

**FARKLI YÖNTEMLERLE SOYA YAĞI  
EKSTRAKSİYONU ve KARAKTERİZASYONU**

Emir Zafer HOŞGÜN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2008

**Bu tez çalışması DPT-2005 K 120 110 No'lu, "Türkiye'de Farklı Bölgelerde Yetiştirilen Soya ve Kolza Çeşit/Çeşit Adaylarının Protein ve Yağ İçerikleri ile Yağ Kompozisyonunun Belirlenmesi" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emir Zafer Hoşgün'ün “Farklı yöntemlerle soya yağı Ekstraksiyonu ve karakterizasyonu” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27/06/2008 tarihinde, aşağıdaki Jüri üyeleri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard.Doç.Dr. Nezihe AZCAN	.....
Üye	:Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN	.....
Üye	:Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **FARKLI YÖNTEMLERLE SOYA YAĞI EKSTRAKSİYONU ve KARAKTERİZASYONU**

**Emir Zafer HOŞGÜN**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç.Dr. Nezihe AZCAN**

**2008, 87 sayfa**

Bu tezde, soya fasulyesinden farklı ekstraksiyon yöntemleri ile (Geleneksel ve Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet, Gerhardt, SFE, NIR) yağ ekstraksiyonu için en uygun yöntem, zaman ve elde edilen yağın kalitesi belirlenmiş olup, teorik olarak ekstraksiyon hızı hesaplanmıştır. Partikül boyutunun artmasıyla ekstraksiyon hızının azaldığı tespit edilmiştir.

Uygulanan ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak elde edilen yağ verimleri %15,98 ila %17,98 arasında değişirken, yağ asidi ana bileşeni yönteme bağlı olarak bir değişiklik göstermemiş olup, linoleik asidin ana bileşen olduğu GC analizi ile belirlenmiştir. Ekstraksiyon süreleri ise yönteme bağlı olarak 30 -480 dakika arasında değişmektedir.

Soya fasulyesinin yağ ve nem içeriği anlık olarak NIR cihazı ile belirlenmiş olup standart ölçüm değerleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Soya, NIR, Soxhlet, Mikrodalga, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Gerhardt, ekstraksiyon hızı

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **EXTRACTION of SOYBEAN OIL by DIFFERENT METHODS and OIL CHARACTERIZATION**

**Emir Zafer HOŞGÜN**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nezihe AZCAN**

**2008, 87 pages**

In this thesis, suitable extraction method (convectional and microwave heating Soxhlet, Gerhardt, SFE, NIR), time and quality of soybean oil were determined. Extraction rate is calculated theoretically. It was determined that extraction rate is decreased by increasing particle size.

Oil yields were varied between 15.98-17.98% depending on different methods. Major fatty acid component of soybean oil was determined as linoleic acid by GC analysis. Extraction times are varied between 30-480 minutes according to different extraction methods.

Oil and moisture contents of soybeans were measured by NIR and found results were in a good agreement with the results obtained by standard methods.

**Keywords:** Soybeans, NIR, Soxhlet, Microwave, Supercritical fluid extraction, Gerhardt, extraction rate

## TEŞEKKÜR

Tez süresi boyunca her konuda desteğini yanımda hissettiğim, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım sayın hocam Yard. Doç.Dr. Nezihe Azcan'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca bana içtenlikle yardımcı olan ekip arkadaşlarım, Araş. Gör. Elif Demirel, Kim. Müh. Ayşegül Danışman, Kim.Müh. Anıl Yaprakçı ve Kim. Müh. Özlem Yılmaz'a,

Bitirme ödevi kapsamında yardımlarını esirgemeyen Cüneyt Malyer ve Erim Kirişçiler'e,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımcı olan laboratuvar teknisyeni Hediye Atsüren'e

Soya fasulyelerini sağladığımız Çukurova Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü biriminden Ahmet Nedim Nazlıcan'a

Tez çalışmam boyunca manevi olarak destek verip buraya yazamadığım tüm dostlarıma ve beni yetiştiren Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emir Zafer HOŞGÜN

Haziran 2008

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK TARAMASI</b> .....	<b>5</b>
2.1. Yağlar .....	5
2.1.1. Yağların kimyasal bileşimi .....	6
2.2. Soya Fasulyesi.....	6
2.2.1. Soya yağı.....	8
2.3. Türkiye’de Soya Yağı .....	12
2.4. Ekstraksiyon.....	13
2.4.1. Mekanik ekstraksiyon (Presleme).....	13
2.4.2. Çözücü ekstraksiyonu .....	14
2.5. İşletme Prensipleri.....	14
2.6. Çözücü Ekstraksiyonunda Kullanılan Ekstraktör Tipleri .....	15
2.6.1. Kesikli ekstraktörler .....	15
2.6.2. Sürekli ekstraktörler .....	17
2.6.2.1. Perkolasyon tipi ekstraktörler .....	17
2.6.2.2. İmmersiyon tipi ekstraktörler .....	18
2.7. Çözücü Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametreler.....	19
2.7.1. Sıcaklık.....	20
2.7.2. Zaman.....	20
2.7.3. Tanecik Boyutu .....	20

2.7.4. Nem.....	21
2.7.5. Çözücü cinsi.....	21
2.8. Ekstraksiyon Hızı.....	22
2.9. Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu.....	22
2.10. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE).....	23
2.11. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon.....	26
2.11.1. Mikrodalga fırın.....	26
2.11.2. Dielektrik özellikleri.....	27
2.11.3. Mikrodalga geleneksel ısıtma karşılaştırması.....	28
2.11.4. Açık sistemler.....	29
2.11.5. Kapalı sistemler.....	30
2.12. Soxhterm Yağ Tayin Cihazı.....	31
2.13. Yakın İnfrared Spektroskopisi (NIR).....	32
2.13.1. Yakın infrared bölgesi reflektans spektroskopisi.....	33
2.14. Endüstriyel Soya Yağı Üretimi.....	34
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Aletler.....	37
3.1.1. Materyaller.....	37
3.1.2. Kimyasal maddeler.....	37
3.1.3. Kullanılan aletler.....	37
3.2. Deneysel Çalışma.....	38
3.2.1. Hammaddenin tanecik boyutu.....	38
3.2.2. Nem tayini.....	39
3.2.2.1. Volumetrik nem tayini.....	39
3.2.2.2. NIR cihazı ile nem tayini.....	39
3.2.3. Yağ miktar tayini.....	40
3.2.3.1. NIR cihazı ile yağ tayini.....	40
3.2.3.2. Gerhardt cihazıyla yağ ekstraksiyonu.....	41
3.2.3.3. Soxhlet ekstraksiyonu.....	42

3.2.3.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE).....	45
3.2.4. Yağ asitlerinin metil esterleri formuna dönüştürülmesi.....	46
3.2.5. Yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi .....	46
3.3. Yağlara Uygulanan İşlemler .....	48
3.3.1. Bağıl yoğunluk tayini.....	48
3.3.2. Kırılma indisi tayini .....	48
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri .....	49
3.5. Ekstre Edilemeyen Yağ Miktarının Teorik Olarak Hesaplanması.....	49
3.6. Ekstraksiyon Hızının Belirlenmesi .....	50
3.7. Tanecik Boyutunun Ekstraksiyon Süresine Etkisi .....	51
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR .....</b>	<b>53</b>
4.1. Soya Fasulyelerinin Ortalama Partikül Boyutunun Belirlenmesi .....	53
4.2. Nem Miktarı.....	54
4.2.1. Volumetrik yöntemle belirlenen nem miktarları.....	54
4.2.2. NIR cihazı ile belirlenen nem miktarları.....	55
4.3. Yağ Miktarı .....	56
4.3.1. NIR ile elde edilen yağ verimleri .....	56
4.3.2. Gerhardt cihazıyla yağ ekstraksiyonundan elde edilen yağ verimleri .....	57
4.3.3. Soxhlet ekstraksiyon ile elde edilen yağ verimleri .....	58
4.3.3.1. Geleneksel ısıtılmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimler .....	58
4.3.3.2. Mikrodalga ısıtılmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimleri .....	60
4.3.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) ile elde edilen yağ verimleri .....	60
4.4. Yağların Yağ Asidi İçerikleri.....	63
4.5. Yağların Yoğunlukları .....	65
4.6. Yağların Kırılma İndisleri.....	66
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri .....	67
4.8. Ekstre Edilemeyen Yağ Miktarının Teorik Olarak Hesaplanması.....	69



4.9. Ekstraksiyon Hızının Belirlenmesi .....	71
4.10. Tanecik Boyutunun Ekstraksiyon Süresine Etkisi .....	75
<b>5. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>84</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.Soya fasulyesinin bileşimi .....	7
2.2.Soxhlet ekstraktörü .....	16
2.3.Rotocell ekstraktör .....	18
2.4.CO <sub>2</sub> 'nin fiziksel hal grafiği.....	24
2.5.Bir mikrodalga fırının görüntüsü .....	27
2.6.Magnetronun görüntüsü .....	27
2.7.Sol tarafta mikrodalga ısıtma, sağ tarafta ise geleneksel ısıtma ile meydana gelen bir sıcaklık dağılımı gözlemlenmektedir. ....	29
2.8.Açık sistem mikrodalga ekstraksiyonu (Kaufman 2002).....	30
2.9.Mikrodalga ünitesi ve kapalı sistem mikrodalga ekstraksiyonu. ....	31
2.10.Soya yağı ekstraksiyonu akış şeması .....	35
3.1.NIR cihazı .....	40
3.2.Gerhardt Soxhterm 2000 Automatic .....	42
3.3.Soxhlet ekstraksiyon düzeneği.....	43
3.4.Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyon sistemi .....	44
3.5.Mikrodalga çalışma programı .....	44
3.6.HP 6890 N gaz kromatografisi .....	47
4.1.Soya fasulyelerinin nem içeriklerinin farklı yöntemlere göre değişimi.....	56
4.2.Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet Ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimlerinin zamanla değişimi.....	61
4.3.517 bar basınç ve 3 mL/dakika akış hızı ve 90, 100, 110 °C'de elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyonu yağ verimlerinin zamanla değişimi .....	63
4.4.Yağ asidi metil esterlerinin kromatogramları .....	64
4.5.Ekstre edilmemiş soya numunesinin SEM görüntüsü.....	67
4.6.Süperkritik akışkan ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü .....	68
4.7.Geleneksel ısıtmalı Soxhlet ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü.....	68
4.8.Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü.....	69
4.9.0,367 mm çaplı soya numunelerinin zamana karşı elde edilen yağ verimleri	70

4.10.0,175 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi.....	71
4.11.0,367 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi.....	73
4.12.0,613 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi.....	74
4.13.Int değerlerine karşılık lnD <sub>p</sub> değerleri.....	75
5.1.Öęütölen soya numunelerinin her bir elektteki ağırlıkça yüzdeleri.....	77
5.2.Soya fasulyelerinin yağ verimlerinin farklı yöntemlere göre değişimi.....	78
5.3.Farklı partiköl boyutlarındaki soya fasulyelerinin zamanla değişen ekstraksiyon verimleri.....	79
5.4.Yirmi dakika sonucunda elde edilen verimler.....	79
5.5.Otuz dakika sonucunda elde edilen verimler.....	80
5.6.Kırk dakika sonucunda elde edilen verimler.....	81
5.7.Farklı yöntemlerle elde edilen soya yağının linoleik asit içeriği.....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Türkiye'nin ithal ettiği soya fasulyesi ve yağ miktarları .....	2
1.2. Türkiye'nin ithal ettiği soya fasulyesi ve yağ değerleri.....	3
Türkiye'de gerçekleştirilen soya üretimi .....	4
2.1. Dünya soya üretimi (Bin Ton) .....	8
2.2. Dünya soya yağı üretimi (Milyon Ton) .....	10
2.3. Soya yağının TSE'ye göre fiziksel özellikleri .....	10
2.4. Soya yağının T.S.E.'ye göre yağ asidi kompozisyonu .....	11
2.5. Soya yağının T.S.E.'ye göre kimyasal özellikleri.....	12
2.6. Bazı çözücülerin 20 °C'de dielektrik sabitleri ve tanjant kayıpları.....	28
2.7. Soya fasulyesinden yağ ekstraksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar .....	36
3.1. Gerhardt ekstraksiyon cihazı çalışma koşulları.....	41
3.2. SFE çalışma koşulları.....	45
3.3. Gaz kromatografi koşulları .....	47
3.4. Farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyelerinin içerdiği yağın %99'unu ekstre etmek için uygulanan süreler .....	52
4.1. Soya numunelerinin ortalama tanecik boyutu dağılımı .....	53
4.2. Soya numunelerinin volumetrik yöntemle belirlenen nem içerikleri.....	54
4.3. Soya numunelerinin NIR cihazı ile belirlenen nem içerikleri.....	55
4.4. Soya numunelerinin NIR cihazına göre yağ verimleri.....	57
4.5. Soya numunelerinin Gerhardt cihazına göre yağ verimleri .....	58
4.6. Partikül boyutuna bağlı olarak ekstre edilen yağ veriminin zamana göre değişimi .....	59
4.7. Üç soya numunesinin Soxhlet ekstraksiyonu yağ verimleri .....	60
4.8. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu yağ verimleri .....	60
4.9. 517 bar basınç ve 3 mL/dakika akış hızıyla elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon yağ verimleri .....	62
4.10. Gerhard yöntemi ile elde edilen yağların yağ asidi içerikleri .....	64
4.11. Farklı yöntemlerle elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonları .....	65
4.12. Soya fasulyesinden elde edilen yağların yoğunluğu .....	66
4.13. Soya fasulyesinden elde edilen yağların kırılma indisi.....	66

4.14. Farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyelerinin ekstraksiyon hız sabitleri	74
5.1. Farklı yöntemlerle en uygun koşullarda elde edilen yağ verimleri.....	81

## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Yağlar, karbonhidratlar ve proteinler; insan vücudu için yaşamsal değeri olan ve insanların beslenmesinde önemli yer tutan temel ihtiyaç maddelerindedir. Özellikle doymuş yağ oranlarının düşük olması, hücre yapısı için gerekli olan serbest yağ asitlerini içermesi ve insan vücudunda A, D, E, K gibi yağda çözünen vitaminleri çözmesi gibi özellikleriyle bitkisel yağlar, insan sağlığına katkıları ve yüksek besin değerine sahip olmaları bakımından ayrı bir öneme sahiptir (Hatırlı ve ark. 2002).

Türkiye ithalatında önemli bir yer tutan tarım ürünlerin başında bitkisel yağlar gelmektedir. Ülkemizin sahip olduğu iklim özellikleri nedeniyle birçok yağ bitkisinin yetiştirilmesi mümkün olmasına rağmen, bitkisel yağ üretimi yurt içi tüketimi karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Nüfus artış hızına bağlı olarak her yıl gereksinim duyulan bitkisel yağ miktarı da yıldan yıla artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak oluşan bitkisel yağ gereksiniminin önemli bir bölümü ithalat yoluyla karşılanmaktadır (Hatırlı ve ark. 2002).

Türkiye’de, 1930’lu yıllarda Karadeniz Bölgesi’nde ekimine başlanan ve son 20 yıldan itibaren de Akdeniz Bölgesi’nin sulanabilen alanlarında yetiştirilen soya fasulyesi gıda maddesi, hayvan yemi ve sanayi hammaddesi olarak değerlendirilmektedir. Soya fasulyesi, ham olarak tüketilebilmekle birlikte protein bakımından zengin bir yağ bitkisi olması nedeniyle, işlenerek yağ ve protein ürünleri olarak da tüketilmektedir. Günümüzde, soyadan (kahve kreması, yemeklik yağ, dolgu yağı, margarin, mayonez, ilaç, yem, farmasötik, insektisit, kauçuk, yağ, anti korozyon maddeleri, anti statik maddeler, macun bileşenleri, inşaat malzemeleri, beton katkı maddeleri, bakım yağları, mürekkep, baskı maddeleri, kalemler, dezenfektan, yapıştırıcı, elektrik yalıtım maddeleri, analitik kimyasallar vb.) sayı ve çeşit bakımından oldukça fazla ürün elde edilebilmektedir (Bayar ve Yılmaz 2004).

Gerek beslenme, gerek sanayi hammaddesi olarak önemli bir yere sahip olan soya fasulyesi, dünyadaki öneminin her geçen gün artmasına karşın, Türkiye’de sulamaya bağlı olarak uygun yetişme ortamı bulabilmesine rağmen yeterli ilgiyi bulamamıştır. Farklı iklimlerin hüküm sürdüğü Türkiye’de böyle bir

bitkinin yaygın olarak ekilmesi ve ülke ticaretinde önemli bir yere sahip olması hiç de zor değildir. Ancak, bu bitkinin ekim alanlarının, üretim ve veriminin geliştirilebilmesi için öncelikle, Türkiye'deki mevcut durumun ve bitkinin ortam koşullarının ortaya konularak, potansiyel soya yetiştirilebilecek alanlarının belirlenmesi gerekmektedir (Bayar ve Yılmaz 2005).

Soya fasulyesi yağı dünyada tüketilen önemli bitkisel yağlar içerisinde yer almaktadır. Ham yağ presleme veya çözücü ekstraksiyonu metotlarıyla elde edilmektedir. Rafinasyon, ağartma koku giderme ve kısmi hidrojenasyon işlemlerinden geçen yağın ana kullanım sahası margarin imalatıdır. Soya yağı hidrojenize edilmeden yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında, değişime olan isteği sınırlandırılmaktadır.

İyi kalitedeki ham soya yağı açık kahverengi renge sahiptir. Alkali rafinasyonla, bitkisel yağların çoğunda olduğu gibi rengi açık sarıya dönüştürülmektedir. Yeşil veya olgunlaşmamış fasulyelerden üretilen soya yağı yeşilimsi bir renge sahip olup klorofil içerebilmektedir. Fakat yağın sarı kırmızı pigmentlerinden dolayı bu durum tam belirgin değildir. Fazla zarar görmüş tohumlardan üretilen yağ koyu kahverengi renge sahiptir. Bu rengi rafinasyonda tam olarak gidermek çok güç ya da imkânsızdır (Nas ve ark. 2001).

Çizelge 1.1'de Türkiye'nin ithalatını yaptığı soya fasulyesi ve soya yağının yıllara göre değişimi görülmektedir (T.U.İ.K. 2007).

Çizelge 1.1. Türkiye'nin ithal ettiği soya fasulyesi ve yağ miktarları

Yıl	Soya fasulyesi (kg)	Soya yağı (kg)
2000	386.707.598	160.108.507
2001	321.251.915	154.607.616
2002	612.497.448	175.015.372
2003	831.453.564	135.054.362
2004	681.964.245	75.843.554
2005	1.154.504.228	191.016.228
2006	1.016.905.745	213.205.107
2007 (Ocak-Kasım)	1.126.882.538	47.861.338

Çizelge 1.1'e göre soya fasulyesinin ithalatı her geçen yıl artmaktadır. 2000 yılının başında 386 milyon kg civarında olan soya fasulyesi ithalatı 2007 yılına gelindiğinde yaklaşık 3 kat artarak bir milyar kilogramı aşmıştır. Bu çizelgeye göre sıya yağı ithalatı ise genelde sabit bir seyir izlemiştir. 150 milyon kg seviyelerinde olan soya yağı ithalatı 2004 yılında 75 milyona düşmüş fakat 2005 ve 2006 yıllarında 200 milyon kilogram seviyelerine ulaşmıştır.

Çizelge 1.2'de Türkiye'nin ithal ettiği soya fasulyesi ve yağına ödediği ücretler görülmektedir (T.U.İ.K. 2007).

Çizelge 1.2. Türkiye'nin ithal ettiği soya fasulyesi ve yağ değerleri

Yıl	Soya fasulyesi (dolar)	Soya yağı (dolar)
2000	82.938.975	61.433.761
2001	67.386.583	56.246.308
2002	139.613.537	71.918.554
2003	226.524.867	72.800.799
2004	226.827.629	47.608.732
2005	328.533.229	105.502.310
2006	264.795.916	120.707.121
2007 (Ocak-Kasım)	367.845.028	34.563.245

Çizelge 1.2'ye göre soya fasulyesine ödenen para her geçen yıl artmaktadır. 2000 yılında 82 milyon dolar civarında olan ithalat 2007 yılında yaklaşık dört kat artarak 367 milyon dolara kadar ulaşmıştır. Soya yağının ithalatı ise 2004 yılına kadar 60–70 milyon dolar seviyelerindeyken 2006 yılında yaklaşık 2 kat artarak 120 milyon dolar seviyelerine ilerlemiştir.

Çizelge 1.3'de ise Türkiye'de yetiştirilen soya fasulyelerinin durumu verilmektedir (T.U.İ.K. 2007).



Çizelge 1.3. Türkiye’de gerçekleştirilen soya üretimi

Yıl	Ekilen alan (dekar)	Hasat edilen alan (dekar)	Üretim (ton)	Verim (kg/da)
2000	150.000	150.000	44.500	297
2001	170.000	151.220	50.000	331
2002	255.000	255.000	75.000	294
2003	270.000	270.000	85.000	315
2004	140.000	140.000	50.000	357
2005	86.000	86.000	29.000	337
2006	119.186	119.186	47.300	397

Çizelge 1.3’e göre soya ekim alanları 2000 yılından 2003 yılına kadar artmış fakat 2003 yılından sonra azalmaya başlamıştır. 2006 yılında ise 120 bin dekar ekim alanına sahip olmuştur. Üretimde ekim alanına bağlı olarak aynı oranda değişmiştir. 2003 yılında 85 bin ton ile en fazla üretime sahip olan Türkiye 2006 yılında 47.300 ton üretim yapmıştır. Ancak üretimin azalmasına rağmen dekar başına hasat edilen soya fasulyesi verimi her geçen yıl artmış ve 2006 yılında dekar başına 397 kg soya tohumu hasatı yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, dünyada yaygın olarak kullanılan ülkemizde son yıllarda yetiştirilmeye başlanan ve ithal edilen soya yağının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle (Gerhardt, NIR, Geleneksel ısıtmalı Soxhlet, Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu) ekstrakte etmek ve bu yöntemlerden en uygun olanı ve çalışma koşullarını belirledikten sonra elde edilen yağın kalitesinin belirlemektir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde yağlar, soya, soya yağı, soya kullanım alanları, ekstraksiyon ve soya ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmektedir.

### 2.1. Yağlar

Katı ve sıvı yağlar insan ve hayvan diyetlerinde temel bileşenleri oluşturmaktadırlar. Yağlar, gıda maddelerini oluşturan çeşitli grup bileşikler içerisinde en yüksek enerji kapasitesine sahiptirler. Yağlar yemeklerden sonra tokluk hissine katkıda bulunurlar. Gıdaların daha lezzetli olması sağlar. Ayrıca yağlar, yağda çözünen vitaminler içinde taşıyıcı fonksiyona sahiptir (Nas ve ark. 2001).

Yağlar kısaca ortak özellikleri su ile karışmamak olan organik maddeler olarak tanımlanabilir. Özellikle bu maddelerin gliseritler, yağ asitleri, fosfatitler ve mumlar gibi sabunlaşma tepkimesi veren maddeler yanında, hidrokarbonlar, yüksek yapılı alkoller steroller, renk maddeleri ve antioksidanlar gibi sabunlaşma tepkimesi vermeyen organik bileşikler de, geniş bir yelpazede içermeleri, bunların sıvı veya katı yağlar ötesinde ele alınıp, lipit kimyası kapsamında incelenerek araştırılmasını zorunlu kılmıştır (Kayhan 2003; Gunstone 2004).

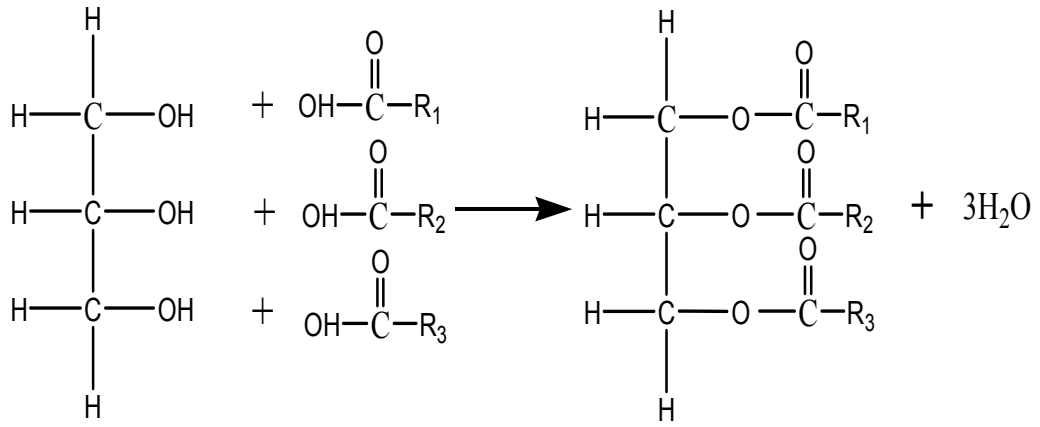
Katı ve sıvı yağlar gliserol ve yağ asitlerinden oluşan trigliseritlerin (triestler) hakim olduğu bileşikler grubudur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünür. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Normal oda sıcaklığında sıvı formdan katı forma kadar değişim gösteren bir erime aralığında bulunabilirler. Oda sıcaklığında katı formda iseler katı yağlar (fats), sıvı formda iseler sıvı yağlar (oils) olarak tanımlanırlar. Yağların katılık veya sıvılık durumu onların fiziksel özelliğiyle ilgilidir.

"Lipit" terimi farklı özellikteki kimyasal madde gruplarını kapsamakta olup trigliserid olarak bilinen kimyasal maddeleri veya günlük lisanda yağ olarak ifade edilen bileşikler de kapsayan bir terimdir. Lipitler, trigliseritlere ilaveten mono ve digliseritler, fosfatidler, serebrosidler, steroller, terpenler, yağ alkollerini, yağ

asitleri, yağda çözünen vitaminler (A, D, E ve K) ve diğer bazı bileşenleri de içeren bileşikler topluluğudur (Nas ve ark. 2001).

### 2.1.1. Yağların kimyasal bileşimi

Yapısal olarak trigliseritler, bir molekül gliserol ile üç molekül yağ asidinin reaksiyona girerek üç molekül su ve bir molekül trigliserit oluşturmasıyla oluşurlar.

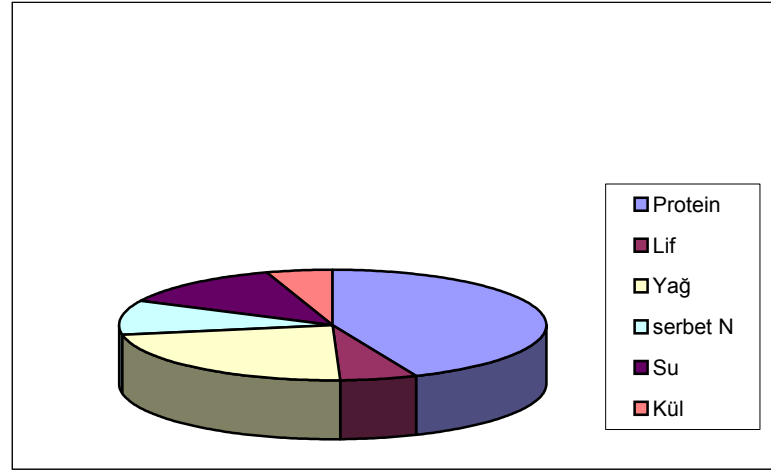


GLİSERİN + ÜÇ MOLEKÜL YAĞ ASIDI  $\longrightarrow$  TRİGLİSERİT + 3 MOLEKÜL SU

Eğer üç yağ asidi de aynı ise ürün basit trigliserit; eğer farklı ise karmaşık trigliserit olarak tanımlanır. Basit trigliseritler laboratuvar ortamında gliserol ve yağ asidinin direk esterleme sentezi ile oluşur. Yapısı bilinen karmaşık trigliseritler hidroksillerin içeriğinin bloklandığı özel metodlar ile, bloklanmamış hidroksillerin esterlenmesi ile, bloklandırıcı elementlerin uzaklaştırılması ile, rejenere hidroksillerin esterleşmeyi tamamlaması ile elde edilirler (Başoğlu 2004).

### 2.2. Soya Fasulyesi

Soya fasulyesi Şekil 2.1'de gösterildiği gibi %44 protein, %6 lif, %23 yağ, %10 serbest N-ekstraktı, %13 su, %5 kül içermektedir (Bockisch 1993).



Şekil 2.1. Soya fasulyesinin bileşimi

Soya fasulyesi ve soya fasulyesine dayalı ürünler insan beslenmesi ve sağlığı açısından oldukça önemlidir. Özellikle soya fasulyesi üretiminde dünya lideri olan Amerika Birleşik Devletleri ve gelişmiş ülkelerde soya fasulyesinden elde edilen süt, yoğurt, peynir, kemiksiz et, dondurma, dondurma külahlı, pasta, kahve, salça, yağ, margarin, alkol, soya unu, ekmek, makarna, çocuk maması, hayvan yemi, yeşil gübre, plastik gübreler vb. ürünler bu bitkinin ne kadar önemli ve ne kadar çeşitli alanlarda kullanılabildiğinin en açık göstergesidir. Ayrıca, içerdiği yüksek protein oranı nedeniyle ete benzer ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Soya fasulyesinden elde edilen 453 gramlık soya ununda 31 yumurtanın, 6 büyük şişe sütün ve 900 gram kemiksiz etin içerdiği kadar protein bulundurduğu deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır (Anaç ve Ertürk 2003).

Soya'nın iki temel kullanım alanı vardır. Birincisi çok önemli bir yağlı tohum olması ikinci olarak da, ekstraksiyon ile yağı alınmış küspenin zengin protein içeriği açısından önemli bir hayvan yemi olmasıdır. Bu açıdan kümes hayvanları, küçük ve büyük baş hayvanlar için oldukça önemli bir besin kaynağıdır (Kansal ve ark. 2006).

Soya fasulyeleri besin maddelerince çok zengin olduğundan insan ve hayvanlar için oldukça önemli bir besin kaynağıdır (Ilisulu 1983).

Çizelge 2.1'de dünyada soya yetiştiren ülkeler ve yetiştirdikleri miktarlar verilmektedir.

Çizelge 2.1. Dünya soya üretimi (Bin Ton)

Ülke	2001	2002	2003	2004	2005	2006
A.B.D.	78,672	75,010	66,778	85,013	83,368	86,770
Brezilya	43,500	52,000	51,000	53,000	55,000	56,000
Arjantin	30,000	35,500	33,000	39,000	40,500	44,000
Çin	15,410	16,510	15,394	17,400	16,350	16,200
Hindistan	5,400	4,000	6,800	5,850	6,300	7,300
Paraguay	3,547	4,500	3,911	4,050	4,000	4,700
Kanada	1,635	2,336	2,263	3,042	3,161	3,500
Diğer	6,668	6,918	7,366	8,369	9,215	9,928

Dünyada en çok yağlı tohum yetiştiren ülke olan A.B.D. soya üretiminde de birinci gelmektedir. Çizelge 2.1'e göre dünyada soya üretimi her geçen gün artmaktadır. Yağlı tohum üretiminde olduğu gibi soya üretiminde de A.B.D.'yi Brezilya, Arjantin ve Çin takip etmektedir (Anonim 2007).

### 2.2.1. Soya yağı

Soya yağı tüm yağlar içerisinde en iyi olanlardan biridir. İçerdiği yüksek oranda linoleik ve linolenik asitler sayesinde doymamış yağ asidi içeriği bakımından diğer yağlarla göre oldukça zengindir. Ekstre edilmiş soya küspesinde %40–50 civarında protein vardır. Ekstraksiyon işleminden sonra soya küspesi hayvan yemi olarak kullanılabilir (Bockisch 1997).

Soya yağı, %18–20 oranında yağ içeren soya fasulyesi tohumlarından elde edilir. %4–11 linolenik, %44–62 oranında da linoleik asit içeriği ile soya yağı, linolenik yağlar arasında yer almaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise %9–20 arasında değişmektedir. Diğer bitkisel kökenli yağlar gibi kolesterol ile ilgili herhangi bir madde içermeyen soya yağı, önemli miktarda protein ihtiva etmektedir. Soya proteinlerinin kalp hastalıkları ve kanser gibi birçok kronik hastalıklarla savaşmada önemli bir rol oynadığı, tüm uzmanlarca dile getirilmektedir (Tosun 2003).

Soya yağı yağ asidi bileşimi sıcaklık, yıl, tohum ekim zamanı, ekim yeri, ekim süresi, ışık yoğunluğu ve kalitesi, kuraklık, toprak türü, toprağı sulama biçimi, toplam yağmur miktarı, ortalama güneş ısısı gibi birçok çevresel etkenlerden etkilenmektedir (Hou ve ark. 2006).

Bu özelliklerinden dolayı dünyada geniş sayılabilecek bir tüketici kitlesine sahip soya yağının toplam üretim miktarı, 150 milyon ton civarında bulunmaktadır. Amerika ve Avrupa'da toplam sıvı yağ pazarının %50'sini soya yağı oluştururken, bu oran Kanada'da %80 seviyesine ulaşmaktadır Türkiye'de soya fasulyesi üretiminin başlangıcı, oldukça kısa bir geçmişe dayanır. Toplam soya üretiminin %90 gibi önemli bir kısmı, başta Adana olmak üzere Çukurova bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Tohum ve ham yağ olarak ithal edilerek, margarin ve yemeklik karışım yağ üretiminde yıllardır kullanılan soya yağının, tüketiciye sunulması yaklaşık on yıllık bir geçmişe dayanmaktadır (Tosun 2003).

Bitkisel yağ sektöründe toplam tohum işleme kapasitesi (ayçiçeğı, pamuk, soya) 4,5 milyon ton/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Sektördeki ortalama kapasite kullanım oranı ise son yıllarda %50 seviyesinin altında gerçekleşmektedir. Toplam ham yağ işleme kapasitesi ise 3 milyon ton/yıl düzeyinde olup bunun 2 milyon tonu sıvı yağ, geriye kalan 1 milyon tonluk kısmı da margarin üretiminde kullanılmaktadır (Tosun 2003).

Soya fasulyesi iki temel yağ asidi (linoleik ve linolenik asit) bakımından önemli bir bitki kaynağıdır. Bu yağ asitleri, insan vücudunun üretemediğı ve bu yüzden besinlerden alınması gereken temel yağ asitleridirler. Linolenik asit ayrıca omega-3 asidi olarak da bilinir.

Tüketilen yağ türleri ve bu yağların kalitesi toplumun genelinin gelişmişlik seviyesini belirler. Bitkisel yağların patojenik, kardiyovasküler rahatsızlıklar, kanser ve diğer hastalıklar için önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Bu rol karbon zincirinin uzunluğuna, karbon atomu sayısına geometrisine ve içerdiği çift bağlara bağlıdır (Liu 2004).

Çizelge 2.2'de dünyada soya yağı üreten ülkeler ve ürettikleri miktarlar verilmektedir.

Çizelge 2.2. Dünya soya yağı üretimi (Milyon Ton)

Ülke	2001	2002	2003	2004	2005	2006
A.B.D.	8572	8360	7748	8781	9250	9147
Çin	3575	4730	4535	5421	6149	6700
Arjantin	3876	4404	4626	5088	6000	6500
Brezilya	4700	5205	5588	5650	5393	5366
EU-25	3165	2922	2500	2505	2380	6450
Hindistan	833	615	996	900	972	1135
Meksika	787	740	663	635	655	662
Diğer	3364	3566	3312	3507	3457	3754

Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından tanımlanan soya yağının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’de verilmektedir (T.S.E. 890).

Çizelge 2.3. Soya yağının TSE’ye göre fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
Bağıl yoğunluk, (20°C/20°C)	0,919 – 0,925
Kırılma indisi, (40°C’da)	1,466 – 1,470
Uçucu madde, 105 °C’da, % (a/a) , en çok	0,2
Çözünmeyen safsızlıklar, % , (a/a) en çok	0,05
Sabunlaşma sayısı (mg KOH/g yağ)	189 – 195
İyot sayısı	124 – 139
Serbest yağ asitleri	
oleik asit cinsinden, %, (a/a) en çok	0,3
veya	
asit sayısı, mg KOH/g, (a/a) (en çok)	0,6
Peroksit sayısı, milieşdeğer O <sub>2</sub> /kg, en çok	10
Sabun, % (a/a), en çok	0,005
Sabunlaşmayan madde, g/kg, (a/a) en çok	15

Dünyada en çok bitkisel yağ üreten ülke olan A.B.D. soya yağı üretiminde de birinci gelmektedir. Çizelge 2.2'ye göre dünyada soya yağı üretimi her geçen gün artmaktadır. Soya yağı üretiminde A.B.D.'yi Çin, Arjantin, Brezilya ve Avrupa birliği ülkeleri (EU-25) takip etmektedir.

Çizelge 2.3'e göre soya yağının bağıl yoğunluğu 20 °C'de 0,919 ile 0,925 arasında, kırılma indisi 40 °C'de 1,466 ile 1,470 arasında değişmelidir. Uçucu madde miktarı en fazla 105 °C'de en fazla %0,2 çözünmeyen safsızlıklar en fazla %0,05 olmalıdır.

Çizelge 2.4 ve 2.5'de soya yağının yağ asidi kompozisyonu ve kimyasal içeriği TSE'ye göre verilmektedir (T.S.E. 890).

Çizelge 2.4. Soya yağının T.S.E.'ye göre yağ asidi kompozisyonu

Yağ asitleri bileşimi	%
Laurik asit (C12:0), en çok	0,1
Miristik asit (C14:0), en çok	0,2
Palmitik asit (C16:0)	8,0 - 13,5
Palmitoleik asit (C16:1), en çok	0,2
Margarik asit (C17:0), en çok	0,1
Heptadesenoik asit (C17:1), en çok	0,1
Stearik asit (C18:0)	2,0 - 5,4
Oleik asit (C18:1)	17,0 – 30,0
Linoleik asit (C18:2)	48,0 – 59,0
Linolenik asit (C18:3)	4,5 - 11,0
Araşidik asit (C20:0)	0,1 - 0,6
Ekosenoik asit (C20:1), en çok	0,5
Ekosadienoik asit (C20:2), en çok	0,1
Behenik asit (C22:0), en çok	0,7
Erusik asit (C22:1), en çok	0,3
Lignoserik asit (C24:0), en çok	0,5



Çizelge 2.4'e göre soya yağı temel olarak linoleik asit (%48-59), oleik asit (%17-30), linolenik asit (%4,5-11), palmitik asit (%8-13,5) ve stearik (%4,5-11) asitten oluşmalıdır. T.S.E.'ye göre soya yağının kriterleri Çizelge 2.5'de verilmektedir (T.S.E. 890).

Çizelge 2.5. Soya yağının T.S.E.'ye göre kimyasal özellikleri

Özellikler	Değerler
Mineral yağ	Bulunmamalı
Demir, mg/kg, en çok	1,5
Bakır, mg/kg, en çok	0,1
Kurşun, mg/kg, en çok	0,1
Arsenik, mg/kg, en çok	0,1

Çizelge 2.5'e göre soya yağı mineral yağ içermemeli ve bakır, kurşun, arsenik gibi ağır metalleri bir kilogramda en fazla 0,1 mg, demiri ise bir kilogramda en fazla 1,5 mg içermelidir.

### 2.3. Türkiye'de Soya Yağı

Türkiye'de ilk soya tarımı 1. dünya Savaşı sonrasında başta Ordu ilimiz olmak üzere Samsun, Trabzon ve Rize'de başlamıştır. Tarıma elverişli toprakların çok sınırlı olması nedeniyle soya tarımı bu bölgede istenilen düzeye gelememiş hatta 1965 yılında Ordu'da kurulan 10.000 ton kapasiteli soya yağı fabrikasının hammadde ihtiyacını bile karşılayamadığından, diğer yağlı tohumlardan yağ çıkartmak suretiyle fabrika esas amacından uzaklaşmıştır.

1975 yılından itibaren Ceyhan Aslantaş projesi kapsamında Çukurova'da buğday ekilebilen ve sulanabilen alanlara 2. ürün olarak soya fasulyesi ekimi öngörülmüş, ancak bölge koşullarına iyi uyum sağlayabilen çeşitlerinin iyi belirlenememesi, gerekli bakteri kültürü ile aşılanamaması, bilinçsiz sulama, yabancı ot sorunu gibi önemli bazı sebeplerden dolayı arzulanan üretim gerçekleştirilmemiştir. Uluslararası ticaret ve ekonomisinde stratejik bir ürün olması

sonucu Tarım ve Köyişleri Bakanlığının 1981 yılından itibaren yurdumuzda 2. ürün programı içinde soya fasulyesi üretimine planlı bir şekilde tekrar başlatılmıştır (Başoğlu 2004).

## **2.4. Ekstraksiyon**

Hayvansal veya bitkisel yağ içeren maddelerden yağ ayırma işlemi farklı ve özel yağ teknolojilerini içerir. Farklı ortamlarda yetişen yağlı hammaddelerin değişik karakteristik özelliklerinden dolayı, presleme ve çözücü ekstraksiyonu gibi çeşitli ekstraksiyon yöntemlerine tabi tutulurlar. Bütün ekstraksiyon prosesleri, şu temel amaçları içermelidir: (a) yağı zarar vermeden ve istenmeyen safsızlıklardan ayrı olarak elde etmek; (b) yağı en yüksek verim ve en düşük maliyetle elde etmek; (c) posa ve artıkları en yüksek değerde elde etmektir . Temel olarak ekstraksiyon çözücü ve mekanik (presleme) olmak üzere ikiye ayrılır (Swern 1982).

Kısaca Ekstraksiyon işlemi, ham maddedeki yağın uygun nitelikteki çözücülerde çözüldürülerek alınması ve daha sonra elde edilen yağ-çözücü karışımından (misella) ham yağın uygun yöntemlerle geri kazanılması olarak tanımlanabilir.

Ekstraksiyonda işlenen başlıca işlem kademeleri; materyaldeki yağın çözücü ile yıkanması, çözeltinin filtrasyonu, miselladan çözücünün distilasyonu ve sıyırma, çözücü küspeden uzaklaştırılması, yağ küspe ve miselladan uçurulan çözücünün geri kazanılması ve nihayet küспенin kurutulup soğutulması şeklinde sayılabilir (Kayhan 2003).

### **2.4.1. Mekanik ekstraksiyon (Presleme)**

Mekanik ekstraksiyon veya presleme çözücü ekstraksiyonuna alternatif olan çok eski bir yöntemdir. Birçok araştırmacı mekanik ekstraktör ile elde edilen yağların karakterizasyonu ile ilgilenmektedir (Warner ve Dunlap 2006)

Presleme, ısı kurutma veya çözücü ekstraksiyonundan önce katıdaki sıvıyı almak için kullanılan bir prosestir. Bu işlemin en büyük avantajı, katı içinden

sıvıyı çözücüsüz olarak (yani saf) ayırmasıdır. İşletme maliyeti açısından da oldukça avantajlıdır.

#### **2.4.2. Çözücü ekstraksiyonu**

Çözücü ekstraksiyonu katı veya sıvı bir maddeden istenen bir bileşiğin uygun çözücü ile çözülerek çözelti haline getirilerek maddeden ayrılması işlemidir. Ayırma işlemi genellikle difüzyon içeren veya içermeyen seçici çözünme içerir.

Çözücü ekstraksiyonu mekanizması basit bir fiziksel çözünme içerir. Ekstre edilecek kütleye taşınacak çözücü hızı veya maddenin çözücü içindeki çözünme hızı veya çözünmeyen madde haricindeki ekstrakt çözeltisi veya bu hızların kombinasyonları ekstraksiyon işlemi için önemlidir (Perry ve Green 1997).

En geniş anlamı ile ekstraksiyon dengesi alt ve üst akımların kompozisyonlarının aynı olması ile açıklanabilir. Denge eğrisi x-y diyagramında orijinden geçer ve eğimi sabittir. Bu da verilen Ekstraksiyon taslağında ideal kademe sayısını hesaplamak ve kademe etkinliği faktörünün hesaplanmasında kullanılır (Perry ve Green 1997).

Düşük yağ içerikli maddeler ile çalışırken, çözücü ekstraksiyonunda genellikle hekzan kullanılır. Yağ bu metot ile yüksek kalitede üretilir. Çünkü ısı işlem uygulaması çok azdır. Isıl işlem uygulanmadığı için de küspede kalan protein bozunmamıştır. Bunun yanında hekzan kullanmanın birçok dezavantajları da vardır. Bunlar; yanıcı olmayan çözücü kullanılmadığı sürece yanma ve patlama riski vardır ve hekzan yanıcı bir çözücüdür. Ayrıca, çözücü ekstraksiyonundan kalan küspe hayvan yemi olarak kullanıldığında küspede kalabilecek çözücünden dolayı zehirli olabilir (Wan ve Wakelyn 1997).

#### **2.5. İşletme Prensipleri**

Çözücü Ekstraksiyonu çeşitleri işletme biçimine göre (kesikli, sürekli veya yarı kesikli), akım yönüne göre (paralel akım, zıt akım, karışık akım), kademelere

göre (tek kademeli, çok kademeli) ve temas metoduna göre (sprey perkolasyonu, daldırmalı perkolasyon, katı dağılmalı) ele alınabilir.

Mekanizması ve işletme metodu ne olursa olsun, ekstraksiyon işlemi; ekstre edilecek katı birim hacim başına düşen alan arttıkça, katının içinden geçen radyal uzaklık azaldıkça kolaylaşır. Bu iki işlem tanecik boyutunun azaltılması ile sağlanabilir. Tanecik boyutu çok küçük olan katılar bazen zor ekstre edilirken bazen de düşük kaliteli yağ elde edilmesine sebep olur (Perry ve Green 1997).

## 2.6. Çözücü Ekstraksiyonunda Kullanılan Ekstraktör Tipleri

### 2.6.1. Kesikli ekstraktörler

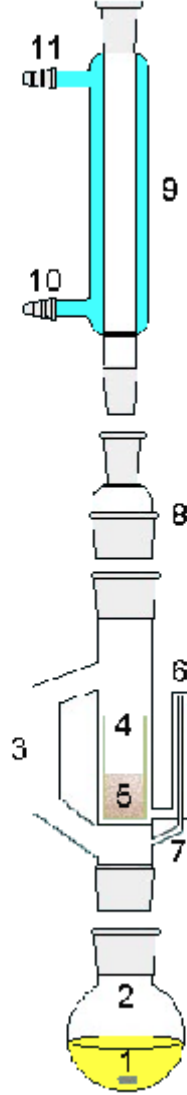
Soxhlet sistemi ekstraktörlerdir. Bu tip ekstraksiyon sistemleri 4 kısma ayrılırlar. Ekstraktör, destilatör, kondenser ve toplama kabından oluşan sistemde ekstre edilecek madde ekstraktöre konur. Toplama kabı veya yoğunlaştırıcıdan çözücü gönderilir ve indirekt olarak ısıtılır. Uçan çözücü buharları yoğunlaştırıcıda yoğunlaşır, toplama kabına gider ve tekrar ekstraktöre geçer. Yağlı hammadde yeterince ekstre edilince misella adı verilen yağ çözücü karışımı destilatöre verilir ve karışımdan çözücü buharlaştırılarak geri kazanılır.

Batarya sistemine göre 3–6 ekstraksiyon kazanın yan yana dizilmesiyle yarı kesikli çalışan ekstraksiyon üniteleri de geliştirilmiştir. Bu sistemde her bir ekstraktör kesikli çalışsa da genelde sürekli çalışma temposu vardır (Nas ve ark. 2001).

Kesikli ekstraktörler yüksek kapasiteli fabrikalar için uygun değildir. Değerli ve nadir bulunan tıbbi maddelerin ekstraksiyonu için kullanılabilirler. Bazı ticari uygulamaları sadece düşük kapasiteler için kullanılır (Bocksich 1998).

**Soxhlet Ekstraktörü:** Soxhlet ekstraktöründe (Şekil 2.2) çözücü ekstraktörün altındaki balonda ısıtılır. Buharlaşan saf çözücü buharı ekstraktör kısmından geçerek yoğunlaştırıcıya ulaşır. Yoğunlaştırıcıda yoğunlaştıktan sonra ekstre edilecek maddenin bulunduğu ekstraktör kısmına damlar. Ekstraktör içerisindeki çözücü seviyesi sifon seviyesinin üstüne ulaştığı zaman çözücü ve

ekstre ettiği ekstrakt karışımı balona geri döner ve bu döngü bir ekstraksiyon boyunca 30-50 kez devam eder (Luthria 2004).



Şekil 2.2. Soxhlet ekstraktörü

**1:** Karıştırıcı **2:** Balon **3:** Distilasyon yolu **4:** Ekstraktör **5:** Ekstre edilecek madde **6:** Sifon kısmı üst seviyesi **7:** Sifon çıkışı **8:** Adaptör **9:** Yoğunlaştırıcı **10:** Soğutma suyu girişi **11:** Soğutma suyu çıkışı

## 2.6.2. Sürekli ekstraktörler

Devamlı çalışan bir ekstraksiyon tesisinde, yağlı materyaldeki yağın tamamının belirli bir zamanda uygun bir çözücü ile çıkarılması istenir. Ayrıca, yağlı materyal ekstraksiyon sırasında fazla ufalanmamalı ve misellayı bulandırıp, sonradan pahalı filtrasyon tesisine ihtiyaç göstermemelidir. Ekstraksiyon cihazı sağlam, kullanışlı, bakımı kolay ve emniyetli olmalıdır.

Geliştirilen çeşitli tip ekstraktörler prensip olarak iki sisteme dayanır.

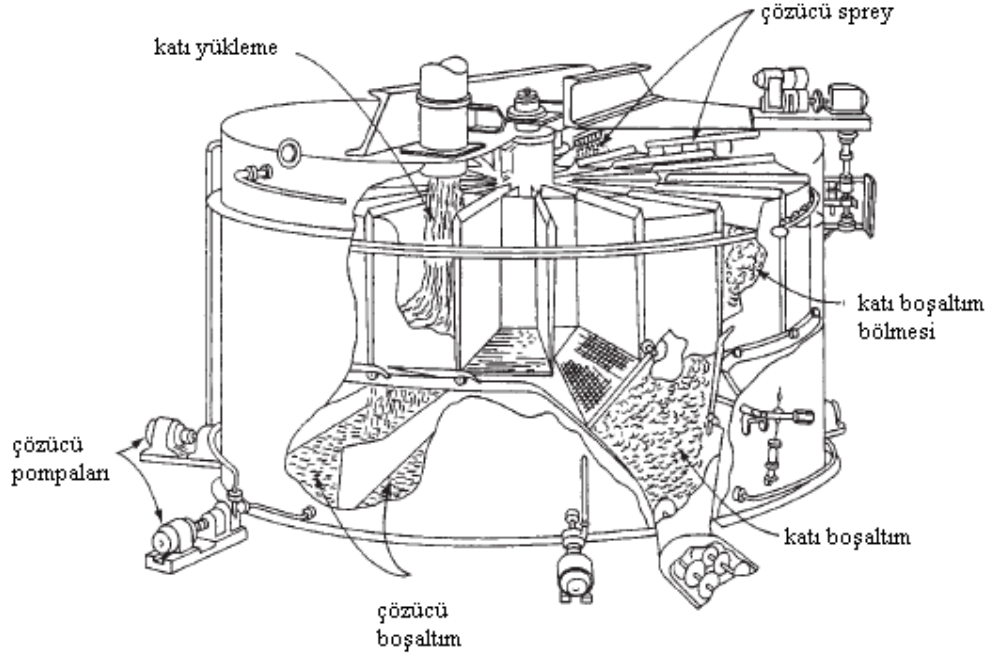
- i) Perkolasyon tipi ekstraktörler
- ii) İmmersiyon tipi ekstraktörler (Nas ve ark. 2001).

### 2.6.2.1. Perkolasyon tipi ekstraktörler

Bu tip ekstraktörde hammadde hareket eden bir kap içerisinde bulunur ve çözücü madde içinden sürekli olarak geçer. Burada da aynı ve zıt yönlü akımlar uygulanabilir. Perkolasyon tipine örnek olarak üç tip ekstraktören bahsedebiliriz. Bunlar; Bolman, Rotosel, Kennedy tipi ekstraktörlerdir.

***Bolman tipi ekstraktörler:*** Bu tip ekstraktörler tıpkı nehirden su alan dolaplar gibi çalışırlar. Ekstraktör, düşey bir kamara üzerinde birçok delikli kaptan oluşmaktadır. Ekstre edilecek hammadde bu kaplara doldurulduktan sonra kaplar aşağıya doğru inerler. Kaplar aşağıya doğru inerken üzerine çözücü püskürtülür ve ekstraksiyon işlemi gerçekleşir. Bu arada aşağıya inen kap tekrar yukarı doğru hareket eder ve üzerine tekrar saf çözücü püskürtülür ve kap yukarı çıkana kadar içerdiği tüm madde ekstre edilmiş olur ekstraktörün alt kısmından ise çözelti alınır(Nas ve ark. 2001).

***Rotocell ekstraktör:*** Bolman tipi ekstraktörden farklı olarak düşey bir eksende değil yatay bir eksen etrafındaki kaplardan oluşmasıdır (Şekil 2.3.). Ekstraktörün her bir bölmesine hammadde doldurulur ve hammaddelerin üstüne çözücü püskürtülür. Hammadde bir tam tur döndükten sonra ekstraksiyon işlemi sona erer ve hammadde bölmeden aşağıya dökülür. Bu arada çözücü hammadeyi iyice ekstre eder ve aşağıya geçer. Aşağıda toplanan çözelti doyunlaşana dek tekrar hammadde üzerine verilir (Başoğlu 2004).



Şekil 2.3. Rotocell ekstraktör

**Kennedy ekstraktörü:** Çözücü ekstraksiyonunun en gelişmiş şeklidir. Bu sistemde bir veya iki yürüyen bant bulunmaktadır. Hareket eden bant üzerine hammadde dökülür ve bunların üzerinede yağmur biçiminde çözücü püskürtülür. Yürüyen bantların tabanlarında delikler bulunur ve çözünen maddece zenginleşmiş çözelti bu deliklerden aşağıya sızar ve burada toplanırlar. İstenirse burada toplanan çözelti tekrar ham maddenin üzerine püskürtülür veya ekstraksiyon işlemine son verilir (Başoğlu 2006).

#### 2.6.2.2. İmmersiyon tipi ekstraktörler

İmmersiyon tipinde, çözücü içinden madde zıt akımla geçirilir. Her iki prensibin avantaj ve dezavantajları vardır. İmmersiyon tipinde misella bulanıktır. Bu nedenle ayrıca süzülmesi gerekir. Tanelerin özel şekil ve belirli irilikte olmasına gerek yoktur. Çok ince tanecik yapısında da olabilir (Mc Cabe ve ark. 1993).

Bu tip ekstraktörler, parçalanmamış hücrelerden yağın sızdırılması esasına dayanır. Burada yağın sahip olduğu difüzyon katsayısı işlemin süratini etkilemektedir.

Bu nedenle gerek işlem mekanizmasının açıklanmasında, gerekse ekstraksiyon işlemlerine ait cihazlar için kapasite ve tasarım hesaplamalarında ekstre edilecek maddenin çözünme hızı, difüzyon hızı ve sıvı fazın kapiler kanallardaki akış hızına ait verilerin tümü dikkate alınır (Kayhan 2003).

**Bonotto ekstraktör:** Yatay plaka ekstraktörü olarak da bilinir. İçerdiği yatay plakaların merkezinden bir döner şaftın geçmektedir. Şafta bağlı plakaların üstünde kanatlar ve şaşırtmalı olarak açılmış delikler vardır. Bu ekstraktörde tohum üst taraftan çözücü ise alt taraftan beslenir. Katı aşağı doğru inerken çözücü yukarı doğru çıkar ve üst taraftan çözelti olarak alınır. Ekstre edilen hammadde ise ekstraktörün alt tarafından boşaltılır (Perry ve Gren 1997)

**Hildebrant ekstraktörü:** İki adet dikey silindirik kolonun altta birleşmesinden ibarettir. U harfi şeklinde birbirine bağlanmış, içi çözücü dolu üç kolonda yağlı tohum, kanatları delikli vidalı taşıyıcılar ile hareket ettirilir. Çözücünün hareketi ise tohumun hareketinin ters yönündedir. Vidaların dönme hızı istenildiği gibi ayarlanabilir.

Bileşik kaplar prensibine uygun olarak, kolonun her iki kolundaki sıvı seviyesi eşit olur. Böylece yağlı tohum ile çözücü iyice karışırlar. Hildebrant ekstraktörü immersiyon prensibine tam olarak uyur. Beslenen çözücü, dışarı alınan çözücünden daha yüksek seviyededir. Böylece misella pompa yardımı olmadan dışarı alınır. Misella ekstraktörden dışarı alınırken filtre edilir. Ekstre edilecek tohumlar ekstraktöre taşıyıcı band yardımı ile taşınırlar. Maddelerin ekstraktör içinde kalma süreleri 1 ile 1,5 saat arasında değişir. Misella içerisindeki yağ oranı asla %13'ü geçmez (Bocksich 1998).

## **2.7. Çözücü Ekstraksiyonuna Etki Eden Parametreler**

Kavramsal aşama, hazırlık aşaması, katı mühendislik aşaması ve diğerleri, hangi aşamada olursa olsun her katı sıvı ekstraksiyonu prosesinin tasarımının



kalbinde temel işlemler ve ekstraksiyon ünitesinin yada hattının proses tasarımı vardır (Perry ve Green 1997).

Ekstraksiyon işlemine; sıcaklık, ekstraksiyon zamanı, tanecik boyutu, tohumun nemi, çözücü cinsi gibi parametreler etki etmektedir.

### **2.7.1. Sıcaklık**

Sıcaklık ekstraksiyon için, viskoziteyi düşürmesi ve çözünürlüğü artırması açısından önemlidir. Farklı sıcaklıklardaki ekstraksiyon hızları arasındaki fark fazla önemli değildir, ancak ısıtılmış çözücü ile ekstraksiyon daha avantajlıdır (Bocksich 1998).

Ekstraksiyon sıcaklığı, çözünürlük, çözücü-buhar basıncı, çözünenin difüzyon hızı, çözücünün seçiciliği ve ürünün duyarlılığı gibi karakteristikler arasında en iyi dengeyi sağlayacak bir sıcaklık olmalıdır. Bazı durumlarda ise, korozyona neden olan maddelerin sıcaklığa duyarlılığı önemli olabilmektedir (Perry ve Green 1997).

### **2.7.2. Zaman**

Ekstraksiyon zamanı, çözülme ve difüzyon prosesi zamana ihtiyaç duyduğu için ekstraksiyon hızını etkiler, gerekli olan zaman ekstre edilecek maddenin cinsine, ön işlem uygulanıp, uygulanmamasına ve kullanılan ekipmana bağlıdır (Bocksich 1998).

### **2.7.3. Tanecik Boyutu**

Verimli bir ekstraksiyon için tanecik boyutu ve şekli çok önemlidir. Bir yandan, tanecikler çözücü ile iyice temas etmeli, diğer yandan ise, tanecik boyutu difüzyonu azaltarak en iyi şekilde ekstraksiyona izin verecek şekilde olmalıdır. Ekstre edilecek maddelerin çok ince olması çözücü ekstraksiyonunu oldukça güçleştirir (Bocksich 1998).

#### 2.7.4. Nem

Polar madde olarak su, tanecik yüzeyini kaplayarak çözücünün tanecik içerisine penetrasyonunu engeller. Ayrıca nem difüzyon katsayısında küçültür. Bununla beraber; nem taneciklere elastiklik sağlamak ve ufalanmalarını engellemeleri açısından önemlidir (Bocksich 1998).

#### 2.7.5. Çözücü cinsi

Yüksek doygunluk limiti, ekstre edilecek madde için seçici olma, çözücü tarafından zarar görmemiş kaliteli materyal üretme isteği, proses koşullarında kimyasal olarak kararlı olma, zehirli olmaması ve yanıcılık, düşük yoğunluk, düşük yüzey gerilimi, ekstre çözeltiden akımından kolay geri kazanılabilme ve maliyet gibi karakteristikler arasında en iyi dengeyi sağlayan madde çözücü olarak seçilmelidir (Perry ve Green 1997).

Hammaddelerin ekstraksiyonunda kullanılacak çözücülerde olması istenen özellikler şöyledir;

- a) Patlama ve yanma tehlikesi olmamalı.
- b) Kimyasal olarak saf olmalı
- c) Kaynama noktası yüksek olmamalı ve donma noktası 0 °C altında olmalıdır.
- d) Özgül ağırlığı küçük olmalıdır.
- e) Buharlaşma ısısı düşük olmalıdır.
- f) Ekstre edilecek maddeyi kolay çözmeli, onun dışındaki maddeleri çözmemeli ayrıca kolay buharlaşmalıdır.
- g) Korozif olmamalıdır.
- h) Suda çözünmemelidir, sudan kolay ayrılmalıdır.
- i) Fiyatı ucuz olmalıdır ve kolay bulunmalıdır.
- j) Taşınması, depolanması ve kullanılması kolay olmalı.
- k) Ekipmana zararlı tesiri olmamalıdır.

Günümüzde katı ve sıvı yağların ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler hafif parafinik petrol fraksiyonlarıdır. Bunlar zincir uzunluğuna göre ayırt edilen, oldukça dar bir kaynama aralığına sahip bileşiklerdir (Nas ve ark. 2001).

## **2.8. Ekstraksiyon Hızı**

Çözücü ekstraksiyonunda birçok parametre ekstraksiyon hızına etki edebilir ama bunlardan en önemlisi hammaddenin tanecik boyutudur. Örneğin yüksek kapasiteli bir Rotocel ekstraktörde ızgara genişliği 0,4 mm iken, düşük kapasiteli ekstraktör' ün ızgara genişliği 0,25 mmdir. Böylece yüksek yoğunluklu ya da büyük tanecikli hammadde nin alı konma zamanı fazla olacağı için ekstraksiyon zamanı da uzun sürer.

Uygulamada; büyük ölçekli çözücü ekstraktör tasarımı, taneciklerin dışındaki misella ile yağ arasında ve taneciklerin içindeki çözücünün dengeye ulaştığı andaki hız ile hesaplanmalıdır. Modern araştırmalara göre dengeye ulaşıldığındaki hız çeşitli faktörlerden etkilenir. Bunlar, yağ ve çözücü arasındaki gerçek difüzyon, (difüzyonda iki maddenin viskozitelerine bağlıdır) tanecik boyutu, tanecik şekli ve taneciklerin moleküler yapılarıdır (Swern 1982).

## **2.9. Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu**

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu çok yeni bir ekstraksiyon tekniğidir (1995'ten beri) ve gelişmiş ülkelerde farklı alanlarda analitik uygulamalarda dikkate değer başarı sağlanmıştır. Bu yöntem esas itibariyle soxhlet ekstraksiyonuna benzemektedir. Bu metot, yükseltilmiş basınç ve sıcaklıkta ekstraksiyonun daha kısa zamanda ve daha az çözücü harcanarak gerçekleştirilmesini sağlar. Bu yöntemde ekstraksiyon süresini hızlandırmak için yüksek sıcaklık ve basınçta çözücü kullanılır.

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu teknolojisi; çok kısa sürede laboratuvar verimliliği sağlaması, daha az çözücü tüketimi ve bu yönüyle daha az çevresel atık, hali hazırda kullanılan çözücülerin kullanılması gibi birçok avantaja sahiptir (Topaç 2007).

## 2.10. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE)

Sıvı veya gaz bir madde, kritik noktasına kadar sıkıştırılıp ısıtıldıktan sonra süperkritik olarak adlandırılan bir faza girer. Süperkritik bölgedeki maddeye ise süperkritik akışkan denir. Süperkritik akışkanın fiziksel özellikleri sıvı ve gaz fazın arasındadır. Süperkritik akışkanlar sıvılara göre daha yüksek difüzyon hızına sahiptirler. Bundan dolayı, sıvılara göre daha hızlı hareket ederler ve kütle transferinde daha etkin olurlar. Sıvılara göre düşük viskoziteye sahip olduklarından dolayı bu akışkanların aktarımında kullanılan pompa maliyeti sıvılara göre daha düşüktür. En önemli özelliklerinden bir tanesi de gazlara göre yoğunluklarının çok yüksek sıvılara göre ise düşük olmasıdır. Bu özellik sayesinde çözücü özellikleri gazlara göre oldukça yüksektir. Sıvıların yoğunluğuna yakın yoğunluğa sahip olan süperkritik akışkanların çözücülükleri apolar organik çözücülerin çözücülüklerine oldukça yakındır. (Dunford ve Dunford 2004)

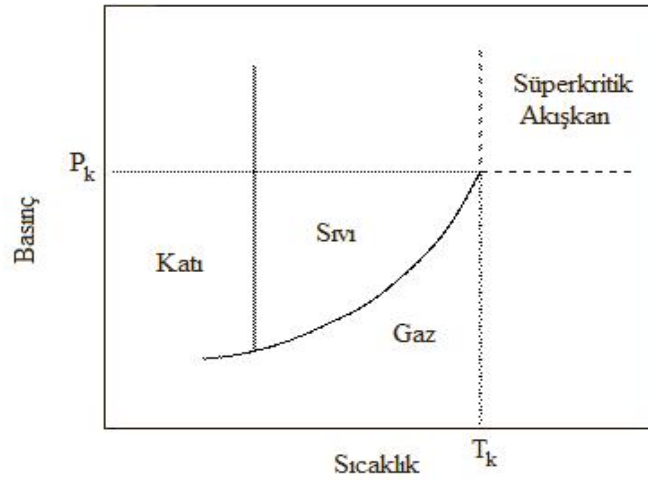
Süperkritik akışkanlar makroskopik olarak homojen olmalarına karşın mikroskopik olarak homojen değildirler. Bunun anlamı süperkritik akışkanlar kritik sıcaklığın üstünde farklı bir faz davranışı gösterirler ve geniş ölçüde çözücü özelliği kazanırlar (Sun 2002). Yüksek difüzyon hızları, düşük viskoziteleri sıcaklık ve basıncın çözücü güçlerini artırması gibi özellikler süperkritik akışkanların tercih edilmesini sağlar (Lin ve ark. 1993).

**Çözücü seçimi:** Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda en önemli etkenlerden bir tanesi çözücü seçimidir. Bu durumda bir maddenin kritik sıcaklık ( $T_c$ ) ve kritik basıncı ( $P_c$ ) çözücü seçiminde rol oynayan önemli özelliklerdir. Eğer ekstraksiyon için yüksek  $P_c$  değerine sahip bir akışkan seçilirse, ekipman tasarımı yüksek basınca dayanıklı olarak yapılmalıdır. Buda yatırım maliyetinin çok yüksek olmasına sebep olacaktır. Eğer ekstraksiyon için yüksek  $T_c$  değerine sahip bir akışkan seçilirse, bu da sıcaklığa hassas olan maddelerin etkilenmesine yol açacaktır (Dunford ve Dunford 2004). Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda birçok çözücü kullanılabilir. Bunlar azot oksit, sülfür dioksit, flor karbondioksit, propan, propan karbondioksit karışımı ve saf karbondioksittir. Karbondioksit gazı haricindeki tüm gazlar yüksek maliyete sahip oldukları için süperkritik akışkan

ekstraksiyonunda çok fazla tercih edilmezler. Propanın yağ çözme özelliği karbondioksitten az miktarda olmasına rağmen yüksek maliyetinden dolayı çok fazla tercih edilmez. Bununla beraber, propan çok yanıcı bir gaz olduğu içinde tercih edilmez (Wan ve Wakelyn 1997).

Süperkritik akışkan genel olarak kritik noktanın üstündeki akışkan olarak tanımlanır. Bu şartlar altında, çözücü basınç her ne olursa olsun tek faz halindedir (Sun 2002). Sabit kompozisyonlu bir maddenin fiziksel özellikleri Şekil 2.4’de gösterilmiştir. CO<sub>2</sub> için çizilen bu basınç-sıcaklık diyagramında; süblimleşme, kaynama ve erime süreçlerini anlatan üç denge eğrisi vardır. Ayrıca, bu çizgiler gaz, sıvı ve katı hallerin bölgelerini gösterir. Çizgiler arasındaki noktalar (fazlar arasındaki) iki faz arasındaki dengeyi belirtir. Buhar basıncı (kaynama noktası) üçlü noktada başlar ve kritik noktada sona erer. Kritik bölgenin başlangıç noktası kritik noktadır.

Bu durumda kritik sıcaklığın ve basıncın üstündeki her madde süperkritik akışkandır diyebiliriz. Kritik sıcaklık gazın sıkıştırılarak sıvıya dönüşebileceği maksimum sıcaklıktır. Kritik basınç ise sıvının gaza dönüşebileceği maksimum basınçtır. Kritik koşullarda sadece bir faz vardır ve bu faz hem gazın hem de sıvının özelliklerini taşır (Taylor 1996).



Şekil 2.4. CO<sub>2</sub>'nin fiziksel hal grafiği

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi üç denge eğrisinin kesiştiği noktaya üçlü nokta denir. Bu noktada madde her üç fazlarda denge halindedir. Her maddenin sadece bir üçlü noktası vardır.

**Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun avantajları:** Geleneksel ekstraksiyon metotlarında kullanılan çözücüler yüksek polariteye sahiptir ayrıca bu yöntemlerde ekstraksiyon süresi uzun ve sonuçlarda her zaman çok iyi değildir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonun avantajları aşağıda belirtilmektedir

- Düşük ekstraksiyon süresine sahip olması
- Az miktarda çözücü tüketmesi (hem çevre hem de insan sağlığı açısından)
- Çevre dostu çözücü kullanması
- Daha yüksek verim sağlaması
- Çözücü geri kazanımının kolay olması.

Sebebiyle tercih edilen bir metottur (Moraes ve ark. 1997, King ve List 1996).

**Süperkritik akışkan uygulamaları:** Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun (SFE) gıda ürünlerinin analizinde ve özellikle yağ analizlerinde önemi giderek artmaktadır. SFE’nin en çok kullanılan çözücüsü karbondioksittir. Trigiliseritler, kolesteroller, mumsu maddeler ve serbest yağ asitleri süperkritik karbondioksitte oldukça çözünürdürler. Fosfolipitler gibi polar bileşiklerin çözünürlükleri yardımcı çözücü olarak az miktarda etil alkol kullanılmasıyla artabilir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu için başka çözücülerde kullanılabilir fakat bu çözücüler çok uygun değildir. Azot oksit gazı (Tc:36,4 °C, Pc: 72,5 bar) süperkritik akışkan ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılmaktadır. Bu gaz çok fazla yanıcı ve parlayıcı olduğu için tercih edilmez (Luthria 2004).

Değerli maddelerin büyük ölçekte süperkritik akışkanlar ile ekstraksiyonu 1980’li yıllardan bu yana yapılmaktadır. Büyük ölçekteki işletmeler genellikle kahveden ve çaydan kafeinin giderimi, şerbetçiotu ekstraksiyonu gibi gıda sektöründeki uygulamaları içerir. Küçük ölçekteki işletmeler baharatlardan ve diğer bitkilerden değerli bileşiklerin eldesi gibi uygulamalar içerirler.

Katı bir numuneden bir bileşenin ekstre edilmesi, katı maddenin yüzeyinin sürekli akış halinde olan süperkritik akışkan ile temas halinde olmasıyla sağlanır. Katı tanecikler genellikle süperkritik akışkanın içinden geçtiği bir sabit yatak

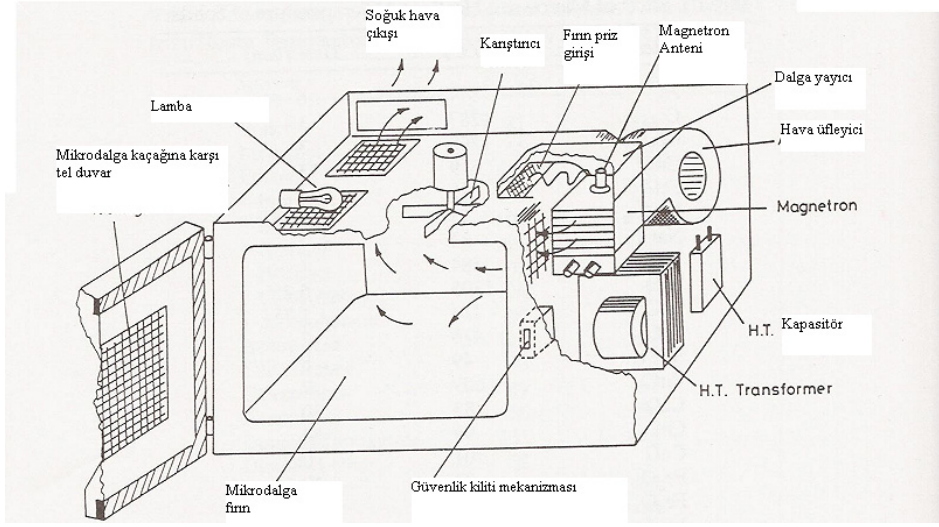
oluştururlar. Katı ve çözücü için bu durum yatışkın olmayan bir prosestir (Brunner 1994).

