilimleri ve Mühendisliği		
Doçentlik B.Dalı Kodu: 908	ISIC Kodu:	
Uzmanlık Alanı Kodu: 1.052		
11- Dağıtım:	Sınırlı	<input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız
12- Raporun Gizlilik Durumu:	Gizli	<input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil