

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

75484

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONUyla ANASON

ESANSİYEL YAĞI ELDESİNDE TEPKİ-YÜZEY YÖNTEMİNDEN

YARARLANILARAK OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ

75484

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Müh. Fatma Nevin BAŞOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Artemis Karaali

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Dilek Boyacıoğlu

Prof. Dr. Selma Türkay

Artemis Karaali
1.9.1998
Dilek Boyacıoğlu
20.7.98
Selma Türkay
31.8.1998

Haziran- 1998

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEZİN KUTUP KÖŞESİNE YERLEŞTİRİLMESİ

ÖNSÖZ

Esansiyel yağlar gıdalarda önemli katkı maddeleri olup, eczacılıkta, parfümeri ve kozmetik sanayiinde de oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Türkiye bilindiği gibi kokulu ve tıbbi bitkiler açısından büyük doğal zenginliklere sahiptir. Bu bitkilerin hammadde olarak yurt dışına çok düşük değerler karşılığında gönderilmesi yerine, kaliteli esansiyel yağlara işlenerek satılması, gerek mikro gerek makro ekonomiye çok büyük katkı sağlayacaktır. Ancak yapılması gereken en önemli çalışmalardan biri; dünya pazarlarında değeri çok fazla olan bu yüksek kaliteli ürünlerin üretilmesi için gereken süperkritik ekstraksiyon teknolojisi gibi ileri teknolojilerin Türkiye'ye getirilmesi ve bu teknolojilerle yapılacak üretim koşullarının optimizasyonu için gerekli AR-GE çalışmalarının yapılmasıdır. Bu kapsamda, Türkiye'de önemli bir kullanım alanı olan anason tohumundan, dünyadaki son teknolojilerden biri olan süperkritik ekstraksiyonla esansiyel yağ üretiminde, kalitenin iyileştirilmesi için koşulların optimizasyonunu belirleme amacına dönük bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu araştırmada danışmanlığımı üstlenerek, çalışmamın gerçekleşmesinde çok değerli katkılarıyla beni yönlendiren çok değerli ve mümtaz insan, Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Artemis Karaali'ye te°ekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm çalışmalarım boyunca büyük yardımlarını gördüğüm İ.Ü. Su Ürünleri Fakültesi araştırma görevlisi Su Ürünleri Yüksek Mühendisi Sn. Özkan Özden'e, çok değerli katkılarından dolayı Aromsa Genel Müdürü Sayın Murat Yasa'ya, Vesco Chapkanov'a; yüksek lisans eğitimim sırasında çok büyük teşvik ve fedakarlığını gördüğüm değerli arkadaşım Sn. Dr. Hanife Kalafatoğlu'na, araştırmamın yürütülmesi sırasında fikirleriyle katkıda bulunan Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sn. Prof. Dr. Salih Dinçer'e; deneme deseni ve istatistik analizlerinde yardımcı ve yol gösterici olan Orta Doğu Teknik Üniversitesi araştırma görevlisi Sn. Gıda Yüksek Mühendisi Hülya Aydın, Yıldız Teknik Üniversitesi'nden Yard. Doç. Dr. Nalan Adaşoğlu'na ve Tübitak-MAM GBTAE'den Gıda Yük. Müh. Hülya Ölmez'e, başta Bilal Erdoğan, Basri Çırak, Yılmaz Girgin, Sn. Paşa Malkoç ve Nilgün Kurşuncu olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma; ayrıca tez çalışmam sırasında büyük fedakarlıklar gösteren eşim Hasan Başoğlu'na ve aileme sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Haziran, 1998

Fatma Nevin BAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2 . LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	2
2.1. Anason Tohumları İle İlgili Genel Bilgiler.....	2
2.1.1.Kullanıldığı Yerler.....	3
2.1.2. Üretildiği Yerler.....	3
2.1.3. Üretim Miktarları.....	4
2.2. Anason Esans Yağının Özellikleri ve Kullanıldığı Yerler.....	4
2.3. Esans Yağı Üretiminde Kullanılan Teknolojiler.....	9
2.3.1. Distilasyon.....	10
2.3.2.Çözgen Ekstraksiyonu.....	11
2.3.3. Diğer Geleneksel Yöntemler.....	12
2.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yöntemi.....	12
2.4.1. Yöntemin Tarihi Gelişimi.....	12
2.4.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Teorisi.....	13
2.4.3. Süperkritik Ekstraksiyonda Çözünürlüğü Etkileyen Faktörler.....	15
2.4.3.1.Ekstraksiyon Sıcaklık ve Basıncı.....	15
2.4.3.2. Yardımcı Çözgen “Entrainer” veya “Modifier” Kullanılması.....	16
2.4.3.3.Ekstrakte Edilen Maddenin Fiziksel Özellikleri.....	16
2.4.4.Çözücü Akışkan Olarak Karbondioksitin Kullanılma Nedenleri...17	

2.4.4.1. Süperkritik Karbondioksitin Faz Dengesi.....	18
2.4.4.2. Ekstraksiyon Özellikleri.....	18
2.4.4.3. Termodinamik Özellikleri.....	18
2.4.4.4. Güvenilirliği.....	18
2.4.5. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Akış Şeması.....	19
2.4.6. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonun Fonksiyonel Bölge Uygulamaları.....	21
2.4.6.1. Toplam Ekstraksiyon Bölgesi.....	21
2.4.6.2. Deodorizasyon Bölgesi	22
2.4.6.3. Fraksiyonel Ayırma Bölgesi.....	23
2.4.7. Çeşitli Ekstraksiyon Ürünleri Arasındaki Farklılıklar.....	23
2.4.8. Süperkritik Ekstraksiyonun Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları.....	25
2.4.9. Tekniğin Avantaj ve Dezavantajları.....	27
2.5. Tepki-Yüzey Yöntemi(Response Surface Methodology).....	28
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.2. Metotlar.....	31
3.2.1. Tohumla Analizler.....	31
3.2.1.1. Nem Miktarı Tayini.....	31
3.2.1.2. Kül Miktarı Tayini.....	31
3.2.1.3. Protein Miktarı Tayini.....	31
3.2.1.4. Esansiyel Yağ Tayini.....	31
3.2.1.5. Boyut Büyüklüğü Tayini.....	31
3.2.2. Esansiyel (Uçucu) Yağ Analizleri.....	32
3.2.2.1. Süperkritik Ekstraksiyon Deney Düzeneği ve Koşulları.....	32
3.2.2.2. Esansiyel Yağın Gaz Kromatografik ve Mass Spektroskopik Tayini (GC-MS)	35
3.2.3. Tepki-Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology) ve Deneysel Tasarım.....	35
3.2.4. İstatistiksel Analizler ve Modelleme.....	40
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Tohumla Yapılan Çalışmalar.....	41
4.1.1. Nem, Kül, Protein ve Esansiyel Yağ Tayini Sonuçları.....	41
4.1.2. Boyut Büyüklüğü Tayini Sonuçları.....	41
4.2. Esansiyel Yağların Gaz Kromatografi ve Mass Spektroskopi Analizi Sonuçları ve İstatistiksel Açından Değerlendirilmeleri.....	42
BÖLÜM 5. SONUÇLARIN ÖZETLENMESİ VE YORUMLAR.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Saf bir sıvı için basınç-sıcaklık faz diyagramı.....	16
Şekil 2.2. Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonun akış diyagramı	22
Şekil 2.3. Süperkritik CO ₂ ekstraksiyonunda fonksiyonel bölgeler.....	24
Şekil 2.4. (a) Model doğal bir ürünün apolar bileşenleri, (b) Buhar destilasyonu ürünü (c) Metilenklorür ile elde edilen ekstraksiyon ürünü (ekstrakt), (d) Etanol-su karışımıyla elde edilen ekstrakt, (e) CO ₂ ile elde edilen ekstraksiyon ürünü.....	25
Şekil 3.1. Clevenger tipi esansiyel yağ tayin cihazı	33
Şekil 3.2. SITEC-Pilot Tip SKA ekstraktörünün akış şeması.....	35
Şekil 3.3. SITEC Süperkritik akışkan ekstraktör cihazının resmi.....	39
Şekil 4.1. Anason esansiyel yağının süperkritik CO ₂ ekstraksiyonu ile elde edilen tipik gaz kromatogramı	46
Şekil 4.2. Anason esans yağında bulunan <i>t</i> -anetol ve <i>c</i> -anetolün mass spektraları....	47
Şekil 4.3. Anason esans yağında bulunan <i>m</i> -kavikol ve <i>γ</i> -himakalenin mass spektraları	48
Şekil 4.4. Anason esans yağında bulunan <i>β</i> -bisabolen ve anis aldehitin mass spektraları.....	49
Şekil 4.5. Anason esans yağında bulunan isoeugenyl-2-metilbütirat ve epoxy-pseudo iso eugenyl-2-methylbütiratın mass spektraları.....	50
Şekil 4.6. <i>Trans</i> -anetolün basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	63
Şekil 4.7. <i>Metil</i> -kavikolün basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	64

Şekil 4.8. Himakalenin basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	65
Şekil 4.9. β -Bisabolenin basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	66
Şekil 4.10. <i>Cis</i> -anetolün basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	67
Şekil 4.11. Anisaldehitin basınç ve sıcaklığa bağlı olarak 3 değişik ekstraksiyon süresi için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.....	68
Şekil 4.12. Denemelerde <i>trans</i> -anetol, <i>metil</i> -kavikol ve <i>gama</i> himakalenin gerçek ve modelden hesaplanmış değerleri.....	71
Şekil 4.13. Denemelerde β -bisabolenin gerçek ve modelden hesaplanmış değerleri....	72



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Türkiye’deki anason ekim alanı, üretimi ve verim düzeyleri.....	4
Tablo 2.2. Anason esans yağının genel özellikleri.....	6
Tablo 2.3. Anetol içeriğine karşılık anason esansının katılma noktaları	6
Tablo 2.4. Bazı süperkritik çözücülerin kritik özellikleri.....	15
Tablo 2.5. Süperkritik ekstraksiyonun gıda sanayiinde uygulamaları	28
Tablo 3.1. Çevrilebilir Merkezil Bileşik Deney Tasarımları	40
Tablo 3.2. Merkezil Bileşik Deney Tasarımıyla belirlenen 3 değişkenli ve 5 kademeli deney deseninin noktaları (kodlanmış değerler ile).....	41
Tablo 3.3. Merkezil Bileşik Deney Tasarımında belirlenen noktalara karşı gelen değerler.....	41
Tablo 3.4. SKA Ekstraksiyonu çalışmaları için Merkezil Bileşik Deney Tasarımına göre belirlenen deney koşulları (gerçek değerler yerine konularak).....	42
Tablo 4.1. Anason tohumunda yapılan analizlerin sonuçları ve literatür kıyaslaması....	44
Tablo 4.2. Anason tohumlarının elek analizi sonuçları.....	45
Tablo 4.3. Anason esans yağı üretim çalışmalarında elde edilen gaz kromatografik (kapillar kolon) sonuçlar.....	51
Tablo 4.4. Süperkritik ekstraktörde bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak kuadratik modellerin (2. derece polinomların) regresyon katsayıları ve istatistiksel anlamlılık dereceleri..	55
Tablo 4.5. Bağımlı değişkenlerin (tepki) çoklu regresyon analizi sonuçları.....	56
Tablo 4.6. Tepkilerin (bağımlı değişkenler) varyans analizi sonuçları.....	57

Tablo 4.7. Süperkritik ekstraktörde bağımsız değişkenler (basınç, sıcaklık, süre) ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak ortaya çıkan 2.dereceden polinom modeller.....	58
Tablo 4.8. Tepki fonksiyonlarının herbir bağımsız değişkene göre ilk türevleri.....	61
Tablo 4.9. Optimum işleme ve üretim koşulları.....	62



ÖZET

ANASON TOHUMUNDAN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT EKSTRAKSİYONUyla ESANSİYEL YAĞ ELDESİNDE TEPKİ-YÜZEY YÖNTEMİNDEN YARARLANARAK OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ

Gıda Mühendisi F. Nevin Başoğlu

Anahtar Kelimeler:Anason, esansiyel yağ, *trans*-anetol, süperkritik ekstraksiyon, tepki-yüzey yöntemi, merkezi-bileşik deney tasarımı, GC-MS (gaz kromatografisi-mass spektroskopisi).

Anason, pastacılık, alkollü içkiler ve şekerlemeler başta olmak üzere gıda, kozmetik, eczacılıkta kullanılmaktadır. Ancak anasona hoş keskin kokuyu veren ana bileşen olan *trans*-anetol maddesi çeşitli elde etme işlemleri sırasında okside olarak bozulmakta, bu arada hoş gitmeyen birçok koku maddesi oluşmaktadır. Oluşan bu oksidasyon ürünleri esans yağının karakterini bozarak kalitesini düşürmektedir. Bu nedenden dolayı yapılan bu tez çalışmasında dünyada bu konudaki en son tekniklerden biri olan süperkritik ekstraksiyon tekniği kullanılarak, üstün kalitede anason esans yağı üretilmeye ve üretimde kalitenin en yüksek (*trans*-anetol içeriğinin en yüksek) olacağı optimum işleme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Süperkritik ekstraksiyonla anason esansiyel yağ kalitesi üzerine, basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin etkisi Tepki-Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology) ile tanımlanmıştır. Bu yöntemde 2. Dereceden 3 Değişken ve 5 Kademeli Merkezil Bileşik Deney Tasarımından yararlanılmıştır.

Süperkritik ekstraksiyonda elde edilen esansiyel yağlar GC-MS’de analiz edilerek içerdiği bileşenler birer tepki (response) olarak değerlendirilmiş ve her çalışma koşulunun etkisi GC bileşenlerindeki değişikliklerle belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçların SPSS istatistik programıyla varyans analizleri yapılmış olup, belirlenen regresyon katsayılarına dayanarak optimum koşulların belirleyen bir model formül oluşturulmuştur. Tepki-yüzey grafikleri MATHEMATICA-2 programında çizilmiştir. Tepki yüzey grafiklerinde de görüldüğü gibi optimizasyon sadece *trans*-anetol maksimize edilmiştir.

Tepki-yüzey yöntemi sonucunda belirlenen optimum üretim koşulları; 102 bar basınç; 42.6 °C sıcaklık ve 117.1 dakika ekstraksiyon süresidir.

SUMMARY

OPTIMIZATION OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF ANISE ESSENTIAL OILS FROM ANISE SEEDS USING RESPONSE-SURFACE METHODOLOGY

Food Engineer F.Nevin Basoglu

Key Words: Anise seeds, essential oil, supercritical fluid extraction, response-surface methodology, experimental design, GC-MS (gas chromatography-mass spectroscopy).

Anise seeds are traditionally used in production of pastries, alcoholic drinks and some confectionery ices. *Trans*-anethol which is characterized by a fine, fresh, and sharp odor is the main and dominating component of anise essential oil. However, heatformed during traditional extraction processes, partially decomposes its structure and leads to the oxidation of *trans*-anethol, which results in the formation of numerous undesirable compounds. These by-products are mainly *cis*-anethol, *methyl*-chavicol, *beta*-bisabolene, *gamma*-himachalene and anise aldehyde.

Supercritical fluid extraction (SFE) technique has a better capability of extraction of solutes than those of conventional solvent extraction and distillation methods. This fairly new separation technique utilizes supercritical fluids (fluids above their critical points) to extract the desired material from another phase. SFE separation with CO₂ has a lot of advantages; it has low viscosity and large diffusion coefficient; it is non-toxic, non-flammable, of low cost and readily available. For this reason, this study aims the production of anise essential oil using Supercritical CO₂ extraction method which is of higher quality and yields higher *trans*-anethol content.

Experimental Design was chosen to optimize the extraction process for best utilization of source and time. Various types of designs have been applied in supercritical extraction studies. Rotatable designs are more advantageous than orthogonal designs, since they provide an insight in determining the direction to what experiment is next. Therefore, a "three variable, five level central composite design" was used for the optimization of anise essential oil production by SFE. "Response Surface Methodology" is a collection of mathematical and statistical techniques that are useful for modeling and analysis in applications where a response (dependent variable) of interest is influenced by several variables and the objective is to optimize it, whenever the system is too complex to propose a deterministic mathematical model.

There are total 23 points as 8 cube points, 6 star points and 9 central points in the 2nd order central composite experimental design with 3 factor 5 level. These points are given in Table 1 with their coded values and in Table 2 with their real values. Table 3 summarizes the real values used for coded values.

Table 1. Experimental points in the 2nd order central composite design with 3 factor 5 level (with coded values)

Experimental Run Number	Experimental Points	X ₁ (Pressure)	X ₂ (Temperature)	X ₃ (Time)
1	1 (Cube Points)	+1	+1	+1
2	2 " "	+1	+1	-1
3	3 " "	+1	-1	+1
4	4 " "	+1	-1	-1
5	5 " "	-1	+1	+1
6	6 " "	-1	+1	-1
7	7 " "	-1	-1	+1
8	8 " "	-1	-1	-1
9	1 (Star Points)	+ α (+1.682)	0	0
10	2 " "	- α (-1.682)	0	0
11	3 " "	0	+ α (+1.682)	0
12	4 " "	0	- α (-1.682)	0
13	5 " "	0	0	+ α (+1.682)
14	6 " "	0	0	- α (-1.682)
15	1 (Center Points)	0	0	0
16	2 " "	0	0	0
17	3 " "	0	0	0
18	4 " "	0	0	0
19	5 " "	0	0	0
20	6 " "	0	0	0
21	7 " "	0	0	0
22	8 " "	0	0	0
23	9 " "	0	0	0

The composition of each of the 23 essential oils obtained by SFE using above conditions were analyzed by Hewlett Packard 5971A quadropole gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). Working conditions of GC-MS were as the following:

Column: Innowax, 60m-x 0.25 μ m x 0.25mm stainless steel capillary column.

Column temperature: programmed to increase +5°C/min from 70°C to 200°C;

Injector temperature: 250°C ;

Split ratio: 50:1, Injection volume: 0.1 μ l.

Carrier gas and flow: Helium, 1 ml/min

Electron impact 70eV

Total ion monitoring :35-550 amu

Transfer line temperature:280°C

Ion source temperature:180°C

Table 2. Experimental run points in the 2nd order central composite design (3 factor and 5 level -with real values)

Experimental Run Number	X ₁ (Pressure, bar)	X ₂ (Temperature, °C)	X ₃ (Time) (min)
1	112	43	156
2	112	43	84
3	112	37	156
4	112	37	84
5	88	43	156
6	88	43	84
7	88	37	156
8	88	37	84
9	120	40	120
10	80	40	120
11	100	45	120
12	100	35	120
13	100	40	180
14	100	40	60
15	100	40	120
16	100	40	120
17	100	40	120
18	100	40	120
19	100	40	120
20	100	40	120
21	100	40	120
22	100	40	120
23	100	40	120

Table 3. Real experimental conditions used for coded values

Independent Variables	- α = -1.682	-1	0	+1	+ α = + 1.682
X ₁ (Pressure)	80 bar	88	100	112	120
X ₂ (Temperature)	35 °C	37	40	43	45
X ₃ (Time)	60 minute	84	120	156	180

Gas chromatographic results of compositional analyses obtained with anise essential oil samples are summarized in Table 4. *Trans*-anethol was observed to be the main component of anise essential oil..

Later, these findings were subjected to ANOVA using SPSS program software; the results of statistical analyses are summarized in Table 5.

The polynomial model of *trans*-anethol had the biggest regression coefficient.

The optimization model developed specially for *t*-anethol is expressed in the equation as follows;

$$y(t\text{-anethol}) = 87.394 - 1.398*x_3 + 2.005*x_1*x_2 + 1.168*x_1*x_3 - 1.227 (x_3)^2$$

Using response surface methodology, the optimal conditions for producing anise essential oil with SFE for the selected parameters were found to be as follows;

Pressure: 102 bar,

Temperature: 42.6 °C,

Time: 117.1 minutes.



Table 4. Gas chromatographic results of compositional analyses of anise essential oils produced by SFE.

	Percentage of Components and Retention Times (Rt), min.							
Sample Run Number	19.01 <i>m</i> -chavicol	19.50 γ -himachalene	19.87 β -bisabolene	21.16 <i>cis</i> -anethol	22.95 <i>t</i> -anethol	27.81 anise aldehyde	45.12 isoeugenyl- 2-methylbutyrate	54.84 Epoxy-pseudo isoeugenyl -2-methylbutyrate
1	2.01	2.27	0.77	0.37	85.10	1.16	1.54	1.45
2	1.63	1.85	0.63	0.30	85.19	1.04	3.11	1.28
3	1.71	1.90	0.63	0.33	88.41	1.07	3.05	1.21
4	2.88	3.12	1.14	0.53	76.07	1.63	5.74	2.28
5	1.28	1.46	0.59	0.19	84.52	1.08	4.79	2.16
6	1.60	1.74	0.69	0.33	80.24	0.75	3.93	1.73
7	1.68	1.82	0.62	0.31	86.81	1.00	3.00	1.23
8	1.62	1.99	0.69	0.29	88.18	1.00	3.08	1.20
9	1.64	2.00	0.68	0.36	88.91	1.07	2.59	0.90
10	2.21	1.88	0.24	0.41	89.33	1.33	2.19	0.94
11	1.88	1.95	0.57	0.29	88.53	1.25	2.75	1.18
12	1.64	1.82	0.75	0.45	88.96	1.04	2.46	0.91
13	1.62	1.99	0.60	0.31	87.71	1.14	2.70	1.00
14	0.75	0.89	0.41	0.25	85.37	0.79	3.87	1.77
15	1.38	1.77	0.53	0.29	88.06	1.03	3.23	1.39
16	1.64	2.00	0.54	0.33	87.88	1.26	3.34	1.37
17	1.57	1.98	0.54	0.31	87.77	1.19	3.38	1.36
18	1.58	1.91	0.53	0.32	88.18	1.20	3.29	1.42
19	1.75	2.05	0.55	0.34	87.64	1.27	3.30	1.38
20	1.60	1.94	0.52	0.32	87.74	1.24	3.29	1.41
21	1.54	1.87	0.53	0.21	87.16	1.22	3.68	1.63
22	1.58	1.87	0.56	0.21	87.71	1.18	3.52	1.57
23	1.57	1.86	0.55	0.21	87.83	1.22	3.51	1.55

Table 5. The relation between independent variables (pressure, temperature, time) with response (dependent variables) in SFE and the results of variance analysis and regression coefficients in 2nd order models.

Response = y	<i>t</i> -anethol	<i>Methyl</i> - Chavicol	γ -himakalene	β -bisabolene	<i>cis</i> -anethol	Anisaldehyd	isoeugenyl -2-methyl butyrate	Epoxypseudoiso eugenyl-2 -methylbutyrate
R ²	0.46045	0.29305	0.34176	0.57397	0.42851	0.50932	0.81927	0.64101
S.E.	2.46991	0.3477	0.32943	0.11944	0.06546	0.14312	0.46527	0.26492
F	3.84025	1.8654	2.33643	4.80075	3.37414	3.5291	6.54763	3.12484
Significant F	0.0199**	0.1604*	0.0946*	0.0079**	0.0316**	0.0227**	0.0014**	0.0301**
Polinom Model Constant	87.39	1.58	1.98	0.56	0.28	1.19	3.38	1.44
Coefficients								
Pressure (x ₁)			0.170728	0.096651	0.023861	0.046322	-0.050314	
Temperature (x ₂)			-0.094547	-0.051453	-0.039472		-0.074111	0.084501
Time (x ₃)	1.398121					0.035048	-0.398875	-0.12704
Pressure ² (x ₁) ²		0.158669			0.032724		-0.187106	-0.090849
Temperature ² (x ₂) ²		0.100344		-0.079507	0.027422		-0.111107	-0.046664
Time ² (x ₃) ²	-1.227366	0.102908	-0.11256			-0.084582	0.129261	0.07352
Pressure*Temperature (x ₁ *x ₂)	2.005			-0.042500			-0.847500	-0.277500
Pressure*Time (x ₁ *x ₃)	1.1675					-0.09625	-0.630000	-0.170000
Temperature*Time (x ₂ *x ₃)		0.146250	0.191250	-0.0775		0.126250	0.257500	0.205000

* : P= 0.5'e göre anlamlı

** : P= 0.05'e göre anlamlı

BÖLÜM 1.

GİRİŞ VE AMAÇ

Anason, Umbelliferae familyasından olup *Pimpinella anisum L.* türünde çok eski bir kültür bitkisi. Pastacılık, alkollü içkiler ve şekerlemeler olmak üzere başta gıda, kozmetik, eczacılık alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (EMBONG ve diğ., 1977; KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1991). Özellikle anetol, hoş bir izlenim bıraktığı için lezzet maddesi olarak kullanılmaktadır. Anetol yanında yüksek kaynama noktasına sahip fraksiyonlar olan safsızlıklar, ürünün tadı ve kokusunu olumsuz yönde etkiler. Ancak anasona hoş keskin kokuyu veren *trans*-anetol maddesi izolasyon işlemleri sırasında bozulmakta ve okside olarak azalmaktadır. Bu arada *cis*-anetol gibi hoş gitmeyen ve istenmeyen birçok koku bileşenleri oluşmaktadır. Oluşan bu çoğu oksidasyon ürünleri, esans yağının koku karakterini bozmakta, dolayısıyla kalitesini düşürmektedir (EMBONG ve diğ., 1977).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SAE) tekniği ise dünyada kullanılan en son tekniklerden biri olup, tekniğin birçok avantajı sayesinde, ekstraksiyon sıvı karbondioksitle oksijensiz inert ortamda ve çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, ısısal bozulmalar sonucu kalite düşmeyerek orijinale en yakın ürünler elde edilmektedir. Uluslararası literatürlerde çok çeşitli konularda SAE çalışmaları bulunmasına karşılık (RIZVI ve diğ., 1986a); SAE ile anason tohumundan iyi kalitede esans yağı üretebilmek için koşulların optimizasyonu konusunda bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, süperkritik akışkan ekstraksiyonu teknolojisini kullanarak, üstün kaliteli anason esans yağı (*trans*-anetol içeriğinin en yüksek düzeyde olduğu) üretebilmek; bu üretim için de, tepki-yüzey yönteminden yararlanarak bir model oluşturmak ve optimum üretim koşullarını belirlemek amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2.

LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Anason Tohumları İle İlgili Genel Bilgiler

Anason, Umbelliferae familyasından olup *Pimpinella anisum L.* türünde çok eski bir kültür bitkisidir. Anavatanı Asya ve Doğu Akdeniz ülkeleridir. Ticarete değişik anasonlardan yararlanılmaktadır. Dünyada en tanınmış anason tipleri İtalyan anasonu, İspanya anasonu, Alman anasonu ve Rus anasonudur. İtalyan anasonunun değeri yüksek olup, daneleri büyük (5-6 mm), açık renkli ve tatlıdır. İspanya anasonu kaba daneli, uzunca, gri-yeşil renkli ve iyi kalitededir. Alman anasonu ise küçük daneli (3-4 mm) olup, koyu renkli kalitesi düşük bir tiptir. Rus anasonu küçük daneli ve kuvvetli aromatik bir anasondur (CEYLAN, 1987).

Anadolu'da 20'nin üzerine yetişen yabani türü vardır (WETHERILT ve PALA, 1994). *Pimpinella anisum* Türkiye'nin batı bölgelerinde Denizli, Burdur ve Isparta anasonu gibi türlerde ekimi yapılmakta, özellikle ticari amaçlar için yetiştirilmektedir. Yurdumuzda en meşhur olanı Çeşme anasonudur (CEYLAN, 1987). Bu türün yöresel ismi "enison" ya da "nanahan" olarak bilinir (WETHERILT ve PALA, 1994). İlkbaharda ekilen ve haziran-ağustos aylarında beyaz renkli çiçekler açan, 50-60 cm yüksekliğinde, bir senelik otsu bir bitkidir. Anason tohumu, *Pimpinella anisum*' un kuru meyvesidir. Yeşilimsi gri meyvesi armut şeklinde, tüylü, 5-6 mm uzunluğunda ve 1-3 mm genişliğindedir. Sert, kuvvetli, kendine özgü ayırt edici bir kokusu ve aromatik tadı vardır. Meyvesi (Fructus Anisi) tamamen olgunlaştıktan sonra hasat edilir ve gölgede kurutulur (BAYTOP, 1963).

2.1.1. Kullanıldığı yerler

Anason tıpta mide, bağırsak gazlarının oluşumunu önleyici, hazmı kolaylaştırıcı, bronşit söktürücü, göğsü yumuşatıcı, sinirleri teskin edici olarak yıllardan beri kullanılmaktadır. Su da %1 lik infüzyonu bebek ve küçük çocukların karın ağrıları ve öksürüklerine karşı doğal ilaç olarak kullanılır (BAYTOP, 1963). Anason tohumu (meyve) bitkilerden sızan yapışkan zamlık şeklindeki sıvıyı da içerir (WETHERILT ve PALA, 1994).

Anason tohumu olarak bilinen likörük lezzetli kuru tohum, şifalı bitki karışımlarında ve bu bitkilerin çaylarında fırıncılık ve pastacılık ürünlerinde, peynirlerde, çorbalarda, şekerlemeler ve et ürünlerinde kullanılır. Bunun yanında belirli tatlı alkolik içkilerde katkı maddesi olarak kullanılır, anason esans yağı, Türkiye’de “rakı”, Yunanistan’da “ouzo”, Fransa’da “anissette ve pastis”, İspanya’da “ojen” gibi bazı Akdeniz ülkelerindeki popüler alkolik içkilerin lezzet maddesi olarak kullanılır. Genellikle suyla seyreltildiğinde bu içkiler, esans yağının suyla karışmayan ince süspansiyonu oluşumu nedeniyle bulanıklaşır (WETHERILT ve PALA, 1994).

Agar diffüzyon kültür ortamında *Aeromonas hydrophila*, *Brevibacterium linens*, *Brocothrix thermosphacta*, *Flavobacterium suaveolens* ve *Leuconostoc cremoris* 'e karşı inhibitör etki gösterdiği de belirlenmiştir (DEANS ve RITCHIE, 1987).

2.1.2. Üretildiği Yerler

Yurdumuzda başta Çeşme ve Burdur olmak üzere Ege Bölgesi’nde yaygın olarak yetiştirilir. Anavatanı olan Yakın Doğu ve Mısır’a yakın olarak, orta, güney ve güney doğu Avrupa, Rusya’nın güney kısmı, Makedonya, Suriye, Tunus, Fas, Hindistan, Çin, Şili ve Meksika’da yaygın şekilde üretilmektedir (GUENTHER,1972). Anason, sıcak ve orta derecede nemli iklimleri tercih eder. Biçilen bitkiler küçük demetler halinde

bağlanarak kurutulur ve bitkinin meyveleri olan anason tohumları, 2-5 milimetre boyutunda armut şeklinde üzeri tüylü yeşilimsi sarı renklidirler (İNCEKARA, 1979).

2.1.3. Üretim Miktarları

Türkiyede daha çok rakı üretiminde değerlendirilen anasona verilen fiyatlardaki dalgalanmalara bağlı olarak, ekim alanları ve üretiminde de yıllara göre farklılıklar gözlenmektedir. 1992-1996 yılları arasındaki Türkiye'deki anason ekim alanı, üretimi ve verim düzeyleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir (ANON, 1997).

Türkiye'de anason ekim alanı, 1993 yılında 36.800 hektar alandan 1994 yılında 41.000 hektar alana yükselmiş, 1996'da ise tekrar 35.000 hektar alana gerilemiştir. Üretimi de 1993'de 28.000 tondan 1996'da 19.000 tona; verimi ise 761 kg/hektar'dan 543 kg/hektar'a düşmüştür (ANON, 1997). Son yıllarda ekim alanının artmasına rağmen verim gittikçe düşmektedir.

Tablo 2.1. Türkiye'deki anason ekim alanı, üretimi ve verim düzeyleri (ANON, 1997)

Anason	1992	1993	1994	1995	1996
Ekiliş (bin hektar)	33	36.8	41	36	35
Üretim (bin ton)	25	28	27.5	25	19
Verim (kg/hektar)	758	761	671	694	543

2.2. Anason Esans Yağının Özellikleri ve Kullanıldığı Yerler

Bitkilerden ekstrakte edilen esansiyel yağlar gıda, kozmetik, ilaç ve diğer ilgili endüstrilerde kullanılan önemli katkı maddeleridir (OSZAGYAN ve diğ., 1996; ÖZER ve diğ., 1992). Esansiyel yağlar, bitkilerin koku verici bileşenleridir ve bitkilerin anatomisine

bağlı olarak değişik kısımlarında (kök, meyve, yaprak, çiçek, gövde, kabuk, tohum, vb.) bulunur (SÖYLER ve diğ., 1992). Bitkisel materyallerin hücrel yapılarında saklı tutuklu halde bulunan değerli ürünler olduklarından bu yağlar bitkisel materyallerden bazı ekstraksiyon yöntemleriyle çıkarılıp alınırlar. Temel veya lüks tüketim mallarının bütün çeşitlerinde tatlandırma ve kokulandırma için katkı maddesi olarak kullanılan esansiyel yağlar genellikle su veya buhar distilasyonu, bazı durumlarda ise çözücü ekstraksiyonu ile bitkilerden elde edilir (WIJESEKARA, 1983).

Tohumların birçoğu gibi anason tohumu da distilasyondan önce mutlaka ezilmelidir. Ezilen tohum buharlaşmadan doğabilecek esans yağı kaybını önlemek için derhal distillenmelidir (GUENTHER, 1972). Anasonun meyvesi uçucu yağ içermektedir. Uçucu yağın en önemli maddesi *trans*-anetoldür. Bu bileşen uçucu yağın % 80-90'ını oluşturur (CEYLAN, 1987). Buhar distilasyonu yoluyla elde edilen esansiyel yağ (Oleum anisi), 20°C'nin üzerinde kendine has, karakteristik çok tatlı kokusu olan, renksiz ve kuvvetli refraktif bir sıvıdır (GUENTHER, 1972). Anasonun kendine has tatlımsı tadı bu maddeden ileri gelmektedir. Bunun yanında yine anason kokusunu veren, ancak tadı tatlımsı olmayan diğer bir bileşen de metilkavikol yada isoanetoldür (CEYLAN, 1987).

Anason esans yağı soğukta buz beyazı kristalleri şeklinde donar, 15°C yada üzerinde erimeye başlar ve 18-20°C'de tamamen sıvılaşır (GUENTHER, 1972). Anason tohumları ve anason esans yağı konusunda KARAALİ ve BAŞOĞLU (1991) tarafından yapılmış olan bir çalışmada su, buhar ve su+buhar distilasyonu olmak üzere 3 farklı yöntemle anason esans yağı üretilmiş ve elde edilen esansiyel yağları özgül ağırlık, kırılma indisi, katılma noktası, infrared spektrumu ve gaz kromatografik bileşenler açısından incelenmiş, elde edilen bu yağlarda anetol içeriğinin %86-89 arasında değiştiği gözlenmiştir. Anetol içeriği çok yüksek vakum uygulanarak gerçekleştirilen bir dizi rektifikasyon sayesinde fraksiyonlama ile %97.8'e yükseltilebilmiştir.

Anason esans yağının genel özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir (KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1995). Anason esans yağının katılma noktası, *t*-anetol içeriğinin iyi bir göstergesidir. Yağdaki anetol içeriğinin yüzdesini hızlı bir şekilde belirlemek için bu kriter kullanılabilir (GUENTHER, 1972).

Trans-anetol, özellikle lezzet maddesi olarak kullanılır ve hoş giden özelliklere sahiptir. *Trans*-anetolle birlikte yüksek kaynama noktasına sahip fraksiyonlar veya ham odunsu parçacıklar ve reçinenin distilasyona girmesinden kaynaklanan *cis*-anetol gibi çeşitli safsızlıklar bulunur. Bu safsızlıklar ürünün tadı ve kokusunu olumsuz yönde etkiler (DAVIS, 1990).

Tablo 2.2. Anason Esans Yağının Genel Özellikleri (KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1995).

Özellik	KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1995	FOOD CHEMICAL CODEX (ANON, 1981)	DOĞAN ve BAYRAK, 1981
Özgül ağırlık (20°C)	0.990	0.978-0.988	0.9532-0.9653
Kırma indisi (20°C)	1.558	1.553	1.5520-1.5530
Katılma noktası	19°C	> 15°C	15.9-16.4
Anetol içeriği			86.0-87.4
Asit değeri			2.11-2.61
Ester değeri			8.3-13.2
Ester sayısı			6.7—24.6
Sabunlaşma sayısı			10.4-15.8

Atmosfer basıncında ve sıvı varlığında buhar distilasyonu genellikle düşük kaynama noktasına sahip (sülfürlü) kükürtlü bileşenleri ayıramaz. Eğer kükürtlü safsızlıklar buhar distilasyonundan önce oksitlenerek polarlaşmışsa daha da etkilidirler (DAVIS, 1990). Bu nedenle anason tohumları depolanırlarken bile sağlıklı koşullarda depolanmalıdır. Aksi takdirde oluşabilecek hertürlü arzu edilmeyen madde (küfler ve mikotoksinler) ürüne yansımaktadır. Bu safsızlıkların çoğunun olumsuz etkisinden dolayı ham anetol distilatlarının tadını geliştirme ve deodorizasyon denemeleri yapılmıştır. Bu denemeler;

- a) sülfütlü kontaminantları sülfon yada sülfoksitlere oksitleyerek,
- b) distilatı buharla distilleyerek,
- c) çeşitli solvent ekstraksiyonları yaparak,
- d) dikkatli bir fraksiyonel distilasyonla,
- e) sıvı-sıvı ekstraksiyonla,
- f) azeotropik fraksiyonel distilasyonla,
- g) uygulanan metotların çeşitli kombinasyonlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntemlerin herbiri çeşitli zorluklara sahiptir ve genellikle çok masraflıdır. Hiçbiri tek başına tad ve koku yönünden birinci kalitedeki anetolü yüksek verimde veremez. Buna rağmen yöntemlerin çeşitli kombinasyonları yüksek kalitedeki anetol eldesiyle sonuçlanabilir. Anetol için diğer bir saflaştırma yöntemi, saf anetolün sulu solüsyonunu oluşturarak emülsiyondan anetolü kristallendirmek şeklinde alınan bir patent çalışmasıdır. Bu işlemle geliştirilmiş koku ve tada sahip saflaştırılmış anetol elde edilebilmektedir (DAVIS, 1990).

İçerdiği karakteristik koku nedeniyle ençok rakının aromatize edilmesinde kullanılan anason esansiyel yağının, popüler bir tatlandırıcı olarak, başta hamur ürünleri, şekerlemeler, sigaralar ve alkollü içecekler olmak üzere gıda sanayinde yaygın kullanımı sözkonusudur (GUENTHER, 1976; KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1991; SÖYLER ve diğ., 1992). Bu esansiyel yağ, ilaçları ve sabunları aromatize etmek için veya sakinleştirici, nefes açıcı, gaz çıkararak karın ağrısını giderici, hazım verici, balgam söktürücü olarak eczacılıkta kullanıldığı gibi; bazı arzu edilmeyen ağız kokularını gizleme ajanı olarak diş macunu, gargarası ve diş tozları gibi diş preparatlarının hazırlanmasında kullanılmaktadır (WETHERILT ve PALA, 1994; CEYLAN, 1987; SÖYLER ve diğ., 1992). Türk halk ilaçlarında anason tohumunun %1-2'lik infüzyonu iştahsızlık, mide gazı, öksürük, bronşit, astım, migren, sinirsel kasılmalar ve sinir hastalıklarında kullanıldığı gibi; ayrıca terletici,

idrar söktürücü, uyarıcı-canlandırıcı, antiseptik ve cinsel arzu uyandırıcı (afrodiziyak) olarak da kullanılmaktadır. Anasonun karın ağrısını giderici (karminatif) etkisi mide ve barsaklarda fermentasyona engel olmasından kaynaklanmaktadır (CEYLAN, 1987). Anason tohumu, emziren anneler tarafından süt yapıcı olarak kullanılmasına rağmen, bebek bekleyen annelerde düşük yapma veya erken doğuma sebep olabileceğinden önerilmez (WETHERILT ve PALA, 1994).

Anason esansının kalitesini belirleyen en önemli 2 bileşenden en önemlisi *trans*-anetol olup, diğeri de daha az etkin olmakla beraber *metil*-kavikoldür.

T-Anethol:

1-Methoxy-4-(1-propenyl) benzene; propenylanisole; anise camphore adıyla anılır. Kapalı formülü $C_{10}H_{12}O$ olup; molekül ağırlığı, 148.20'dir. Anason, star anis ve rezene esans yağlarının ana maddesi-bileşenidir. *Trans*-anethol, 20-21°C'de kristal halde olup, erime noktası 21.4°C'dir, 23°C'nin üzerinde sıvı olup, yoğunluğu $d^{20}_D=0.9883$; kaynama noktası $bp_{2.3} = 81-81.5^\circ C$ 'dir. Kırma indisi ise 20°C'de $n_D=1.56145$ 'dir. Pratik olarak suda çözünmemekte, eter ve kloroformla karışabilmekte, benzen, etil asetat, aseton, karbon disülfid ve petrol eterde ise çözünebilmektedir (ANON, 1976).

Anetol, yukarıdaki aktivitelerin çoğundan sorumlu olan bileşen olduğu halde orta derecede zehirlidir. Düşük dozlarda alımı solunumu, kan sirkülasyonunu, hormonal salgıları ve kanın yenilenmesini, yapımını düzenler. Yüksek dozlarda alındığında ise baş ağrısına, bulanık görmeye, uyuşukluğa, hallüsinasyonlara, deri iltihaplarına ve alerjik ateşlenmelere neden olabilir. Kronik zehirlenmeye "anisizm" denilir, sürekli ve düzenli anason tohumu alan insanlarda rastlanır. Esansiyel yağın polimerizasyonu zehir etkisini artırır. Bu arzu edilmeyen reaksiyon yağın katılaşma noktasındaki düşüşle anlaşılabilir (WETHERILT ve PALA, 1994).

Methyl Chavicol (Estragol):

1-Methoxy-4-(2-propenyl)benzene ; p-allylanisole; chavicol methyl ether; esdragol gibi isimlerle anılır. Kapalı formülü $C_{10}H_{12}O$ olup moleköl ağırlığı 148.20'dir. Suyla azeotropik karışımlar oluşturur. Sıvıdır. Yoğunluğu 21°C'de $d_4 = 0.9645$; kaynama noktası $bp_{764} = 216^\circ C$, $bp_{25} = 108-114^\circ C$ ve $bp_{12} = 95-96^\circ C$ 'dir. Kırma indisi 20°C'de $n_D = 1.75$ 'dur. Alkol ve kloroformda çözünür (ANON, 1976).

KARAALİ ve BAŞOĞLU (1995) tarafından yapılmış olan bir çalışmada anason esans yağından yararlanılmasıyla rakı aromatize edilmiş ve geleneksel yöntemle alternatif yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

SÖYLER ve diğ. (1992), anason tohumunda süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile esansiyel yağ eldesi konusunda bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada da yağ verimini etkileyen çalışma koşulları 90-120 atm basınç; 40-60°C sıcaklık; ve 2-6 saat arası ekstraksiyon süresi olarak seçilmiştir. Çalışmada ekstraksiyon öncesi ve sonrası yapılan su destilasyonu sonuçlarından yararlanarak yağ miktarları tespit edilmeye çalışılmıştır.

SHUKLA ve TRIPATHI (1987) tarafından yapılan bir diğer çalışmada anason esansiyel yağının vücuttaki antifungal etkisi incelenmiştir (EMBONG ve diğ., 1977).

2.3. Esans Yağı Üretiminde Kullanılan Teknolojiler

Sanayide uygulanan temel işlemler arasında madde karışımlarını ayırma yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Değişik madde karışımlarını ayırma yöntemleri içinde distilasyon ve ekstraksiyon endüstriyel olarak yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır (BLENFORD, 1983; ÖZER ve diğ. 1992).

2.3.1. Distilasyon

Sıvı karışımlarından bir veya birkaç uçucu bileşenin buharlaştırma ve daha sonra yoğunlaştırma yoluyla ayrılmasını sağlayan ısısal bir ayırma yöntemidir (PALA ve SAYGI, 1988). Kimya ve gıda sanayiinde birçok ürünün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Isıya duyarlı karışımların ayrılmasında distilasyonun sınırlı bir ölçüde kullanımı söz konusudur. Çünkü düşük buhar basıncına sahip bileşenlerin seçici olarak ayrılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları gerekmektedir. Bu durum distilasyon işleminin uygulama alanını sınırlamaktadır (BLENFORD, 1983). Esansiyel yağların izolasyonu için kullanılan geleneksel metotlar (buhar distilasyonu) birçok dezavantajlara sahiptir. Kullanılan sıcaklıklar ve suyun varlığı esansiyel yağların kimyasal modifikasyonuna neden olabilir (OSZAGYAN, ve diğ., 1996).

Su distilasyonu, işlemin yüksek sıcaklıklarda uygulama zorunluluğundan ve esansiyel yağ bileşenlerinin de ısıya duyarlı bileşenler içermesinden dolayı üründe degradasyon (bozulma) meydana gelir.

Buhar (veya su buharı) distilasyonunda, su buharı bitki materyalinin hücresel yapısının içine difüze olur ve esansiyel yağı oluşturan bileşenleri, katı maddenin dışına taşır. Su buharı distilasyonu bazı suda çözünür bileşiklerin ve uçuculuğu yüksek bileşenlerin kaybıyla sonuçlanır (OSZAGYAN ve diğ., 1996). Diğer distilasyon yöntemlerine göre verim daha yüksektir.

Su ve buhar distilasyonu yöntemi de, yine su buharı distilasyonuna benzerdir, ancak ortamda bol miktarda su bulunduğundan, buharın bitki materyalinin hücresel yapısının içine difüzyonu daha azalmıştır. Esansiyel yağı oluşturan bileşenler su ve buhar sayesinde katı maddenin dışına taşınır. Bu yöntem de suda çözünür ve uçuculuğu yüksek bazı

bileşenlerin kaybıyla sonuçlanır. Aynı zamanda ortamda suyun varlığı üründe parçalanmalara neden olabilmektedir (GUENTHER, 1976).

2.3.2. Çözgen Ekstraksiyonu

Sıvı yada katı karışımlardan veya maddelerden belli bir bileşeni organik çözücüler yardımıyla ayırma işlemidir. Kompleks karışımlardan istenilen maddelerin her zaman saf olarak ekstrakte edilememesi, istenmeyen bazı içerik maddeleriyle birlikte ekstraksiyonu bu yöntemin seçici bir yöntem olmasını engellemekte ve azaltmaktadır. Günümüzde özellikle gıda sanayiinde güvenilir çözgenlerin sayısının ve kalıntı tolerans düzeylerinin gittikçe daralması, giderek sınırları düşürülen gıda standartlarında sorun yaratmaktadır (PALA ve SAYGI, 1988). Diğer yandan geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde büyük olasılıkla toksik çözücülerin kullanılışından dolayı çözücü esansiyel yağdan tamamen ayrılmış olmalıdır (ÖZER ve diğ., 1992). Ancak, çözgen ekstraksiyonunda çözgen içermeyen ürün üretmek kesinlikle imkansızdır (OSZAGYAN, ve diğ., 1996).

Artan enerji maliyeti, ve pekçok bileşenin ısısal işlemlere karşı dayanıksız olması nedeniyle yapılan araştırmalar temiz, etkin ve üründe ısısal bozulmaya sebep olmayacak ayırma teknikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun sonucu olarak da gıda ve biomateriyallerin ayırımında “**Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon (SAE)**” olarak bilinen yöntem çekici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

2.3.3. Diğer Geleneksel Yöntemler

Daha çok parfümeri ve eczacılıkta kullanılan presleme, enfleurage, maserasyon, hidrodifüzyon yöntemleri de vardır.

Bazı uçucu yağlar distilasyon yöntemleri ile bozulmaktadırlar. Limon ve bergamut esansı gibi yağların elde edilmesi için sıkma veya benzeri mekanik yollar (presleme) uygulanır. Birçok narenciye esansı bu yolla elde edilir.

Enfleurage yöntemi genellikle materyaldeki uçucu yağı çok az ancak değerli olan droglar için kullanılmaktadır. Çok ekonomik olmayan ve itina isteyen bu yöntem bugün özellikle güney Fransa'da yasemin çiçeklerinden yağ elde etmede kullanılır (CEYLAN, 1987).

Maserasyonda ise ekstrakte edilecek materyal etanol gibi bir çözügene yatırılarak bir süreç içinde esansiyel yağların etil alkole geçişi sağlanır. Bu yöntem de yine daha çok parfüm sanayiinde yararlanılan yöntemlerden birisidir (GUENTHER, 1976).

2.4. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yöntemi

2.4.1. Yöntemin Tarihi Gelişimi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, biyolojik materyallere ve gıda maddelerine uygulanan yeni bir tekniktir. Hannay ve Hogarth 100 yıldan daha fazla bir zaman önce katıların süperkritik akışkanlarda çözünürlüklerini incelemişlerdir (Mc HUGH, 1986; LARSON ve KING; 1986). NaCl ve KBr gibi bazı inorganik tuzların, etanolün kritik sıcaklığı olan 234°C'nin üzerinde çözünmeleri dikkat çekerek, yoğun bir şekilde araştırmalara başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda basınç arttıkça tuzların çözündüğü, basınç kalkınca da çöktüğü gözlenmiştir (Mc HUGH, 1986). Böylece, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon tekniği son 30 yıl içinde dünyada gıda ve kimya endüstrilerinde çok önem kazanarak oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu sayede birçok uygulamalarda ürünün geri kazanımı ve kalitesi maksimize edilirken, enerji gereksinimi minimize edilmektedir (TEMELLİ ve diğ., 1988). Distilasyon ve klasik çözgen ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılamayan ve ısıya duyarlı olan bileşenler, düşük sıcaklıklarda SAE yöntemiyle ayrılabilirler.

2.4.2. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Teorisi

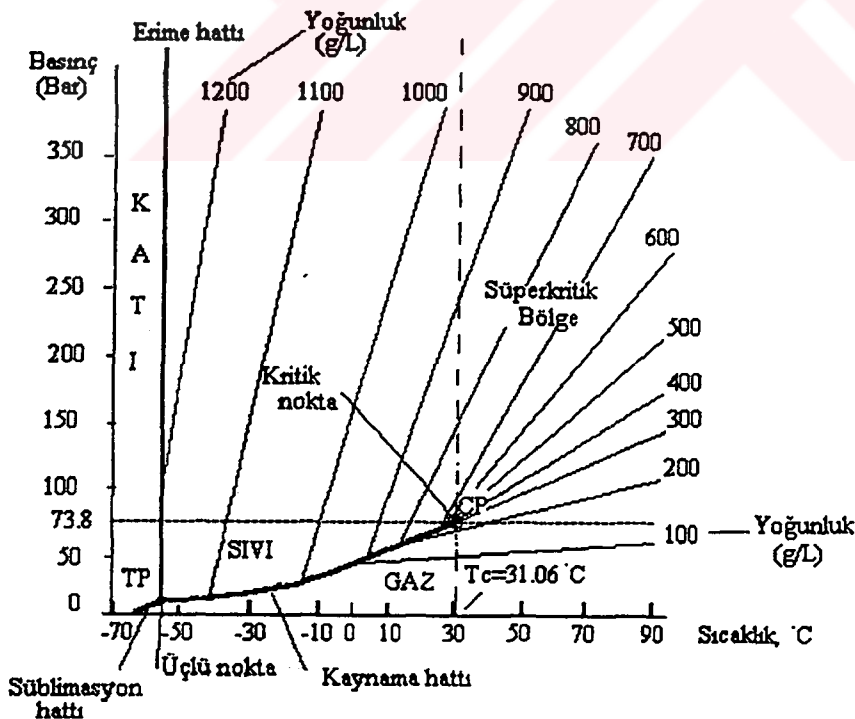
Saf bir çözücünün kritik basınç ve sıcaklık değerleri üzerindeki basınç ve sıcaklık değerlerinde yürütülen ekstraksiyon işlemi “Süperkritik Akışkanla Ekstraksiyon” olarak adlandırılır. Saf çözücü olarak süperkritik ekstraksiyon işleminde kullanılabilecek bazı çözücüler Tablo 2.3.’de gösterilmiştir (RIZVI ve diğ., 1986a; PALA ve SAYGI, 1988; HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

Buna göre birbirinden farklı özellik taşıyan bazı sıvı ve gazlar belli bir kritik sıcaklık ve basınç değeri üzerinde süperkritik özellik kazanabilmektedir. Bunlar arasında özellikle CO₂, bir çok avantajı nedeniyle gıda sanayinde oldukça fazla kullanım alanı bulmuştur ve gittikçe artan önem kazanmaktadır (RIZVI ve diğ., 1986b; PALA ve SAYGI, 1988). Her madde katı, sıvı, ya da gaz halinde bulunabilmektedir. Ancak, bazı akışkanlar kritik

Tablo 2.3. Bazı Süperkritik Çözücülerin Kritik Özellikleri (RIZVI ve diğ., 1986a)

Madde	Kritik Sıcaklık (°C)	Kritik Basınç (atm)	Kritik Yoğunluk (g/ml)
Metan	-83.2	45.40	0.162
Etilen	9.3	49.64	0.218
Kloroflorometan	28.9	38.68	0.579
Karbondioksit	31.06	72.83	0.468
Etan	32.3	48.166	0.203
Propilen	91.9	45.59	0.233
Propan	96.7	41.84	0.217
Amonyak	132.5	111.52	0.235
Dietileter	194.6	35.92	0.265
n-pentan	196.5	33.26	0.237
Aseton	235	46.40	0.278
Metanol	239.5	79.84	0.272
Benzen	289	48.26	0.302
Toluen	318.6	40.56	0.292
Piridin	346.9	55.56	0.312
Su	374.2	217.11	0.322
Ksenon	16.6	57.63	1.113

sıcaklıklarının üstünde ısıtılır ve basınç uygulanırsa “**Süperkritik Faz**” adı verilen 4. bir faza geçerler. Bir **gazın kritik sıcaklığı** (T_c), o sıcaklığın üstünde ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın, artık sıvılaştırılamayacağı sıcaklıktır. Bu sıcaklıktaki basınç da **gazın kritik basıncı**’dır (P_c) (BOTT, 1982; PEKYARDIMCI, 1991). Gazlar yüksek basınç altında sıvı veya süperkritik fazda çözügen özellik kazanırlar. Bu özellik sayesinde, basınç ve sıcaklık değişiklikleri yaparak birçok maddeler fraksiyonlarına ayrılabilen veya madde karışımları rafine edilebilmektedir (STAHL ve diğ., 1980). Şekil 2.1.’deki diyagramda saf bir sıvı için basınç-sıcaklık faz diyagramı gösterilmiştir (PALA ve SAYGI, 1988). Şekilde sıvı, katı, ve gaz fazları da belirtilmekte ve katı sıvı ve gaz fazlarını birbirinden ayıran **erime**, **kaynama** ve **süblimleşme** hatları gösterilmektedir. Sıvı-gaz faz çizgisi üçlü noktadan başlayarak kritik noktaya kadar gelmekte ve burada sıvı ve gaz fazlarının özellikleri aynı değerleri almaktadır. Sıvı ve gaz fazlarının aynı özellikleri gösterdiği bu bölgeye **SÜPERKRİTİK BÖLGE** adı verilmektedir. Süperkritik bölge, kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçlarda bulunmaktadır. Basınç altında bir silindir içindeki sıvılaştırılmış gaza dışarıdan ısı verilerek kritik sıcaklık aşıldığında



Şekil 2.1. Saf bir sıvı için basınç-sıcaklık faz diyagramı (RIZVI, ve diğ., 1986a)

süperkritik faza geçilmektedir (PALA ve SAYGI, 1988). Kaynama ve erime eğrileriyle kritik basınç hattı arasındaki üçgen bölge **subkritik sıvı CO₂** bölgesini oluşturmaktadır. Bu bölgenin içindeki herhangi bir yerden kaynama eğrisine, sabit basınçta ısıtma veya sabit sıcaklıktaki basınç düşüşüyle erişilebilir. Basınç sıcaklık diyagramında, kritik noktada doymuş buhar ve sıvının birbirine eşit olduğu görülür. Bu noktanın üzerindeki bölgede basınç ve sıcaklık değişimine bağlı olarak yoğunlukta değişim olsa da faz değişimi olmaz, daima tek faz bulunur. Bu nedenle süperkritik koşullardaki madde, sıvı veya gazdan ziyade “**akışkan**” olarak adlandırılır (HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.3. Süperkritik Ekstraksiyonda Çözünürlüğü Etkileyen Faktörler

2.4.3.1. Ekstraksiyon Sıcaklık ve Basıncı

Karbondioksitin çözücülük gücü büyük oranda onun sıcaklık ve basıncına bağlıdır. Düşük basınçlarda (120 bardan az) CO₂’ in çözme gücü artan sıcaklıkla birlikte düşerken yüksek sıcaklıklarda artar. Aslında çözücüdeki en büyük etki yoğunluktan kaynaklanmaktadır. Kısaca süperkritik bir çözücünün çözme gücü verilen bir sıcaklıkta yoğunluk arttıkça artıp; verilen bir yoğunlukta da sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu duruma göre yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde çözücülük gücü çok yüksek değerlere ulaşmakta ancak, kritik nokta civarında yüksek yoğunluk eğilimi nedeniyle çözücülük gücünde azalma olmaktadır. Çözücülük gücündeki artış, ayrılması istenilen bileşenin çözünürlüğünü kolaylaştırmakla kalmayıp, ortamda çözünen bileşenlerin sayısını da artırır. Diğer bir ifade ile, verilen bir karışımdaki bileşenlerin çoğu, yüksek çözme gücüyle çözülür. Bu nedenle düşük çözme gücü yüksek seçiciliği; yüksek çözme gücü de düşük seçiciliği ifade eder. Sonuç olarak, çözücünün kritik basıncına yaklaştıkça seçiciliğinde yükselme görülür. Bu yöntemin en önemli özelliği de spesifik olarak fraksiyonlara ayırma etkisine sahip olmasıdır. Bu ekstraksiyon yöntemiyle katı maddelerden ekstraksiyon, sıvılardan

göre daha basittir. Çünkü sıvı faz içinde çözünen gazın etkisiyle, sistem daha karmaşık bir hal almaktadır (HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.3.2. Yardımcı Çözgen (Entrainer veya Modifier) Kullanılması

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon tekniğinde, bazen orta uçuculuğa sahip “entrainer” olarak adlandırılan maddelerin veya “co-solvent” olarak adlandırılan bazı çözücülerin çok düşük miktarda ana çözgene ilave edilerek ekstraksiyon prosesinin daha da etkinleştiği belirtilmektedir. Yardımcı çözgen (entrainer) ilavesi, toplam çözünürlüğü artırmakla kalmayıp, bileşenlerin kısmi çözünürlükleri arasındaki farkı da artırarak, daha seçici olarak geri kazanımlarını kolaylaştırmaktadır. Uygun yardımcı çözgen seçilip kullanılmasıyla, gerekli sıcaklık ve basınç değerleri düşürülebilmekte, verim artmakta, işlem süresi kısalmakta ve fraksiyonasyon derecesi arttırılabilmektedir.

Yardımcı çözgen olarak; aseton, metanol ve metilen klorür gibi maddeler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aromatik bitkilerdeki esansiyel yağ taylorlerinde hekzan, aseton ve metilen klorür arasında en iyi sonucu metilenklorür kullanımı vermiştir. Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonun aromatik bitkilerden esansiyel yağ eldesinde su distilasyonuna göre daha hızlı ve kantitatif sonuç verdiği gözlenmiştir. Entrainer ilavesi ya iki yönlü pompa sistemiyle, ya önceden karıştırılmış CO₂ kullanımıyla yada belli hacimdeki yardımcı çözgenin direkt olarak ekstraktöre eklenmesiyle yapılmaktadır (HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.3.3. Ekstrakte Edilen Maddenin Fiziksel Özellikleri

Süperkritik akışkanlarda buhar basıncı, polarite ve moleküler ağırlığı bileşenlerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktörlerdir. Terpenik hidrokarbonlar yüksek buhar basıncına sahiptir. Bunlar içinde linalool en yüksek buhar basıncına sahiptir. Ençok

bulunan terpenik hidrokarbonlar α -pinen, sabinen, mirsen ve d-limonendir; tümünün molekül ağırlığı 136'dır. β -karyofilen, β -kopaen, β -farnasen, ve valensen seski terpen hidrokarbonlardır ve molekül ağırlıkları 204'dür. Oksijenli lezzet bileşenler, oktanal, nonanal, sitronellal, dekanal, neral, geranial, perilaldehit, undekanal, dodekanal, α ve β -sinensal gibi aldehytler; 1-oktanal, linalool, ve α -terpineol gibi alkoller ile nootkaton gibi ketonlar olup; molekül ağırlıkları sırasıyla 152 ve 156'dır (TEMELLİ ve diğ.,1988).

2.4.4. Çözücü Akışkan Olarak Karbondioksidin Kullanılma Nedenleri

Karbondioksit kullanarak süperkritik akışkan ekstraksiyonu özellikle uygun bir izolasyon yöntemidir. Kritik değerin altındaki sıvı CO₂, polar bir çözücü özelliğindedir, ve -55 ile +31°C sınırları arasındaki sıcaklık ile 5-74 bar arasındaki basınç değerleri arasındaki bölgeyi kapsamaktadır. Ve (0-10) °C ile (50-80) bar arasındaki normal çalışma koşullarında, özellikle apolar ve molekül ağırlığı 400'den küçük olan bileşikler çözün seçici bir çözücüdür. Metanoldan pentana kadar yaygın çözücülerin hepsi ile karışabilir. Sıvı CO₂, polaritesi hekzanla pentan arasında değişen apolar bir çözücüdür (HİTİL ve ÜNLÜ, 1996). Sıvı karbondioksit, bitkilerin karakteristik özelliklerini yansıtan esansiyel yağ ve reçinelerin hafif fraksiyonlarını ekstre edebilir. Hafif reçine fraksiyonlarının molekül ağırlıkları çok geniş ve 250'nin üstünde olduğundan buhar destilasyonuyla elde edilemezler. Sıvı CO₂, proteinler, vakslar, şekerler, klorofil ve pigmentleri almadığından; ekstraktın aroma ve lezzeti, buhar distilatından daha çok gerçeğe benzemektedir.

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu yöntemiyle genel gıda çalışmaları ve esansiyel yağ çalışmalarında, süperkritik akışkan çözgeni olarak CO₂, faz özellikleri, ekstraksiyon özellikleri, taşıma kolaylıkları, güvenilirlikleri ve ekonomik özelliği nedeniyle diğer çözücülere tercih edilmektedir. Bunları aşağıda daha detaylı olarak açıklanmıştır.

2.4.4.1. Süperkritik Karbondioksitin Faz Dengesi:

- Düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon ve oksijenli organik bileşiklerle kolay karışabildiği için iyi bir çözücüdür.
- Sudaki çözünürlüğü düşük olduğu için sulu çözeltilerden organik maddelerin kolaylıkla ekstre edilmesi mümkündür.
- Diğer organik çözücülerle karşılaştırıldığında uçuculuğu yüksektir. Bu nedenle ürünün geri alımı ve CO₂'in sisteme yeniden çevrilmesi kolaydır.

2.4.4.2. Ekstraksiyon Özellikleri:

- Viskozitesi düşüktür.
- Diffüzyon katsayısı yüksek olduğundan katı matrikslere kolayca nüfuz eder.
- Isıl iletim özellikleri çok iyidir.

2.4.4.3. Termodinamik Özellikleri:

- 31.06°C ve 73.8 atm olan kritik sıcaklık ve basınç değerlerine kolaylıkla ulaşılabilir.
- Buharlaşma ısısı küçük olduğundan, özellikle kritik noktaya yakın bölgede düşük enerjiye ihtiyaç duyar.

2.4.4.4. Güvenilirliği:

- İnerttir.
- Yanıcı ve zehirli değildir.
- Kullanım alanındaki güvenirdir.

- Çevre kirliliği açısından herhangi bir problem oluşturmamakta ve kabul edilebilmektedir.
- Ekstraktan tamamen uzaklaştırılabilmektedir,
- Yüksek saflıkta kolay bulunabilmektedir.
- Transfer özellikleri uygun ve ucuzdur.
- Kritik sıcaklık ve basıncının çalışılabilir koşullardadır.
- Korozyon etkisi göstermez.

Bu gibi özellikler nedeniyle SKE akışkanı olarak daha çok karbondioksit tercih edilmektedir (LARSON ve KING, 1986 ve SÖYLER ve diğ., 1992; OSZAGYAN, ve diğ., 1996; TEMELLİ ve diğ., 1988; PALA ve SAYGI, 1988; PALA ve ÖZER, 1993; HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996). Süperkritik akışkan çözgeni olarak CO₂, düşük yüzey gerilimine sahiptir. İlave bir özellik olarak kritik sıcaklığının düşük oluşu (31°C) nedeniyle ekstraksiyonlar düşük (orta) sıcaklıklarda gerçekleştiğinden ısıya duyarlı materyallerin ısıl bozulmaları en düşük düzeylerde olur. Çevre kirliliği ve güvenlik açısından süperkritik CO₂, ısıya duyarlı doğal ve sentetik ürünler için potansiyel bir ideal ekstraktandır (LARSON ve KING, 1986). Karbondioksit ekstraksiyonuyla elde edilen aroma, klasik ekstraktın aromasından çok daha botanik orijine yakındır. Süperkritik karbondioksit, genellikle sıvı karbondioksitten daha iyi ekstrakte edici solventtir ve süperkritik sıvı ekstraksiyonunun ürünleri geleneksel yöntemlerle elde edilen ekstraktlara daha fazla benzerdir, ancak solvent kalıntıları yoktur (OSZAGYAN, ve diğ., 1996).

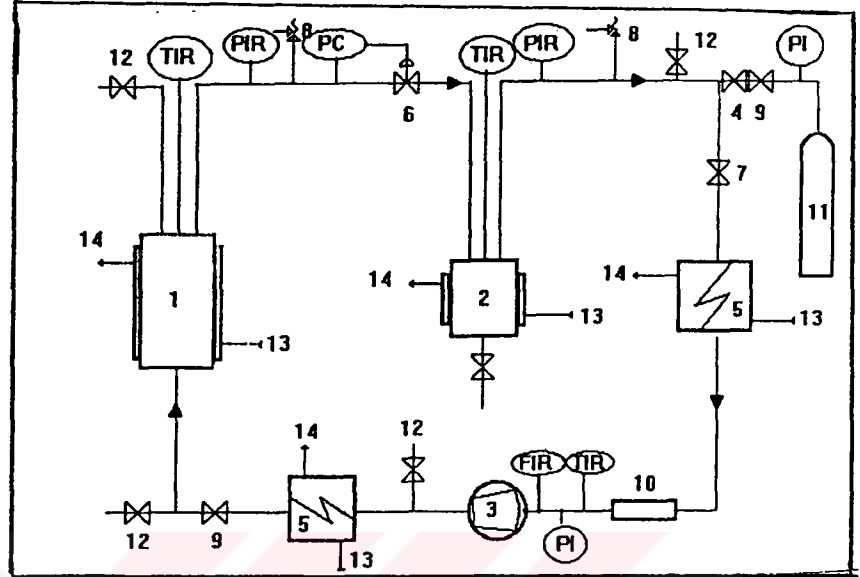
2.4.5. Süperkritik Ekstraksiyon Sisteminin Akış Şeması

Bu yöntem başlıca sıkıştırma, ekstraksiyon, genleşme ve ekstraktın ayrılması aşamalarından oluşur. Sistem, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi çözücü kompresörü, ekstraktör, sıcaklık-basınç kontrol sistemi ile seperatör veya adsorban olarak 4 temel eleman içerir. Ayrıca işlemin uygun koşullarda sürmesi için pompalar, valfler, basınç

önleyicileri, akış ölçerler ve akışkan sıcaklığının kontrol elemanları (ısıtıcı-soğutucu gibi) vardır.

1. Ekstraksiyon Tankı
2. Separasyon Tankı
3. Kompresör
4. Gaz Giriş Vanası
5. Isı Değiştirici
6. Basınç Ayarlayıcı
7. Çevrim Ventili
8. Güvenlik Ventili
9. Geri Tepme Ventili
10. Filtre
11. Gaz Tüpü
12. Gaz Çıkışı
13. Su Girişi
14. Su Çıkışı

T : Sıcaklık P : Basınç F : Akış I :
Gösterge R : Kayıt



Şekil 2.2. Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonun akış diyagramı (RIZVI ve diğ., 1986a)

Çözgen akışkan, çelik tüpten çıkarak kompresöre gelir, sıkıştırılır ve süperkritik bölgeye ısıtılır. Sıkıştırılıp ısıtılarak süperkritik özellik kazanmış olan akışkan seçilen ekstraksiyon koşullarındaki ekstraksiyon tankına gelir. Ekstraktörde bulunan materyal katı veya sıvı halde bulunabilir. Ekstraktörde bulunan süperkritik akışkan ekstrakte edilecek maddeden bir veya daha fazla bileşeni seçici olarak ekstrakte eder. Burada basıncın istenilen değere ulaşmasıyla selenoid valf açılır ve taşıdığı maddece zengin olan çözücü akışkan ekstraktörden çıkar ve separatöre geçer. Separatörde basınç ve/veya sıcaklık değişimine uğrar. Bu değişiklikler çözücü akışkan içindeki çözünen maddenin çözünürlüğünü azaltır. Taşınan madde ve çözgenin çözünürlükleri arasındaki bu değişiklik (düşme) nedeniyle seperatör tankında ayrılma gerçekleşir. Seperatörde bırakılan taşınan madde tankın alt kısmında toplanır ve buradan alınabilir. Çözücü akışkan (CO₂) ise, tekrar sıkıştırılarak yeniden sisteme verilir ve döngü tamamlanır (PALA ve ÖZER, 1993; HIŞİL ve ÜNLÜ, 1996). Sisteme giren aşırı basıncın dengelenmesi sırasında sistemde oluşacak kayıplar,

hava musluğu açılarak sisteme yeniden sıvı CO₂ beslenmesiyle giderilir. Bu şekilde sistem, kapalı ve sürekli bir devre halinde istenildiği kadar devam eder.

Sistem üzerinde pek çok modifikasyon yapılmıştır. Örneğin bazı sistemlerde basınçlı akışkandan çözünen bileşeni ayırmak için akışkan, seperatör yerine aktif karbon gibi uygun bir adsorbana verilebilir. Diğer bir modifikasyon da taşıdığı bileşence zengin çözgeni, sıcaklık ve/veya basınç koşullarının kademeli olarak değiştirildiği, seri bağlanmış birkaç seperatörden geçirmektir. Böylece, bileşenlerin kısmi uçuculukları yeterince farklıysa ve ayırma tanklarındaki koşullar bu farklılıklara göre ayarlanmışsa, yüksek dereceli bir ayırma yani fraksiyonasyon gerçekleştirilebilmektedir. Bu fraksiyonasyonla farklı ve daha kaliteli ürünler elde edilebilmektedir (HIŞİL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.6. Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyonun Fonksiyonel Bölge Uygulamaları

Süperkritik bir akışkanın değişik sıcaklık ve basınçlardaki değişik fiziksel durumları ve süperkritik bir prosesin gıda işlemede uygulanabilen fonksiyonel bölgelerin tanımı Şekil 2.3.'de gösterilmektedir (RIZVI ve diğ., 1986b; PALA ve SAYGI, 1988; PALA ve ÖZER,1993).

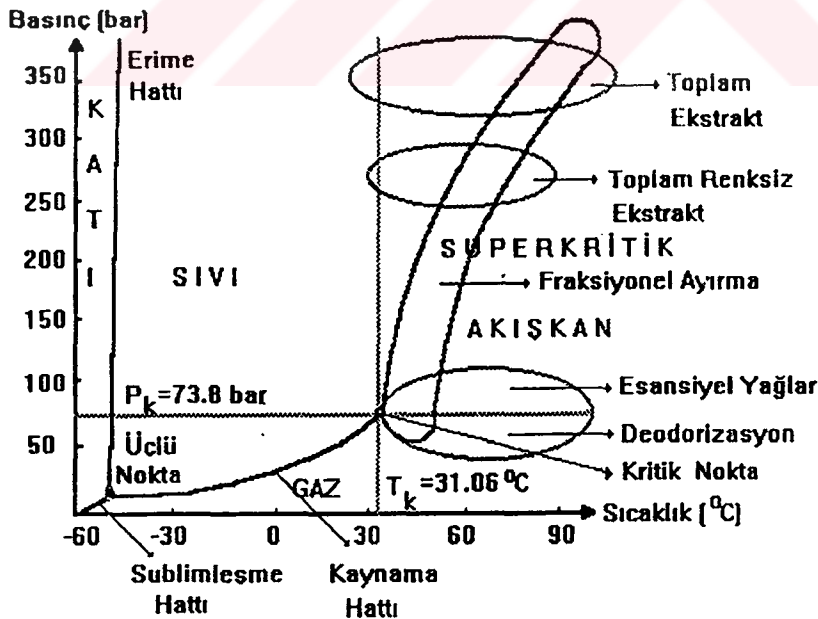
2.4.6.1. Toplam Ekstraksiyon Bölgesi

Bir ekstraksiyonun en basit durumu çözünmeyen bir matristen tek bir bileşen veya bir grup bileşenin uzaklaştırılmasıdır. Karbondioksit gibi polar olmayan bir çözücü için çözünmeyen bu matris; selüloz, nişasta, organik ve inorganik yüksek molekül ağırlıklı polimerler, şekerler, glikozidik bileşikler, proteinler, metal ve metal tuzlarıdır. Bu tür bir ekstraksiyonda CO₂'in seçiciliğine gerek olmadığından, en yüksek çözücülük gücünde veya toplam ekstraksiyon için genellikle en yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışılır (PALA ve SAYGI, 1988; HIŞİL ve ÜNLÜ, 1996). Çünkü ekstrakte edilebilir bileşenlerin

çoğunun yüksek basınçlarda süperkritik çözgünde maksimum çözünürlüğü artmaktadır. Bu nedenle bu tip ürünlerin rengi koyudur. Eğer ekstraktta pigmentler istenmiyorsa biraz daha düşük basınçlar tercih edilmelidir. Doğal ürünlerin toplam ekstraksiyonuna baharat, şerbetçiotu ekstraktları ve sıvı yağlar gösterilebilir (HIŞİL ve ÜNLÜ; 1996).

2.4.6.2. Deodorizasyon Bölgesi

Bir karışımın deodorizasyonu toplam ekstraksiyonun bir varyasyonu olarak düşünülebilir. Eğer materyal çok farklı çözünürlükleri olan bileşenler içeriyorsa; ekstraksiyon düşük basınç bölgesinde yapılabilir (PALA ve SAYGI, 1988). Sıcaklık ve basıncın kritik bölgeye yakın olduğu ve maksimum çözünürlükten ziyade seçiciliğin yüksek olduğu bu bölgede, maddenin karakteristik kokusunu veren daha çözünür (bu koşullarda çok çözünen) ve daha uçucu özellikteki bileşenleri ekstrakte edilebilir. Bu tip prosesler, üründen istenmeyen aromatik bileşenlerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi gıdaların üretiminde kullanılan aroma (gıda katkı) maddelerinin konsantre olarak elde edilmesinde de kullanılabilir (RIZVI ve diğ., 1986b; PALA ve ÖZER, 1993; HIŞİL ve ÜNLÜ, 1996).



Şekil 2.3. Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonunda Fonksiyonel Bölgeler (RIZVI ve diğ., 1986a; BROGLE, 1982).