## **2.11. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon**

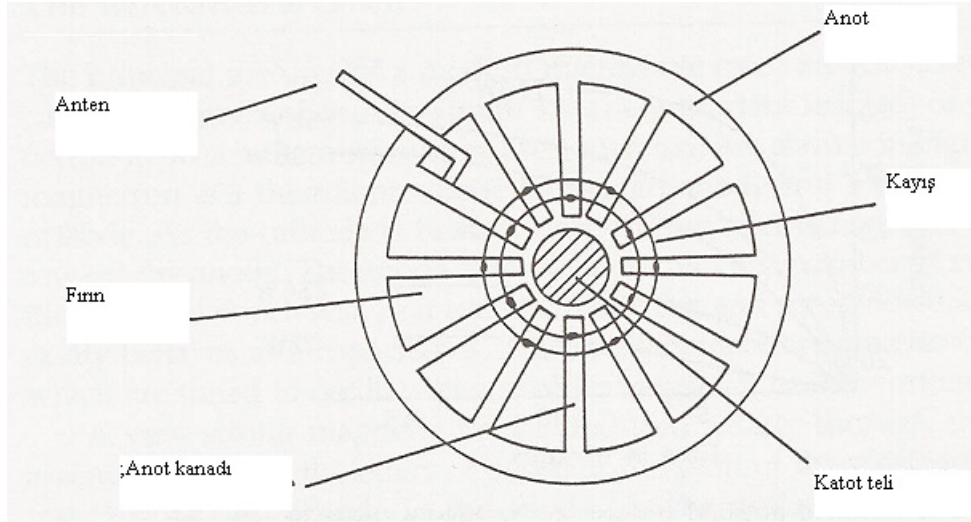
Mikrodalga, radar teknolojisindeki artış ile 2. dünya savaşından bu yana kullanılmaya başlanmış olup ilk ticari uygulamaları evlerde kullanılan fırınlardır. Mikrodalga ısıtma kaynağı olarak ilk kez 1970'lerin sonlarında analitik laboratuvarlarında asit yakma işlemi için kullanılmıştır (Kaufmann 2002). Mikrodalga ışınları 3 farklı skalada toplanır (300MHz'den 300GHz'e). Mikrodalga ışınları dikey (elektrik ve manyetik) alanda iki salının yapan elektromanyetik ışınlardır. Mikrodalga ışınları ya bilgi taşıyıcısı ya da enerji vektörleri olarak kullanılırlar. Bu ikinci uygulama maddelerin elektromanyetik enerjinin bir kısmını doğrudan absorplamasını ve bunu ısı enerjisine çevirmelerini içerir. Mikrodalga ışınları mikrodalga fırınlarda 2450 MHz frekansta kullanılırlar. Bu frekans 12,2 cm dalga boyunu ve 0,23 kal/ mol enerjiyi kapsar (Letellier ve Budzinski 1999).

### **2.11.1. Mikrodalga fırın**

Mikrodalga fırının yapısı Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Mikrodalga fırının en önemli parçalarından biri olan magnetron ise (mikrodalgaların üretildiği yer) Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Magnetron, anot ve direk ısıtılan katoda sahip olan bir termo iyonik diyottur. Katot ısıtıldıkça elektronlar serbest bırakılır ve anoda doğru harekete geçerler. Anot her biri bir devre görevi yapan birçok çukurdan oluşmaktadır.



Şekil 2.5. Bir mikrodalga fırının görüntüsü



Şekil 2.6. Magnetronun görüntüsü

### 2.11.2. Dielektrik özellikleri

Maddenin (örneğin bir çözücü) mikrodalga ışımaya koşulları altında ısınma karakteristiği maddenin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Verilen frekans ve sıcaklıkta belli bir maddenin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine çevirme becerisi (kayıp tanjant),  $\tan\delta$  ile hesaplanır. Kayıp faktörü;

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.1)$$



şeklinde ifade edilir. Burada  $\epsilon''$ , ısıya dönüşen elektromanyetik radyasyonun veriminin göstergesi olarak dielektrik kaybı;  $\epsilon'$  elektrik alanda moleküllerin polarize olabilme kabiliyetini tanımlayan bir dielektrik sabitidir. Yüksek  $\tan\delta$ ' ya sahip bir reaksiyon alanı etkin absorpsiyon ve hızlı ısıtma için gereklidir. Yüksek dielektrik sabitine sahip su gibi maddeler ( $\epsilon' = \text{at } 25^\circ\text{C} = 80,4$ ) yüksek  $\tan\delta$  değerine ihtiyaç duymazlar. Gerçekte etil alkol düşük dielektrik sabitine ( $\epsilon' = \text{at } 25^\circ\text{C} = 24,3$ ) ve yüksek tanjant ( $\tan\delta$  : etil alkol = 0,941, su = 0,123) kaybına sahip olmasına rağmen mikrodalgayla sudan daha hızlı ısınmaktadır. Çizelge 2.6'da bazı çözücülerin tanjant kayıpları ve dielektrik sabitleri görülmektedir.

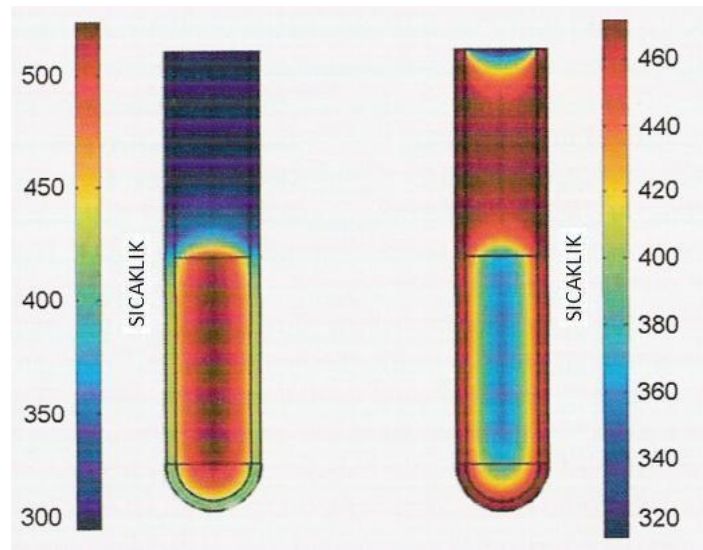
Çizelge 2.6. Bazı çözücülerin  $20^\circ\text{C}$ 'de dielektrik sabitleri ve tanjant kayıpları

Çözücü	Dielektrik Sabiti	$\tan\delta$
Hekzan	1,89	0,020
Toluen	2,40	0,040
Diklorometan	8,90	0,042
Aseton	20,7	0,054
Etil Alkol	24,3	0,941
Metil Alkol	32,6	0,659
Su	78,5	0,123

### 2.11.3. Mikrodalga geleneksel ısıtma karşılaştırması

Geleneksel olarak organik reaksiyonlar bir ısı kaynağından (su banyosu veya yağ banyosu) kondüksiyonel ısıtma ile gerçekleşir. Bu yöntemle sisteme enerji transferi çeşitli maddelerin ısı iletkenlikleri olduğundan dolayı oldukça yavaş ve verimsiz bir şekilde iletilir ve sonuç olarak reaktörün sıcaklığı reaktör içindeki maddelerin sıcaklıklarından oldukça yüksektir. Tüm bunlara ilave olarak sıcaklık dağılımı ve bölgesel ısınma meydana gelir ve buda maddelerin bozunmalarına yol açar.

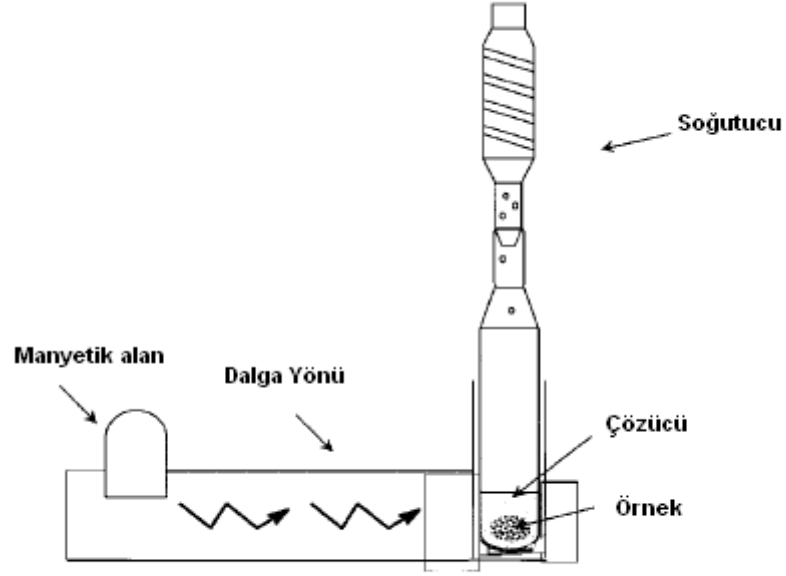
Mikrodalga ışınları, mikrodalga enerjisini reaktörde bulunan moleküllerle (çözücü, kimyasal, kataliz) doğrudan birleştirerek etkin bir iç ısıtma sağlarlar. Reaktörler borosilikat cam, quartz veya teflon gibi mikrodalga geçiren maddelerden yapıldığı sürece ışınlar reaktörün duvarından geçerler ve Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi geleneksel ısıtmadan farklı bir sıcaklık dağılımı yaratırlar. Eğer mikrodalga ışınlarının düştüğü alan iyi tasarlandıysa maddenin sıcaklık artışı çok düzgün olacaktır. Çok etkin bir ısı transferi minimum duvar etkisinde gerçekleşir (reaktör yüzeyi sıcak olmaz).



Şekil 2.7. Sol tarafta mikrodalga ısıtma, sağ tarafta ise geleneksel ısıtma ile meydana gelen bir sıcaklık dağılımı gözlemlenmektedir.

#### 2.11.4. Açık sistemler

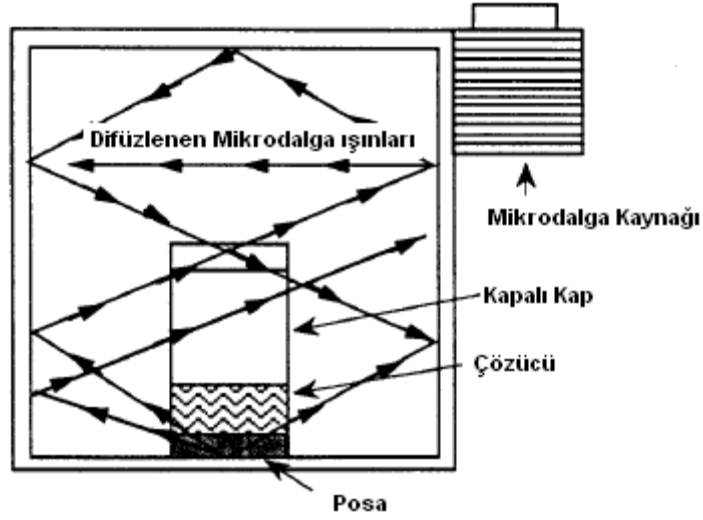
Bu sistem atmosferik basınçta ve kullanılan çözücünün kaynama noktasına göre maksimum sıcaklıkta çalışır. Çözücü ısıtılır ve geri döngü ile örnekle temas eder. Bu durumda mikrodalga ışınları örneğin bulunduğu kaplara odaklanır ve çok etkin bir ısıtmaya sahiptirler. Örnekler Soxhlet tipi kartuşlara konarak ayrıca bir filtrasyon işlemine gerek duyulmaz. Kapalı sisteme göre daha pratik, güvenli ve daha yüksek kapasitelerde çalışabilirler (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Açık sistem mikrodalga ekstraksiyonu (Kaufman 2002)

### 2.11.5. Kapalı sistemler

Yarı uçucu ve uçucu olmayan maddeler için mikrodalga destekli ekstraksiyon genel olarak diklorometan veya hekzan/aseton karışımları gibi çözücülerle konveksiyon ile ısıtma metodundaki koşullarla gerçekleştirilir. Çözücü hacmi 5 gram örnek için 30 mL, sıcaklık basınca bağlı olarak değişir. Ekstraksiyon 100-140 °C de ve 1-5 atm basınçta gerçekleştirilir. Ekstraksiyon sonunda 20 dakikalık soğutma süresi uygulanır. Bu teknik çok halkalı aromatik hidrokarbonlara (PAHs), toplam petrol hidrokarbonlarına (TPHs), poliklorobifenillere (PCBs), pentaklorofenollere ve pestisitlere uygulanır. Şekil 2.9.'da kapalı mikrodalga sistemi görülmektedir.



Şekil 2.9. Mikrodalga ünitesi ve kapalı sistem mikrodalga ekstraksiyonu (Lettellier 1999).

## 2.12. Soxhterm Yağ Tayin Cihazı

Soxhterm ekstraksiyon metodu dünya çapında birçok kişi tarafından kabul edilen ve büyük ölçüde güvenilirlik kazanmış bir metottur. Bu metot literatürde yüzlerce madde için denenmiştir.

Ekstre edilecek numune hazırlandıktan sonra ekstraksiyon kaplarının darası alınır. Daha sonra numune ve ekstraksiyon kapları cihaza yerleştirilir. Soxhterm yağ tayini kaynama, ekstraksiyon ve çözücü uzaklaştırma basamaklarından oluşmaktadır.

**Kaynama:** Bu basamakta numune ve numunenin yerleştirildiği kartuşlar çözücünün içine daldırılır ve çözücü kaynamaya başlar. Kaynayan çözücünün buharları geri soğutucu ile ekstraksiyon kabında kalır. Kaynama basamağı geleneksel Soxhlet ekstraksiyonuna göre prosesi hızlandırıcı bir parametredir. Çözücü kolay olarak numuneyi sıcak çözücü içerisinde çözebilir ve böylece ekstraksiyon için gerekli zaman kısalmıştır.

**Ekstraksiyon:** Kaynama basamağından hemen sonra ekstraksiyon basamağı başlar. Numune ekstraksiyon kabı içerisinde yükselir ve kaynayan çözücünün üstünde asılı durur. Bu basamak kaynama basamağına göre 10–20 dakika daha uzun sürer.

**Çözücü uzaklaştırma:** Soxhterm yağ tayin cihazı ile ekstraksiyon metodunun son basamağı çözücü uzaklaştırmadır. Yoğunlaşan çözücü kaynar, buharlaşır ve soğutucunun altındaki vana yardımıyla tekrar yoğunlaşmadan sistemden uzaklaşır. Çözücü uzaklaştırma basamağı çözücünün miktarına göre 7–10 dakika kadar sürebilir (Luhria 2004).

### 2.13. Yakın İnfrared Spektroskopisi (NIR)

Yakın infrared (NIR) spektroskopisi, yaklaşık 770 nm ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) den başlayıp, 3300 nm ( $300\text{ cm}^{-1}$ ) ye kadar dalga boyu ışınlarla yapılan bir spektroskopi dalıdır. Bu spektroskopi dalında, temel titreşim frekansları 3000–1700  $\text{cm}^{-1}$  arasında olan overton ve kombinasyon absorpsiyon bantlarından yararlanılır. Sözü edilen dalga sayıları N-H ve C-H bağlarına aittir. Bunların molar absorpsiyonları çok düşüktür.

Bu bölgede kullanılan cihazlar, UV ve görünür alanda kullanılan cihazlara çok benzer. Işın kaynağı olarak, tungsten lamba, hücre olarak ultraviyole ve görünür alan bölgelerinde (200-770 nm arasında) kullanılan silika hücreler kullanılır. Bunların ışın yolları 0,1-10 cm dir. Ancak bu bölge cihazlarında daha çok kurşun sülfür dedektörleri kullanılır. Bu bölgede kullanılacak cihazlardan bazıları 180–2500 nm ler arasında çalışabilecek şekilde imal edilirler.

Yakın infrared spektroskopisi maddelerin kalitatif tanınmasından ziyade, kantitatif tayinlerde kullanılır. Kantitatif tayini yapılanlar genel olarak, C-H, O-H, N-H gruplarını içeren maddelerdir. O-H grubu içeren alkoller, fenoller, hidroperoksitler, karboksilli asitler bu metotla büyük bir doğruluk derecesi ve kesinlikle tayin edilirler. Böyle tayinlerde O-H grubu titreşim frekanslarının birinci overton frekanslarından yararlanılır. Bu frekanslar yaklaşık  $7100\text{ cm}^{-1}$  ( $1,4\text{ }\mu\text{m}$ ) etrafında toplanır. Ketonların, esterlerin ve karboksilli asitlerin karbonil grubunun  $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  ( $2,8\text{--}3,0\text{ }\mu\text{m}$ ) görülen birinci overton titreşim frekanslarından yararlanılır.

Bu spektroskopi metodu, hidrazin, gliserin, organik filmler gibi maddelerin içinde bulunan suyu tayin etmek amacıyla da kullanılabilir. Metot ayrıca tersiyer aminlerde primer ve sekonder aminleri tayin etmede iyi

sonuç verir. Primer aminler yaklaşık  $5000\text{ cm}^{-1}$  de ( $2,0\ \mu\text{m}$ ) bir kombinasyon frekansı verir. Bu frekansın absorpsiyonundan ileri gelen pik kantitatif tayinde kullanılır. sekonder ve tersiyer aminler bu tayini karıştıramazlar. Primer ve sekonder aminler  $3300\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$  de etkileşme titreşim bantları ve oerton bantları verdikleri halde tersiyer aminler vermezler (Gündüz 2005).

NIR genel olarak soya fasulyelerinin bütün olarak yağ, protein ve nem içeriklerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. Bu metodun zorlukları; büyük çekirdek genişliği istenmesi veya çekirdeklerin analizden önce öğütülmesidir. Bunlara ilaveten; NIR okumaları çekirdeğin dış yüzeyini kaplayan kabuğun renginden etkilenmekte ve kabukları çıkartılmış çekirdeklerin analizlerini doğru bir şekilde yapamamaktadır (Weir ve ark. 2005).

### **2.13.1. Yakın infrared bölgesi reflektans spektroskopisi**

Yakın İnfrared Bölgesi Reflektans Spektroskopisi, ince öğütülmüş katı maddelerin bileşenlerini tayin etmede çok kullanılan bir metottur. Bu metodun en çok kullanıldığı alanlarda birisi, tahıl taneciklerinde, (buğday, arpa, ayçiçek gibi) protein, nem, yağ, nişasta ve selüloz tayinidir. Bu tayinler son derece önemlidir. Kanada, Avustralya, ABD gibi buğday satıcısı ülkeler, buğdaylarını daha çok protein yüzdesine göre değerlendirir ve ona göre satarlar. Bunu içinde eskiden her yıl Kjeldahl metoduyla binlerce protein tayini yaparlardı. Kjeldahl metodu çok masraflı ve zaman alıcıydı. Yakın IR bölgesi reflektans spektroskopisi geliştirildikten sonra, böyle tayinler, bu yeni metotla yapılmaya başlandı böylece hem zaman hemde para bakımından büyük tasarruf sağlandı (Gündüz 2005).

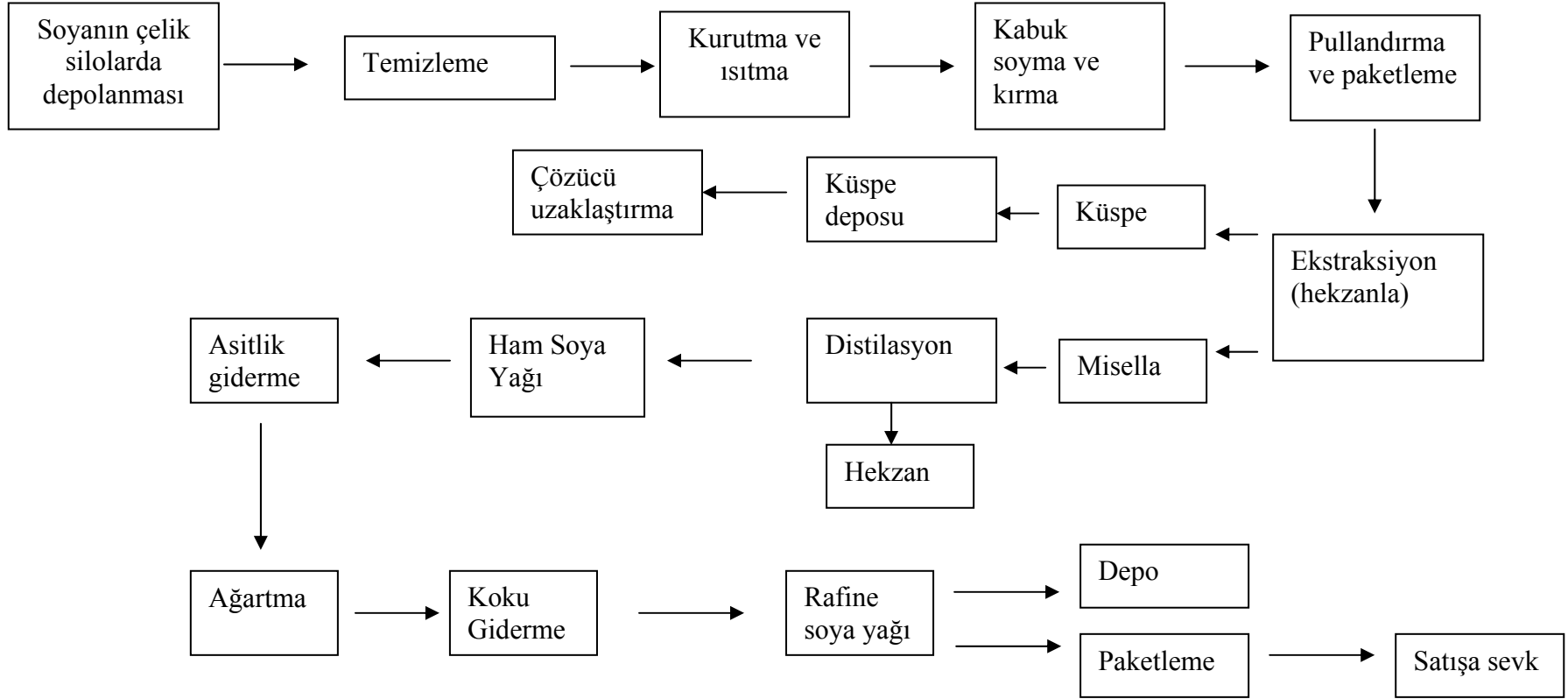
NIR cihazı ile analiz yapmak hızlı ve kolaydır. Ayrıca bu metot hammaddeye herhangi bir fiziksel veya kimyasal ön işlem uygulanmasını gerektirmez. Analiz için birçok numune ile hazırlanmış kalibrasyon programı gereklidir. Farklı laboratuarlarda hazırlanan kalibrasyon programları bir bilgisayar ağı yardımıyla birleştirilir ve hazırlanan program bu ağa bağlı NIR cihazlarında kullanılabilir (Gunstone 2004).

## 2.14. Endüstriyel Soya Yağı Üretimi

Endüstriyel olarak soya yağı üretimi hammaddenin temizlenmesinden başlayarak elde edilen yağın rafine edilmesine kadar süren bir sürece sahiptir (Şekil 2.10).

Şekil 2.10'da soya fasulyesinden soya yağı üretiminin akış şeması görülmektedir. Temizlenen ve çeşitli fiziksel ön işlemlerden geçirilen soya fasulyeleri hekzan ile ekstre edildikten sonra elde edilen yağa çeşitli rafinasyon (asit giderme, ağartma, koku giderme) işlemleri uygulanır. Rafinasyon işlemleri tamamlanan soya yağı paketlenerek satışa sunulur (Başoğlu 2004).

Soya fasulyesinden soya yağı eldesi ile ilgili olarak daha önce yapılan çalışmalar ve bu çalışmalara sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri çizelge 2.7'de belirtilmektedir.



Şekil 2.10. Soya yağı ekstraksiyonu akış şeması



Çizelge 2.7. Soya fasulyesinden yağ ekstraksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Metot	Zaman	Çözücü	Verim	Kaynak
Ultrasonik Ekstraksiyon	3 saat	İzopropanol	%20,4	Li ve ark. 2004
		İzopropanol+h ekzan (60:40% v/v)	%39,8	
		Hekzan	%34,6	
Üçlü faz dağılım metodu	1 saat	t-butanol	%16,4	Sharma ve ark. 2002
		n-propanol	%4,8	
		İsopropanol	%5,2	
		Ethanol	%1,28	
Soxhlet	16 saat	Hekzan	%25	Nodar ve ark. 2002
SFE	5 saat	CO <sub>2</sub>	%19,5	
Standart	4 saat	Benzen	Belirtilmemiş	Matthaus ve Brühl 2001
ASE	40 dakika	Benzen		
Vortex Ekstraksiyonu	110 dakika	Benzen		
SFE	40 dakika	CO <sub>2</sub>		
Soxhterm	150 dakika	Benzen		
Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE)	60 dakika	tert-bütülmethyl		
Standart	10 saat	Hekzan		
Soxhlet	12 saat		99,2	
Mikrodalga destekli Soxhlet	135 dakika		98,5	

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmalar süresince kullanılan materyaller, kimyasal maddeler, aletler, yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

#### **3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Aletler**

##### **3.1.1. Materyaller**

Ülkemizde, Çukurova Tarımsal Araştırmalar (ÇUTAEM) Enstitüsü deneme sahalarında yetiştirilmekte olan 10 değişik çeşitte soya fasulyeleri ile çalışmalar yapılmıştır.

