

2234

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE KÖKENLİ PİRİNA YAĞINDAN SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ ASİTLERİNİN GİDERİLMESİ ÜZERİNDE BİR İNCELEME

DOKTORA TEZİ

Yük.Müh. Selma TÜRKAY

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih: 29 Nisan 1985
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Ağustos 1985

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi: Prof. Dr. Halidun CİVELEKOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cevdet AYDOĞAN
Prof. Dr. Mualla TUĞTEPE

İTÜ KİMYA-METALURJİ FAKÜLTESİ OFSET ATÖLYESİ
AĞUSTOS, 1985

Yükseköğretim Kurumu
Dokümantasyon Merkezi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	III
SUMMARY: An investigation on the deacidification of Turkish sulphur olive oil by liquid-liquid extraction	V
1. GİRİŞ VE AMAC	1
2. TEORİK BÖLÜM	
2.1. Pirina Yağı Hakkında Teknolojik Bilgi	2
2.1.1. Pirina Yağının Kimyasal Yapısı	2
2.1.1.1. Yağ Asitleri Bileşimi	4
2.1.1.2. Yağ Asitlerinin Esterleri	7
2.1.1.3. Sabunlaşmayan Maddelerin Bileşimi	7
2.1.2. Türkiye ve Dünyada Pirina Yağı Üretimi	9
2.2. Bitkisel Yağlardan Asit Gidermek İçin Uygulanan Yöntemler Hakkında Kısa Bilgi	10
2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Bitkisel Yağlardan Asit Gidermek Üzere Yapılmış Olan Çalışmalar	16
3. DENEYSEL BÖLÜM	26
3.1. Pirina Yağı ve Heksan Karışımının (Misella) Sulu Etil Alkol Çözeltileri İle Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunun İncelenmesi	26
3.1.1. Zeytin Yağı-Oleik Asit Karışımı Misellasının Sulu Etil Alkol Çözeltileri İle Ekstraksiyonu	26
3.1.2. Pirina Yağı Misellasının Sulu Etil Alkol Çözeltileri İle Ekstraksiyonu	34
3.1.3. Yağda Bulunan Kısmi Gliseridlerin Ekstraksiyona Etkisi	38
3.1.4. Çözücü: Misella Oranının Ekstraksiyona Etkisi	42
3.1.5. Misellada Yağ: Heksan Oranının Ekstraksiyona Etkisi	44
3.1.6. Pirina Yağı Misellasının Heksanla Doyurulmuş % 70 ve 80'lik Etil Alkol Çözeltileri İle Çok Kademeli Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	45
3.1.6.1. Çok Kademeli Doğru Akım Ekstraksiyonu	45
3.1.6.2. Çok Kademeli Ters Akım Ekstraksiyonu	53

	<u>Sayfa</u>
3.1.7. Sonuçların Değerlendirilmesi	57
3.2. Pirina Yağının % 90'lık Metanol Çözeltisi İle Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunun İncelenmesi	61
3.2.1. Farklı Pirina Yağı Örneklerinin % 90'lık Metanol Çözeltisi İle Tek Kademeli Ekstraksiyonu	63
3.2.2. Farklı Pirina Yağı Örneklerinin % 90'lık Metanol Çözeltisi İle Çok Kademeli Ters Akım Ekstraksiyonu	67
3.2.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	75
3.3. Pirina Yağından Serbest Yağ Asitlerini Gidermek Üzere Etanol ve Metanol İle Uygulanan Ekstraksiyon Sistemlerinin Karşılaştırılması	79
4. DENEYSEL SONUÇLARIN GENEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	82
KAYNAKLAR	86
TEŞEKKÜR	92
ÖZGEÇMİŞ	93

Ö Z E T

Bu çalışmada, yüksek asitli bitkisel yağlardan pirina yağının yemeklik olarak değerlendirilmesi amacı ile, uygulanması gereken rafinasyon işlemlerinin ilk aşaması olan serbest yağ asitlerinin giderilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu konu üzerinde yapılan literatür incelemesine dayanarak, düşük bir nötr yağ kaybı ile asit giderme işlemini gerçekleştirmek ve aynı işlem ile doğrudan doğruya yüksek oranda serbest yağ asitleri içeren bir yan ürün elde etmek amacı ile, pirina yağının iki farklı çözücü sistemi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir.

- 1- Pirina yağının heksandaki çözeltisinin (misella'nın) çeşitli konsantrasyondaki sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonu,
- 2- Pirina yağının % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonu.

Misellanın etil alkol ile ekstraksiyonunda, önce pirina yağının serbest asit içeriği, kısmi gliserid içeriği, misellanın bileşimi, sulu etil alkol çözeltilerinin bileşimi gibi çeşitli faktörlerin bu işleme etkisi incelenmiştir. Bu deney serisi sonuçlarının değerlendirilmesi ile, düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi için misellanın % 70 veya % 80'lik etil alkol ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygun olduğu, ancak bu çözücülerin önce heksan ile doyurulması gerektiği anlaşılmıştır.

Daha sonra, bir pirina yağı örneği misellasına, heksanla doyurulmuş % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile çok kademeli doğru ve ters akım ekstraksiyonları uygulanmış ve özellikle ekstrakte edilebilen yağ asitleri miktarının teorik olarak hesaplanabilen aynı değere genel olarak çok iyi uyduğu saptanmıştır.

Buna dayanarak, herhangi bir pirina yağındaki serbest yağ asitlerini istenen oranda gidermek için, gerekli olan çözücü miktarını ve kademe sayısını ters akım ekstraksiyonu için belirlemek mümkün olmuştur. Bu açıdan yapılan değerlendirmede çözücü olarak % 80'lik etil alkolün ekstraksiyon için daha uygun olduğu ortaya çıkmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, farklı pirina yağı örneklerinin % 90'lık metanol çözeltisi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir.

Bu konu üzerinde yapılan ön deneylerde, birçok hallerde pirina yağının % 90'lık metanol ile kuvvetli bir emülsiyon oluşturduğu, ancak % 90'lık metanol çözeltisine adi tuz ilavesi ile bu emülsiyonun önlendiği ortaya çıkmıştır.

Serbest asit içeriği % 35 ile % 60 arasında değişen üç pirina yağı örneği ile aynı koşullarda % 90'lık metanol ile yapılan ters akım ekstraksiyonu sonunda, herbir örnekte bulunan serbest asitlerin hemen hemen aynı oranda giderildiği ve bu işlem sırasında trigliserid kaybının pratik olarak yok denecek kadar az olduğu saptanmıştır.

Yine bu deneylerin sonunda, pirina yağından % 90'lık metanol ile çekilen ekstrakt fazlarında, serbest yağ asitleri ile metanolün esterleşmesi neticesinde, çok az da olsa yağ asitlerinin metil esterlerinin olduğu ve ortamda bulunan tuzun bu reaksiyonu hızlandırdığı anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, gerek pirina yağı misellasını % 80'lik etil alkol ile ve gerek pirina yağının doğrudan doğruya % 90'lık metanol ile ekstrakte ederek, düşük bir trigliserid kaybı ile serbest yağ asitlerini gidermenin mümkün olduğu ve nihai rafinasyon için uygun vasıfta ön rafinasyonu bir yağın elde edilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca söz konusu işlemlerde ekstrakt olarak ele geçen ve ortalama olarak % 84-86 oranında serbest asit içeren ürünün teknik oleik asit olarak değerlendirilebileceği ortaya çıkmıştır.

Türkiye'de zeytin tarımı ve zeytin yağı üretiminin potansiyeli dikkate alınırsa, bu sanayi branşının bugüne kadar çok iyi değerlendirilemeyen bir yan ürünü olan pirina yağından hem yemeklik yağ üretimi ve hem de endüstriyel ürünler arasında önemli bir yer olan teknik oleik asit üretimi imkanlarına bu çalışmada belli bir açıklık getirilmiştir.

S U M M A R Y

An investigation on the deacidification of Turkish sulphur olive oil by liquid-liquid extraction

In this study, the removal of free fatty acids from the sulphur olive oil with a low refining loss and the recovery of fatty acids as a by-product were investigated.

Sulphur olive oil is obtained from the pressed olive cakes by solvent extraction. Even though it originates from the same fruit as the olive oil, which may partly consumed without being refined, most of the sulphur olive oil cannot be neutralized by the classical sodium hydroxide method, as this way of refining is not normally applied to oils containing more than 10 % free fatty acids. The high free fatty acid content of the sulphur olive oil is mainly due to the rapid enzymatic hydrolysis of the tryglicerides during the storage time passed between the pressing and the extraction of the cakes. As a result of this unavoidable change, the free fatty acid content of the oil may increase up to 70 % percent.

Sulphur olive oil, therefore, may be considered somehow as a high potential fatty acids source because it may contain most of its component fatty acids readily in a free state. For this reason, the main object of this study being the deacidification of the sulphur olive oil with a low refining loss, but the recovery of pure grade fatty acids as a by-product is also simultaneously considered.

Based on the literature survey, two solvent systems were chosen for the removal of free fatty acids with a low loss of neutral oil by liquid-liquid extraction:

- 1- Extraction of the solution of the sulphur olive oil in hexane (miscella) with aqueous ethanol solutions,
- 2- Extraction of the sulphur olive oil with aqueous 90 % methanol solution.

At first, in order to determine the effect of different working parameters on the extraction, a series of single stage extraction experiments were carried out. In order to investigate the effect of free fatty acid content variation of the oil in the system, instead of using directly sulphur olive

oil, synthetically prepared mixtures of olive oil and oleic acid were used and hexane-miscella from these mixtures were extracted with aqueous ethanol solutions at room temperature.

In a complementary series of experiments, a sulphur olive oil-miscella was extracted under similar conditions and results thus obtained, especially with 96 % aqueous ethanol, were different from those of the olive oil-oleic acid mixtures. Similarly, when the same sulphur olive oil sample was extracted after 8 months of ageing, results were also different from those of the fresh oil.

The difference in these results was mainly due to the impurity content of the sulphur olive oil. This was concluded clearly from the experiments carried out later on the synthetical oil which contained similar free fatty acid content, but with differing partial glycerides content. These experiments proved that the partial glycerides present in the oil, increased the solubility of both free acids and tryglicerides in 96 % aqueous ethanol.

However, when the water content of alcohol was increased, the effect of the impurities on the extraction was decreased. In practice, from oils with differing amounts of partial glycerides, nearly equal amounts of free fatty acids were extracted using 80 % aqueous ethanol. Even though the amount of extracted neutral oil was increased slightly under these conditions, the investigation of the extracts by thin layer chromatography showed that only minor amounts of tryglicerides were present in the extract obtained with 80 % aqueous ethanol.

Similarly, when the extracts obtained from the sulphur olive oil, using 80 % or more dilute ethanol solutions, were subjected to an analysis by thin layer chromatography, it was found that these extracts also contained impurities, such as partial glycerides, unsaponifiable matter, oxyacids, the main component being the free fatty acids. In practical terms no tryglicerides were lost from the original oil.

As a result of these experiments it is concluded that to ensure the deacidification with a low neutral oil loss, it is appropriate to extract the miscella with 70 % or 80 % aqueous ethanol. It was also noted from these experiments that the solvents must be saturated with hexane before extraction.

Changing oil: hexane ratio in miscella between 1:2 to 2:1 (by weight) did not have any significant effect on the extraction results.

Later a sulphur olive oil (with 36,8 % acidity) miscella was subjected to a laboratory scale cross-current multistage extraction with hexane saturated 70 % aqueous ethanol. It was observed that the extraction factor related to free acids was constant for each extraction stage. Therefore, the extraction factor determined for the first stage may be used to calculate the extracted free fatty acid percentage for cross-current and countercurrent multistage extraction according to equations 1 and 2 (p.48)(67).

This approach was used to calculate the extracted fatty acid percentages of the multistage cross-current extraction with 70 % and 80 % aqueous ethanol using equation 1. Results thus obtained were in close agreement with the experimental data.

For the countercurrent multistage experiments "Batch Simulation of Continuous Processes" was used and the experimental results were also in agreement with the calculated values using equation 2.

Based on the above results, it is possible to determine the amount of solvent and the number of stages required for countercurrent extraction to remove the desired amount of free fatty acids from a given sulphur olive oil, using 70 % or 80 % aqueous ethanol. Comparison of the results for these two solvents from this point of view showed that 80 % aqueous ethanol was more suitable.

In this way, even though it was possible to predict the amount of fatty acids that would be extracted from a given sulphur olive oil in various extraction conditions, it was not possible to predict the amount of neutral oil applying equations 1 and 2. However, generally the percentage of extracted neutral oil being so small compared with the amount of free fatty acids, it would be, therefore, possible to calculate the yield and composition of the raffinate, and as well as of the extract which would be obtained from a sulphur olive oil of given composition. In fact, results calculated in this way were found to be in close agreement with the experimental data.

In the second part of this study, the extraction of different sulphur olive oil samples with 90 % aqueous methanol was investigated.

At first the literature survey on the phase diagram data of the sulphur olive oil/free fatty acids/90 % methanol system was done(47). It has been thus noted that the impurity content of the raw oil has a notable effect on the phase diagram. Therefore, it was expected that this phase diagram would vary in accordance with the composition of each individual sulphur olive oil. For this reason, the investigation was oriented to study the extraction of different sulphur olive oil samples with 90 % aqueous methanol.

In the early stage of the experiments, by the extraction of samples with the highest free fatty acid content, the occurrence of a strong emulsion was observed. However, the addition of common salt to the solvent prevented absolutely this emulsion.

As base for the orientation of the further experiments, "Batch Simulation of Continuous Processes" was applied for the countercurrent extraction of 3 different oil samples, with differing free fatty acid content, under similar conditions. As a result of these experiments, the equilibrium distribution diagram (on the solvent free basis) for the sulphur olive oil/free fatty acids/90 % aqueous methanol system was developed, and for each of the oil samples a different equilibrium curve was obtained. It was concluded, therefore, that the phase diagram of this system is affected by the individual composition of each sulphur olive oil sample.

On the other hand, these experiments showed that an esterification reaction between free acids and methanol in the extract phases occurred. It was also observed that the salt present in the medium, increased the rate of this reaction.

As an another result of the countercurrent extractions of the sulphur olive oil samples with free acid contents varying from 35 % to 60 % under similar conditions it was concluded that the removal of free acids from each of the samples amounted in similar percentages. At the end of this experiments, the thin layer chromatographic analysis of extracts confirmed that the apparent neutral oil losses in

these deacidification processes were mainly due to partial glycerides, unsaponifiable matter and other impurity content of the oil. The real triglycerides loss was just minimal.

At the last stage of this study, countercurrent extraction experiments for sulphur olive oil samples with similar free fatty acid contents (practically 36 %), using 80 % aqueous ethanol and 90 % aqueous methanol were compared.

In the first experiment, solution of 1 part oil and 0,68 part hexane was extracted with 7 parts of hexane saturated 80 % aqueous ethanol in 5 stages. At the end of this extraction, 60,17 parts of a raffinate with 4,0 % free fatty acid content and 39,83 parts of an extract with 86,4 % free fatty acid content were obtained.

In the second series of extraction, 6,5 parts of 90 % aqueous methanol (containing 0,2 g NaCl/lit) was used for 1 part of oil in 5 stages and 60,75 parts of a raffinate with 4,40 % free fatty acid content and 39,25 parts of an extract with 83,7 % free fatty acid content were obtained.

It was concluded from this comparison that there was no significant difference in the amounts and compositions of the products for both of the solvent systems.

As a result of this study, it is showed that the removal of free fatty acids from the high acidity sulphur olive oil can be performed with a low refining factor (1,10-1,12) and a preredefined oil and fatty acids of technical grade can be obtained.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu incelemede, pirina yağının yemeklik bir yağ olarak değerlendirilmesi amacı ile, uygulanması gereken rafinasyon işlemlerinin ilk aşaması olan serbest yağ asitlerinin giderilmesi üzerinde çalışılmıştır.

Pirina yağı, preslenerek yağı kısmen çıkarılmış olan zeytin küspesinden çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen bir yağdır. Zeytin yağı ile aynı meyveden elde edilmesine ve zeytin yağının çoğu hallerde rafine edilmeden dahi yemeklik olarak tüketilebilmesine rağmen, çoğu pirina yağının klasik sud-kostik yöntemi ile nötralize edilmesi dahi mümkün değildir. Çünkü, özellikle presten çıkan küspede ekstraksiyon uygulamasına kadar geçen süre içinde oluşan trigliseridlerin enzimatik hidrolizi sonucu, pirina yağının serbest asit içeriği % 70'e kadar varan değerlere çıkabilir. Dolayısıyla, yüksek asitli pirina yağlarını yemeklik olarak değerlendirmek için, önce içerdiği serbest yağ asitlerinin düşük bir nötr yağ kaybı ile giderilmesi gerekir. Bu konu üzerinde, özellikle dünya zeytin yağı ve pirina yağı üretiminin büyük bir kısmını karşılayan İtalya ve İspanya'da birçok çalışmalar yapılmıştır.

Bilindiği gibi, Türkiye'nin de diğer Akdeniz ülkeleri gibi, dünya zeytin yağı ve pirina yağı üretiminde önemli bir yeri vardır, ancak birçok pirina yağı üreticisi ülkeler, ürettikleri pirina yağının büyük bir kısmını yemeklik olarak değerlendirirken, yurdumuzda pirina yağı sadece sanayi yağı olarak ve genellikle sabun yapımında kullanılmaktadır.

Yurdumuzda da pirina yağının yemeklik olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmaların yararlı olacağı kuşkusuzdur. Bu nedenle sunulan bu çalışmada, pirina yağının yemeklik olarak değerlendirmek için, düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi ana konu olarak ele alınmış, ancak bu uygulamada yan ürün olarak yüksek safiyette serbest yağ asitlerinin üretim imkanları da göz önünde tutulmuştur. Çünkü pirina yağı herhangi bir kimyasal hidroliz işlemine lüzum kalmadan, yapısında yer alan yağ asitlerinin önemli bir kısmını serbest olarak içerebildiğinden, aynı zamanda potansiyelli bir yağ asiti kaynağı durumundadır.

Bu nedenle, tek ve basit bir işlem ile her iki amacı gerçekleştirmek üzere, bu çalışmada pirina yağından sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderilmesi ele alınarak derinliğine incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 PİRİNA YAĞI HAKKINDA TEKNOLOJİK BİLGİ

Pirina yağı (orujo oil, sulphur olive oil, olive husk oil, olive oil foots), preslenerek yağı çıkarılmış olan zeytinin küspesinden çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ve bu nedenle zeytin ağacının (olea europea var. sativa) meyvesine dayalı olan bir bitkisel yağıdır.

Bilindiği gibi zeytin tanelerinin ezildikten sonra genellikle hidrolik preslerde sıkılması ile zeytin yağı ve sulu fazı teşkil eden kara su elde edilir. Preslenen zeytinlerden arda kalan katı küspeye pirina adı verilir. Literatürde pirinanın bileşimi için şu değerler verilmiştir(1): Nem % 10 - 35, yağ % 6-15, protein % 7-13, karbonhidrat % 32-42, selüloz % 27-42, kül % 3-8.

Presleme yolu ile uygulanan tüm bitkisel yağ üretimlerinde olduğu gibi ve yukarıda açıklanan bileşiminden de görüldüğü gibi, pirina bir miktar yağ içerir. Bu yağın değerlendirilmesi amacı ile, pirinaya çok genel olarak bir çözücü ekstraksiyonu uygulanır. Ancak pirina çözücü ekstraksiyonundan önce, presten katı parçalar halinde çıktığı için, bir çekikli veya diskli değirmende ufalanır(2). Daha sonra nem içeriğini % 8-10 değerine düşürmek için kurutulur ve kesikli veya sürekli ekstraktörlerde uygun bir çözücü ile ekstrakte edilir. Eskiden ekstraksiyonda çözücü olarak karbonsülfür, trikloretilen gibi çözücüler kullanılırken, son senelerde hemen hemen sadece heksan kullanılmaktadır(2,3).

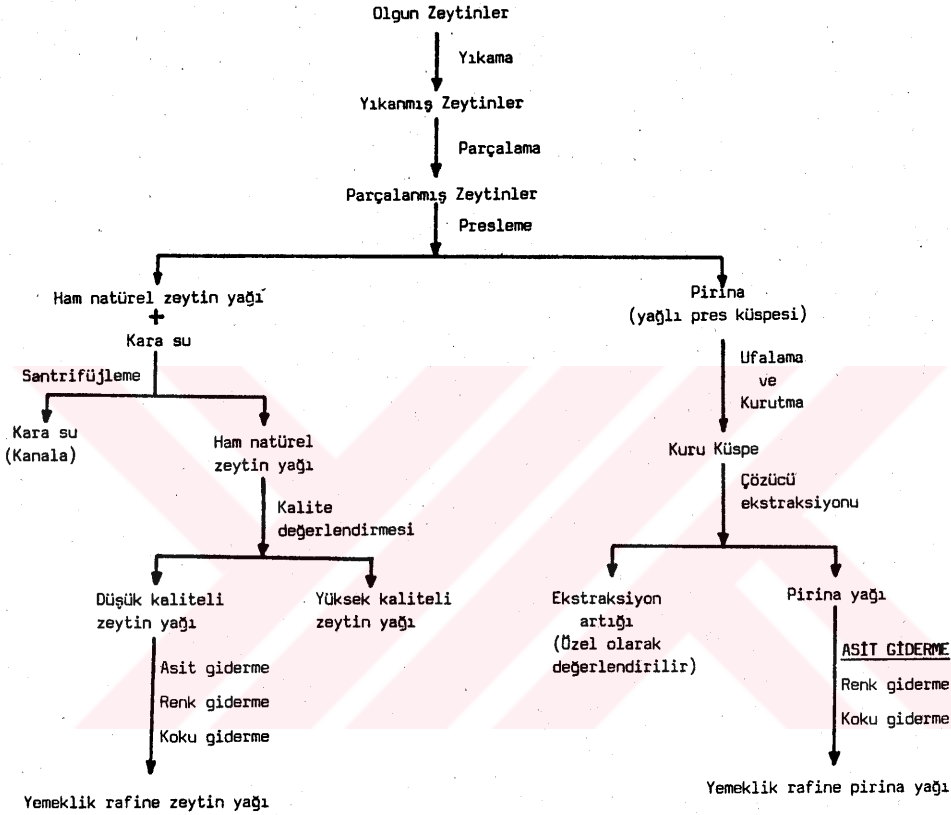
Sunulan incelemenin endüstriyel yönden konumunu belirlemek amacı ile, Şekil 2.1'de yemeklik zeytin yağı ve pirina yağı üretiminin genel teknolojisi şematik olarak gösterilmiştir.

2.1.1 PİRİNA YAĞININ KİMYASAL YAPISI

Pirina yağı zeytin yağı ile aynı meyveden elde edildiği halde, iki ana nedenden dolayı, yapısı zeytinyağına kıyasla bazı farklılıklar gösterir(4).

Birinci neden, zeytinin bünyesinde bulunan fakat pres-

leme ile yağa geçemeyen veya az miktarda geçen bazı maddelerin çözücü ile kolayca ekstrakte edilebilmesidir.



ŞEKİL 2.1 Yemeklik zeytin yağı ve pirina yağı üretiminin genel teknolojisi(2)

İkinci neden ise, presten çıkan küspede, yani pirinada ekstraksiyon uygulamasına kadar geçen zaman aralığında, kimyasal ve enzimatik reaksiyonlar sonucu bir seri bozunma ürünlerinin oluşmasıdır.

Söz konusu reaksiyonların en önemlisi, lipas enzimlerinin etkisi ile trigliseridlerin hidrolizidir (lipolitik hidroliz). Bu reaksiyonun sonucu, küspeden elde edilen yağın serbest yağ asiti içeriği süratle artmaya başlar. Gracián ve arkadaşları, bir hafta süre ile depolanmış küspeden elde edilen yağın serbest asit içeriğinin % 7'den % 25'e, bir ay süre

ile depolanmış küspede ise % 50'ye kadar yükseldiğini tespit etmişlerdir(5).

Küspenin depolanması sırasında yürüyen bir diğer reaksiyon da, oksijenin ve özellikle lipoxidas enzimlerinin etkisi ile doymamış yağ asitlerinin oksidasyonudur. Bu enzimler aslında çekirdekte bulunmakla beraber, ufalama işlemi ile kütlenin tümüne yayılması sağlanır ve böylece küspenin beklemesi sırasında, kütlenin yağ içeriğinde, normal otoksidasyonla olmayacak hız ve şiddetle enzimatik oksidasyon ve bunu takiben parçalanma ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar da vuku bulur.

Bu reaksiyonları önlemek için ideal çalışma şekli, presten çıkan küspenin derhal ekstrakte edilmesidir. Gerçek olgunluktaki sağlam zeytinlerden, presten hemen sonra, özellikle heksanla çekilen pirina yağı, lampan zeytin yağı (preste en son sıkılan yağ) ile hemen hemen aynı kimyasal karakteristikleri gösterir. Pratikte ise presten ekstraksiyona kadar geçen süre ve koşullar çok değiştiğinden, ticarete bulunan pirina yağlarının bileşimlerinde önemli farklılıklar görülür. Örneğin İspanya'da 1955 senesinde üretilen pirina yağlarının % 44,2'sinin serbest asit içeriği % 10'un altında, % 53,6'sının serbest asit içerikleri % 10 ile % 50 arasında iken, 1956 senesinde üretilen yağların % 21,5'inin serbest asit içeriği % 10'un altında ve % 76,9'unun serbest asit içerikleri % 10 ile % 50 arasında olduğu saptanmıştır(6).

2.1.1.1 YAĞ ASİTLERİ BİLEŞİMİ

Pirina yağının incelenen bütün örneklerinde teşhis edilen başlıca yağ asitleri palmitik, stearik, palmitoleik, oleik ve linoleik asitlerdir. Literatürde, pirina yağının bu ana yağ asitleri bileşiminin, zeytin yağında aynı asitler için kabul edilen sınırlar içinde olduğu belirtilmiştir(4). Cedvel 2.1'de zeytin yağı ve pirina yağının başlıca yağ asitleri bileşimi açıklanmıştır.

Daha önce belirtildiği gibi, küspenin depolanması sırasında, trigliseridlerin enzimatik hidrolizinden dolayı pirina yağının serbest asit içeriği oldukça yüksektir. Bu hidroliz reaksiyonunun bazı yağ asitleri lehine seçimli olarak yürüdüğü düşünülürse, serbest yağ asitleri bileşiminin, gliseridlerde bağlı bulunan yağ asitlerininkinden farklı olması beklenir. D'Arrigo ve Giuffrida serbest asit içerikleri % 9,8

ile % 57,1 arasında değişen çeşitli pirina yağı örneklerinde, her iki fraksiyondaki yağ asitleri bileşimini incelediklerinde, arada önemli farklılıklar bulamamışlardır(9). Sadece serbest yağ asitleri fraksiyonunda, palmitik ve stearik asitlerin biraz daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

CEDVEL 2.1 Zeytin yağı ve pirina yağının başlıca yağ asitleri bileşimi

	Zeytin Yağı(4) (%)	Arjantin Pirina Yağı(7) (%)	Tunus Pirina Yağı(8) (%)
Palmitik asit	7,8-18,0	12,9-16,1	13,9
Stearik asit	0,5- 3,0	1,2- 1,8	1,9
Palmitoleik asit	0,5- 3,0	1,5- 1,9	1,6
Oleik asit	63,0-83,0	64,1-69,9	64,0
Linoleik asit	3,5-20,0	6,8-15,5	15,1

Vioque ve Morris, aseton ekstraksiyonu ile elde edilmiş pirina yağının serbest yağ asitleri ve trigliserid fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri ile, zeytin yağının yağ asitleri bileşimini gaz kromatografisi ile incelemiş ve Cedvel 2.2'de verilen değerleri bulmuşlardır(10).

CEDVEL 2.2 Pirina yağının serbest yağ asitleri ile trigliserid fraksiyonlarının ve zeytin yağının yağ asitleri bileşimleri(10)

	Yağ Asitleri Bileşimi (%)		
	Pirina Yağı		Zeytin Yağı
	Serbest Yağ Asitleri Fraksiyonu	Trigliserid Fraksiyonu	
Miristik asit	0,5	0,3	-
Palmitik asit	16,8	13,2	16,7
Stearik asit	1,7	1,2	2,4
Palmitoleik asit	2,1	2,0	2,0
Oleik asit	71,6	73,0	69,3
Linoleik asit	7,3	10,3	9,6

Zeytin yağı ve pirina yağlarının başlıca yağ asitleri bileşimleri çok yakın oldukları halde, daha az miktarda içerdikleri bazı yağ asitleri bakımından farklılık gösterirler(4). Örneğin, miristik asit incelenen bütün pirina yağı örneklerinde bulunduğu halde, zeytin yağında ancak bazı örneklerde teşhis edilebilmiştir. Aynı şekilde büyük moleküllü doymuş yağ asitleri ($C_{26}-C_{30}$) sadece pirina yağında teşhis edilmiştir. Cattaneo ve arkadaşları inceledikleri pirina yağı örneklerinde miristik asiti % 0,4-0,7, $C_{20}-C_{30}$ arasındaki doymuş yağ asitlerini % 0,9-1,8 miktarlarında saptamışlardır(7).