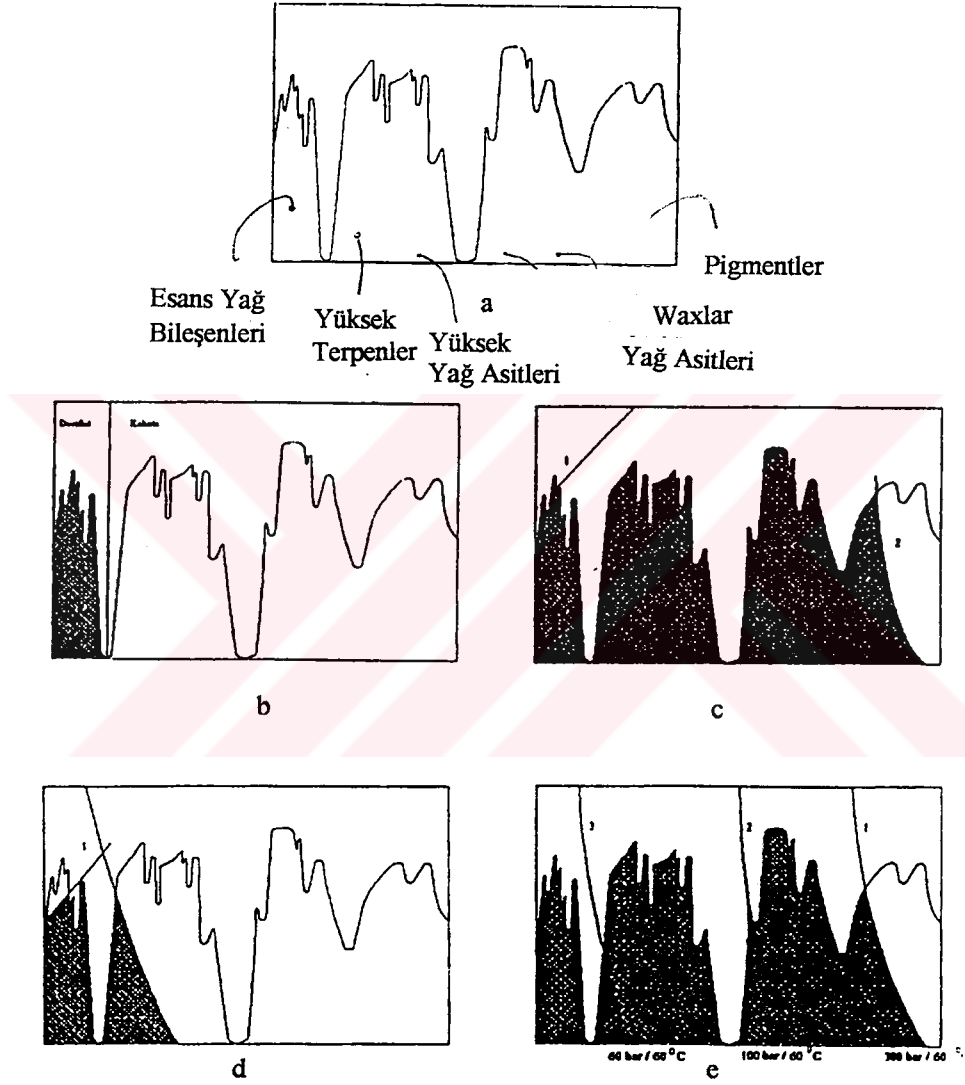
2.4.6.3. Fraksiyonel Ayırma Bölgesi

Fraksiyonasyon karakteristikleri bağıl uçuculuklarında yeterince farklılıklar olan bileşenleri ayırmada kullanılabilir (PALA ve ÖZER, 1993). Ekstraksiyonun değişen koşullarda gerçekleşmesi halinde en fazla çözünürlüğe sahip olan bileşenden başlamak üzere, bileşenlerin çözünürlüklerine göre sırayla maddeden çözündürülüp ayrılmasıdır. Buna göre fraksiyonel ekstraksiyon, kritik nokta yakınındaki gaz fazı bölgesinden başlayıp, ekstrakte edilecek maddede en az çözünürlüğe sahip bileşenin çözünürlüğünün sağlandığı, daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine dek ulaşılması işlemidir. İşlem sonunda fraksiyonlar ayrı ayrı separasyon uygulama baharatların aroma tanklarından alınır. Ayrıca entrainer kullanımı da işlem etkinliği artırılabilir. Esansiyel yağ ve lezzet fraksiyonlarının ayrılmasında kullanılabildiği gibi, bitkisel ve hayvansal yağların önce aroma ve serbest yağ asitlerince, daha sonra gliseridlerce, son olarak da vaks ve pigmentlerce zengin fraksiyonlara ayrılmasında da kullanılmaktadır. Gliseridlerce zengin yağlar da sırayla mono, di ve trigliseridlerce zengin fraksiyonlara ayrılabilir (BROGLE, 1982; PALA ve ÖZER, 1993; HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.7. Çeşitli Ekstraksiyon Ürünleri Arasındaki Farklılıklar

Aynı ürünün farklı çözücülerle elde edilen ekstraktları asla aynı değildir. Bir ekstrakt bileşiminin kullanılan ekstraksiyon işlemine göre değişimlerini anlamak için göre BROGLE (1982) tarafından bir model sistem geliştirilerek buhar destilasyonu, çözgen ekstraksiyonu ve CO₂ ekstraksiyonları kıyaslanmıştır. Şekil 2.4a'da model sistemde doğal bir ürünün apolar bileşenleri görülmektedir. Şekil 2.4b'de görülen buhar destilasyonunda bileşenler sadece uçuculuklarına göre ayrılır. Destilat ısısal bozulmadan dolayı orijinal üründe olmayan bileşenleri de içerebilir. Şekil 2.4c'de görüldüğü gibi apolar bir çözücü olan metilen klorürle ekstraksiyon sonucunda, çok ağır polimerler dışında herşey ekstrakte edilebilir. 1 Nolu kısım ise, çözücünün uzaklaştırılması sırasında kaybolur. Şekil 2.4d'deki polar bir çözgen olan etanol-su karışımıyla yapılan ekstraksiyonda ise sadece

soldaki kısım alınabilmektedir. Ayrıca ekstrakt, örneğe bağlı olarak şekilde gösterilmeyen; şekerler, glikozitler, tanen ve tuzlar gibi polar bileşenleri de içerebilir. Şekilde görülen 1 Nolu kısım ise çözüngenin uzaklaştırılması sırasında kaybolmaktadır. Şekil 4e’de ise CO₂ ekstraksiyonunun farklı uygulama şekillerini göstermektedir. 1 nolu kısım; 60°C sıcaklık



Şekil 2.4. (a) Model doğal bir ürünün apolar bileşenleri, (b) Buhar destilasyonu ürünü, (c) Metilenklorür ile elde edilen ekstraksiyon ürünü (ekstrakt), (d) Etanol-su karışımıyla elde edilen ekstrakt, (e) CO₂ ile elde edilen ekstraksiyon ürünü (BROGLE, 1982).

ve 300 bar basınçdaki ($\rho=830 \text{ g/l}$) CO_2 , metilen klorürden çok az farklıdır. Çözücülük gücü maksimumdur. CO_2 ' in uzaklaşması uçucu maddelerde önemsiz bir kayıba neden olur. CO_2 ' in çözücülük gücündeki azalma CO_2 ' i daha az etkin yaparak eğriyi sola kaydırır (2 nolu kısım). 3 Nolu kısımda ise kritik nokta yakınlarındaki hatta gaz bölgesindeki CO_2 kullanılmış, yüksek seçiciliğe karşın çok düşük çözücülükle doğal ürünlerde deodorizasyon amaç edinilmiştir (BROGLE, 1982; HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.8. Süperkritik Ekstraksiyonun Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun distilasyon ve klasik solvent ekstraksiyonuna alternatif bir uygulama oluşundan dolayı gıda, petrol ve sentetik (benzin) yakıt endüstrilerini kapsayan çok sayıda endüstri tarafından kullanılmaktadır. Bu alandaki çalışmalar çeşitli gıda konulu çalışmalar ile, tütünden nikotinin alınması gibi diğer alanlardaki potansiyel uygulamaları da kapsamaktadır (LARSON ve KING, 1986; TEMELLİ ve diğ., 1988). Gıda alanındaki ilk ticari uygulamalar, Almanya'da 1978 yılında yeşil kahveden kafeinin giderilmesi, ve bira üretiminde kullanılmak üzere konsantre şerbetçiotu ekstraktlarının eldesiyle başlamıştır (HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996; RIZVI ve diğ., 1986a). Bitki materyallerinden aroma ve baharatların ekstraksiyonu, sebze tohumları ve yağlı tohumlardan yağın ayrılması gibi zaman içinde yaygınlaşan uygulama ve araştırma alanları Tablo 2.5'de gösterilmiştir (HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996; PALA ve ÖZER, 1993; PALA ve SAYGI, 1986; RIZVI ve diğ., 1986a). Farmakotik üretiminde de artan kimyasal solvent kullanımı ve yüksek kalite ürünlere gereksinim nedeniyle araştırılan, enerjiyoğun/yüksek maliyetli ekstraksiyon-distilasyon sistemlerine karşın süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon tekniği iyi bir alternatif teşkil etmektedir (LARSON ve KING, 1986).

Süperkritik akışkanlar, endüstriyel ölçekte olduğu kadar, analitik ölçekteki örnek reaksiyonlarında da giderek artan bir ilgiye sahiptir. Hava ve su gibi çevresel matrislerden poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve poliklorlanmış bifeniller (PCB) gibi maddelerin ayırımından gıda ürünlerine kadar değişen pekçok örnekte, genellikle 30 dakikadan daha kısa bir süre içinde ve kantitatif geri kazanımla ekstraksiyon gerçekleştirilebilmektedir. Ekstraksiyon basamağı kolaylıkla gaz kromatografisi (GC) ve kütle kromatografisi ile birleştirilebilmekte ve bileşenlerin tanımlanmaları kolaylaşmaktadır. SAE ile birleştirilmiş GC’de bir teknisyenin günde 8 saat çalışarak 20-30 analiz yapabileceği, ayrıca ekstrakte edilen uçucu bileşenlerin direkt GC kolonuna verilmesiyle kayıpların önlendiği ve maksimum hassasiyet elde edilebildiği belirtilmektedir (HAWTORN, ve diğ., 1988).

Tablo 2.5. Süperkritik ekstraksiyonun gıda sanayiinde uygulamaları (PALA ve SAYGI, 1988)

İşlem	Hammadde
Kafein uzaklaştırma	Çay, kahve
Deodorizasyon	Bitkisel ve hayvansal yağlar, bira mayası
Aroma ve aroma ekstraktları üretimi	Baharatlar, limon ve diğer turuncgiller, elma, badem, sebzeler, şerbetçiotu, kahve, tütün
Yağ üretimi	Soya fasulyesi, yer fıstığı, ayçiçeği, kolza, mısır, hindistan cevizi, kakao, pamuk çekirdeği, zeytin
Enzim inaktivasyonu	Meyve suları
Yağ rafinasyonu	Yağ asitlerinin uzaklaştırılması
Fraksiyonlara ayırma	Balık yağında omega-3 (ω -3) yağ asitleri, gliserid karışımları, serbest yağ asidi esterleri
Diğer ekstraksiyon ürünleri üretimi	Lesitin, doğal antioksidanlar, doğal renk maddeleri (lutein, likopen), yağsız proteinler
Kolesterolün uzaklaştırılması	Yumurta, et

Yine analitik ölçekte gaz kromatografisi (GC)/alev iyonizasyon dedektörü (FID)/kütle spektrometresi (MS) ile birleştirilmiş süperkritik akışkanlarla ekstraksiyonda (SFE); biberiye, kekik, tarçın, adaçayı ve maydanoz gibi baharatlar yanında sakız, portakal kabuğu, ladin iğneleri, sedir ağacı odunu gibi pekçok örnekten aroma ve lezzet bileşenlerinin ekstraksiyonu üzerinde tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada SAE’da herbir madde 300 atm ve 45°C sıcaklıkta ekstraksiyona tabi tutulmuş

ve sonuçta 10 dakikalık ekstraksiyon süresinin yeterli olduğu gözlenmiştir. Ekstraksiyon ve GC analizi toplam 40 dakikada tamamlanmış; aromatik bileşikler için tekrarlanabilir, yüksek geri kazanımlı ve yüksek kaliteli sonuçlar elde edilmiştir (HAWTHORN, 1988; HIŞIL ve ÜNLÜ, 1996).

2.4.9. Tekniğin Avantaj ve Dezavantajları:

Süperkritik ekstraksiyon tekniği diğer ayırma teknikleri üzerine belli avantajlar sağlar. Isıya dayanıksız bileşenler düşük sıcaklıklarda ayrılabilir; çözgen taşımış olduğu maddeden basıncın azaltılması veya sıcaklığın ayarlanmasıyla kolayca ayrılabilir (TEMELLİ ve ark. 1988). Ekstraksiyon oksijensiz bir ortamda gerçekleştiğinden arzu edilmeyen oksidasyon olayları etkisiyle birçok bozulmalar önlenabilmektedirler. Süperkritik ekstraksiyon yönteminde kullanılan akışkan prosesin sonucunda ekstraktan tamamen ve kolaylıkla ayrılabilir. Ayrıca tüketilen enerji distilasyon gibi geleneksel ayırma yöntemlerine kıyasla daha azdır (SÖYLER ve diğ., 1992). Bu yöntemde taşınarak ayrılan madde için yüksek seçicilik vardır. Akışkanın düşük vizkozitesi, yüksek diffüzivitesi ve SKE akışkanının iyi çözme gücü nedeniyle ekstraksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır (TEMELLİ ve diğ., 1988).

Esansiyel yağ eldesinde böyle bir yöntemin kullanılmasının ardında yatan güç, akışkanların süperkritik bölgede kazandıkları özelliklerden kaynaklanmaktadır (RIZVI ve diğ., 1986a). Bu yöntemde bitkilerden orijinale en yakın özellikte esansiyel yağ elde edilebilmektedir. Bunun nedeni süperkritik özellik gösteren akışkanların yoğunluklarının yüksek oluşu dolayısıyla iyi bir çözgen gücüne sahip olmalarıdır. Süperkritik akışkanlar, geniş sıcaklık ve basınç sınırlarında çalışılabilen solvent gücünden dolayı (yoğunluk gibi) ekstrakte edici maddeler olarak ilgi çekicidirler (LARSON ve KING, 1986). Süperkritik akışkanların düşük vizkoziteleri ve diffüzyon özellikleri nedeniyle katı matrikslere iyi bir penetrasyon özelliği gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle süperkritik akışkanların önemli bir kütle transferi kapasitesi vardır (RIZVI ve diğ., 1986a).

Süperkritik bir akışkan, sıvı veya gaz arası özelliklere sahip olduğundan çözücülük gücü fazladır. Bu yöntemde kullanılan akışkan, yoğunluk ve çözme gücü gibi özellikleriyle sıvıya benzerken, diffüzyon, vizkozite ve sıkıştırılabilirlik özellikleriyle de gazı benzer. Bu nedenle SKE yönteminde en çok $0.9 < T_r < 1.2$ ve $1.0 < P_r < 3.0$ aralığında çalışılır. Bu aralıklarda yapılacak sıcaklık ve basınçtaki küçük değişiklikler seçici bir ayırma için akışkanın çözme gücünü etkiler (HOYER, 1985). Sıcaklık ve/veya basınçta değişiklikler yapılarak çözgen yoğunluğu azaltılıp çözünen madde ve çözgen geri kazanılabilmektedir (LARSON ve KING, 1986). Artan enerji maliyeti, yasal düzenlemelerde çözgen kalıntıları konusundaki limitlerin giderek daralması, daha yüksek kalitedeki ürünlere karşı artan istek süperkritik ekstraksiyonun kullanılmasındaki motivasyonların bazılarıdır. Ancak, bu tip prosesleri çalıştırmada ihtiyaç duyulan termodinamiğin zor anlaşılması, tesisi çalıştırma ve işletme maliyetinin yüksekliği, teknolojinin büyütülmesi-sanayi tipi teknoloji için gereken mühendislik bilgilerinin eksikliği nedeniyle süperkritik ekstraksiyon prosesleri bu tarihlere kadar sınırlı şekilde kabul edilmiştir (TEMELLİ ve diğ., 1988).

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, genellikle solvent (hekzan, etanol gibi) kullanılan ekstraksiyonlara göre daha seçicidir, bunun yanında tanen, klorofil, mineraller gibi istenmeyen bileşenleri de ekstrakte edebilir (OSZAGYAN, ve diğ., 1996).

2.5. Tepki-Yüzey Metodu; TYM (Response-Surface Methodology-RSM)

Araştırmalarda deneme deseni çalışmasının 2 amacı olabilir. Birincisi faktörlerin tepki üzerindeki birinci dereceden, ikinci dereceden ve birbirleriyle olan etkileşimlerinin anlaşılması (faktöriyel veya tesadüfi deneme desenleri); diğeri sistemin optimizasyonudur. Bunun için de merkezî-bileşik deney desenleri kullanılarak optimum (minimum veya maksimum) tepkiyi oluşturacak faktör (bağımsız değişken) düzeyleri belirlenir.

Faktörlerin bağımsız değişken üzerindeki etkileri ve bu etkilerin seviyeleri belirlendikten sonra optimizasyon amaçlanıyorsa veya bağımsız değişkenin bu faktörlere bağlı olarak minimize yada maksimize edilmesi isteniyorsa, Tepki Yüzey Metodu (TYM) kullanılır. Genellikle başlangıçta basit birinci düzeyden lineer bir model ile yüzeyin lokal eğimi bulunur ve minimum veya maksimumun hangi yönde olduğu belirlenir. Bağımsız değişken sayısı k olan birinci dereceden bir polinom modeli aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k + \varepsilon \quad (2.1.)$$

Daha sonra optimumun daha kesin bir şekilde tahmini için daha karmaşık, kuadratik terimleri de içeren merkezî bileşik deney desenine göre çalışılır. Buna göre elde edilen kuadratik polinom model aşağıdaki şekilde ifade edilir (ÖLMEZ, 1998) :

$$y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.2)$$

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel tasarımda anason esans yağı kalitesini iyileştirmek için kaliteyi en çok etkileyen bileşenlerden *t*-anetol ve *metil*-kavikol (olumlu), *cis*-anetol ve anisaldehit'in (olumsuz) ekstraksiyonda alınabildiği optimum şartların belirlenebilmesi, model oluşturulabilmesi için araştırmada Merkezil Bileşik (Central Composite) Deney Tasarımı'ndan yararlanılmıştır. Her bileşenin basınç, sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilebileceği optimum koşulların belirlenmesinde Tepki Yüzey Tekniği kullanılmıştır (THOMSON, 1982). Bu yöntemle elde edilen optimum koşullara göre arzu edilmeyen bileşenler fraksiyonlar olarak ayrıldıktan sonra arzu edilen bileşenler için, belirlenen optimum koşullarda çalışılarak iyi kalitedeki anason esans yağını üretebilmek mümkün olacaktır.

3.1. Materyal

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle anason tohumundan esansiyel yağ elde etmek için, hammadde olarak aktarlardan alınan Çeşme yöresine ait 1997 yılı anason tohumları kullanılmıştır. Ekstraksiyon için Waring Blender kullanılarak hızlı devirde önce 60 saniye öğütülmüş, daha sonra da blenderdaki anason homojenize edilerek, 30 saniye daha öğütülmüştür. Bu şekilde partikül büyüklüğü sabit tutulmaya çalışılmıştır. Öğütülen anason tohumları 450 gram tartılarak ekstraktörün kabinine konulup alete yerleştirilmiştir. Her denemede anason öğütüldükten hemen sonra ekstraksiyona alınmıştır.

Süperkritik akışkan olarak da BOS firmasına ait derin tüplü sıvı karbondioksit kullanılmıştır. Kullanılan sıvı CO₂'nin debisi 2.55 kg/saat'tir.

3.2. Metotlar

3.2.1.Tohum Analizleri

3.2.1.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı analizinde TS 972'e göre 103°C'de 2 saat kurutma yöntemi kullanılmıştır.

3.2.1.2. Kül Miktarı Tayini

Kül miktarı tayininde TS 2134'e göre (TS 1987a) örnekler önce alevde kömürleştirildikten sonra, fırında 550°C'de yakılmış ve sabit tartıma geldikten sonra ölçüm yapılmıştır.

3.2.1.3. Protein Tayini

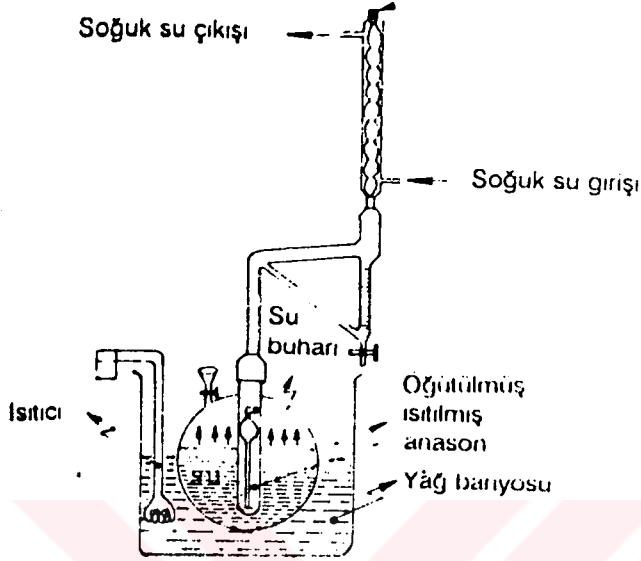
Protein miktarı tayininde Mikro Kjeldahl Yöntemi kullanılmıştır (AOAC, 1990).

3.2.1.4. Esansiyel Yağ Miktarı Tayini

Yeni öğütülmüş anason tohumunda esansiyel yağ verimi 3 tekrarlı olarak analizlenmiştir. Deneyde Şekil 3.1'de görülen Clevenger tipi esans yağı ayırma cihazı kullanılmış ve ilgili FAO yöntemden yararlanılmıştır (MARTIN, 1979).

3.2.1.5. Boyut Büyüklüğü Tayini

İncelik derecesi TS 3495 ve TS 3479'a göre kuru eleme yöntemiyle yapılmıştır. Eleklerin delik büyüklükleri büyükten küçüğe sıralanmışlardır. Analiz için 100 gram örnek alınmış, analizlerde Retsch marka manyetik sarsıntılı elek makinası kullanılmıştır.

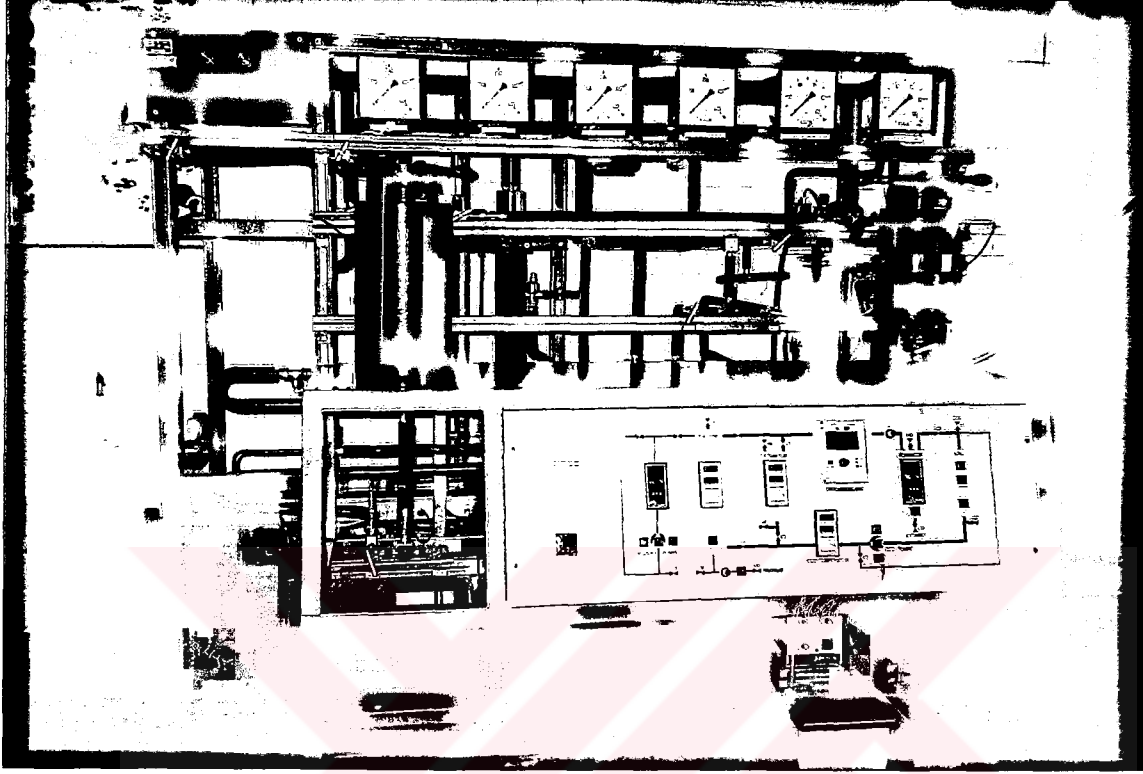


Şekil 3.1. Clevenger tipi esansiyel yağ tayin cihazı (KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1991).