##### **3.1.2. Kimyasal maddeler**

Hekzan (Teknik)

Heptan (Merck)

Ksilen (Teknik)

Azot gazı

% 14'lük BF<sub>3</sub>-metanollü

0,5 N metanollü NaOH

Doymuş NaCl Çözeltisi

%99,9 saflıkta CO<sub>2</sub> gazı

##### **3.1.3. Kullanılan aletler**

- Yağ ekstraksiyon cihazı (Gerhardt Soxtherm 2000 Automatic)
- Gaz kromatografisi (Agilent 6890N)
- Volumetrik nem miktarı tayini apayeri
- Etüv (Ecocell)

- Elektrikli ısıtıcı (Elektro-mag MX 225)
- Huni
- Beher
- Armudi balon (250 mL)
- 25 mL balon joje
- Su banyosu
- Pastör pipet
- NIR (Buchi Nirflex N-500)
- Mikrodalga sentez ünitesi (Milestone Start S)
- Süperkritik akışkan ekstraksiyon ünitesi (ISCO SFX 220 Supercritical Fluid Extraction System)
- Taramalı elektron mikroskobu (EVO 50)
- Döner buharlaştırıcı (Buchi R-114)
- Soxhlet ekstraksiyon sistemi (250 mL kapasiteli)
- Soxhlet ekstraksiyon sistemi (100 mL kapasiteli)
- Hassas terazi (Ohaus EP214C)
- Değirmen (RETSCH ZM 200)
- Elek (RETSCH)

### **3.2. Deneysel Çalışma**

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca ekstraksiyon sırasında öğütülerek kullanılan soya fasulyelerinin ortalama tanecik boyutu elek analizi ile hesaplanmıştır.

#### **3.2.1. Hammaddenin tanecik boyutu**

NIR Cihazı ile yapılan ölçümlerin dışındaki tüm analizlerde soya numuneleri öğütülmüş olarak kullanılmıştır. Soyalar RETSCH ZM 200 marka değirmen ile öğütülmüş ve tanecik boyutu RETSCH marka elekler kullanılarak saptanarak ortalama tanecik boyutu Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır. Kullanılan eleğin elek açıklığı 0,112–1,80 mm arasında değişmektedir.

$$D_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (X_i / D_{pi})} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte  $D_s$  yüzey hacim ortalama partikül boyutunu,  $x_i$  elek aralıklarındaki maddenin ağırlıkça yüzdesini,  $n$  elek sayısını,  $D_{pi}$  ise elek aralıklarındaki en büyük ve en küçük partikül boyutlarının aritmetik ortalamasını yani her bir elekteki ortalama partikül boyutunu (elek açıklığı) göstermektedir (Mc Cabe ve ark. 1993).

### **3.2.2. Nem tayini**

Yağ verimlerini kuru bazda hesaplayabilmek için, soya fasulyelerinin içermiş olduğu nem miktarlarını belirlemek gerekmektedir. Bunun için volumetrik yöntemle ve NIR (Near Infra Red) cihazı kullanılmıştır.

#### **3.2.2.1. Volumetrik nem tayini**

Yaklaşık 10 g materyal 250 mL'lik bir balona yerleştirilmiş üzerine materyal miktarının yaklaşık 10 katı su ile doyurulmuş ksilen ilave edilmiştir. Su miktarı sabit kalıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Tüpte toplanan ksilen ve su fazları tamamen ayrıldıktan sonra dip kısımda toplanan su miktarı dereceli tüpten okunup materyalin içerdiği nem miktarı hesaplanmıştır (Helrich,1990).

#### **3.2.2.2. NIR cihazı ile nem tayini**

Numunelerin bütün halde nem miktarlarının belirlenmesi için Buchi marka Nirflex N- 500 model NIR cihazı kullanılmıştır. Cihazın petri kaplarına yaklaşık 100 g öğütülmemiş soya fasulyeleri koyularak ölçümler gerçekleştirilmiştir. 400 farklı soya numunesiyle hazırlanmış olan uygulama programındaki değerlere göre soya fasulyelerinin içermiş olduğu nem miktarları belirlenmiştir.

### 3.2.3. Yağ miktar tayini

Farklı cinsteki materyallerin yağ içeriğini tespit etmek için NIR cihazı, Soxhlet, Gerhardt Soxhterm, Süperkritik Akışkan (SFE) Mikrodalga ısıtmalı Ekstraksiyon yöntemleri kullanılmış ve kuru bazda verimler hesaplanmıştır.

#### 3.2.3.1. NIR cihazı ile yağ tayini

Numunelerin bütün halde yağ miktarlarının belirlenmesi için Buchi marka Nirflex N- 500 model NIR cihazı kullanılmıştır. Cihazın petri kaplarına yaklaşık 100 g öğütülmemiş soya fasulyeleri koyularak ölçümler gerçekleştirilmiştir. 400 farklı soya numunesiyle hazırlanmış olan kalibrasyon programındaki değerlere göre soya fasulyelerinin içermiş olduğu yağ miktarları belirlenmiştir. Kullanılan kalibrasyon programı ticari olarak satın alınmıştır.

Şekil 3.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan Buchi marka Nirflex N- 500 model NIR cihazı görülmektedir.



Şekil 3.1. NIR cihazı

### 3.2.3.2. Gerhardt cihazıyla yağ ekstraksiyonu

Şekil 3.2’de görülen Gerhardt Soxhterm 2000 Automatic cihazı ile numunelerin yağ miktarları belirlenmiştir. Yaklaşık 5 g öğütülmüş materyal cihazın kartuşlarına doldurulduktan sonra darası alınmış ekstraksiyon beherlerinin içerisine yerleştirilmiştir. Çözücü olarak 140 mL hekzan eklenen cam kaplar cihaza yerleştirilmiştir. Ayarlanan çalışma programı (Çizelge 3.1) sonunda cam kaplar 103 °C’lik etüvde bir saat kurutulmuş ve sabit tartıma gelmeleri için desikatöre alınmışlardır. Sabit tartıma gelen kaplarda toplanan yağların, yağ verimleri kuru madde bazında hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Gerhardt ekstraksiyon cihazı çalışma koşulları

<b>Model</b>	Gerhardt Soxhterm 2000 Automatic
<b>Kaynama zamanı</b>	30 dakika
<b>Çözücü uzaklaştırma</b>	(5 x 15 mL)
<b>Ekstraksiyon süresi</b>	80 dakika
<b>Çözücü uzaklaştırma</b>	13 dakika
<b>Çözücü uzaklaştırma aralığı</b>	3 dakika
<b>Çözücü uzaklaştırma aşaması</b>	3 saniye

Şekil 3.2’de Gerhardt cihazından görülmektedir. Gerhardt cihazı ile aynı anda ve aynı koşullarda 6 adet deney yapılabilir. Yapılan deneyler aynı anda paralel olarak en az iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

DeneySEL çalışmalarda kullanılan Gerhardt Soxhterm 2000 Automatic cihazı Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Gerhardt Soxtherm 2000 Automatic

### 3.2.3.3. Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonu iki farklı ısıtma metodu ile yapılmıştır. Bunlar konveksiyonel ve mikrodalga ısıtma yöntemleridir.

**Geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu:** Soxhlet ekstraksiyon ünitesi; balon, ısıtıcı, ekstraktör ve soğutucu olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.3). Yaklaşık 20 g öğütülmüş materyal tartılmıştır. 250 mL kapasiteli Soxhlet ekstraksiyon cihazında çözücü olarak hekzan kullanılarak, öğütülmüş materyallerin içermiş olduğu yağın tamamı tüketilinceye kadar ekstraksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ekstre çözeltinin (çözücü+yağ) içermiş olduğu çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanmıştır. Zamana karşı numune alınarak ekstraksiyon süresi saptanmıştır. Ekstraksiyonun başlangıcında her on dakikada bir numune alınmış, soya fasulyelerinin içerdiği yağ miktarı azaldıkça numune alma zaman aralığı arttırılmıştır. Sekiz saat ekstraksiyon ile numunenin içermiş olduğu yağın tamamının tükendiği saptanmıştır. Zamana karşı verim deneyi

sadece bir numune için yapılmış diğer numuneler için 8 saatlik süre uygulanmıştır.

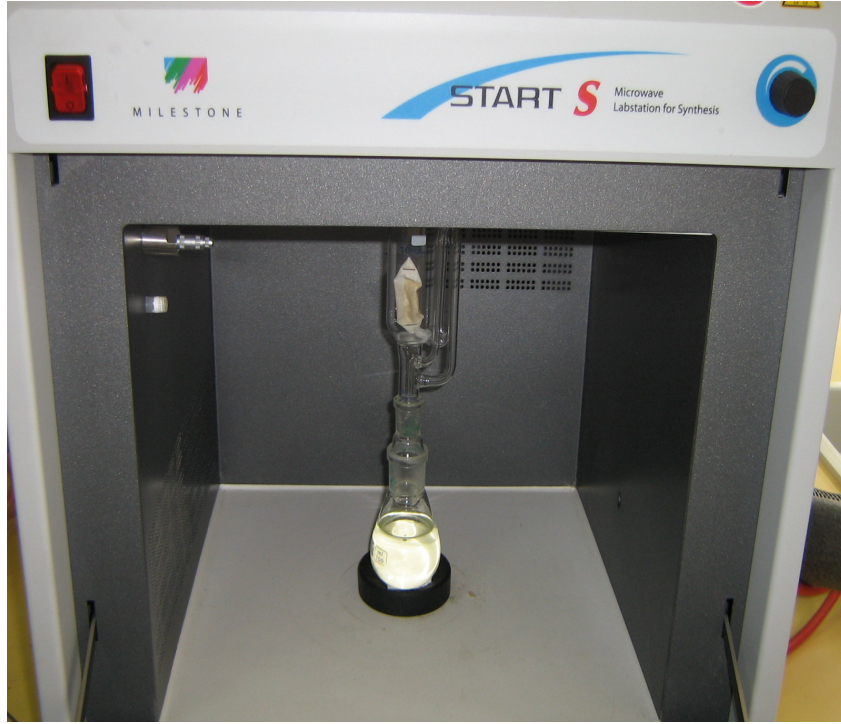


Şekil 3.3. Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

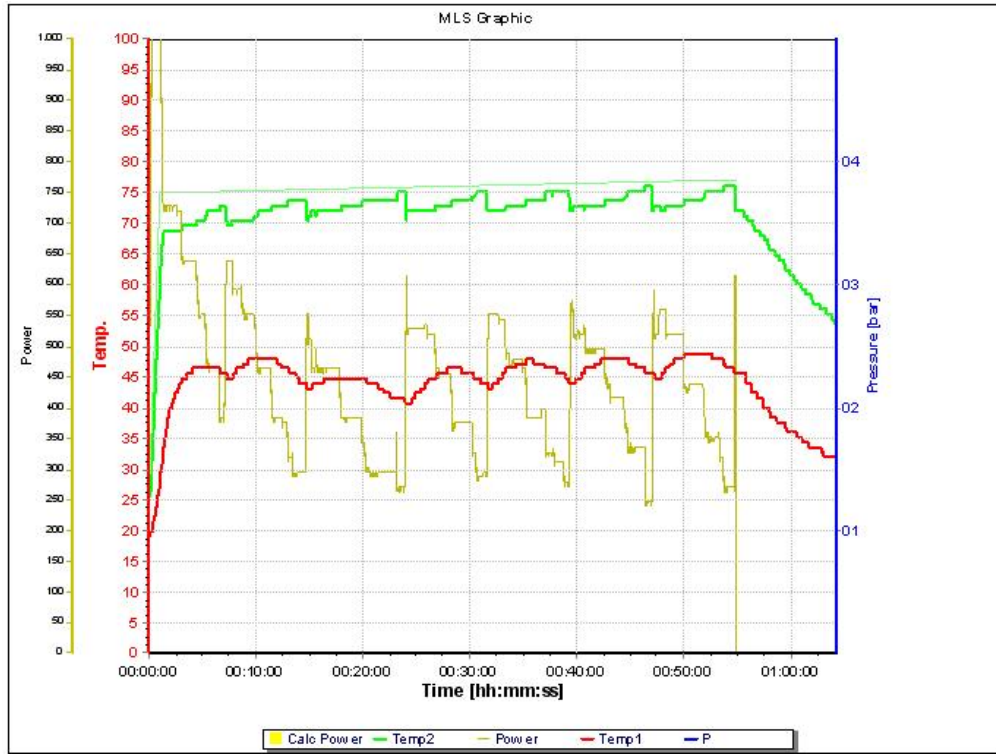
**Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu:** Bu sistemde geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyon sisteminden farklı olarak mikrodalga ısıtma sistemi kullanılmıştır. Çözücü olarak apolar bir yapıya sahip olan hekzan kullanıldığı için, çözücü mikrodalga ışınlarını absorplayamaz. Çözücünün ısınması için çözücü içine mikrodalga ışınlarını absorblayan weflon karıştırıcı atılmış ve böylece çözücü ısıtılmıştır (Şekil 3.4).

Yaklaşık 2,5 g öğütülmüş materyale 100 mL kapasiteli Soxhlet ekstraksiyon cihazında çözücü olarak hekzan kullanılarak, ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ekstre çözeltilinin (çözücü+yağ) içerdiği çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanmıştır. Mikrodalga ünitesinin çalışma koşulları Şekil 3.5’de verilmektedir.





Şekil 3.4. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyon sistemi



Şekil 3.5. Mikrodalga çalışma programı

Şekil 3.5’de mikrodalga ünitesi çalışma programı verilmektedir. Burada sıcaklık yeşil çizgilerle ısıtıcı gücü ise sarı çizgilerle gösterilmektedir. Çözücünün sıcaklığının ekstraksiyon süresince sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Ancak ısıtıcı gücü belirli aralıklarla azalıp daha sonra birden artmaktadır. Buradaki her bir hızlı artış Soxhlet sisteminde bir sifon yaptığını göstermektedir. Balondaki çözücü Soxhlet ekstraktörüne geçtikçe balon içerisindeki çözücü miktarı azalmış ve ısıtıcı gücü de buna bağlı olarak zamanla azalmıştır. Her bir sifondan sonra misella balon içerisine inmiş ve balon içerisindeki çözücü miktarı arttığı için ısıtıcı gücü artmıştır.

#### 3.2.3.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE)

Yaklaşık 4,5 g numune cihazın 10 mL’lik kartuşlarına yerleştirilmiştir. Karbondioksit gazı istenen basınç ve sıcaklığa sıkıştırılmıştır. Çıkış (Restriktör) sıcaklığı da ayarlandıktan sonra karbondioksit akış hızı ayarlanmıştır. Ekstraksiyon öncesinde darası alınan test tüplerinde yağ toplanıp işlem sonucunda test tüpleri tartılarak elde edilen yağ miktarı belirlenmiştir. SFE çalışma koşulları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. SFE çalışma koşulları

<b>Basınç (Bar)</b>	517
<b>Sıcaklık (<sup>0</sup>C)</b>	90–100–110
<b>CO<sub>2</sub> Akış Hızı (mL / dakika)</b>	3
<b>Zaman (dakika)</b>	10–20–30–40
<b>Çıkış (Restriktör) Sıcaklığı</b>	100 <sup>0</sup> C

Literatürde (Matthaus ve Brühl, 2001) maksimum verim sağlanan koşullar göz önünde bulundurularak Çizelge 3.2 hazırlanmıştır. Literatür değerlerinde 120 mL CO<sub>2</sub> harcandığı göz önünde bulundurularak 3 mL/dakika akış hızı ile 40

dakikalık ekstraksiyon süresi hedeflenmiştir. 100 °C'nin 10 derece altı ve üstü denenmiştir.

#### **3.2.4. Yağ asitlerinin metil esterleri formuna dönüştürülmesi**

Farklı çeşitteki soya tohumlarından elde edilen yağların kompozisyonunu GC analizi ile belirlemek için, yağ asidi bileşikleri metil esterleri formuna dönüştürülmüştür. Metillemede kullanılan yöntem aşağıda verilmiştir.

Yaklaşık 0,2 g numune üzerine 5 mL, 0,5 N metanollü NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında, sıcak su banyosunda 15 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra 5 mL % 14'lük BF<sub>3</sub>-metanol sistem açılmadan, huni yardımıyla soğutucudan eklenerek 2 dakika daha kaynatıldıktan sonra üzerine 5 mL n-heptan ilave edilerek 1 dakika daha kaynatılmıştır. Sonra sistem su banyosu üzerinden uzaklaştırılarak soğumaya bırakılmıştır. Sistem soğuduktan sonra karışım 25 mL'lik balon jöjeye alınarak doymuş NaCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Ağzı kapatılıp yavaşça ters düz edilerek sıvı sıvı ekstraksiyonu yapılmıştır. Böylece meydana gelen iki faz belirgin şekilde birbirinden ayrılmıştır. Azot gazı kullanılarak çözücünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen yağ asidi metil esterleri buzdolabında saklanmıştır (Williams 1991).

#### **3.2.5. Yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi**

Metil esteri formuna dönüştürülen yağların yağ asidi analizi HP 6890 N (Şekil 3.6) marka GC ile yapılmıştır.

GC koşulları Çizelge 3.3'de verilmektedir. Buna göre kolona verilen yağ asidi metil esterlerin kolonda kalış sürelerine bağlı olarak FID dedektör ile pikler elde edilmiştir. Elde edilen bu piklerin altında kalan alanların hesaplanması ile yağ asitlerinin bağlı yüzdeleri saptanmıştır.



Şekil 3.6. HP 6890 N gaz kromatografisi

Çizelge 3.3. Gaz kromatografi koşulları

<b>Model</b>	HP 6890 N Model Gaz Kromatografi Cihazı
<b>Kolon</b>	Agilent DB-23 Capillary Kolon (60m x 250 $\mu$ m x 0,15 $\mu$ m nominal)
<b>Dedektör</b>	FID
<b>Taşıyıcı Gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı Gaz Akış Hızı</b>	1 mL/dak
<b>Enjeksiyon Sıcaklığı</b>	250 °C
<b>Kolon Sıcaklığı</b>	50 °C' de 1 dakika 25 °C/dak artışla 175 °C' ye 4 °C / dak artışla 230 °C'ye ve 230 °C' de 5 dakika bekletilir
<b>Dedektör Sıcaklığı</b>	250 °C
<b>Enjeksiyon Miktarı</b>	0,2 $\mu$ L

### 3.3. Yağlara Uygulanan İşlemler

Bu bölümde soya yağına uygulanan deneysel çalışmalar verilmektedir. Uygulanan tüm yöntemlerin en uygun koşullarında elde edilen soya yağlarının yoğunluk ve kırılma indisleri belirlenmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilen yağların özellikleri analitik yöntemlerle belirlenmiştir.

#### 3.3.1. Bağıl yoğunluk tayini

Soya yağının yoğunluğu kılcal borular ile belirlenmiştir. Kılcal borunu darası alındıktan sonra saf su ile doldurulup tartılmıştır. Daha sonra yağ ile tartılarak aşağıdaki formül uyarınca yoğunluk tayini yapılmıştır (Helrich 1990).

$$d = \frac{(c - a)}{(b - a)} \quad (3.2)$$

d : Bağıl yoğunluk

c : Kılcal borunun yağ ile birlikte tartımı

a : Kılcal borunun darası

b : Kılcal borunun su ile birlikte tartımı

#### 3.3.2. Kırılma indisi tayini

Kırılma indisi, havadan numune ortamına giren ışık demetinin düşey düzlemlerle yaptığı açının sinüsünün, yine bu ışık demetinin havada düşey düzlemlerle yaptığı açının sinüsüne oranıdır. Kırılma indisi, belirli bir ortam sıcaklığında ve sodyumun D ışığı kullanılarak refraktometreyle bulunmuştur.

İki prizma arası örnek ile tamamen doldurulmuş ve sıcaklığın 5 dakika değişmemesi sağlanmıştır. Kırılma indisi, virgülden sonra dördüncü haneye kadar

okunmuştur. Okumanın yapıldığı sıcaklık standart sıcaklıktan değişikse gerekli düzeltmeler yapılır (U.S.P. XXII 1990).

### 3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Yağ hücrelerinin yapısına bağlı olarak materyalin yağ içerip içermediğini kanıtlamak için Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan EVO 50 marka taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. Ayrıca ekstre edilmemiş hammaddenin de görüntüsü alınarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Görüntü almadan önce hammaddeler karbon bandı üzerine yerleştirilmiş ve AGAR marka kaplama cihazı ile altın ve paladyum kaplanmıştır.

### 3.5. Ekstre Edilemeyen Yağ Miktarının Teorik Olarak Hesaplanması

Ekstraksiyon sonucunda materyal içersinde kalan yağ miktarının hesaplanması için Eşitlik 3.3 kullanılmaktadır (Swern 1982).

$$E = \frac{8}{\Pi^2} \exp\left(-\frac{\Pi^2 Dt}{4R^2}\right) \quad (3.3.)$$

Bu denklemde;

E = ekstre edilmeyen yağ oranı

D= difüzyon katsayısı

t = ekstraksiyon süresi (saat)

R = parçacık boyutu yarıçapı (m)

Bu eşitlikte difüzyon katsayısı ise Eşitlik 3.4 ile hesaplanır.

$$D = 12,96 \times 10^{-6} (\mu_0 \mu_s)^{-0,46} \quad (3.4.)$$

D = Difüzyon sabiti

$\mu_0$  = yağın viskozitesi

$\mu_s$  = çözücünün viskozitesi

Materyalde kalan yağ miktarı biliniyor ise (ekstre edilen materyalin partikül büyüklüğüne göre) 3.3 eşitliğinden faydalanarak difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Bunun için, Eşitlik 3.3'ün her iki tarafının da logaritmasını alarak 3.5 eşitliği elde edilir.

$$\ln E = \ln \frac{8}{\pi^2} - 1,07 \frac{Dt}{R^2} \quad (3.5)$$

Buradan  $\ln E$  (ekstre edilmemiş yağ) değerlerine karşılık  $t$  (zaman) değerlerinin grafiği çizilecek olursa elde edilen doğrunun eğimi  $D/R^2$  değerini verir ve buradan da difüzyon katsayısı  $D$  hesaplanır.

### 3.6. Ekstraksiyon Hızının Belirlenmesi

Soya yağı ekstraksiyonu için literatürde (Swern 1982) belirlenen hız eşitliği (Eşitlik 3.6) kullanılarak ekstraksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

$$\frac{-dC}{dt} = kD_p^{3,97} c^{3,5} \quad (3.6)$$

Bu denklemde;

C= Ekstre edilmemiş yağ

t = Zaman

$D_p$ = Tanecik boyutu

k = Hız sabiti dir.

Bu denkleme göre  $D_p$  (tanecik boyutu) sabit alınacak olursa;

$$\int \frac{dc}{c^{3,5}} = \int -kD_p^{3,97} dt \quad (3.7)$$

Şeklinde bir diferansiyel denklem elde edilir. Burada ilgili düzeltmeler yapılarak k hız sabiti hesaplanır.

### 3.7. Tanecik Boyutunun Ekstraksiyon Süresine Etkisi

Ekstraksiyon süresi ekstre edilecek maddenin tanecik boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Bu ifadeyi matematiksel olarak ifade etmek için aşağıdaki denklem kullanılabilir.

$$t = KD_p^n \quad (3.8)$$

Bu denklemde;

t = Hammaddenin içerdiği yağın %99'u ekstre edilinceye kadar geçen süre

K = Ekstraksiyon sabiti

$D_p$  = Tanecik boyutu

Bu denklemde her iki tarafın da logaritması alınır;

$$\ln t = \ln K + n \ln D_p \quad (3.9)$$

Denklemini elde edilir. Çizelge 3.4'de farklı tanecik boyutlarındaki soyaların içerdiği yağın %99 unu ekstrakte etmek için uygulanan ekstraksiyon süreleri verilmektedir.

Elde edilen bu denklemden  $\ln t$  değerine karşılık  $\ln D_p$  değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğimi n sabitini, kesim noktasından ise K hız sabiti hesaplanır.



Çizelge 3.4. Farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyelerinin içerdiği yağın %99'unu ekstre etmek için uygulanan süreler

<b>D<sub>p</sub></b> <b>(mm)</b>	<b>t</b> <b>(dakika)</b>
0,175	240
0,367	360
0,613	420

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar verilmektedir.

##### 4.1. Soya Fasulyelerinin Ortalama Partikül Boyutunun Belirlenmesi

Soya fasulyelerinin boyut küçültmesi Bölüm 3.2.1’de belirtildiği gibi yapılmış ve Eşitlik 3.1’e göre ortalama tanecik boyutu hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Soya numunelerinin ortalama tanecik boyutu dağılımı

Elek Boyutu (mm)	Miktar (gram)	Ağırlıkça Yüzde ( $x_i$ )	Ortalama Elek Açıklığı ( $D_{p_i}$ )	( $x_i$ ) / ( $D_{p_i}$ )	Ortalama Partikül Boyutu ( $D_s$ ) mm
$D > 1,80$	0	0	1,8000	0	0,367
$1,80 > D > 1,25$	1,22	0,02	1,5250	0,011562	
$1,25 > D > 0,80$	22,27	0,32	1,0500	0,305691	
$0,85 > D > 0,60$	13,07	0,19	0,7250	0,259823	
$0,60 > D > 0,425$	10,24	0,15	0,5125	0,28805	
$0,425 > D > 0,224$	9,16	0,13	0,3245	0,406997	
$0,224 > D > 0,112$	11,72	0,17	0,1666	1,013729	
$0,112 > D$	1,70	0,02	0,0560	0,43638	
Toplam	69,37	1,00	-	2,722232	

Çizelge 4.1’e göre en fazla madde 0,80–1,25 mm’lik elek açıklığında toplanmıştır. 1,80 mm’nin üstündeki elekte ise hiç madde toplanmamıştır. Öğütülmüş hammaddenin yaklaşık %80 kadarı 0,112–1,25 mm’lik elekler arasında toplanmıştır. Buradan yapılan hesaplamalar ile ortalama partikül boyutu 0,367 mm olarak bulunmuştur.