Zeytin yağı ile pirina yağı arasındaki farklılıklardan bir diğeri de oleik asitin trans izomeri olan elaidik asitten kaynaklanır. Vitagliano, zeytin yağında elaidik asit bulunmadığını, fakat pirina yağında, küspenin demir kazanlarda ekstraksiyonu sırasında oluşan ve miktarı kullanılan çözücüye göre değişen elaidik asit bulunduğunu tespit etmiştir(11).

Küspenin beklemesi sırasında doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu, pirina yağının çeşitli oksidasyon ürünlerini de içerdığı daha önce belirtilmişti. Paquot ve Querolle inceledikleri bir pirina yağı örneğinde cis-9,10-dihidroksi-stearik asit ile 9-hidroksioktadeka-10,12-dienoik asitin bir dimerini teşhis etmişlerdir(12). Vioque ve arkadaşları ise, trikloretilen ekstraksiyonu ile elde edilmiş bir pirina yağı örneğinde, toplam yağ asitlerinin % 3,6'sı miktarında epoksi yağ asitlerini ve % 6'sı miktarında monohidroksi yağ asitlerini izole etmişlerdir(13). Araştırmacılar, epoksi asitlerin büyük bir kısmının trans-9,10-epoksistearik'den oluştuğunu, bunun yanında az miktarda bu asitin cis izomeri ile cis-12,13-epoksi-9-oktadekenoik asit bulunduğunu saptamışlardır.

Bunlardan başka 10-hidroksistearik asit(14), floionolik asit (treo-9,10,18-trihidroksistearik asit)(15) ve 10,16-dihidroksipalmitik asit(16) pirina yağında teşhis edilen oksitlerdir.

Zeytin ağacının meyve ve yapraklarında bulunan triterpenoid asitlerden oleanolik asit ve krategolik asitler de gerek pirina yağında gerekse zeytin yağında teşhis edilmişlerdir(2,4,10,17). Vioque ve Morris, aseton ekstraksiyonu ile elde edilmiş bir pirina yağı örneğinde, yağın % 0,1'i miktarında oleanolik asit ve % 0,4 miktarında krategolik asit bulmuşlardır(10).

2.1.1.2 YAĞ ASİTLERİNİN ESTERLERİ

a) Trigliseridler

Literatürde pirina yağının trigliserid yapısı üzerine verilmiş herhangi bir bilgiye rastlanılmamıştır. Ancak zeytin yağı ile aynı meyveden elde edildiği ve ana yağ asitleri bileşimleri hemen hemen aynı olduğundan, trigliserid bileşimlerinin de çok yakın olması kuvvetle muhtemeldir.

b) Kısmi Gliseridler

Küspenin depolanması sırasında, trigliseridlerin enzimatik hidrolizi sonucu serbest yağ asitleri oluşurken, yine bu reaksiyonların sonunda mono ve digliseridler de oluşur. Catalano, serbest asit içeriği % 10,47 ile % 63,0 arasında değişen 28 pirina yağı örneğini incelediği çalışmasında, bu örneklerde % 1,5-6,8 değerleri arasında monogliserid ile % 8,7-20,8 değerleri arasında digliseridler bulunduğunu tespit etmiştir(18). Araştırmacı yağın serbest asit içeriğinin artmasıyla söz konusu maddelerin de miktarının giderek arttığını, ayrıca digliserid miktarının, pirinanın ekstraksiyonunda kullanılan çözücüye bağlı olmamasına rağmen, monogliserid miktarının çözücüye bağlı olarak değiştiğini saptamıştır.

c) Gliserid Olmayan Esterler

Munari ve arkadaşları inceledikleri 48 pirina yağı örneğinde, yağ asitlerinin etil ve metil esterlerini teşhis ederek bu maddeler için maksimum şu değerleri saptamışlardır(19): metil palmitat % 0,19, metil oleat % 1,3, etil palmitat % 0,22, etil oleat % 0,9 ve eser miktarda etil linoleat, metil linoleat, etil stearat ve metil stearat.

Ayrıca yağ alkollerinin (C_{27} - C_{32}), sterollerin ve terpenoid alkollerin yağ asitleri esterleri gerek pirina yağında ve gerek zeytin yağında teşhis edilmiştir(2,20).

2.1.1.3 SABUNLAŞMAYAN MADDELERİN BİLEŞİMİ

Pirina yağında sabunlaşmayan maddelerin miktarı genel-

likle zeytin yağına göre daha fazladır. Özellikle her iki yağ çeşidinde sabunlaşmayan maddeleri oluşturan komponentlerin, bu fraksiyondaki dağılımları incelendiğinde bazı farklılıklar görülür. Örneğin hidrokarbonların miktarı zeytin yağında daha fazladır. Çünkü hidrokarbonlar yağda kolay çözündüklerinden, presten çıkan yağ hidrokarbonlarca daha zengindir. Sabunlaşmayan fraksiyonun diğer komponentleri için ise bu durumun tersi söz konusudur. Pirina ve zeytin yağının sabunlaşmayan maddelerinin içeriği için Gracián şu değerleri vermiştir(4):

	Sabunlaşmayan Maddeler İçeriğinin Bileşimi	
	Zeytin Yağı	Pirina Yağı
Hidrokarbonlar (%)	30-50	12-20
Steroller (%)	15	25
Triterpenoid alkoller (%)	10	10
Yağ alkollerini (%)	-	15
Teshis edilmeyen maddeler (%)	25-45	35

Gerek zeytin yağında gerek pirina yağında, hidrokarbonların önemli bir kısmını skualen oluşturur. Literatürde zeytin yağının skualen içeriği için 170-700 mg/100 g değerleri(4) ve pirina yağı için ise 170-220 mg/100 g değerleri bulunmuştur(8). Bunun dışında her iki yağda karbon sayısı C₁₁ den C₃₀'a kadar olan parafinik hidrokarbonlar da teşhis edilmiştir(2,20).

Diğer bitkisel yağlarda olduğu gibi, pirina yağında da sterollerin büyük bir kısmı serbest olarak, bir kısmı ise yağ asitleriyle esterleşmiş olarak bulunur. Literatürde pirina yağının sterol içeriği için 400-660 mg/100 g, zeytin yağının ise 75-240 mg/100 g değerleri bulunmuştur(4). Her iki yağın sterol içeriğinin bileşimi hakkında da Manzone ve arkadaşları şu değerleri vermişlerdir(21):

	Sterol İçeriğinin Bileşimi	
	Zeytin Yağı	Pirina Yağı
β -sitosterol (%)	98,4-97,1	95,3-92,4
Kampesterol (%)	2,5- 1,0	5,9- 2,3
Stigmasterol (%)	0,9- 0,4	3,3- 1,5

Uzun zamandan beri pirina yağı ile zeytin yağı arasındaki en önemli farklardan birinin, uzun zincirli alifatik doymuş yağ alkollerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Pirina yağı bu alkollerin serbest olarak da içerirken, zeytin yağında sadece söz konusu alkollerin esterleri saptanmıştır(2,4). Fuhrmann incelediği iki pirina yağı örneğinden, % 0,20-0,30 miktarlarında 24, 26 ve 28 karbon sayılı doymuş yağ alkollerini serbest olarak ayırmıştır(8). Zeytin yağında da 22-30 karbon sayılı alifatik alkoller, ancak son senelerde, serbest olarak teşhis edilmiştir(22,23).

β -amirin, butirospermol, sikloartenol, 24-metilen-sikloartenol gibi çeşitli monohidroksi triterpenler, gerek pirina yağında gerek zeytin yağında, serbest ve esterleşmiş olarak bulunmuştur(2,22,24). Karleskind bu alkollerin pirina yağında % 0,2-0,3, zeytin yağında ise % 0,1 miktarlarında bulunduğunu bildirerek, her iki yağdaki bileşimleri için aşağıdaki değerleri vermiştir(24):

	Triterpenoid Alkol İçeriğinin Bileşimi	
	Zeytin Yağı	Pirina Yağı
Butirospermol (%)	15,0	26,5
Sikloartenol (%)	20,0	28,7
24-metilen-sikloartenol (%)	65,0	44,0

Buna karşı, dihidroksi triterpenlerden eritrodil ve uvaol miktarları, pirina yağında zeytin yağına kıyasen sırasıyla 10 ve 20 defa daha fazla bulunmuştur(25). Bu nedenle bu iki maddenin miktarlarını tayin ederek, her iki yağı teşhis etmeye yarayan analitik yöntemler önerilmiştir(2,25).

Pirina ve zeytin yağlarının tokoferol içerikleri de farklıdır. Literatürde zeytin yağı için 175-300 mg/kg, pirina yağı için ise 5-30 mg/kg değerleri verilmiştir(2,4).

2.1.2 TÜRKİYE VE DÜNYADA PİRİNA YAĞI ÜRETİMİ

Genel olarak üretilen pirina yağı miktarının, toplam zeytin yağı üretiminin % 10'u civarında olduğu kabul edilmektedir(10). Cedvel 2.3'de Türkiye'de ve çeşitli ülkelerde üretilen pirina yağı miktarları ile bu miktarların yemeklik ve sanayi yağı olarak kullanılma oranları 1977/78-1980/81 yılları

rına ait 4 kampanya ortalaması için verilmiştir(26).

Cedvel 2.3'de verilen değerlere göre Türkiye, dünya pirina yağı üretiminin yaklaşık % 10'unu karşılamaktadır. Ancak dünyada üretilen pirina yağının % 65,7'si yemeklik olarak değerlendirilirken, Türkiye'de üretilen pirina yağının pratik olarak tümü sanayi yağı olarak kullanılmaktadır.

CEDVEL 2.3 Çeşitli ülkelerde üretilen pirina yağı miktarı ile bu yağın yemeklik ve sanayi yağı olarak kullanılma oranları (1977/78-1980/81 yıllarına ait 4 kampanya ortalaması)(26)

Ülkeler	Üretilen Pirina Yağının Yıllık Miktarı (Ton)	Yemeklik Olarak Kullanılma Oranı (%)	Sanayi Yağı Olarak Kullanılma Oranı (%)
İspanya	43.625	75,4	24,6
İtalya	40.025	97,4	2,6
Yunanistan	30.250	58,1	41,9
Türkiye	16.875	-	100,0
Tunus	9.800	39,5	60,5
Portekiz	7.475	100,0	-
Fas	4.100	87,8	12,2
Suriye	3.900	-	100,0
Cezayir	225	100,0	-
Diğer Ülkeler	5.650	31,4	68,6
Dünya	161.925	65,7	34,3

2.2 BİTKİSEL YAĞLARDAN ASİT GİDERMEK İÇİN UYGULANAN YÖNTEMLER HAKKINDA KISA BİLGİ(27,28)

Yağların rafinasyonunun en önemli bölümü olan serbest asitlerinin giderilme işlemini, çeşitli yöntemlerle gerçekleştirmek mümkündür. Uzun zamandan beri ve halen de en çok uygulanan yöntem, sudkostikle yapılan nötralizasyon işlemidir. Sudkostik ham yağda bulunan serbest yağ asitleri ile birleşerek sodyum sabunlarını (soap stock) oluşturur ve böylece serbest yağ asitleri yağdan ayrılır. Ancak bu yöntemin en büyük sakıncası, sudkostikğin bir miktar nötr yağı da sabunlaştırma-

si ile ve yine bir miktar nötr yağın oluşan sabunlar tarafından tutulması ile sistemde bir nötr yağ kaybının meydana gelmesidir.

Genellikle bu kaybın miktarı, rafinasyon faktörü olarak isimlendirilen ve sistemdeki toplam kaybın, ham yağın serbest asit içeriğine oranı şeklinde tarif edilen bir sayı ile ölçülmektedir. Örneğin, % 3 serbest asit içeren bir yağ nötralize edildiğinde, % 94 verimle nötr yağ elde edilmişse, rafinasyon faktörü $R = 100 - 94/3 = 2$ olarak bulunur.

Birinci derecede ham yağın cins ve kalitesine bağlı olan bu nötr yağ kayıplarını, nötralizasyon işlemi koşullarının geliştirilmesiyle bir miktar azaltmak mümkün olmuştur.

Ham yağ ile sulu sudkostik çözeltisinin bir tankta karıştırılarak, oluşan sabunların çökelme yoluyla ayrımı yapıldığı kesikli yöntemde, rafinasyon faktörü 2-2,5 civarındadır.

Yine ham yağ ile sudkostik çözeltisinin bir tankta karıştırıldığı, ancak rafine yağ ile soap stock'ın sürekli santrifüj separatörlerde ayrımı yapıldığı yarı-sürekli sistemde ise rafinasyon faktörü daha düşüktür. Cedvel 2.4'de farklı asitli zeytin ve pirina yağları için yarı-sürekli yöntemde ulaşılan rafinasyon faktörleri verilmiştir(29).

CEDVEL 2.4 Zeytin ve pirina yağları için yarı-sürekli nötralizasyon yönteminde rafinasyon faktörleri(29)

Ham Yağın Cinsi ve Serbest Asit İçeriği	100 Kg Ham Yağdan Elde Edilen Nötr Yağ Miktarı (Kg)	Rafinasyon Faktörü
% 5 asitli zeytin yağı	92,5	1,50
% 10 asitli pirina yağı	83	1,70
% 20 asitli pirina yağı	66	1,70

Nötr yağın sudkostikle sabunlaşmasını önlemek için geliştirilen sürekli nötralizasyon yönteminde ise, ham yağ ve sudkostik çözeltisi çok kısa süre temas ettirildikten hemen sonra santrifüj separatörlerde ayrımları yapılır. Sudkostiğin yağla temas süresi De Laval Short-Mix sisteminde 30 saniye, De Laval Ultra Short-Mix sisteminde ise bu süre birkaç saniye civarındadır. Cedvel 2.5'de bir uygulama örneği olmak

üzere, De Laval Short-Mix yöntemiyle nötralizasyon edilen çeşitli zeytin ve pirina yağları için, rafinasyon kaybı ve faktörü gösterilmiştir(29).

Görüldüğü gibi, zeytin yağı ve pirina yağı için rafinasyon faktörü, klasik sudkostik nötralizasyonunda pratik olarak 1,5-2 arasında değişmektedir.

Literatürde, klasik sudkostik nötralizasyonunun, ancak en fazla % 8-10 değerine kadar serbest asit içeren yağlara, yani nispeten düşük serbest asit içerikli yağlara ekonomik olarak uygulanabileceği belirtilmiştir(27,29). Daha yüksek oranda serbest asit içeren yağlarla çalışıldığında, oluşan fazla miktardaki sabun ya çok fazla miktarda nötr yağı beraberinde sürüklemektedir veya oluşan emülsiyonun bozulması mümkün olmamaktadır.

CEDVEL 2.5 Çeşitli zeytin ve pirina yağları için De Laval Short-Mix yönteminde rafinasyon kaybı ve faktörü(29)

Ham Yağın Cinsi ve Serbest Asit İçeriği	Rafinasyon Kaybı (%)	Rafinasyon Faktörü
% 3,35 asitli zeytin yağı	5,3	1,58
% 4,50 asitli zeytin yağı	7,0	1,55
% 3,4 asitli pirina yağı	5,3	1,56
% 21,2 asitli pirina yağı	35,0	1,65

Özellikle yüksek asitli yağlardan asit giderilmesi için geliştirilen yöntemlerden birisi "misellada nötralizasyon" yöntemidir. Bu yöntemin prensibi, nötralizasyon reaksiyonunu yağın ve yağ asitlerinin çözündüğü, fakat oluşan sabunların çözünmediği bir çözücü ortamında yürütmektir.

Amerika'da, çözücü olarak daha çok benzin veya heksan kullanarak pamuk yağına uygulanan bu proseste, oluşan sabunlar santrifüjlenerek miselladan kurtarılır. Aynı prensibe dayanan, fakat farklı çözücülerin kullanıldığı birkaç çalışma yöntemi, halen pirina yağı içinde endüstriyel olarak uygulanmaktadır(2,29).

Bunlardan De Smet prosesinde, miselladan sabun fazının daha kolay ayrılmasını sağlamak için, oluşan sabunların çö-

zündüğü bir ikinci çözücü, isopropil alkol kullanılır ve bu uygulamada santrifüj separatörlerinin kullanılmasına gerek kalmaz(29,30,31).

Vaccarino prosesinde(32), çözücü olarak aseton; S.A.I.C.O. prosesinde(29) ise aseton ve benzin kullanılarak nötralizasyon reaksiyonları gerçekleştirilir.

Klasik nötralizasyon yönteminde 1,5-2 olan rafinasyon faktörü, misellada nötralizasyon uygulandığında 1,1-1,25 değerlerine düşmüştür(29).

Emin Ulusoy ve arkadaşları, % 30 asitli bir ham zeytin yağı örneğini sürekli bir sistemde heksan, % 60'lık etil alkol ve % 14'lük sulu sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele ederek nötrale ettikleri çalışmalarında, yağ asiti faktörünü 1,14 olarak saptamışlardır(33).

Özellikle yüksek asitli yağlara uygulanan ve halen pirina yağının rafinasyonunda da kullanılan diğer bir yöntem, istim rafinasyonu veya fiziksel rafinasyon olarak da adlandırılan, distilasyonla serbest asitlerin giderilmesidir. Serbest yağ asitleri trigliseridlerden daha uçucu olduğundan, vakumda ve yüksek sıcaklıkta, su buharı distilasyonu ile nötr yağdan ayrılır. Kullanılan cihaz ve teknik, koku giderme işlemiinki- nin hemen hemen aynıdır. Yüksek vakum tekniğinin ve sıcak yağ asitleriyle, buharlarına dayanıklı özel alaşımların geliştirilmesi sonucu, distilasyonu 3-5 mmHg mutlak basıncında ve 210-230°C da yürütmek mümkün olmuştur(27). Hernekadar sözü edilen proses koşullarında, trigliseridler pratik olarak uçucu değilse de, istim ve yağ asitleri buharları tarafından sürük- lendiklerinden, bu yöntemde de bir miktar nötr yağ kaybı söz konusudur. Ancak bu kaybın miktarı, ham yağın serbest asit içeriğiyle orantılı olarak artmadığından, bu yöntem özellikle yüksek asitli yağlar için daha ekonomiktir.

Cedvel 2.6'da farklı serbest asitli zeytin yağları için, distilasyon yöntemiyle (Wecker prosesi) ve klasik sud- kostik yöntemiyle elde edilen nötr yağ miktarları (ham yağa göre) karşılaştırılmıştır(34).

Asit giderme işlemini, serbest yağ asitlerini ham yağ- dan ayırmak yerine, taze gliserinle esterleştirerek tekrar trigliseride dönüştürerek de gerçekleştirmek mümkündür. İtal- ya'da, kötü kaliteli pirina yağından bu yöntemle esterleşmiş

yağ üretimi, 2. Dünya Savaşından biraz önce başlamış ve "rectified B olive oil" adı altında yemeklik olarak piyasaya sürülmüştür(4). Ancak daha sonra, sağlığa zararlı olduğu gerekçesiyle esterleşmiş yağların yemeklik olarak satışı yasaklanmıştır. Halen birçok ülkede aynı yasak yürürlüktedir(2).

Serbest yağ asitleri ile nötr yağların çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlükleri farklı olduğundan, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ham yağlardan serbest asitlerin giderilmesi de mümkündür. Ancak endüstriyel olarak uygulandığı bilinen iki sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi, ham yağlardan serbest asitleri ayırmaktan ziyade, bu yağların bazı özelliklerine göre fraksiyonlanmasına yöneliktir.

CEDVEL 2.6 Çeşitli zeytin yağı örnekleri için distilasyon ve sudkostik proseslerinde elde edilen nötr yağ miktarlarının karşılaştırılması(34)

Ham Yağın Serbest Asit İçeriği (%)	Nötr Yağ Miktarı (Ham Yağa Göre) (%)	
	Sudkostik Prosesi	Distilasyon Prosesi
2,5	93	96
5,0	88	92
10,0	78	86
20,0	58	75
30,0	38	63

Bunlardan Pittsburgh Plate Glass Company'nin geliştirdiği furfural prosesi, soya yağı, keten yağı, tall yağı gibi yağlardan, ham yağa göre doymamışlığı az ve çok olan fraksiyonların ayırımı için uygulanmaktadır(27,28). Ekstraksiyon sonunda serbest yağ asitleri de, doymamış yağ fraksiyonu ile beraber furfural fazına (ekstrakt fazı) geçtiğinden, az doymamış yağ fraksiyonunu içeren rafinat, serbest yağ asitlerinden temizlenmiş olur. Uzun dolgulu bir kolonda yürütülen ekstraksiyonda, furfural kolonun başlığından, ham yağ ise orta kısmından beslenirken, ekstrakt fazı kolonun tabanından, rafinat fazı da başlığından çekilir. Her iki fazdan distilasyonla geri kazanılan furfural, ekstraksiyon işleminde devamlı olarak kullanılmak üzere prosese iade edilir. Ekstraktın bir kısmı reflüks olarak kolonun tabanına tekrar beslenebilir. Bu işlemde, çözücü: yağ oranını, temperaturü ve reflüks miktarını değiştirerek, elde edilen ekstrakt ve rafinatın miktar ve özelliklerini değiştirmek mümkündür. Sözü edilen bu prosese örnek olarak, iyot değeri 138,1 ve serbest asit içeriği

% 0,55 olan soya yağının, ham yağın % 40'ı miktarında, iyot değeri 117,5 ve asitliği % 0,018 olan bir rafinat ile, ham yağın % 60'ı miktarında, iyot değeri 151,5 ve asitliği % 0,85 olan bir ekstrakta fraksiyonlanması verilebilir(35). Bu ekstraksiyonda, 1 kısım yağ için 11,1 kısım furfural ve 1,56 kısım reflüks kullanılmıştır.

M.W.Kellog Company'nin patentini aldığı Solexol prosesinde ise, çözücü olarak propan kullanılır(27,28). Bu prosesin dayandığı prensip, daha çok aktif grup içeren safsızlıkların, propanda trigliseridlerden daha az çözünmeleridir. Ancak trigliseridlerin de propandaki çözünürlükleri son derece temperatüre bağlı olduğundan, uygun temperatur seçimi ile prosesi, ya yağların doymuş ve doymamış fraksiyonlara ayrılmasında veya yağlardan serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, pigmentler, vitaminler gibi maddelerin ayrılmasında kullanmak mümkündür. Endüstriyel ölçüde bu proses, don yağından renk veren pigmentlerin ve istenmeyen diğer safsızlıkların giderilmesi için uygulanmaktadır. Örnek olarak, don yağı, 70°C'da ve çözücü:yağ oranı 17:1 olmak üzere bir kolonda propanla ekstrakte edildiğinde, kolonun altından ham yağın % 2'si miktarında çekilen rafinat, renk veren pigmentleri, oksitlenmiş asitleri ve diğer istenmeyen safsızlıkları içermektedir(36). Bu yöntemin en büyük sakıncası, propan normal atmosfer basıncında gaz halinde olduğundan, ekstraksiyonun basınç altında yapılması zorunludur.

Yukarıda kısaca bahsedilen asit giderme yöntemleri incelendiğinde, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun, yüksek asitli yağlara uygulanan diğer yöntemlere göre bazı üstün yönleri bulunduğu göze çarpmaktadır. Örneğin, misellada nötralizasyon yönteminde, ham yağda bulunan serbest yağ asitleri sodyum sabunları halinde ayrılmaktadır. Dolayısıyla bu yağ asitlerini kazanmak için, söz konusu sabunların anorganik bir asitle parçalanarak serbest hale getirilmesi zorunludur. Buna karşı gerek distilasyon ve gerek sıvı-sıvı ekstraksiyonda, yağ asitleri doğrudan doğruya veya çözelti halinde, prostesten serbest asit olarak çıkmaktadır. Özellikle pirina yağı gibi yüksek asitli yağlarda, elde edilebilecek yağ asitlerinin miktarı fazla olduğundan, bu üstünlük büyük kolaylık sağlayacaktır. Ancak, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun distilasyona üstünlüğü, işletme koşullarının bir ölçüde basitliğinden kaynaklanmaktadır. Distilasyonda uygulanan yüksek vakum ve sıcaklıktan ötürü işletme masrafları fazla olduğu gibi, yine yüksek sıcaklıktan ötürü her zaman nötr yağın kalitesinin bozulma riski vardır(27).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun sözü edilen üstünlüklerine ve literatürde, bu yöntemle yağlardan asit giderilmesine ilişkin pek çok çalışma olmasına rağmen, bu çalışmalar henüz pilot ölçünün üzerine çıkamamıştır(29). Bu nedenle, bu konu üzerinde daha fazla incelemenin gerektiği düşünülerek, literatürde sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yağlardan asit giderilmesine ilişkin çalışmalar etraflıca incelenmiştir.

2.3 SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU İLE BİTKİSEL YAĞLARDAN ASİT GİDERMEK AMACI İLE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

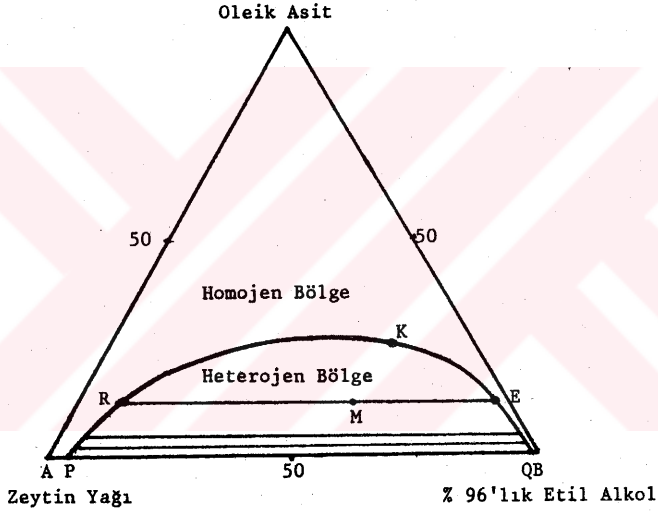
Daha önce belirtildiği gibi, yağ asitlerinin ve trigliseridlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin farklı olması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi yönteminin temelini oluşturur. Literatürde bu prensipten hareketle, çeşitli çözücülerin denendiği pek çok çalışma vardır. Etil alkol bu çalışmalarda kullanılan çözücülerin başında gelir(27,37). Etil alkol, ister mutlak ister kısmen sulandırılmış olsun, 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda dahi yağ asitlerinin büyük bir kısmını çözer. Stearik asit gibi büyük moleküller soğukta sınırlı bir çözünürlük gösterdikleri halde, diğer yağ asitleriyle beraber bulundukları zaman çözünürlükleri artar.

Diğer taraftan, trigliseridler hint yağı hariç, alkolde çok az çözünürler. Serbest yağ asitlerinin ve trigliseridlerin bu farklı çözünürlüklerine rağmen, bu iki maddenin alkol ile tam olarak birbirinden ayrılması mümkün değildir. Çünkü trigliseridlerin alkoldeki çözünürlükleri, serbest yağ asiti içeriklerine orantılı olarak artar ve bu durum trigliseridin alkolde tamamen çözünmesi haline kadar ulaşır. 1936 yılında, Taylor ve arkadaşları, 15 farklı yağ çeşidi için, 25°C'de % 90'lık ve mutlak alkolde çözünen yağ miktarını ve yağda çözünen alkol miktarını tayin ettikleri çalışmalarında, 1/2 kısım oleik asit ve 1/2 kısım nötr yağdan oluşan bir karışımın % 90'lık etil alkolde; yine 1/3 kısım oleik asit ve 2/3 kısım nötr yağdan oluşan bir karışımın ise mutlak alkolde tamamen çözüldüğünü saptamışlardır(38).

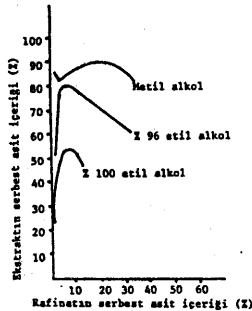
Yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme üzerinde ilk çalışma, 1924 yılında Fachini ve Somazzi tarafından yayınlanmıştır(39). Bu çalışmada araştırmacılar, zeytin yağının çeşitli sıcaklıklarda % 94'lük etil alkoldeki çözünürlüğünü incelemişler ve serbest yağ asitlerinin ekstraksiyonu

için, temperaturün 50°C'ın altında olması gerektiğini saptamışlardır.

1947 yılından sonra, özellikle İspanya ve İtalya'da bu konu üzerinde geniş araştırmaların yapılmasına başlanmıştır. Martinez-Moreno ve Rius, 25°C'da zeytin yağı/oleik asit sisteminin mutlak metanol, mutlak etil alkol, % 96'lık etil alkol ve % 82'lik etil alkol ile ;ayrıca 18,5°C'da yine aynı sistemin % 96'lık etil alkol ile ayrı ayrı üçgen faz diyagramlarını ve seçicilik diyagramlarını hazırlamışlardır(40, 41). Şekil 2.2'de sözü edilen diyagramlardan, 18,5°C'da zeytin yağı/oleik asit/% 96'lık etil alkol sistemine ilişkin faz diyagramı, Şekil 2.3'de ise 25°C'de tüm sistemlere ilişkin seçicilik diyagramı görülmektedir.