3.2.2. Esansiyel (Uçucu) Yağ Analizleri

3.2.2.1. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Deney Düzenegi ve Koşulları

Anason tohumundan SKA ekstraksiyonuyla esansiyel yağ eldesi denemelerinde, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Araştırma Enstitüsü'nde bulunan "SITEC 201-300AF-MAR I" Marka pilot ölçekteki ekstraktör kullanılmıştır. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda önemli parametreler basınç, sıcaklık, ekstraksiyon süresi olduğundan denemelerde koşullar değiştirilerek, bu parametrelerin kalite bileşenleri üzerine etkileri araştırılmış, koşullar optimize edilmeye çalışılmıştır. Ekstraktör hücresinin kapasitesi 2 litre olup, seperatör hücresi ise 1.2 litredir. Cihaz tümüyle yüksek basınca dayanabilen paslanmaz çelikten yapılmıştır. Ekstraktörün çalışma koşulları 0-300 bar basınç ve 0-80°C sıcaklıklar arasında değişmektedir. Cihazın tek seperatörü bulunmakta, seperatörün altında 1 adet nümune alma musluğu bulunmaktadır. Çalışmada istenen basınca ulaşma aşamasında kolaylık sağladığı için derin tüplü sıvı

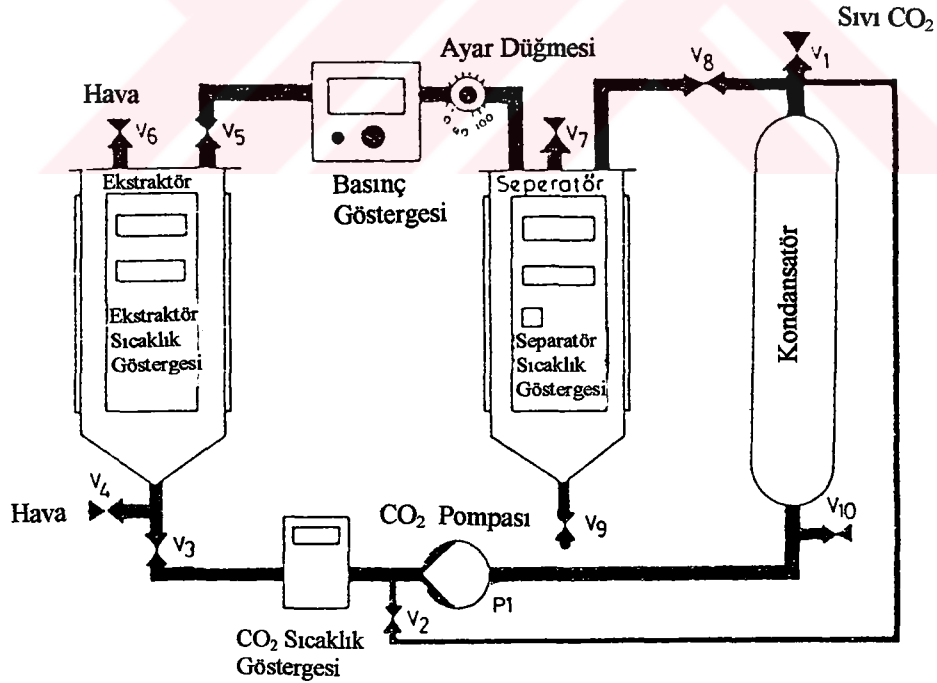


Şekil 3.2. SITEC Süperkritik akışkan ekstraktör cihazının resmi.

karbondioksit kullanılmıştır. SITEC Marka pilot tip süperkritik akışkan ekstraktörünün akış şeması Şekil 3.2’de; cihazın resmi ise Şekil 3.3’de verilmiştir. Sistemde ilk olarak çalışma için istenen sıcaklık ve basınç değerleri ayarlanır. Gerek ekstraktör gerekse seperatöre bağlı olan ısı değiştiricilerinin, istenen sıcaklığa ulaşmasından sonra V1 vanası açılarak sisteme sıvı CO₂ girişi sağlanır. Giren gazın basıncı manometreden izlenir. Sistem, çalışması için gereken minimum düzeyde sıvı CO₂’le dolduktan sonra, panoda bu durumun göstergesi olan ışık yanar ve anahtar çevrilip P1 pompası devreye sokulur, 1-2 dakika sonra V₂ vanası kapatılarak giren sıvı CO₂’in sadece pompadan geçerek sisteme girmesi, böylece basıncının yükseltilmesi sağlanmış olur. İstenilen basınca çıkıldıktan sonra sistemde oluşan aşırı CO₂ otomatik olarak dışarı atılır ve kapalı devre sirkülasyon başlar. Bu sirkülasyonla birlikte ekstraksiyon süresi de bu

andan itibaren kaydedilir. Ekstraksiyon sırasında basınçla sıkıştırılarak sıvı hale gelmiş olan CO₂, istenen süperkritik sıcaklığa da ısıtılarak ekstraktöre girer. Burada çalışılan basınç ve sıcaklıkta ekstrakte edeceği maddeyi çözerek alır ve ekstraktörden çıkıp separatöre gelir. Separatörde otomatik basınç düzenleyici etkisiyle genleşme sonucu basıncı düşer ve gaz haline geçer. Gaz halinde beraberinde getirmiş olduğu maddeyi taşıyamayarak, seperatörde bırakır ve sisteme tekrar geri döner. Kondensatör ve kompresör yardımıyla soğutulup, sıvı hale gelen CO₂ basıncı artırılıp otomatik kontrollü ısı değişiriciden de geçerek tekrar istenen ekstraksiyon sıcaklığına ulaşır ve ekstraktöre girer. Böylece sirkülasyon çalışması istenen ekstraksiyon süresi boyunca devam eder. Ekstraksiyon süresi tamamlandıktan sonra sistem yine aynı yollardan geri dönerek kapatılır. Separatör altındaki örnek alma musluğundan ekstrakte edilmiş olan örnek (anason esans yağı) dışarı alınabilir.

Analizlerde Hewlett Packart 5971A “elektron impact quadropole” GC-MS kullanılmıştır.



Şekil 3.3. SITEC Pilot tip SKA ekstraktörünün akış şeması

3.2.2.2. Esansiyel Yağın Gaz Kromatografik ve Mass Spektroskopik Tayini (GC-MS)

Araştırma sırasında elde edilen esans yağı örnekleri içlerine azot gazı basılıp ağızları çok sıkı kapatılıp parafilmle sarıldıktan sonra, -18°C'deki derin dondurucuda saklanarak gaz kromatografik ve mass spektroskopik analizlere tabi tutulmuşlardır.

Gaz kromatografi-Mass spektroskopisi koşulları şöyledir:

Kolon: Innowax, 60m x 0.25µm x 0.25mm paslanmaz çelik kapillar kolon,

Enjeksiyon bloku: 250°C

Kolon sıcaklığı: 70°C'den 200°C'ye dakikada +5°C artışla

Split oranı: 50:1

Toplam süre: 40 dakika

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz hızı: 1 ml/dak

Enjeksiyon hacmi: 0.1µl

Elektron etkili MS'in bağlantı koşulları:

Elektron voltajı: 70eV

MS'in iyon monitörleme modu: Toplam iyon monitörleme-35-550 amu

Transfer hat sıcaklığı: 280°C

İyon kaynak sıcaklığı: 180°C

3.2.3. Tepki-Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology) ve Deneysel Tasarım

Deneysel tasarımda anason esans yağı kalitesini iyileştirmek için kaliteyi en çok etkileyen bileşenlerden *t*-anetol ve *metil*-kavikol (olumlu), *cis*-anetol ve anisaldehit (olumsuz)'in ekstraksiyonda alınabildiği optimum şartların belirlenebilmesi ve model oluşturulabilmesi için araştırmada deneysel tasarımdan yararlanılmıştır. Her bileşenin basınç, sıcaklık ve süreye bağlı olarak elde edilebileceği optimum koşulların belirlenmesinde Tepki Yüzey Tekniği kullanılmıştır (THOMSON, 1982). Bu yöntemle elde edilen optimum koşullara

göre arzu edilmeyen bileşenler ayrıldıktan sonra arzu edilen bileşenler için, belirlenen optimum koşullarda çalışıp fraksiyonlama yaparak, iyi kalitedeki anason esans yağını üretebilmek mümkün olacaktır.

Deney desenini oluşturmada ilk olarak deneyin amacı tanımlanmıştır. Ardından tüm bağımsız değişkenler sıralanmıştır. Fraksiyonel faktöriyel deney desenine göre bir ön çalışma yapılarak, bağımlı değişken üzerinde önemli etkiye sahip olan bağımsız değişkenler belirlenmiştir. Daha sonra bu bağımsız değişkenlerin hangi aralıklarında çalışılacağı belirlenmiştir. Bu aşamada literatür bilgileri ve araştırma için yapılan ön çalışmalardan yararlanılmıştır (ADAŞOĞLU ve diğ., 1992; ADAŞOĞLU ve diğ., 1994; PALA ve SAYGI, 1988; RIZVI ve diğ., 1986a; ÖZER ve diğ., 1992; OSZAGYAN ve diğ., 1996; SÖYLER ve diğ., 1992). Daha sonra optimizasyon için deneysel tasarımın modelleri incelenerek, bu çalışmada Merkezil Bileşik Deney Deseni (Central Composite Design) kullanılmasına karar verilmiştir.

Merkezil Bileşik Deney Tasarımı (Central Composite Design); Box-Behnken dizaynı ile birlikte dünyada en çok tercih edilen (% 57) araştırma deney tasarım modellerinden biridir (ANON, 1991).

Aşağıda tanımlanan polinom gereği bağımsız değişkenler yada faktörler en az 3 seviyede seçilmiştir.

2. Derece Polinom Modeli:

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1, i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \dots + \varepsilon \quad (3.1.)$$

Burada;

y : bağımlı değişken, tepki veya response

x₁, x₂,.....x_k : tepki y'yi etkileyen bağımsız değişkenler veya faktörler

b₀, b_i, b_j : bilinmeyen katsayılar

ε : hata

Daha önce yapılan ön araştırma sonuçları ve literatür bilgilerine dayanarak 3 değişkenli bir deney deseni için x_1 , x_2 ve x_3 değerlerinin aralıkları belirlenmiştir. Buna göre;

x_1 : Basınç (80-120 bar)

x_2 : Sıcaklık (35-45 °C)

x_3 : Süre (60-180 dakika) dır.

Model:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (3.2.)$$

Merkezi bileşik deney tasarımları üç tip deneysel noktayı kapsar. Bu noktaların sayısı kare, küp noktalar, n_c olarak refere edilen hiperkübün bir fraksiyonu veya hiperkübün üstündeki noktalarda yerleşmişlerdir. Bu noktalar için kodlanan bağımsız değişken seviyesi ± 1 'dir. Bileşik deney tasarımında ikinci noktalar grubu **yıldız noktalar (star points)** diye adlandırılır. Bu deneme noktalarının $(\pm \alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, \dots, 0, \pm \alpha)$ koordinatları vardır. Merkezi bileşik deney tasarımında bulunan üçüncü grup noktalar, dizaynın merkezindeki **merkez noktaları (center points)** (Tablo 3.1) dır. Bu noktaların koordinatları daima $(0,0,0)$ dır. Bu merkez noktalarının sayısı, gereksinim duyulan ortogonal dizaynla belirlenir (THOMSON, 1982).

Merkezi bileşik deney tasarımları, deneysel bölgedeki cevap yüzeyini faktörlerin ana etkileri ve birbirleri ile olan etkileşimleri cinsinden tanımlayabildikleri için deneysel noktalar, gerektiğinde kolay tanımlanabilir veya uzaklaştırılabilir. İki veya daha fazla faktörün cevap üzerindeki etkilerini aynı anda araştıran merkezi bileşik tasarımlarda, cevap yüzeyi ikinci dereceden bir polinomu içermesine rağmen elde edilen model, 3 boyutlu cevap yüzey eğrilerini çizmede de kullanılabilir. Hatta bu tasarımda dönerlik özelliği oluşturularak standart hatanın tüm noktalarda aynı olması da sağlanabilir (ADAŞOĞLU, 1994).

Tablo 3.1.1. Çevrilebilir Merkezli Bileşik Deney Tasarımları (THOMPSON, 1982)

Bağımsız Değişken Sayısı K	2.Derece Modelde Parametrelerin Sayısı p	Küp Noktalarının Sayısı $2^{k-m}=n_c$	Yıldız Noktaları		Ortogonal Tasarım		Uniform Bilgi Tasarımı	
			Sayı n_o	Değer α	Merkez Noktalarının Sayısı n_o	Toplam Nokta Sayısı	Merkez Noktalarının Sayısı n_o	Toplam Nokta Sayısı
2	6	4	4	1.414	8	16	5	13
3	10	8	6	1.682	9	23	6	20
4	15	16	8	2.0	12	36	7	31
5	21	32	10	2.378	17	59	10	52
5.5 tekrar	21	16	10	2.0	10	36	6	32
6	28	64	12	2.828	24	100	15	91
6.5 tekrar	28	32	12	2.378	15	59	9	53
7	36	128	14	3.364	35	177	21	163
7.5 tekrar	36	64	14	2.828	22	100	14	92
8	45	256	16	4.0	52	324	28	300
8.5 tekrar	45	128	16	3.364	33	177	20	164
8.25 tekrar	45	64	16	2.828	20	100	13	93

Tablo 3.1'den yararlanarak 2.dereceden 3 değişkenli 5 kademeli merkezli bileşik deney deseni çıkarılmıştır. Bu desen Tablo 3.2'de görülmektedir. Tablo 3.3 de deneme deseninde kullanılan kodlara karşı gelen gerçek değerler ve aralıkları görülmektedir.

2. Dereceden 3 Değişken 5 Kademeli Merkezli Bileşik Deney Tasarımının

8 adet küp noktası, 6 adet yıldız noktası, 9 adet merkez noktası olmak üzere **toplam 23 adet deney noktası** bulunmaktadır.

Tablo 3.2. Merkezli Bileşik Deney Tasarımıyla belirlenen 3 değişkenli ve 5 kademeli deney deseninin noktaları (kodlanmış değerler ile)

DENEY NUMARASI	DENEY NOKTALARI	x_1 (BASINÇ)	x_2 (SICAKLIK)	x_3 (SÜRE)
1	1 (Küp Noktaları)	+1	+1	+1
2	2 " "	+1	+1	-1
3	3 " "	+1	-1	+1
4	4 " "	+1	-1	-1
5	5 " "	-1	+1	+1
6	6 " "	-1	+1	-1
7	7 " "	-1	-1	+1
8	8 " "	-1	-1	-1
9	1 (Yıldız Noktaları)	$+\alpha$ (+1.682)	0	0
10	2 " "	$-\alpha$ (-1.682)	0	0
11	3 " "	0	$+\alpha$ (+1.682)	0
12	4 " "	0	$-\alpha$ (-1.682)	0
13	5 " "	0	0	$+\alpha$ (+1.682)
14	6 " "	0	0	$-\alpha$ (-1.682)
15	1 (Merkez Noktaları)	0	0	0
16	2 " "	0	0	0
17	3 " "	0	0	0
18	4 " "	0	0	0
19	5 " "	0	0	0
20	6 " "	0	0	0
21	7 " "	0	0	0
22	8 " "	0	0	0
23	9 " "	0	0	0

Tablo 3.3. Merkezli Bileşik Deney Tasarımında belirlenen noktalardaki kodlara karşı gelen değerler

Değişken	$-\alpha = -1.682$	-1	0	+1	$+\alpha = +1.682$
X_1 (Basınç)	80 bar	88	100	112	120
X_2 (Sıcaklık)	35 °C	37	40	43	45
X_3 (Süre)	60 dakika	84	120	156	180

Tablo 3.4. SKA Ekstraksiyonu Çalışmaları İçin Merkezil Bileşik Deney Tasarımına Göre Belirlenen Deney Koşulları (Gerçek Değerler Yerine Konularak)

DENEY NO	BASINÇ(dak.) (x_1)	SICAKLIK($^{\circ}$ C) (x_2)	SÜRE (dak.) (x_3)
1	112	43	156
2	112	43	84
3	112	37	156
4	112	37	84
5	88	43	156
6	88	43	84
7	88	37	156
8	88	37	84
9	120	40	120
10	80	40	120
11	100	45	120
12	100	35	120
13	100	40	180
14	100	40	60
15	100	40	120
16	100	40	120
17	100	40	120
18	100	40	120
19	100	40	120
20	100	40	120
21	100	40	120
22	100	40	120
23	100	40	120

Tablo 3.4. de ise gerçek değerler yerine konularak SKA Ekstraksiyonu çalışmaları için Merkezil Bileşik Deney Tasarımına göre belirlenen deney koşulları görülmektedir.

3.2.4. İstatistiksel Analizler ve Modelleme

İstatistik analizlerde SPSS (for Windows-Release 5.01, Oct. 09, 92) bilgisayar paket programı kullanılmış ve regresyon analizi yapılmıştır. Tepki-yüzey grafiklerinin çiziminde ise MATEMATICA (for Windows-Enhanced Version 2.2, Wolfram Research Inc.,) bilgisayar programından yararlanılmıştır.

BÖLÜM 4.

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Tohumla Yapılan Çalışmalar

4.1.1. Nem, Kül, Protein ve Esansiyel Yağ Tayini Sonuçları:

Çalışmada kullanılan anason tohumlarında yapılan nem, kül, protein ve esansiyel yağ analizlerinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de görülmektedir. Araştırmada kullanılan anason örneğinin mevcut literatürlerle kıyaslandığında daha düşük neme sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kullanılan anasonun esansiyel yağ kalitesinin stabilitesi yüksektir. Kül değeri de literatür verilerinden daha düşük olup, protein ve esansiyel yağ içeriği açısından literatüre uyum göstermektedir.

Tablo 4.1. Anason tohumunda yapılan analiz sonuçları ve literatür kıyaslaması.

KAYNAK	Esans Yağı, %	Nem, %	Kül, %	Protein, %
SKE ile Anason Esans Yağı	3.15	6.07	5.27	17.38
BAYTOP, 1963	2.3-3.2	8.2-10.7	6.2-6.6	-
GERHARD, 1968	2.2-3.8	6.4-8.2	5.6-6.4	-
MARTIN, 1979	1.5-4.0	-	<9	-
İNCEKARA, 1979	1.5-6.0	12-13	5.7	18
SCHORMÜLLER, 1970	>2.1	<13	<11	16-18
KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1991	3.1	10.3	5.5	16.9

4.1.2. Boyut Büyüklüğü Tayini Sonuçları

Ekstraksiyon için öğütülmüş anason tohumlarının boyut büyüklüğü tespit edilmiş, elek analizi yapılan anasonda elde edilen bulgular Tablo 4.2’de verilmiştir. Buna göre

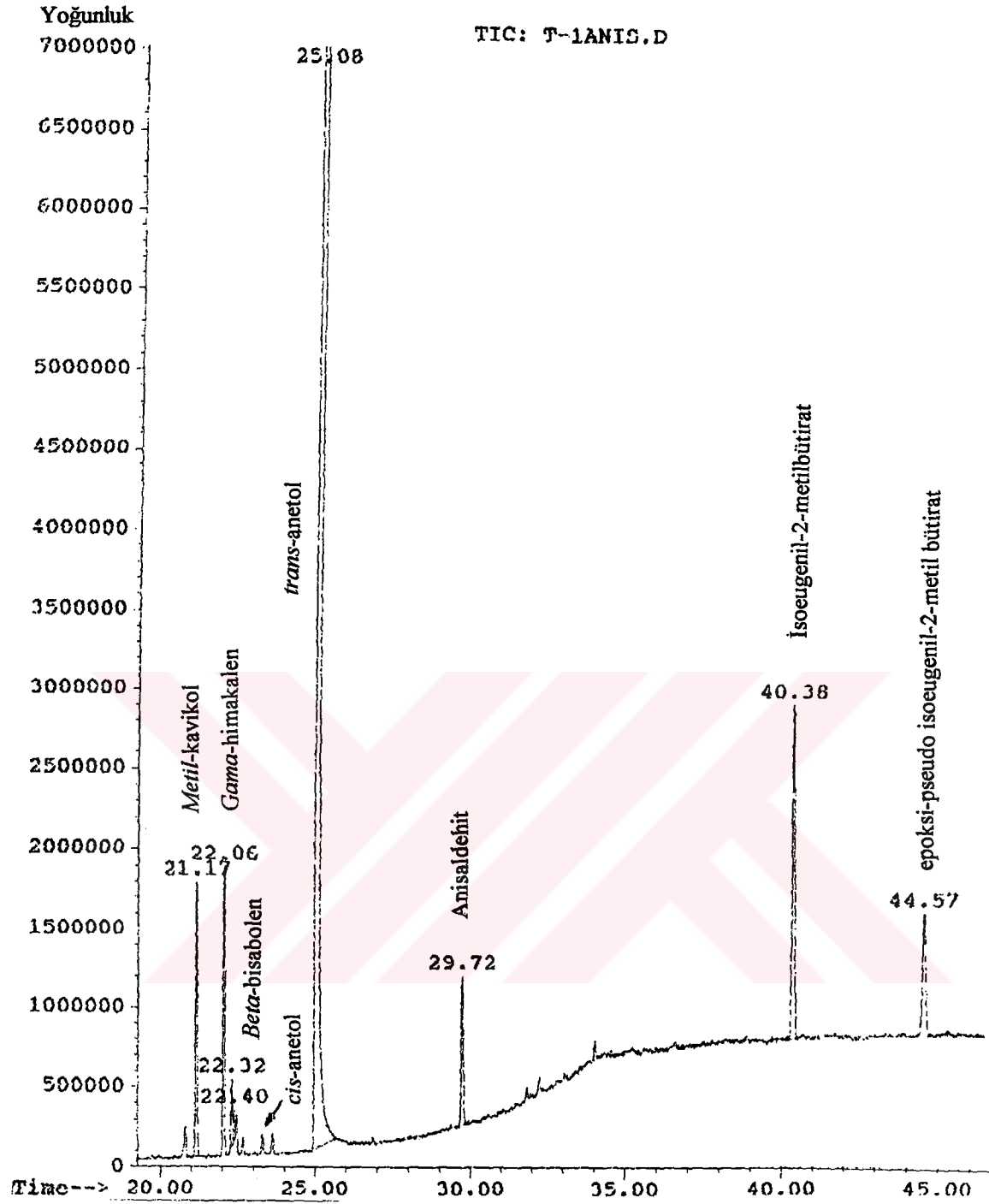
800±200 mikronluk elek üzerinde kalan partikül yüzdesi toplam anason kütesinin % 64.2'sini kapsamaktadır. Çalışmada daha fazla homojen bir partikül büyüklüğü sağlanamamıştır.

Tablo 4.2. Anason tohumlarının elek analizi sonuçları.

Delik Çapı (mikron)	Elek üstünde kalan kısım %
>1 mm	43.0
800 mikron	14.2
600 "	7.0
400 "	6.0
200 "	24.2
< 200 "	5.6

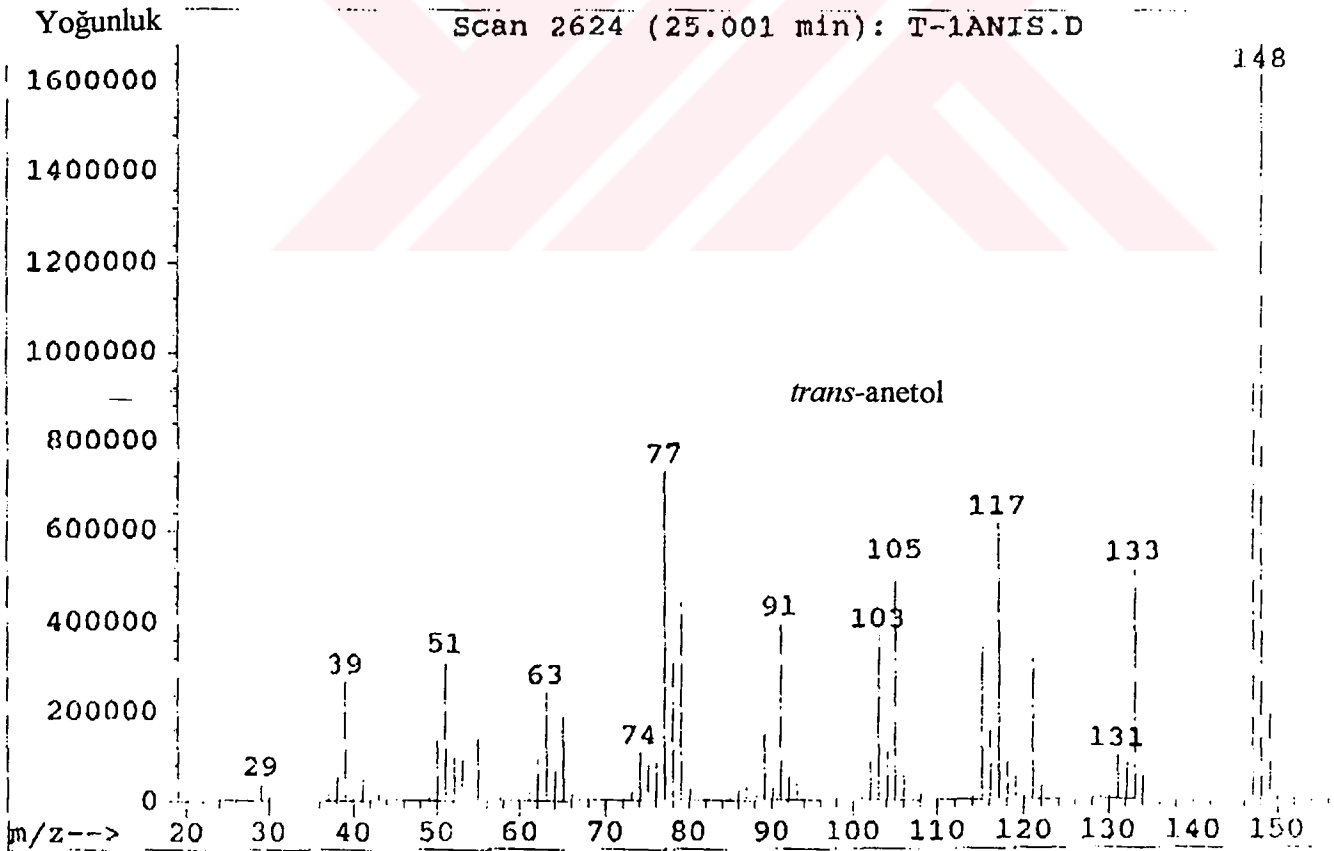
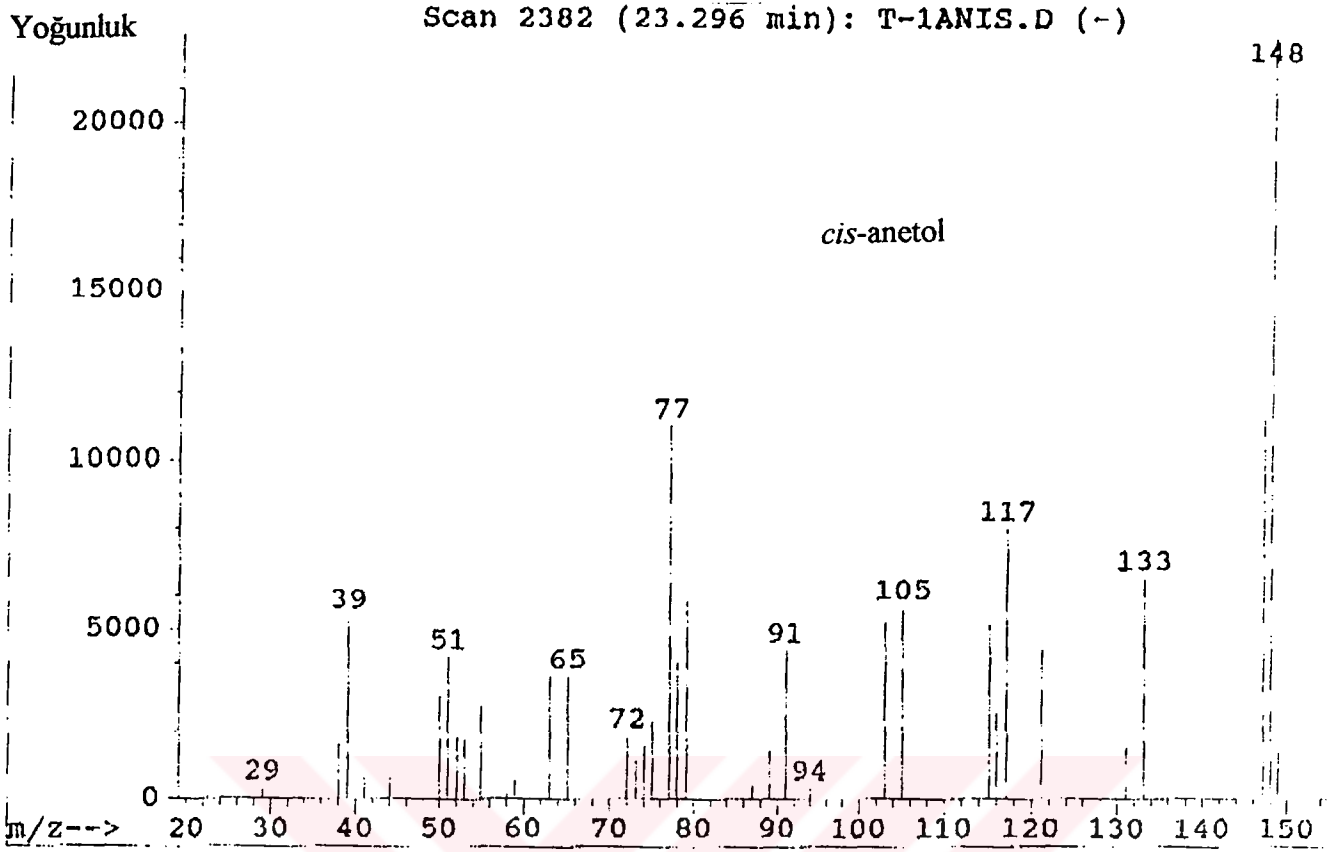
4.2. Esansiyel Yağların Gaz Kromatografi-Mass Spektroskopi Analizi Sonuçları ve İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmeleri

Çalışmada ilk önce anason esans yağının GC-MS'de pik adları ve alıkonma süreleri (Rt) belirlenmiştir. Daha sonra her denemede elde edilen esans yağı örneklerinin GC'leri alınarak bileşenlerdeki yüzdesel değişimler saptanmıştır. Anason esans yağının tipik bir gaz kromatogramı Şekil 4.1.'de verilmiştir. Esansiyel yağ bileşenlerinin mass spektralleri ise Şekil 4.2; 4.3; 4.4; 4.5'de görülmektedir. Mass spektroskopi ile tanımlanan ve gaz kromatografik analizlerle miktarları saptanan bileşenlerin başlıcalarının *trans*-anetol, *metil*-kavikol, *gama*-himakalen, *beta*-bisabolen, *cis*-anetol, anisaldehit, isoeugenil-2-metilbütirat ve epoksi-pseudoisoeugenil-2-metil bütirat oldukları görülmüştür. Örneklerin gaz kromatografik sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde anason esansiyel yağının dominant bileşenin *trans*-anetol olduğu görülmekte olup literatür



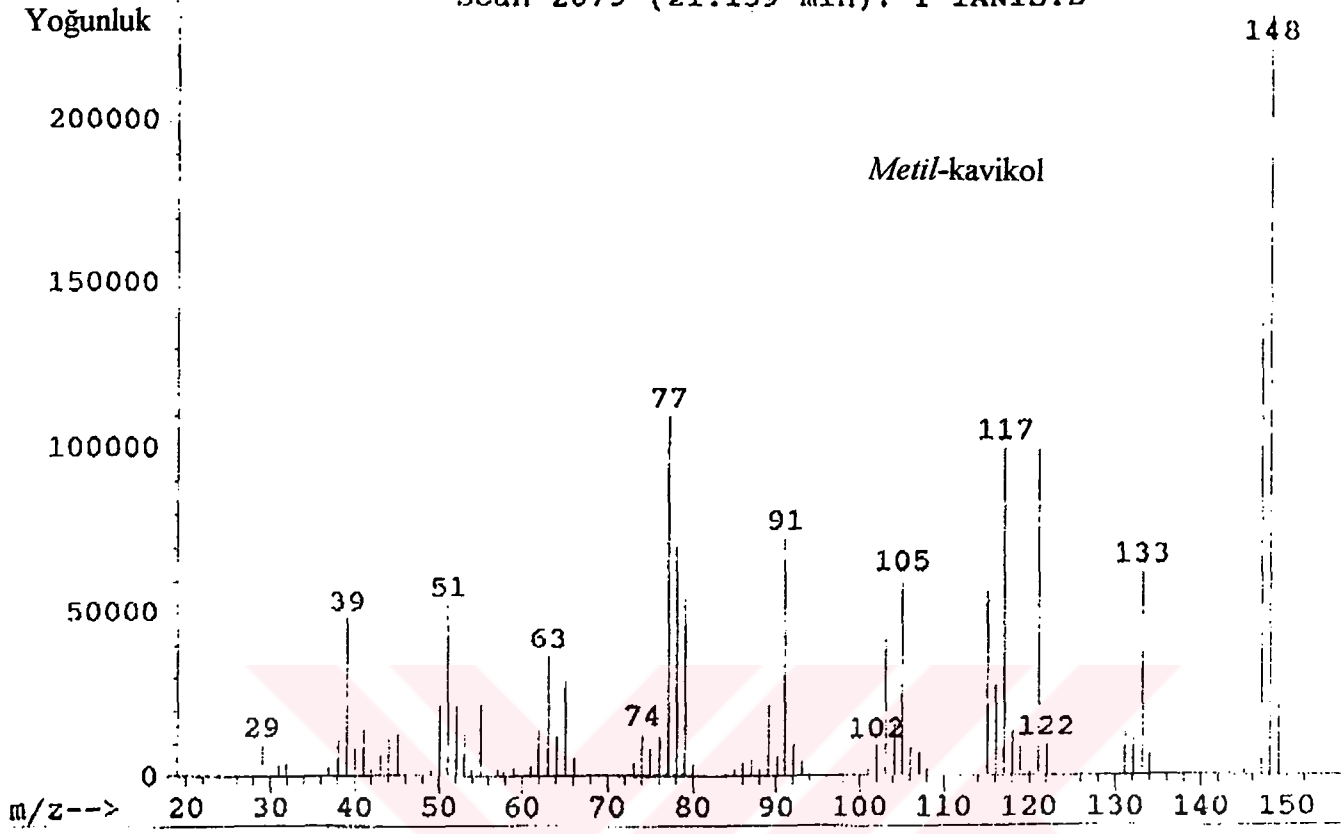
Şekil. 4.1. Anason esansiyel yağının süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilen tipik gaz kromatogramı.

değerleriyle de benzerdir (KARAALİ ve BAŞOĞLU, 1991; CEYLAN, 1987). Ancak Tablo 4.3. incelendiğinde hangi koşulda anetol içeriğinin artıp hangi koşulda azaldığını anlamak mümkün olamamaktadır. Çünkü; 3'lü bir etkileşim söz konusudur. Bu etkileşimi de anlamak için Tepki-Yüzey yöntemi ve grafiklerinden yararlanılmıştır.

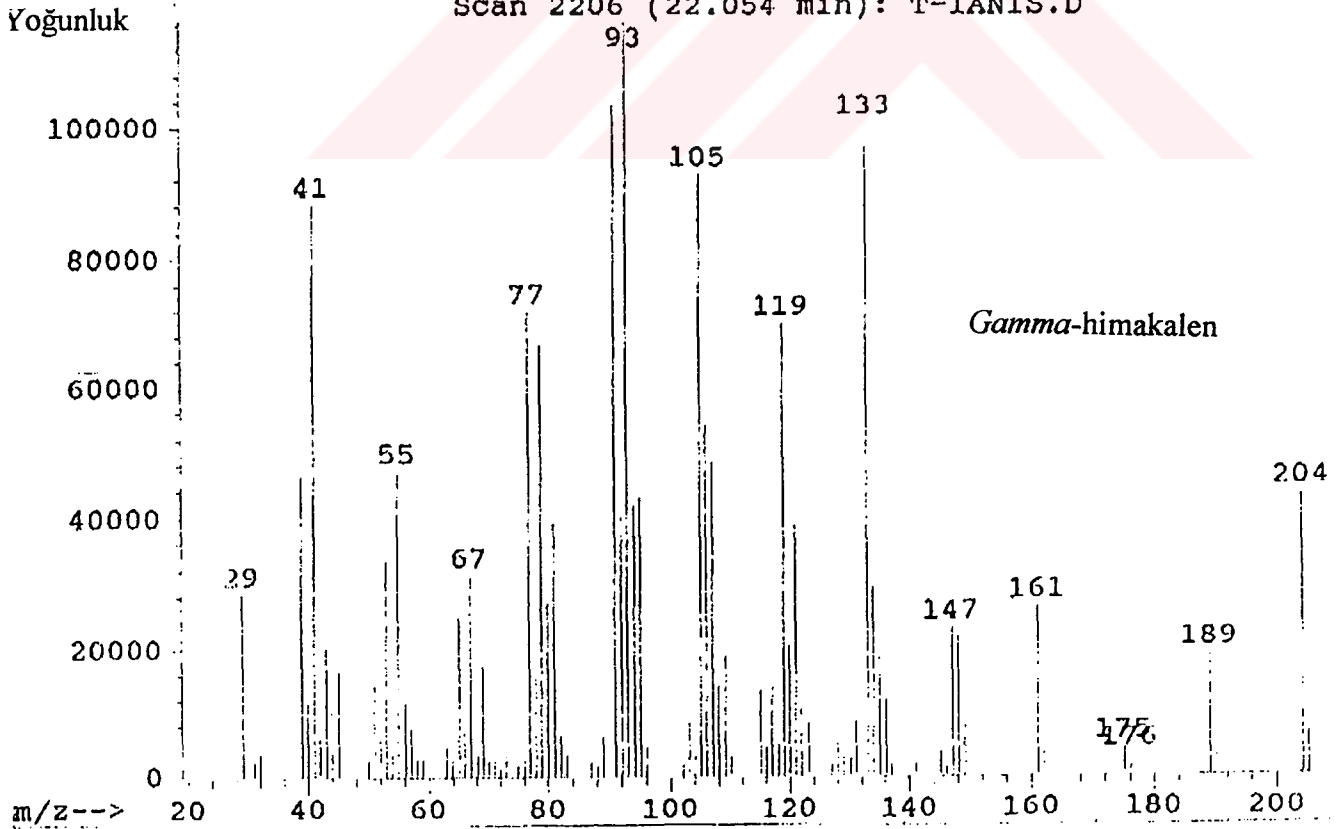


Şekil 4.2. Anason esans yağında bulunan (a) *trans*-anetol ve (b) *cis*-anetolün mass spektralleri.

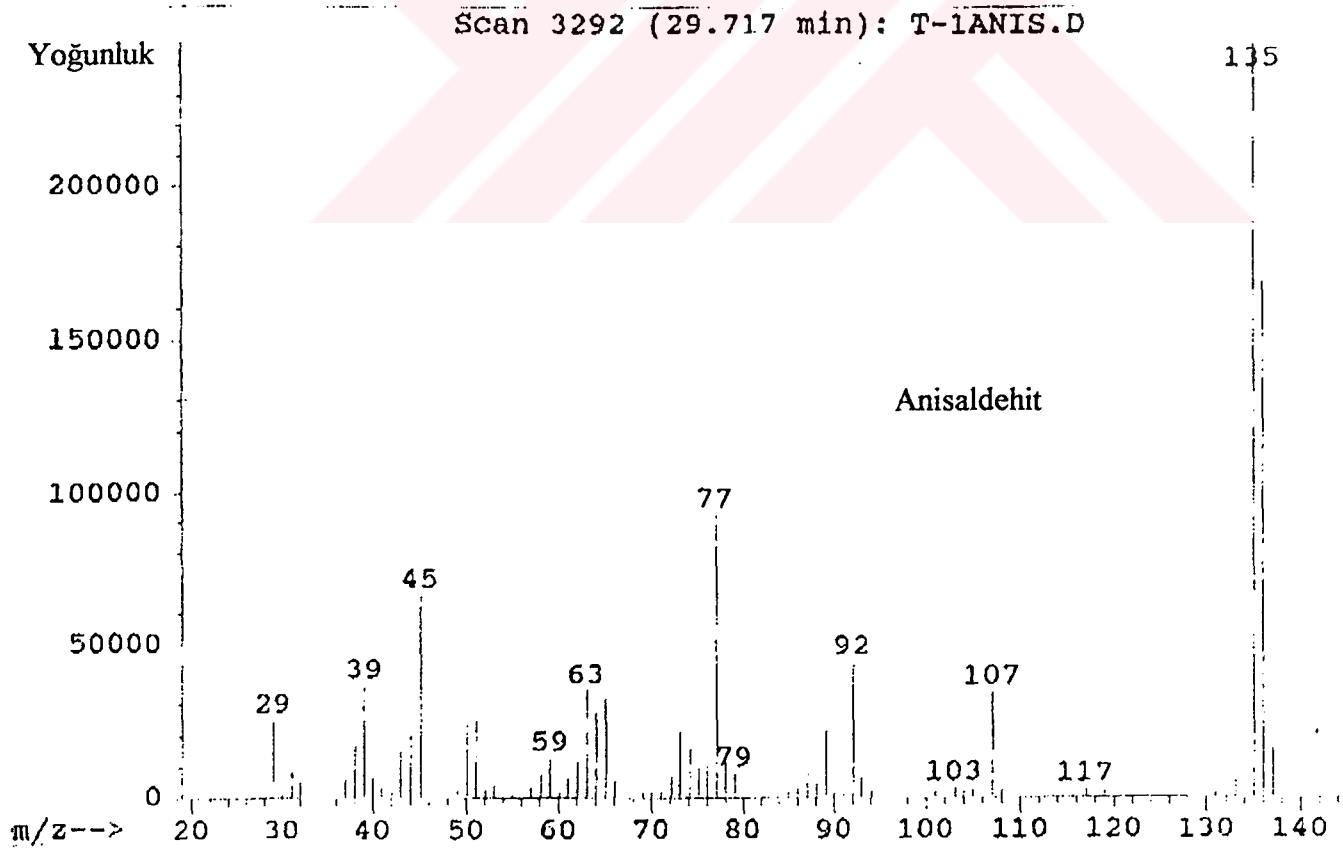
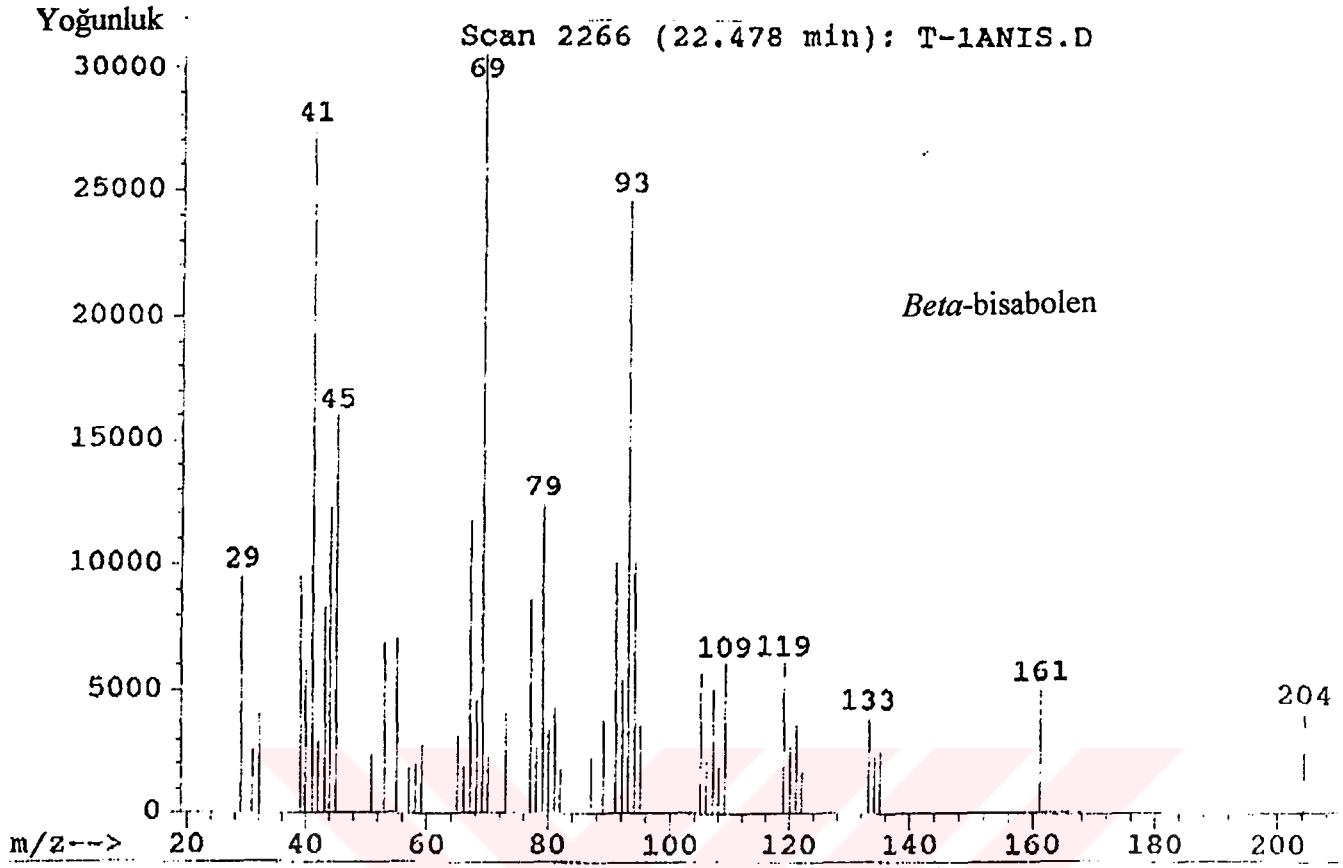
Scan 2079 (21.159 min): T-1ANIS.D



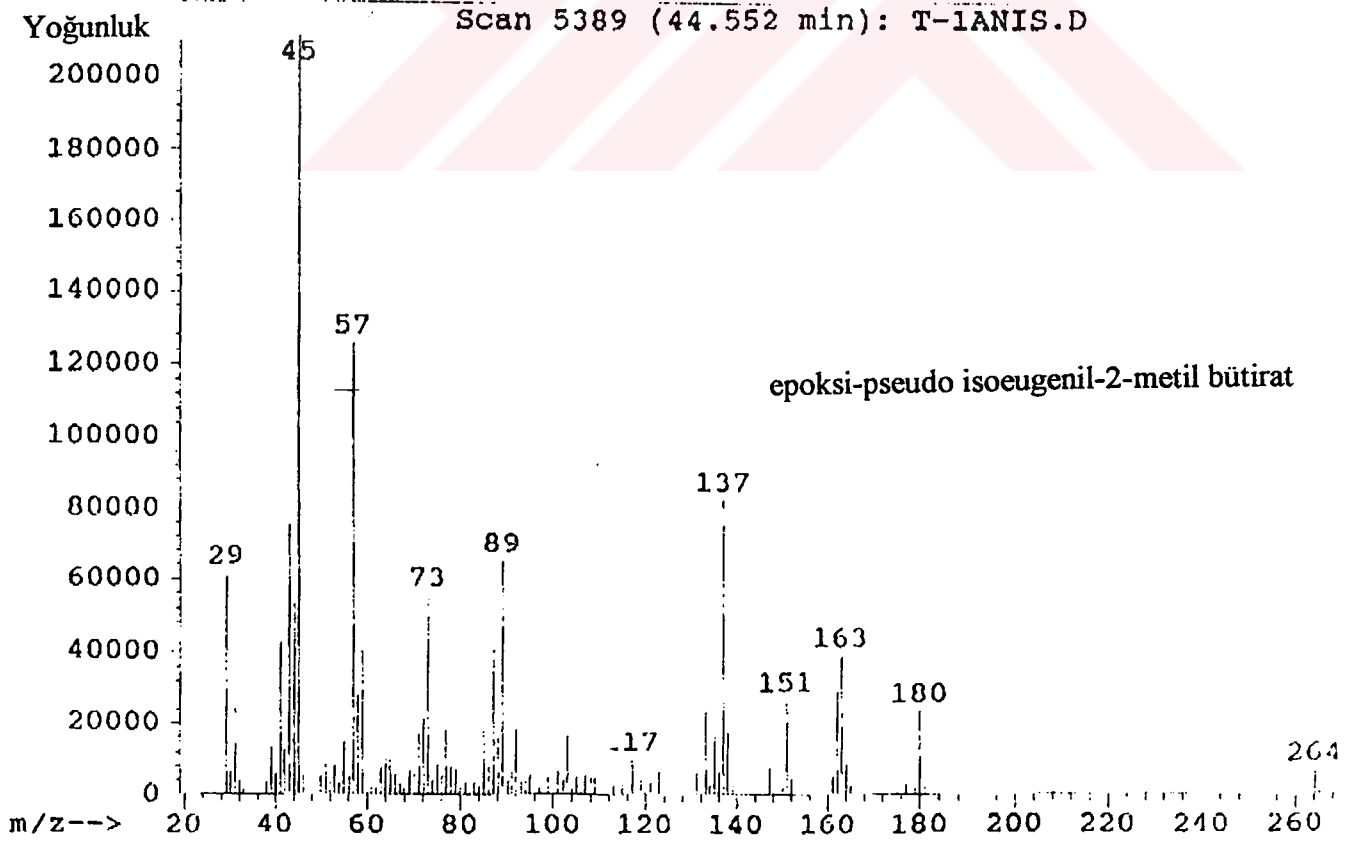
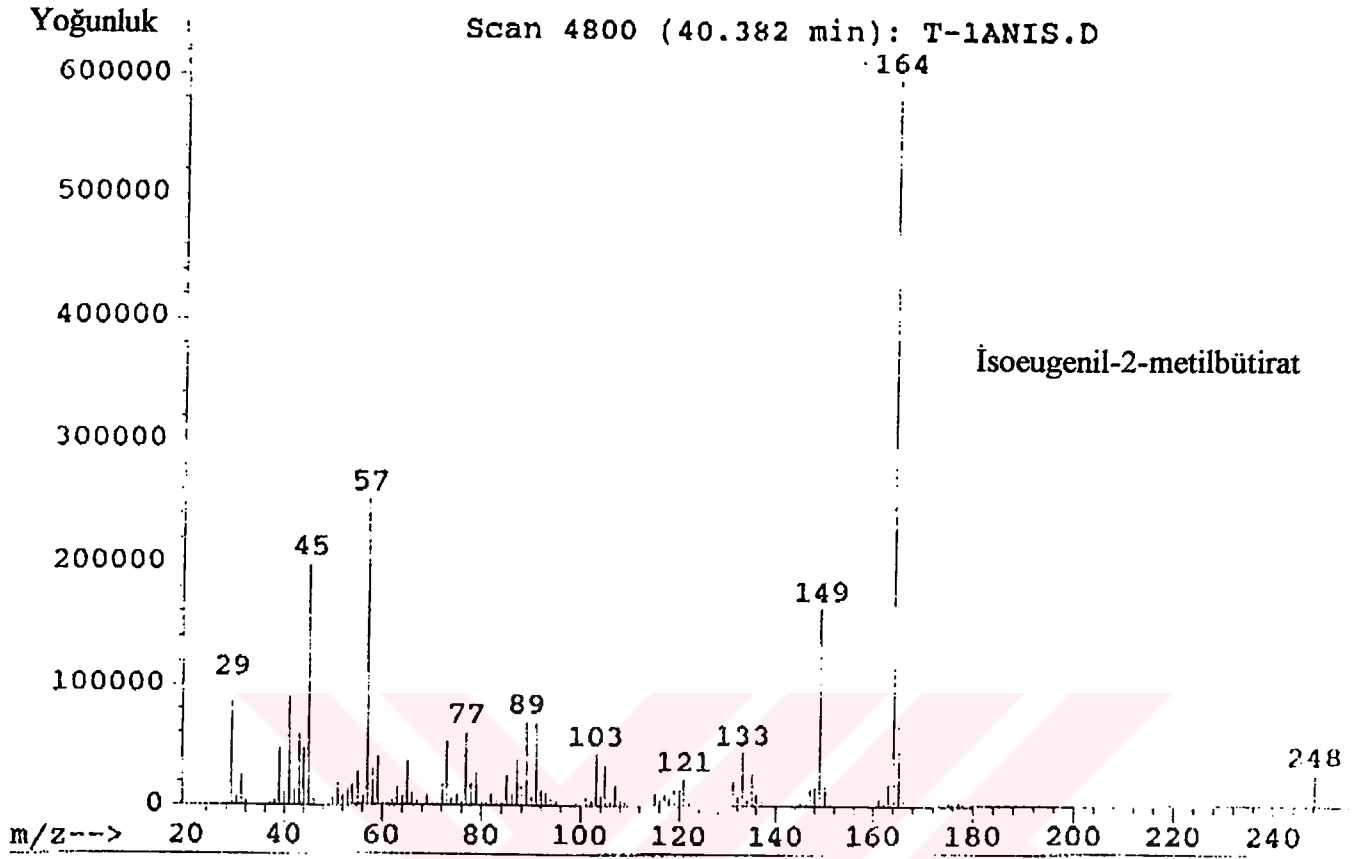
Scan 2206 (22.054 min): T-1ANIS.D