## 4.2. Nem Miktarı

Kullanılan soya fasulyelerinin nem miktarları iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Bütün yağ verimleri kuru bazda hesaplanmıştır.

### 4.2.1. Volumetrik yöntemle belirlenen nem miktarları

Soya fasulyelerinin nem içeriği Bölüm 3.2.2.1’de belirtildiği gibi volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Farklı çeşitlerdeki soya fasulyelerinin içermiş oldukları nem miktarları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Soya numunelerinin volumetrik yöntemle belirlenen nem içerikleri

<b>Soya Numunesi</b>	<b>Nem Miktarı %</b>
1	6,12
2	7,05
3	6,55
4	6,51
5	6,26
6	6,23
7	6,62
8	6,55
9	6,45
10	6,98

Çizelge 4.2’e göre soya çeşitlerinin nem içerikleri birbirine oldukça yakın olup %6,12 ile 7,05 arasında değişmektedir. En yüksek nem içeriğine sahip olan örnek 2 numaralı örnek olup bu örneğin içerdiği nem miktarı %7,05 dir.

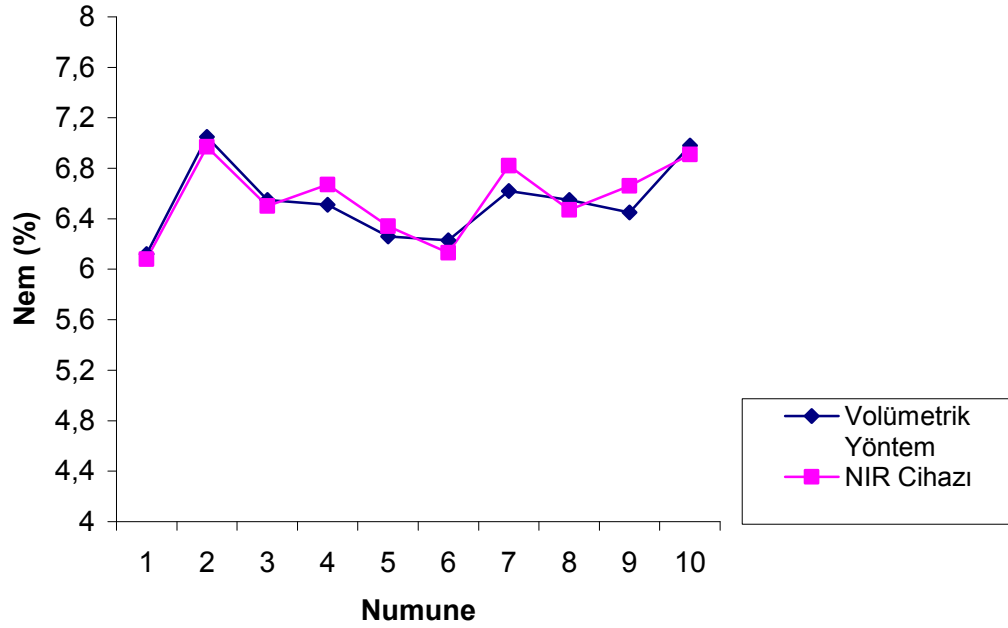
#### 4.2.2. NIR cihazı ile belirlenen nem miktarları

Bölüm 3.2.2.2’de belirtildiği gibi soya fasulyelerinin nem içerikleri NIR cihazı ile ölçülmüştür. Farklı çeşitteki soya fasulyelerinin içermiş oldukları nem miktarları Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Soya numunelerinin NIR cihazı ile belirlenen nem içerikleri

<b>Soya Numunesi</b>	<b>Nem Miktarı %</b>
1	6,08
2	6,97
3	6,50
4	6,67
5	6,34
6	6,13
7	6,82
8	6,47
9	6,66
10	6,91

Çizelge 4.3’e göre soya çeşitlerinin nem içerikleri biri birine yakın değere sahip olduğu belirlenmiştir. Soya fasulyesi çeşitlerinin bu yöntemle göre nem içerikleri %6,08 ile 6,97 arasında değişmektedir. Ayrıca kullanılan her iki yöntem içinde en yüksek ve en düşük nem içeriğine sahip soya fasulyelerinin aynı olduğu tespit edilmiştir. Her iki yöntemde de iki numaralı soya fasulyesinin nem içeriğinin en fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu değer volumetrik yöntemle ile %7,05 NIR cihazı ile %6,97 dir. Volumetrik yöntemle belirlenen nem içerikleri ile NIR ile belirlenen nem içeriklerinin yakın olduğu tespit edilmiş olup aradaki farkın kabul edilebilir olduğu ve deneysel hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Soya fasulyelerinin nem içeriklerinin farklı yöntemlere göre değişimi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi iki farklı yöntem kullanıldığında soya fasulyelerinin nem içeriklerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemektedir. Sonuçların birbirine uyumlu olduğu görülmektedir.

### 4.3. Yağ Miktarı

Farklı çeşitteki materyallerin yağ içerikleri Bölüm 3.2.3’de belirtildiği gibi NIR cihazı ile okuma yapılarak ayrıca, Gerhardt Soxhterm, Soxhlet (Geleneksel ve mikrodalga ısıtmalı), Süperkritik Akışkan (SFE) Ekstraksiyon yöntemleri ile yağ elde ederek tespit edilmiştir.

#### 4.3.1. NIR ile elde edilen yağ verimleri

Bölüm 3.2.3.1’de belirtildiği gibi soya numunelerinin yağ içeriği NIR spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Farklı çeşitteki soya fasulyelerinin NIR cihazına göre yağ içerikleri Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Soya numunelerinin NIR cihazına göre yağ verimleri

<b>Soya Numunesi</b>	<b>Yağ verimi %</b>
1	17,82
2	17,58
3	18,48
4	20,31
5	19,83
6	19,79
7	20,20
8	18,84
9	17,02
10	16,40

Çizelge 4.4'e göre soya fasulyelerinin yağ içerikleri %16,40–20,31 arasında değişmektedir. Bu yöntemle göre en yüksek verime sahip olan numune %20,31 ile 4 numaralı numune olup 10 numaralı numune en düşük yağ içeriğine sahiptir. Bu numunenin yağ içeriği ise %16,40 dır.

#### **4.3.2. Gerhardt cihazıyla yağ ekstraksiyonundan elde edilen yağ verimleri**

Bölüm 3.2.3.2.'de belirtildiği gibi soya numunelerinin yağ içeriği Gerhardt Soxhterm otomatik yağ tayin cihazı ile saptanmıştır. Farklı çeşitteki soya fasulyelerinin yağ içerikleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5'e göre soya numunelerini yağ içerikleri %17,09 ile %22,84 arasında değişmektedir. Bu yöntemle elde edilen yağ verimleri NIR cihazı ile elde edilen yağ verimlerine göre biraz yüksektir. Bu yöntemle göre; en yüksek verime %22,48 ile 5 numaralı örnek sahip olup 9 numaralı örnek ise en düşük yağ içeriğine sahiptir. Bu örneğin yağ içeriği ise %17,09 dur.

Çizelge 4.5. Soya numunelerinin Gerhardt cihazına göre yağ verimleri

<b>Soya Numunesi</b>	<b>Yağ verimi %</b>
1	17,82
2	18,44
3	18,68
4	20,82
5	22,84
6	21,51
7	21,53
8	18,89
9	17,09
10	17,84

#### **4.3.3. Soxhlet ekstraksiyon ile elde edilen yağ verimleri**

Soxhlet ekstraksiyonu iki farklı ısıtma yöntemi ile uygulanmıştır. Bunlar geleneksel ve mikrodalga ısıtma yöntemleridir.

##### **4.3.3.1. Geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimler**

10 çeşit soya fasulyesi içinden ilk üç örneğin yağ içeriği Bölüm 3.2.3.3 yönteminde belirtildiği gibi tespit edilmiştir. NIR cihazı ve Gerhardt yöntemine göre yağ içeriği aynı olduğu gözlemlenen bir numaralı numunenin zamanla verimi incelenmiştir. Partikül boyutunun yağ verimine etkisini belirleyebilmek için bir numaralı numunenin farklı partikül boyutlarında 10 saat süreyle elde edilen ekstraksiyon sonuçları Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Partikül boyutuna bağlı olarak ekstre edilen yağ veriminin zamana göre değişimi

Zaman (dakika)	Yağ verimi %		
	0.175 mm	0.367 mm	0.613 mm
10	10,87	9,22	7,85
20	11,52	11,26	9,65
30	12,84	11,88	10,28
40	14,15	13,17	12,04
60	15,07	14,02	12,69
80	16,17	14,84	14,13
110	16,57	15,52	14,57
140	17,42	15,85	15,41
180	17,81	16,51	16,58
240	18,24	17,10	16,71
300	18,55	17,44	16,81
360	18,55	17,54	16,89
420	18,55	17,94	17,03
480	18,55	17,98	17,15
540	18,55	17,98	17,15
600	18,55	17,98	17,15

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi zamanın artmasıyla elde edilen yağ verimi de artmaktadır. Zamanla birlikte yağ miktarının artış hızı azalmaktadır. Her üç partikül boyutunda da 240 dakikalık ekstraksiyon süresinden sonra yağ veriminde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi partikül boyutu arttıkça elde edilen yağ miktarı da azalmaktadır.

Yağ verimine ekstraksiyon yöntemin etkisini belirleyebilmek için geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu, mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu uygulanarak gerek yağ verimi ve gerekse ekstraksiyon süresi karşılaştırılmıştır.



Çizelge 4.7. Üç soya numunesinin Soxhlet ekstraksiyonu yağ verimleri

<b>Soya Numunesi</b>	<b>Yağ verimi %</b>
1	17,98
2	18,57
3	18,90

Buna göre soyaların Soxhlet ekstraksiyon yağ verimleri %17,98 ile %18,90 arasında değişmektedir.

#### **4.3.3.2. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimleri**

Bölüm 4.3.3.1’de belirtildiği gibi seçilen bir numaralı örneğe bölüm 3.2.3.3.’de belirtildiği şekilde mikrodalga ısıtma uygulanmış ve yağ verimleri saptanmıştır. Elde edilen yağ verimleri Çizelge 4.8’de verilmektedir.

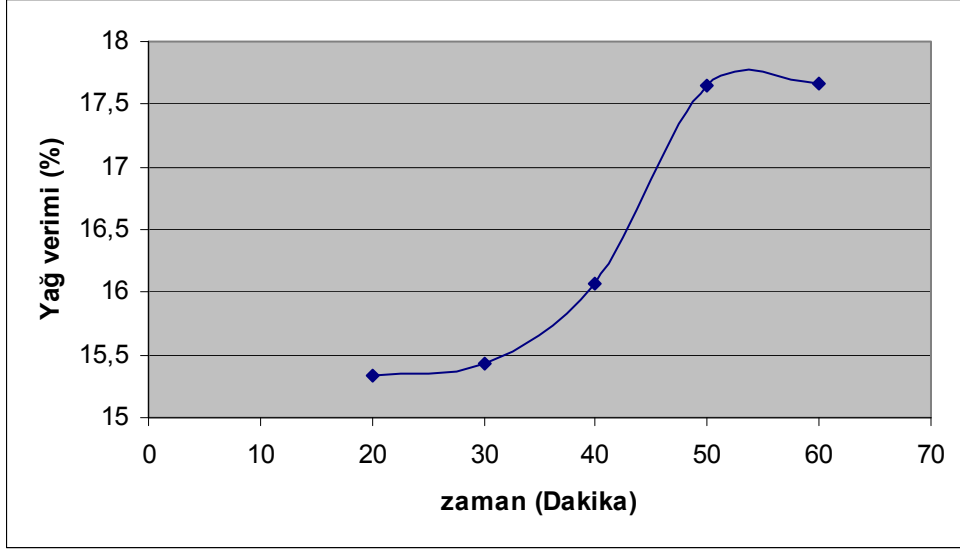
Çizelge 4.8. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu yağ verimleri

<b>Zaman (dakika)</b>	<b>Yağ verimi %</b>
20	15,34
30	15,43
40	16,07
50	17,65
60	17,69

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi zamanla numunenin yağ verimi artmaktadır. İlk yirmi dakikada %15,34 iken elli dakika sonunda %17,65’e ulaşılmıştır. Elli dakika sonunda elde edilen verim diğer yöntemlerle elde edilen verimlere oldukça

yakın bir değere sahiptir. Bu yüzden mikrodalga ısıtma ile elli dakikalık ekstraksiyon süresi yeterli görülmüştür.

Şekil 4.2’de mikrodalga ısıtma ile elde edilen verimlerin zamana göre değişimi gözlemlenmektedir.



Şekil 4.2. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet Ekstraksiyonu ile elde edilen yağ verimlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.5’ e göre zamanla yağ veriminde bir artış gözlemlenmiş ve istenen yağ verimine ulaşıldığında ekstraksiyon sonlandırılmıştır.

Bu sonuçlara göre yağ verimi ve zaman açısından en uygun koşulun 50 dakika sonunda elde edildiği görülmektedir. Bu zaman içerisinde elde edilen yağ verimi %17,65 dir.

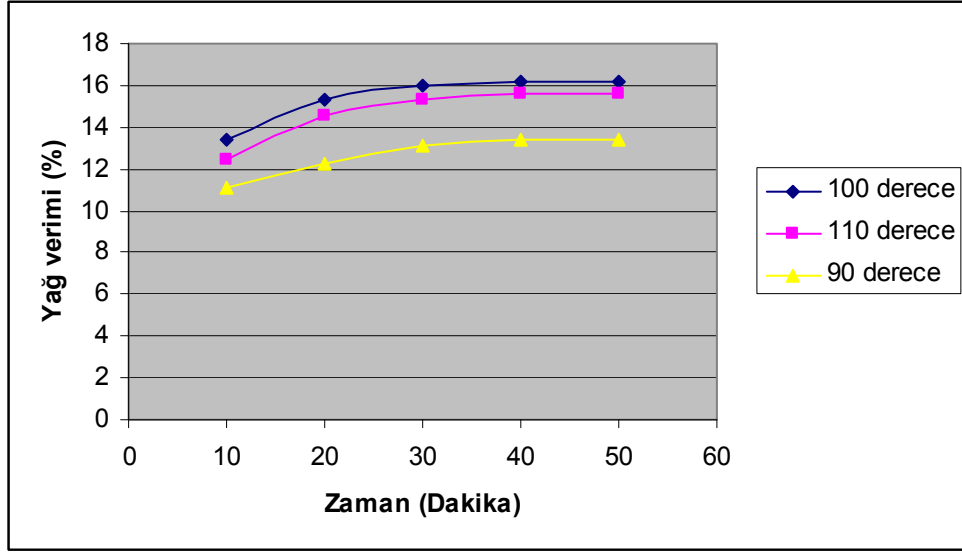
#### 4.3.4. Süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) ile elde edilen yağ verimleri

Seçilen numuneye 517 bar basınçta 90, 100, 110 °C’de süperkritik akışkan ekstraksiyonu uygulanmış ve yağ verimleri Bölüm 3.2.3.4’de belirtildiği gibi tespit edilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.9’da görülmektedir.

Çizelge 4.9. 517 bar basınç ve 3 mL/dakika akış hızıyla elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon yağ verimleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Yağ verimi %
90	10	11,11
	20	12,22
	30	13,15
	40	13,40
	50	13,43
100	10	13,45
	20	15,33
	30	15,98
	40	16,14
	50	16,16
110	10	12,43
	20	14,57
	30	15,30
	40	15,59
	50	15,62

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi her sıcaklıkta zaman arttıkça yağ verimi artmaktadır. Otuzuncu ve kırkıncı dakikalardaki yağ verimleri birbirine oldukça yakındır. Ellinci dakikada ise elde edilen yağ miktarı nerdeyse hiç değişmemiştir. Bu yüzden otuzuncu dakikada elde edilen verimler en uygun verim olarak görülmektedir. Otuz dakika sonunda 90 °C'de yağ verimi %13,15 iken sıcaklığın 100 °C olması durumunda elde edilen verim %15,98 olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık 110 °C'ye çıkarıldığında ise verim biraz düşerek %15,30 olarak belirlenmiştir.

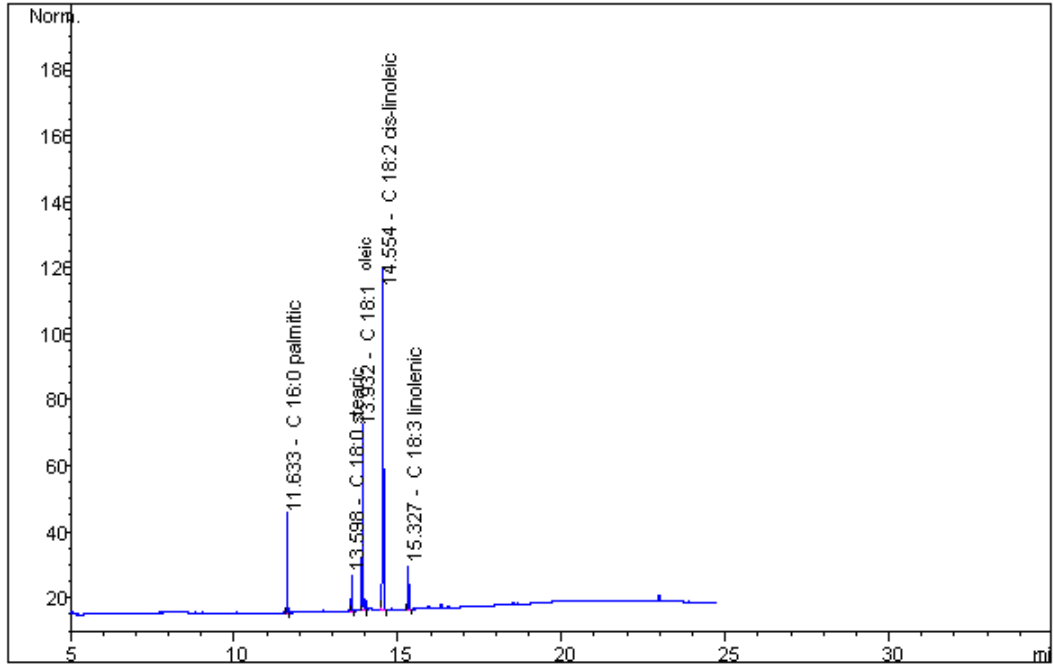


Şekil 4.3. 517 bar basınç ve 3 mL/dakika akış hızı ve 90, 100, 110 °C'de elde edilen süperkritik akışkan ekstraksiyonu yağ verimlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.3'e göre en iyi verimler 100 °C'de elde edilmiştir. Kırk ve ellinci dakikalardaki yağ verimlerinin otuzuncu dakikaya göre fazla değişmediği gözlemlendiği için süperkritik akışkan ekstraksiyonu için en uygun koşullar 100 °C'de ve otuz dakika sonunda elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu koşullardaki yağ verimi ise %15,98 dir.

#### 4.4. Yağların Yağ Asidi İçerikleri

Farklı yöntemlerle elde edilen yağlar Bölüm 3.2.4.'de belirtildiği gibi metilenmiş ve Bölüm 3.2.5.'de belirtildiği gibi de yağ asidi içerikleri tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen yağların yağ asidi içerikleri Çizelge 4.12'de verilmektedir. Gaz kromatografisinden elde edilen bir kromatogram ise şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. Yağ asidi metil esterlerinin kromotogramları

Çizelge 4.10. Gerhard yöntemi ile elde edilen yağların yağ asidi içerikleri

Numune Adı	Palmitik Asit (16:0)	Stearik Asit (18:0)	Oleik Asit (18:1)	Linoleik Asit (18:2)	linolenik Asit (18:3)
1	11,45	4,08	26,72	52,07	5,68
2	10,34	4,47	27,29	51,84	6,06
3	9,14	3,07	27,64	51,90	8,25
4	11,38	4,26	25,84	52,67	5,85
5	9,96	4,14	31,02	50,57	4,31
6	11,19	3,68	27,32	52,23	5,58
7	11,14	4,69	27,47	50,39	6,31
8	9,69	4,51	28,82	51,26	5,72
9	9,28	4,78	28,12	53,17	4,65
10	9,65	4,45	28,15	52,25	5,50

Şekil 4.7'deki kromotogramda görüldüğü gibi yağ asidi ana bileşenin linoleik asit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca soya yağının; palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asit içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.11. Farklı yöntemlerle elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonları

<b>Yöntem</b>	<b>Palmitik Asit (16:0)</b>	<b>Stearik Asit (18:0)</b>	<b>Oleik Asit (18:1)</b>	<b>Linoleik Asit (18:2)</b>	<b>linolenik Asit (18:3)</b>
Soxhlet	12,06	4,05	22,02	56,11	5,76
Gerhardt	11,45	4,08	23,72	55,07	5,68
Mikrodalga Soxhlet	11,87	4,06	22,44	55,91	5,72
SFE	12,11	4,00	21,47	56,65	5,77

Çizelge 4.10'da Gerhardt yöntemi ile değişik tipteki soya fasulyelerinden elde edilen soya yağlarının yağ asidi içerikleri verilmektedir. Buna göre yağ asidi içeriği soya tipine bağlı olarak değişmemektedir.

Çizelge 4.11'de farklı yöntemlerle elde edilen soya yağlarının yağ asidi içerikleri görülmektedir. Yöntemlerin değişmesiyle yağ asidi miktarlarında herhangi bir değişme görülmemektedir. Bu da bize yağın kalitesinde kullanılan yöntemin herhangi bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

#### **4.5. Yağların Yoğunlukları**

Bölüm 3.3.1'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntem sonucunda soya fasulyelerinden farklı yöntemlerle elde edilen yağların yoğunluğu Çizelge 4.12'de verilmektedir.

Çizelge 4.12. Soya fasulyesinden elde edilen yağların yoğunluğu

Yöntem	Bağıl Yoğunluk (20°C/20°C)
Gerhardt	0,921
Soxhlet	0,923
Mikrodalga Soxhlet	0,922
SFE	0,922

Çizelge 4.12'ye göre elde edilen yağların bağıl yoğunlukları 0,921 ile 0,923 arasında değişmektedir. Elde edilen soya yağlarının bağıl yoğunlukları açısından fiziksel olarak birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmektedir.

#### 4.6. Yağların Kırılma İndisleri

Bölüm 3.3.2'de belirtildiği şekilde tespit edilmiş olup soya fasulyelerinden farklı yöntemlerle elde edilen yağların kırılma indisleri Çizelge 4.13'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Soya fasulyesinden elde edilen yağların kırılma indisi

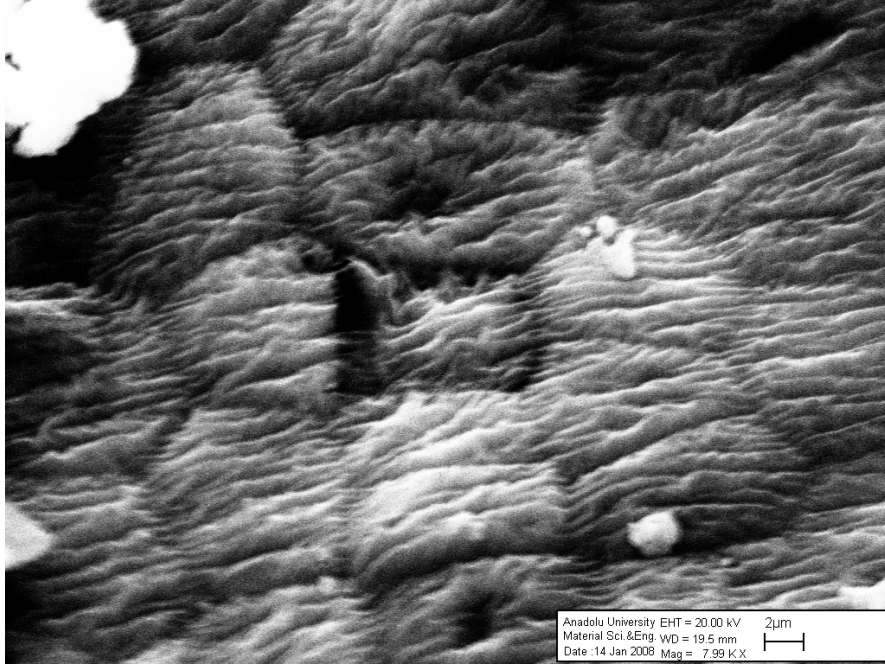
Yöntem	Kırılma İndisi (40°C'da)
Gerhardt	1,468
Soxhlet	1,469
Mikrodalga Soxhlet	1,467

SFE	1,468
-----	-------

Çizelge 4.13'e göre elde edilen yağların kırılma indisleri 1,467 ile 1,469 arasında değişmektedir. Elde edilen soya yağlarının kırılma indisleri açısından fiziksel olarak birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmektedir.