ŞEKİL 2.2 18,5°C'da, zeytin yağı/oleik asit/% 96'lık etil alkol sistemine ilişkin faz diyagramı(41).



ŞEKİL 2.3 25°C'de zeytin yağı/oleik asit/alkol sistemlerine ilişkin seçicilik diyagramı(41).

Şekil 2.2'de, üçgenin A köşesi nötr zeytin yağını, B köşesi % 96'luk etil alkolü ve C köşesi oleik asiti temsil etmektedir. Görüldüğü gibi, bu sıcaklıkta oleik asit ve nötr yağ; oleik asit ve % 96'luk etil alkol birbirlerinde her oranda, nötr yağ ve % 96'luk etil alkol ise sınırlı çözünürler. PKQ ile belirlenmiş eğri çözünürlük eğrisidir ve heterojen bölge ile homojen bölgeyi birbirinden ayırır. Heterojen bölgede bu üç komponentten oluşan, örneğin bileşimi M noktasına tekabül eden bir karışım, denge halinde, bileşimleri çözünürlük eğrisi üzerinde bulunan R rafinat fazı ile E ekstrakt fazlarına ayrılır. RE doğrusu gibi denge halindeki ekstrakt ve rafinat fazlarının bileşimlerine tekabül eden noktaları birleştiren doğrulara bağlantı doğrusu ismi verilir. Birbiriyle dengede olan ekstrakt ve rafinatların (çözücüsüz) serbest yağ asiti içerikleri bir grafiğe yerleştirildiğinde ise, Şekil 2.3 de olduğu gibi, zeytin yağı/oleik asit/% 96'luk etil alkol sistemine ilişkin seçicilik diyagramı elde edilir.

Araştırmacılar bu diyagramlardan yararlanarak, mutlak metanol, mutlak etil alkol ve % 96'luk etil alkol için ayrı ayrı, % 30 asitli zeytin yağının asitliğini % 3'e ve % 12 asitli yağinkini ise % 1'e düşürmek için ters akım ekstraksiyonunun teorik hesaplamalarını yapmışlardır. Aynı araştırmacılar bu konu ile ilgili çalışmalarının devamında, zeytin yağından sürekli olarak asit gidermek için, % 96'luk etil alkol ile dolgulu bir kolonda çalışmayı önermişlerdir(42,43).

Loew ise aynı yıl, yine zeytin yağından % 96'luk etil alkol ile asit gidermek için, pilot ölçüde dolgulu bir kolonda yaptığı çalışması sonunda, uygulama ilkesinin iyi olmasına rağmen, sonuçların ekonomik yönden olumlu olmadığını açıklamıştır(44).

Martinez-Moreno, yüksek asitli yağlardan hurma yağını da ele almış ve 50°C'da hurma yağı/yağ asitleri/metanol sisteminin faz diyagramını hazırlamıştır(45).

Rius ve Crespi ise üzüm çekirdeği, ceviz ve keten yağları için 25°C'de ayrı ayrı yağ/yağ asitleri/metanol sistemlerinin faz diyagramlarını inceleyerek, metanolle muamelenin yağların hidroksil değerini de düşürdüğünü bildirmişlerdir(46).

1951 yılında Rigamonti ve arkadaşları, bu konuda çok önemli sonuçları içeren çalışmalarını yayınlamışlardır(47).

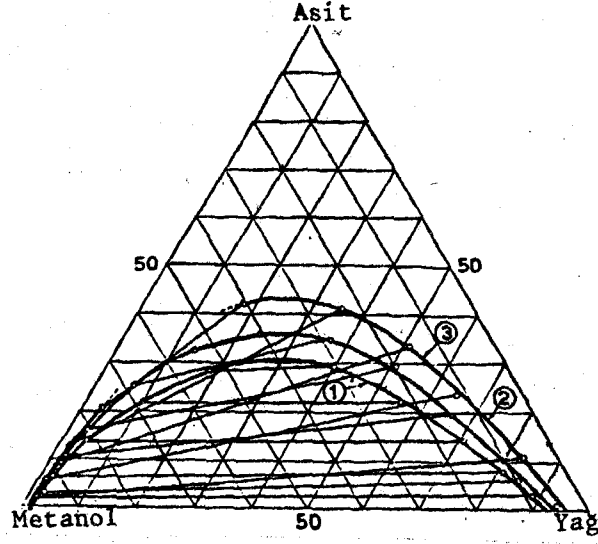
Araştırmacılar bu çalışmalarında önce, 20°C'da triolein/oleik asit sisteminin mutlak metanol, % 5 sulu metanol ve % 10 sulu metanol ile ayrı ayrı faz diyagramlarını hazırlayarak, metanole ilave edilen suyun etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.4). Buna göre, metanole su ilavesi, faz diyagramındaki iki fazlı bölgeyi genişletmekte, yani yağın alkoldeki ve alkolün de yağ fazındaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Susuz metanol kullanıldığında, bağlantı doğruları faz diyagramının tabanına paralel oldukları halde, metanoldeki su miktarı çoğaldıkça alkol köşesine doğru eğimleri artmakta, yani alkol fazına geçen oleik asit miktarı azalmaktadır.

Araştırmacılar daha sonra, triolein/oleik asit/susuz metanol faz diyagramı ile Martinez-Moreno'nun(41) hazırladığı zeytin yağı/teknik oleik asit/susuz metanol sisteminin faz diyagramını karşılaştırdıklarında; her iki diyagramda bağlantı doğruları hemen hemen aynı eğime sahip oldukları halde, Martinez-Moreno'nun faz diyagramında iki fazlı bölgenin daha büyük olduğunu, bunun da kullanılan zeytin yağı ve oleik asitin doymuş asitler içermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Son olarak araştırmacılar, ham yağda bulunan ve sabunlaşmayan maddeler, zamksı maddeler (musilajlar), renk veren maddeler ve oksit asitler olarak belirledikleri safsızlıkların etkisini görmek için, pirina yağı/yağ asitleri/% 5 sulu metanol ile, pirina yağı/yağ asitleri/% 10 sulu metanol sistemlerinin faz diyagramlarını, triolein/oleik asit sistemleriyle karşılaştırmışlardır (Şekil 2.5). Bu karşılaştırmaya göre de, safsızlıkların, yağın alkol fazındaki çözünürlüğünün azalmasına ve alkolün yağ fazındaki çözünürlüğünün artmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Araştırmacılar pirina yağı/yağ asitleri/mutlak metanol sisteminin faz diyagramını, pirina yağı ile metanolün çalkalanması sırasında çok güç bozulan bir emülsiyon oluştuğu için hazırlayamamışlardır. Burada emülsiyon oluşması nedenini de, pirina yağındaki safsızlıkların yüzey aktif maddeler karakterinde olmasına bağlamışlardır.

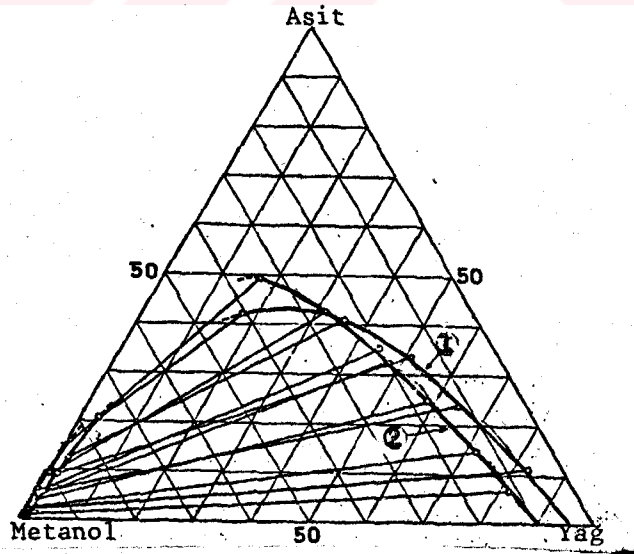
Rigamonti ve arkadaşları, hazırladıkları bu faz diyagramlarından yararlanarak, sözü edilen bütün sistemler için ayrı ayrı, % 50 asitli bir yağdan % 1 asitli bir rafinata ulaşmak amacı ile, çeşitli çözücü:yağ oranlarına göre ters akım ekstraksiyonunun teorik kademe sayısını ve nötr yağ verimini hesaplamışlardır.

Yağlardan asit gidermek üzere önerilen çözücülerden bi-



ŞEKİL 2.4 20°C'de faz diyagramları(47).

- 1: Triolein/oleik asit/mutlak metanol sisteminin çözünürlük eğrisi
- 2: Triolein/oleik asit/% 5 sulu metanol sisteminin çözünürlük eğrisi
- 3: Triolein/oleik asit/% 10 sulu metanol sisteminin çözünürlük eğrisi



ŞEKİL 2.5 20°C'de faz diyagramları(47).

- 1: Triolein/oleik asit/% 10 sulu metanol sisteminin çözünürlük eğrisi
- 2: Pirina yağı/yağ asitleri/% 10 sulu metanol sisteminin çözünürlük eğrisi

ri de asetondur. Örneğin, Martinenghi yüksek asitli pirina yağının ön rafinasyonu için hacmen % 5 su içeren asetonu önermiştir(48). Araştırmacı yağın asitliği arttıkça, sistemin sulu asetondaki çözünürlüğünün de arttığını, % 30'dan fazla asit içeren yağların ise tamamen çözündüğünü belirtmiştir.

Aynı araştırmacı başka bir çalışmasında, aseton veya furfural ile ekstraksiyon sonunda, üzüm çekirdeği yağının asitliğinin düştüğünü, furfuralin ayrıca renk giderme özelliği de gösterdiğini bildirmiştir(49). Müellif, furfuralle rafinasyonu, çözücünün yanıcı olmaması ve geri kazanılması açısından daha kolay ve ekonomik olarak değerlendirdiği halde, daha sonraki çalışmalarında tekrar asetona dönmüştür(50). Martinenghi bu çalışmasında, en uygun aseton konsantrasyonunun hacmen % 15-16 su içeren bir karışım olduğunu, asetonun daha az su içermesi halinde, serbest yağ asit içeriği düşük olan bir ekstrakt elde edileceğini, asetonun daha fazla su içermesi halinde ise çözücü özelliğini kaybedeceğini belirtmiştir. Araştırmacı, hacmen çözücü:yağ = 8:1 oranını optimum olarak belirlemiş ve bu miktar çözücünün ham yağın serbest asit içeriğine göre iki veya üç kademede ilâve edilmesini önermiştir. Ayrıca 18°C ile 25°C arasındaki ortam temperaturünde herhangi bir değişimin ekstraksiyon sonuçları üzerinde etkisi görülmediğini de saptamıştır. Cedvel 2.7'de, bu çalışmada, % 30 asitli pirina yağının, toplam çözücü: yağ = 8:1 (hacmen) olmak üzere, % 15-16 su içeren asetonla, 2 kademeli doğru akım ekstraksiyonu sonunda elde edilen rafinat ve ekstrakta ilişkin bazı değerler gösterilmiştir.

CEDVEL 2.7. % 30 asitli pirina yağının % 15-16 sulu asetonla ekstraksiyonu(50).

	Ham Yağ	Rafinat	Ekstrakt
Yağdan çekilen fraksiyon (%)	-	65,2	34,8
Serbest asit içeriği (%)	30,^	8,44	75,4
İyot değeri	83,7	83,0	-
Sabunlaşma değeri	188,6	186,2	-
Sabunlaşmayan maddeler (%)	1,78	2,44	1,00
Oksi asitler (%)	0,8	0,52	2,65

Japonya'da da özellikle yüksek asitli piring yağından etil alkol veya etil alkol-metil alkol karışımları ile asit giderme üzerine yapılmış çalışmalara literatürde rastlanılmıştır(51,52).

Hindistan'da ise Venkataraman ve Laddha, yerfıstığı yağından yağ asitlerini bir çözücü ile ekstrakte etmek üzere, uygun çözücüü araştırmak amacıyla, yerfıstığı yağı/oleik asit sisteminin ayrı ayrı asetik asit ve furfural ile 40°C de(53); % 90 ve 95'lik etil alkol ile 30°C'de(54); % 90, 95 ve 100'lük metil alkol ile 30°C'de(55) üçlü faz diyagramlarını hazırlamışlardır.

Literatürde ham yağı doğrudan çözücüyle muamele yerine, ham yağın yine bir organik çözücüdeki çözeltisinden yağ asitlerini seçici bir çözücüyle ekstrakte ederek gideren çalışmalar da vardır.

Martinez-Moreno ve arkadaşları, zeytin yağı/oleik asit/karbonsülfür/metanol dörtlü sistemini incelemişler ve ham yağ ekstraksiyon tesisinden gelen karbonsülfür-yağ karışımını (misella), metanolle ekstrakte ederek ham yağın asitliğini düşürmenin mümkün olabileceğini belirtmişlerdir(56).

Harris ve arkadaşları ise, gossipol içermeyen bir küspede elde etmek için, pamuk tohumunun önce % 91-95'lik sıcak isopropil alkol ile ekstraksiyonunu ve daha sonra ise nötr yağ, serbest yağ asitleri, gossipol ve diğer safsızlıkları içeren ham yağın isopropil alkol misellasından nötr yağı çekmek için, misellanın heksanla ekstraksiyonunu önermişlerdir(57). Araştırmacılar, sıcak misellayı oda sıcaklığına soğutarak da bir nötr yağ fazının ayrıldığını, ancak bu işlem için heksan kullanılması halinde, heksanın yağı alkol fazından çekerek, oluşan daha düşük yoğunluk ve viskoziteli yağlı çözeltinin faz ayırımının daha kolay ve emülsiyon yapmadan gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir.

Beloborodov ve Bukhtareva ise pamuk, soya, keten ve ayçiçeği yağlarının ligroindeki çözeltilerinin, % 80-90'lık etil alkol ile doğru ve ters akım ekstraksiyonlarını incelemişlerdir(58). Araştırmacılar laboratuarda bir sıvı-sıvı ekstraksiyon kolonunda yaptıkları deneylerde, % 85'lik etil alkol ile ekstraksiyon sonucu, soya yağının asit değerinin 3,4'den 1,68'e, fosfatit miktarının % 1,71'den % 0,63'e; ayçiçeği yağının asit değerinin 2,36'dan 1,3'e ve fosfatit miktarının % 1,09'dan % 0,59'a düştüğünü saptamışlardır.

Thomopoulos ise yağ asitlerinin giderilmesi için, % 4,6 asitli zeytin yağının heksandaki çözeltisinin, çeşitli organik çözücülerle seçimli ekstraksiyonunu incelemiş ve bu

amaca en uygun çözücü olarak % 96'lık etil alkolü seçmiştir(59). Ancak araştırmacı, % 33,27 asitli zeytin yağı ve oleik asit karışımı ile aynı koşullarda çalıştığında, alkol fazına geçen nötr yağ miktarının çok arttığını tespit etmiş ve bu nötr yağ kaybını azaltmak için, ekstraksiyon sonunda ekstrakt fazına bir miktar su ilavesini önermiştir. Bu durumda ekstrakt fazı tekrar bir heksan ve alkol fazlarına ayrılır ve böylece ayrılan heksan fazı, ana rafinat fazına ilave edilerek tüm sistemdeki nötr yağ kayıpları azaltılmış olur. Araştırmacının farklı asitli 5 pirina yağı örneğine uyguladığı yöntem ve elde ettiği sonuçlara örnek olarak, % 50,7 asitli pirina yağı ile yaptığı çalışma aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada misella olarak pirina yağının ağırlıkça 1:1 oranında heksandaki çözeltisi kullanılmıştır.

1. Ekstraksiyon: 50 ml misella + 50 ml % 96'lık etil alkol
(çalkalama ve fazların ayırımı için 4 ml su ilavesi)

2. Ekstraksiyon: 1. Rafinat fazı +
50 ml % 96'lık
etil alkol
(çalkalama ve
fazların ayırımı)

1. Ekstrakt fazı

2. Ekstrakt fazı
(8 ml su ilavesi
ve fazların ayırımı)

2. Rafinat fazı +
yağlı faz

Son rafinat fazı

Son ekstrakt fazı

Araştırmacı bu deney sonunda, serbest asitlerin % 70'ini ekstrakte ederek, ham yağın % 56'sı miktarında ve % 23,6 asitli bir rafinat elde etmiştir.

Thomopoulos sonuç olarak, bu yöntemde, klasik sudkostik nötralizasyon yöntemine göre çok düşük bir nötr yağ kaybı ile, ham yağa göre daha düşük asitli ürünler elde edildiğini, ancak bu işlemin bir ön rafinasyon kademesi olduğunu belirtmiştir.

Yukarıda özetlenen literatür incelemesinin sonunda, yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile serbest asitlerin giderilmesi üzerinde pek çok noktanın açıklığa kavuşmadığı anlaşılmıştır. Şöyle ki; birçok araştırmacı bu konu ile ilgili olarak genellikle saf maddelerle çalışarak yağ/yağ asitleri/çözücü sisteminin faz diyagramlarını hazırlamışlar ve bu diyagramlardan yararlanarak, belli oranda serbest asit içeren bir yağdan yine belli, fakat daha az miktarda serbest asit içeren bir rafinat elde etmek için ters akım ekstraksiyonunun ideal kademe sayısını ve çözücü sarfını hesaplamışlardır(41, 45,47). Örneğin, Rius ve Martinez-Moreno(41) % 30 asitli zeytin yağının asitliğini % 3'e düşürmek için zeytin yağı/oleik asit/metanol faz diyagramından yararlanarak, 100 kısım yağa 128,5 kısım metanol ile 5-6 kademe gerektiğini belirtirken, Rigamonti(47) pirina yağı/yağ asitleri/metanol faz diyagramını, emülsiyon oluşması nedeni ile hazırlayamamıştır. Doğal olarak % 30 asitli pirina yağı, aynı oranda serbest asit içeren zeytinyağı-oleik asit karışımından, özellikle içerdiği safsızlıklar yönünden farklıdır. Pirina yağının içerdiği ve genellikle enzimatik hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan polar karakterli safsızlıkların, polar çözücülerle yapılan ekstraksiyonu etkilemesi beklenir. Ayrıca literatürde, söz konusu safsızlıkların ekstraksiyon sonundaki durumları ile, örneğin fazlara dağılımları ile ilgili bir bilgi bulunamamıştır.

Bununla beraber söz konusu faz diyagramları, uygun çözücü seçmek yönünden son derece yararlıdır. Martinez-Moreno'nun hazırladığı seçicilik diyagramı incelendiğinde (Şekil 2.3) daha düşük bir nötr yağ kaybı, dolayısıyla yağ asitlerinin daha zengin bir ekstrakt eldesi için metanolün, % 100 ve % 96'lık etil alkolden daha uygun olduğu; Rigamonti'nin hazırladığı triolein/oleik asit/mutlak, % 5 ve % 10 sulu metanol faz diyagramlarından ise (Şekil 2.4), % 10 su içeren metanolün bu amaca daha uygun olduğu anlaşılmıştır.

Thomopoulos ise(59), düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest asitlerin giderilmesi için pirina yağının heksandaki çözeltisinin % 96'lık etil alkol ile ekstraksiyonunu ve daha

sonra ekstrakt fazına su ilavesini önermiştir. Ancak pirina yağı gibi yüksek asitli bir yağın heksandaki çözeltisinin doğrudan doğruya sulu etil alkol ile ekstraksiyonu üzerinde herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

Bu nedenle sunulan çalışmada, serbest yağ asitlerinin giderilmesi için, iki farklı çözücü sistemi ile pirina yağının ekstraksiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır: Pirina yağının heksandaki çözeltisinin sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonu ve pirina yağının doğrudan doğruya % 10 sulu metanol ile yani % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonu.



3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 PİRİNA YAĞI VE HEKSAN KARIŞIMININ (MİSELLA)* SULU ETİL ALKOL ÇÖZELTİLERİ İLE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Bu konuda ilk olarak, misellanın etil alkol ile ekstraksiyonuna çeşitli faktörlerin etkisini belirlemek ve düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi için en uygun ekstraksiyon koşullarını saptamak üzere, tek kademeli basit ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Söz konusu faktörler şunlardır:

- a) Pirina yağının serbest yağ asiti içeriği,
- b) Pirina yağının bizzat kendisi,
- c) Sulu etil alkol çözeltilerinin bileşimi,
- d) Misellanın bileşimi,
- e) Misella ve etil alkol çözeltilerinin miktarı.

Bilindiği gibi, sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında sıcaklık de önemli bir faktördür. Ancak bu çalışmada, bütün ekstraksiyon deneyleri 19-22°C ortam sıcaklığında yapılarak sıcaklığın ekstraksiyona etkisi ayrıca incelenmemiştir.

Pirina yağının, sadece serbest yağ asitleri içeriğinin ekstraksiyona etkisini incelemek üzere, farklı miktarlarda serbest yağ asiti içeren fakat serbest yağ asiti dışında başka safsızlık içermeyen pirina yağı örneklerine ihtiyaç olmuştur. Doğal olarak böyle pirina yağları bulunamayacağı için pirina yağı yerine, zeytin yağı ve farklı miktarlarda oleik asit içeren yapay karışımların kullanılması yoluna gidilmiştir.

3.1.1 ZEYTİN YAĞI-OLEİK ASİT KARIŞIMI MİSELLASININ SULU ETİL ALKOL ÇÖZELTİLERİ İLE EKSTRAKSİYONU

Bu amaçla, piyasadan temin edilen 1,5 asitli naturel zeytin yağı etiketli bir yağ örneğine, Merck marka saf oleik asit katılarak, % 5, 10, 20, 30, 40, 50 oranlarında serbest

*Bütün bu çalışma boyunca, çok genel olarak trigliserid yağlarının heksan ile çeşitli oranlarda hazırlanmış olan çözeltileri "misella" olarak isimlendirilmiştir(60).

yağ asiti içerecek şekilde yapay karışımlar hazırlanmıştır. Bundan sonra, bu yağ örnekleri, ağırlıkça 1:1 oranında heksanla (Merck) karıştırılarak tekabül eden misellalar oluşturulmuştur. Böylece elde edilen misella örnekleri, 19-22°C ortam temperaturünde ve çözücü:misella oranı hacmen 1:1 olacak şekilde, % 96, 90, 85, 80, 76,8 ve 70'lik etil alkol çözeltileri ile, ayırma hunilerinde ekstrakte edilmiştir.

Bütün ekstraksiyon işlemlerinde, ayırma hunisindeki karışım 5 dakika süre ile elle çalkalanmış ve 15 ile 30 dakika beklendikten sonra, alkollü alt faz (ekstrakt fazı) ile heksanlı üst fazın (rafinat fazı) ayırımı yapılmıştır.

Elde edilen ekstrakt fazları, önce ince yüzey kromatografisi ile incelenmiş ve daha sonra aynı çözelti ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek, bu faza geçen serbest yağ asiti miktarı saptanmıştır(61).

Darası belli balonlara alınan rafinat fazları ise, döner buharlaştırıcı ve vakumda, çözücüleri giderilerek sabit tartıma getirilmiş ve böylece yapılan tartım ile bu fazda kalan yağ miktarı saptanmıştır. Daha sonra bu yağın serbest yağ asiti içeriği de tayin edilmiştir(61).

Yapılan bütün bu ekstraksiyon deneylerinin sonuçlarının değerlendirilmesine örnek olarak, % 19,9 serbest yağ asiti içerikli* zeytin yağı-oleik asit karışımı misellasının, % 96'lık etil alkol çözeltisiyle ekstrakte edildiği deneyin yürütülüşüne ilişkin ayrıntılar aşağıda açıklanmıştır:

Bu deneyde önce, % 20 serbest yağ asit içerecek şekilde zeytin yağı ve oleik asitten oluşan bir yapay örnek hazırlanmıştır. Daha sonra bu örnek ile heksandan (ağırlıkça 1:1 oranında) misella oluşturulmuştur.

Böylece elde edilen bu miselladan 25 ml'lik bir örneğin çözücüsü giderilerek, içerdiği tüm yağ miktarı ile bu yağın serbest asit içeriği saptanmıştır. Bu değerler aynı sıraya göre 9,4748 g ve % 19,9'dur.

Diğer taraftan, sözü edilen miselladan 25 ml'lik bir ikinci örnek, 25 ml % 96'lık etil alkol çözeltisi ile ekstrak-

*Bütün bu çalışma boyunca, serbest yağ asiti içeriği oleik asit cinsinden hesaplanmış ve ifade edilmiştir(61).

te edilmiş ve fazlar ayrıldıktan sonra ekstrakt fazı, 0,1017 N NaOH çözeltisiyle fenolftaleyn endikatörüne karşı nötralize edilerek dönüm noktasındaki sarfiyat okunmuştur: $S_{NaOH} = 44,9$ ml

Çözücüsü giderildikten sonra yapılan tartım ile, rafinat fazının 6,3230 g yağ içerdiği bulunmuş ve bu yağın serbest yağ asiti içeriği de % 9,50 olarak tayin edilmiştir.

Bu deneysel verilere dayanarak aşağıda açıklanan hesaplama yapılmıştır:

Ekstraksiyondan önce 25 ml misellada 9,4748 g yağ vardır. Bu miktar yağda:

$$\begin{aligned} 9,4748 \times 0,199 &= 1,8855 \text{ g serbest yağ asitleri,} \\ 9,4748 - 1,8855 &= 7,5893 \text{ g nötr yağ* bulunur.} \end{aligned}$$

Ekstraksiyondan sonra ise;

$$\begin{aligned} \text{Elde edilen rafinat (çözücüsüz)} &= 6,3230 \text{ g,} \\ \text{ekstrakt (çözücüsüz)} &= 9,4748 - 6,3230 \\ &= 3,1518 \text{ g'dır.} \end{aligned}$$

O halde, 25 ml misellada bulunan yağ miktarına göre, elde edilen rafinat miktarı (yüzde olarak),

$$\% \text{ rafinat} = \frac{6,3230}{9,4748} \times 100 = \% 66,73$$

ve aynı şekilde, elde edilen ekstrakt miktarı (yüzde olarak) ise, % ekstrakt = $100 - 66,73 = \% 33,27$ olarak bulunmuştur.

25 ml misellada bulunan serbest yağ asitlerinin, ekstraksiyondan sonra sistemde dağılımı ise şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakt fazına} \\ \text{geçen serbest} &= \frac{44,9 \times 0,1017 \times 282}{1000} = 1,2877 \text{ g'dır.} \\ \text{yağ asitleri} & \\ \text{miktarı} & \end{aligned}$$

(Oleik asitin molekül ağırlığı = 282)

Buradan, ekstraktın (çözücüsüz) serbest yağ asit içeri-

*Nötr yağ olarak, ham yağın serbest yağ asitleri içeriği çıkarıldıktan sonra geriye kalan kısmı ifade edilmiştir.

gi ise;

$$\text{Ekstraktın serbest yağ asiti içeriği} = \frac{1,2877}{3,1518} \times 100 = \% 40,9 \text{ olarak bu-}$$

lunmuştur.

Rafinatın (çözücüsüz) serbest yağ asiti içeriği analitik olarak % 9,50 tayin edilmişti. Deneyin doğruluğunu kontrol etmek için tüm sistemde serbest yağ asitleri için kütle dengesi yazılırsa;

Miselladaki serbest yağ asitleri = Rafinat fazındaki serbest yağ asitleri + ekstrakt fazındaki serbest yağ asitleri olduğuna göre,
Rafinat fazındaki serbest yağ asitleri = 1,8855 - 1,2877 = 0,5978 g ve böylece rafinatın serbest yağ asiti içeriği ise;

$$\text{Rafinatın serbest yağ asiti içeriği} = \frac{0,5978}{6,3230} \times 100 = \% 9,45 \text{ olarak hesap-}$$

lanmıştır.

Ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri böylece belirlendikten sonra, farklı koşullarda yapılan ekstraksiyon işlemlerini karşılaştırmak üzere aşağıdaki iki değer tanımlanmıştır. Bunlar ekstrakte edilen serbest yağ asitleri ile ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesidir.

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakte edilen serbest yağ asitleri} &= \frac{\text{Ekstrakt fazına geçen serbest yağ asitleri miktarı}}{\text{Misellada bulunan serbest yağ asitleri miktarı}} \times 100 \\ \% \text{ si} & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakte edilen nötr yağ} &= \frac{\text{Ekstrakt fazına geçen nötr yağ miktarı}}{\text{Misellada bulunan nötr yağ miktarı}} \times 100 \\ \% \text{ si} & \end{aligned}$$

Söz konusu deney için bu değerler hesaplandığında;

$$\begin{aligned} \text{Ekstrakte edilen serbest yağ asitleri} &= \frac{1,2877}{1,8855} \times 100 = \% 68,29 \text{ ve;} \\ \% \text{ si} & \end{aligned}$$

Ekstrakt fazına geçen nötr

yağ miktarı = 3,1518 - 1,2877 = 1,8641 g olduğundan,

Ekstrakte edi-

len nötr yağ = $\frac{1,8641}{7,5893} \times 100 = \% 24,56$ olarak bulunmuştur.