Şekil 4.3. Anason esans yağında bulunan (a) metil-kavikol ve (b) gama-himakalenin mass spektralleri



Şekil 4.4. Anason esans yağında bulunan (a) *beta*-bisabolen ve (b) anis aldehytin mass spektralleri



Şekil 4.5. Anason esans yağında bulunan isoeugenil-2-metilbütirat ve epoxy-pseudo isoeugenil-2-methylbütiratın mass spektralleri

Tablo 4.3. Anason esans yağı üretim çalışmalarında elde edilen gaz kromatografik (kapillar kolon) sonuçlar

Bileşenlerin % si ve Alikonma Süresi (Rt), dak								
Deney No	19.01 <i>m</i> -chavicol	19.50 <i>γ</i> -himachalene	19.87 <i>β</i> -bisabolene	21.16 <i>cis</i> -anethol	22.95 <i>t</i> -anethol	27.81 anis aldehit	45.12 isoeugenyl-2-methylbutyrate	54.84 Epoxy-pseudo isoeugenyl-2-methylbutyrate
1	2.01	2.27	0.77	0.37	85.10	1.16	1.54	1.45
2	1.63	1.85	0.63	0.30	85.19	1.04	3.11	1.28
3	1.71	1.90	0.63	0.33	88.41	1.07	3.05	1.21
4	2.88	3.12	1.14	0.53	76.07	1.63	5.74	2.28
5	1.28	1.46	0.59	0.19	84.52	1.08	4.79	2.16
6	1.60	1.74	0.69	0.33	80.24	0.75	3.93	1.73
7	1.68	1.82	0.62	0.31	86.81	1.00	3.00	1.23
8	1.62	1.99	0.69	0.29	88.18	1.00	3.08	1.20
9	1.64	2.00	0.68	0.36	88.91	1.07	2.59	0.90
10	2.21	1.88	0.24	0.41	89.33	1.33	2.19	0.94
11	1.88	1.95	0.57	0.29	88.53	1.25	2.75	1.18
12	1.64	1.82	0.75	0.45	88.96	1.04	2.46	0.91
13	1.62	1.99	0.60	0.31	87.71	1.14	2.70	1.00
14	0.75	0.89	0.41	0.25	85.37	0.79	3.87	1.77
15	1.38	1.77	0.53	0.29	88.06	1.03	3.23	1.39
16	1.64	2.00	0.54	0.33	87.88	1.26	3.34	1.37
17	1.57	1.98	0.54	0.31	87.77	1.19	3.38	1.36
18	1.58	1.91	0.53	0.32	88.18	1.20	3.29	1.42
19	1.75	2.05	0.55	0.34	87.64	1.27	3.30	1.38
20	1.60	1.94	0.52	0.32	87.74	1.24	3.29	1.41
21	1.54	1.87	0.53	0.21	87.16	1.22	3.68	1.63
22	1.58	1.87	0.56	0.21	87.71	1.18	3.52	1.57
23	1.57	1.86	0.55	0.21	87.83	1.22	3.51	1.55

İstatistik analizlerde SPSS (for Windows-Release 5.01, Oct. 09, 92) paket programından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık GC'den elde edilen sonuçlar (bağımlı değişkenler veya tepkiler) için "Regresyon Analizi" yaptırılmıştır. Basınç, sıcaklık ve süre gibi bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak 2. derece polinom olan kuadratik modellerin varyans analizi sonuçları ve ilişkinin regresyon katsayıları alınmıştır. Bu değerler Tablo 4.4'de görülmektedir. Varyans analizi sırasında incelenen herhangi bir tepki üzerinde "significant F (anlamlı F)" ve "significant t (anlamlı t)" değerleri 0.05 veya 0.5'e göre istatistiksel olarak önemli olan bağımsız değişkenlerden model denklem oluşturulmuştur. Significant F değerini yükselten ve kendi significant t değerleri yüksek bulunan bazı bağımsız değişkenler ve bunların birbiriyle etkileşimleri (çarpımları) model denkleme alınmamış, önemsiz sayılmışlardır. Burada model denklem sabitinden de anlaşılacağı gibi anason esans yağı kalitesi açısından en önemli bileşenin *trans-anetol* olduğu teyit edilmiştir. Varyans analizi sonucunda *trans-anetol* bileşeninin miktarı üzerinde basınç ve sıcaklığın ayrı ayrı anlamlı olmadıkları görüldüğünden modele alınmamıştır. Süre ile; basınç ve sıcaklık etkileşimi ile basınç ve süre etkileşimlerinin istatistiksel açıdan anlamlı olup, *trans-anetol* miktarını yükseltici etkiye sahip bağımsız değişkenler oldukları görülmektedir. Sürenin karesinin ise *trans-anetol* içeriğini azalttığı görülmektedir. Ve ortaya çıkan modelin anlamlı F değeri ($p \leq 0.05$) istatistiksel olarak önemlidir. Tablo 4.5. bağımlı değişkenlerin (tepki) çoklu regresyon analizi sonuçları ve Tablo 4.6'da tepkilerin varyans analizi sonuçları görülmektedir.

Trans-anetol içeriğinin yüksek oluşu, anason esans yağının kalitesi üzerinde çok olumlu etkiye sahip bulunmaktadır. Aslında optimizasyon çalışmasında model denklemler çıkarılırken, sadece *trans-anetol* için model denklem çıkarmanın yeterli olacağı düşünülebilir. Ancak diğer tepkilerin de bağımsız değişkenlerden nasıl etkilendiklerini izlemek amacıyla model denklemleri çıkarılmıştır.

Daha sonraki aşamada bağımsız değişkenler (basınç, sıcaklık, süre) ile tepkiler (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkiye bağlı olarak Regresyon Analizi sonucunda ortaya çıkan

Tablo 4.4. Süperkritik ekstraktörde bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak kuadratik modellerin (2. derece polinomların) regresyon katsayıları ve istatistiksel önemleri

Tepki (Response = y)	t-anetol	metil-kavikol	γ -himakalen	β -bisabolen	cis-anetol	Anis aldehit	isoeugenil-2-metilbütirat	epoksipseudo isoeugenil-2-metilbütirat
Model Denklem	87.394059	1.575127	1.976841	0.555395	0.279936	1.187618	3.37598	1.443217
Sabitleri								
KATSAYILAR								
Basınç (x_1)	-		0.170728	0.096651	0.023861	0.046322	-0.050314	
Sıcaklık (x_2)	-		-0.094547	-0.051453	-0.039472		-0.074111	0.084501
Süre (x_3)	1.398121					0.035048	-0.398875	-0.12704
Basınç ² (x_1) ²	-	0.158669			0.032724		-0.187106	-0.090849
Sıcaklık ² (x_2) ²	-	0.100344		-0.079507	0.027422		-0.111107	-0.046664
Süre ² (x_3) ²	-1.227366	0.102908	-0.11256			-0.084582	0.129261	0.07352
Basınç*Sıcaklık (x_1 * x_2)	2.005			-0.042500			-0.847500	-0.277500
Basınç*Süre (x_1 * x_3)	1.1675					-0.09625	-0.630000	-0.170000
Sıcaklık*Süre (x_2 * x_3)	-	0.146250	0.191250	-0.0775		0.126250	0.257500	0.205000
Significant T								
Basınç (x_1)	NS	NS	0.0715*	0.0082**	0.1947*	0.2481*	0.6959	NS
Sıcaklık (x_2)	NS	NS	0.3029*	0.1298*	0.0388**	NS	0.5662	0.2581*
Süre (x_3)	0.0509*	NS	NS	NS	NS	0.3781*	0.0074**	0.0981*
Basınç ² (x_1) ²	NS	0.0855*	NS	NS	0.0616*	NS	0.1329*	0.1931*
Sıcaklık ² (x_2) ²	NS	0.2650*	NS	0.0167**	0.1122*	NS	0.3584*	0.4940*
Süre ² (x_3) ²	0.0631*	0.2534*	0.1899*	NS	NS	0.0307**	0.2881*	0.2872*
Basınç*Sıcaklık (x_1 * x_2)	0.0339**	NS	NS	0.3283*	NS	NS	0.0002**	0.0103**
Basınç*Süre (x_1 * x_3)	0.1979*	NS	NS	NS	NS	0.0742*	0.0021**	0.0910*
Sıcaklık*Süre (x_2 * x_3)	NS	0.2496*	0.1179*	0.0840**	NS	0.0232**	0.1415*	0.0461**
Model Denklem	0.0000**	0.0000**	0.0000**	0.0000**	0.0000**	0.0000**	0.0000**	0.0000**
Sabitleri								

* : $p \leq 0.5$ düzeyinde anlamlı;

** : $p \leq 0.05$ düzeyinde anlamlı;

NS : anlamlı değil

Tablo 4.5. Bağımlı Değişkenlerin (Tepki) Çoklu Regresyon Analizi Sonuçları

Tepki (Response = y)	<i>t</i> -anetol	<i>m</i> -kavikol	γ - himakalen	β -bisabolen	<i>c</i> -anetol	anisaldehit	isoeugenil-2- metilbütirat	epoksipseudo isoeugenil-2- metilbütirat
Çoklu R	0.67856	0.541234	0.58460	0.75761	0.65461	0.71366	0.90513	0.80063
R ²	0.46045	0.29305	0.34176	0.57397	0.42851	0.50932	0.81927	0.64101
Düzeltilmiş R ²	0.34055	0.13595	0.19549	0.44867	0.30151	0.36500	0.69414	0.43588
Standart Hata (S. E.)	2.46991	0.3477	0.32943	0.11944	0.06546	0.14312	0.46527	0.26492

Tablo 4.6. Tepki (bağımlı değişken) lerin varyans analizi sonuçları.

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalamanın Karesi
<i>t</i>-anetol			
Regresyon	4	93.70918	23.42729
Hata	18	109.80819	6.10046
F	3.84025		
Significant F	0.0199**		
<i>m</i>-kavikol			
Regresyon	4	0.90207	0.22552
Hata	18	2.17612	0.12090
F	1.86540		
Significant F	0.1604*		
<i>cis</i>-anetol			
Regresyon	4	0.05783	0.01446
Hata	18	0.07713	0.00429
F	3.37414		
Significant F	0.0316**		
γ-himakalen			
Regresyon	4	1.01421	0.25355
Hata	18	1.95339	0.10852
F	2.33643		
Significant F	0.0946*		
anisaldehyt			
Regresyon	5	0.36143	0.07229
Hata	17	0.34821	0.02048
F	3.52910		
Significant F	0.0227**		
isoeugenil-2-m.			
Regresyon	9	12.75659	1.41740
Hata	13	2.81418	0.21648
F	6.54768		
Significant F	0.0014**		
epoxyisoeugenyl-2-m-b.			
Regresyon	8	1.75444	0.21930
Hata	14	0.98254	0.07018
F	3.12484		
Significant F	0.0301**		
β-bisabolen			
Regresyon	5	0.32673	0.06535
Hata	17	0.24251	0.01427
F	4.58075		
Significant F	0.0079**		

* : $p \leq 0.5$ düzeyinde anlamlı

** : $p \leq 0.05$ düzeyinde anlamlı

katsayılar kullanılarak elde edilen 2.dereceden polinom modeller Tablo 4.7’de gösterilmiştir. Yine Tablo 4.7’de *trans*-anetol için çıkarılan modele göre, bağımsız değişkenlerin pozitif ve negatif etkileri model üzerinde rahatlıkla gözlenebilmektedir.

Bundan sonraki aşamada tepki fonksiyonlarının her bir değişkene göre 1. türevleri alınmıştır (Tablo 4.8.) Her bir tepki için elde edilen 3 bilinmeyenli 3’er adet denklem çözülerek her bir tepkinin optimum değerini veren optimum proses koşulları (değişken değerleri) saptanmıştır.

Her bir tepki için bulunan **optimum değeri sağlayan proses koşulları** kodlanmış değerler ve gerçek değerler olarak Tablo 4.9.’da görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi *trans*-anetol bileşeni için optimum değer 87.792 olup, *metil*-kavikol için 1.575 değeridir.

Daha sonraki aşamada Excell’de her bir tepkinin kendi optimum değerine eşitlenip tek tek çözülmesiyle “**optimum üretim koşulları**” belirlenmiştir.

Tablo 4.7. Süperkritik ekstraktörde bağımsız değişkenler (basınç, sıcaklık, süre) ile bağımlı değişkenler (tepki) arasındaki ilişkiye bağlı olarak ortaya çıkan 2.dereceden polinom modeller.

Tepki (Response)	MODEL
$Y_{t\text{-anetol}}$	$= 87.394059 - 1.398121 \cdot x_3 + 2.005 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1.1675 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1.227366 \cdot (x_3)^2$
$Y_{metil\text{-}kavikol}$	$= 1.575127 + 0.158669 \cdot (x_1)^2 + 0.100344 \cdot (x_2)^2 - 0.102908 \cdot (x_3)^2 + 1.14625 \cdot x_2 \cdot x_3$
$Y_{himakalen}$	$= 1.976841 + 0.170728 \cdot x_1 - 0.094547 \cdot x_2 + 0.19125 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.11256 \cdot (x_3)^2$
$Y_{bisabolen}$	$= 0.555395 + 0.096651 \cdot x_1 - 0.051453 \cdot x_2 - 0.0425 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.0775 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0.079507 \cdot (x_3)^2$
$Y_{cis\text{-}anetol}$	$= 0.279936 + 0.023861 \cdot x_1 - 0.039472 \cdot x_2 + 0.032724 \cdot (x_1)^2 + 0.027422 \cdot (x_2)^2$
$Y_{anisaldehit}$	$= 1.187618 + 0.046322 \cdot x_1 + 0.035048 \cdot x_3 - 0.09625 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.12625 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.084582 \cdot (x_3)^2$
$Y_{iso\text{-}eugenyl}$	$= 3.375980 - 0.050314 \cdot x_1 - 0.074111 \cdot x_2 - 0.398875 \cdot x_3 - 0.187106 \cdot (x_1)^2 - 0.111107 \cdot (x_2)^2 + 0.129261 \cdot (x_3)^2 - 0.847500 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.63 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.2575 \cdot x_2 \cdot x_3$
$Y_{\text{epo.ps.eugenyl}}$	$= 1.443217 + 0.084501 \cdot x_2 - 0.12704 \cdot x_3 - 0.090849 \cdot (x_1)^2 - 0.046664 \cdot (x_2)^2 + 0.07352 \cdot (x_3)^2 - 0.2775 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.17 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.205 \cdot x_2 \cdot x_3$

Tablo 4.8. Tepki (response) fonksiyonlarının herbir bağımsız değişkene göre ilk türevleri

Tepki	d/dX_1	d/dX_2	d/dX_3
$Y_{t-anetol}$	$+ 2.005 X_2 + 1.1675 X_3 = 0$	$+ 2.005 X_1 = 0$	$- 1.398121 + 1.1675 X_1 - 2.454732 X_3 = 0$
$Y_{metilkaevikol}$	$+ 0.317338 X_1 = 0$	$+ 0.200688 X_2 + 1.14625 X_3 = 0$	$- 0.205816 X_3 + 1.14625 X_2 = 0$
$Y_{himakalen}$	$+ 0.170728 = 0$	$- 0.094547 + 0.19125 X_3 = 0$	$+ 0.19125 X_2 - 0.22512 X_3 = 0$
$Y_{bisabolen}$			
$Y_{cis-anetol}$	$+ 0.023861 + 0.065448 X_1 = 0$	$- 0.039472 + 0.054844 X_2 = 0$	0
$Y_{anisaldehit}$	$+ 0.046322 - 0.09625 X_3 = 0$	$+ 0.12625 X_3 = 0$	$+ 0.035048 - 0.09625 X_1 + 0.12625 X_2 - 0.169164 + X_3 = 0$
$Y_{isoeugenyl}$			
$Y_{epo.ps.eugenyl}$			

Tablo 4.9. Optimum işleme ve üretim koşulları.

Tepki (Response)	Herbir tepki için optimum değerler (kodlu)	Herbir tepki için optimum değerler (gerçek) (P,T,t)	Herbir Tepkinin Optimum Değeri
$Y_{t-anetol}$	(0; 0.4759; -0.56956)	(100 bar; 41.415°C; 99.68 dak.)	87.792
$Y_{metilkaevikol}$	(0; 0; 0)	(100bar; 40°C; 120 dak.)	1.575
$Y_{himakalen}$	(0; +0.5819; -0.49436)		
$Y_{bisabolen}$			
$Y_{cis-anetol}$	(-0.36458; 0.7197; 0)	(95.66 bar; 42.14°C; 120 dak.)	0.261
$Y_{anisaldehit}$			
$Y_{isoeugenyl}$	(-0.647; 0.972; -1.004)		
$Y_{epo.ps.eugenyl}$	(0.732; -0.684; 0.226)		

Tepki-Yüzey Yönteminin Optimizasyonu

Bu değerlere göre her bir response'un kendi optimum değerine eşitlenmesiyle elde edilen **optimum üretim koşulları; (X1; X2; X3) değerleri üzerinden kodlu olarak (0.175; 0.881; -0.081) noktaları olup; gerçek değerleri:**

102 bar ekstraksiyon basıncı;

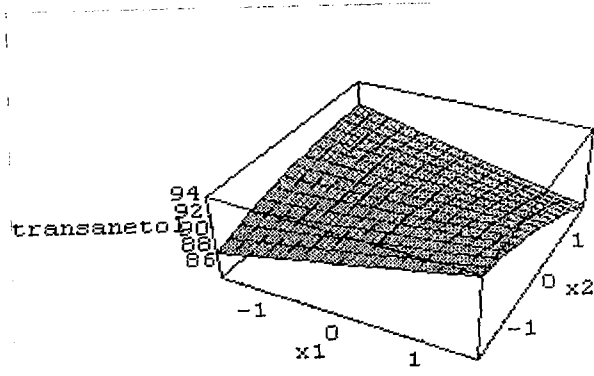
42.6°C ekstraksiyon sıcaklığı;

117.1 dakika ekstraksiyon süresi olarak hesaplanmıştır.

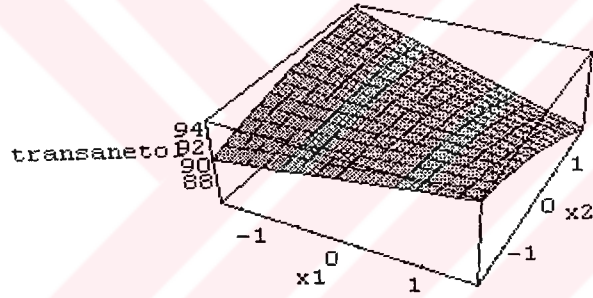
Ancak her zaman için kullanılmış olan deneme deseninde sadece taranmış olan alan sınırları içinde bir genelleme yapılabileceğinden model denklemler sadece çalışılan sınırlar için anlamlıdır.

Elde edilen modellerden yararlanarak MATEMATICA-2 paket programında göre çizilen tepki-yüzey (response surface) grafiklerinde (Şekil 4.6; 4.7; 4.8; 4.9; 4.10; 4.11) *trans*-anetol, *metil*-kavikol, γ -himakalen, β -bisabolen, *cis*-anetol ve anisaldehit bileşenlerinin sürenin 3 seviyede sabit tutulmasına karşılık basınç ve sıcaklıktan etkileşimlerini göstermektedir.

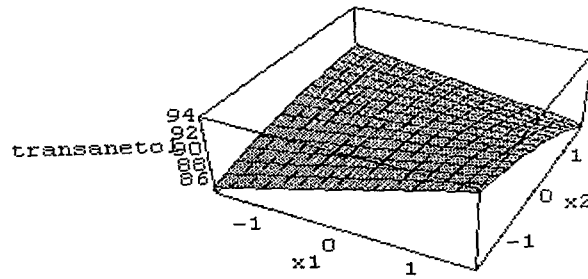
Grafikler incelendiğinde; sadece *trans*-anetolde bir maksimizasyon olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Şekilde işlem koşullarından biri olan ekstraksiyon süresinin $\alpha=1.682$; 0 ve 1.682 değerleri aralığındaki değişimini göstermektedir. Diğer tepki yüzey grafikleri (Şekil 4.7; 4.8; 4.9; 4.10; 4.11) de birlikte incelenecek olduğunda görüldüğü gibi sadece *trans*-anetol modelde maksimize edilmiş diğerlerinde minimizasyon çok bariz görülmektedir. Bu da bizim beklentilerimiz dahilindedir. Çünkü *trans*-anetol miktarının yükselmesi kaliteyi artırıcı en önemli etmendir. Şekil 4.6. kendi içinde incelendiğinde optimizasyon çalışması



(a)

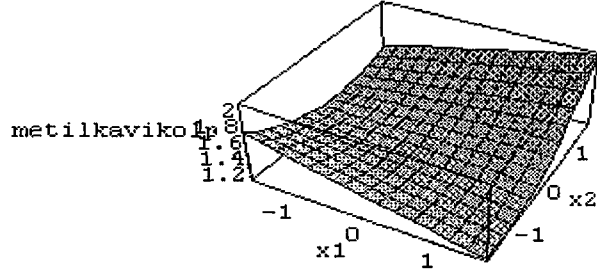


(b)

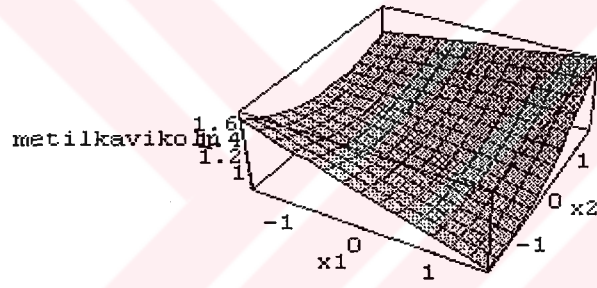


(c)

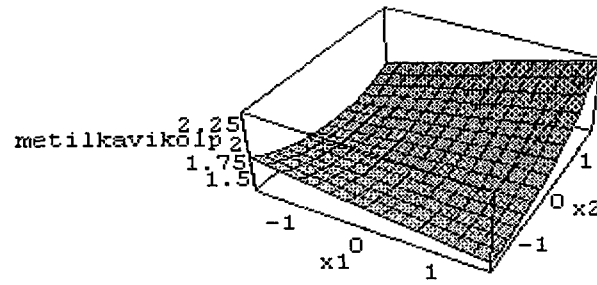
Şekil 4.6. *Trans*-anetolün basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=120$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri



(a)

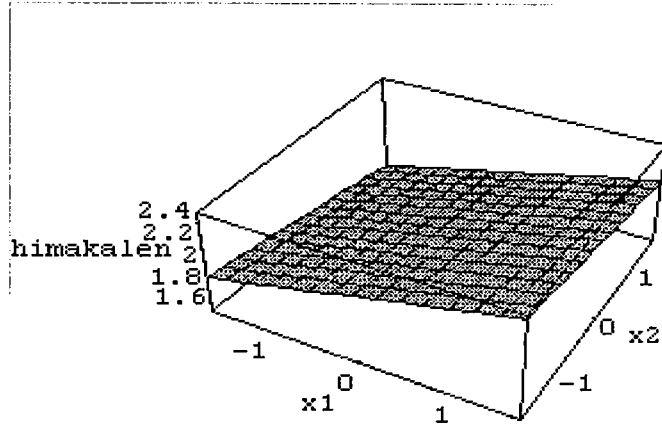


(b)

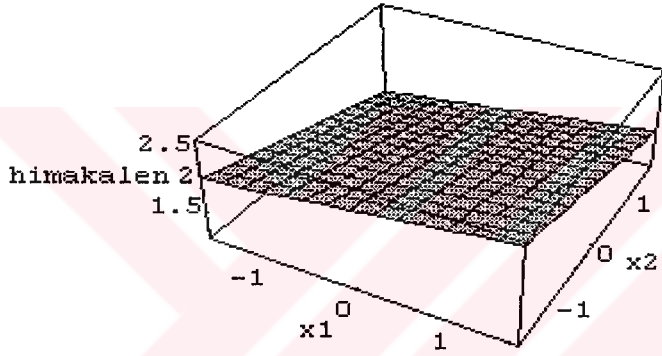


(c)

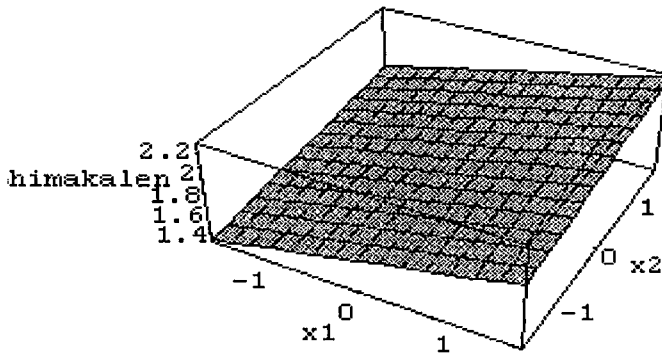
Şekil 4.7. *Metil-kavikolün basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=12$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri*



(a)

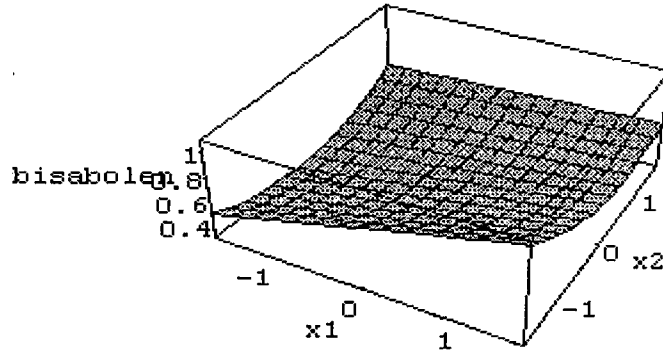


(b)

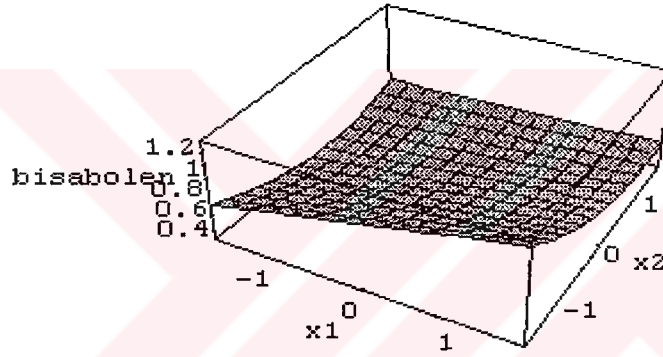


(c)

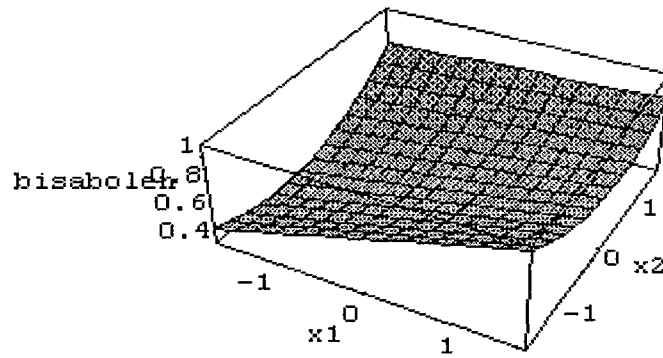
Şekil 4.8. *Gama*-himakalenin basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=12$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri



(a)



(b)

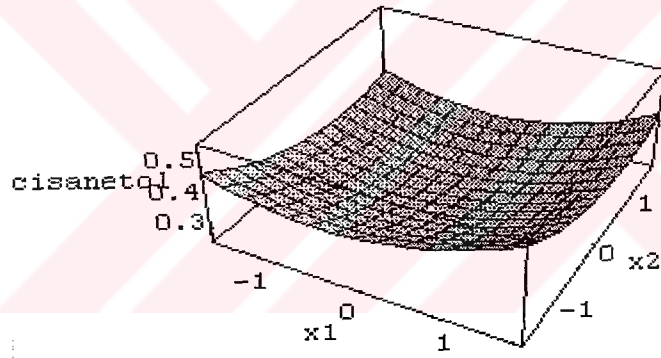


(c)

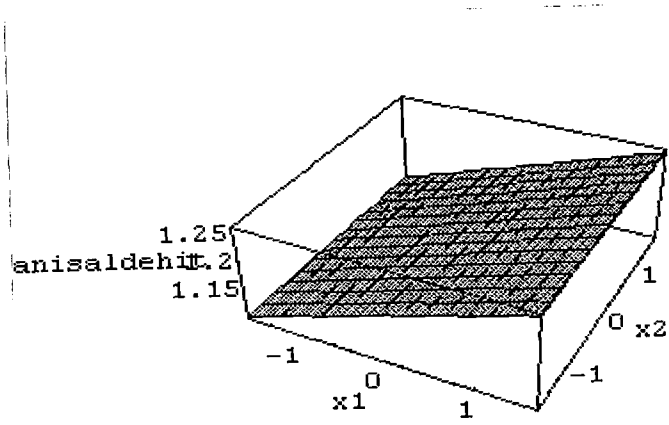
Şekil 4.9. *Beta*-bisabolenin basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=12$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri

bulgularına paralel olarak (b) grafiğinde optimum üretim koşullarına en yakın (117.1 dakika) ekstraksiyon süresinde, 102 basınç (kodlu 0.175 değerinde) ve 42.6°C sıcaklıkta (0.881) *trans*-anetolün maksimize olduğu görülmektedir. Tablo 4.8’de 1.türevleri alınmış olan herbir tepki fonksiyonunun bağımsız değişkenlere göre alınan 2.türev sonuçlarından da herbir tepki için maksimizasyon mu minimizasyon mu olup olmadığı durumu anlaşılabilmektedir. Buna göre 2. türev sonucunun eksi (-) değerli çıkması, maksimizasyon; artı (+) değerli çıkması ise minimizasyon varlığını göstermektedir.

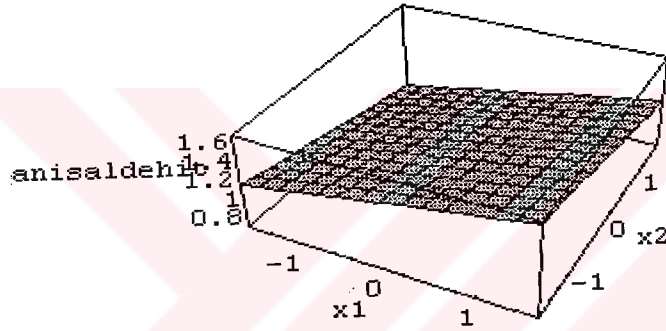
Bu arada herbir tepki için elde edilen modellerden yararlanarak, **hesaplanan ve GC çıktıları olan gerçek değerlerden** çizilen grafikler Şekil 4.12 ve 4.13.’de görülmektedir. Bu tablo ve şekiller incelendiğinde model denklemlerden hesaplanarak bulunan ve gerçekleşmiş değerlerin birbirlerine çok yakın olduklarını göstermektedir. Bu da yine (sadece incelenen sınırlar içinde) elde edilen modellerin uygunluğunu göstermektedir. Örneğin *trans*-anetol dikkate alındığında (Şekil 4.12) 1, 4, 6 ve 14 nolu denemelerde değerler arasındaki fark biraz artmasına rağmen genellikle birbirlerine çok yakın noktalar bulunmuştur.



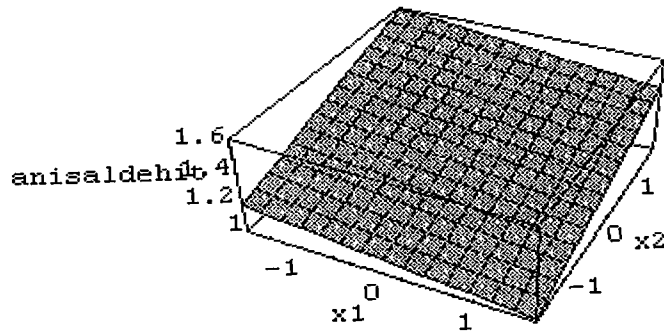
Şekil 4.10. *Cis*-anetolün basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=12$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri



(a)

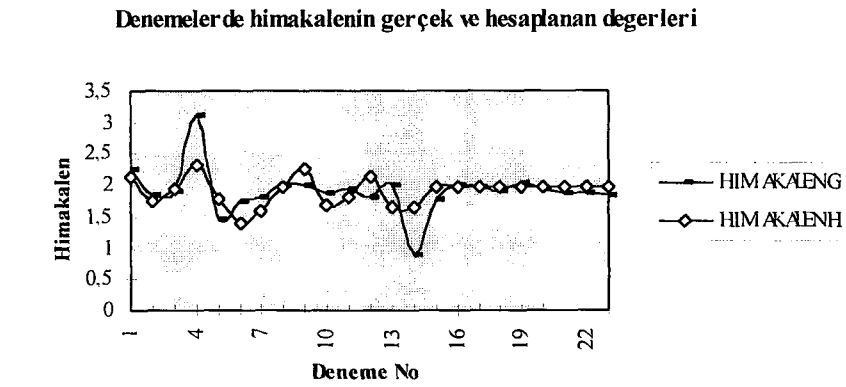
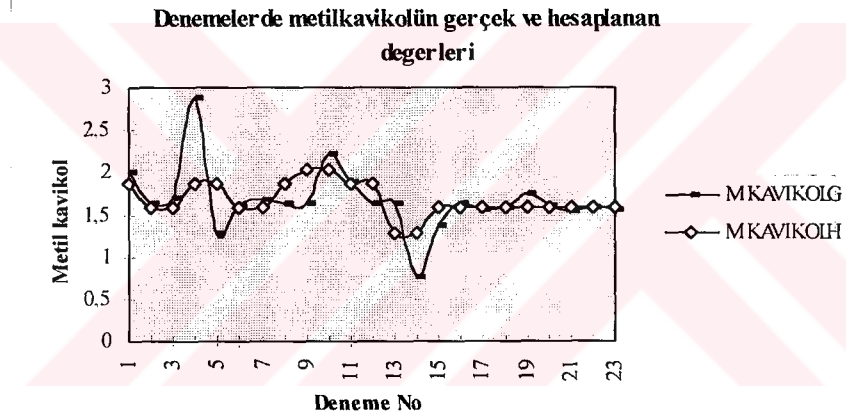
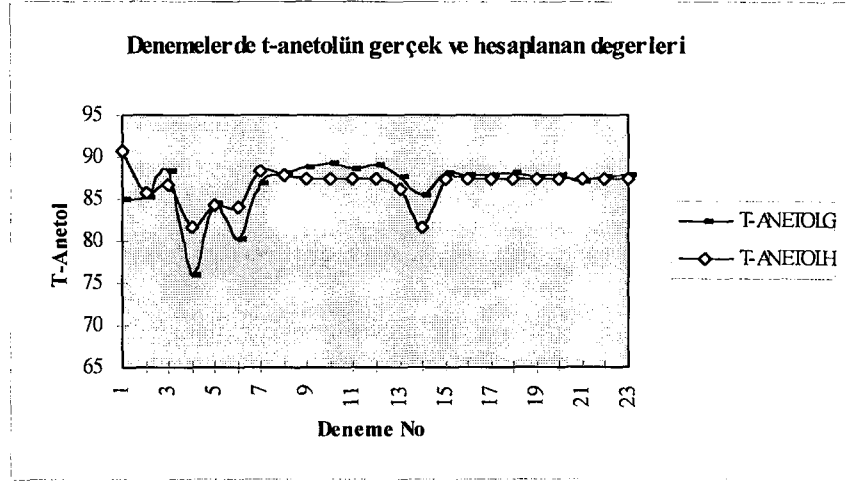


(b)



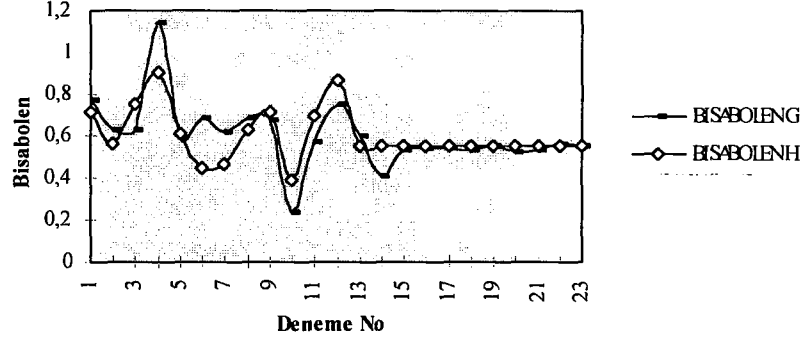
(c)

Şekil 4.11. Anisaldehytin basınç (x_1) ve sıcaklığa (x_2) bağlı olarak (a) $t=60$ dak.; (b) $t=12$ dak.; (c) $t=180$ dak. ekstraksiyon süreleri için değişimini gösteren tepki-yüzey grafikleri.

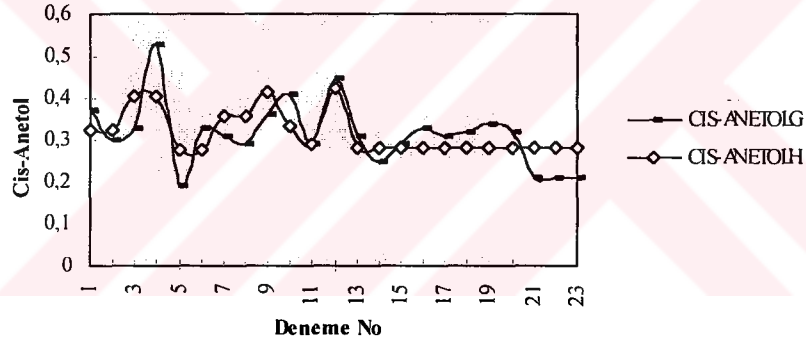


Şekil 4.12. Denemelerde *trans*-anelol, *metil*-kavikol ve γ -himakalenin gerçek ve hesaplanan değerleri

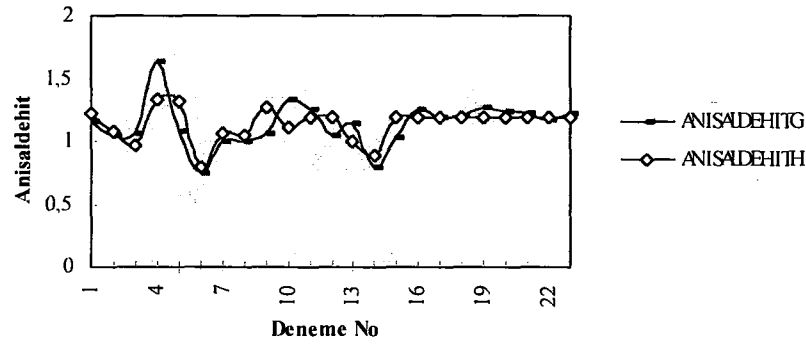
Denemelerde bisabolenin gerçek ve hesaplanan değerleri



Denemelerde cis-anetolün gerçek ve hesaplanan değerleri



Denemelerde anisaldehytin gerçek ve hesaplanan değerleri



Şekil 4.13. Denemelerde β -bisabolen, *cis*-anetol ve anisaldehytin gerçek ve hesaplanan değerleri

BÖLÜM 5.

SONUÇLARIN ÖZETLENMESİ VE YORUMLAR

Bu çalışmada anason tohumunun süperkritik karbondioksit ile ekstraksiyonunda kalitenin iyileştirilmesi için koşullar optimize edilmiştir.

Bunun için 3 değişkenli 5 kademeli Merkezil Bileşik Deneme Deseni kullanılmış olup 23 deneme noktasında çalışılmıştır. Değişkenler olarak basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi olup; bu değişkenlerin değer aralıklarının tespitinde daha önceki çalışmalar ve literatür bulgularından yararlanılmıştır. Basınçta 80-120 bar aralığında; sıcaklıkta 35-45 derece aralığında ve ekstraksiyon süresinde 60 -180 dakika arasında 5 eşit seviye seçilmiştir. Sıcaklık ayarlamalarında aletin daha yüksek sıcaklıklarda çalışması sağlanamadığından sadece 45°C'ye kadar çıkılabilmektedir.

Bu koşullarda tepki-yüzey yöntemine göre yapılan optimizasyonda en uygun üretim koşullarının incelenen sınırlar içinde **102.0 bar basınç; 42.6°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 117.1 dakika ekstraksiyon süresiyle** optimum kalitede anason esansiyel yağı elde edileceği belirlenmiştir.

Eldeki imkanlar dahilinde anason esansiyel yağı üretiminde koşullar optimize edilmeye çalışılmıştır. Ancak baştada belirtildiği gibi partikül büyüklüğü çok dar sınırlar içinde tutulamamış; ekstraksiyonda verim tespitleri de mevcut koşullarda çok güvenilir bulunmadığından yapılmamıştır. Bu konu üzerinde daha sonraki yapılması düşünülen araştırmalarda bu ayrıntılar üzerinde daha detaylı durulmasının bu çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

ADAŞOĞLU, N., KARACA,F., BOLAT, E., DİŇER, S., (1992), Defne yaprağından süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile esansiyel yağ eldesi. Gıda Sanayii, (6), 4, 65-68.

ADAŞOĞLU, N., DİŇER, S., BOLAT, E., (1994), Supercritical fluid extraction of essential oil from Turkish lavender flowers. The Journal of Supercritical Fluids, 7, 93-99.

ANON, (1976), The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs. 9. Edition. Ed: Martha Windholz.Merck,Co., Inc. N.J., U.S.A.

ANON, (1981), Food Chemical Codex, 3rd edn. National Academy Press, Washington.

ANON, (1991), Experimental Design Software. Papers of Statistical Programs Company, Houston, USA.

ANON, (1997), Türkiye İstatistik Yıllığı, T.C.Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. Yayın No: 2048, s. 49.

AOAC, (1990), Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists. Ed. Sydney Williams, 15 Edn., Arlington, AOAC, Inc.

BAYTOP, T., (1963), Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli bitkileri. İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayın No: 1039-59, s. 297-300, İstanbul.

- BLENFORD, D. E. (1983),** The potential of carbondioxide as an extraction solvent in “Progress in Food Engineering” Ed. C. Cantarelli and C. Peri Forster, Kusnacht, pp. 207-216.
- BOTT, T.R., (1982),** Fundamentals of carbondioxide in solvent extraction. Chemistry & Industry, 12, 394-396.
- BROGLE, H., (1982),** As a solvent: its properties and applications. Chemistry & Industry, 12, 385-390.
- CEYLAN, A. (1987),** Tıbbi Bitkiler-2. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. Yayın No. 481, s. 1-18,
- DAVIS, C.B., (1990),** Purification of anethole by crystallization. United States Patent. Patent Number: 4,902,850. Date of Patent::Feb, 20, 1990.
- DEANS, S.G., RITCHIE, G., (1987),** International Journal of Food Microbiology (5) 165-180.
- DOĞAN, A., BAYRAK, A., (1981),** The Year Book of Faculty of Agriculture, Ankara.
- EMBONG, M. B., HADZIYEV, D., MOLNAR,S., (1977),** Essential Oil From Spices Grown in Alberta. Anise Oil (*Pimpinella anisum*).Canadian Journal of Plant Science (57) 681-688.
- GERHARD, U. (1968),** Routineuntersuchungen von Gewürzen auf Atherische Ölgehalte und Andere Inhaltstoffe, Die Fleischwirtschaft (11), 1482-1484.
- GUENTHER,E., (1972),** The Essential Oils. Volumes 1 ve 4, New York.

- HAWTORN, S.B., KRIEGER, M.S., MILLER, D.J., (1988),** Analysis of flavour and fragrances compounds using SFE coupled with GC. *Analytical Chemistry*, 60 (5) March 1, 472-477.
- HIŞIL, Y., ÜNLÜ, N., (1996),** Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon teknolojisi ve gıda sanayiindeki uygulamaları. *Gıda Teknolojisi* (8) 47-54.
- HOYER, G.G., (1985),** Extraction with supercritical fluids: Why, how, and so what, *Chemtech*, (7) 440-448.
- INCEKARA, F., (1979),** Endüstri bitkileri ve islahı. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi (4) 171-175. Yayın No: 84, Bornova.
- KARAALİ, A., BAŞOĞLU, F.N., (1991),** Anason tohumları ve anason esans yağı üzerinde bir araştırma. *Gıda Sanayii* (21) 49-53.
- KARAALİ, A., BAŞOĞLU, F.N., (1995),** Essential oils of Turkish anise seeds and their use in the aromatization of raki. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung* (200) 440-442.
- LARSON, K., A., KING, M. L. (1986),** Evaluation of supercritical fluid extraction in the pharmaceutical industry. *Biotechnology Progress* (2) 73-82.
- MARTIN, P.G., (1979),** Manuals of Food Quality Control, FAO Food and Nutrition Paper, No. 14/3.
- Mc HUGH, M., KRUKONIS, V.J., (1986),** Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice. Butterworth Publishers, Boston.

OSZAGYAN, M., SIMANDI, B., SAWINSKY, J., KERY, A., LEMBERKOVICS, E., FEKETE, J., (1996), Supersritical Fluid Extraction of Volatile Compounds from Lavandin and Thyme. *Flavour and Fragrance Journal* (11) 157-165.

ÖLMEZ, H., (1998), Araştırma-Geliştirme Projelerinde Deneme Desenlerinin Kullanılması. TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi Gıda Bilimi ve Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Seminer Notları. 27 Mayıs 1998, Gebze.

ÖZER, E., PLATİN, S., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö., GOTO, (1992), Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Spearmint Oil From Turkish Mint-Plant Leaves. *Doğa-Turkish J. of Food Chemistry* (16) 273-283.

PALA, M., ÖZER, F. , (1993), Supercritical fluid extraction (SFE) and food applications. The Fourth International Congress on Food Industry “New Aspects on Food Processing, 19-23 April, 1993, Çe°me-Turkey” Congress Proceedings , Ege University Press, 198-214, Izmir.

PALA, M., SAYGI, B., (1988), Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon ve gıda sanayiinde kullanım alanları. *Gıda Sanayii* (5) 9-14.

PEKYARDIMCI, Ş., (1991), Süperkritik akışkanlar teknolojisi. *GIDA* 16 (6) 407- 411.

RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A., DANIELS, J.A., (1986a), Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modelling methods, *Food Tech.*, (6) 55-65.

RIZVI, S.S.H., DANIELS, J.A., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A., (1986b), Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications, *Food Tech.*, (7) 57-64.

- SCHORMÜLLER, J., (1970),** Alkoloid haltige Genussmittel, Gewürze, Kochalz;
Handbuch der Lebensm. Chemie, Band IV, s. 559-560, Springer Verlag.
- SHUKLA, H.S., TRIPATHI, S.C., (1987),** Antifungal substance in the essential of
anise, Agriculture of Biological Chemistry, 51 (7), 1991-1993.
- SÖYLER, M., ADAŞOĞLU, N., DİNÇER, S., KUYULU, A., BOLAT, E., (1992),**
Anason tohumunda süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle esansiyel yağ
eldesi . Gıda Sanayii (6) 38-43.
- STAHL, E., SCHUTZ, E., MANGOLD, H.K., (1980),** Extraction of seed oils with
liquid and supercritical carbon dioxide. Journal of Agricultural Food
Chemistry (28) 1153-1157.
- TEMELLİ, F., BRADDOCK, R. J., CHEN, C. S., NAGY, S., (1988),** Supercritical
carbon dioxide extraction of terpenes from orange essential oil. In
“Supercritical Fluid Extraction and Chromatography,” ed. B. A.
Charpentier ve Sevenants, ACS Symp. Series No. 366.
- THOMPSON, D., (1982),** Response Surface Experimentation. Journal of Food
Processing and Preservation (6)155-188.
- WETHERILT, H., PALA, M., (1994),** Herbs and Spices Indigenous to Turkey.
Elsevier Publishing Company, London.
- WIJESEKARA, R.O.B., (1983),** Practical Manual on: The Essential Oils Industry,
Austria, 3-7.

ÖZGEÇMİŞ

Ankara’da 2 Mayıs 1958 tarihinde Ankara’da doğmuş olan Fatma Nevin BAŞOĞLU, 1975’de İzmir Kız Lisesi, 1979’da Ege Üniversitesi Gıda Fakültesi’ni bitirmiştir. Meslek stajlarını 1977 yılında PINAR Süt ve Mamülleri Fabrikası (Kemalpaşa, İzmir) ile 1978 yılında ÜNİLEVER-İstanbul Fabrikası’nda yapmıştır. İ.Ü. İşletme Fakültesi İşletme İktisadı Enstitüsü’nün 1980 yılındaki “23. Dönem İşletmecilik İhtisas Programı” nı tamamlamış olup, daha sonra 1993-1998 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi “Gıda Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Programı” na devam etmiştir.

Mesleki çalışmalarına 1980 İzmir’de ÇOBAN Et ve Mamülleri Fabrikası’nda imalat sorumlusu olarak başlamış olup, 1981-1986 yılları arasında SCHWEPPE (ÇUKUROVA Gıda San.A.Ş.)-İstanbul Fabrikası’nda Kalite Kontrol Müdürü olarak çalıştıktan sonra 1986-1998 yılları arasında TÜBİTAK-MAM Gıda Bilimi ve Teknolojisi Araştırma Enstitüsü’nde (Gebze/KOCAELİ), çeşitli proje çalışmalarında araştırmacı ve yürütücü olarak devam etmiştir. Malezya PORİM’de (Palm Oil Research Institute of Malaysia) (1993) farklı kızartma yağlarında kalite kriterlerinin incelenmesi ile ilgili özel bir eğitim programı ve ÇEK Cumhuriyeti’nde (1997) UNIDO-UNDP tarafından düzenlenen “Advanced Technologies in Food Engineering” konulu eğitim programlarına katılmıştır.

Balların saflığının belirlenmesi, counter-current extractor kullanılarak pekmez üretimi, meyve-sebze işleme teknolojileri (ultrafiltrasyon/revers osmosis), gazlı alkolsüz içecekler, esansiyel yağlar ve kızartma yağları konularında çeşitli araştırma ve çalışmaları bulunmaktadır. Mayıs 1998’den beri ÇAMLICA Alkolsüz İçkiler San. A.Ş. İSTANBUL-Fabrikası’nda Kalite Güvence Müdürü olarak görev yapmaktadır. Çeşitli konularda yayınlanmış olan toplam 22 iç ve dış yayını bulunmaktadır.

Yazın ve yayınlar
1998-2000