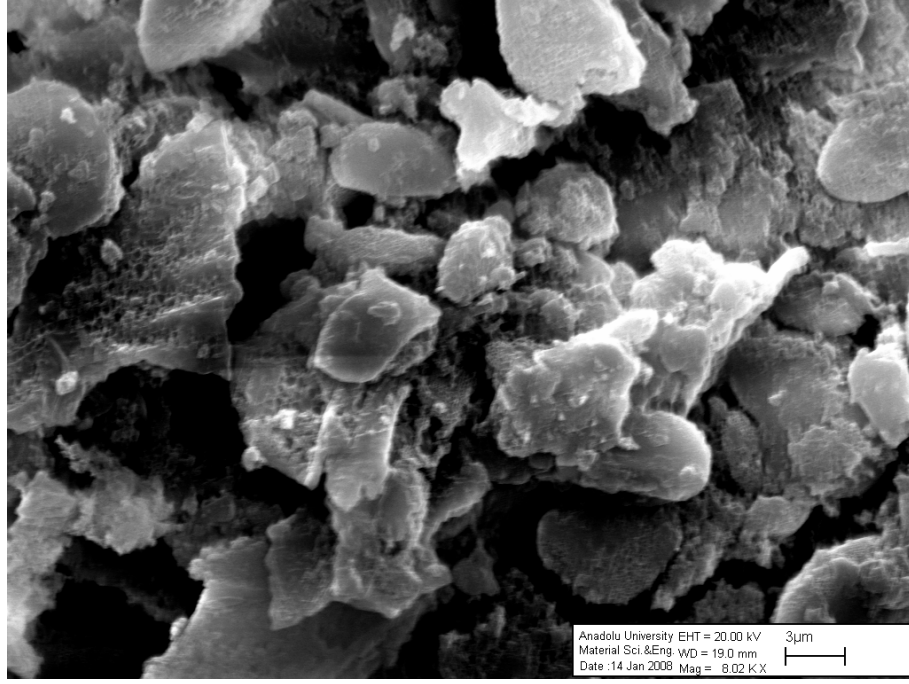
#### 4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

EVO 50 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile Bölüm 3.4'de belirtildiği gibi görüntüleri alınan ekstre edilmemiş ve farklı yöntemlerle ekstre edilen soya numunelerinin görüntüleri aşağıda verilmektedir. Görüntüler 20 kV'de ve yaklaşık 8000 kat büyüklükte alınmıştır.

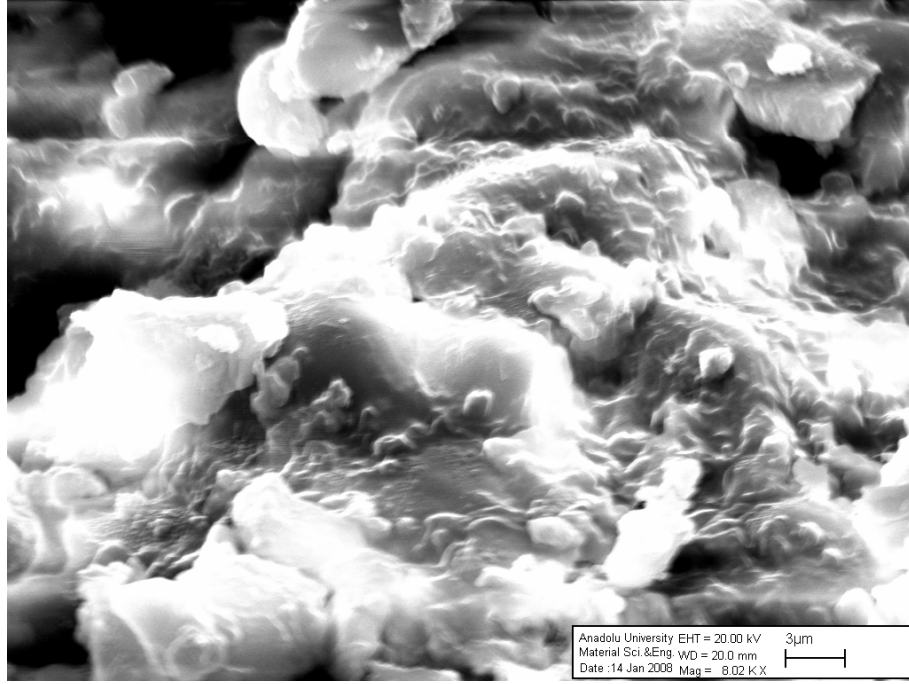


Şekil 4.5. Ekstre edilmemiş soya numunesinin SEM görüntüsü

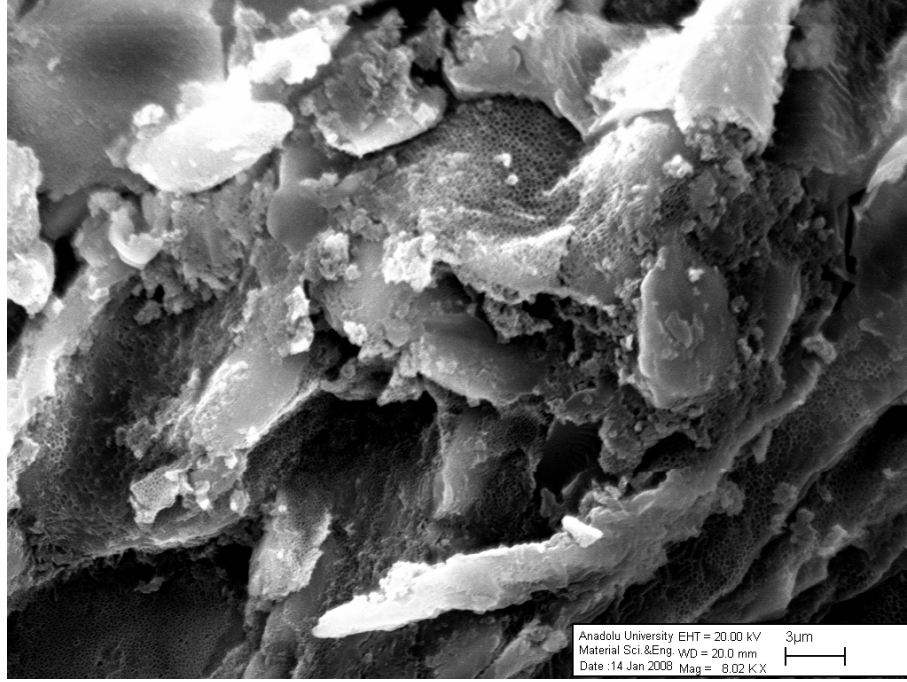




Şekil 4.6. Süperkritik akışkan ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Geleneksel ısıtmalı Soxhlet ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü



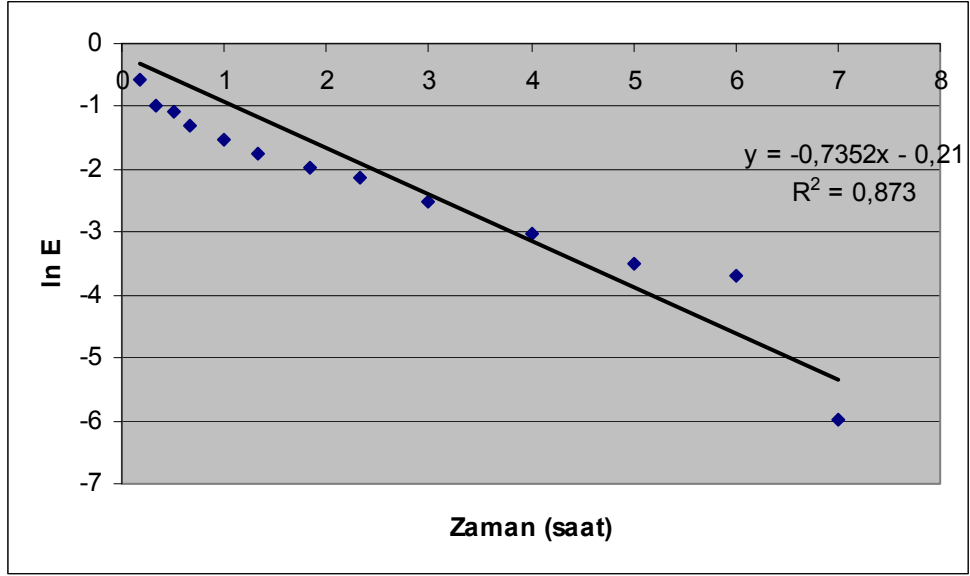
Şekil 4.8. Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ile ekstre edilmiş soya numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 4.6, 4.7, 4.8’de görüldüğü gibi ekstre edilen soya numunelerinin hücreleri parçalanmıştır. Şekil 4.5.’de ekstre edilmemiş soya numunesinin hücrelerinin bütün halde olduğu ve parçalanmadığı görülmektedir. Bu da hammaddenin içerdiği yağın büyük bir kısmının ekstre edildiğinin bir kanıtıdır.

#### **4.8. Ekstre Edilemeyen Yağ Miktarının Teorik Olarak Hesaplanması**

Bölüm 3.5’de belirtildiği gibi denklem 3.1’den yola çıkarak farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyeleri için Şekil 4.9 çizilmiş ve difüzyon katsayıları Bölüm 3.5’de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

Eşitlik 3.2’yi 0,367 mm çaplı soya numunelerinden elde edilen yağ verimlerine uygulayacak olursak aşağıdaki grafik elde edilmektedir.



Şekil 4.9. 0,367 mm çaplı soya numunelerinin zamana karşı elde edilen yağ verimleri

Şekil 4.9’da elde edilen doğrunu eğiminden difüzyon katsayısı (D)  $2,31 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sa}$  olarak hesaplanmıştır.

### Örnek hesaplama

$$\ln E = \ln \frac{8}{\pi^2} - 1,07 \frac{Dt}{R^2} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5’de E değerleri ekstre edilmeyen yağ oranı ve  $\theta$  zaman değerine karşılık çizilen doğrunun kesim noktası;

$$\ln \frac{8}{\pi^2} = -0,21 \text{ sabit değeri olmalıdır.}$$

Bu sabit noktadan geçen doğrunun eğimi ise (-0,7352) bize,

$$1,07 \frac{Dt}{R^2} \text{ değerini vermektedir.}$$

$$1,07 \frac{D}{(0,367 \times 10^{-3})^2} = -0,7352$$

Bu eşitlikten de,

$D=2,31 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sa}$  olarak hesaplanır.

Hesaplanan difüzyon katsayına göre kütle transfer eşitliği;

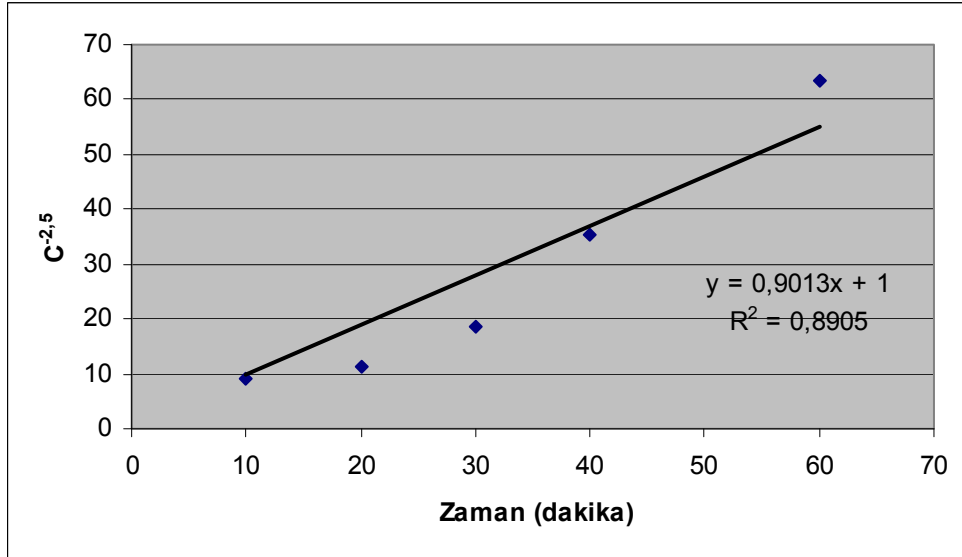
$$E = \frac{8}{\Pi^2} \exp\left(-\frac{\Pi^2 2,31 \times 10^{-8} t}{4R^2}\right) \quad (3.3)$$

Şeklini almaktadır.

#### 4.9. Ekstraksiyon Hızının Belirlenmesi

Ekstraksiyon hız sabitleri Bölüm 3.6'da belirtildiği gibi Eşitlik 3.4'den yola çıkarak farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyeleri için Şekil 4.10, 4.11, 4.12 çizilerek Bölüm 3.6'da belirtildiği gibi hesaplanmıştır. Ayrıca bu hız sabitleri denklemde yerlerine konarak hız denklemleri yazılmıştır.

Şekil 4.10'da 0,175 mm çaplı soya fasulyelerinin ekstre edilmemiş yağ miktarlarının zamanla değişimi gözlemlenmektedir.



Şekil 4.10. 0,175 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi

Şekil 4.10'a göre 0,175 mm tanecik boyutlu soya fasulyelerinin hız sabiti  $2,96 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  hız ifadesi de;

$$\frac{-dC}{dt} = 2,96 \times 10^{14} D_p^{3,97} c^{3,5} \text{ dur.}$$

### Örnek hesaplama

$$\frac{-dC}{dt} = kD_p^{3,97} c^{3,5} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6'nın belirli integrali alınırsa,

$$\int_{c_0}^c \frac{-dC}{c^{3,5}} = \int_0^t kD_p^{3,97} dt \quad (4.1)$$

Eşitlik elde edilir ve integrali alınan Eşitlik 4.1 aşağıdaki gibi yazılır.

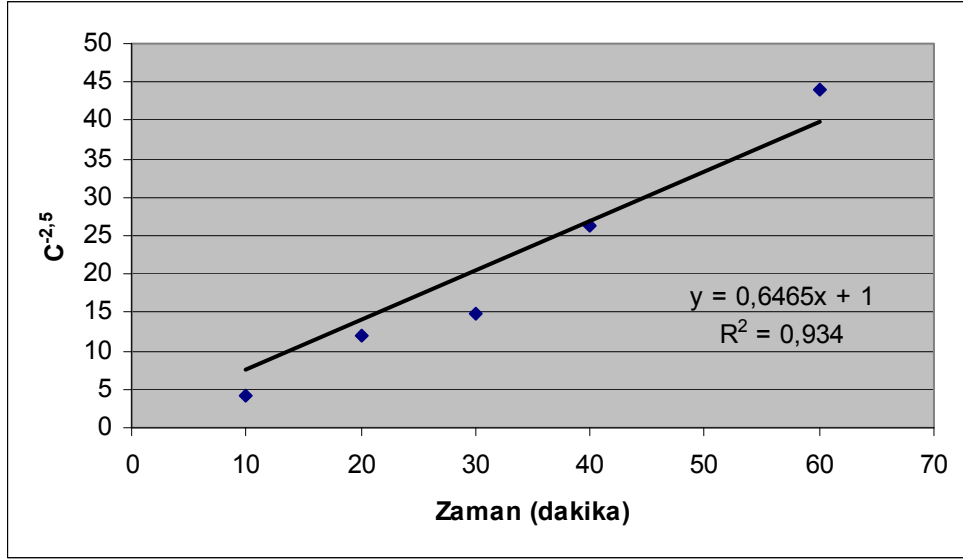
$$C^{-2,5} = C_0^{-2,5} + kD_p^{3,97} t \quad (4.2)$$

$C_0^{-2,5} = 1$  Olduğu için çizilen doğrunun kesim noktası birden geçer ve eğiminden de hız sabiti hesaplanır.

$$k(0,367 \times 10^{-3})^{3,97} = 0,9013$$

$k = 2,96 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  olarak hesaplanır.

Şekil 4.11'de 0,367 mm çaplı soya fasulyelerinin ekstre edilmemiş yağ miktarlarının zamanla değişimi gözlemlenmektedir.



Şekil 4.11. 0,367 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi

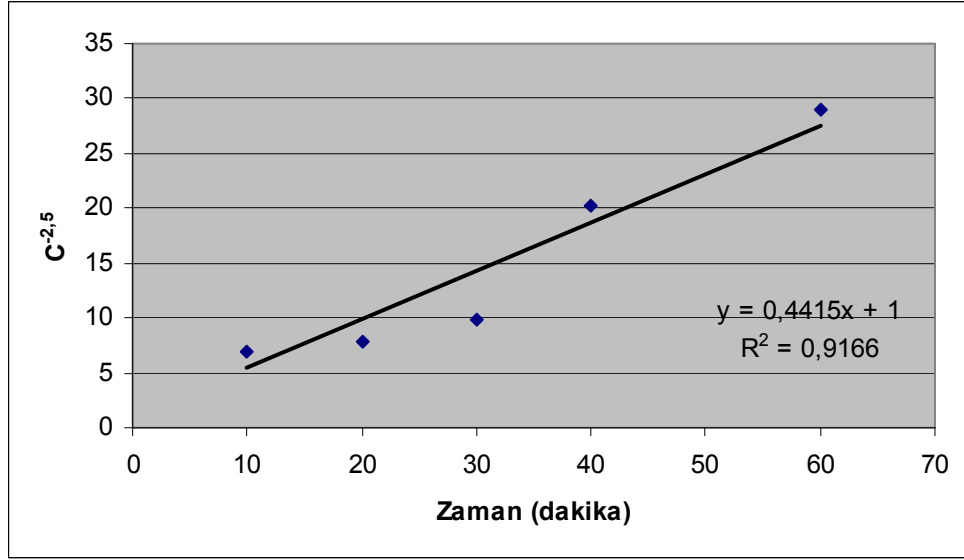
Şekil 4.11'e göre 0,367 mm tanecik boyutlu soya fasulyelerinin hız sabiti  $0,11 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  hız ifadesi de;

$$\frac{-dC}{dt} = 0,11 \times 10^{14} D_p^{3,97} c^{3,5} \text{ dur.}$$

Şekil 4.12'de 0,613 mm çaplı soya fasulyelerinin ekstrakte edilmemiş yağ miktarlarının zamanla değişimi gözlemlenmektedir.

Şekil 4.12'ye göre 0,613 mm tanecik boyutlu soya fasulyelerinin hız sabiti  $0,01 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  hız ifadesi de;

$$\frac{-dC}{dt} = 0,01 \times 10^{14} D_p^{3,97} c^{3,5} \text{ dur.}$$



Şekil 4.12. 0,613 mm tanecik boyutuna sahip soyların ekstre edilmeyen yağ miktarlarının zamanla değişimi

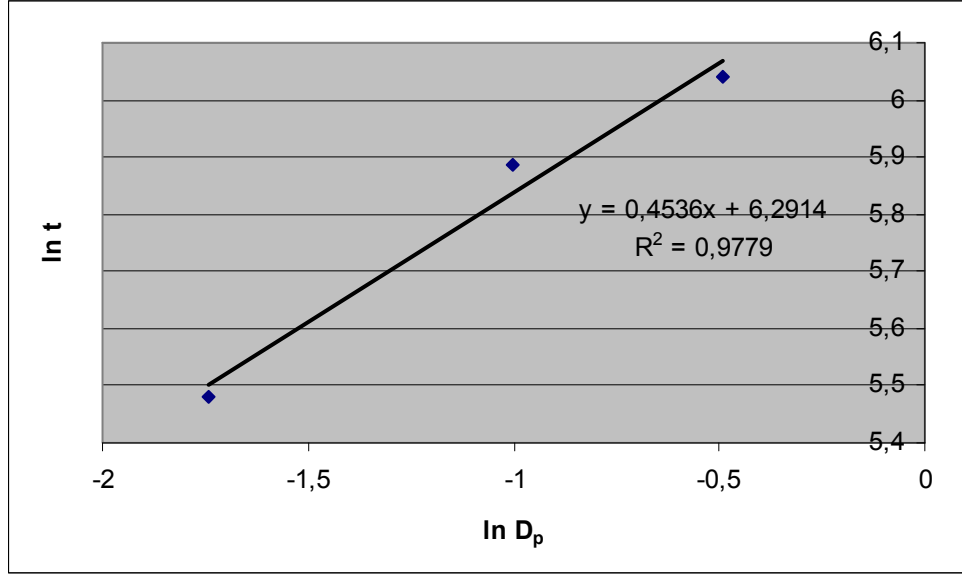
Çizelge 4.14. Farklı tanecik boyutlarındaki soya fasulyelerinin ekstraksiyon hız sabitleri

Tanecik boyutu ( $D_p$ , mm)	Hız sabiti $\times 10^{14}$ ( $k$ , $m^{3,97} da^{-1}$ )
0,175	2,96
0,367	0,11
0,613	0,01

Çizelge 4.14'e göre tanecik boyutu arttıkça hız sabiti azalmaktadır. Buda bize ekstraksiyon hızının tanecik boyutuyla ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Tanecik boyutu 0,613 mm den ortalama tanecik boyutuna (0,367mm) düşürüldüğünde hız yaklaşık 10 kat artmaktadır. Ortalama tanecik boyutundan 0,175 mm ye indirildiğinde ise hız yaklaşık olarak 27 kat artmaktadır.

#### 4.10. Tanecik Boyutunun Ekstraksiyon Süresine Etkisi

Bölüm 3.7’de belirtildiği gibi Eşitlik 3.6’ya göre  $\ln t$  değerine karşılık  $\ln D_p$  değerleri grafiğe çizilmiş olup doğrunun eğimi ve kesim noktası yardımı ile denklem sabiti ve hız sabiti hesaplanmıştır.



Şekil 4.13.  $\ln t$  değerlerine karşılık  $\ln D_p$  değerleri

Şekil 4.13’e göre grafiğin eğim ve kesim noktalarından hız sabiti  $K$  ve denklem sabiti  $n$  hesaplanmıştır. Buna göre  $K$  değeri 540,  $n$  ise 0,46 dır.

Bu değerleri yerine koyacak olursak denklem;

$$t = 540D_p^{0,46} \quad (3.8)$$

Şeklini almaktadır.

Buna göre denklem 3.8’e göre soya fasulyelerinin tanecik boyutu 2 katına çıkarılacak olursa fasulyenin içerdiği yağın %99’unu ekstre etmek için gerekli süre 1,37 kat artacaktır.



### *Örnek hesaplama*

$$t = KD_p^n \quad (3.8)$$

Eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınacak olursa,

$$\ln t = \ln K + n \ln D_p \quad (3.9)$$

Eşitliği elde edilen ve çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından K ve n sabitleri hesaplanır,

Doğrunun eğiminden,

$$n = 0,46$$

Kesim noktasından,

$$\ln K = 6,2914$$

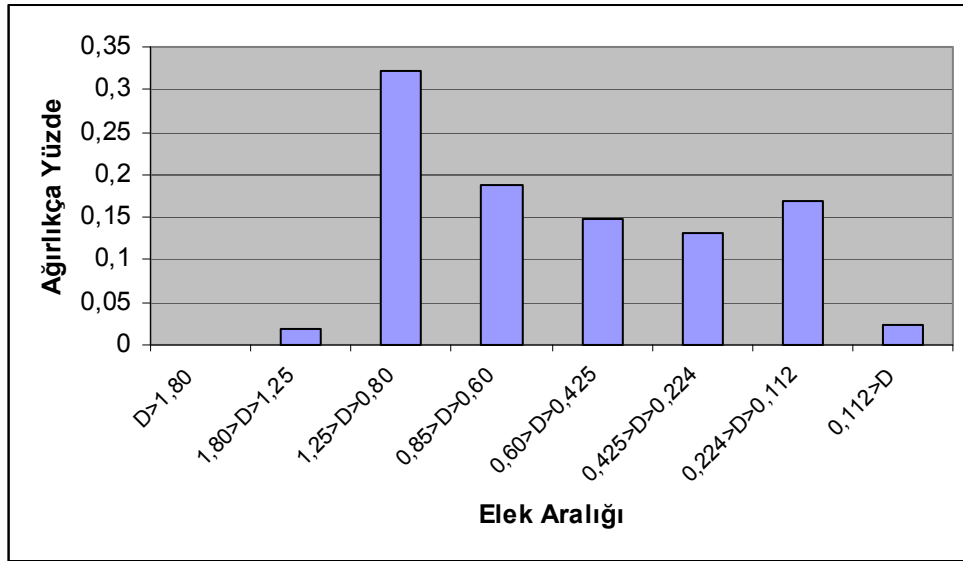
$$K = 540$$

## 5. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Dünyada endüstriyel ve bitkisel yağ olarak yaygın bir şekilde kullanılan soya yağının ülkemizdeki kullanımı da son zamanlarda artmaya başlamıştır. Buna bağlı olarak Soya fasulyesi tarımını yaygınlaştırmak amacıyla Tarım Bakanlığına bağlı birçok araştırma enstitüsü tarafından soya ıslah çalışmaları yapılmaktadır.