% si

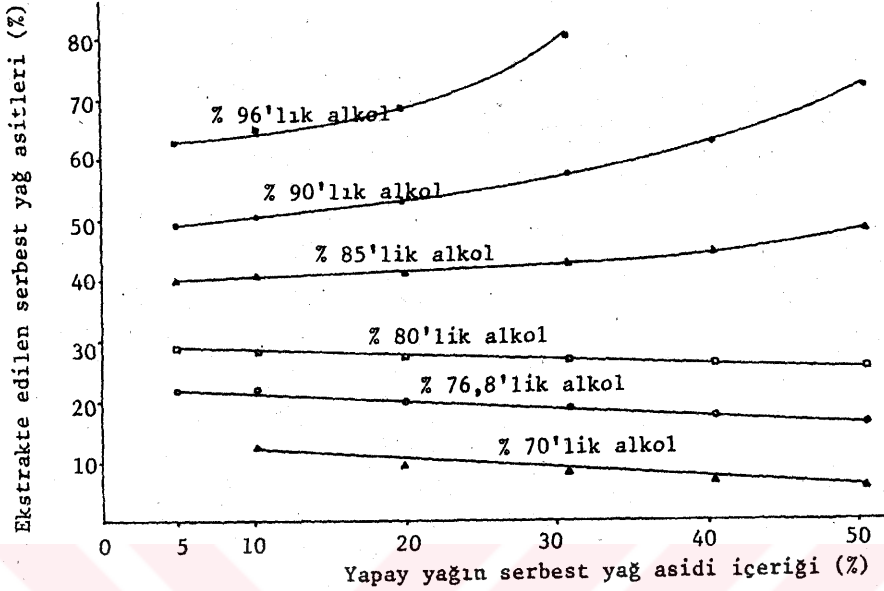
Cedvel 3.1 de bu deneye ilişkin sonuçlar toplu olarak gösterilmiştir.

Cedvel 3.1 % 19,9 asitli yapay yağ (zeytin yağı-oleik asit karışımı) misellasının % 96'lık etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonu; yağ:heksan=1:1 (ağ.),
çözücü:misella=1:1 (hac.)

Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
66,73	33,27	9,45	40,9	68,29	24,56

Yukarıda bir örnek üzerinde açıklanan çalışma yöntemi-ne uygun olarak, çeşitli oranlarda serbest yağ asiti içeren yapay yağ misellalarının, belirtilen konsantrasyonlardaki su-lu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonları yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 3.1 de, yapay yağın serbest yağ asiti içeriğine bağlı olarak, çeşitli alkol konsantrasyonları için, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin değişimleri bir grafik üzerinde belirtilmiştir.

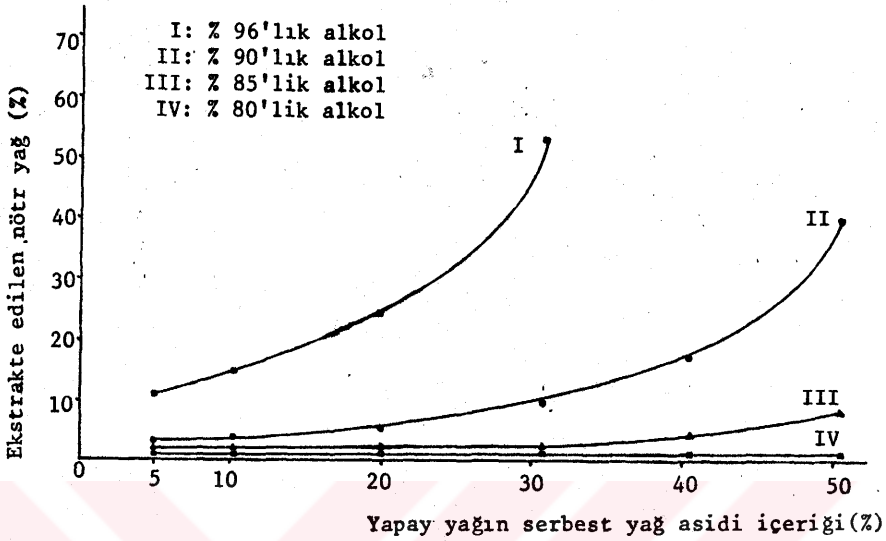
Bu grafik incelendiğinde, % 96, 90 ve 85 alkollü çö-zeltiller ile çalışıldığında, yapay yağın serbest asit içeri-ğinin artmasıyla, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüz-delerinin de arttığı, % 80, 76,8 ve 70 alkollü çözeltilerde ise tam tersi bir durum olduğu görülebilir. % 96'lık etil al-kol çözeltisi ile, % 40 ve 50 asitli yapay yağların misella-larını ekstrakte etmek mümkün olmamıştır. Çünkü bu yağların misellaları, deney koşullarında % 96'lık etil alkolde tamamen çözülmüş ve neticede herhangi bir faz ayrımı meydana gelme-miştir.



ŞEKİL 3.1 Ortam temperaturünde, yapay yağ misellasının sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda, yapay yağın serbest yağ asiti içeriğine bağlı olarak, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin değişimi

Şekil 3.2'de ise, yine aynı deneylerde, miselladaki yapay yağın serbest yağ asiti içeriğine bağlı olarak, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin değişimi, çeşitli alkol konsantrasyonları için belirtilmiştir. Görüldüğü gibi, özellikle % 96 ve 90'lık etil alkol çözeltileri için, yapay yağın serbest asit içeriğinin artmasıyla, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesi hızla artmaktadır. % 85'lik etil alkol için bu artış daha azdır. % 80, 76,8 ve 70'lik etil alkol çözeltilerinde ise, yapay yağın serbest asit içeriğinin artmasıyla bu oran pratik olarak sabit kalmaktadır (% 76.8 ve 70'lik etil alkol çözeltileri ile uygulanan ekstraksiyonlara ilişkin sonuçlar, sözü edilen grafiğe işlenmemiştir).

Daha önce belirtildiği gibi, bütün ekstraksiyon deneylerinde elde edilen ekstrakt fazları, ince yüzey kromatografisi ile incelenmiştir. Bu sayede, yapay yağı oluşturan çeşitli bileşimlerin ekstraksiyon sonunda fazlara dağılımlarını, kalitatif bileşim yönünden de izleme olanağı doğmuştur. İnce yüzey kromatografisi çalışmalarında, ekstrakt fazlarından alınan 5 µl miktarında örnekler, 1 saat 110°C da aktifleştirilmiş "Silica Gel G" kaplı cam plakalara (20x20) tatbik edilmiş ve hacmen 70:30:1,5 oranlarında petrol eteri (50-70°C):

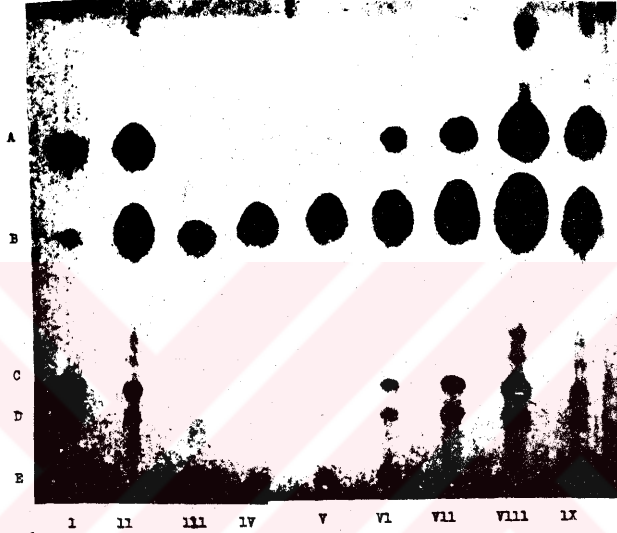


ŞEKİL 3.2 Ortam temperatüründe, yapay yağ misellasının sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda, yapay yağın serbest yağ asiti içeriğine bağlı olarak, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin değişimi

dietil eter:asetik asit içeren çözücü sisteminde yürütülmüştür. Böylece, tatbik edilen örnek içindeki komponentlerin, adsorpsiyon kromatografisine dayanarak birbirinden ayrımı sağlanmıştır(62,63,64). Plaka üzerindeki lekeler, plakalar iyot buharlarına maruz bırakılarak veya üzerlerine % 50'lik H_2SO_4 çözeltisi püskürtülüp yakılarak görünür hale getirilmiştir.

Şekil 3.3'de, % 40 serbest asit içerikli zeytin yağı-oleik asit karışımı misellasının sulu alkol çözeltileriyle ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt fazlarının bir kromatogramı, örnek olarak verilmiştir. Kromatogramdaki II ve IX no'lu yerlere tatbik edilen yapay yağ karışımı, referans maddesi olarak tatbik edilen teknik diolein (Fluka) karışımı ile karşılaştırıldığında (I), yapay karışımın, esas olarak trigliseridler, serbest yağ asitleri ve zeytin yağından gelen digliseridlerden oluştuğu görülmektedir. Yine kromatogramdan, ekstraksiyon sonunda ekstrakt fazlarına, serbest yağ asitleri dışında, trigliseridlerle digliseridlerin de geçtiği saptanmıştır. Yani ekstrakte edilen nötr yağ, sadece trigliseridler değil, digliseridleri de içermektedir. % 96, 90 ve 85'lik etil alkol çözeltileriyle çekilen ekstrakt fazlarında, önemli ölçüde trigliserid lekesine rastlandığı halde, % 80'lik etil

alkol ekstraktında bu leke iyice küçülmüş, % 76,8 ve 70'lik alkollerinde ise, pratik olarak hiç görülmemiştir. Diglis-
seridlerin lekesi de, trigliseridlerinki gibi, alkol seyrel-
dikçe küçülmüştür.



ŞEKİL 3.3 % 40 asitli yapay yağ misellasının sulu alkol çö-
zeltilleri ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt-
lara ilişkin bir kromatogram örneği.

I: Referans maddesi olarak kullanılan teknik
diolein

II ve IX: Yapay yağ

III: % 70'lik alkolle elde edilen ekstrakt

IV: % 76,8'lik alkolle elde edilen ekstrakt

V: % 80'lik alkolle elde edilen ekstrakt

VI: % 85'lik alkolle elde edilen ekstrakt

VII: % 90'lık alkolle elde edilen ekstrakt

VIII: % 96'lık alkolle elde edilen ekstrakt

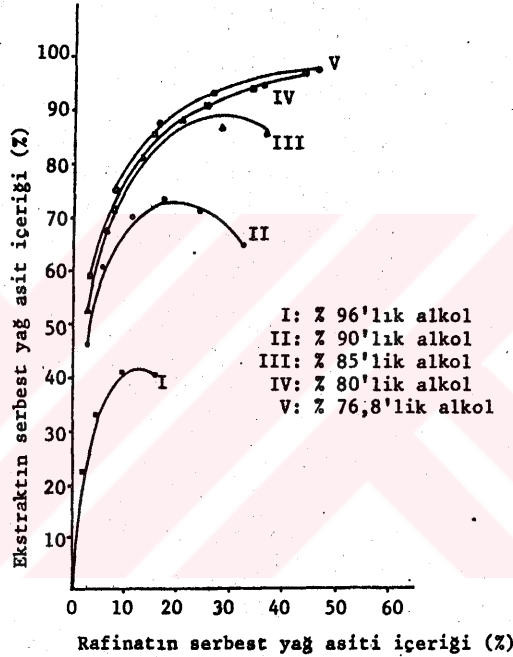
A: Trigliseridler, B: Serbest yağ asitleri,

C,D: 1,3 ve 1,2 digliseridler,

E: Monogliseridler

Sonuç olarak, % 80 ve daha seyreltik sulu alkollü çö-
zeltillerle çalışıldığında, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesi,

yani nötr yağ kaybı daha düşük, dolayısıyla elde edilen ekstrakt, serbest yağ asitlerince daha zengin olacaktır. Nitekim, bütün bu ekstraksiyon deneyleri sonunda, birbiriyle dengede olan ekstrakt ve rafinatların (çözücüsüz) serbest yağ içerikleri bir denge dağılım diyagramı (seçicilik diyagramı) üzerine yerleştirildiğinde (Şekil 3.4), yüksek oranda serbest yağ asiti içeren ekstraktların, % 80'lik ve daha seyreltik alkollü çözeltilerle elde edildiği görülmektedir.



ŞEKİL 3.4 Ortam temperaturünde, zeytin yağı-oleik asit karışımı misellasının, sulu etil alkol çözeltileriyle ekstraksiyonunda, serbest yağ asitlerinin denge dağılım eğrileri (çözücüsüz).

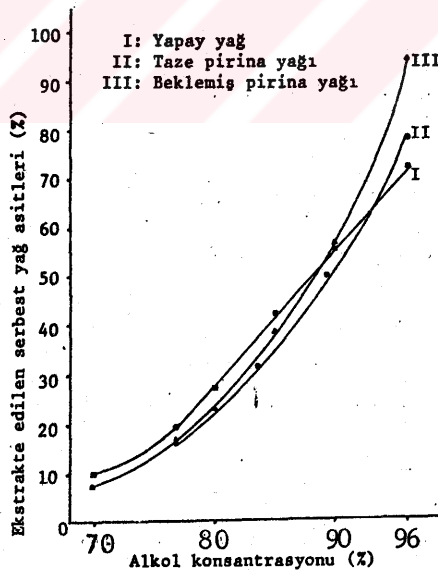
3.1.2 PİRİNA YAĞI MİSELLASININ SULU ETİL ALKOL ÇÖZELTİLERİ İLE EKSTRAKSİYONU

Bu aşamada, zeytin yağı ve oleik asit karışımı yerine, doğrudan doğruya bir pirina yağı örneğinden hazırlanmış olan misellanın, yine çeşitli konsantrasyonlardaki sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Böylece, bu deneylerde elde edilen sonuçlar, aynı oranda serbest yağ asiti

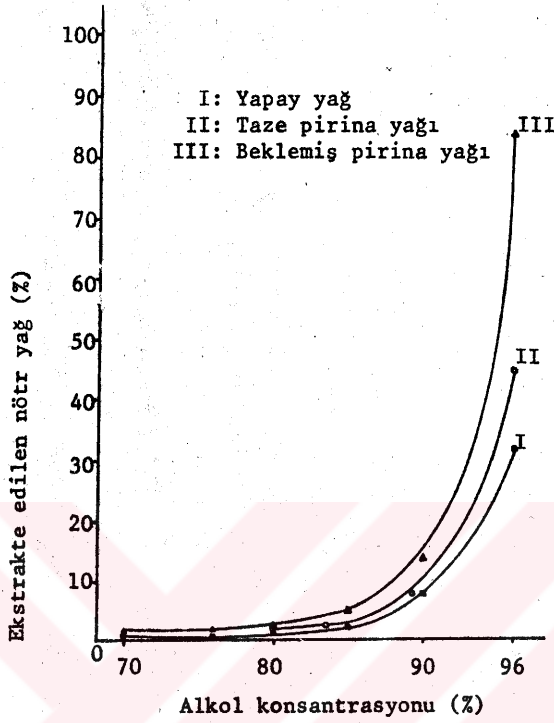
içeren yapay yağın (zeytin yağı-oleik asit karışım) sonuçları ile karşılaştırılarak, pirina yağının bizzat kendisinin ekstraksiyona etkisi saptanmıştır.

Deneylerde numune olarak, Gemlik'teki bir pirina yağı fabrikasından temin edilen ve o tarihte % 24,7 oranında serbest yağ asiti içeren bir pirina yağı örneği kullanılmıştır. Yağın temininden 2 ve 10 ay sonra, bu yağdan heksanla 1:1 (ağ.) oranında hazırlanan misella örnekleri, çözücü:misella oranı hacmen 1:1 olacak şekilde, sulu etil alkol çözeltileri ile ekstrakte edilmiştir. Deney tarihlerinde pirina yağının serbest yağ asit içeriği sırasıyla % 24,8 ve % 25,9 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.5'de, sözü edilen deneylerin sonuçlarından yararlanarak, taze ve beklemiş yağ olarak isimlendirilen pirina yağı örnekleri için, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin değişim eğrileri çizilmiş ve % 25 asitli yapay karışımı ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 3.6'da ise, aynı karşılaştırma, ekstrakte edilen nötr yağ miktarları için yapılmıştır, % 25 asitli yapay karışıma ilişkin değerler, Şekil 3.1 ve 3.2'deki grafiklerden aktarılmıştır.



ŞEKİL 3.5 Taze ve beklemiş pirina yağı örnekleri ile aynı oranda serbest yağ asiti içeren zeytin yağı-oleik asit yapay karışımı için, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak ekstrakte edilen serbest yağ asiti yüzdesinin değişimi



ŞEKİL 3.6 Taze ve beklemiş pirina yağı örnekleri ile aynı oranda serbest yağ asiti içeren zeytin yağı-oleik asit yapay karışımı için, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak, ekstrakte edilen nötr yağ miktarlarının değişimi

Şekil 3.5 incelendiğinde, özellikle % 96'lık etil alkol çözeltisi için, taze ve beklemiş pirina yağı örneklerinden ekstrakte edilebilen serbest yağ asitleri yüzdelерinin hem birbirinden, hem de aynı serbest asit içerikli zeytin yağı-oleik asit yapay karışımına ilişkin değеrden oldukça farklı olduğu görölmüştür. Kullanılan alkolün su içeriğinin çoğalması ile bu farklılıklarda belli bir azalma görölmektedir.

Şekil 3.6'daki, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin değişim eğrileri incelendiğinde ise, yine % 96'lık alkol çözeltisi için söz konusu üç değerin birbirinden oldukça farklı olduğu, ancak alkolün seyrelmesiyle bu farklılığın da giderek azaldığı görölmüştür.

Ekstrakt örnekleri ince yüzey kromatografisi ile ince-

lendiğinde, pirina yağı örneğinde bulunan monogliseridler, digliseridler, steroller, oksitlenmiş serbest yağ asitleri gibi polar karakterli safsızlıkların da, serbest yağ asitleri ve trigliseridlerle beraber bu faza geçtiği saptanmıştır. Örnek olarak % 25,9 serbest yağ asiti içerikli beklemiş pirina yağı örneğinden, çeşitli konsantrasyondaki sulu alkol çözeltileri ile çekilen ekstrakt fazlarının bir kromatogramı Şekil 3.7'de verilmiştir. Kromatogramda, pirina yağı örneğinin ana komponent olarak trigliseridleri, serbest yağ asitlerini, digliseridleri ve monogliseridleri içerdiği görülmektedir. Bunların dışında, irili ufaklı pek çok lekeler daha görülmektedir. Bunların bazıları referans maddelerine karşı kesin olarak teşhis edilmiştir. Örneğin hidrokarbonları kromatogramın en üst lekesi, steroller ise, 1,3 digliseridlerin hemen altındaki leke temsil etmektedir. Serbest yağ asitleri ile monogliseridlerin arasındaki küçük lekelerin ise, literatürde pirina yağının kimyasal yapısına ilişkin bilgilere(10,13,14, 15,16,17,21,22) ve yine literatürde oksitlenmiş yağ asitlerinin ince yüzey kromatografisi ile incelendiği çalışmalara(63, 65) dayanarak, sabunlaşmayan maddeler, çeşitli oksitlenmiş serbest yağ asitleri gibi safsızlıkları temsil ettiği sonucuna varılmıştır.

Kromatogramdaki ekstrakt örnekleri karşılaştırıldığında ise, alkolün su içeriğinin artmasıyla ekstrakt fazına geçen trigliserid miktarının giderek azaldığı, % 70 ve 76,8'lik alkol çözeltileri ile çalışıldığında, ekstrakt fazlarına pratik olarak serbest yağ asitleri dışında sadece kısmi gliseridler, oksitlenmiş yağ asitleri gibi safsızlıkların geçtiği görülmektedir.

Gerek pirina yağı örneklerinin aynı serbest asit içerikli zeytin yağı-oleik asit karışımından ve gerekse taze ve beklemiş pirina yağının, ekstraksiyon uygulaması yönünden bu şekilde farklı sonuçlar vermesinin nedenlerinin, büyük ölçüde bunların içerdiği sözü edilen safsızlıklardan kaynaklanabileceği aşîkârdır. Nitekim Loncin, ham yağların depolanması sırasında, trigliseridlerin otokatalitik olarak parçalanarak, ortamda kısmi gliseridlerin oluştuğunu bildirmiştir(66). Bu nedenle çalışmanın devamında, sözü edilen safsızlıklardan kısmi gliseridlerin ekstraksiyona etkisini deneysel olarak saptama yoluna gidilmiştir.



ŞEKİL 3.7 % 25,9 asitli pirina yağı misellasının sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlara ilişkin bir kromatogram örneği

- I: Referans olarak kullanılan teknik diolein
II ve IX: Pirina yağı
III: % 70'lik alkolle elde edilen ekstrakt
IV: % 76,8'lik alkolle elde edilen ekstrakt
V: % 80'lik alkolle elde edilen ekstrakt
VI: % 85'lik alkolle elde edilen ekstrakt
VII: % 90'lık alkolle elde edilen ekstrakt
VIII: % 96'lık alkolle elde edilen ekstrakt
A: Trigliseridler, B: Serbest yağ asitleri,
C,D: 1,3 ve 1,2 digliseridler,
E: Monogliseridler.

3.1.3. YAĞDA BULUNAN KISMİ GLİSERİDLERİN EKSTRAKSİYONA ETKİSİ

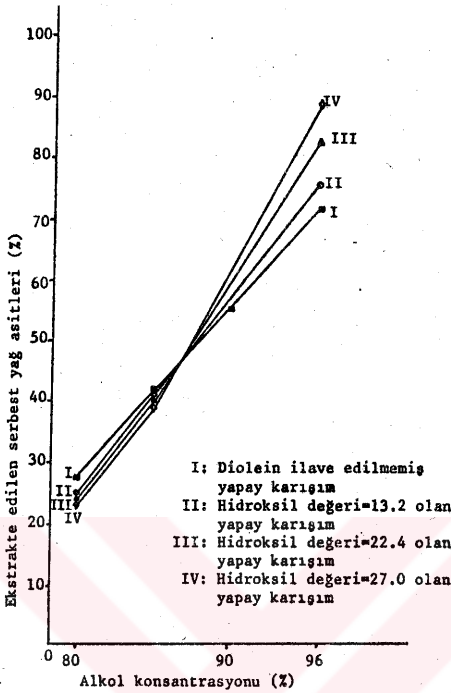
Bu amaçla, yine zeytin yağı ve oleik asitten hazırlanmış olan yapay karışımlara, sırasıyla sistemin içerdiği nötr yağın % 10, 20 ve 25'i miktarında olacak şekilde, Fluka markalı teknik diolein ilave edilerek, serbest asit içeriği sa-

bit kalmak üzere (% 25), farklı miktarda kısmi gliserid içeren üç yapay yağ örneği hazırlanmıştır. İnce yüzey kromatografisi ile teknik dioleinin monogliserid, 1,2 ve 1,3 digliserid ve trigliseridlerden oluştuğu saptanmış idi (Şekil 3.3). Hidroksil değerleri sırasıyla 13,2 ; 22,4 ve 27,0 olan ve hemen hemen aynı serbest asit içerikli bu yapay yağ örneklerinden, heksanla 1:1 (ağ.) oranında hazırlanan misellalar, yine ortam temperaturünde, % 96, 85 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile, çözücü:misella oranı hacmen 1:1 olmak üzere ekstrakte edilmiştir.

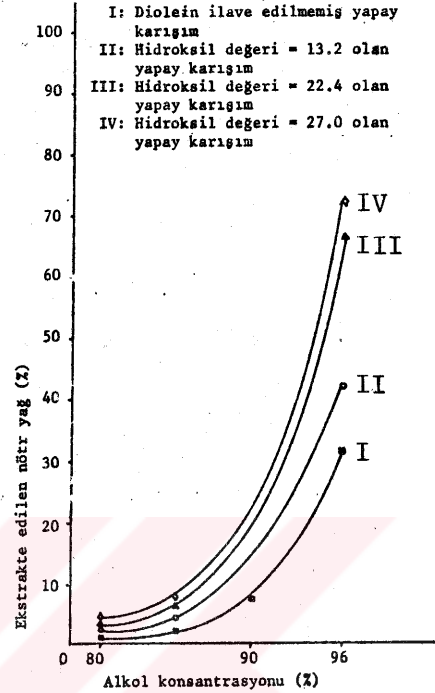
Sözü edilen bu deneylerde elde edilen sonuçlara göre, Şekil 3.8 ve 3.9'da, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak, ekstrakte edilebilen serbest yağ asitleri ve nötr yağ yüzdesinin değişimleri, aynı serbest asit içerikli fakat teknik dioleinin ilave edilmemiş yapay yağ örneğinkilerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, ham yağın içerdiği kısmi gliserid miktarı arttığında, % 96'lık alkol çözeltisi için, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesi de artmıştır. Yani kısmi gliseridler, serbest yağ asitlerinin % 96'lık etil alkoldeki çözünürlüğünü arttırmıştır. % 80 ve 85'lik etil alkol çözeltileri için ise, bu oran pratik olarak pek değişmemekle beraber, kısmi gliserid miktarının artmasıyla, serbest yağ asitlerinin bu çözücülerdeki çözünürlüklerinin biraz azaldığı görülmektedir.

Şekil 3.9'da ekstrakte edilebilen nötr yağ yüzdesinin değişim eğrileri incelendiğinde ise, yine benzer şekilde, yağın kısmi gliserid içeriğinin artmasıyla, özellikle % 96'lık alkol için, ekstrakt fazına geçen nötr yağ miktarının da önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Grafikte, % 96'lık etil alkol çözeltisiyle ekstraksiyon sonunda, teknik dioleinin ilave edilmemiş yapay karışım için, nötr yağın ancak % 31,5'inin ekstrakt fazına geçtiği görülmektedir. Nötr yağın % 25'i miktarında dioleinin ilave edilmiş yapay karışım (hidroksil değeri = 27,0) için ise bu değer, yani ekstrakt fazına geçen nötr yağ % 72 civarındadır. Dolayısıyla ekstrakt fazına geçen nötr yağ miktarındaki artış, bu karışıma ilave edilen dioleinin miktarından fazla olduğundan, yağın dioleinin olarak katılan kısmi gliseridlerin, trigliseridlerin % 96'lık alkoldeki çözünürlüğünü arttırdığı sonucuna varılmıştır.



ŞEKİL 3.8 Farklı oranlarda kısmi gliserid içeren yapay karışımlar için, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin değişimi



ŞEKİL 3.9 Farklı oranlarda kısmi gliserid içeren yapay karışımlar için, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin değişimi

Böylece, yağlarda herhangi bir şekilde mevcut bulunan kısmi gliseridlerin, bu yağların misellalarının % 96'lık alkol ile ekstraksiyonuna önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır.

% 80 ve 85'lik etil alkol çözeltileri için ise, yine yağın kısmi gliserid içeriğinin artmasıyla, ekstrakte edilen nötr yağ miktarı biraz artmış, ancak buna rağmen özellikle % 80'lik etil alkol ile, % 96'lık alkole göre oldukça düşük bir nötr yağ kaybı ile ekstraksiyonun gerçekleşebileceği anlaşılmıştır.

Bu deney serisiyle ilgili ince yüzey kromatografisi çalışmalarına bir örnek olarak Şekil 3.10'da, hidroksil değeri 27,0 olan yapay karışımdan çekilen ekstrakt örnekleri bileşiminin incelendiği bir kromatogram sunulmuştur. Görüldüğü gibi, % 80'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonda, ekstrakt fazına geçen nötr yağ sadece mono ve digliseridlerden oluşmuştur ve pratik olarak bir trigliserid kaybı meydana gelmemiştir.



ŞEKİL 3.10 Hidroksil değeri 27,0 olan, % 25,7 asitli yapay karışım misellasının sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktlara ilişkin bir kromatogram örneği.

- I: % 80'lik alkolle elde edilen ekstrakt
II: % 85'lik alkolle elde edilen ekstrakt
III: % 96'lık alkolle elde edilen ekstrakt
A: Trigliseridler, B: Serbest yağ asitleri,
C ve D: 1,3 ve 1,2-digliseridler,
E: Monogliseridler.

Bu aşamaya kadar yapılan çalışmaların sonunda, pirina yağından düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi, dolayısıyla yüksek oranda serbest yağ asiti içeren bir ekstrakt elde edilmesi için, misellanın % 80 ve daha seyreltik alkollü çözeltilerle ekstraksiyonunun uygun olacağı ortaya çıkmıştır. Bu konsantrasyonlardaki çözeltiler ile çalışıldığında, zeytin yağı ve oleik asit karışımları ile elde edilen sonuçların, pirina yağı ile elde edilen sonuçlara oldukça uyduğu saptanmıştır. Ancak çalışmaların devamında, bu

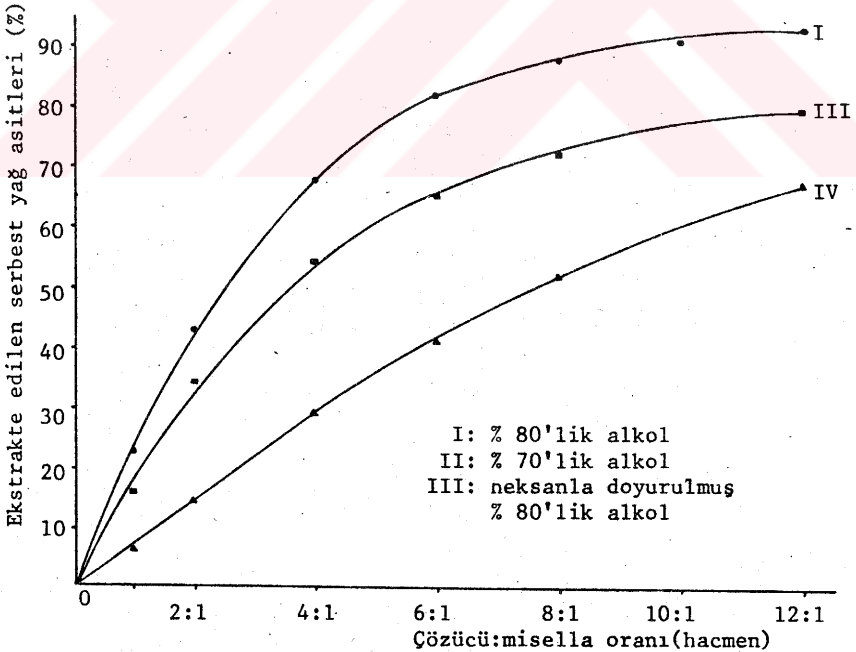
Ön deneylerde kullanılan yapay karışımlar yerine pirina yağı-
nın bizzat kendisi kullanılmıştır.

3.1.4 ÇÖZÜCÜ: MİSELLA ORANININ EKSTRAKSİYONA ETKİSİ

Yine Gemlik'ten alınan ve % 35,6 oranında serbest yağ
asiti içeren bir diğer pirina yağı örneğinden heksan ile 1:1
oranında (ağ.) hazırlanan misellanın, % 80 ve 70'lik etil al-
kol çözeltileri ile, hacmen çözücü: misella oranı 1:1'den
12:1'e kadar değiştirilerek, ekstraksiyon deneyleri yürütül-
müştür. Bu amaçla, 25 ml misellaya karşılık 25 ml'den 300 ml'-
ye kadar alkol çözeltisi kullanılmıştır.

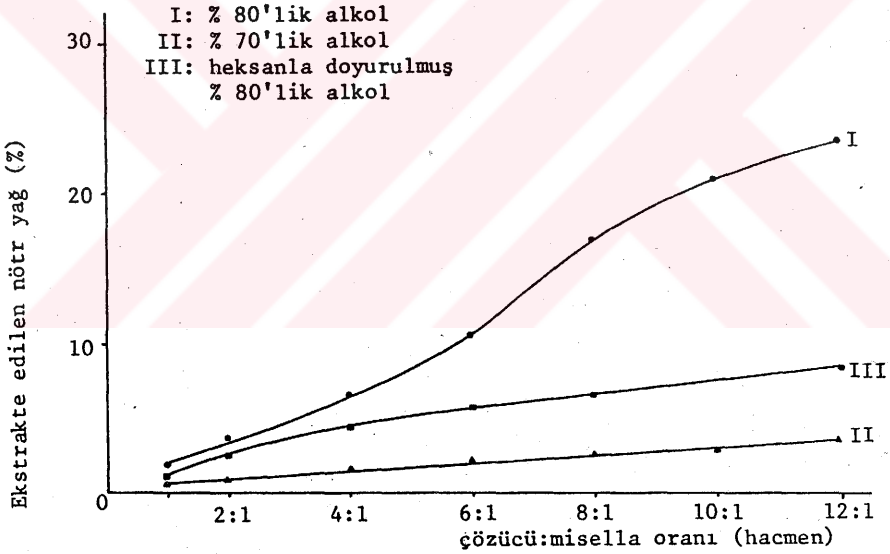
Şekil 3.11 ve 3.12'de bu deneylerde uygulanan çözücü:
misella oranına bağlı olarak, ekstrakte geçen serbest yağ
asitleri ile nötr yağ yüzdesinin değişimleri, % 80 ve 70'lik
alkol çözeltileri için ayrı ayrı çizilmiştir.

Bu eğrilerden yararlanarak her iki çözücü karşılaştı-
rıldığında, daha az miktarda çözücü ile daha fazla miktarda



ŞEKİL 3.11 % 35.6 asitli pirina yağı misellasının % 70 ve 80'lik
etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda, çözücü:
misella oranına bağlı olarak, ekstrakte edilen serbest
yağ asitleri yüzdesinin değişimi

serbest asitin ekstrakte edilebilmesi açısından, % 80'lik alkolün uygun olduğu görülmektedir. Buna karşılık, bu çözücünün miktarı arttıkça, ekstrakt fazına geçen nötr yağ miktarı da önemli ölçüde artmıştır. Ancak deneyler sırasında, özellikle % 80'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonda, çözücü miktarı arttıkça, rafinat fazının başlangıçtaki misella görünüşünden uzaklaştığı, giderek yağ görünüşü aldığı, bu yağın da damlacıklar halinde ekstrakt fazında dağıldığı gözlenmiştir. Çözücü:misella oranı 10:1 ve 12:1 olmak üzere misellanın % 80'lik alkol çözeltisiyle ekstraksiyonu yapıldığında ise, oluşan fazlar yer değiştirmişlerdir. Yani bu oranlara kadar alt faz olan alkollü faz, miselladan önemli miktarda heksan çekerek üst fazı ve misella da önemli miktarda heksanı alkole verdiği için alt fazı oluşturmuştur.



ŞEKİL 3.12 % 35.6 asitli pirina yağı misellasının % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonunda, çözücü:misella oranına bağlı olarak, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin değişimi

Bu duruma alkol ile heksanın karşılıklı çözünürlüklerinin neden olduğu düşünülmüş ve ekstraksiyonda kullanılacak sulu alkol çözeltilerinin önce heksan ile doyurulması gerektiği anlaşılmıştır. Bu nedenle, aynı misellanın, önceden heksan ile doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile, çözücü:misella oranı 1:1'den 12:1'e kadar değiştirilerek ekstraksi-

yonları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.11 ve 3.12'deki grafiklere işlenmiştir. Heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisini hazırlamak için, % 80'lik etil alkol çözeltisine, % 80'lik etil alkol:heksan oranı hacmen 5:1 olacak şekilde heksan ilave edilerek karıştırılmış ve fazların ayrımı yapılmıştır. Böylece elde edilen alkollü alt faz, ekstraksiyon deneylerinde çözücü olarak kullanılmıştır.

Şekil 3.11 ve 3.12'de görüldüğü gibi, heksanla doyurulmuş % 80'lik alkol çözeltisi kullanıldığında, hem ekstrakte edilen serbest yağ asitleri hem de nötr yağ yüzdelерinde, heksanla doyurulmamış % 80'lik etil alkol çözeltisine göre önemli ölçüde azalmalar olmuştur. Bu da özellikle nötr yağ kaybı açısından önemli bir sonuçtur. Ayrıca bu koşullarda, ekstraksiyon sırasında misella görünüşünde bir değişiklik gözlenmediği gibi, yağın damlacıklar halinde ekstrakt fazında dağılarak bir kayba uğraması da söz konusu olmamıştır.

3.1.5 MİSELLADA YAĞ:HEKSAN ORANININ EKSTRAKSİYONA ETKİSİ

Buraya kadar yapılan deneylerde, miselladaki yağ:heksan oranı ağırlıkça 1:1 olarak seçilmişti. Yani misella % 50 oranında yağ içermekteydi. Misellanın yağ içeriğinin değişmesinin ekstraksiyon sonuçlarına etkisini görmek üzere, aynı pirina yağı ile, yağ:heksan oranı sırasıyla 1:2, 1:1 ve 2:1 olan üç farklı misella hazırlanmıştır. Bu misellaların aynı çözücü:misella oranı (hacmen 8:1) ile, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonları yapılmıştır. Heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi hazırlamak için, % 70'lik etil alkol çözeltisi ile heksan, hacmen 10:1 oranında karıştırılmış ve böylece ayrılan alkollü alt faz çözücü olarak kullanılmıştır.

Söz konusu deneylerin Cedvel 3.2'de verilen sonuçlarına göre gerek ekstrakte edilen serbest yağ asitleri, gerek nötr yağ miktarları açısından her üç misella arasında önemli bir fark ortaya çıkmamıştır.

CEDVEL 3.2 Çeşitli oranda heksan ile hazırlanan % 36.8 asitli pirina yağı misellası örneklerinin heksan ile doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonu,çözücü:misella = 8:1 (hac.)

Misellada Yağ : Heksan Oranı (ağ.)	Ekstrakte Edilen	
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
1:2	45,06	2,18
1:1	44,12	2,22
2:1	43,24	2,54

3.1.6 PİRİNA YAĞI MİSELLASININ HEKSANLA DOYURULMUŞ % 70 ve 80'lik ETİL ALKOL ÇÖZELTİLERİ İLE ÇOK KADEMELİ SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Buraya kadar, pirina yağı misellasının etil alkol ile ekstraksiyonuna çeşitli faktörlerin etkisi, tek kademede uygulanan ekstraksiyon deneyleri ile incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmında, yine pirina yağı misellasının heksanla doyurulmuş % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile çok kademeli doğru ve ters akım ekstraksiyonları yapılarak, çeşitli ekstraksiyon koşullarında, yani çeşitli çözücü miktarları ve kademe sayılarında elde edilecek rafinat ve ekstraktın miktar ve bileşimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

3.1.6.1 ÇOK KADEMELİ DOĞRU AKIM EKSTRAKSİYONU

Deney tarihinde % 36,8 oranında serbest yağ asiti içeren Gemlik pirina yağı örneğinden, heksan ile 1:1 oranında (ağ.) hazırlanan misella, her kademede çözücü:misella oranı hacmen 8:1 olmak üzere, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi (Sayfa 44) ile, farklı kademe sayıları ve doğru akımda ekstrakte edilmiştir. Örneği.. 2 kademeli ekstraksiyon deneyinde, ilk kademede 25 ml misella, 200 ml çözücü ile ekstrakte edildikten sonra, ayrılan rafinat fazına tekrar 200 ml taze çözücü ilave edilmiş ve böylece ekstraksiyonun 2. yani sonuncu kademesi gerçekleştirilmiştir. 5 kademeli ekstraksiyon deneyinde ise bu işlemler 5 kez tekrarlandıktan sonra ekstraksiyona son verilmiştir. Sözü edilen bütün bu deneylerin toplu sonuçları Cedvel 3.3'de sunulmuştur. Bu cedvelde, ekstrakt bütünü olarak, her ekstraksiyon kademesinden çekilen ekstraktların birleştirilmesi ile oluşan toplam miktar ifade edilmiştir.

CEDVEL 3.3 % 36.8 asitli pirina yağı misellasinın, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile çok kademeli doğru akım ekstraksiyonu
yağ:hexasan = 1:1(ağ.)
çözücü:misella = 8:1 (hac., her bir kademe için)

Ekstraksiyon Düzeni	Bir Kısım Misellaya Karşılık Kullanılan Kümlatif Çözücü Miktarı (hacmen)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakt Bütününün Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
		Rafinat (%)	Ekstrakt Bütünü (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
Tek kademeli	8	82,36	17,64	25,0	92,1	44,12	2,22
İki kademeli	16	72,30	27,70	15,3	92,8	69,87	3,14
Üç kademeli	24	66,43	33,57	8,85	92,1	84,02	4,20
Dört kademeli	32	63,43	36,57	5,33	91,4	90,81	4,98
Beş kademeli	40	60,98	39,02	3,40	89,0	94,36	6,84
Altı kademeli	48	59,60	40,40	2,09	88,0	96,62	7,67
Yedi kademeli	56	58,73	41,27	1,02	87,7	98,37	8,02

Bu sonuçlar incelendiğinde, örneğin 7 kademeli ekstraksiyon sonunda, 100 kısım % 36,8 asitli bir yağdan, serbest yağ asitlerinin % 98,37'ini ekstrakt fazına çekerek, 58,73 kısım % 1,02 serbest asit içerikli bir rafinat elde edildiği görülmektedir ve buna göre bu asit giderme işleminin rafinasyon faktörü (Sayfa 11),

$$R = \frac{100 - 58,73}{36,8} = 1,12 \text{ gibi oldukça düşük bir değerdedir.}$$

Ancak doğal olarak, bütün doğru akım ekstraksiyonlarında olduğu gibi, burada da kullanılan çözücü miktarı çok fazladır.

Bu deneylere ilişkin sonuçların değerlendirilmesi sırasında önemli bir nokta ortaya çıkmıştır. Şöyle ki, her bir ekstraksiyon kademesinde, ortamda bulunan serbest yağ asitlerinin pratik olarak sabit bir oranının ekstrakt fazına geçtiği saptanmıştır. Örneğin Cedvel 3.3 'de en son sırada sunulan 7 kademeli ekstraksiyon deneyinde,

1. kademede miselladaki serbest yağ asitlerinin % 44,12'si,
2. kademede misellada geride kalan serbest yağ asitlerinin % 45,46'ı,
3. kademede misellada geride kalan serbest yağ asitlerinin % 46,50'i,
4. kademede misellada geride kalan serbest yağ asitlerinin % 46,18'i,
5. kademede misellada geride kalan serbest yağ asitlerinin % 46,07'i,
6. kademede misellada geride kalan serbest yağ asitlerinin % 43,17'i,
7. kademede miselleda geride kalan serbest yağ asitlerinin % 39,57'i

ekstrakt fazına geçmiştir.

Bu durumda, "ekstrakt fazına geçen komponent miktarı: rafinat fazında kalan komponent miktarı" şeklinde tarif edilen E ekstraksiyon faktörün(67), her kademede, serbest yağ asitleri için hemen hemen sabit olması gerekmektedir. Zira serbest yağ asitlerine ilişkin ekstraksiyon faktörünü,

$$E = \frac{\text{Ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesi}}{100 - \text{ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesi}}$$

şeklinde de ifade etmek mümkündür(67).

Sözü edilen 7 kademeli ekstraksiyon deneyi için, her kademede serbest yağ asitlerine ilişkin ekstraksiyon faktörleri hesaplandığında,

$$1. \text{ kademe için } E = \frac{44,12}{100 - 44,12} = 0,79$$

$$2. \text{ kademe için } E = \frac{45,46}{100 - 45,46} = 0,83$$

$$3. \text{ kademe için } E = \frac{46,50}{100 - 46,50} = 0,87$$

$$4. \text{ kademe için } E = \frac{46,18}{100 - 46,18} = 0,86$$

$$5. \text{ kademe için } E = \frac{46,07}{100 - 46,07} = 0,85$$

$$6. \text{ kademe için } E = \frac{43,17}{100 - 43,17} = 0,76$$

$$7. \text{ kademe için } E = \frac{39,57}{100 - 39,57} = 0,65$$

olarak bulunmuştur.

Alders, yukarıda sunulan örnekte olduğu gibi, E faktörünün uygulanan ekstraksiyon kademeleri süresince pratik olarak sabit kaldığı durumlarda, doğru ve ters akım ekstraksiyonları için, ekstrakte edilmeyen ve ekstrakte edilen madde yüzdelilerinin aşağıdaki formüllerle hesaplanabileceğini göstermiştir(67).

Doğru akım için,

$$\phi = \frac{1}{(E+1)^n} \times 100 \quad , \quad \psi = 100 - \phi \quad (\text{Formül 1})$$

Ters akım için,

$$\phi = \frac{E-1}{E^{n+1} - 1} \times 100 \quad , \quad \psi = 100 - \phi \quad (\text{Formül 2})$$

Formüllerde, n= Uygulanan kademe sayısını,
 ϕ = Ekstrakte edilmeyen madde yüzdesini,
 ψ = Ekstrakte edilen madde yüzdesini ifade
etmektedir.

Sadece 1. kademe için, serbest yağ asitlerine ilişkin E faktörünün deneysel olarak tayin edildiği varsayılarak ($E=0,79$), Formül 1'den ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesi (ψ), farklı kademe sayıları için hesaplandığında, Cedvel 3.3'de verilen ve deneysel olarak saptanan aynı değerlere büyük ölçüde uyduğu görülmüştür. Söz edilen sonuçların karşılaştırılması Cedvel 3.4'de yapılmıştır.

Aynı varsayım nötr yağ için uygulandığında, 1. kademe-
de ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesi % 2,22 olduğundan (Ced-
vel 3.3), nötr yağa ilişkin ekstraksiyon faktörü,

$$E = \frac{2,22}{100-2,22} = 0,023 \text{ olarak bulunur.}$$

Bu faktörle, farklı kademe sayıları için, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdeleri formül 1'den hesaplanmış ve Cedvel 3.4'de deneysel olarak bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi, serbest yağ asitlerine ilişkin değerlerdeki uyumluluk, nötr yağa ilişkin değerlerde pek yoktur. Neden olarak da, nötr yağın tek bir cins madde değil, bir çok farklı cins maddelerden oluştuğu ve bu maddelerin çözünürlüklerinin farklı olması düşünülebilir.

CEDVEL 3.4 % 36.8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile çok kademeli doğru akım ekstraksiyonuna ilişkin deneysel sonuçlar ile formül 1'den hesaplanan sonuçların karşılaştırılması

Ekstraksiyon Düzeni	Ekstrakte Edilen			
	Serbest Yağ Asitleri (%)		Nötr Yağ (%)	
	Deneysel Sonuçlar	Formül 1'den Hesaplanan Sonuçlar	Deneysel Sonuçlar	Formül 1'den Hesaplanan Sonuçlar
Bir kademeli	44,12	44,12	2,22	2,22
İki kademeli	69,87	68,79	3,14	4,45
Üç kademeli	84,02	82,56	4,20	6,59
Dört kademeli	90,81	90,26	4,98	8,70
Beş kademeli	94,36	94,56	6,84	10,75
Altı kademeli	96,62	96,96	7,67	12,75
Yedi kademeli	98,38	98,30	8,02	14,71

Buna rağmen belli bir kıyaslama yapmak amacı ile, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri ve nötr yağ yüzdesi için, Formül 1'den hesaplanan değerleri kullanarak, örneğin 7 kademeli doğru akım ekstraksiyonu sonunda, % 36,8 asitli pirina yağından, belirtilen koşullarda elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri hesaplanmış ve bu değerler, deneysel olarak saptanan sonuçlarla Cedvel 3.5'de karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin farklı olmasından kaynaklanan sapmalara rağmen, sonuçlar oldukça birbirine uymaktadır.

O halde, bu formülleri kullanarak, çeşitli ekstraksiyon koşullarında, belli serbest asit içerikli pirina yağından elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimlerini, sadece tek kademede deneysel olarak bulunan ekstraksiyon faktörlerinden yararlanarak saptamak mümkün olacaktır.

Cedvel 3.6'da, aynı pirina yağının farklı konsantrasyondaki misellasının, yine heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile, her kademede çözücü:misella oranı hacmen 8:1 olmak üzere, 4 kademeli doğru akım ekstraksiyonunun deneysel sonuçları verilmiştir. Bu koşullarda tek kademede serbest yağ asitlerinin % 43,24'ü, nötr yağın % 2,54'ü ekstrakte edildiğine göre (Cedvel 3.2), yağ asitleri için $E=0,76$ ve nötr yağ için $E=0,026$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerleri kullanarak Formül 1'den, 4 kademede ekstrakte edilebilecek serbest yağ asitleri ve nötr yağ yüzdeleri ile, % 36,8 asitli pirina yağından elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri bulunarak, Cedvel 3.6'da deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Cedvel 3.7'de ise, aynı karşılaştırma % 80'lik etil alkol çözeltisi için yapılmıştır. Yine % 36,8 serbest asit içerikli pirina yağından, yağ:heksan = 1,5:1 (ağ.) oranında hazırlanan misella, her kademede çözücü:misella = 4:1 (hac.) olmak üzere, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi (Sayfa 44) ile, 5 kademeli doğru akımda ekstrakte edilmiştir. Aynı koşullarda tek kademede serbest yağ asitlerinin % 55,0'inin ve nötr yağın % 4,50'sinin ekstrakt fazına geçtiği saptanmış ve bu değerlerle yağ asitleri için $E = 1,22$, nötr yağ için $E = 0,047$ olarak hesaplanmıştır. Böylece elde edilen değerler, 5 kademeli doğru akım ekstraksiyonu için Formül 1'e uygulanarak, bu ekstraksiyon sonunda ekstrakte edilecek serbest yağ asitleri ve nötr yağ yüzdeleri ile elde edilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri bulunmuş ve Cedvel 3.7'de deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

CEDVEL 3.5. % 36.8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile 7 kademeli doğru akım ekstraksiyonu
yağ:hexasan = 1:1 (ağ.)
çözücü:misella = 56:1 (hac., her kademede 8:1 olmak üzere)

	Ekstrakte Edilen		Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakt Bütünü Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)	Rafinat (%)	Ekstrakt Bütünü (%)		
Deneysel Sonuçlar	98,38	8,02	58,73	41,27	1,02	87,7
Formül 1'e göre Hesaplanan Sonuçlar	98,30	14,71	54,53	45,47	1,15	79,6

CEDVEL 3.6. % 36.8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile, 4 kademeli doğru akım ekstraksiyonu
yağ:hexasan = 2:1 (ağ.)
çözücü:misella = 32:1 (hac., her kademede 8:1 olmak üzere)

	Ekstrakte Edilen		Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakt Bütünü Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)	Rafinat (%)	Ekstrakt Bütünü (%)		
Deneysel Sonuçlar	89,86	6,03	63,12	36,88	5,91	89,7
Formül 1'e göre Hesaplanan Sonuçlar	89,58	9,76	60,87	39,13	6,30	84,3

CEDVEL 3.7 % 36.8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademeli doğru akım ekstraksiyonu
 yağ:hexasan = 1.5:1 (ağ.)
 çözücü:misella = 20:1 (hac., her kademede 4:1 olmak üzere)

	Ekstrakte Edilen		Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakt Bütünün Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)	Rafinat (%)	Ekstrakt Bütünü (%)		
Deneysel Sonuçlar	97,39	14,13	55,23	44,77	1,74	80,0
Formül 1'e göre Hesaplanan Sonuçlar	98,15	20,56	50,94	49,06	1,34	73,5

Sonuç olarak, pirina yağı misellasının gerek % 70'lik, gerek % 80'lik etil alkol çözeltileri ile çok kademeli doğru akım ekstraksiyonları sonunda, ekstrakta geçen yağ asitleri miktarı bakımından, deneysel olarak saptanan değerler ile Formül 1'e göre hesaplanan değerler arasında çok iyi bir uyum olduğu ortaya çıkmıştır. Ekstrakte edilen nötr yağ miktarları yönünden aynı ölçüde bir uyum olmamakla birlikte, mutlak değerleri ekstrakta geçen yağ asitlerine göre oldukça küçük olduğundan, elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimine etkisi az olmaktadır.

3.1.6.2 ÇOK KADEMELİ TERS AKIM EKSTRAKSİYONU

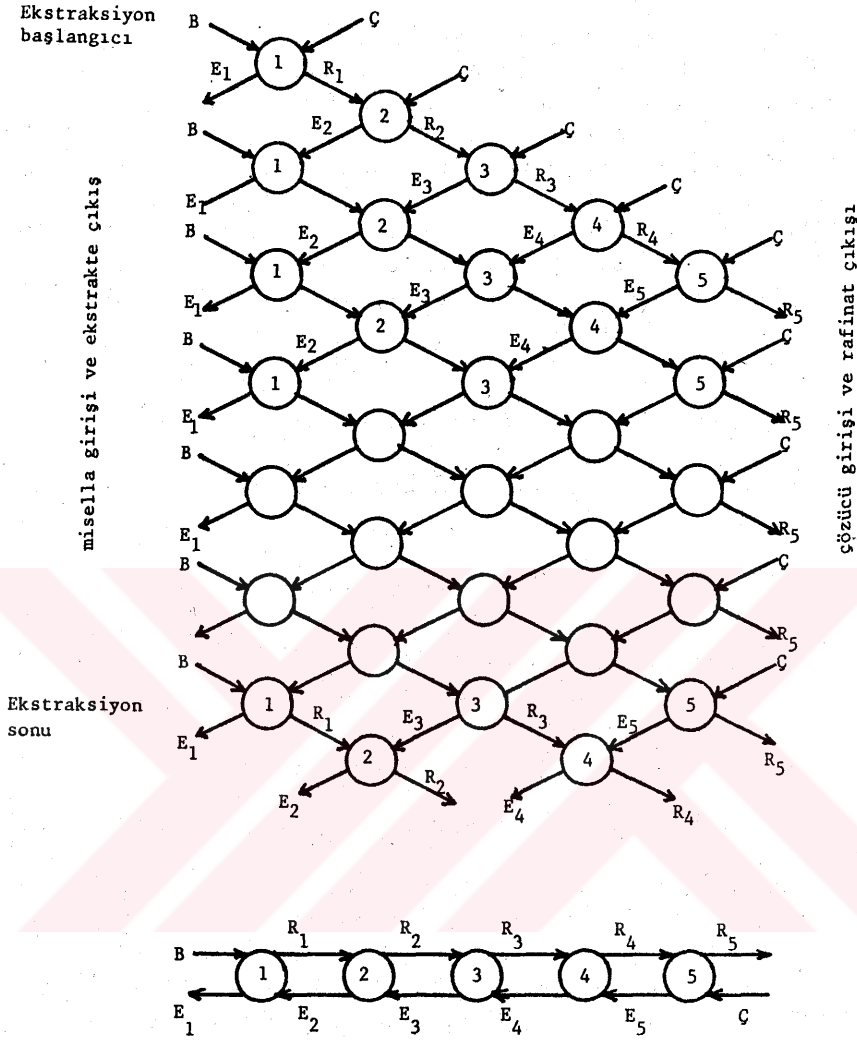
Ters akım ekstraksiyonunu laboratuarda iki şekilde yapmak mümkündür(68,69):

- 1- Minyatür bir ekstraktörde gerçekten sürekli ekstraksiyon yaparak,
- 2- Sürekli prosesin kesikli benzetişimi olarak adlandırılan bir yöntemi uygulayarak (Batch simulation of continuous processes).

Pratikte her iki yöntem de kullanılmakla beraber, minyatür ekstraktörler gerek pahalı olmaları, gerek sabit kademe sayısına sahip olmaları ve de çok küçük besleme hızlarının kontrol edilme güçlüğünden dolayı, laboratuvar deneylerinde genellikle 2. yöntem tercih edilir(68,69).

Bu çalışmada kullanılan sürekli prosesin kesikli benzetişimi yöntemi hakkında etraflı bilgi ve çalışma reçetesi Alders ve Treybal tarafından verilmiştir(67,68). Bu yöntem esas olarak, belli bir düzene göre besleme akımı ile çözücünün bir kesikli ekstraksiyon sistemine tekrar tekrar beslenmesi ve ekstrakt ve rafinat fazlarının fasılalarla çekilmesinden ibarettir.

İşlem ayırma hunilerinde, önceden düzenlenen bir akım diyagramına göre yürütülür. Şekil 3.13'de, 5 kademeli bir ters akım ekstraksiyonunun akım diyagramı örnek olarak verilmiştir. Şekilde, her bir daire bir ayırma hunisini temsil etmektedir ve her bir ayırma hunisi bir ideal ekstraksiyon kademesidir.



ŞEKİL 3.13 Sürekli prosesin kesikli benzetimi yönteminde, 5 kademeli ters akım ekstraksiyonunun akım diyagramı(70).

Belirli miktarda besleme akımı B yani misella, 1. ayırma hunisinde belirli miktardaki çözücü ile ekstrakte edilir. Fazların ayrılması beklendikten sonra, E₁ ekstrakt fazı sistemden çekilir, R₁ rafinat fazı ise 2. ayırma hunisinde taze çözücü ile ekstrakte edilir. Burada oluşan ekstrakt fazı E₂, 1. ayırma hunisine alınır ve taze bir besleme akımı ile; rafinat fazı R₂ ise, 3. ayırma hunisinde taze çözücü ile karşılaşır. Bu şekilde ekstraksiyon ve ayırma işlemlerine, akım diyagramına göre, sistem kararlı hale erişinceye kadar devam

edilir. Bu işlem sırasında dikkat edilecek en önemli nokta, sisteme her defasında aynı miktar çözücü ile besleme akımını vermek ve ayırma işlemleri sırasında herhangi bir madde kaybını önlemektir.