Bu bölümde, Çukurova Bölgesi Tarımsal Araştırmalar enstitüsünün (ÇUTAEM) deneme sahalarında yetiştirilen farklı çeşitte soya fasulyelerinin yağ verimleri belirlenmiş olup, bir soya çeşidi temel alınarak yağ verimine farklı ekstraksiyon yöntemlerinin etkileri incelenmiştir.

Soya fasulyeleri ekstre edilmeden önce öğütülerek tanecik boyutu küçültülmüş ve ortalama tanecik boyutu 0,367 mm olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.1’de soya fasulyelerinin farklı elek aralıklarındaki ağırlıkça yüzdeleri görülmektedir.

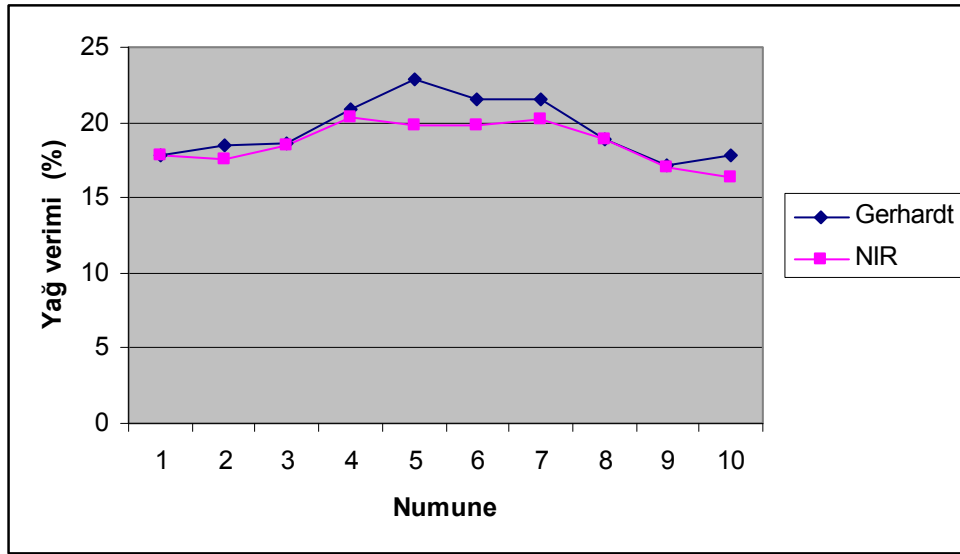


Şekil 5.1. Öğütülen soya numunelerinin her bir elektteki ağırlıkça yüzdeleri

Şekil 5.1’e göre, en fazla hammaddenin 0,80 ile 1,25 mm’lik elek aralığında biriktiği görülmektedir.

Kullanılan soya fasulyelerinin nem miktarları iki farklı yöntemle belirlenmiş olup her iki yöntemin birbiriyle ve literatür (Bockisch 1997) değerleri ile uyumlu olup, NIR ölçümleri sonucunda nem içeriğinin soya çeşitlerine bağlı olarak %6,08 ila %6,97 arasında değiştiği tespit edilmiştir Yağ verimleri belirlenen nem içeriklerine bağlı olarak kuru madde bazında hesaplanmıştır.

Yağlı tohumların yağ içeriklerini kısa sürede belirlemek için NIR spektroskopisi ile ölçümler yapılmaktadır. Bu yöntemde yağ elde edilmeyip sadece yağlı materyalin yağ içeriği kullanılan kalibrasyon programlarına bağlı olarak tespit edilmektedir. Metodun güvenilirliğini belirleyebilmek için yağ içeriği yüksek olan 3 soya çeşidi belirlenip geleneksel ısıtmalı Soxhlet ve Gerhard Soxhoterm ekstraksiyonuyla yağ elde edilmiş olup NIR ile belirlenen yağ verimleri ile kıyaslanmıştır (Şekil 5.2).

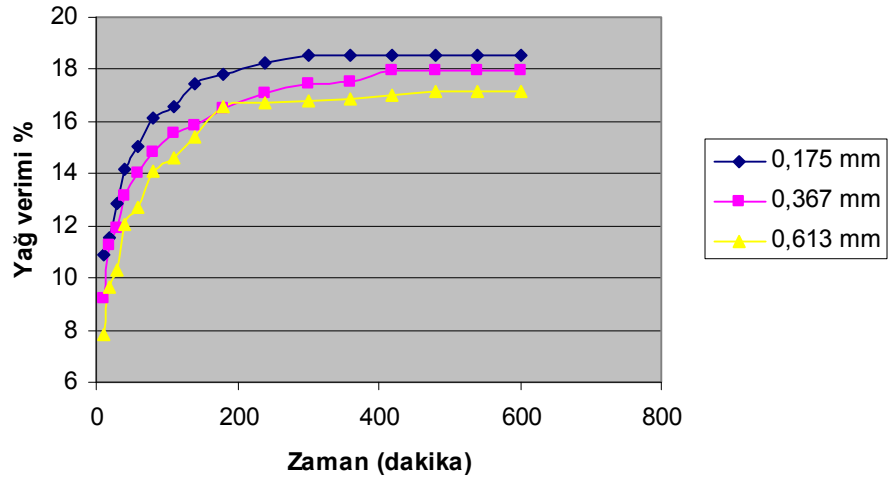


Şekil 5.2. Soya fasulyelerinin yağ verimlerinin farklı yöntemlere göre değişimi

Gerhardt yöntemi ile elde edilen yağ verimleri NIR sonuçları ile karşılaştırılmış olup her iki yöntemle belirlenen yağ içeriklerinin uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak yağ verimlerinde de NIR sonuçları kullanılmıştır.

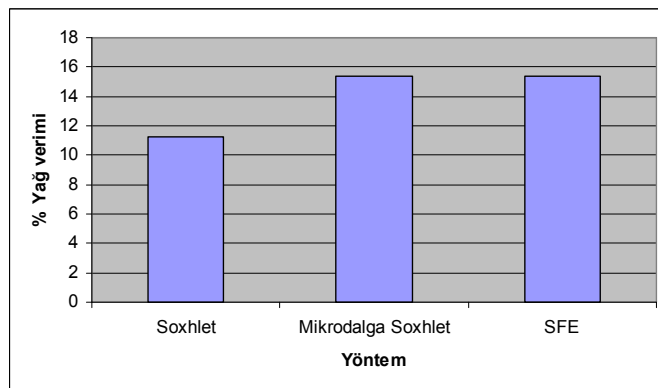
Partikül boyutunun yağ verimine etkisini belirlemek amacıyla 3 farklı partikül boyutunda (0,175-0,367-0,613 mm) soya fasulyesi Soxhlet

ekstraksiyonuna tabi tutulmuş olup, partikül boyutu arttıkça yağ veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.3).



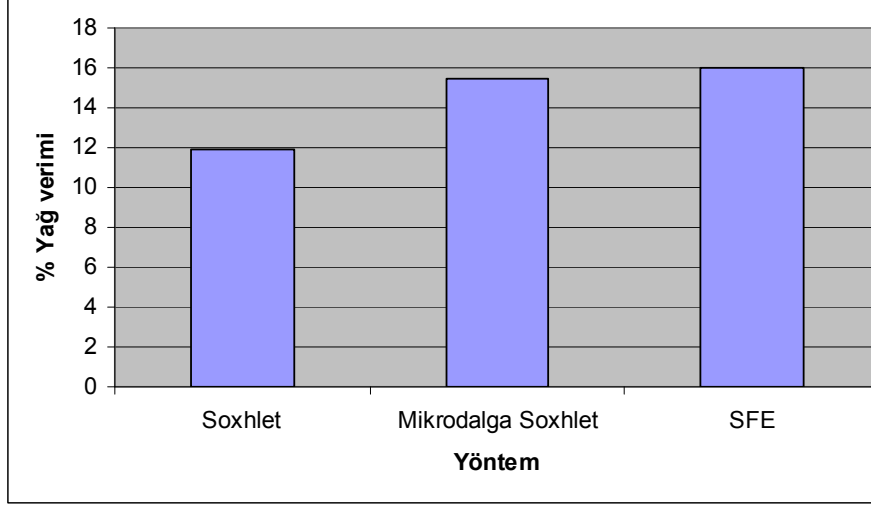
Şekil 5.3. Farklı partikül boyutlarındaki soya fasulyelerinin zamanla değişen ekstraksiyon verimleri

Ortalama partikül boyutundaki (0,367 mm) soya fasulyelerine geleneksel ve mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ve süperkritik akışkan ekstraksiyonları uygulanmış ve zamanla yağ verimi değişimi gözlemlenmiştir. Süre bazında verimlere baktığımızda 20, 30, 40 dakika sonucunda, geleneksel ve mikrodalga ısıtmalı Soxhlet, süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemleri ile elde edilen verimleri kıyaslanmıştır. Şekil 5.4’de yirmi dakika için elde edilen verimler görülmektedir.



Şekil 5.4. Yirmi dakika sonucunda elde edilen verimler

Şekil 5.5’de otuz dakika için elde edilen verimler görülmektedir.

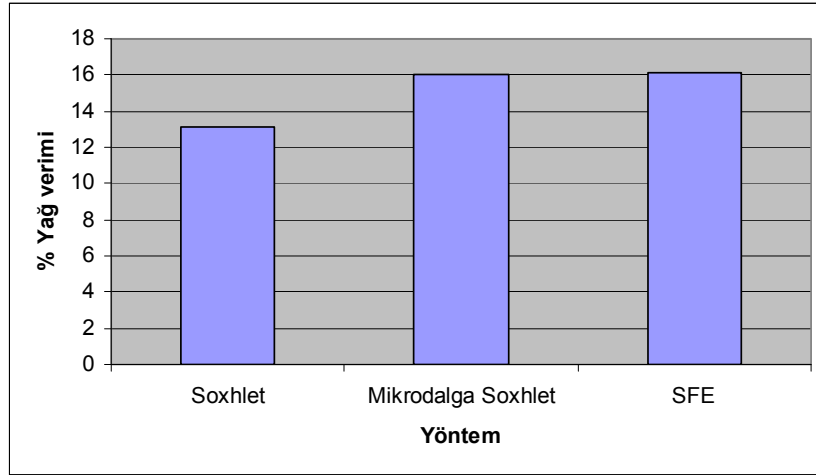


Şekil 5.5. Otuz dakika sonucunda elde edilen verimler

Şekil 5.4’e göre ilk yirmi dakikada mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ve SFE sonucunda elde edilen verimler birbirine oldukça yakındır. Geleneksel ısıtmalı Soxhlet sonucu elde edilen verim ise diğer yöntemlere göre düşük kalmıştır.

Şekil 5.5’e göre ekstraksiyon hızı ilk yirmi dakikaya göre aynı hızla devam etmiş ve mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ve SFE sonucunda elde edilen verimler geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen verime göre daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.6’da kırk dakika için elde edilen verimler görülmektedir. Kırk dakika sonucunda da ekstraksiyon hızında bir değişiklik olmamış ve mikrodalga ısıtma ile SFE birbirine oldukça yaklaşmıştır. Bu üç şekilden de anlaşılacağı gibi SFE ve mikrodalga ısıtmalı ekstraksiyon geleneksel ısıtma yöntemlerine göre oldukça hızlı ve kısa zamanda yüksek verim elde edilebilen yöntemlerdir.



Şekil 5.6. Kırk dakika sonucunda elde edilen verimler

Çizelge 5.1’de farklı yöntemlerde en uygun koşullarda elde edilen verimler görülmektedir.

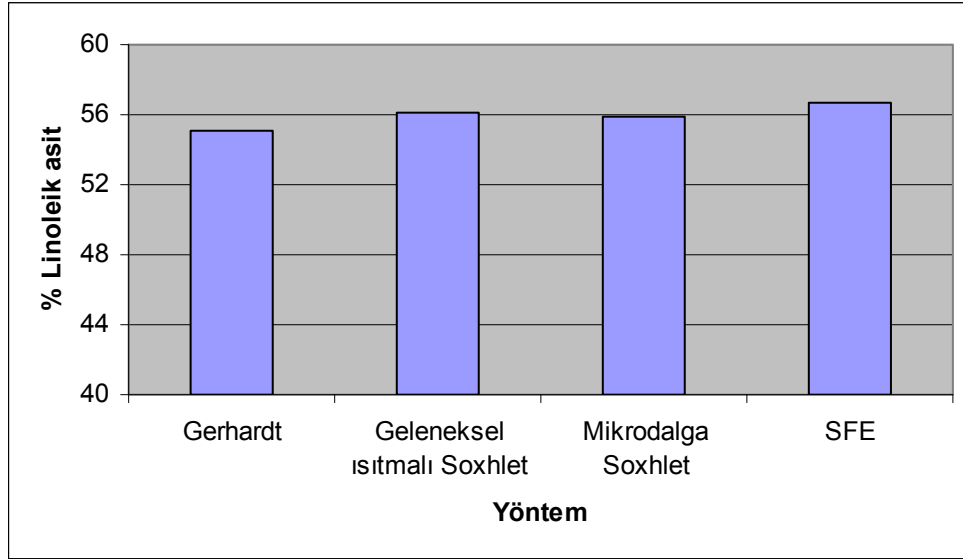
Çizelge 5.1. Farklı yöntemlerle en uygun koşullarda elde edilen yağ verimleri

Yöntem	Yağ verimi %	Zaman (dakika)
Geleneksel ısıtmalı Soxhlet	17,98	480
Mikrodalga ısıtmalı Soxhlet	17,65	50
Gerhardt	17,82	80
SFE	15,98	30
NIR	17,82	-

Çizelge 5.1’de aynı tipteki soya fasulyesine uygulanan farklı ekstraksiyon yöntemleri sonucunda elde edilen yağ verimleri ve elde edilme süreleri görülmektedir. Buna göre en yüksek verim geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilmiştir (%17,98). Ancak bu verimi elde etmek için gerekli süre sekiz saat gibi çok uzun bir süredir. Gerhardt yönteminde ise seksen dakikalık ekstraksiyon sonucunda %17,82 lik bir verim elde edilmiş ve bu verimde geleneksel ısıtmalı Soxhlet yönteminden elde edilen verime oldukça yakındır. Bu iki yönteme en yakın verim değeri mikrodalga ısıtma yöntemi ile elde edilmiştir. % 17,65 verim elli dakika sonucunda elde edilmiştir. SFE

sonucunda ise 30 dakikada %15,98 lık verim elde edilmiştir. Spektrofotometrik yöntem olan NIR cihazı ile yağ değerinin okunması sonucunda yine sonuçlara yakın bir değer bulunmuştur (%17,82). Bu yöntemle okuma yapma birkaç dakika içinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden zaman kazancı bakımından en uygun yöntemdir. Ekstraksiyon yöntemleri arasında ise elli dakikada elde edilen %17,65 lik verimle mikrodalga ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu en uygun yöntemlerden biridir.

Şekil 5.7’de soya yağının ana bileşeni olan linoleik asidin farklı yöntemlere göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.7. Farklı yöntemlerle elde edilen soya yağının linoleik asit içeriği

Farklı yöntemlerle elde edilen soya yağının ana bileşeni olan linoleik asit miktarı tüm yöntemler için hemen hemen aynı değer çıkmıştır. Bu yüzden yöntemler değişse de yağ asidi içeriği ve ana bileşen miktarı önemli oranda değişmemektedir.

Geleneksel ısıtmalı Soxhlet ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalardan elde edilen ekstraksiyon hız ifadelerinin hız sabitleri tanecik boyutu ile ters orantılı olarak değişmektedir. 0,175 mm tanecik boyutlu soya fasulyelerinin ekstraksiyon hız sabiti  $2,96 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  iken tanecik boyutu yaklaşık iki katına çıktığında hız sabiti 27 kat azalarak  $0,11 \times 10^{14} \text{ m}^{3,97} \text{ da}^{-1}$  değerine ulaşmaktadır. Bu

sonuçlarda bize tanecik boyutu azaltmanın ekstraksiyon için etken bir parametre olduğunu göstermektedir.

Ayrıca tanecik boyutunun ekstraksiyon hızına etkisi,

$$T = 540D^{0.46} \quad (3.8)$$

Eşitliği ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikten teorik olarak belirli bir tanecik boyutundaki soya fasulyelerinin içerdiği yağ miktarının %99'unu ekstre etmek için gerekli olan zaman kolaylıkla hesaplanabilir.

Ekstre edilen ve ham soya fasulyelerinin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntülerinden soya fasulyelerinin hücrelerinin parçalanarak içermiş olduğu yağın tamamının ekstre edildiğinin bir kanıtıdır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, soya fasulyesinin gerek nem ve gerekse yağ içeriğini belirlerken en hızlı yöntemlerden biri olan NIR ölçümlerinin doğruluk sınırlarında olduğu tespit edilmiş olup, diğer yöntemlere alternatif olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Farklı ekstraksiyon yöntemleri (geleneksel ısıtmalı Soxhlet, mikrodalga ısıtmalı Soxhlet, Gerhardt ve SFE) uygulanarak elde edilen soya yağlarının verim ve yağ kompozisyonu açısından kayda değer bir farklılık gözlenmediği belirlenmiştir. Ekstraksiyon süresi açısından değerlendirdiğimizde yaklaşık %17 yağ verimine SFE ve mikrodalga ısıtmalı ekstraksiyon yöntemiyle 50 dakikada ulaşıldığı görülmüştür. Diğer yöntemlerdeki ekstraksiyon sürelerinde önemli derecede fark olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bağlı olarak SFE yöntemine alternatif olarak mikrodalga ısıtmalı ekstraksiyon öngörülebilir.



## KAYNAKLAR

- Anonim (2007), Bitkisel yağ sanayicileri derneği  
<http://www.bysd.org.tr/>
- Anaç, H. ve Ertürk, Y.E. (2003), “Soya Fasulyesi”, TEAE-BAKIŞ, Sayı 2, Nüsha 6, 1-4.
- Ayuso, L.E.G., Velasco, J., Dobarganes, M.C., Castro, M.D.L., (2000)  
“Determination of the Oil Content of Seeds by Focussed Microwave-Assisted Soxhlet Extraction” Chromotographia, **52**, 103-108.
- Başoğlu, F. (2006), Yemeklik Yağ Teknolojileri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Bayar, R., Yılmaz, M., (2004) “Türkiye’de Soya Fasulyesi ve Önemi”,  
Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi, ISSN 1303-1504, 1-12.
- Bockisch, M. (1997), “Fats and Oil’s Handbook”, AOCS press, USA.
- Brunner, G., (1994), “Gas Extraction, Steinkopff Darmstadt, Germany.
- Gandhi, A.P., Joshi, K.C., Jha ,K.C., Parihar, V.S., Srivastav, D.C., Raghunadh, P., Kawalkar, J., Jain, S.K., Tripathi, R.N. (2005), “Studies on Alternative Solvents for the Extraction of Oil-I Soybean,” International Journal of Food Science and Technology, **38**, 369-375.
- Gunstone, F.D., (2004), “The Chemistry of Oils and Fats,” Blackwell Publishing, USA.
- Gündüz, T., (2005), İnrümental Analiz, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Hatırlı, S.A., Demircan, V., Aktaş, A.R., (2002), “Ayçicek ve Soya Yağı İthalat Talebinin Analizi”, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, **15**(2), 71-79.
- Helrich, K., (1990), “Official Methods of Analysis of the Association of Offical Analytical Chemist,” 15<sup>th</sup> Ed., Ass of off. Analy. Chem. Inc., Virginia, USA.
- Hou,G., Ablett, G.R., Pauls, K.P., Rajcan, I. (2006), “Enviromental Effects on Fatty Acid Levels in Soybean Seed Oil,” JAOCS, **83**, 759-763.
- İlisulu, K. (1983), “Türkiye ekonomisi açısından soyanın önemi”, İktisadi Araştırmalar Vakfı, 17-33, İstanbul.

- Kansal, S., Sharma, A., Gupta, M.N. (2006), "An integrated process for obtaining oil, protease inhibitors and lectin from soybean flour," *Food Research International*, **39**, 499-502.
- Kappe, C.O., Stadler, A., (2005), *Microwaves in Organic Chemistry and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, USA.
- Kaufmann, B., Christen, P., (2002), "Recent Extraction Techniques for Natural Products: Microwave-Assisted Extraction and Pressurised Solvent Extraction," *Phytochemical Analysis*, **13**, 105–113.
- Kayahan, M. (2003), "Yağ Kimyası," ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- King, J. W., List, G.R., (1996), "Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry," AOCS Pres, USA.
- Kingston, H.M., Haswell, S.J., (1997), *Microwave- Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, USA.
- Kolsarıcı, Ö., Gür, A., Başalma, D., Kaya, M.D., İşler, N., Yağlı Tohumlu Bitkiler Üretimi,
- Letellier, M., Budzinski, H. (1999), "Microwave Assisted Extraction of Organic Compounds," *Analisis*, **27**, 259–271.
- Li, H., Pordesimo, L., Weiss, J. (2004), "High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans," *Food Research International*, **37**, 731-738.
- Lin, Y., Brauer, R. D., Laintz, K. E., Wai, C. M., (1993), "Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated  $\beta$ - Diketone," *Anal. Chem.*, **65**, 2549-2551.
- Liu, K., (2004), *Soybeans as Functional Foods and Ingredients*, AOCS Press, USA.
- Matthaus, B., Bruhl, L. (2001), "Comparison of Different Methods for Determination of the Oil Content in Oilseeds," *JAOCS*, **78**, 95-102.
- Mc Cabe, L.W., Smith, J.C., Harriot, P. (1993), *Unit Operations of Chemical Engineering*, Mc Graw Hill, New York.
- Moraes, M.L., Vilegas, J.H.Y., Lancas, F.M., (1997), "Supercritical Fluid Extraction of Glycosylated Flavonoids from *Passiflora* leaves," *Phytochemical Analysis*, **8**, 257–260.

- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., (2001), Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Denizli.
- Nodar, M.D., Gomez, A.M., Ossa, E.M. (2002), “Characterization and Process Development of Supercritical Fluid Extraction of Soybean Oil,” Food Science Technology International, **8**, 337-342.
- Paule, B.J.A., Meyer, R., Moura-Costa, L.F., Bahia, R.C., Carminati, R., Regis, L.F., Vale, V.L.C., Freire, S.M., Nascimento, I., Schaer, R., Azevedo, V. (2006), “Three-phase partitioning as an efficient method for extraction/concentration of immunoreactive excreted-secreted proteins of *Corynebacterium Pseudotuberculosis*,” Protein Expression & Purification (PEP), **34**, 311-316.
- Perry, R.H., D.W. Green, (1997), “Perry's Chemical Engineers Handbook,” 7th ed. McGraw-Hill, New York, USA.
- Sharma, A., Khare, S.K., Gupta, M.N. (2002), “Three phase partitioning for extraction of oil from soybean,” Bioresource Technology, **85**, 327-329.
- Shah, A., Sharma, A., Gupta, M.N. (2004), “Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning,” Industrial Crop and Products, **20**, 275-279.
- Sun, Y., (2002), Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering, Marcel Dekker Inc., USA.
- Swern, D. (1982), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley and sons, **2**, 175-246, USA.
- Taylor, L.T., (1996), Supercritical Fluid Extraction, John Wiley and sons, USA.
- The United States Pharmacopoeia (U.S.P. XXII), (1990), Mark Printing Co. Easton, USA.
- Topaç, B. (2007), “Hızlandırılmış Solvent Ekstraksiyonu”, Kimya Teknolojileri, **73**, 56–60.
- Tosun, M. (2003), Bitkisel Sıvı Yağlar Sektör Araştırması, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., GA/03-1-2, Ankara.
- T.U.İ.K., “Türkiye İstatistik Kurumu”, (2007), *Soya yağı ve soya fasulyesinin son 5 yıllık ithalat değerleri*.
- T.S.E., Türk Standartları Enstitüsü, (2006), *Yemelik soya yağı*, T.S.E. 890.

- Wan, J.P., Wakelyn, P.J. (1997), *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, AOCS Press, USA.
- Warner, K., Dunlap, C. (2006), "Effects of Expeller-Pressed/Physically Refined Soybean Oil on Frying Stability and Flavor of French-Fried Potatoes," *JAOCS*, **83**, 435-441.
- Weir, A.D., Omielan, J., Lee, E.A., Rajcan, I. (2005), "Use of NMR for Predicting Protein Concentration in Soybean Seeds Based on Oil Measurements," *JAOCS*, **82**, 87-91.
- Yazıcı, F., Hurşit, A.K., dervişoğlu, M., Temiz, H., (2000), *Soya gıda Olarak Kullanımı*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Samsun.
- Zuin, V. G., Yariwake, J.H., BICCI, C., (2003), "Fast Supercritical Fluid Extraction and High-Resolution Gas Chromatography With Electron-Capture and Flame Photometric Detection for Multiresidue Screening of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Brazil's Medicinal Plants," *Journal of Chromatography*, **985**, 159-166.