Sistemin kararlı hale eriştiği, 1. kademeden (1. ayırma hunisi) birbiri ardına çekilen ekstrakt fazlarının (E_1 fazları) ve son kademeden (5. ayırma hunisi) yine birbiri ardına çekilen rafinat fazlarının (R_5 fazları) incelenmesiyle saptanır. Bu fazların miktar ve bileşimlerinin sabit olmasından sonra, sistemin kararlı hale ulaştığı kabul edilir. Bundan sonra ekstraksiyon işlemine son verilir ve ara kademelerdeki ekstrakt ve rafinat fazlarının da miktar ve bileşimleri tayin edilebilir.

Yukarıda açıklanan yöntemi uygulayarak, % 36,8 asitli pirina yağından, yağ:heksan = 2:1 (ağ.) oranında hazırlanan misellanın, çözücü:misella = 8:1 (hac.) olmak üzere, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu yapılmıştır. Cedvel 3.8'de sunulan ters akım ekstraksiyonunun kararlı haline ilişkin deneysel sonuçlara göre, serbest yağ asitlerinin % 68,10'u, nötr yağın % 3,81'i ekstrakte edilerek, % 16,2 asitli bir rafinat ile % 91,2 asitli bir ekstrakt elde edilmiştir.

Söz konusu ekstraksiyon koşulları için, serbest yağ asitlerine ilişkin ekstraksiyon faktörü $E = 0,76$ ve nötr yağa ilişkin ekstraksiyon faktörü $E = 0,026$ (Sayfa 50), ayrı ayrı $n=5$ için Formül 2'ye uygulandığında, serbest yağ asitlerinin % 70,27'inin ve nötr yağın ise % 2,60'ının ekstrakta çekilebileceği bulunur. Bu değerlere göre, % 36,8 asitli pi-

CEDVEL 3.8. % 36.8 asitli-pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 70'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu
yağ:heksan = 2:1 (ağ.)
çözücü:misella = 8.1 (hac.)

	Ekstrakte Edilen		Ham Yağa Cöbre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)	Rafinat (%)	Ekstrakt (%)		
Deneysel Sonuçlar	68.10	3.81	72.53	27.47	16.2	91.2
Formül 2'e göre Hesaplanan Sonuçlar	70.27	2.60	72.50	27.50	15.1	94.0

rina yağından elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri hesaplanarak, Cedvel 3.8'de deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi sonuçlar arasında oldukça iyi bir uyum vardır.

Yine aynı pirina yağından, yağ:heksan = 1,5:1 (ağ.) oranında hazırlanan misellanın, çözücü:misella = 4:1 (hac.) olmak üzere, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu yapılarak, elde edilen sonuçlar Cedvel 3.9'da verilmiştir. Bu koşullarda serbest yağ asitlerinin % 93,46'sı ve nötr yağın % 8,60'ı ekstrakta geçmiş ve böylece % 4,0 asitli bir rafinat ile % 86,4 asitli bir ekstrakt elde edilmiştir.

CEDVEL 3.9. % 36.8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademeli ters akımı ekstraksiyonu
yağ:heksan = 1.5:1 (ağ.)
çözücü:misella = 4:1 (hac.)

	Ekstrakte Edilen		Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)
	Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)	Rafinat (%)	Ekstrakt (%)		
Deneysel Sonuçlar	93.46	8.60	60.17	39.83	4.00	86.4
Formül 2'e göre Hesaplanan Sonuçlar	90.42	4.71	63.84	36.25	5.53	91.89

Serbest yağ asitleri için $E=1,22$, nötr yağ için $E=0,047$ faktörlerini (Sayfa 50), 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu için Formül 2'ye uygulayarak, bu koşullarda ekstrakte edilebilecek serbest yağ asitleri ve nötr yağ yüzdeleri ile, ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimleri yine Cedvel 3.9'da deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Bu cedvel incelendiğinde görüleceği gibi, özellikle ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdeleri birbirine çok yakındır. Ekstrakte edilen nötr yağ yüzdeleri ise, önceki deneylerde olduğu gibi, farklı oldukları halde, mutlak değerleri, yağ asitleri yüzdesine göre oldukça küçük olduğundan, elde edilebilecek ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimine etkisi pratik olarak azdır.

Sonuç olarak, pirina yağı misellasının % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltisi ile ters akım ekstraksiyonunda da, tek kademede tayin edilen ekstraksiyon faktörlerinden yararlanarak, çok kademeli ekstraksiyonun sonuçlarını belirli bir yaklaşımla önceden saptamanın mümkün olacağı anlaşılmıştır.

3.1.7 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

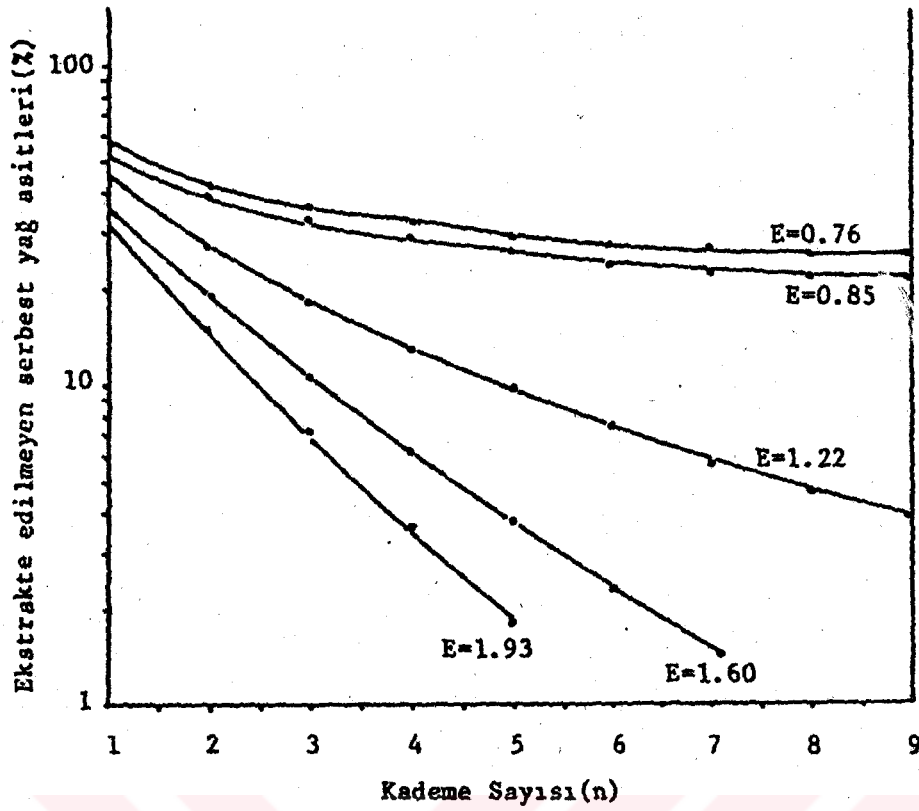
Bu çalışma ile, pirina yağı gibi yüksek asitli bir yağın heksandaki çözeltisini, sulu etil alkol çözeltileri ile ekstrakte ederek ve düşük bir trigliserid kaybı ile, serbest yağ asitlerini gidermenin mümkün olduğu deneysel olarak ortaya konmuştur.

Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde, alkolün su içeriğinin artmasıyla nötr yağ kaybının azaldığı, dolayısıyla asitliği düşürülmüş bir yağın yanısıra, serbest yağ asitlerince zengin bir yan ürünün elde edilebileceği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle çalışmalar % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Yine deneylerin başka bir sonucuna göre, kullanılacak % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltilerinin önce heksanla doyurulması gerektiği de anlaşılmıştır.

Heksanla doyurulmuş % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile çok kademeli doğru ve ters akım ekstraksiyon deneyleri yapılmış ve özellikle ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin, Alders formülleri ile hesaplanan aynı değere çok iyi uyduğu tespit edilmiştir.

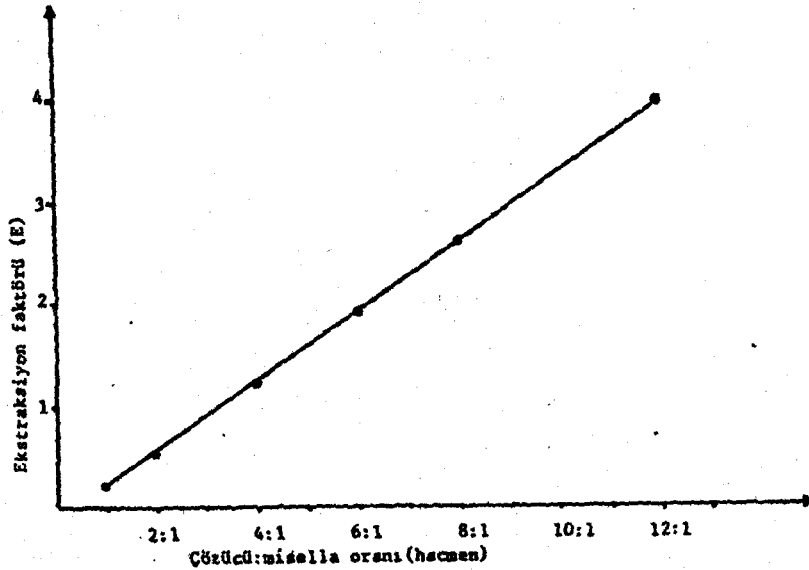
Buna dayanarak, belirli bir pirina yağındaki serbest yağ asitlerini istenen oranda ekstrakte etmek için, gerekli çözücü miktarını ve kademe sayısını, ters akım ekstraksiyonu için belirlemek mümkün olacaktır. Şekil 3.14'deki grafikte, ters akım ekstraksiyonunda, kademe sayısına bağlı olarak, farklı E faktörleri için, formül 2'den hesaplanan ekstrakte edilmeyen yağ asitleri yüzdesinin değişimleri belirlenmiştir (67). Bu grafik sayesinde, uygulanması gerekli olan ekstraksiyon kademesi sayısını ve çözücü miktarını saptamak mümkün olacağı gibi, çözücü olarak % 70 veya % 80'lik etil alkol çözeltileri arasında kesin tercihi yapmak mümkün olacaktır.

Şöyle ki, % 70'lik etil alkol çözeltisi ile, % 80'lige göre daha düşük bir nötr yağ kaybı ile çalışmak mümkün ise de, 8:1 gibi yüksek bir çözücü: misella oranında dahi ham yağdaki serbest asitlerin tamamını gidermek olanaksızdır. Grafikten görüldüğü gibi, bu koşullarda ($E=0,76$), 9 kademeli bir ters akım ekstraksiyonu sonunda dahi ham yağdaki serbest asitlerin yaklaşık % 25'i ekstrakte edilmeden kalmaktadır. Buna karşı, % 80'lik etil alkol çözeltisi ile, % 70'likte kullanılan çözücü miktarının yarısı (çözücü: misella=4:1, $E=1,22$) ile, yine 9 kademede, ham yağdaki serbest yağ asitlerinin yaklaşık % 96,5'ini gidermek mümkündür.



ŞEKİL 3.14 Ters akım ekstraksiyonunda, farklı E faktörleri için, kademe sayısına bağlı olarak, ekstrakte edilmeyen serbest yağ asitleri yüzdesinin değişimi

Doğal olarak aynı oranda asit gidermek için, kullanılacak % 80'lik etil alkol çözeltisinin miktarı artınca, gereken ideal kademe sayısı da azalacaktır. Şekil 3.15'de, % 36,8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile, tek kademeli ekstraksiyonunda, çözücü:misella oranına bağlı olarak, serbest yağ asitlerine ilişkin E faktörünün değişimi gösterilmiştir. Bu grafikteki E faktörleri, aynı deney serisi için Şekil 3.11'deki ekstrakte



ŞEKİL 3.15 % 36,8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonunda, çözücü:misella oranına bağlı olarak, serbest yağ asitlerine ilişkin E faktörünün değişimi

edilen serbest yağ asitleri yüzdelерinden çıkarak hesaplanmıştır. O halde, çözücü:misella oranı 5:1 ile çalışıldığında, yağ asitlerine ilişkin $E=1,60$ olacaktır. Şekil 3.14'de ise $E=1,60$ için, örneğin serbest yağ asitlerinin % 96'sını ekstrakte etmek için 5 ideal kademe gerektiği görülmektedir. Çözücü:misella = 6:1 için ise ($E=1,93$), asidi aynı oranda gidermek için 4 ideal kademe gerekecektir.

Kullanılacak % 80'lik etil alkol çözeltisi miktarı azaltılınca, örneğin çözücü:misella = 3:1 seçildiğinde, $E=0,85$ olacaktır ve bu koşullarda ise 9 ideal kademe sonunda, serbest yağ asitlerinin ancak % 80'i ekstrakte edilebilecektir.

Bilindiği gibi, Şekil 3.14'deki grafik, % 36,8 serbest asit içerikli bir pirina yağı örneği misellasının, tek kademe de ekstraksiyonunda saptanan ekstraksiyon faktörlerine dayanarak hazırlanmıştır. Bu durumda şu soru ortaya çıkmaktadır: Bu grafik farklı miktarlarda serbest yağ asiti ve safsızlık içeren farklı pirina yağları için kullanılabilir mi? Bu sorunun cevabını bulmak üzere Şekil 3.1'deki grafik incelendiğinde, % 80'lik etil alkol çözeltisi için, ham yağın serbest asit içeriğinin değişmesiyle ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin pek değişmediği, yani farklı serbest asit içerikli yağlarla aynı koşullarda çalışıldığında, E faktörünün hemen hemen sabit olduğu görülmektedir. Şekil 3.8'deki grafik incelendiğinde ise, aynı serbest asit içerikli fakat farklı miktarlarda kısmi gliserid içeren yağlarla çalışıldığında, yine % 80'lik etil alkol çözeltisi için ekstrakte edilen serbest yağ asiti yüzdelерinin, dolayısıyla E faktörlerinin pratik olarak sabit olduğu ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak farklı pirina yağları ile çalışıldığında, aynı ekstraksiyon koşullarında hemen hemen aynı oranda serbest yağ asitleri ekstrakte edilebilecektir.

Bu şekilde, herhangi bir pirina yağının içerdiği serbest yağ asitlerini istenen oranda ekstrakte etmek için, ters akım ekstraksiyonunda, gereken çözücü miktarını ve ideal kademe sayısını belirledikten sonra, elde edilebilecek rafinat ve ekstraktın miktar ve bileşimini önceden hesaplamak için, bu koşullarda ekstrakte edilecek nötr yağ yüzdesinin de bilinmesi gerekmektedir.

Farklı pirina yağları için, aynı koşullarda çalışıldığında, serbest yağ asitlerine ilişkin ekstraksiyon faktörünün pratik olarak sabit olmasına rağmen, nötr yağa ilişkin ekstraksiyon faktörü, büyük ölçüde ham yağın içerdiği safsızlık-

ların cins ve miktarına bağlıdır. Şekil 3.2'de, ham yağın serbest asit içeriğinin değişmesiyle, % 80'lik etil alkol çözeltisi için, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesinin hemen hemen aynı olduğu; Şekil 3.9'da ise farklı miktarda kısmi gliserid içeren yağlarda bu değerin biraz farklı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla farklı pirina yağları için, aynı koşullarla çalışıldığında, nötr yağa ilişkin ekstraksiyon faktörleri farklı olabilecektir.

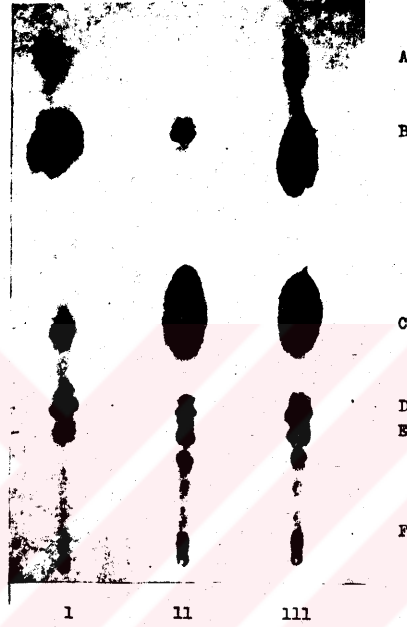
Belirli bir pirina yağı için, tek kademede tayin edilen nötr yağa ilişkin E faktörünün, çok kademeli ekstraksiyon için formül 1 ve 2'ye uygulanması halinde de, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdelерinin, aynı koşullar için deneysel olarak bulunan değerlere tam olarak uymadığı deneysel çalışmalar ile saptanmıştır.

Dolayısıyla herhangi bir pirina yağının çok kademeli ters akım ekstraksiyonu sonunda, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesini ve buna bağlı olarak, elde edilebilecek rafinat ve ekstrakt miktar ve bileşimlerini ancak belirli bir yaklaşımla önceden saptamak mümkündür.

Son olarak, Cedvel 3.9'da verilen ve % 36,8 serbest asit içerikli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile, 5 kademeli ters akım ekstraksiyonuna ilişkin deneysel sonuçlar incelendiğinde, bu yağdan % 8,60 oranında bir nötr yağ kaybı ile, 60,17 kısım % 4,0 asitli bir rafinat ile 39,83 kısım % 86,4 asitli bir ekstraktın elde edildiği görülmektedir. Bu değerlere göre, yapılan bu asit giderme işlemine ilişkin rafinasyon faktörü hesaplandığında, $R = 39,83/36,8 = 1,08$ olarak bulunur.

Daha önce belirtildiği gibi, halen pirina yağından asit gidermek için sınai ölçüde uygulanan misellada nötralizasyon yönteminde bu faktör 1,1-1,25 ve istim distilasyonunda ise 1,2 civarındadır (sayfa 13, 1').

Şekil 3.16'da, % 36,8 asitli pirina yağı ile, sözü edilen deneyden elde edilen rafinat ve ekstraktın incelendiği bir kromatogram verilmiştir. Görüldüğü gibi, tek kademede verilen sonuçların paralelinde, nötr yağ kaybı sadece trigliseridlerden değil, monogliseridler, digliseridler, sabunlaşmayan maddeler gibi safsızlıklardan da oluşmuştur. Yani gerçek trigliserid kaybı pratik olarak yok denecek kadar azdır. Tam aksine, ham yağdaki serbest asitlerin yanısıra bu safsızlıkların bir kısmı da giderilmiştir.



ŞEKİL 3.16 % 36,8 asitli pirina yağı misellasının, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile, 5 kademeli ters akım ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt ve rafinatın bileşimine ilişkin bir kromatogram.

I: Rafinat, II: Ekstrakt, III: Pirina yağı,
A: Hidrokarbonlar, B: Trigliseridler, C: Serbest yağ asitleri, D, E: Digliseridler, F: Monogliseridler.

3.2 PİRİNA YAĞININ % 90'LIK METANOL ÇÖZELTİSİ İLE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi üzerinde yapılan literatür inceleme-
sinde de belirtildiği gibi, pirina yağının % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonuna ilişkin tek çalışma, 1951 yılında Rigamonti ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır(47). Araştırmacılar, triolein/oleik asit/% 90'lık metanol sistemi

ile pirina yağı/serbest yağ asitleri/% 90'lık metanol sisteminin faz diyagramlarını karşılaştırarak, pirina yağının içerdiği safsızlıkların faz diyagramını etkilediğini göstermişlerdir. Daha sonra ise, hazırladıkları faz diyagramından yararlanarak, % 50 asitli bir pirina yağından % 1 asitli bir rafinat elde etmek üzere, çeşitli çözücü:yağ oranları için, gereken ters akım ekstraksiyonunun ideal kademe sayısını hesaplamışlardır.

Ancak araştırmacılar, sözü edilen faz diyagramını hazırlamak için sadece tek bir pirina yağı örneğini değerlendirmişlerdir. Şöyle ki % 76,6 asitli bir pirina yağının, teorik miktardan daha az bir miktarda gliserin ilavesi ile, önce 2 saat süre ile 180°C da, daha sonra 2,5 saat süre ile 240°C da, vakum altında esterleştirerek asitliğini % 10,4'e düşürmüşler ve sonra bu yağ ile % 76,6 asitli pirina yağından, asitliği farklı olan karışımlar hazırlayarak kullanmışlardır.

Daha önce belirtildiği gibi, bir pirina yağı özellikle üretim koşullarına bağlı olarak değişen miktarlarda safsızlıklar içerebileceği gibi, aynı bir pirina yağının, ham yağ halinde depolama koşullarına bağlı olarak da zamanla safsızlık içeriğinin değişmesi söz konusudur(66). Nitekim bu çalışmada, pirina yağı misellasının sulu etil alkol çözeltileri ile ekstraksiyonu incelenirken, bir pirina yağından farklı bekleme sürelerinin sonunda alınan örneklerin, özellikle % 96'lık etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonunda farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Rigamonti'nin de belirttiği gibi, mademki pirina yağında bulunan safsızlıklar faz diyagramını etkilemektedir, o halde pirina yağı/serbest yağ asitleri/% 90'lık metanol sistemine ilişkin faz diyagramının, her bir pirina yağının kendi özel bileşimine bağlı olarak değişmesi mümkündür.

Saf maddelerden oluşan bir sistemle çalışıldığında, faz diyagramından yararlanarak ters akım sıvı-sıvı ekstraksiyonunun teorik hesaplamalarını yapmak mümkündür. Ancak literatürde de belirtildiği gibi, yeni bir ekstraksiyon prosesinin geliştirilmesinde, saf maddelerle elde edilen çözünürlük verilerine güvenmek genellikle pek mümkün değildir(68,69). Çünkü eser miktarda dahi bulunan safsızlıkların ekstraksiyona etkisi her zaman peşinen bilinemez. Kaldı ki kağıt üstünde teorik hesaplamalarla, emülsiyon oluşması, faz ayırımı gibi çeşitli sorunlarda çözümsüz kalmış olacaktır. Bundan dolayı, gerçek

ham maddelerle, laboratuvar ölçüsünde ters akım ekstraksiyonunu gerçekleştirecek, konunun incelenmesi daima yararlıdır.

Yukarıda açıklanan görüşlere dayanarak, çalışmanın bu kısmında, farklı pirina yağı örneklerinin % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonunun incelenmesi yoluna gidilmiştir.

3.2.1 FARKLI PİRİNA YAĞI ÖRNEKLERİNİN % 90'LİK METANOL ÇÖZELTİSİ İLE TEK KADEMELİ EKSTRAKSİYONU

Bu amaçla önce, Türkiye'de üç farklı yerde üretilmiş ve farklı miktarlarda serbest yağ asiti içeren üç pirina yağı örneği seçilmiştir. Bunlar sırasıyla % 58,7 asitli Milas kökenli, % 44,8 asitli Ayvalık kökenli ve % 39,4 asitli Gemlik kökenli yağ örnekleridir.

Ancak, bu yağlardan belirli miktarlarda alınan numunelerin, yine belirli miktarlarda, Merck marka metanol ve destile sudan hazırlanmış % 90'lık metanol çözeltisi ile, 20-22°C ortam temperaturünde ekstraksiyonları yapıldığında, bir takım sorunlarla karşılaşmıştır. Bunlardan en önemlisi, fazlar arasında dayanıklı bir emülsiyon oluşmasıdır.

Yağ örnekleri ile çözücü karıştırıldığında, özellikle Milas yağının % 90'lık metanol ile kuvvetli bir emülsiyon oluştuğu, bu emülsiyonun çok yavaş bozulduğu, 1,5 saat beklemenin sonunda dahi bir ara emülsiyon tabakasının hâlâ kaldığı gözlenmiştir. Bu emülsiyonu yok etmek için, önce en genel emülsiyon kırıcılarından adi tuz (NaCl), % 90'lık metanol çözeltisine ilave edilerek ekstraksiyon tekrar edildiğinde, gerçekten fazlar arasında emülsiyon oluşmadığı saptanmıştır.

Bu durumda, % 90'lık metanol çözeltisine ilave edilmesi gereken tuz miktarının belirlenmesi için, sırasıyla litrede 0,1; 0,2; 0,5; 1 ve 4 g miktarlarında tuz içeren % 90'lık metanol örnekleri hazırlanmış ve Milas yağı herbirisi ile ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda, hiçbir sistemde emülsiyon oluşmadığı, ancak tuz miktarının azalması ile fazların ayrılma süresinin uzadığı gözlenmiştir. Örneğin, 4 g/lt tuz içeren metanol ile fazlar 1-2 dakika içinde ayrılırken, 0,1 g/lt tuz içeren metanolde bu süre 5 dakikaya yükselmiştir. Bu nedenle, ekstraksiyonda 4 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisinin uygulanması yoluna gidilmiştir.

Deneylerde, 20 g civarında hassas olarak tartılan pirina yağı örnekleri üzerine belirli miktarlarda % 90'lık tuzlu metanol çözeltisi ilave edilerek, karışım 5 dakika süre ile ayırma hunisinde çalkalanmıştır. Fazların ayrılması için bir saat beklendikten sonra, yağlı alt faz (rafinat fazı) ile üstteki metanollü fazın (ekstrakt fazı) ayırımı yapılmıştır. Darası belli bir balona alınan rafinat fazının, ilk olarak döner buharlaştırıcıda çözücüsü giderilmiş ve böylece elde edilen rafinat miktarı ile bu rafinatın serbest yağ asiti içeriği tayin edilmiştir(61). Daha sonra, başlangıçta alınan pirina yağı miktarından rafinat miktarı çıkarılarak, elde edilen ekstrakt miktarı hesaplanmıştır. Aynı şekilde, başlangıçtaki pirina yağında bulunan serbest yağ asiti miktarından, rafinatta bulunan serbest yağ asiti miktarı çıkarılarak, ekstrakta geçen serbest yağ asiti miktarı, dolayısıyla ekstraktın serbest yağ asiti içeriği saptanmıştır.

Bu şekilde, her bir ekstraksiyon deneyi için elde edilen rafinat ve ekstrakt miktarları ile bileşimleri belirlendikten sonra, bölüm 3.1.1'de açıklanan hesaplama örneğinde olduğu gibi, başlangıçtaki pirina yağı miktarına göre elde edilen ekstrakt ve rafinat yüzdeleri ile, ekstrakte edilen serbest yağ asiti ve nötr yağ yüzdeleri hesaplanmıştır. Cevvel 3.10'da, söz konusu deneylerden, aynı çözücü:yağ oranının uygulandığı tek kademeli ekstraksiyonlara ilişkin sonuçlar sunulmuştur.

Aynı cedvelde 4., 5. ve 6. sıra no.sundaki deneylerde kullanılan ham yağlar, herhangi bir pirina yağı örneği olmayıp, Ayvalık pirina yağının yine % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonundan elde edilen çeşitli rafinatlardır. Çünkü seçilen pirina yağları oldukça yüksek oranda serbest yağ asiti içeren örneklerdir. Daha düşük oranlarda serbest yağ asiti içeren örnekler temin edilemediğinden, burada Ayvalık pirina yağından elde edilen ve farklı miktarlarda serbest yağ asiti içeren rafinatlar ham yağ yerine kullanılmıştır.

Bütün bu ekstraksiyon deneylerinde kullanılan pirina yağı örnekleri ile elde edilen ekstrakt ve rafinatların tümü, ince yüzey kromatografisi ile de incelenmiştir. Böylece ham yağdaki safsızlıkların ekstraksiyon sonunda fazlara dağılımlarını kalitatif olarak izlemek mümkün olmuştur. Bu amaçla, adsorplayıcı olarak 1 saat 110°C da aktifleştirilmiş "Silica Gel G" kaplı plâkalar ve çözücü sistemi olarak da hacmen 70:30:1,5 oranlarında petrol eteri (50-70°C):dietil eter:asetik asit karışımı kullanılmıştır(62,63,64).

CEDVEL 3.10 Çeşitli pirina yağı örneklerinin % 90'lık metanol çözeltisi ile, ortam tempe-
ratüründe, tek kademeli ekstraksiyonu
Çözücü: Yağ = 4.2 (ağ)

Deney Sıra No	Ham Yağın Cinsi	Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
			Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
1	Milas Pirina Yağı	58,7	65,63	34,37	44,2	86,4	50,58	11,32
2	Ayvalık Pirina Yağı	44,8	74,33	25,67	29,7	88,5	50,72	5,35
3	Gemlik Pirina Yağı	39,4	76,41	23,59	25,3	85,1	50,93	5,80
4	Ayvalık Rafinatı	29,7	83,24	16,76	20,5	75,4	42,55	5,86
5	Ayvalık Rafinatı	20,0	89,93	10,07	14,1	72,7	36,60	3,44
6	Ayvalık Rafinatı	14,1	92,78	7,22	10,8	56,5	28,93	3,66

Bu şekilde,ince yüzey kromatografisi ile elde edilen sonuçlara bir örnek olarak Şekil 3.17'de, Ayvalık pirina yağı ile bu örnekten çözücü:yağ = 6,3 uygulaması ile elde edilen ekstrakt ve rafinatın yapısını açıklayan bir kromatogram gösterilmiştir.



ŞEKİL 3.17 Ayvalık pirina yağı örneğinin % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt ve rafinata ilişkin bir kromatogram
I: Rafinat, II: Ekstrakt, III: Pirina yağı
A: Hidrokarbonlar, B: Trigliseridler, C: Serbest yağ asitleri, D: 1,3-digliseridler ve steroller, E: 1,2-digliseridler, F: Monogliseridler.

İncelenen diğer pirina yağı örneklerinde olduğu gibi, Ayvalık yağında da, kullanılan çözücü sistemi ile sırasıyla hidrokarbonların, trigliseridlerin, serbest yağ asitlerinin, digliseridlerin, sterollerin ve monogliseridlerin lekeleri referans maddelerine karşı teşhis edilmiştir.

Ekstraktta ise, en büyük leke olarak gözüken serbest yağ asitlerinin yanı sıra trigliseridlerin, digliseridlerin, sterollerin ve monogliseridlerin lekeleri ile referanslarına karşı teşhis edilmeyen birkaç leke daha vardır. Bunlar muhtemelen, sayfa 37'de açıklandığı gibi oksitlenmiş yağ asitleri, sabunlaşmayan maddeler gibi safsızlıklardan oluşmuştur. Dolaısıyla ekstrakte edilen nötr yağ miktarı, büyük ölçüde ham yağın içerdiği bu safsızlıkların cins ve miktarına bağlı olarak değişebilecektir.

Rafinat ise, aynı kromatogramdan görüldüğü gibi, esas olarak digliseridlerin, serbest yağ asitlerinin, trigliseridlerin ve hidrokarbonların lekelerini vermiştir.

İnce yüzey kromatografisi ile yapılan incelemelere dayanarak Cedvel 3.10'da sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde, serbest asit içeriği % 39,4 ile 58,7 arasında değişen üç farklı pirina yağının aynı koşullarda ekstraksiyonu sonunda, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdelerinin farklı olmasına karşılık, ekstrakte edilen serbest yağ asitlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durumda, pirina yağı misellasının % 80'lik etil alkol çözeltisi ile ekstraksiyonunda olduğu gibi, sözü edilen pirina yağlarının % 90'lık metanol ile ekstraksiyonunda da, ekstrakte edilen serbest yağ asitleri yüzdesinin ham yağa bağlı olmadığı anlaşılmıştır. Ancak daha önce belirtildiği gibi, ekstrakte edilen nötr yağ yüzdesi, ham yağın içerdiği safsızlıklara bağlı olarak değişebileceğinden, ekstraksiyon sonunda elde edilen rafinat ve ekstraktın miktar ve bileşimleri de büyük ölçüde ham yağın içerdiği safsızlıkların cins ve miktarına bağlı olacaktır.

Daha düşük serbest asit içerikli örneklerde ise, misellanın % 80'lik etil alkol ile ekstraksiyonundan farklı olarak, ham yağın serbest asit içeriğinin azalmasıyla ekstrakte edilen asit yüzdesi de azalmıştır.

3.2.2 FARKLI PİRİNA YAĞI ÖRNEKLERİNİN % 90'LIK METANOL ÇÖZELTİSİ İLE TERS AKIM EKSTRAKSİYONU

Laboratuarda ters akım sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri, daha önce açıklanan sürekli prosesin kesikli benzetişimi yöntemini uygulayarak yapılmıştır.

Farklı miktarda serbest yağ asiti içeren üç pirina yağı örneği aynı koşullarda, yani 20-22°C ortam temperaturünde,

5 kademede ve çözücü:yağ = 6,5 (ağ.) olmak üzere, Şekil 3.13 de verilen akım diyagramına göre, % 90'lık tuzlu metanol çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Sistemin kararlı hale eriştiği tespit edildikten sonra, 1. kademedен çekilen ekstrakt fazı (E₁) ile 5. kademedен çekilen rafinat fazının (R₅) çözücülerini giderilerek, çözücüsüz ekstrakt ve rafinat miktarları saptanmıştır. Daha sonra da bu ekstrakt ve rafinatın ayrı ayrı serbest yağ asiti içerikleri, sabunlaşma değerleri, iyot değerleri (Kaufmann yöntemi ile), hidroksil değerleri ve sabunlaşmayan madde içerikleri tayin edilmiştir(61).

Ayrıca yapılan bütün ters akım ekstraksiyon deneyleri sonunda, Şekil 3.13'deki akım diyagramında görüldüğü gibi, 2. kademedен çekilen ekstrakt ve rafinat fazları (E₂,R₂) ile 4. kademedен çekilen ekstrakt ve rafinat fazlarının (E₄,R₄) ayrı ayrı çözücülerini giderilerek, miktar ve serbest yağ asiti içerikleri saptanmıştır. Daha sonra bu değerlerden yararlanarak, diğer ekstraksiyon kademelerinden çıkan ve birbirleriyle dengede olan ekstrakt ve rafinatların da serbest yağ asiti içerikleri hesaplanmıştır. Böylece absise rafinatların serbest yağ asiti içerikleri, ordinata da bu rafinatlarla dengede olan ekstraktların serbest yağ asiti içerikleri yerleştirilerek, pirina yağı/yağ asitleri/% 90'lık metanol sistemini için yağ asitleri denge dağılım diyagramı oluşturulmuştur(68,69).

Deney tarihinde serbest asit içeriği % 60.0 olan Milas pirina yağı örneğinin, 4 g/lit tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonunda elde edilen sonuçlar Cedvel 3.11 ve 3.12'de verilmiştir.

Cedvel 3.11'de görüldüğü gibi, % 60.0 asitli bir pirina yağından % 10,4 asitli bir rafinat ile % 80,1 asitli bir ekstrakt elde edilmiştir. Ancak bu cedvelde verilen sonuçların hesaplama ile kontrolünde; ekstraksiyondan çıkan serbest yağ asitleri toplamında, girenlerin toplamına kıyasen % 4,6'lık bir azalma olduğu görülmüştür. Keza bu şekilde yapılan hesaplama ile, analitik olarak serbest asit içeriği % 80,1 olarak bulunan ekstraktın, serbest asit içeriğinin % 84,3 olması gerektiği anlaşılmıştır. Önce bunun bir deney hatasından kaynaklanabileceği düşünülmüş, sistem kararlı hale eriştikten sonra çekilen diğer ekstrakt fazlarından numuneler alınarak, çözücülerini giderildikten sonra serbest asit içerikleri tayin edilmiş ve bütün numunelerin serbest asit içeriklerinde zamanla artan azalmalar saptanmıştır. Örneğin aynı bir ekstrakt fazından alınan bir numune için, deney tarihinden bir hafta sonra bu değer % 78,9; 4 hafta sonra ise % 74,3 olarak bulunmuştur.

CEDVEL 3.11 Milas pirina yağı örneğinin 4 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile, ortam temperaturünde 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu
çözücü:yağ=6.5 (ağ.)

Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
	Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
60.0	32.87	67.13	10.4	80.1	94.30	26.37

CEDVEL 3.12 Milas pirina yağı ile elde edilen rafinat ve ekstraktın (Cedvel 3.11) karakteristik özellikleri

	Ham Pirina Yağı	Rafinat	Ekstrakt
Asit değeri	119.3	20.7	159.4
Sabunlaşma değeri	197.7	186.4	203.9
Hidroksil değeri	31.5	33.6	31.7
İyot değeri (kaufmann)	79.2	70.3	82.9
Sabunlaşmayan maddeler(%)	2.32	5.28	1.03

Bu durumda, söz konusu serbest yağ asiti kaybının, deney hatasından ziyade, muhtemelen serbest yağ asitleri ile metanol arasındaki bir esterleşme reaksiyonundan ileri gelebileceği düşünülerek, bu konu üzerinde daha sistematik bir inceleme yapılmıştır.

Deney tarihinden itibaren laboratuarda bekletilen bir ekstrakt fazından, belirli günler aynı hacim numuneler alınarak, ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisi ile doğrudan titre edilmiştir. Bu şekilde, aynı hacim numune için 2 gün sonunda % 0,76; 6 gün sonunda % 1,8; 8 gün sonunda ise % 2,3 oranında 0,1 N NaOH çözeltisi sarfiyatında azalmalar kaydedilmiştir.

Aynı şekilde Riedel marka oleik asit, tuzlu (4 g/lt) ve tuzsuz % 90'lık metanolde çözülerek bekletildiğinde, tuzsuz metanol için bir hafta sonra hiçbir azalma olmamışken, tuzlu metanolden alınan numune için, bir hafta sonunda, 0,1 N NaOH sarfiyatında % 2 civarında bir azalma tespit edilmiştir.

Aynı oleik asit bu sefer tuzlu ve tuzsuz mutlak metanolde çözülmüş ve yaklaşık 5 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatılıp soğutulduktan sonra, alınan belirli hacim numuneler titre edildiğinde, tuz içermeyen metanol için NaOH çözeltisi sarfiyatında % 1,45 oranında, tuzlu metanol için ise % 4,7 oranında bir azalma kaydedilmiştir.

Son olarak ters akım ekstraksiyon deneyinden itibaren laboratuarda bekletilen ve deney tarihinden bir ay sonra serbest asit içeriği % 74,3 olarak tayin edilen ekstrakt fazının geri kalanı, yine beklemeye bırakılmış ve nitekim deney tarihinden 9 ay sonra çözücüsü giderilerek serbest asit içeriği tayin edildiğinde, bu değer % 47,0 olarak bulunmuştur. Sözü edilen bu ekstrakt fazı ince yüzey kromatografisi ile de incelenmiş ve petrol eteri (50-70°C):dietyl eter:asetik asit (70:30:1,5) çözücü sisteminde, yağ asitlerinin metil esterleri ile trigliseridlerin beraber aynı yere yürüdükleri tespit edilmiştir. Bu çözücü oranları 90:10:1,5 olarak değiştirildiğinde, ekstrakt fazında oluşan yağ asitlerinin metil esterleri, trigliseridlerden ayrılarak, metil oleat standardına karşı teşhis edilmiştir.

Sonuç olarak, ekstraktın serbest asit içeriğinin zamanla azalmasına, ekstrakt fazındaki serbest yağ asitleri ile metanolün esterleşmesinin neden olduğu ve ortamda bulunan tuzun bu reaksiyonu hızlandırdığı anlaşılmıştır.

Bu nedenle bundan sonraki ekstraksiyon deneylerinde kullanılacak % 90'luk metanolün tuz içeriğinin azaltılması yoluna gidilmiş ve çalışmalara 0,20 g/lt tuz içeren % 90'luk metanol çözeltisi ile devam edilmiştir.

Deney tarihinde serbest asit içeriği % 45,2 olan Ayvalık pirina yağı örneğinin, belirtilen koşullarda % 90'luk metanol çözeltisi ile 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu sonuçları Cedvel 3.13 ve 3.14'de sunulmuştur.

Deney sonunda, elde edilen ekstrakt ince yüzey kromatografisi ile incelendiğinde, yine kromatogramda yağ asitlerinin metil esterlerine tekabül eden leke görülmüştür. Nitekim serbest yağ asitleri için kütle dengesini kurarak, ekstraktın serbest asit içeriği hesaplandığında, deneysel olarak tayin edilen % 83,2 değeri yerine % 85,1 değeri bulunmuştur. Ancak, çözücüsü giderilmeden bekletilen ekstraktın serbest asit içeriğindeki azalma, Milas yağında olduğu gibi fazla olmamıştır. Deneyden sonra yaklaşık 25 gün bekleyen ekstrakt fazından elde edilen ekstraktın serbest asit içeriği % 82,2 olarak tayin edilmiştir.

% 35,7 serbest asit içerikli Gemlik pirina yağı örneğinin aynı koşullarda, 0,20 g/lt tuz içeren % 90'luk metanol çözeltisi ile ters akım ekstraksiyonunda elde edilen sonuçlar da Cedvel 3.15 ve 3.16'dadır.

Bu deneyde elde edilen ekstraktın serbest asit içeriği analitik olarak % 83,7, kütle dengesinden giderek hesaplandığında ise % 84,2 olarak bulunmuştur. Deneyden sonra yaklaşık 25 gün bekletilen ekstrakt fazından elde edilen ekstraktın serbest asit içeriği de % 83,4'e düşmüştür. Ekstrakt fazında metil esterlerinin oluşumu, ince yüzey kromatografisi ile de saptanmıştır.

Yukarıda açıklandığı gibi, 0,20 g/lt tuz içeren % 90'luk metanol çözeltisi ile çalışıldığında, yine bir miktar metil esteri oluşmuş, ancak ekstraktın serbest asit içeriğindeki azalma, 4 g/lt'lik tuzlu metanoldeki gibi fazla olmamıştır. Bu nedenle Milas pirina yağının yine aynı koşullarda, fakat bu sefer 0,20 g/lt tuz içeren % 90'luk metanol çözeltisi ile ters akım ekstraksiyonu tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçlar Cedvel 3.17'de sunulmuştur.

CEDVEL 3.13 Ayvalık pirina yağı örneğinin, 0.20 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile, ortam temperaturünde, 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu
çözücü: yağ=6.5 (ağ.)

Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
	Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
45.2	49.86	50.14	5.06	83.2	94.42	13.62

CEDVEL 3.14 Ayvalık pirina yağı ile elde edilen rafinat ve ekstraktın (Cedvel 3.13) karakteristik özellikleri

	Ham Pirina Yağı	Rafinat	Ekstrakt
Asit değeri	89.9	10.1	165.5
Sabunlaşma değeri	193.8	186.0	199.5
Hidroksil değeri	28.5	24.2	32.5
İyot değeri (kaufmann)	76.0	72.5	79.0
Sabunlaşmayan maddeler (%)	2.82	4.37	1.25

CEDVEL 3.15 Gemlik pirina yağı örneğinin, 0.20 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile, ortam temperaturatüründe, 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu
çözücü: yağ=6.5 (ağ.)

Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
	Rafinat Ekstrakt (%)				Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
35.7	60.75	39.25	4.40	83.7	92.51	9.68

CEDVEL 3.16 Gemlik pirina yağı ile elde edilen rafinat ve ekstraktın (Cedvel 3.15) karakteristik özellikleri

	Ham Pirina Yağı	Rafinat	Ekstrakt
Asit değeri	71.1	8.75	166.5
Sabunlaşma değeri	195.0	189.0	198.9
Hidroksil değeri	23.2	15.6	33.7
İyot değeri (kaufmann)	78.4	77.7	79.0
Sabunlaşmayan maddeler (%)	2.36	3.15	1.17

CEDVEL 3.17 Milas pirina yağı örneğinin 0.20 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile, ortam temperaturunda 5 kademeli ters akım ekstraksiyonu
çözücü:yağ=6.5 (ağ.)

Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
	Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
60.2	32.84	67.16	11.5	80.8	93.73	26.98

Bu sonuçlar, Cedvel 3.11'de verilen ve aynı yağ örneğinin, 4 g/lt tuz içeren metanol ile ekstraksiyonunda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, aralarında pek fazla fark olmadığı görülmüştür. Yine kütle dengesiyle giderek ekstraktın serbest asit içeriği % 84 olarak hesaplandığı halde, deneysel olarak bu değer % 80,8 olarak bulunmuştur. Deneyden sonra yaklaşık 15 gün bekletilen ekstrakt fazlarında ise bu değer % 76'ya kadar düşmüştür. Halbuki yukarıda belirtildiği gibi, Ayvalık ve Gemlik yağlarının, yine 0,2 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisiyle ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktların serbest asit içeriklerinin zamanla azalması çok daha yavaş olmuştur.

Bu durumda, ekstrakt fazındaki serbest yağ asitleri ile metanol arasındaki esterleşme reaksiyonuna bir başka faktörün de etkili olduğu anlaşılmıştır. Bu faktör ekstrakt fazının serbest yağ asiti içeriği olabilir. Zira Milas yağından elde edilen ekstrakt fazının yaklaşık olarak % 90,5; Ayvalık yağından elde edilen ekstrakt fazının % 92,7 ve Gemlik yağından elde edilen ekstrakt fazının ise % 94,3 oranlarında çözücü içerdikleri saptanmıştır. Serbest yağ asitlerinin esterleşmediği varsayılarak, bu fazların bileşimleri hesaplandığında aşağıdaki değerler bulunmuştur:

	Ekstrakt Fazının Bileşimi (%)		
	Çözücü	Serbest Yağ Asitleri	Nötr Yağ
Milas yağından çekilen	90,5	8	1,5
Ayvalık yağından çekilen	92,7	6,2	1,1
Gemlik yağından çekilen	94,3	4,8	0,9

Buna göre serbest yağ asiti içeriği en fazla olan ekstrakt fazı, Milas yağından elde edilendir.

Son olarak, bir deneysel gözlemi açıklamak yararlı olacaktır. Daha önce belirtildiği gibi, bütün ekstraksiyon deneyleri ayırma hunilerinde yürütülmüş ve ayırma hunileri 5 dakika süre ile çalkalandıktan sonra fazlar çekilmeden bir saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda fazlarda bir ayrılma meydana gelmekle beraber, ekstrakt fazı tam olarak berraklaşmamıştır. Ekstrakt fazları yaklaşık 24 saat süre ile bekletildikten sonra tam olarak berraklaşmış, bu arada kapların dibinde cüzi bir miktarda yağ damlacıklarının toplandığı görülmüştür. Dolayısıyla, çok ince dispersiyon halinde dağılmış yağların ayrılması için ya daha fazla bekletmenin ya da tüm ekstrakt fazını santrifüjlemenin gerektiği düşünülmüştür. Nitekim bir laboratuvar tipi santrifüjde 5 dakika santrifüjlenen ekstrakt fazı tamamen berrak bir halde elde edilmiştir.

3.2.3 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

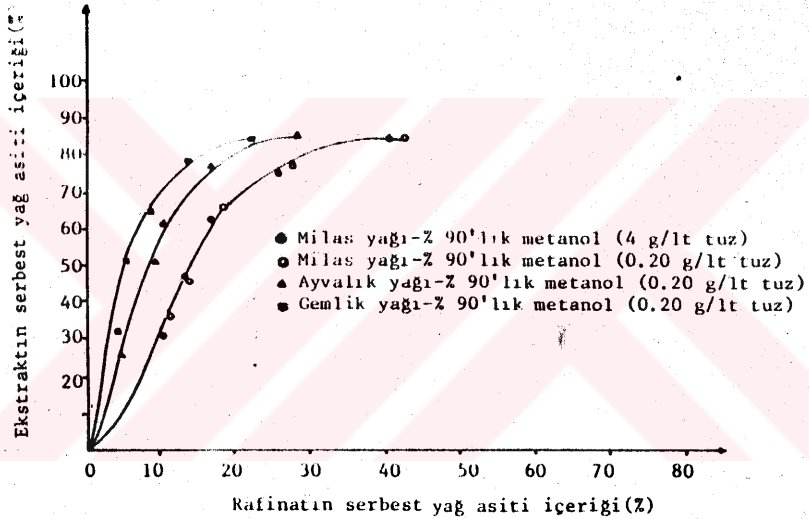
Çalışmanın bu kısmında, pirina yağı gibi yüksek asitli bir yağdan, serbest yağ asitlerinin giderilmesi için, yağın doğrudan doğruya % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonu incelemiş ve düşük bir trigliserid kaybı ile bu işlemin gerçekleşebileceği deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Çalışmanın başında, literatürde verilen pirina yağı/serbest yağ asitleri/% 90'lık metanol sisteminin faz diyagramı üzerinde durulmuş ve yine literatürde belirtildiği gibi, ham yağda bulunan safsızlıkların faz diyagramını etkilediği görüşüne dayanarak, pirina yağı/serbest yağ asitleri/% 90'lık metanol sistemi faz diyagramının, herbir pirina yağı örneğinin kendi özel bileşimine bağlı olarak değişebileceği mümkün görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmanın içeriği, farklı pirina yağı örneklerinin % 90'lık metanol çözeltisi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunun incelenmesi üzerine yönlendirilmiştir.

Nitekim Türkiye kökenli üç farklı pirina yağı örneği % 90'lık metanol ile ekstrakte edildiğinde, en fazla serbest asit içeren yağın çözücü ile kuvvetli bir emülsiyon oluşturduğu gözlenmiştir. Bu tür yağlar özellikle emülsiyon yapıcı özelliklere sahip monogliseridleri daha fazla miktarda içerdiklerinden, sözü edilen emülsiyonun oluşumu doğaldır. Çalışmalarda, ekstraksiyon vasıtası olarak kullanılan % 90'lık me-

tanol çözeltisine adi tuz ilavesiyle bu emülsiyonun önlenildiği de saptanmıştır.

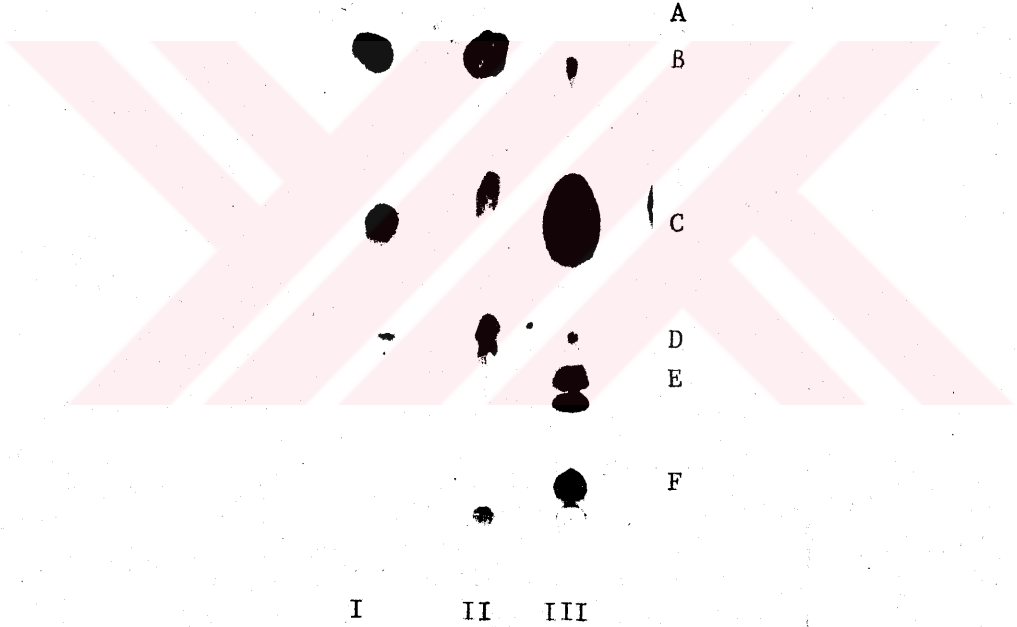
Diğer taraftan üç farklı pirina yağı örneğine, aynı çözücü:yağ oranında ve 5 ideal kademede, % 90'lık metanol çözeltisi ile ters akım ekstraksiyonunun uygulanmasında; her kademeden çekilen ve birbiriyle dengede olan ekstrakt ve rafinatların serbest yağ asiti içerikleri bir denge dağılım diyagramı üzerinde gösterilmiş (Şekil 3.18) ve üç farklı yağ örneği için üç farklı denge eğrisi elde edilmiştir. Bu da yukarıda ileri sürülen görüşü doğrulayan deneysel bir sonuçtur.



ŞEKİL 3.18 Pirina yağı-yağ asitleri-% 90'lık metanol sisteminde, çeşitli pirina yağı örnekleri için yağ asitlerinin denge dağılım diyagramı

Cedvel 3.11, 3.13 ve 3.15 incelendiğinde, üç farklı yağ örneği ile aynı koşullarda yapılan ters akım ekstraksiyonu sonunda, herbir örnekte mevcut serbest yağ asitlerinin hemen hemen aynı oranda giderildiği ve % 60.0 asitli bir yağdan % 10,4 asitli bir rafinat, % 45,2 asitli bir yağdan % 5,06 asitli bir rafinat ve % 35,7 asitli bir yağdan ise % 4,40 asitli bir rafinat elde edildiği görülmektedir. Yapılan bu asit giderme işlemlerinde trigliserid kaybı çok düşüktür. Gerçi Milas yağı ile çalışıldığında, nötr yağın % 26,37'si ekstrakta geçerek, oldukça yüksek bir kayıp olarak görülüyorsa da, ince yüzey kromatografisi ile, gerçek trigliserid kaybının pratik olarak yok denecek kadar düşük olduğu tespit edilmiş-

tir. Şekil 3.19'da, Milas yağının 0,20 g/lt tuz içeren % 90'-lık metanol çözeltisi ile ters akım ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt ve rafinatın yapılarını açıklayan bir kromatogram verilmiştir. Kromatogramda ekstrakttaki trigliseridler ile yağ asitlerinin metil esterlerine tekabül eden lekenin, ekstraktı oluşturan diğer komponentlerinkine göre oldukça küçük olduğu görülmektedir.



ŞEKİL 3.19 Milas pirina yağı örneği ile bu yağdan elde edilen rafinat ve ekstrakta ilişkin bir kromatogram örneği

I: Pirina yağı, II: Rafinat, III: Ekstrakt,
A: Hidrokarbonlar, B: Trigliseridler ve yağ
asitlerinin metil esterleri, C: Serbest yağ
asitleri, D,E: Digliseridler, F: Monogliseridler

Bu asit giderme işlemlerine ilişkin rafinasyon faktörleri hesaplandığında;

$$\text{Milas yağı için } R = \frac{67,13}{60,0} = 1,12$$

$$\text{Ayvalık yağı için } R = \frac{50,14}{45,2} = 1,11$$

$$\text{Gemlik yağı için } R = \frac{39,25}{35,7} = 1,10 \text{ değerleri bulunmuştur.}$$

Bu değerler, daha önce belirtildiği gibi, halen pirina yağına uygulanan misellada nötralizasyon veya istim distilasyonu yöntemleri ile gerçekleştirilen asit giderme işlemlerinin rafinasyon faktörlerine çok yakın değerlerdir.

Çözücü miktarını veya kademe sayısını arttırarak rafinatın serbest asit içeriğini biraz daha düşürmek mümkündür. Ancak literatürde, rafinatın asitliğinin çok düşük bir değere düşürülmesinin, özellikle çözücü sarfiyatı açısından uygun olmayacağı belirtilmiştir(41,47). Örneğin Rigamonti sözü edilen çalışmasında, triolein/oleik asit/mutlak metanol sistemi faz diyagramına dayanarak, % 50 asitli bir yağdan % 1 asitli rafinat elde etmek için, kademe sayısını 2, çözücü:yağ oranını 6 olarak; aynı asitli bir ham yağdan % 5 asitli rafinat elde etmek için ise, aynı kademe sayısı için çözücü:yağ oranını 2,5 olarak hesaplamıştır.

Mademki % 8-10 değerine kadar serbest asit içeren yağlar, klasik sudkostik yöntemi ile verimli olarak nötrale edilebilmektedir(27,29), o halde pirina yağının % 90'lık metanol ile ekstraksiyonunu, asitliği yalnızca bu sınır değer altına düşürmek için uygulamak daha uygun olabilecektir. Bu durumda, ekstraksiyondan elde edilen rafinat, bilinen klasik rafinasyon işlemlerine de maruz bırakılacağından, metanolün çözücü olarak kullanılmasının, zehirli olmasından ötürü büyük bir ihtimalle bir sakıncası olmayacaktır.

Üç farklı pirina yağı örneğine aynı koşullarda uygulanan ters akım ekstraksiyonu sonunda, açık sarımsı yeşil renkte, % 80-84 serbest asit içerikli ve kimyasal karakteristikleri (Cedvel 3.12, 3.14, 3.16) birbirine oldukça yakın ekstraktlar elde edilmiştir. Ancak bu ekstraktların serbest asit içeriklerinin, bu sisteme ilişkin faz diyagramına göre % 95 civarında olması beklenirken, deneysel olarak gerçek ham maddeler ile çalışıldığında daha düşük değerler elde edilmiştir. Bunun

nedeni, daha önce belirtildiği gibi, ham yağda bulunan trigliserid ve serbest yağ asitleri dışındaki safsızlıkların serbest asitlerle beraber ekstrakt fazına geçmesi ve ayrıca deneysel olarak saptandığı gibi, ekstrakt fazında serbest yağ asitleri ile metanolün çok az da olsa esterleşerek yağ asitlerinin metil esterlerinin oluşmasıdır.

Yine deneysel çalışmalar sırasındaki gözlemlere dayanarak, pirina yağının % 90'lık metanol çözeltisi ile ekstraksiyonunda, santrifüj tipi ters akımlı bir sıvı-sıvı ekstraktörün kullanılmasının ilke olarak daha uygun olacağı görüşüne varılmıştır.

3.3 PİRİNA YAĞINDAN SERBEST YAĞ ASİTLERİNİ GİDERMEK ÜZERE ETANOL VE METANOL İLE UYGULANAN EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Bu karşılaştırmayı yapmak üzere, hemen hemen aynı serbest asit içerikli pirina yağı örneklerine her iki çözücü sisteminin ayrı ayrı uygulandığı ters akım ekstraksiyon deneyleri ele alınmıştır.

Söz konusu deneylerin birincisinde, % 36,8 asitli pirina yağının heksan ile ağırlıkça 1,5:1 oranında hazırlanan misellasi, çözücü:misella oranı hacmen 4:1 olmak üzere, heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol çözeltisi ile 5 kademe, ters akımda ekstrakte edilmiştir (Cedvel 3.9).

Diğerinde ise % 35,7 serbest asit içerikli pirina yağı, çözücü:yağ oranı ağırlıkça 6,5:1 olmak üzere, 0,20 g/lt tuz içeren % 90'lık metanol çözeltisi ile yine 5 kademe ve ters akımda ekstrakte edilmiştir (Cedvel 3.15).

Cedvel 3.18'de, bu iki deney serisine ilişkin sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aynı cedvelden görüleceği gibi, her iki çeşit sonuçların arasında önemli bir farklılık yoktur. Yani her iki çözücü sistemi ile de hemen hemen aynı verim ve kayıpla çalışarak, aynı miktar ve bileşimde ürünler elde edilmiştir. Sadece, % 90'lık metanolün kullanıldığı durumda, gerek nötr yağ kaybının biraz daha yüksek olmasından, gerek serbest yağ asitleri ile metanolün esterleşmesinden dolayı, bu çözücünün uygulanması ile elde edilen ekstraktın serbest asit içeriği biraz daha düşüktür.

CEDVEL 3.18 Pirina yağından, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerini gidermek üzere, uygulanan iki çözücü sisteminin karşılaştırılması

Kullanılan Çözücü Sistemi ve Uygulanan Oranlar(ağ.)	Ham Yağın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ham Yağa Göre Elde Edilen		Rafinatın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstraktın Serbest Yağ Asiti İçeriği (%)	Ekstrakte Edilen	
		Rafinat (%)	Ekstrakt (%)			Serbest Yağ Asitleri (%)	Nötr Yağ (%)
Yağ:heksan:% 80'lik etil alkol 1:0,68:7	36.8	60.17	39.83	4.0	86.4	93.46	8.60
Yağ:% 90'lık metanol 1:6,5	35.7	60.75	39.25	4.40	83.7	92.51	9.68

Cedvel 3.18'de her iki deney serisinde kullanılan çözücü miktarları aynı bazda ifade edilmiştir. Bunların birincisinde, 1 kısım yağ için 0,68 kısım heksan ve 7 kısım heksanla doyurulmuş % 80'lik etil alkol; ikincisinde ise 1 kısım yağ için 6,5 kısım % 90'luk metanol kullanılmıştır. Çözücü sarfiyatı açısından, pirina yağının % 90'luk metanol ile ekstraksiyonu daha avantajlı gözükmektedir. Zira bu sistemde ikinci bir çözücüye gerek yoktur. Dolayısıyla çözücü kazanma sistemi de daha basit olacaktır. Ancak % 80'lik etil alkol ile çalışıldığında, sisteme heksanın girmesinden dolayı, fazların ayırımı daha kısa sürede ve daha kolay olmuştur.

Sonuç olarak her iki çözücü sistemini kullanarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile pirina yağının içerdiği serbest yağ asitlerini düşük bir trigliserid kaybı ile gidermenin mümkün olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu yöntem ile elde edilen rafinatların serbest yağ asiti içerikleri, artık klasik sudkostik ile nötralizasyon yönteminin uygulanabileceği sınır değerlerinin altındadır. Dolayısıyla elde edilen ürünün, nihai bir kimyasal rafinasyon ile yemeklik olarak değerlendirilmesi muhtemelen mümkün olabilecektir. Ayrıca Şekil 3.16 ile 3.19'da görüldüğü gibi, rafinatlarda monogliseridlerin kalmaması, bu rafinatlara sudkostik nötralizasyonunun uygulanması halinde nötr yağ kayıplarının azalmasına neden olabilecektir(71).

Diğer taraftan elde edilen ekstraktları doğrudan doğruya kullanmak mümkün olduğu gibi, içerdikleri safsızlıkları gidererek daha kıymetli bir ürüne, yani yüksek safiyette yağ asitlerine dönüştürmek de mümkündür.

Sunulan bu çalışmanın bir devamı olarak, pirina yağının % 90'luk metanol çözeltisi ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstraktan, içerdiği safsızlıkları gidererek daha yüksek safiyette yağ asitleri üretim olanakları incelenecektir.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN GENEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmanın birinci bölümünde, pirina yağının heksandaki çözeltisinin yani misellanın sulu etil alkol çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir.

Çeşitli faktörlerin sözü edilen ekstraksiyona etkisini belirlemek üzere yapılan ön deneylerin sonunda, düşük bir nötr yağ kaybı ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi için, pirina yağı misellasının % 70 veya 80'lik etil alkol çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygun olduğu, ancak bu çözücülerin önce heksan ile doyurulması gerektiği ortaya çıkmıştır.

Misellada, yağ: heksan oranının (ağ.) 1:2 ile 2:1 değerleri arasında değiştirilmesinin ise, ekstraksiyon sonuçlarına pratik olarak pek etkisi olmadığı saptanmıştır.

Yine bu deneylerin sonunda, çok genel olarak pirina yağında mevcut bulunan kısmi gliseridlerin, gerek yağ asitlerinin ve gerek trigliseridlerin % 96'lık etil alkoldeki çözünürlüğünü belli ölçüde arttırdığı anlaşılmıştır. Buna karşılık, kısmi gliseridler serbest yağ asitlerinin % 80 ve 85'lik etil alkoldeki çözünürlüğünü çok az etkilemiştir.

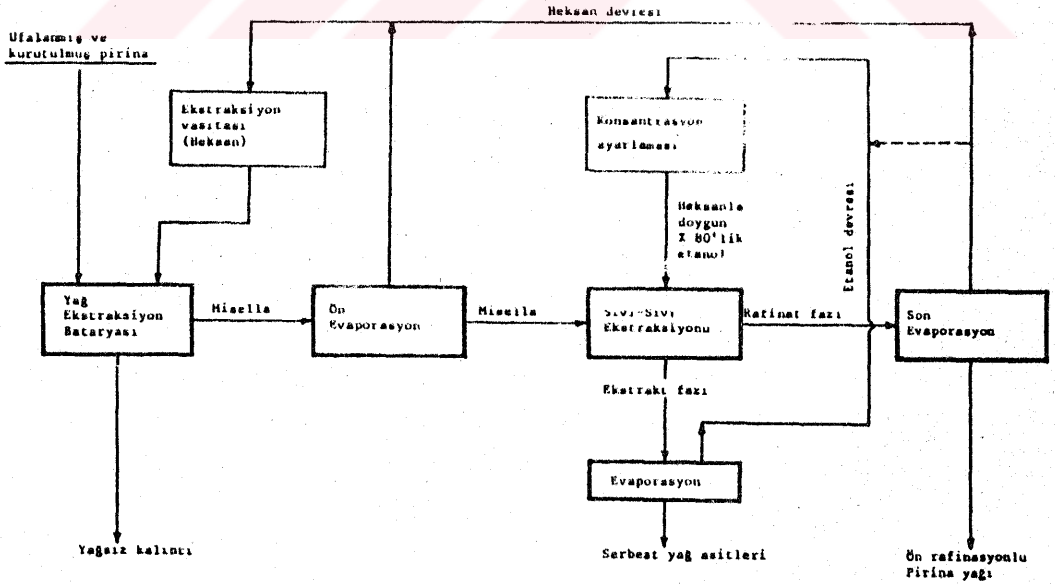
Çalışmanın daha sonraki kısmında, bir pirina yağı misellasına, heksanla doyurulmuş % 70 ve 80'lik etil alkol çözeltileri ile çok kademeli, doğru ve ters akım ekstraksiyonları uygulanmış ve özellikle ekstrakte edilebilen yağ asitleri oranının, Alders formülleri ile hesaplanan aynı değere çok iyi uyduğu saptanmıştır.

Buna dayanarak, belirli bir pirina yağındaki serbest yağ asitlerini istenen oranda gidermek için gerekli olan çözücü miktarını ve kademe sayısını ters akım ekstraksiyonu için belirlemek mümkün olmuştur. Bu açıdan yapılan değerlendirmede, çözücü olarak % 80'lik alkolün daha uygun olduğu anlaşılmıştır.

Yine bu aşamaya kadar yapılan deneylerin değerlendirilmesi ile, farklı miktarda serbest asit ve safsızlık içeren pirina yağlarından, % 80'lik etil alkol ile aynı ekstraksiyon koşullarında hemen hemen aynı oranda serbest yağ asitlerinin giderilebileceği ortaya çıkmıştır.

Bu şekilde, herhangi bir pirina yağından çeşitli ekstraksiyon koşullarında giderilebilecek serbest yağ asitleri miktarını önceden oldukça doğru bir yaklaşımla belirlemek mümkün olmakla beraber, aynı pirina yağından ekstrakte edilebilecek nötr yağ miktarını aynı hassasiyetle saptamanın pek mümkün olmayacağı anlaşılmıştır. Buna rağmen, ekstrakt fazına geçen nötr yağ miktarı, yağ asitlerine göre oldukça az olduğundan, bu şekilde yapılan hesaplama ile bulunan ekstrakt ve rafinatın miktar ve bileşimlerinin deneysel olarak bulunan değerlere oldukça uyduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, pirina yağı üreten işletmelerde, fabrikasyon gereği ekstraksiyon bataryasından hemen alınan ürünün misella olduğu dikkate alınır, yukarıda önerilen asit giderme işleminin, miselladan çözücünün ancak kısmen giderilmesi ile uygulanabileceği aşikardır. Bu nedenle işletmede pirina ekstraksiyonu devresine aşağıdaki şemada ana hatları ile belirtildiği gibi (Şekil 4.1), bir sıvı-sıvı ekstraksiyonunun eklenmesi ile ön rafinasyon mahiyetindeki asit gidermesinin basitçe gerçekleştirilmesi mümkün olabilecektir ve böylece son ürün olarak ön rafinasyonlu bir pirina yağı ile teknik oleik asit olarak değerlendirilebilecek bir yan ürünü elde etmek mümkün olabilecektir.



ŞEKİL 4.1 Pirina yağı misellasyon ve 80'lik etil alkol ile ön rafinasyonu için ilke diyagramı

Çalışmanın ikinci bölümünde, farklı pirina yağı örneklerinin bu defa % 90'lık metanol çözeltisi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir.

Bu konu üzerinde yapılan ilk deneylerde, en fazla serbest asit içeren pirina yağı örneğinin % 90'lık metanol ile kuvvetli bir emülsiyon oluşturduğu, ancak % 90'lık metanol çözeltisine adi tuz ilavesi ile bu emülsiyonun önlenemediği ortaya çıkmıştır.

Daha sonra üç farklı pirina yağına aynı koşullarda uygulanan ters akım ekstraksiyonları sonunda, ekstrakt fazlarında serbest yağ asitleri ile metanolün esterleşmesi neticesinde yağ asitlerinin metil esterlerinin olduğu ve ortamda bulunan tuzun bu reaksiyonu hızlandığı saptanmıştır.

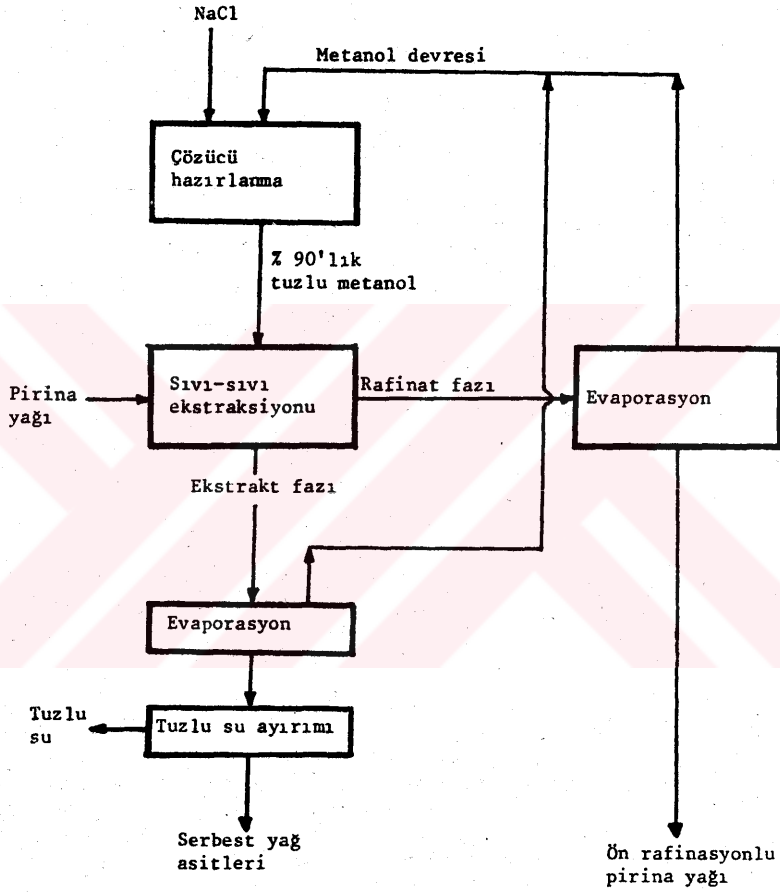
Yine bu deneylerin sonuçlarından yararlanarak, pirina yağı/serbest yağ asitleri/% 90'lık metanol sistemine ilişkin denge dağılım diyagramı düzenlenmiş ve farklı pirina yağı örnekleri için farklı denge eğrileri elde edilmiştir. Buna dayanarak, sözü edilen sisteme ilişkin faz diyagramının herbir pirina yağının kendi özel bileşimine bağlı olarak değişebileceğini kesin olarak belirtmek mümkün olmuştur.

Serbest asit içeriği % 35 ile 60 arasında değişen üç farklı yağ örneği ile aynı koşullarda yapılan ters akım ekstraksiyonu sonunda, herbir örnekte bulunan serbest asitlerin hemen hemen aynı oranda giderildiği ve bu işlem sırasında trigliserid kaybının pratik olarak yok denecek kadar az olduğu yine bu çalışmada ortaya çıkan bir sonuçtur.

Son olarak, hemen hemen aynı serbest asit içerikli pirina yağı örneklerine, incelenen her iki çözücü sisteminin ayrı ayrı uygulandığı ters akım ekstraksiyon deneyleri ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Buna göre de, uygulanan koşullarda, her iki çözücü sistemi ile de hemen hemen aynı miktar ve bileşimde ürünler elde edildiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla gerek pirina yağı misellasını % 80'lik etil alkol ile ve gerek % 90'lık metanol ile ekstrakte ederek düşük bir trigliserid kaybı ile serbest yağ asitlerini gidermenin mümkün olduğu ortaya çıkmıştır.

Ancak pirina yağına % 90'lık metanol ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygulanmasında, % 80'lik etanol ile yapılan öneriden farklı olarak, ekstraksiyonun misellada yapılmasına gerek yoktur. Teknik uygulamaya ilke yönünden bir ışık tutmak

amacı ile düzenlenen Şekil 4.2'deki ilke diyagramından görüleceği gibi, bu sistemde de son ürün olarak ön rafinasyonlu bir pirina yağı ile teknik oleik asit olarak değerlendirilebilecek değerli bir yan ürün elde etmek mümkün olabilecektir.



ŞEKİL 4.2 Pirina yağının % 90'lık tuzlu metanol ile ön rafinasyonu için ilke diyagramı

KAYNAKLAR

- 1- Huesa, J., Ramos, F., "Aplicaciones del orujillo de aceituna", *Grasas y Aceites*, 20, 189, (1969).
- 2- Fedeli, E., "Lipids of olives", *Prog. Chem. Fats other Lipids*, vol. 15, 57-74, Pergamon Press, London (1977).
- 3- Ayerbe, F.R., Lope, J.H., "Generalidades sobre la extracción del aceite del orujo de aceituna mediante disolventes", *Grasas y Aceites*, 20, 85 (1969).
- 4- Gracian Tous, J., "The chemistry and analysis of olive oil", *Anal. Characterization Oils, Fats, Fat Prod.* 2, 315-606 (1968).
- 5- Gracián, J., Arévalo, G., Albí, Fca., "Alteraciones del orujo graso de aceituna, durante el transcurso de su almacenamiento. I. Transformaciones Químicas", *Grasas y Aceites*, 12, 174 (1961).
- 6- Ramos, R.C., "La pérdida en la neutralización de los aceites de orujo. Método de laboratorio para calcularla." *Grasas y Aceites*, 12, 221 (1961).
- 7- Cattaneo, P., De Sutton, G.K. Rodríguez, J., "National olive oils. III. Chemical composition of the fatty acids of oils from olive residues." *Anales Asoc. Quim. Arg.*, 38, 383 (1950); C.A. 45:4947g'den.
- 8- Fuhrmann, R., "Étude des huiles de grignons d'olives de Tunisie", *Rev. Franc. Corps Gras*, 2, 237 (1955).
- 9- D'Arrigo, G., Giuffrida, A., "Composition of a refined oil from olive drupe", *Olearia*, 18, 113 (1964); C.A. 62: 13394h'den.
- 10- Vioque, E., Morris, L.J., "Minor components of olive oils. I. Triterpenoid acids in an acetone-extracted orujo oil." *J. Am. oil Chemists' Soc.*, 38, 485-488 (1961).
- 11- Vitagliano, M., "Formation of elaidic acid", *Olii, Grassi, Deriv.*, 111, 77 (1967); C.A. 68:115867j'den.

- 12- Paquot, C., Querolle, M., "Analyse et constitution des acides oxydés", Compt. Rend. XXVII^{me} Congrès Chimie Industrielle, Brussels, 3, 724 (1954).
- 13- Vioque, E., Morris, L.J., Holman, R.T., "Minor components of olive oils. II. Trans-9,10-epoxystearic acid in orujo oil", J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 489-492 (1961).
- 14- Vioque, E., Maza, M.P., "Presencia del ácido 10-hidroxiesteárico en el aceite de orujo", Grasas y Aceites, 15, 66-68 (1964).
- 15- Vioque, E., Maza, M.P., "El ácido floionólico (trans-9,10,13-trihidroxiesteárico) en el crujo de aceituna", Grasas y Aceites, 18, 269-272 (1967).
- 16- Vioque, E., Maza, M.P., "Identificación del ácido 10,16-dihidroxipalmitico en el orujo", Grasas y Aceites, 21, 193-194 (1970).
- 17- Vioque, E., Maza, M.P., "Sobre los ácidos triterpénicos del aceite de orujo y oliva", Grasas y Aceites, 14, 9-11 (1963).
- 18- Catalano, M., "I gliceridi parziali degli oli di oliva grezzi e rettificati", Riv. Ital. Sostanze Grasse, 49, 101-104 (1972).
- 19- Munari, S., Biagini, E., Grieco, D., Ratto, G., "Esteri non-gliceridici presenti negli oli di sansa di oliva", Riv. Ital. Sostanze Grasse, 45, 745-750 (1968).
- 20- Capella, P., Zotti, G., Ricca, G.S., Valentini, A.F., Jacini, G., "Chromatography on silicic acid of the unsaponifiable Matter of fats", J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 564-567 (1960).
- 21- Manzone, A.M., Boniforti, R., Monacelli, R., "Sulla composizione sterolica degli oli d'oliva. Nota I: oli vergini, lampanti e di sansa non rettificati", Riv. Ital. Sostanze Grasse, 48, 416-420 (1971).
- 22- Paquot, C., Kallel, H., "Étude de L'insaponifiable de L'huile d'olive et mise en évidence de constituants nouveaux", Rev. Franc. Corps Gras, 20, 329-333 (1973).

- 23- Camera, L., Angerosa, F., "The higher alcohols of olive oil: Their development with the progressive ripening of the olives", Riv.Ital.Sostanze Grasse, 55, 138 (1978); C.A.89:195661j'den.
- 24- Karleskind, A., "Étude des alcools de l'insaponifiable. 2. Application à l'étude des huiles végétales", Rev.franc. Corps Gras, 15, 379-387 (1968).
- 25- Ghimenti, G., Vannucchi, C., Taponeco, G., "Detection of husk oils winterized with acetone mixed with olive oils", Ind.Agr., 11, 141 (1973); C.A.80:147161p'den.
- 26- Aksu, S., "Pirina yağı ve standart", Rapor, 2.2.1982, İzmir Yeni Asır Tesisleri.
- 27- Andersen, A.J.C., "Refining of oils and fats for edible purposes", 2nd Ed., Pergamon Press, Leipzig (1962).
- 28- Swern, D., "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", 3rd Ed., Interscience Publishers, New York (1964).
- 29- Carola, C., "Gli impianti di raffinazione degli oli di oliva e di sansa di oliva. 1. La demucillaginazione e la deacidificazione con alcali" Riv.Ital. Sostanze Grasse, 46, 242-268 (1969).
- 30- Vandervoort, P., "Method for the refining of oils and fatty substances", U.S. Patent 2, 786, 858 (1957).
- 31- "Miscella Refining", Extraction De Smet S.A. -Idgem-Antwerp, Belgium.
- 32- Vaccarino, C., "Nouveau procédé pour l'extraction des huiles par l'acétone et pour la neutralisation au sein du miscella", Oléagineux, 13, 233-236 (1958).
- 33- Ulusoy, E., Gültekin, S., Aydın, A., "A new method for neutralization of olive oils of high acidity and design of the unit", Chimica Acta Turcica, 9, 307-316 (1981).
- 34- Ref.27, s.94.
- 35- Ref.27, s.101.
- 36- Ref.28, s.766.

- 37- Kaufmann, H.P., Mukherjee, K.D., "Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte CXII: Die Raffination der Fette", Fette, Seifen, Anstrichmittel, 6, 503 (1966).
- 38- Taylor, T.I., Larson, L., Johnson, W., "Miscibility of alcohol and oils", Ind.Eng.Chem. 28, 616 (1936): C.A.30: 4345'den.
- 39- Fachini, S., Sommazi, S., "Behavior of alcohol in presence of olive oil which is acid", Industr.olii grassi, 4, 31 (1924); C.A.19:1503'den.
- 40- Martinez-Moreno, J.M., Rius, A., "Solubility diagram of deacidification of olive oil by solvents", Anales fís.y quím., 42, 123 (1947); C.A.41:5326d'den.
- 41- Martinez-Moreno, J.M., Rius, A., "Refining edible oils by liquid-liquid extraction", Chemical Products, 11, 63-70 (1948).
- 42- Martinez-Moreno, J.M., "Continuous deacidification of olive oil in a packed column", Anales fís. y quím., 43, 261 (1947); C.A.41:6420h'den.
- 43- Martinez-Moreno, J.M., "A continuous process of deacidification of olive oil by alcohol, Olii Minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici, 25, 45-47, 58-60 (1948); C.A.43: 4031e'den.
- 44- Loew, G., "Continuous deacidification of olive oil by means of alcohol", Olii Minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici, 25, 5 (1948); C.A.43:5208f'den.
- 45- Martinez-Moreno, J.M., Paniagua, C., "Diagramme de phases pour le système ternaire: Huile neutre de palme-acides gras-méthanol à la température de 50°C", Bull.Soc.Chim. France, 16, 388 (1949).
- 46- Rius, A., Crespi, M.A., "Extraction of acids from vegetable oils with solvents", Anales real soc. espan. fís. y quím., 47B, 243 (1951); C.A.45:10617f'den.
- 47- Rigamonti, R., Vaccarino, C., Duzzi, A., "Sistemi ternari tra acido oleico, trioleina ed alcoli. Applicazione alla disacidazione degli oli vegetali", La Chimica e L'industria, 33, 619-623, (1951).

- 48- Martinenghi, G.B., Cardillo, G., "Oil refining with solvents", *Olearia*, 2, 295 (1948); C.A.42: 8496c'den.
- 49- Martinenghi, G.B., "Solubility of solvents in acidic oils-deacidifying action", *Olearia*, 2, 459 (1948); C.A.42: 8496c'den.
- 50- Martinenghi, G.B., "Déacidification par l'acétone aqueuse", *Oléagineux*, 23, 123-127 (1968).
- 51- Sagawa, K., "Refining of rice oil having a high acid number", *Japan*, 179, 842 (1949); C.A.46:4256b'den.
- 52- Koyama, R., "Removing of acid from fats and oils by use of mixed solvent", *Japan*, 3032 ('51); C.A.47:895b'den.
- 53- Venkataraman, G., Laddha, G.S., "Peanut oil-Oleic acid-Acetic acid and Peanut oil-oleic acid-Furfural Ternary Systems", *Ind.Eng.Chem.* 47, 1272 (1955).
- 54- Venkataraman, G., Laddha, G.S., "Deacidification of vegetable oils", *J.Madras Univ.*, 25B, 219 (1955); C.A.50:9763c'den.
- 55- Venkataraman, G., Laddha, G.S., "Extraction of oleic acid from peanut oil-oleic acid solutions", *Trans.Inst. Chem. Engrs.* 8, 42(1956); C.A.51:15151h'den.
- 56- Martinez Moreno, J.M., Crespi Gonzales, S.M.A., "Solubility in the system oleic acid-olive oil- CS₂ -methanol", *Anales real Soc. españ. fís.y quím.*, 44, 391 (1948), C.A.42:8602d.
- 57- Harris, W.D., Hayward, J.W., Lamp, R.A., "Isopropanol as a solvent for extraction of cottonseed oil.11. Separation of purified oil from miscella", *J.Am.Oil Chemists' Soc.* 26, 719-723 (1949).
- 58- Beloborodov, V.V., Bukhtareva, E.F., "Liquid extraction of ligroin solutions of vegetable oils", *Tr. Uses. Nauchn. Tekhn. Soveshch. Protesessy Zhid Kostno: Ekstraktsii i Khemo-sorbtsii*, 2nd, Leningrad (1964); C.A.65:10815e'den.
- 59- Thomopoulos, C., "Méthode de déacidification des huiles par solvant sélectif", *Rev.franc.Corps Gras*, 18, 143-150 (1971).

- 60- Ref.28, s.682.
- 61- Cocks,L.V., Rede, C.v., "Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts", Academic Press, London (1966).
- 62- Stahl,E., "Thin Layer Chromatography, A Laboratory Handbook", Springer-Verlag, Berlin (1965).
- 63- Mangold,H.K., "Thin-Layer Chromatography of Lipids", J. Am.Oil Chemists' Soc., 38, 708-727 (1961).
- 64- Vogel,P., Wieske,T., "Paper and Thin-Layer Chromatography in Fat Chemistry", Anal.Characterization Oils, Fats, Fat Prod., 2, 99-216 (1968).
- 65- Mangold,H.K., Malins,D.C., "Fractionation of Fats, Oil, and Waxes on Thin Layer of Silicic Acid", J.Am.Oil Chemists' Soc., 37, 383-385 (1960).
- 66- Loncin,M., "Die spontane autokatalytische Spaltung der Triglyceride", Fette und Seifen, 55(1), 7-9 (1953).
- 67- Alders,L., "Liquid-liquid Extraction, theory and laboratory experiments", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1955).
- 68- Treybal,R.E., "Liquid Extraction", s.359-393, 2.ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1963).
- 69- Jordan,D.G., "Chemical Process Development", s.551-706, Part 2, Interscience Publishers, New York (1968).
- 70- Ref.68, s.363.
- 71- Hartman,L., Dos Reis,M.I.J., "A Study of Rice Bran Oil Refining", J.Am.Oil Chemists, Soc., 53, 149-151 (1976).

Çalışmamın her aşamasında büyük emeği geçen, yakın ilgi ve desteğiyle her sorunuma iyi niyetle çözüm bulan, Hocam,

Sayın Prof.Dr.Halidun Civelekoğlu'na,

Çalışmalarım boyunca bana sürekli olarak yardımcı ve destek olan, Hocam,

Sayın Prof.Dr.Raşit Tolun'a

ve değerli arkadaşlarıma bu vesile ile teşekkür edebilmek benim için büyük bir görev ve mutluluktur.

Ayrıca, bu çalışmada kullanılan pirina yağı örneklerinin temininde, gösterdikleri samimi yardım ve ilgilerinden dolayı Hacı Şakir Sabun Sanayi A.Ş.'ye ve Kafoğlu Pirina ve Sabun Sanayi A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

1950 yılında İstanbul'da doğdum. İlk öğrenimi Dörtyol ilkokulunda, orta öğrenimi Dörtyol orta okulunda ve lise öğrenimini ise İstanbul Erenköy Kız Lisesinde tamamladım. 1967 yılında, İTÜ Kimya Fakültesinde kimya mühendisliği öğrenimine başladım ve 1972 yılında mezun olarak yüksek mühendis ünvanını aldım. 1973-1974 yılları arasında İTÜ Maden Fakültesi, Metalurji Bölümünde araştırma mühendisi olarak çalıştım ve 1974 yılı başında, İTÜ Kimya Fakültesi, Sınai Kimya Kürsüsüne asistan olarak atandım. 1975 yılı Ağustos-Eylül aylarında, Federal Almanya Hükümetinin verdiği bir bursla, Almanya'da Goethe Enstitüsünde lisans kurslarına katıldım. Halen aynı anabilim dalında, araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk annesiyim.

Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi