

131410 12

**KOLZA (*Brassica napus* O.) TOHUMU
YAĞININ ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU
VE KARAKTERİZASYONU**

HALUK KARALI
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT- 1998

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın her aşamasında, beni yönlendiren, ilgi, anlayış ve desteğini esirgemeyen danışmanım, Doç. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a,

Çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden yararlandığım, Yrd. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS'e,

Çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen başta Yrd. Doç. Dr. H. Ferdi GERÇEL'e, Yrd. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a, Öğr. Grv. Nurgül ÖZBAY'a, Araş. Grv. Dilek ANGIN'a, bilgisayar operatörü Necmettin ESER'e, hammaddenin temin edilmesini sağlayan İlhami DEMİR'e ve tüm arkadaşlarıma,

ve, her zaman desteğini yanımda gördüğüm değerli AİLEM'e,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOLZA (*Brassica napus Oleifera*) TOHUMU YAĞININ ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU VE KARAKTERİZASYONU

Haluk KARALI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Şubat - 1998, 64 Sayfa

Bu çalışmada bir yağ bitkisi olan kolza(*Brassica napus O.*) tohumundan çözücü ekstraksiyonu ile sabit yağ üretimi laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır.

Erzurum'un Oltu ilçesinden 1996 yılında temin edilen kolza tohumlarının kurutulması, kırılması ve elenerek çeşitli parçacık boyutları oluşturulmasından sonra elde edilen hammaddeler ile gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak teknik hekzan kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda kuru madde bazında kolza tohumlarının ortalama % 45 sabit yağ içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda farklı tanecik boyutları, zaman, hammadde/ çözücü oranı ve ekstraksiyon yöntemi denenmiştir. Elde edilen yağın, sabunlaşma sayısı, iyot sayısı, asit sayısı, ester sayısı, kırılma indisi ve yoğunluk gibi fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca ekstraksiyon sonucu elde edilen kolza posasının %16.1 ham selüloz ve % 18 ham protein içerdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolza, *Brassica napus O.*, Sabit Yağ, Ekstraksiyon,

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SOLVENT EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF
RAPESEED OIL (*Brassica napus Oleifera*)****HALUK KARALI****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Ö. Mete KOÇKAR****February - 1998, Page 64**

In this experimental study were investigated fixed oil production by the used solvent extraction of rapeseed (*Brassica napus O.*)

The rapeseed which obtained from Oltu (Erzurum) region in 1996, were dried, crushed, sieved before experimenting. Technical grade hexane was used as solvent.

It was found that rapeseed contains between % 45 fixed oil on dry basis.

In the studies, different particle size, time, solid / solvent ratio and extraction method was tried.

Physicochemical properties of the oil obtained were investigated for saponification number, iodine number, acid number, ester value, refractive index and specific gravity. Further the exhausted meal contained % 16.1 raw cellulose and % 18 raw protein.

Key Words: Rapeseed, *Brassica napus O*, Fixed Oil, Extraction,

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	2
2.1. Kolzanın Tarihçesi ve Sistematikteki Yeri	2
2.2. Kolzanın(<i>Brassica napus</i> O.) Botanik Özellikleri.	2
2.3. Kolzanın Yayılış Alanları	3
2.4. Kolzanın Kullanım Alanları.	4
2.4.1. Kolza yağının dizel yakıt olarak kullanılması.	5
2.5. Kolzanın Ekonomik Önemi	7
2.6. Kolza Tohumu Bileşimi	8
2.6.1. Kolza yağının bileşimi.	10
2.6.2. Kolza yağının yağ asitleri bileşimi	10
2.6.3. Kolza yağında çözünen yağ olmayan bileşikler.	11
2.6.4. Kolza tohumunun posası	12
2.6.5. Kolza posasının ıslahı.	14
2.7. Yağlar Hakkında Genel Bilgiler.	15
2.8. Yağlı Tohum Ekstraksiyonu	18
2.8.1. Mekanik ekstraksiyon	18
2.8.2. Ön preslemeli çözücü ekstraksiyonu	18
2.8.3. Doğrudan çözücü ekstraksiyonu.	19
2.9. Hammaddenin Hazırlanması	22
2.9.1. Yağlı tohumların kırılması ve kabuklarının ayrılması	22
2.9.2. Kırılmış tohumların ısıtılması	23
2.9.3. Pullama (Flaking)	24
2.10. Ekstraksiyon Aşamasında Etkili Faktörler	26
2.10.1. Ekstraktörün yapısı	26
2.10.2. Çözücü özellikleri	27
2.10.3. Parçacık boyutunun etkisi.	28
2.10.4. Ekstraksiyon sıcaklığı	29
2.10.5. Nem	30
2.10.6. Misella değişimi	31

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1. Hammaddenin Özellikleri	32
3.1.1. Yağlı tohumun nem tayini.	32
3.1.2. Yağlı tohumun kül miktarı tayini	32
3.1.3. Yağlı tohumun fiziksel özellikleri.	33
3.1.4. Yağlı tohum posasında ham protein tayini	33
3.1.5. Yağlı tohum posasında HCl' de çözünmeyen kül tayini.	34
3.1.6. Yağlı tohum posasında ham selüloz tayini	35
3.2. Hammaddenin Hazırlanması.	35
3.2.1. Kolza tohumlarının kurutulması.	35
3.2.2. Kolza tohumlarının öğütülmesi	36
3.2.3. Öğütülen kolza tohumlarının elek analizi	36
3.3. Çözücünün Distillenmesi	36
3.4. Sabit Yağ Ekstraksiyonu	36
3.4.1. Soxhlet ekstraksiyonu.	37
3.4.2. Kaynatmalı ekstraksiyon	38
3.5. Kolza Yağının Fizikokimyasal Özellikleri.	39
3.5.1. Sabunlaşma sayısı	39
3.5.2. Sabunlaşmayan madde.	39
3.5.3. Asit sayısı	40
3.5.4. İyot sayısı	41
3.5.5. Ester sayısı.	41
3.5.6. Kırılma indisi	41
3.5.7. Yoğunluk.	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	43
4.1. Hammaddenin Özellikleri	43
4.1.1. Kolza tohumunun nem miktarı.	43
4.1.2. Kolza tohumunun kül miktarı	43
4.1.3. Kolza tohumunun fiziksel özellikleri	43
4.1.4. Kolza tohumu posasındaki ham protein miktarı	44
4.1.5. Kolza tohumu posasında HCl'de çözünmeye kül miktarı	44
4.1.6. Kolza tohumu posasında ham selüloz miktarı	44
4.2. Hammaddenin Hazırlanması	44
4.2.1. Kolza tohumlarının kurutulması	44
4.2.2. Kolza tohumlarının öğütülmesi	45
4.2.3. Elek analizi.	45
4.3. Çözücünün Distillenmesi.	47

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
4.4. Sabit Yağ Ekstraksiyonu	47
4.4.1. Soxhlet ekstraksiyonu.	47
4.4.2. Kaynatmalı ekstraksiyon	53
4.5. Kolza Yağının Fizikokimyasal Özellikleri	55
4.5.1. Kolza yağının sabunlaşma sayısı	55
4.5.2. Kolza yağında sabunlaşmayan madde miktarı.	56
4.5.3. Kolza yağının asit sayısı.	56
4.5.4. Kolza yağının iyot sayısı	56
4.5.5. Kolza yağının ester sayısı	56
4.5.6. Kolza yağının kırılma indisi.	56
4.5.7. Kolza yağının yoğunluğu	56
5. ELDE EDİLEN SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.	58
6. KAYNAKLAR.	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Sürekli ön preslemeli çözücü ekstraksiyonu yöntemi akım şeması (Parkin, 1950)	19
2.2.	Sürekli doğrudan çözücü ekstraksiyonu yöntemi akım şeması (Parkin, 1950)	20
2.3.	Pul kalınlığının ekstraksiyon hızına etkisi(Karnowsky, 1949)	25
2.4.	Sıcaklığın ekstraksiyon hızına etkisi(Karnowsky, 1949)	30
3.1.	Distilasyon deney düzeneği	37
3.2.	Soxhlet deney düzeneği	38
4.1.	Öğütülmüş hammaddenin parçacık boyutu ağırlık %'si dağılımı	45
4.2.	$D_p = 0.850$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	48
4.3.	$D_p = 0.600$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	49
4.4.	$D_p = 0.425$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	50
4.5.	$D_p = 0.224$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	51
4.6.	Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi	52
4.7.	Kaynatmalı ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Kolza üreten bazı ülkelerde ekim alanı üretim ve tane verimi (Öğütçü, 1980)	4
2.2. Bazı bitkisel yağlar ve dizel yakıtın fiziksel özellikleri (Bettis, 1982)	6
2.3. Bazı bitkisel yağlar ve dizel yakıtın performans karakteristikleri (Bettis, 1982)	6
2.4. 1985 Yılında dünya' daki bitkisel yağ üretimi (Stage, 1988)	7
2.5. 1975-1980 yılları arasında yurdumuzda kolza üretimi (Yazıcıoğlu, 1983)	8
2.6. Kuru kolza tohumu bileşenlerinin öz ve kabukta dağılımı (Youngs, 1967)	9
2.7. Kolza tohumu bileşimi (Yazıcıoğlu, 1983)	9
2.8. Kolza yağının fizikokimyasal özellikleri	10
2.9. Kolza yağının yağ asitleri bileşimi	11
2.10. Başlıca yağlı tohum posalarının kimyasal bileşimi (Rutkowsky, 1971)	12
2.11. Doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları (Swern, 1979)	17
4.1. Kolza tohumunun fiziksel özellikleri	43
4.2. Yapılan tayinlerin toplu sonuçları	44
4.3. Elek analizi sonuçları	46
4.4. Kolza tohumunun ortalama tanecik boyutunun hesabı	46
4.5. $D_p = 0.850$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	48
4.6. $D_p = 0.600$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	49
4.7. $D_p = 0.425$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	50
4.8. $D_p = 0.224$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi	51
4.9. Soxhlet ekstraksiyonunda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi	52
4.10. Kaynatmalı ekstraksiyonunda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi	54
4.11. Laboratuvar ölçekte elde edilen kolza yağının özellikleri	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- C** : Posada kalan yağ
D : Difüzyon katsayısı
 $\underline{D}_P$: Ortalama parçacık boyutu (mm)
 D_P : Parçacık boyutu (mm)
F : Pul kalınlığı (mm)
K : Ekstraksiyon sabiti
 M_0 : Yağın viskozitesi (centipoise)
 M_S : Çözücünün viskozitesi (centipoise)
 N_{HCl} : Hidroklorik asitin normalitesi (N)
 N_{KOH} : Potasyum hidroksitin normalitesi (N)
T : Sıcaklık
 V_{HCl} : Harcanan hidroklorik asit miktarı (ml)
 V_{KOH} : Eklenen potasyum hidroksit miktarı (ml)
- a** : Piknometrenin ağırlığı (g)
b : Titrasyonda harcanan sodyum hidroksit miktarı (g)
c : Toplama erlenine alınan sülfürik asit çözeltisi miktarı (g)
f : “Piknometre + yağ” ağırlığı (g)
g : “Piknometre + su” ağırlığı (g)
m : Alınan numune miktarı (g)
 m_0 : Kabın ağırlığı (g)
 m_1 : Yapılan işlemde önce kap ve alınan örneğin toplam ağırlığı (g)
 m_2 : Yapılan işlemde sonra kap ve alınan örneğin toplam ağırlığı (g)
n : Ekstraksiyon sabiti
t : Zaman

ABD : Amerika Birleşik Devletleri

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

1. GİRİŞ

Dünya’ da ve Türkiye’ de nüfusun hızla artışı ve teknolojinin gelişimine paralel olarak enerji ve tüketim maddelerine olan gereksinimin de artışı yemeklik ve endüstriyel yağa olan istemi artırmakta ve farklı kaynaklardan yararlanma yolları araştırılmaktadır.

Ülkemizde yemeklik ve endüstriyel yağ üretim rakamları incelendiğinde, ülkemiz üretiminin yetersiz olduğu ve üretim açığının dış alımlarla karşılandığı görülmektedir. Ülkemizde ham yağ üretiminin %97’si ayçiçek, zeytin ve pamuktan, geriye kalan %3’ü de haşhaş, keten, kenevir, soya, kolza, yerfıstığı ve aspir gibi yağlı tohumlardan karşılanmaktadır. Yine ülkemizde, artan enerji gereksinimi ve yakın gelecekte ortaya çıkabilecek enerji sorunu bizleri ikincil kaynakları daha ayrıntılı bir şekilde değerlendirmeye yönlendirmektedir. Bu kaynak azlığından dolayı yeni olanakların araştırılması amacıyla bu çalışmada, kolza yağının değerlendirilebilirliği incelenmiştir.

Kolza, son yıllarda dünyada en fazla gelişme gösteren yağ bitkisi olmuştur. Diğer yağ bitkilerinin hemen hemen tamamı yazlık olarak yetiştirilirken, kolza hem yazlık hem de kışlık olarak yetiştirilmekte ve erken olgunlaştığından haziran ortalarında hasat edilebilmektedir. Bu da belli kapasite ile çalışan yağ fabrikalarımızın çalışma sürelerinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca kolzadan birim alandan fazla ürün sağlanması, yağ veriminin yüksek oluşu ve az masraf yapılan bir bitki olması nedeniyle onun çok ucuza elde edilen bir bitkisel yağ olduğu fikrinde birleşmiştir.

Kolza yağının yemeklik ve endüstriyel yağ olarak kullanımı dışında son yıllarda bir takım işlemlerden geçirilmek suretiyle dizel yakıtı eşdeğer bir yakıt olarak kullanılması gündemdedir. Bu nedenle, petrol ihtiyacının büyük bir kısmını dış alımlarla sağlayan ülkemiz için de kolzanın büyük bir ekonomik katkı sağlaması mutlaktır.

Türkiye’de bu bitkinin gelişmesini önleyen faktör ise, 1980’li yıllarda ortaya çıkan ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinen kolza yağının içindeki erusik asit miktarının yüksek olmasıdır. Ancak son yıllarda bilim adamlarının araştırmaları sonucunda erusik asit miktarını %1’in altına düşürülmüştür. Bundan sonra kolza yakın gelecekte yurdumuzda artan oranlarda ortaya çıkan bitkisel yağ açığını kapatabilecek potansiyele sahip görünmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde kolza (*Brassica napus O.*)’nın tarihçesi, sistematikteki yeri, botanik özellikleri ve yayılış alanları hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca ekonomik önemi, yağ üretim yöntemleri, yağlı tohum ekstraksiyonunda gerçekleşen işlemler ve ekstraksiyon aşamasındaki etkili faktörlere yer verilmiştir.

2.1. Kolzanın Tarihçesi ve Sistematikteki Yeri

Kökeni kesin olarak bilinmemekle birlikte kolza en eski kültür bitkisidir. Henüz yabani çeşitleri bulunamamıştır. Bazı araştırmacılar ketenciğin kültür formu olduğunu söylemektedirler. Eski araştırmacıların bir kısmı lahana (*Brassica oleracea*) ile yağ şalgamının (*Brassica rapa*) melezi olduğunu kabul etmişlerdir.

Tarihçesi hakkında tatmin edici bilgiler mevcut olmamasına rağmen lahananın (*Brassica oleracea*) milattan önce Romalılar ve Yunanlılar tarafından kullanıldığına dair kayıtlar mevcuttur. Hindistan Sanskrit yazıtlarında yazlık kolzaya ait bilgiler M.Ö 2000-1500 yıllarında bulunmuştur. Sinskaia Avrupa ve Asya’da bulduğu kolza çeşitlerinde formların farklılığı üzerine yaptığı araştırmalardan sonra yağ şalgamının kökeninin Orta Asya olduğu, kışlık yağ şalgamlarının da Akdeniz çevre orijinli olduğunu ileri sürmüştür. İlk defa 1883 yılında Metzger bugünkü kolzayı kesin ve doğru olarak bulmuştur. Muhtemelen Akdeniz bölgesinin Güneybatı Avrupa ülkelerinde çıkmış olabileceği varsaymaktadır[1].

Kolza ismi Türkçe’ye Fransızca dilinden gelmiştir. Bu bitki ayrıca Slav dilinden alınan “Rapitsa” ismi ile de bilinmektedir. Bu bitkiye Almanlar “Raps”, İngiliz ve Amerika’lılar “Rape”, Hollanda’lılar ise “Raap” demektedirler[2].

2.2. Kolzanın (*Brassica napus O.*) Botanik Özellikleri

Kolza bitkisi Cruciferea familyasının *Brassica Compestris* adı altında toplanan *Brassica rapa*, *napus*, *oleifera*, *glanca* ve diğer bazı benzeri türlerden oluşmaktadır.

Yaz, kış ekilebildiğinden dünyanın hemen hemen her bölgesinde yetişebilmektedir. Kolza bitkisi 60 cm den 200 cm ye kadar boylanabilmektedir. Kökü çok hızlı bir şekilde derinlere inebilen kazık bir köke sahiptir. Kök kalınlığı baş parmak kalınlığındadır. Sapları ise sert, kuvvetli 1.5-2.0 cm çapında dik ve odunsu bir yapıya sahip olup rengi mavimsi yeşil bir görünümündedir. Olgunlaşmaya başlaması ile beraber sararmaya ve gevrek bir yapı almaya başlar. Kolza yaprakları koyu yeşil mavimtrak bir renktedir. Yapraklar genellikle çıplak, parlak ve özellikle bitkinin alt yaprakları oldukça büyüktür. Kolzanın meyvesine harnup denir. Harnuplar ana sapa ve yan dallara daha dik açı yapan bir meyve sapı ile bağlanmıştır. Harnup uzun, yuvarlak veya dört köşeli olup uzunluğu 4.5-11cm çapları ise 3.5-5.5 mm dir. Meyve sapı 2-2.5 cm olup oldukça uzundur. Olgulaşma ile birlikte meyve kabuğu çatlar ve tohumlar görülür, tohum ortası plesenta zarı ile ayrılmış iki meyve gözünden ibarettir. Tohum çapları 2-2.5 mm arasında olup koyu siyah renktedir. Tohum kabuğu düzdür. Tohumlar olgunlaştıkça renk koyulaşır. 1000 tane ağırlığı 4-7 gr dır. Sabit yağ kolzanın tohumundan çıkartılır ve yağ oranı yüksektir[1].

2.3. Kolzanın Yayılış Alanları

Kolza Avrupa'nın büyük bir kısmına ve Asya'nın birçok bölgelerine yayılmıştır. Asya ülkelerinden özellikle Hindistan ve Çin ana yetiştirme bölgesi kabul edilmiştir. Yazlık ve kışlık çeşitleri bulunan kolza bitkisinin önemli yayılış bölgeleri Güney İsveç, Danimarka, Almanya, Hollanda, Belçika, Kuzey Fransa ve Kanada gibi yüksek hava nemine sahip bölgelerdir[1].

Türkiye'de kolza ziraatı 1. Dünya savaşıdan sonra Bulgaristan ve Romanya'dan gelen göçmenler tarafından başlatılmıştır. 1939 yılında 210 hektar kadar ekildiği bilinmektedir[3].

Önemli miktarda kolza yetiştiren ülkelerin ekiliş alanları ve üretim miktarları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kolza üreten bazı ülkelerde ekim alanı, üretim ve tane verimi[1]

Ülkeler	Ekim alanı (1000 Hektar)	Üretim (1000 Ton)	Verim (Kg/Hektar)
Almanya	153	3718	2430
İsveç	153	3137	2050
Fransa	306	6237	2030
Polonya	312	5803	1860
Kanada	1429	1415	990
Pakistan	520	2861	550
Hindistan	3847	1813	510
Çin	2479	1190	430
Türkiye	4.1	5.9	1439

✧ 2.4. Kolzanın Kullanım Alanları ✧

Kolza bir yağ bitkisidir. Eski yıllarda yağ şalgamı ile birlikte ileri bir kültür bitkisi sayılıyordu. Çünkü o zamanlar insanların yemeklik yağ gereksinimlerini kolza bitkisi karşılıyordu. Diğer taraftan aydınlatma yağı olarak kandillerde kullanıldı, uzun seneler Kuzey Avrupa ülkelerinde petrol ve türevleri bulununcaya kadar makine yağı olarak tüketildi. Ayrıca harp yıllarında İngiltere ve Kanada'da kolza yağı deniz motorlarında yakıt olarak kullanılmıştır[4].

Halen kolza yağı; dericilikte, tıpta, sabun ve kozmetik maddeler yapımında kullanılmakla birlikte kauçuk katkı yağı olarak[5], Lityum, Kalsiyum, Sodyum sabunları halinde yağlama yağı[6], yarı kuruyan yağ olmasından dolayı boya, vernik ve lak yağı olarak[7] ve dağılmayan özel mürekkep yapımında katkı yağı olarak[8] kullanılmaktadır.

Yemeklik yağ olarak ilk kez Avrupa'da 17. yüzyılda Belçika'da kültüre alınan kolza tohumlarından elde edilen yağ ile kullanılmaya başlandı ve o zamandan beri yağ

Çizelge 2.2. Bazı bitkisel yağlar ve dizel yakıtın fiziksel özellikleri[13]

Yağ tipi	Özgül ağırlık		Kinematik viskozite		Yanma ısısı	
	g / ml	oran	mm ² / s	oran	KJ / lt	oran
Ayçiçek yağı	0.92	1.08	34.9	12.0	36473	0.95
Linoleik ayçiçek yağı	0.93	1.09	23.3	11.1	36481	0.95
Oleik ayçiçek yağı	0.92	1.08	42.1	14.5	36162	0.94
LEAR	0.92	1.08	39.0	13.4	36720	0.95
HEAR	0.91	1.07	51.0	17.6	36552	0.95
Dizel	0.85	1.00	2.9	1.00	38473	1.00

Çizelge 2.3. Bazı bitkisel yağlar ve dizel yakıtın performans karakteristikleri[13]

Yağ tipi	Güç	Yakıt tüketimi		Özgül enerji	Isıl etkinlik
	kw	kg / saat	lt / saat	kw saat / lt	%
Ayçiçek yağı	29.5	10.1	10.9	27.0	26.7
Linoleik ayçiçek yağı	29.5	10.4	11.2	26.4	26.0
Oleik ayçiçek yağı	30.0	10.2	11.0	27.2	27.0
LEAR	29.7	10.2	11.1	26.9	26.5
HEAR	29.4	10.0	10.9	26.9	26.5
Dizel	29.5	9.7	11.4	25.9	24.2

Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi özgül ağırlık,yakıt tüketimi ve performans karakteristiklerinin dizel yakıta göre farklı olmadığı, ancak dizel yakıtın viskozitesinin diğer bitkisel yağların viskozitelerine göre 11 ile 17 kat arasında daha fazla olduğu belirlenmiştir[13]. Bu bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması için viskozitelerinin azaltılmalıdır. Kinematik viskozitenin azaltılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kullanılan yöntemde; yağın içerdiği trigliseritler

önce metanollü sodyum hidroksit ile sabunlaştırılması, takiben metanollü borontriflorür ile yağ asitleri metil esterleri haline dönüştürülür. Bu sayede $39.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ olan kinematik viskozite $5.57 \text{ mm}^2/\text{s}$ ' ye düşürülmüştür. Ayrıca diğer özelliklerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir[12]. Yapılan ekonomik incelemelerde bitkisel yağlardan elde edilen yakıtın maliyetinin dizel yakıta göre daha ucuz olduğu bulunmuştur[13].

✧ 2.5. Kolzanın Ekonomik Önemi ✧

Kolza bitkisi kolay yetişmesi ve ürün verimliliğinin yüksek oluşu sebebiyle dünyada üretilen çeşitli yağ bitkileri arasında üst sıralarda yer almaktadır.1985 yılında dünyadaki bitkisel yağ üretimi Çizelge 2.4' de verilmiştir[14].

Çizelge 2.4. 1985 yılında dünyadaki bitkisel yağ üretimi [14]

Bitkisel yağ	1000 Ton/Yıl	Ağırlıkça Yüzde
Soya yağı	14019	29.19
Palmiye yağı	6921	14.41
Ayçiçek yağı	6554	13.64
Kolza yağı	6109	12.72
Pamuk tohumu yağı	3810	7.93
Yerfıstığı yağı	2866	5.97
Hindistan cevizi yağı	2525	5.26
Zeytin yağı	1666	3.47
Mısır özü yağı	1024	2.13
Palmiye çekirdeği yağı	910	1.90
Keten tohumu yağı	684	1.42
Susam yağı	544	1.13
Hint yağı	400	0.80

Yurdumuzda yağlı tohumların ziraatinin geliştirilmesi için 23. Ağustos. 1978 tarih ve 7/15902 sayılı bakanlar kurulu kararı ile Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. görevlendirilmiştir. Bu önlemler ile 1978/1979 yılında kolza ekim alanının 40000 hektara çıkması öngörülmüştür. Fakat bu sıralarda kolza yağının yüksek erusik asit içermesi nedeniyle sağlığa zararlı olduğu yayıldı ve bu suretle istenilen rakama ulaşamadı. Çizelge 2.5’de yurdumuzda son 6 yıllık kolza ziraati ve üretilen tohum miktarı gösterilmiştir[15].

Çizelge 2.5. 1975-1980 yılları arasında yurdumuzda kolza üretimi[16]

	1975	1976	1977	1978	1979	1980	Ortalama
Ekim alanı, (hektar)	381	4100	9350	9000	27500	10000	10050
Üretim, (ton)	464	5900	13800	12600	43000	11500	14544

Ancak bu durum günümüzde düşük erusik asitli tohumların elde edilmesiyle yeniden üretimin artacağı beklenebilir. Devlet planlama teşkilatının verilerine göre kolza tohumu ve yağının dışsatımına dair bilgiye rastlanmamıştır[15].

2.6. Kolza Tohumunun Bileşimi

Kuru kolza tohumlarının başlıca bileşenleri; yağ, protein ve ham lif olarak adlandırılan selülozik maddelerdir. Çizelge 2.6’ da kuru kolza tohumu bileşenlerinin öz ve kabukta dağılımı verilmiştir[17].

Çizelge 2.6. Kuru kolza tohumu bileşenlerinin öz ve kabukta dağılımı[17]

Tüm tohumda kabuk %16.5, öz %83,5			
Bileşen	Yağ	Protein ⁽¹⁾	Ham Lif ⁽¹⁾
Öz de, %	47.1	45.1	5.0
Kabukta, %	16.0	18.7	64.3
Tüm tohumda, %	41.9	40.7	14.8

1940'lı yıllarda Trakya'da yetiştirilen ve Yazıcıoğlu tarafından araştırılan kolza tohumlarının bileşimi Çizelge 2.7' de verilmiştir[3].

Çizelge 2.7. Kolza tohumunun bileşimi[3]

	Türkiye (Trakya) sınır değerleri	Ortalama	Literatür sınır değerleri
1000 Tane ağırlığı, g	1.9 - 2.5	2.2	-
Su, %	4.2 - 5.6	5.0	5.4 - 7.2
Yağ, %	35.5 - 44.2	41.8	30 - 42
Protein	18.8 - 22.0	19.6	19 - 20
Azotsuz ekstrakt, %	19.7 - 26.9	22.0	16.8 - 20.7
Ham lif, %	6.3 - 7.1	6.7	4.4 - 5.9
Kül, %	3.7 - 4.4	4.3	3.5 - 4.5

Görüldüğü gibi Türkiye sınır değerleri ortalamaları literatür sınır değerleri ortalamalarını tutmaktadır.

⁽¹⁾ Yağısız temel

Şaşmaz 1980 yılında yaptığı çalışmada kolza tohumunun % 43.96 yağ içerdiğini, ortalama nem içeriğinin %6.66 olduğunu, %33.7 protein içerdiğini ve % 4.57 kül içerdiğini bulmuştur[2].

✧ 2.6.1. Kolza yağının bileşimi ✧

Kolza tohumunun çözücü ekstraksiyonu ile belirlenen yağ miktarı kuru bazda %42 civarındadır. Fakat bu, tohumun kültürüne, yetiştiği iklim, toprak, gübreleme ve çevre koşullarına göre $\pm$ %5 kadar değişebilir. Bazı araştırmacılara göre kolza yağının fizikokimyasal Çizelge 2.8’ de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Kolza yağının fizikokimyasal özellikleri

	Yazıcıoğlu'na göre [3]	Swern'e göre [18]	Gülbaran'a göre [19]
Özgül Ağırlık	0.9128 (20 °C)	0.906-0.910 (25 °C)	0.907 (20 °C)
Kırılma İndisi	1.4715 (20 °C)	1.470-1.474 (25 °C)	1.471 (25 °C)
İyot Sayısı	92 -103	97 - 108	108
Sabunlaşma Sayısı	176 - 178	170 - 180	172
Sabunlaşmayan Kısım	% 0.86	$\leq$ % 1.5	-

2.6.2. Kolza yağının yağ asitleri bileşimi

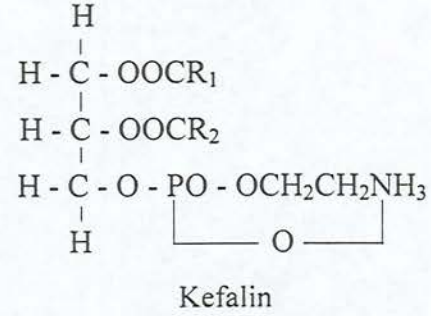
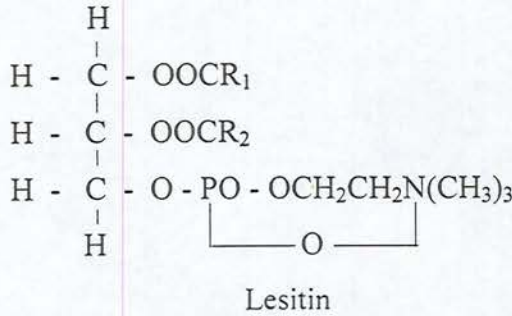
Yeşilköy zirai araştırma enstitüsünce yürütülen bir tohum ıslah projesinde elde edilen 40 değişik tür kolza örneğinin gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile sağlanan yağ asitleri bileşiminde gözlenen dağılım ve karşılaştırma yapmak amacı ile yerli ve yabancı literatürde kolza yağ asitleri üzerine yapılmış çalışmalarda verilen değerler, Çizelge 2.9’de toplanmıştır.

Çizelge 2.9. Kolza yağının yağ asitleri bileşimi

	Yazıcıoğlu'na göre [16]	Çolakoğlu'na göre [20]	Swern'e göre [18]	Anon'a göre [21]
Miristik asit (14:0)	-	0 - 0.2	0 - 1.2	≤ 0.2
Palmitik asit (16:0)	3.5 - 6.4	1.9 - 4.0	1 - 4.3	2.5 - 6.0
Palmitoleik asit (16:1)	0 - 0.65	0.18 - 1.08	0.2 - 3	≤ 0.6
Stearik asit (18:0)	0.5 - 2.1	0.68 - 2.69	0.4 - 3.5	0.9 - 2.1
Oleik asit (18:1)	18.2 - 61.4	11.26 - 52.11	9.6 - 65.9	50 - 66
Linoleik asit (18:2)	12.6 - 29.4	8.8 - 24.89	12 - 25	18 - 30
Linolenik asit (18:3)	6.9 - 11.8	6.77 - 10.22	4.7 - 23.3	6 - 14
Eikosenoik asit (20:1)	0.3 - 19.1	2.95 - 11.97	0 - 13.5	0.1 - 4.3
Erusik asit (22:1)	0 - 42	2.4 - 54.5	0 - 55	≤ 5.0

*2.6.3. Kolza yağında çözünmüş yağ olmayan bileşikler *

Fosfaditler: Toplam yağın % 1.0 - 0.5 kadarını oluştururlar. Başlıcaları lesitin ve kefalindir. Bunların R₁ yağ asidi bileşenleri ise, palmitik, erusik, palmitoleik ve linoleik asitlerdir[22].



Steroller: Kolza yağında, yüksek erime sıcaklığına sahip sabunlaşmayan alkoller olan steroller %1.0 - 0.5 miktarında bulunurlar[23].

Hidrokarbonlar: Kolza yağında % 0.3 kadar hidrokarbon bulunduğu saptanmıştır. En önemlisi $C_{29}H_{60}$ n. alkanıdır [23].

Pigmentler: Kolza yağında, bu yağta sarı-kırmızı renk veren 10-35 ppm. mertebesinde karotenoid sınıfı bileşikler bulunduğu saptanmıştır[24].

Antioksidanlar: Kolza yağında, 910 ppm. mertebesinde oksidasyona karşı koyan tokoferol bileşikler bulunmuştur[25].

Triterpenoid alkoller: Yağın koku ve lezzetini bozan bu uçucu bileşikler, kolza yağında eser miktarda bulunmaktadır[26].

Metaller: Kolza yağında 1-3 ppm. demire ve bir o kadar da bakıra rastlanmıştır[27].

✧ 2.6.4. Kolza tohumunun posası ✧

Kolza tohumunun çözücü ekstraksiyonu ile yağı alındıktan sonra geriye kalan kısım kolzanın posasıdır. Bitkisel yağ teknolojisi açısından posa bizzat yağın kendisi kadar önemlidir ve başlıca hayvan yemi olarak değerlendirilir. Bu sebeple bir takım özelliklere sahip olması istenir. Örneğin besleyici olan proteini fazla, buna karşı sindirimi güç olan ham lif miktarı az olmalıdır[2].

Çizelge 2.10' da kolza posasının kimyasal bileşimi, diğer tohum posalarıyla karşılaştırmalı olarak görülmektedir[28].

Çizelge 2.10. Başlıca yağlı tohum posalarının kimyasal bileşimi [28]

Posa	Protein (N x 6.25)	Azotsuz ekstre	Ham lif	Kül
Soya fasulyesi posası	44.0	42.7	7.5	5.8
Pamuk tohumu posası	44.0	43.5	9.8	6.7
Yerfıstığı posası	50.0	43.3	2.6	4.1
Kolza tohumu posası	38.0	42.0	12.8	7.2

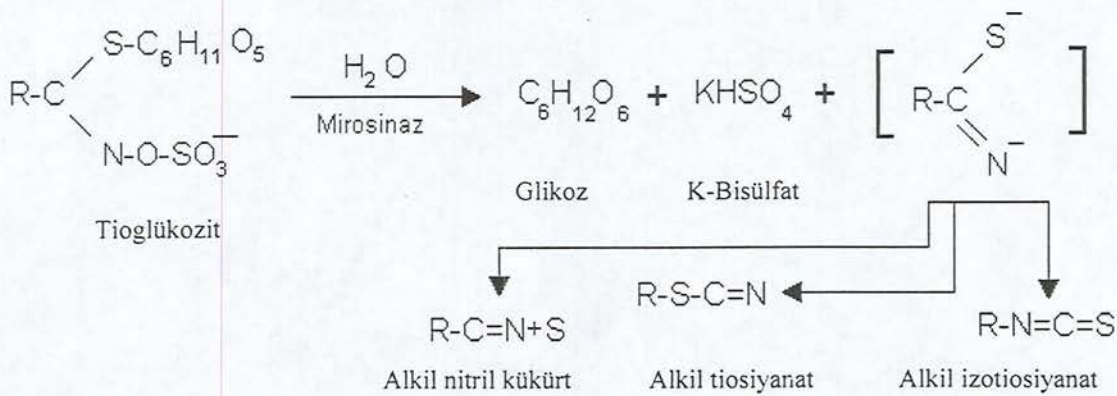
Çizelge 2.10' da görüldüğü gibi kolzanın posası diğer posalardan daha az protein içermekte, fakat amino asit miktarı ve bileşimi, soya posasından pek de farklı değildir[29].

Selüloz, lignin ve tanninden oluşan ham lif miktarı da diğer posalara göre fazla olduğundan iyi bir hayvan yemi sayılmaz[30].

Posada protein, ham lif ve kül belirlendikten sonra kalan kısma "Azotsuz ekstre" adı verilir. Ana bileşeni karbonhidrat, özellikle sakkaritler ve nişastadır[31].

Kolza posası mineral maddeler, özellikle kalsiyum ve fosfor bakımından oldukça zengindir. B grubu vitaminleri de oldukça fazladır[32].

Kolza posasını diğer posalardan ayıran ve hayvan yemi olarak kullanılmasını sınırlayan en önemli özellik, kolza tohumunun "Tioglükozit" adı verilen bir takım kükürtlü bileşikler içermesidir. Kuru tohumda % 4-6 kadar olan bu bileşikler, tohumdan yağın alınmasıyla hemen hemen tamamen posada kalırlar. Buna göre posada %7-11 kadar(yağsız, nemsiz temele göre) tioglükozit bulunmaktadır. Bu maddelerin bizzat kendilerinin herhangi bir zararlı etkisi tespit edilmemiştir[33]. Fakat nem miktarı yeteri kadar yüksek olduğunda, tohum içinde var olan "mirosinaz" enziminin etkisi ile moleküler yapılarının bozulmaları sonucu bunlar glikoz, bisülfat ve bir takım zehirli ürünler(nitril, kükürt, tiosiyanat ve izotiosiyanat) vermek üzere ayrışır.



Ayrışma ürünleri tohum, posa ve hatta yağda zararlı etkiler meydana getirirler. Kötü kalitede tohumlarla çalışılıyor ve nem miktarları yüksekse(%13 ve üzerinde) yukarıdaki enzimatik ayrışma, presleme veya çözücü ekstraksiyonu esnasında da

olabilir ve ayrışma ürünleri, örneğin izotiosiyanatlar yağ içine geçerler. Bunların sağlığa olumsuz etkilerinin yanı sıra, hidrojenasyon esnasında kullanılan katalizörü de mahkum ettikleri saptanmıştır.

Mirosinaz enziminin bu zararlı çalışmasına ısı ile işlemle “enzim çalışmasını durdurarak” engel olunabilir. Laboratuvar çalışmalarıyla, %8 nemli kolza tohumlarında mirosinaz enzimi etkisinin, tohumu 15 dakika 90 °C sıcaklıkta tutmakla giderilebileceği bulunmuştur[34].

Kolza posasının zararlı etkilerine en çok geniş getiren hayvanlar dayanabilmektedir. Fakat posa, diğer posalarla karıştırılmış halde yem olarak domuz ve kümes hayvanlarına da verilebilir. Tioglükozitlerin, bu hayvanların et, süt ve yumurtalarına geçmediği tespit edilmiştir.

Son yıllarda tioglükozit miktarı düşük (kuru tohumun %1.7-0.1 kadarı) kolza tohumlarının eldesine de çalışılmaktadır[35].

2.6.5. Kolza posasının ıslahı

Kolza posalarından iyi bir hayvan yemi elde etmek üzere, tioglükozit ve meydana gelmişse bunların ayrışma ürünlerinin posadan uzaklaştırılması gerekebilir. Bu amaçla uygulanan yöntemler kısaca şunlardır.

Otoliz ve distilasyon : Kolza posasına enzim kaynağı olarak kırılmış tohumlar ve su ilave edilir. Enzimin çalışmasıyla tioglükozitler bozunur ve ayrışma ürünleri su buharı distilasyonu ile posadan uzaklaştırılır[36].

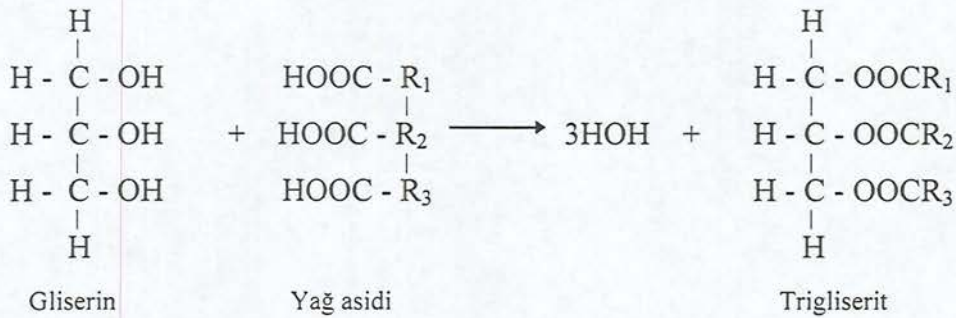
Piştirme ve distilasyon: 1.2 kg/cm² basınçta otoklav içinde 1 saat pişirmekle posadaki tioglükozitler bozunurlar[37]. Amonyak ve soda ile pişirmenin de bozunmaya sebep olduğu belirlenmiştir[38]. Ayrışma ürünleri su buharı distilasyonu ile posadan uzaklaştırılır.

Hidroliz ve ekstraksiyon: Posaya biraz su ilavesi ile tioglükozit hidrolizinden sonra, bozunma ürünleri aseton ekstraksiyonu ile giderilebilir [39]. %70-95’lik etil alkol ile ekstre edildiğinde de, posadan tioglükozitlerin %80 kadarının uzaklaştırıldığı saptanmıştır[40].

Demir tuzları ile muamele ve distilasyon: Bazı metal tuzlar, özellikle FeSO_4 , posaya katıldığında tioglükozitler nitril ürünlere bozunurlar. Takiben su buharı distilasyonu ile nitriller uzaklaştırılır[41].

2.7. Yağlar Hakkında Genel Bilgiler

Katı ve sıvı yağlar, bitkisel ve hayvansal kaynaklı, suda çözünmeyen temel olarak 4-24 karbonlu doymuş ya da doymamış yağ asitlerinin gliserin esterleridir. Yağların katı veya sıvı halde bulunmalarının sıcaklığa bağlı bir durum olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Bir trigliserit yapısal olarak, bir molekül gliserin ile üç molekül yağ asidinin reaksiyon ürünüdür.



Reaksiyona giren yağ asitlerinin aynı yağ asidi olması durumunda ürün basit trigliserittir. Yağ asitlerinin farklı olması durumunda ise karma trigliseritler elde edilir. Basit trigliseritler laboratuvar şartlarda gliserinin yağ asidi ile direkt esterleşmesinden elde edilebilirken, yapısı bilinen karma trigliseritlerin sentezi özel yöntemler gerektirir. Yağlarda basit ve karma trigliseritlerin her ikisi de bulunabilir.

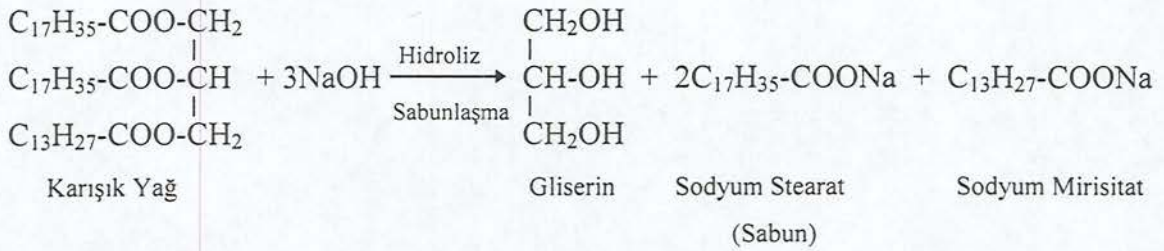
Gliserit molekülünün ağırlıkça %94-96'sını yağ asitleri oluşturur ve gliseritin hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptirler. Yağ asidi, organik kimyada C_1 den başlayıp C_{18} oktadekaonik ve daha fazla karbonlu asitleri de kapsamaktadır. Ancak ilk dört asidin suyla her oranda karışması, yağların hidrofob olma özelliklerine ters düşmektedir. Yağ asitleri katı ve sıvı yağlarda doğal olarak bulunur tanımı temel olarak alındığında yağ asidi serisinin tereyağında bulunan butanoik (C_4)

asit ile ya da daha kesin olarak palmiye, hindistan ve babassu yağlarında bulunan ve su da çözünmeyen hekzanoik asitle (C₆) başlaması mantıklıdır. Ancak hiçbir zaman böyle bir katı sınıflama uygulanmamıştır.

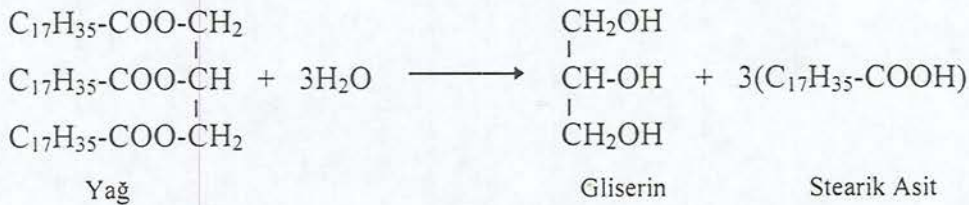
Birkaç istisna dışında doğal yağ asitlerinin çoğu, çift sayıda karbon atomu içeren düz zincirli asitlerdir. Zincirdeki bütün karbon atomlarında iki hidrojen atomu bulunan yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Cenevre sistemi terminolojisinde her yağ asidinin bir sistematik adı vardır. 12, 14, 16 karbonlu asitler dodek-, tetradek-, hekzadek- gibi ekler alırlar. Doymuş asitler, “anoik” son ekini alırlar (Hekzadekanoik asit, dodekanoik asit gibi). Yağ asitlerinin çift bağları ön ekini “enoik” şekline dönüşmesi ile belirlenir. Böylece tek çift bağ içeren oleik asit oktadekanoik asit, iki çift bağ içeren linoleik asit oktadekadienoik, üç bağ içeren linolenik asit oktadekatrienoik asit olarak isimlendirilir. Çifte bağların yeri bağın bulunduğu karbon atomunun sayısının ön ek olarak kullanılması ile belirlenir.

Çeşitli yağ asiti karışımlarının yada bir yağın ortalama doymamışlık derecesi iyot sayısı, ortalama molekül ağırlığı da sabunlaşma sayısı ile belirlenir. Bazı doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları Çizelge 2.11’de verilmiştir[18].

Yağ asitlerinin sodyum ve potasyum tuzlarına kabaca sabun denilmektedir.



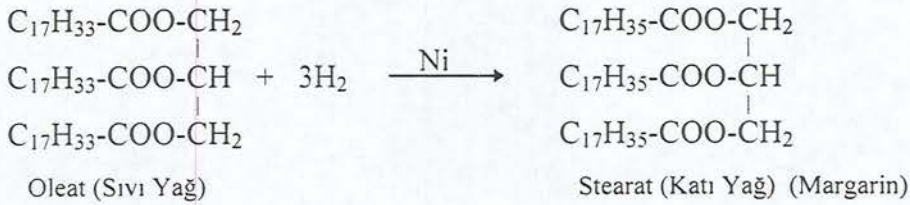
Sabunlaşma olayı doğrudan otoklav da su ile yapılırsa, sabun yerine yağ asidinin kendisi elde edilebilmektedir.



Çizelge 2.11. Doymuş yağ asitlerinin kaynama ve erime noktaları[18]

Karbon sayısı	Doymuş yağ asiti	Asit yapı Kn. (°C) (16mm hg.)	Asit yapı En. (°C)	Trigliserit yapı En. (°C) ⁽²⁾
4	Butirik	163 (760mm hg.)	-8	-
6	Kaproik	107	-3.4	-
8	Kapralik	135	16.7	-
10	Kaprik	159	31.6	31.5
12	Laurik	182	44.2	46.4
14	Miristik	202	54.4	57.0
16	Palmitik	222	62.7	65.5
18	Stearik	240	69.7	65.5
20	Arakhidik	-	75.4	-

İçinde olefin bağı (çift bağ) içeren yağlar, 140 °C de nikel tozlarının katalitik etkisi altında hidrojen gazı ile hidrojenlendirildiklerinde çifte bağ açılır ve hidrojenler buraya girer. Sıvı yağ böylece katılaşır ve margarin oluşur. Örneğin bitkisel yağlar(ayçiçek yağı, susam yağı) hidrojenlenerek katılaşabilir[42].



⁽²⁾ En kararlı yapının en yüksek erime noktası.

2.8. Yağlı Tohum Ekstraksiyonu

Bu bölümde teknolojiye uygulanmakta olan sürekli bitkisel yağ üretim yöntemleri temel olarak tanıtılmıştır.

2.8.1. Mekanik ekstraksiyon

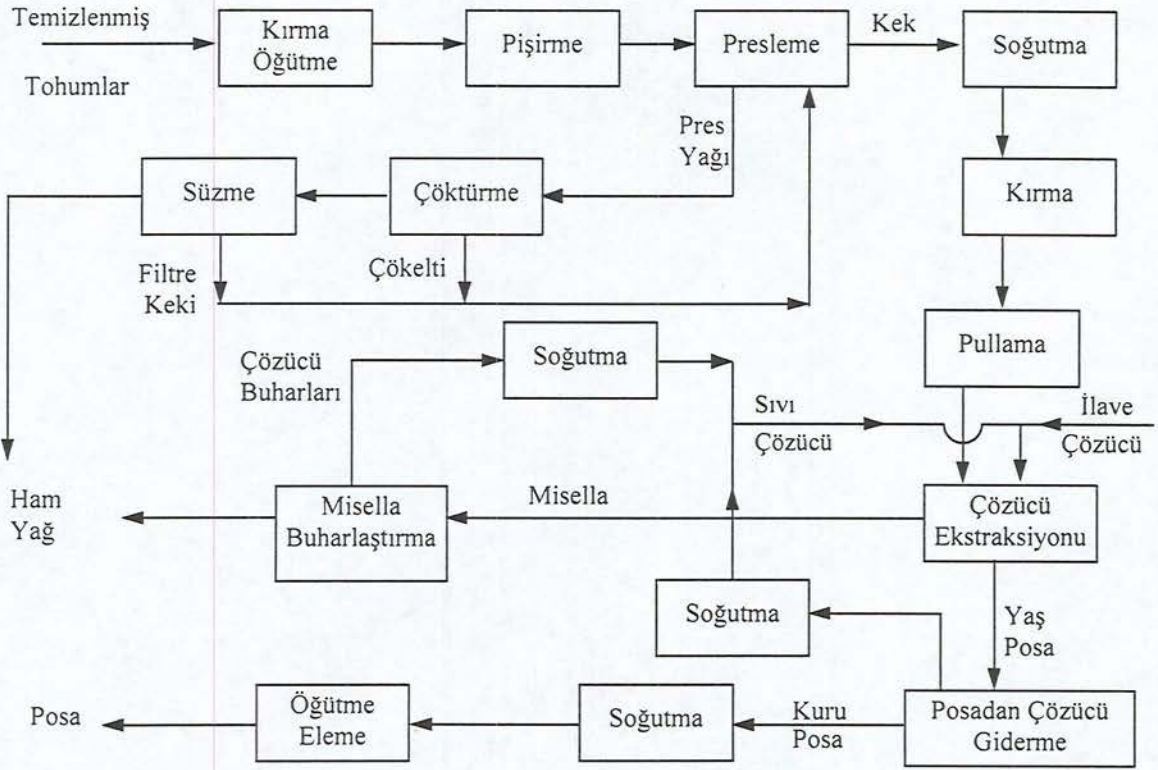
Mekanik ekstraksiyonun en eski yöntemi yağlı tohumların bir çuval ya da torba içine konarak vidalı ya da hidrolik sistemlerle sıkıştırılmak suretiyle yağın alındığı yöntemdir. Günümüzde eski tekniklerin yerini sürekli vidalı sistemler almıştır.

İlk sürekli pres sistemleri esas olarak tam presleme amacı ile kullanılmışlardır. Tam presleme günümüzde de posada kalan yağ miktarının sınırlanmadığı birçok yağlı tohum için hala kullanılmaktadır. Bu sistemlerde yağın ekstraksiyonu için gerekli yüksek basınç sıcaklığın yükselmesine neden olmakta ve bunun sonucu olarak yağ ve posanın kalitesini düşürmektedir[43].

2.8.2. Ön preslemeli çözücü ekstraksiyonu

Günümüzde tam presler hala kullanılmakla birlikte birçok tam pres tesisi ya ön presleme üniteleri haline dönüştürülmüş ya da ön presleme sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Yeni ön presleme sistemleri yağlı tohumlardaki yağın %60-70'ini alırken posa da kalan yağ da çözücü ekstraksiyonu ile alınmaktadır. Bu yöntem özellikle yüksek oranda yağ taşıyan ayçiçeği ve kolza gibi tohumların ekstraksiyonu için çok uygundur. Günümüzde kapasiteleri 400 ton/gün olan tesisler kullanılmaktadır.

Ön presleme ve çözücü ekstraksiyonun birlikte kullanılması sonucunda yağlı tohum işleme kapasiteleri artmış, yağ ve posa kalitesi yükselmiş, posa da kalan yağ önemli ölçüde azalmış ve daha düşük basınçta gerçekleşen ön presleme daha az enerji kullanılmasını sağlamıştır. Şekil 2.1'de böyle bir sistemin akım şeması verilmiştir[44].

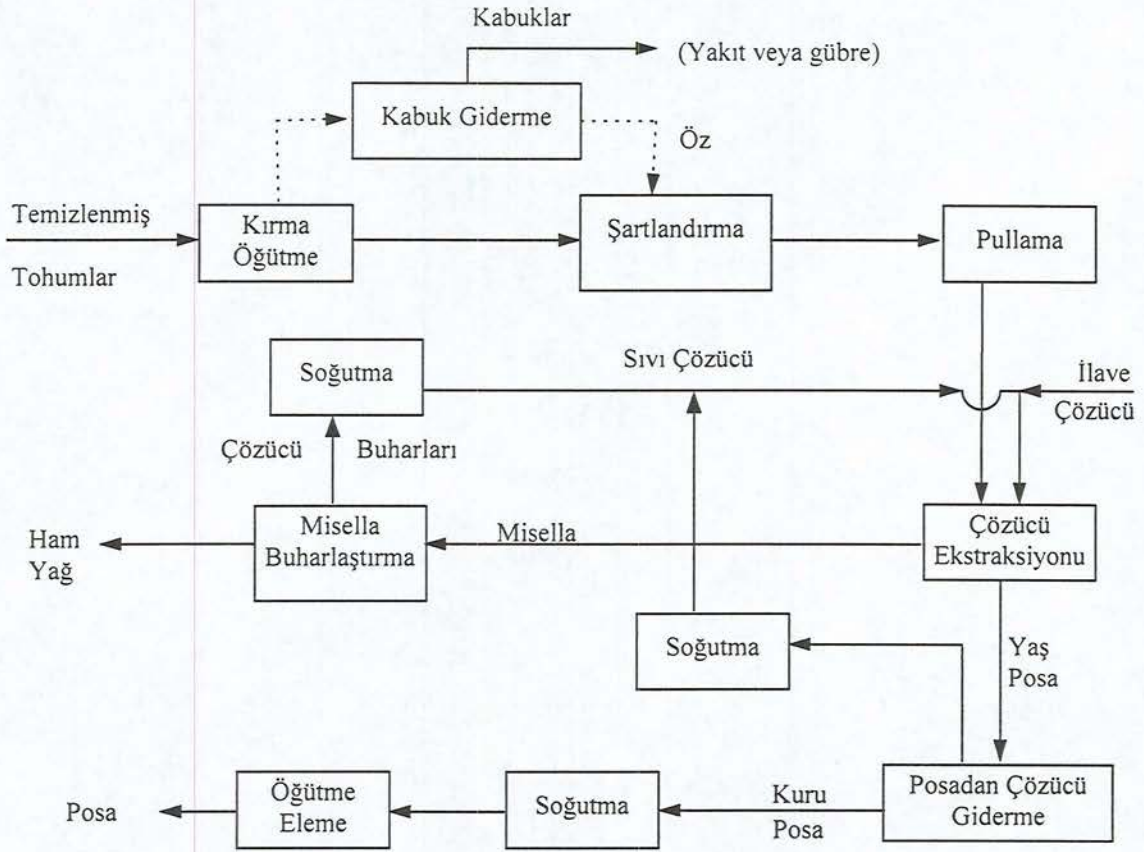


Şekil 2.1. Sürekli “ön preslemeli çözücü ekstraksiyonu yöntemi” akım şeması[44]

2.8.3. Doğrudan çözücü ekstraksiyonu

Günümüzde çözücü ekstraksiyonu modern bir ekstraksiyon tekniğini almıştır. Ekstraksiyon prosesindeki bazı mekanik değişikliklere rağmen temel kavramlarda bir değişiklik olmamıştır.

Ekstraksiyon olayında temel hedef ekstraksiyon işleminin son aşamalarında elde edilen yağın kalitesini dikkate almaksızın posada mümkün olan en düşük kalıntı yağ değerine ulaşmaktır. Ayrıca bu ekstraksiyon verimini en kısa sürede sağlayacak ekstraksiyon hızına da ulaşmak ayrı bir kriterdir. Ekstraksiyon verimine etki eden temel faktörler yağlı tohumun fiziksel özellikleri, hazırlanma yöntemi ve uygulanan ekstraksiyon yöntemi olarak üç grupta değerlendirilebilir. Şekil 2.2’de sürekli doğrudan çözücü ekstraksiyonu yöntemi akım şeması gösterilmiştir[44].



Şekil 2.2. Sürekli “doğrudan çözücü ekstraksiyonu yöntemi” akım şeması[44]

Hazırlama yöntemi yağlı tohumun doğasına bağlıdır. Ekstre edilecek malzemenin büyüklüğü, nemi ve ihtiyaç duyulan ısı işlem hazırlama esnasındaki önemli kriterlerdir. Çözücü ekstraksiyonu sırasında, çözücü hammadde ki yağı çözmek ve katıdan alıp uzaklaştırmak durumundadır. Süzme tipi ekstraksiyonda, ekstraksiyon verimi çözücünün katıya penetrasyonu, geriye dönüşü ve misellanın akım şartlarına bağlıdır. Çözücünün katıya penetrasyonu, geri dönüşü ve misellanın akım hızı, tamamiyle hammadde hazırlama yöntemi ve ekstraktörde kalış süresine bağlıdır. Süzme tipi ekstraksiyonda olaylar aşağıdaki gibi gerçekleşir[45].

- i. Çözücü ile katı yüzeyin teması
- ii. Çözücünün katıya difüzyonu ve yağı çözmesi
- iii. Misellanın katı yüzeyine geri difüzyonu
- iv. Misellanın akımla katıdan uzaklaştırılması.

Yüzdürme tipi ekstraktörler de kolonun tabanı kapalıdır. İçine ekstre edilecek yağlı tohum kütlesi doldurulur ve üzerine çözücü ilave edilerek partiküllerin çözücü ile iyice ıslanması sağlanır. Yeterli müddet beklendikten sonra misella süzülerek posadan ayırt edilir.

İki ekstraksiyon yönteminin ana farkı, ekstraksiyonda kullanılan çözücü derişiminin ekstraksiyon süresince değişik olmasıdır. Süzme yönteminde üstten akıtmakta olan çözücü daima saf olduğundan yağ derişimi sıfırdır(veya kolonun alt kısımlarında sıfıra çok yakındır). Buna göre hücre misellasi⁽³⁾ ile çözücünün yağ derişimleri arasındaki fark daima maksimum değerdedir. Buna karşın, yüzdürme yönteminde çözücü yağ derişimi sadece başlangıçta sıfır olup ekstraksiyon ilerledikçe devamlı arttığından, burada hücre misellasi ile çözücünün yağ derişimleri arasındaki fark, ekstraksiyon süresince devamlı azalır[46].

Bu açıklamaların ışığı altında, yağlı tohumların ekstraksiyonu, eğer hücre misellasi ile çözücünün yağ derişimleri arasındaki farktan ileri gelen yürütücü kuvvetten kaynaklanıyorsa, yani tamamen bir difüzyon olayı ise, süzme tipi ekstraktörlerin yüzdürme tipi ekstraktörlerden daha üstün olduğu açıktır[2].

Ekstraksiyon verimi ya da hızı katı dışındaki zayıf misella ile katı içindeki misellanın dengeye ulaşma hızına bağlıdır[47]. Ekstraksiyonun ilk anlarında yüksek olan ekstraksiyon hızı katıda kalan yağ azaldıkça yavaşlar. Bu nedenle posada hedeflenen düşük yağ seviyesine ulaşmak için uzun bir süre gerekebilir.

⁽³⁾Hücre misellasi: Kıрма işlemine uğratılmış bir yağlı tohum partikülü çözücü ile temasa geçtiğinde, dış yağın çözünmesi tamamlanırken aynı zamanda zar çatlaklarından iç hücrelerin içine de çözücü girmeye başlar. Hücre içinde oluşan ve akıcı olmayan bu çözeltiye “Hücre misellasi” denir.

2.9. Hammaddenin Hazırlanması

Yağlı tohumun ekstraksiyon işlemine hazırlanması genellikle aşağıdaki işlemlerle gerçekleşir.

1. Kırma ve boyutlandırma
2. Kabuk ayırma (seçimli)
3. Kırılmış tohumların ısıtma işlemi (pişirme ve şartlandırma)
4. Pullama (flaking)
5. Presten çekme (seçimli)
6. Ön presleme

2.9.1. Yağlı tohumların kırılması ve kabuklarının ayrılması

Yağlı tohumlar daha sonraki işlemlerde kolaylık sağlaması açısından birkaç parçaya kırılırlar. Kullanılan kırma makinası, tohum ve kırma amacına göre farklılıklar gösterir. Kırmanın temel amacı, tanecik boyunun küçültülerek pişirme, şartlandırma, pullamanın daha iyi yapıldığını sağlamak, kabuk- iç ayırımını sağlayarak ekstraksiyonun kapasitesini artırmaktır.

Çoğu yağlı tohumlarının kabukları ya hiç ya da çok az yağ taşır. Kolaylıkla ve ekonomik olarak ayrılabilirdiği durumlarda kabuklar ekstraksiyon işlemine dahil edilmeyebilirler. Genellikle düşük protein içerdiklerinden kabukların ayrılmasıyla posanın protein değeri artmış olur.

Kabuk ayırma sistemleri esas olarak elekler ve havalı ayırıcılardan oluşur. Sistemler yağlı tohum özelliğine ve yapıcı firmaya göre farklılıklar gösterebilir. Kabuk ayırma işlemlerinin başarısı, kurutma ve kırma işlemlerinin iyi yapılmasına bağlıdır. Yüksek oranda kabuk ayırma verimliliğine, ayrılmış kabukların bir kere daha elenerek kırılmamış içlerin ayrılması sağlanarak ulaşılabilir.

2.9.2. Kırılmış tohumların ısıt işlemleri

Kırılmış tohumlar preslemeden önce “pişirme” adı verilen bir ısıt işleme tabi tutulurlar. Bu işlemin faydaları genel olarak şöyle sıralanabilir.

1. Yağ taşıyan hücrelerin çatlatılması işleminin tamamlanması,
2. Hücre içinde küçük damlacıklar halinde bulunan yağın büyük kütleler vermek üzere toplanmasını kolaylaştıracak tarzda proteinlerin pıhtılaştırılması,
3. Sıcaklık yükselmesi sonucu yağın akıcılığının artırılması,
4. Tohum içindeki yabancı maddelerin bir kısmının yapıları bozularak bunların yağ fazına geçmelerinin önlenmesi,
5. Küf ve bakteri yapılarının bozulması,
6. Enzimlerin çalışmalarının durdurulması,
7. Tohumların uygun bir nemliliğe getirilmesidir.

Tohumlar genellikle, silindir şeklindeki pişiriciler içinde pişirilebilirler. Bunlar, 4-6 veya 8 tane, biri ötekinin üzerinde yer almış odacıklardan oluşmaktadır. dıştan buharla ısıtılabilirler. İçlerine doğrudan buhar veya sıcak su da vermek mümkündür. Pişiricinin ortasında boydan boya, üzerinde odacık tabanlarını yalayan süpürücü taraklar bulunan dikey bir döner şaft yer alır. Öğütülmüş tohumlar üst odacığın tepesinden pişiriciye beslenir. Her odacıkta belirli bir müddet tutulduktan sonra, odacık altındaki otomatik kapaktan bir sonraki odacığa alınır. Son odacığın altından ise, presleme için uygun pişirilmiş tohumlar alınır (%3-5 nemli)[48].

Tohumdan yağ çözücü ekstraksiyonu ile alınacaksa, yapılan işleme “şartlandırma” adı verilir. Yapılan işlem ve kullanılan cihaz, aynen pişirmede olduğu gibidir. Ancak, çözücü ekstraksiyonu için tohumun daha fazla nem içermesi istendiğinden, şartlandırma işleminde çıkış nemi %10-11 olacak şekilde ayarlanır.

Pişirme ve şartlandırma işlemlerinin ana çalışma değişkenleri, süre ve sıcaklıktır. İşlem süresi uzun olursa beklenen faydalar sağlanamaz. Aksine proteinlerin ve özellikle amino asitlerin bozulmaları sonucu, posa fakirleşir ve değerlendirilemez hale gelir.

Kolza tohumları için uygun süre 30-60 dakikadır. Üst odacığın sıcaklığı 85-90 °C olmalıdır[48].

2.9.3. Pullama (Flaking)

Ön presleme ve özellikle çözücü ekstraksiyonun da taneciklerin boyutlarının küçültülmesi önemlidir. Bu nedenle tohumların çapına birim kütle başına daha fazla yüzey alanı vererek katının çözücü ile temas yüzeyini artıran pullama işlemi uygulanır.

Pullar ve pullama işlemi, çözücü ekstraksiyonun da bir çok yönden önemlidir. Tohumlar pullanarak ekstraksiyon sırasında çözücünün tohumun içine ve dışına difüzyonu için alacağı mesafenin bir yönde yeterince kısaltılması ve çözücünün hücre içine difüzyonuna en büyük direnci gösteren hücre zarlarının tahrip edilmesi sağlanır[49].

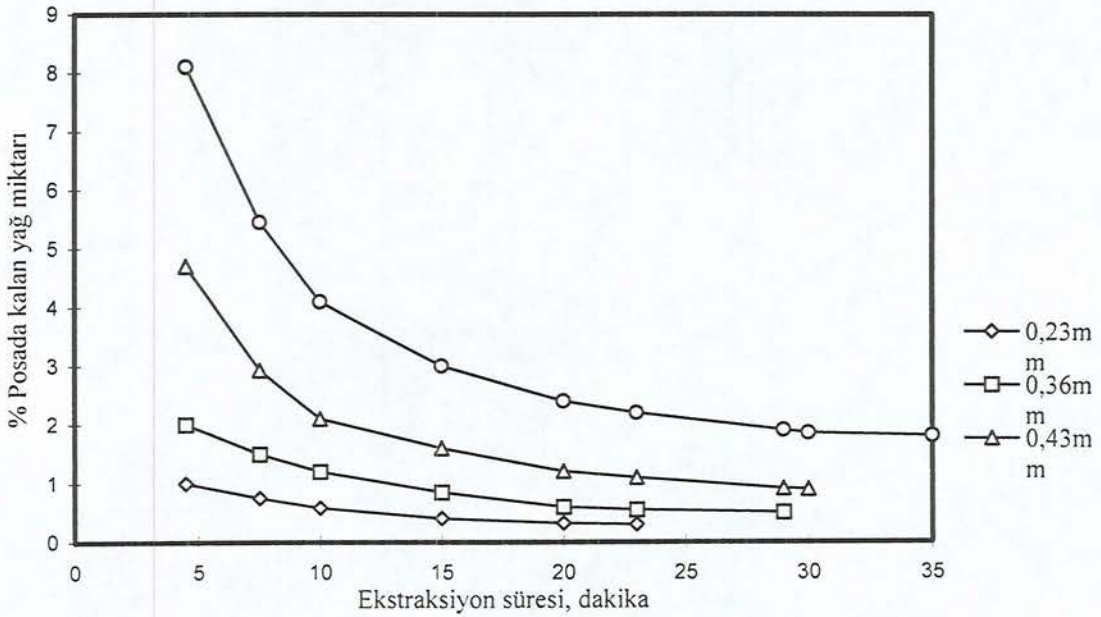
Pul kalınlığı ile ekstraksiyon hızı arasındaki bağıntıyı ortaya koymak amacı ile çeşitli matematiksel formüller geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak aşağıdaki eşitlik verilebilir[50].

$$-\frac{dC}{dt} = 0.173 \times F^{3.97} \times C^{3.5} \quad (2.1)$$

Eşitlikte görüldüğü gibi ekstraksiyon hızı, pul kalınlığı (F)'nin yaklaşık 4. kuvveti ve kalan yağın (C) 3.5. kuvveti ile orantılıdır. Pul kalınlığının 2/3 oranda azaltılması ekstraksiyon hızını 80 kat artırmaktadır. Şekil 2.3'de pul kalınlığının ekstraksiyon hızına etkisi gösterilmiştir. Ancak literatürlerde çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen formüller, deney şartlarının aynı olmaması nedeniyle farklı sonuçlar vermektedir. Pul kalınlıklarının aynı olması halinde dahi hücre duvarının parçalanma derecesi tohumun kurutulması, şartlandırılması ve kırılması aşamasındaki düzensizliklerden etkilenmektedir. Bu sebeple ekstraksiyon hızı ve verimliliği üzerinde yağlı tohum dokularının parçalanma derecesi en önemli kriteri oluşturmaktadır. Pulların tahrip olması da ekstraksiyon hızını etkileyen bir diğer önemli kriterdir[51]. Aynı kalınlıkta

fakat daha büyük pulların daha büyük oranda fiziksel tahribata maruz kalmaları nedeniyle, pul büyüklüğü de ekstraksiyon hızına etkiyen bir kriter durumundadır. Kabuk ayırma işlemleriyle birlikte kırıcıların, pullama merdanelerinin kapasitelerine uygun bir büyüklükte tanecikler üretmeleri ayrı bir önem kazanmaktadır. Pulların yağ ekstraksiyonunu nasıl gerçekleştirdikleri konusunda iki yaklaşım söz konusudur. Birinci yaklaşım; belirli bir ekstraksiyon süresince minimum kalıntı yağı belirleyen, pulun çözücüye karşı olan geçirgenliğidir. Diğeri ise çözücü penetrasyonunu ve tutunmayı (hold up) etkileyen, ekstraktördeki pul yatağının süzme özellikleridir. Bu özellik ekstraksiyon sonunda pul yatağında tutunan kalıntı misella miktarı da etkilidir. Tutunan misellanın ve pulda çözünmemiş olarak bulunan yağın miktarı ekstraksiyon sonunda katıda kalan yağ miktarını belirler.

Sonuç olarak küçük ve ince pullar yüksek çözücü penetrasyonuna imkan sağlarken, süzme hızını azaltmakta, büyük ve kalın pullar ise süzme hızı artarken misella geçirgenliği azalmaktadır[43].



Şekil 2.3. Pul kalınlığının ekstraksiyon hızına etkisi[51]

2.10. Ekstraksiyon Aşamasında Etkili Faktörler

2.10.1. Ekstraktörün yapısı

Ekstraksiyon olayının gerçekleşmesi için gerek şart olan katı ve çözücünün teması ekstraksiyonda en önemli faktördür. Süzme tipi ekstraktörler de, çözücünün katı taneciklerinden oluşan yataktan geçişinde katı - sıvı teması üzerindeki en büyük etki çözücü akış hızıdır. Süzme hızına etkiyen en önemli faktörler, ekstraktörün mekanik yapısı ve katı yatağının çözücü ile süzülmesi sırasında akışla birlikte sürüklenen ince tanecikleri kontrol ve uzaklaştırma yeteneğidir. Ekstraktörde katı yatağını destekleyen delikli levha, tel örgü gibi malzemelerden oluşan ızgara yapısının süzme hızında bir azalmaya neden olmaması için sürekli temiz kalması gerekmektedir. Bazı durumlarda ızgaraların tıkanması çok ani olarak gerçekleşebilir. Ekstraksiyon sırasında sürekli olarak ızgara yüzeyinin azalması süzme hızının veya akış hızının da sürekli olarak azalmasına neden olur. Bunun sonucunda da ızgara üzerinde ince taneciklerin sürekli birikmesi, süzmenin tamamen durmasına kadar varan durumlara neden olabilir. Son 10 yıl içerisinde özellikle süzme tipi ekstraktörlerin yapımı ve kapasitelerinde büyük artışlar olmuştur. Günümüzde 3000-4000 ton/gün kapasiteli ekstraktörler kullanılmaktadır. Karosel ekstraktör, Fransız Yağ Sabit sepetli ekstraktörü ve Crown Iron Works'ün ters akımlı ekstraktörü az hacim kaplayan ve üzerinde ince taneciklerin birikmesini önleyen, iyileştirilmiş tel ızgaralı tabana sahip ekstraktörlerdir[52].

Yüzdürme tipi ekstraktörler de tabanı misella için geçirgen olmayan bir kolon içine ekstre edilecek hammadde doldurulur ve üzerine çözücü ilave edilerek partiküllerin misella ile teması sağlanır. Amaç, tüm hammadde partiküllerinin misella ile mükemmel bir şekilde temasını gerçekleştirmek olduğundan hammadde partikülleri mümkün olduğu kadar inceltilmelidir. Bu tip ekstraktörler de en önemli problem, ekstraksiyon sonucunda posa ile misellanın ayrılmasındaki güçlülüdür. Elde edilen misella bulanık olabilir. Bunlara örnek olarak verilen Hildebratman ekstraktörün de zıt akımda temasın gerçekleşmesi ve maddenin bir dereceye kadar sıkıştırılabilmesi başlıca üstün özellikleridir. Ancak çözücü kayıpları fazladır. Ayrıca Kennedy

ekstraktörü, Bonato ekstraktörü ve Allis-Chalmers ekstraktörü örnek olarak verilebilir. Hem süzme hem de yüzdürme prensiplerinin beraberce uygulandığı ekstraktörler de vardır. Bunlara en iyi örnek, Miag yatay sepet ekstraktörüdür[2].

2.10.2. Çözücü özellikleri

Yağlı tohum ekstraksiyonun da kullanılan çözücünün yağları iyi çözmesi ve yağ olmayan maddeleri çok az çözmesi istenir. Ancak bu tek başına yeterli olmayıp çözücü de bazı ilave fiziksel özelliklerde aranır. Yağ çözücüleri konusunda incelenen bu fiziksel özelliklerin en önemlilerinden biri, çözücünün moleküler yapısına bağlı viskozitesidir. Çözücü viskozitesi ile difüzyon katsayısı arasındaki bağıntı,

$$D = 12.96 \times 10^{-6} \times (M_s \times M_0)^{-0.46} \quad (2.2)$$

denklemini ile verilmiştir[53]. Bu denklemde D, difüzyon katsayısını M_0 ve M_s ise centipoise olarak yağ ve çözücünün viskozitesidir. Buna göre çözücü viskozitesi ne kadar düşük olursa, ekstraksiyon hızı o kadar yüksek olur ve sonuçta ekstraksiyon zamanı azalır. (2.2) denklemini sıcak çözücü kullanılmasıyla yararını da vurgulamaktadır. Zira sıcaklıkla viskozite azalacağından difüzyon katsayısı ve buna bağlı olarak ekstraksiyon hızı artar.

Difüzyon teorisine göre derişimi hammaddenin derişiminden az olan her yağ çözücüsü, yağın hammaddeden difüzyonla alınmasında etkindir. Fakat belirli bir yağ derişiminin üzerindeki misellanın tekrar çözücü olarak kullanılması uygun olmaz. Çünkü misella ile yağlı madde derişiminleri farkının azalması yanında M_s çözücü viskozitesi artmış ve D difüzyon katsayısı çok düşük bir değere iner[2].

1960'lerden günümüze kadar ekstraksiyon teorisinde 70 kadar çözücü kullanılmakla birlikte bugün otoriteriler çözücünün ya da içerdiği bileşiklerin toksik etkisi nedeni ile gıda ve yem endüstrisinde kullanılması yasaklamışlardır. Hekzan endüstride en fazla kullanılan çözücü olmakla birlikte son yıllarda alternatif çözücüler için yeni arayışlara devam edilmektedir. Alternatif çözücüler olarak; etil alkol,

izo-propil alkol, diklorometan, çözücü karışımları ve sıvı karbondioksit üzerinde çalışılan başlıca çözücülerdir[54].

2.10.3. Parçacık boyutunun etkisi

Yağlı hammadde yağ çözücüsü ile temas ettirildiğinde çözücü ile hammaddelerin yağ derişimi farklı olduğundan yağ, bu derişim farkını giderecek yönde ortam değıştirir. Bu da bir difüzyon olayıdır. Difüzyon olayında çözünenin bir ortamdan diğerine hareketine sebep olan itici güç, çözünenin her iki ortamdaki derişim farkı olduğuna göre, difüzyon hızı derişim farkı ile doğru orantılı olmalıdır. Buna göre küçük parçacık boyutlu hammaddeler ile çözücünün teması ekstraksiyonun ilk anlarında çabuk olacak ve kısa zaman aralığında çözünen yağ miktarı fazla olacaktır.

Ancak parçacık boyutunun etkisi ekstraktör tipine göre farklılık göstermektedir. Yüzdürme tipi ekstraktörlerde amaç, hammadde ile misellanın en iyi şekilde temasının sağlamak olduğundan kullanılan hammadde mümkün olduğu kadar inceltilmelidir. Süzme tipi ekstraktörlerde ise yağlı tohum parçacıklarından oluşan gözenekli yataklarda, yatağı meydana getiren parçacıkların çapı, geometrik şekli ve yatağı doldurma düzeni, yatak içinde çözücünün akış hızına ve dolayısı ile ekstraksiyon hızına önemli derecede etki eder. Zira yatak içinde çözücü belirli bir hızla akarak yatağı oluşturan her parçacığa ulaşmak, yağını çözmek üzere bunların içine girmek ve difüzyon ile parçacığın dışına çıkıp yatağı terk etmek üzere akışına devam etmek durumundadır. Bu akış sırasında çözücünün hızının yatak içindeki sürtünme ile ters orantılı olacağı açıktır[58]. Buna göre oldukça büyük çaplı parçacıklardan oluşmuş bir gözenekli yatakta çözücü akış hızı yüksek olur ve çözücü yatak içinde difüzyon için yeterli zamanı bulamadan yatağı terk eder. Ayrıca kanallaşma denilen çözücünün sadece belirli bir bölgeden hızla gitmesi ihtimali de büyüür. Bunun aksi olarak çok küçük çaplı parçacıklardan oluşmuş bir gözenekli yatakta da çözücü hızı çok düşük olacağından yine belirli bölgelerde göllenme denilen çözücü birikmesi söz konusu olabilir. Pratikte bu iki limit durumdan da kaçınılmalıdır.

2.10.4. Ekstraksiyon sıcaklığı

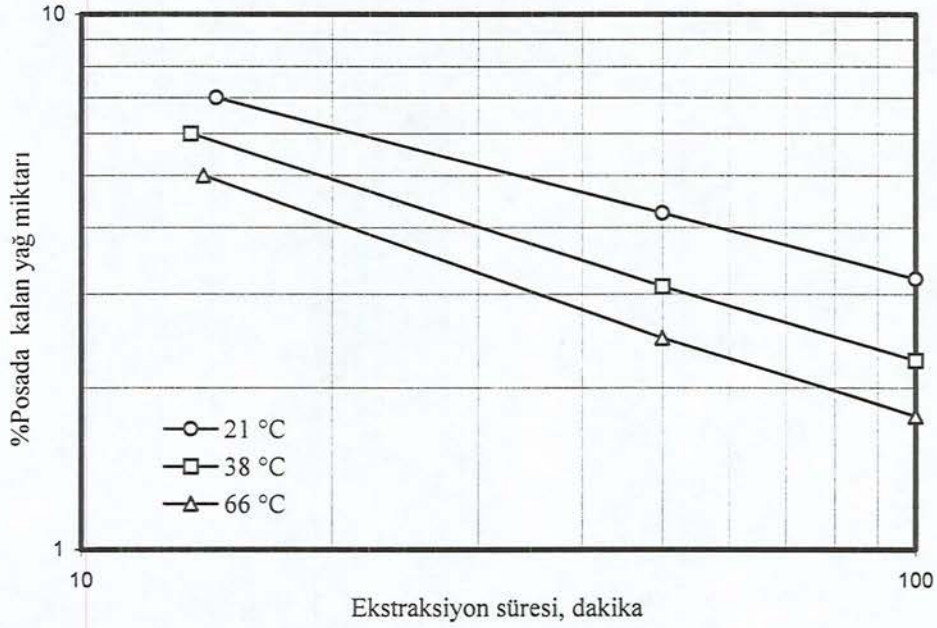
Ekstraksiyon sıcaklığı ile genellikle ekstraksiyon veriminin artış gösterdiği bilinmektedir. Sıcaklığın artışı katıdaki yağın ve misellanın viskozitesinin azaltıcı etkisinin yanında, yağın ve diğer çözücülerin çözünürlüklerinin de artmasına sebep olur. Wingard and Phillips, aynı kalınlıkta pullar haline getirilmiş pamuk tohumunu hekzan ile farklı sıcaklıklarda ekstre etmişler ve sıcakta yapılan ekstraksiyondan soğuktakine göre daha iyi sonuçlar alındığını göstermişlerdir[55]. Bu sonuçlar Şekil 2.4'de görülebilir. Yine bu araştırmacılar, ekstraksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki analitik bağıntıyı,

$$C = K \times (T)^n \quad (2.3)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Bu formülde; K ve n, ekstre edilen yağlı tohumun cinsine ve diğer ekstraksiyon şartlarına göre değişen sabitlerdir, C ise posada kuru bazdaki temele göre % 1 yağ kalması için gerekli dakika olarak ekstraksiyon süresi, T °F olarak ekstraksiyon ortamının sıcaklığıdır. n sabiti genel olarak (-2) civarındadır ve buradaki (-) işaret, ekstraksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça gerekli ekstraksiyon süresinin azalacağını vurgulamaktadır.

Karnofsky ise, 0.4 mm kalınlıktaki pamuk tohumu pulları ile heptan kullanarak (kaynama sıcaklığı 98 °C) yaptığı ekstraksiyon denemeleri sonunda, posada %3 kalan yağ seviyesine inmek için gerekli sürenin, Ekstraksiyon ortamı sıcaklığının 38 °C den 89 °C ye yükseltilmesi ile %80 oranında azaldığını tespit etmişlerdir[51].

Herhangi bir ekstraksiyon ortamı sıcaklığının kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığına bağımlı bir üst sınırı bulunmaktadır. Çünkü ekstraksiyon ortamının sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığına yaklaştıkça çözücü buharlaşması artacağından, Ekstraksiyon için yararlı çözücü miktarı azalır. Bunun için uygulamada, ekstraksiyon ortamının sıcaklığı kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığından 10-12°C daha düşük tutulur.



Şekil 2.4. Sıcaklığın ekstraksiyon hızına etkisi[55]

2.10.5. Nem

Nem, ekstraksiyon işleminin tamamında önemli bir faktördür. Ancak ekstraksiyon hızına etkisi henüz açıklığa ulaşmamıştır. Nem taşıma, depolama, yağlı tohum işlenmesinde doğrudan ya da ısı ile birlikte dolaylı olarak etki yapar. Nemin doğrudan etkileri, tohumların depolanabilirliği, yağın serbest asit değeri, kırma ve kabuk ayırma verimliliği, ön pres, pulların geçirgenliği ve pul yatağından süzülmesinde açık olarak kendini gösterir. Isı ve nemin birlikte etkisi, pullama ve akabindeki çözücü ekstraksiyonunu etkileyen şartlandırma aşamasının sonuçlarını etkiler.

Genellikle en yüksek ekstraksiyon verimi orta seviyedeki nemde elde edilir. Düşük nem, fosfatitlerin çözünürlüğünün az olması nedeni ile düşük ekstraksiyon verimine sebep olabilir. Aşırı nem ise proteinlerin fazla şişmesine ve bağlı olarak çözücünün difüzyon yollarının kapanmasına neden olabilir[56].

Fan and Morris pullar haline getirilmiş %13 nemli yerfıstığının neminin %8'e düşürülmesi ile toplam ekstre edilen yağ miktarının %1 arttığını göstermişlerdir[57].

2.10.6. Misella derişimi

Ekstraksiyonun ilk anlarında saf çözücünün katıya nüfuzu yüzey etkileri nedeni ile güçlükle gerçekleşir. Daha sonra misella da bulunan yağ, katıdaki çözünmemiş yağlarla çözücü arasında bir köprü gibi davranarak misellanın çözünme gücünü artıran bir etki yapar[58].

Ekstraksiyon sırasında kullanılacak katı/çözücü oranı, çalışılan yağlı tohum, hammaddenin hazırlanma tekniğine ve kullanılan ekstraktörün tipine göre değişiklik gösterir. Yüksek çözücü/katı oranı, daha fazla yağ çözmesine rağmen son misellanın daha düşük derişimde elde edilmesine neden olur. Bu ise çözücü geri kazanımı sırasında daha çok çözücünün buharlaştırılması ve daha fazla enerji kullanılması gerekir. Günümüzde modern tasarımlar sayesinde ısı ön kazanımı da temel bir faktör olarak değerlendirilmekle birlikte, fazla çözücünün geri kazanılması için daha fazla süre gerekli olacaktır.

Ayrıca yüksek çözücü/katı oranıyla gerçekleştirilen yağlı tohum ekstraksiyonunda trigliseritler yanında fosfaditlerin de daha fazla oranda yağa geçtikleri bilinmektedir[59].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Hammaddenin Özellikleri

Bu bölümde hammaddeye ait çeşitli özelliklerin belirlenmesinde uygulanan yöntemler verilmiştir.

3.1.1. Yağlı tohumun nem tayini

Yöntemde 5-10 g öğütülmüş numune 0.001 g hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş saat camı içine yerleştirilir. Daha sonra 103 ± 2 °C de ayarlanmış etüve kap konulur. Sıcaklık 103 °C'a çıktığı andan itibaren 3 saat sonra kap soğutulmak üzere desikatöre konur. Oda sıcaklığına kadar soğuyan kap tartılır ve tekrar 1 saat etüvde bekletilir sonra soğutulur ve tartılır. İki tartım arasındaki fark 0.005 grama düşürülene kadar aynı işlemlere devam edilir. Nem miktarı aşağıdaki formülle hesaplanabilir[60].

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu formülde;

m_0 : Kabin ağırlığı, g

m_1 : Kabin ve deney numunesinin kurutulmadan önceki ağırlığı, g

m_2 : Kabin ve deney numunesinin kurutulduktan sonraki ağırlığı, g

3.1.2. Yağlı tohumun kül miktarı tayini

Delik büyüklüğü 1 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten 0.001 g hassasiyetle 5 g tartılır. Sabit tartıma getirilmiş krozeye düzgün olarak yayılır. Yakma işlemi 550 ± 15 °C çalışma şartlarındaki fırında yapılır ve külün rengi beyaz, hafif gri ve kırmızımtırak oluncaya kadar 2-3 saat devam edilir. Daha sonra desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Kroze tekrar fırına konarak 1 saat daha aynı şartlarda fırında

bekletildikten sonra soğutulur ve tartılır. İki tartım arasındaki fark 0.002 g oluncaya kadar aynı işlemlere devam edilir. Toplam kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanır[61].

$$\text{Toplam kül (\%)} = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu formülde;

m_0 : Krozenin ağırlığı, g

m_1 :Yakma işleminden önce kroze ve örneğin toplam ağırlığı, g

m_2 :Yakma işleminden sonra kroze ve külün toplam ağırlığı, g

3.1.3. Kolza tohumunun fiziksel özellikleri

Kolza tohumlarının fiziksel özellikleri olarak 10 gramdaki tane sayısı ve tane boyutları belirlenmiştir. 10 gramdaki tane sayısı 10'ar gramlık halinde oluşturulan 2 gruptaki bütün tohumların sayılması ile, tane boyutları ise geliş güzel seçilen 10 adet tohumun çaplarının kumpas ile ölçülmesi ile belirlenmiştir.

3.1.4. Yağlı tohum posasında ham protein tayini

1 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmüş posa numunesinden 0.001 g hassasiyetle 1 g tartılarak Kjeldahl balonu içerisine alınır. Katalizör olarak 1 g bakır sülfat($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve 10-15 g KSO_4 eklenir. Üzerine 30 ml H_2SO_4 ilave edilir ve balon çalkalanır. Balon, Kjeldahl yağ yakma aygıtına yerleştirilir. Köpürtmeyi azaltmak için az miktarda parafin eklenir. Köpürme sona erince 10 ml daha H_2SO_4 eklenir. Sülfatların tam olarak çözülmesi için, balon içerisine 250-300 ml damıtık su konur ve ısının 25°C 'nin altına düşmesi beklenir. Damıtma aygıtının toplama kabı içerisine H_2SO_4 çözeltisinden belli bir miktar (analizi yapılan posada %1 protein için 1.5 ml) konur. Soğumuş Kjeldahl balonu içine 200 ml NaOH çözeltisi eklenir. Damıtmaya en az 150 ml damıtma ürünü toplanıncaya kadar devam edilir. Daha sonra damıtma ürünü

üzerine birkaç damla metil kırmızısı belirteci konulduktan sonra NaOH çözeltisi ile titre edilir. Sarfedilen NaOH çözeltisi miktarı, büretten ml'sinin onda birine kadar hassasiyetle okunur. Numunedeki ham protein miktarı (HP) ağırlıkça % olarak (3.3) formülü ile hesaplanır[62].

$$HP = \frac{b - (c \times 0.002 \times 6.25 \times 100)}{m} \quad (3.3)$$

Bu formülde;

0.002: 1/7 N amonyak çözeltisinin 1 ml'sindeki azot miktarı

6.25 : Beher gram azotun ham proteine çevrilme katsayısı

m : Tartılan posa numunesi, g

b : Titrasyonda sarfedilen NaOH çözeltisi miktarı, ml

c : Toplama erlenine alınan H₂SO₄ çözeltisi miktarı, ml

3.1.5. Yağlı tohum posasında HCl'de çözünmeyen kül tayini

Toplam kül tayininden elde edilen kül, 10 ml 3 N HCl ile ıslatılır, birkaç kez HCl çözeltisi ile yıkanır. Yıkanan kül, 250 ml'lik behere aktarılır, yavaşça 10 dakika kaynatılır, süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdı ve kalıntı 500±15 °C de sabit tartıma gelen kroze konarak 1 saat yakılır ve soğutularak tartılır. Sonra tekrar fırına konan kroze aynı şartlarda yakılır, soğutulur ve tartılır. İki tartım arasındaki fark 0.001 g oluncaya kadar işlemlere devam edilir. HCl'de çözünmeyen kül ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülle hesaplanır[63].

$$\text{Çözünmeyen kül (\%)} = \frac{(m_1 - m_0)}{m} \times 100 \quad (3.4)$$

Bu formülde;

m : Toplam kül tayini için alınan numune miktarı, g

m₀ : Krozenin ağırlığı, g

m₁ : Yakma işleminden sonra kroze ve içindeki kalıntının toplam ağırlığı, g

3.1.6. Yağlı tohum posasında ham selüloz tayini

Delik büyüklüğü 1 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten 0.001 g hassasiyetle 3 g alınır. 200 ml 0.255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek kaynatma kabında 200 ml 0.313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş kroze alınır ve bu kroze 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde kurutulur, soğutulur ve tartılır. Tekrar etüvde bekletilir, soğutulur ve tartılır. İki tartım arasındaki fark 0.001 g oluncaya kadar bu işlemlere devam edilir. Kurutma işleminden sonra 550 ± 15 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar takma işlemine devam edilir. Ham selüloz (HS) miktarı ağırlıkça % olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır[62].

$$HS = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (3.5)$$

Bu formülde;

m : Deney numunesi ağırlığı, g

m_1 : Kurutma işleminden sonra kroze ve kalıntının toplam ağırlığı, g

m_2 : Yakma işleminden sonra kroze ve kalıntının toplam ağırlığı, g

3.2. Hammaddenin Hazırlanması

Bu bölümde yağ ekstraksiyonu için hammaddenin hazırlanmasında uygulanan yöntemler verilmiştir.

3.2.1. Kolza tohumlarının kurutulması

Kolza tohumları doğal hava akımının bulunduğu mekanda 1 hafta süre ile tutulmuş daha sonra laboratuvar şartlarında 2 hafta süre ile bekletilmiştir.

3.2.2. Kolza tohumlarının öğütülmesi

Kurutululan kolza tohumları laboratuvar ölçekli bir değirmende 5 mm göz açıklıklı ızgara kullanılarak öğütülmüştür.

3.2.3. Öğütülen kolza tohumlarının elek analizi

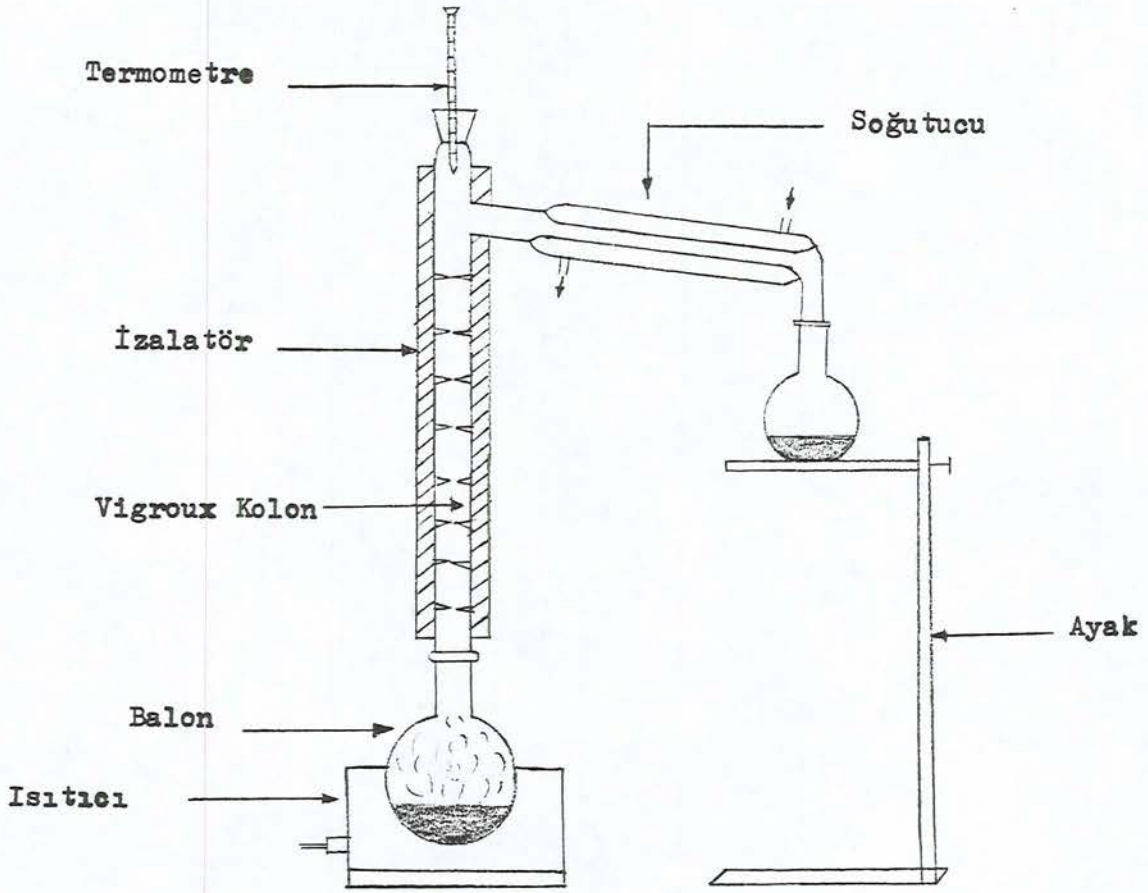
Göz açıklığı 5 mm olan ızgara kullanılarak öğütülen kolza tohumları daha sonra Retsh-Vibra elek setinde elenmiştir. Tohumun parçacık boyutu dağılımları 1.25, 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm göz açıklı elek serisi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca Kunii ve Levenspiel'in yöntemi kullanılarak ortalama tanecik boyutu belirlenmiştir[64].

3.3. Çözücünün distillenmesi

Çalışmada kullanılmak üzere temin edilen teknik hekzan, laboratuvar şartlarında Vigroux kolon, soğutucu, toplama kabı, ve ısıtıcıdan oluşan distilasyon ünitesinde (Şekil 3.1) distile edilmiştir. Ayrıca çözücü ekstraksiyonu sonucu geri kazanılan çözücü de aynı ünite de distillenerek tekrar kullanılmıştır.

3.4. Sabit Yağ Ekstraksiyonu

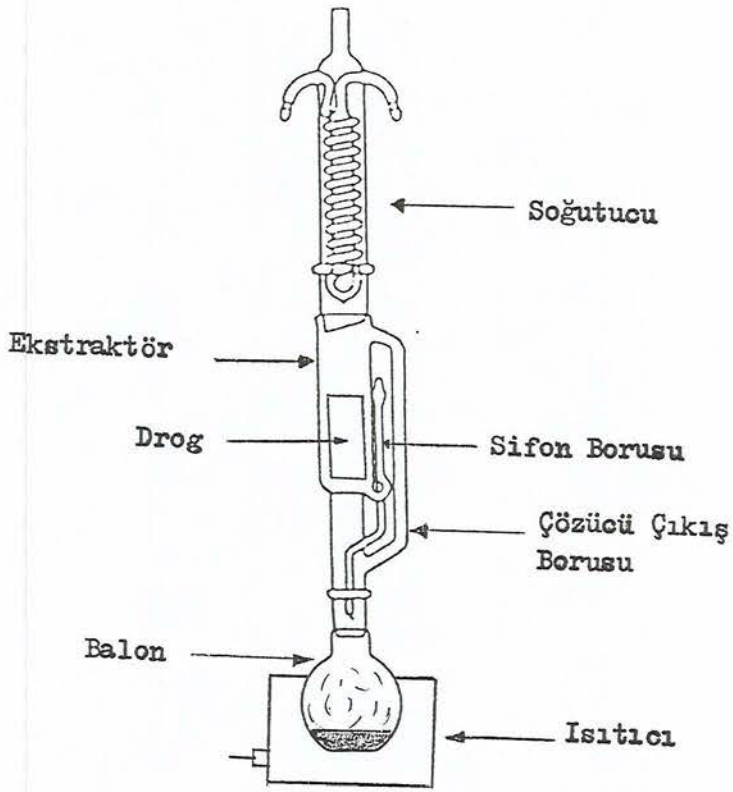
Bu çalışmada, kolza tohumlarının sabit yağ ekstraksiyonu çalışmaları laboratuvar ölçekte, soxhlet ve kaynatmalı ekstraksiyon olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Distilasyon deney düzeneği

3.4.1. Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonu işlemi soxhlet deney düzeneğinde gerçekleştirilir. Soxhlet deney düzeneği; balon, ısıtıcı, ekstraktör ve soğutucu olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.2). Bu ekstraksiyonda elek açıklığı 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm olan elekler üzerinde kalan hammaddeler ayrı ayrı 30, 40 ve 50 gramlık droglar halinde hazırlanıp 250 ml distile hekzan ile 1, 3 ve 6'şar saatlik süre ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen posalar ayrı ayrı saklanmıştır. Elde edilen misellanın (yağ + çözücü) çözücüsü rotavapor da uzaklaştırılarak % yağ miktarı belirlenmiştir. İşlem sonunda geri kazanılan çözücü distillenek başka bir işlemde tekrar kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Soxhlet deney düzeneği

3.4.2. Kaynatmalı ekstraksiyon

Yüzdürme tipi ekstraktörlerin temeli olarak kabul edilen kaynatmalı ekstraksiyon işleminde hammadde ve çözücü aynı balona yerleştirilir. Balonun üzerine düz soğutucu bağlanarak alttan ısıtılır. Yapılan deneylerde elek açıklığı 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm elekler üzerinde kalan hammaddeler, hammadde/çözücü = 1/4 oranı oluşturulacak şekilde 2, 3, 4 ve 6 saat süre ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen misellanın çözücüsü rotavapor ile uzaklaştırılarak % yağ miktarı belirlenmiştir. Her bir işlem üç kez tekrar edilmiştir. İşlem sonunda posalar ayrı ayrı saklanmıştır.

3.5. Kolza Yağının Fizikokimyasal Özellikleri

Laboratuvar ölçekte elde edilen yağın fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile aşağıdaki tayinler gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Sabunlaşma sayısı

Sabunlaşma sayısının tayininde USP XX and BP 1980’de verilen geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır[65].

Sabunlaşma sayısı : 1 g sıvı veya katı yağın hidrolizi ile oluşan yağ asitlerini nötralize eden potasyum hidroksitin miligram miktarıdır.

Yaklaşık 1.5 g tam tartılmış numune üzerine 50 ml 0.1 N etanollü potasyum hidroksit ilave edilip, geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılmıştır. Sonra 1 ml etanollü fenolftalein TS eklenip, alkalinin fazlası ayarlı 0.1 N hidroklorik asit ile titre edilmiştir.

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = \frac{(N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} - N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m} \times 56.1 \quad (3.6)$$

Bu formülde;

N_{KOH} : Potasyum hidroksitin normalitesi, N

V_{KOH} : Harcanan potasyum hidroksitin miktarı, ml

N_{HCl} : Hidroklorik asidin normalitesi, N

V_{HCl} : Harcanan hidroklorik asit miktarı, ml

m : Tartılan örnek miktarı, g

3.5.2. Sabunlaşmayan madde

Stearin hidrokarbonlar, alkoller gibi sabunlaşma kabiliyeti olmayan maddelerin miktarını bulmak için yapılır. Sabunlaşmayan madde miktarı tayininde petrol eteri yöntemi kullanılmıştır[66].

2 g' dan az 2.5 g'dan fazla olmayan numune tam olarak tartılıp, üzerine 25 ml 0.5 N etanollü potasyum hidroksit ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak yağ sabunlaştırılmış ve sabun çözeltisi ayırma hunisine aktarılmıştır. Balon 50 ml distile su ile yıkanarak ayırma hunisine aktarıldıktan sonra ayırma hunisi içinde soğutulmuştur. 3 defa 50 ml petrol eteri (kn. 40-60 °C) ile ayırma hunisi içindeki sabun çözeltisi ekstre edilip, petrol eterli fazlar birleştirilmiştir. Bir araya toplanan petrol eterli fazlar 3 defa 50 ml etanol:su (1:1) karışımı ile yıkanmıştır. Petrol eterli faz, darası alınmış bir balona aktarılıp petrol eteri rotavapor da uzaklaştırılmıştır. Balon sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve tartım farkından sabunlaşmayan madde miktarı hesaplanmıştır.

3.5.3. Asit sayısı

Asit sayısı tayininde literatürde verilen, doğrudan titrasyon yöntemi kullanılmıştır [65]. Asit sayısı: 1 g maddenin içerdiği serbest asidi nötralize etmek için gereken potasyum hidroksitin miligram miktarıdır.

Çalışmada 1.5 g kadar örnek tam olarak tartılmış ve 50 ml nötralize edilmiş etanol (%96): eter (1:1) karışımında çözülerek, 1 ml etanollü fenolftalein çözeltisi ilave edilmiş ve pembe renk sabit kalıncaya kadar 0.1 N etanollü potasyum hidroksit ile titre edilmiştir.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}}{m} \times 56.1 \quad (3.7)$$

Bu formülde;

V_{KOH} : Harcanan potasyum hidroksit çözeltisi, ml

N_{KOH} : Harcanan potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi, N

m : Deney numunesi, g

56.1 : Potasyum hidroksitin molekül ağırlığı, g

3.5.4. İyot sayısı

200 ml' lik ağız şilif kapaklı erlen içinde 0.2 g numune hassas olarak tartılır. Erlene 10 ml kloroform eklenerek numune çözülür. Berrak çözeltiye tam 25 ml brom çözeltisi bir pipetle akıtılır, çalkalanır ve karanlıkta bir saat bekletilir. Bu süre sonunda 15 ml %10'luk potasyum iyodür ilave edilir. Süratle sarı renge kadar 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Aynı şartlar altında bir de şahit deneme yapılır.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(b - a)}{m} \times 1.269 \quad (3.8)$$

Bu formülde;

a : Numune için kullanılan 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi, ml

b : Şahit deneme için kullanılan 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi, ml

m : Numune miktarı, g

3.5.5. Ester sayısı

1 g yağda bulunan esteri sabunlaştırmak için gerekli olan potasyum hidroksitin miligram miktarıdır. Ester sayısı sabunlaşma sayısı ile asit sayısının farkı alınarak bulunmuştur.

$$\text{Ester Sayısı} = \text{Sabunlaşma sayısı} - \text{Asit sayısı} \quad (3.9)$$

3.5.6. Kırılma indisi

Çalışmalardan elde edilen sabit yağın kırılma indisi değeri Abbe refraktometresinde 20 °C de okunarak elde edilmiştir[67].

3.5.7. Yoğunluk

Yoğunluk tayininde 10 ml'lik piknometre kullanılmıştır. Piknometre önce boş, sonra distile su ile ve en son olarak yağ ile doldurulup tartılmıştır. Yağın yoğunluğu (d) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır[67].

$$d = \frac{(f - a)}{(g - a)} \quad (3.10)$$

Bu formülde;

a : Boş piknometre , g

f : Piknometre + yağ , g

g : Piknometre + su , g

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde gösterilmiştir.

4.1. Hammaddenin Özellikleri

1996 yılının Aralık ayında Erzurum'un Oltu ilçesinden sağlanan kolza tohumuna yapılan tayinler sonucunda aşağıdaki değerler bulunmuştur.

4.1.1. Kolza tohumun nem miktarı

Bölüm 3.1.1.'de belirtilen yöntemle belirlenen nem miktarı % 4.88 bulunmuştur.

4.1.2. Kolza tohumun kül miktarı

Bölüm 3.1.2.'de belirtilen yöntemle belirlenen kül miktarı % 5.12 bulunmuştur.

4.1.3. Kolza tohumlarının fiziksel özellikleri

Kolza tohumunun tane ağırlığı, tane boyutları gibi fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kolza tohumunun fiziksel özellikleri

1 gramdaki tane sayısı	293
Tane çapı (mm)	2 - 2.5
Tanede % Öz	17.5
Tanede % Kabuk	82.5

4.1.4. Kolza tohumu posasındaki ham protein miktarı

Bölüm 3.1.4'de belirtilen yöntemle ham protein miktarı % 18 bulunmuştur.

4.1.5. Kolza tohumu posasında HCl' de çözünmeyen kül miktarı

Bölüm 3.1.5'de belirtilen yöntemle HCl' de çözünmeyen kül miktarı % 1.80 bulunmuştur.

4.1.6. Kolza tohumu posasındaki ham selüloz miktarı

Bölüm 3.1.6'da belirtilen yöntemle ham selüloz miktarı % 16.1 bulunmuştur.

Ayrıca bulunan sonuçlar Çizelge 4.2' de toplanmıştır.

Çizelge 4.2. Yapılan tayinlerinin toplu sonuçları

Tayin	%
Nem miktarı	4.88
Kül miktarı	5.12
Posada HCl' de çözünmeyen kül miktarı	1.80
Posadaki ham protein miktarı	18
Posadaki ham selüloz miktarı	16.1

✕

4.2. Hammaddenin Hazırlanması

4.2.1. Kolza tohumlarının kurutulması

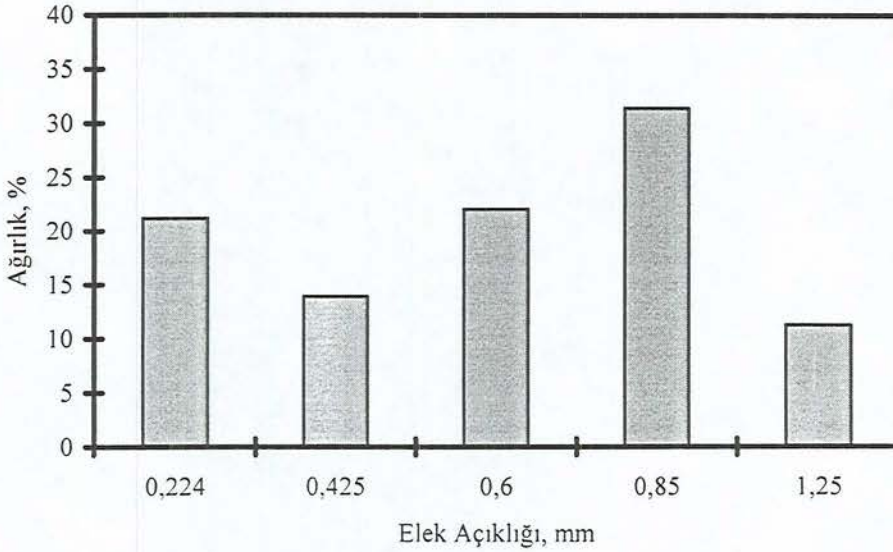
Yaklaşık olarak %15 nem içeren taze tohumlar doğal hava akımının bulunduğu bir mekanda bekletilerek nem miktarı % 7'e düşürülmüştür. Kuru tohumlar daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere oda şartlarında bir çuval içinde depolanmıştır.

4.2.2. Kolza tohumlarının öğütülmesi

Kolza tohumları laboratuvar ölçekli bir değirmende 5 mm göz açıklıklı ızgara kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme işlemi ortalama % 90 başarı ile tamamlanmıştır ve $D_p > 0.850$ mm ve $D_p < 0.224$ mm olan hammaddeler ayrıldıktan sonra geriye kalan kısım kullanılmak üzere depolanmıştır.

4.2.3. Elek analizi

Göz açıklığı 5 mm olan ızgara kullanılarak öğütülen kolza tohumları 1.25, 0.850, 0.600, 0.425, 0.224 mm göz açıklı elek serisi kullanılarak elenmiştir. Şekil 4.1' de öğütülmüş hammaddenin parçacık boyutu ağırlık %' si dağılımı verilmiştir. Ayrıca Kunii and Levenspiel yöntemi kullanılarak ortalama tanecik boyutu hesaplanmıştır. Hesaplamalar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4' de görülebilir.



Şekil 4.1. Öğütülmüş hammaddenin parçacık boyutu ağırlık %' si dağılımı

Çizelge 4.3. Elek analizi sonuçları

Elek açıklığı (mm)	Elek üstü ağırlık (g)	Toplam ağırlık(g)
1.250	11.29	11.29
0.850	31.41	42.70
0.600	22.08	64.78
0.425	13.93	78.71
0.224	21.22	99.93

Çizelge 4.4. Kolza tohumunun ortalama tanecik boyutu hesabı

Çap aralığı (mm)	D_{pi}	Ağırlık kesri (X_i)	(X/D_p)
1.250-0.850	1.05	$(42.70-11.29) / 99.93 = 0.3143$	$0.3143 / 1.0500 = 0.2993$
0.850-0.600	0.725	$(64.78-42.70) / 99.93 = 0.2210$	$0.2210 / 0.7250 = 0.3048$
0.600-0.425	0.5125	$(78.71-64.78) / 99.93 = 0.1394$	$0.1394 / 0.5125 = 0.2720$
0.425-0.224	0.3245	$(99.93-78.71) / 99.93 = 0.2123$	$0.2123 / 0.3245 = 0.6542$
-	-	-	1.5303

Böylece ortalama tanecik boyutu,

$$\bar{D}_P = 1 / (X / D_P)_i = 1 / 1.5303 = 0.653 \text{ mm}$$

olarak bulunur.

4.3. Çözücünün Distillenmesi

Yapılan distilasyon işleminde sisteme 1000 ml teknik hekzan yüklenmiştir. Atmosfer basıncı altında yapılan işlemde ilk distilat ürünü 56 °C' de ele geçmiştir, sistemin kararlı hale gelmesinden sonra çözücünden 64 °C' de distilat ürün alındığı tespit edilmiştir. Distilasyon işleminden sonra elde edilen distile teknik hekzanın 950 ml olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda toplam 35 lt hekzan % 5 alt fraksiyon kalacak şekilde distillenmiş ve depolanmıştır.

4.4. Sabit Yağ Ekstraksiyonu

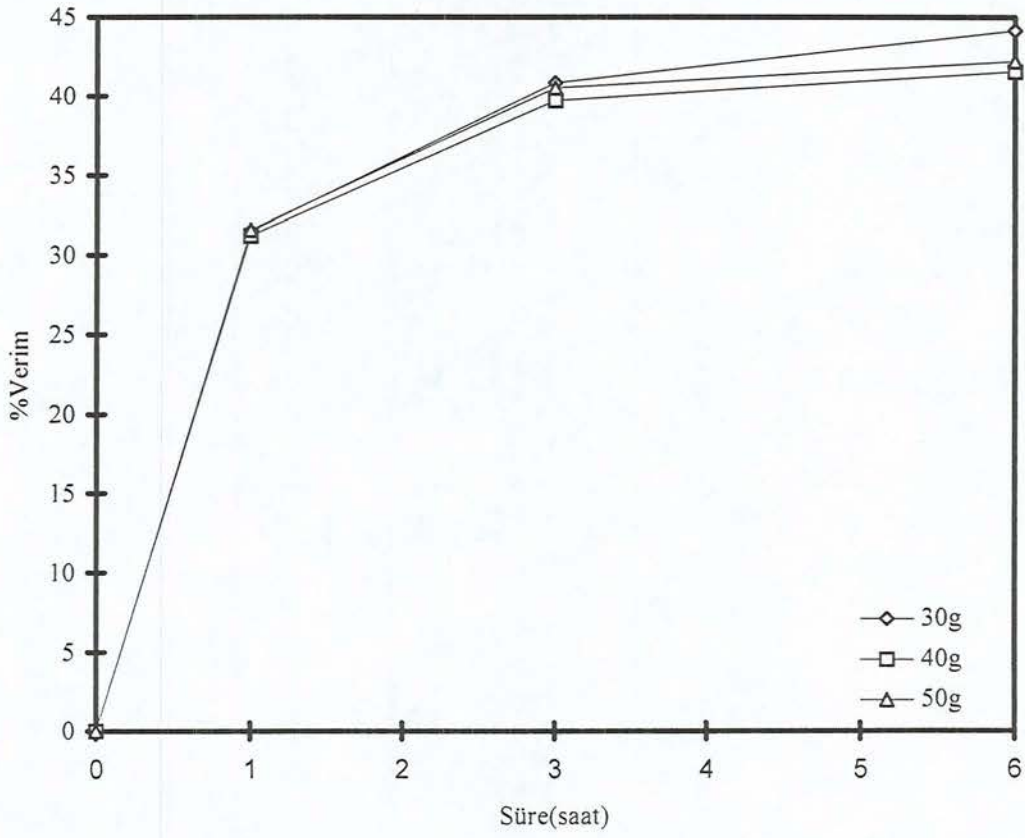
Laboratuvar ölçeğinde soxhlet ve kaynatmalı ekstraksiyonu olarak iki farklı yöntemle gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

4.4.1. Soxhlet ekstraksiyonu

Tanecik boyutu 0.850, 0.600, 0.425, 0.224 mm olan hammaddeler 30g, 40g ve 50g'lık droglar halinde olacak şekilde 1, 3, 6 saat ile gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinden elde edilen % yağ verimleri kuru madde temeline göre hesaplanıp, sonuçlar çizelgeler ve grafikler halinde aşağıda verilmiştir. Yapılan deneylerde sisteme 250 ml çözücü yüklenmiştir. Ekstraksiyonda ekstraktörün ilk sifon yapma süresi 15. dakika sonunda meydana gelmiştir. Ekstraksiyon sistemi, ilk sifonu yaptıktan sonra kararlı hale gelmekte ve ortalama her 6 dakika sonunda sifon yaptığı tespit edilmiştir.

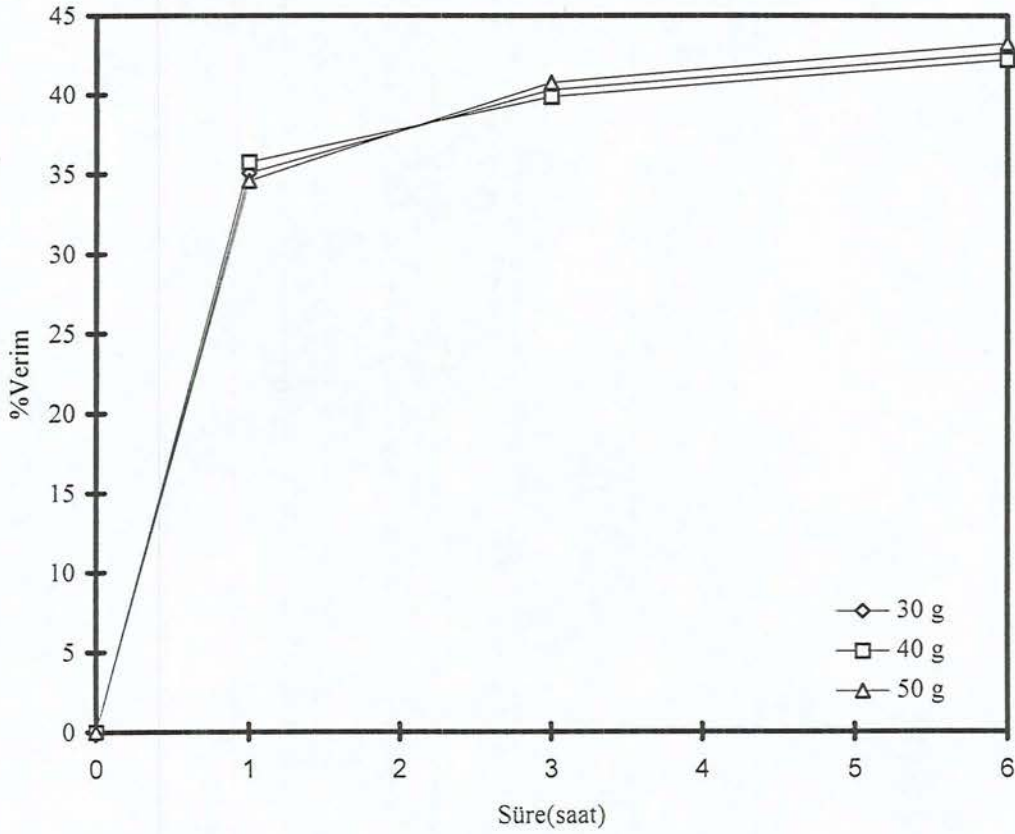
Çizelge 4.5. $D_p = 0.850$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

Süre (saat)	Farklı hammadde miktarları için % yağ verimleri		
	30 g	40 g	50 g
1	31.49	31.22	31.59
3	40.86	39.73	40.54
6	44.16	41.58	42.22

Şekil 4.2. $D_p = 0.850$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

Çizelge 4.6. $D_p = 0.600$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

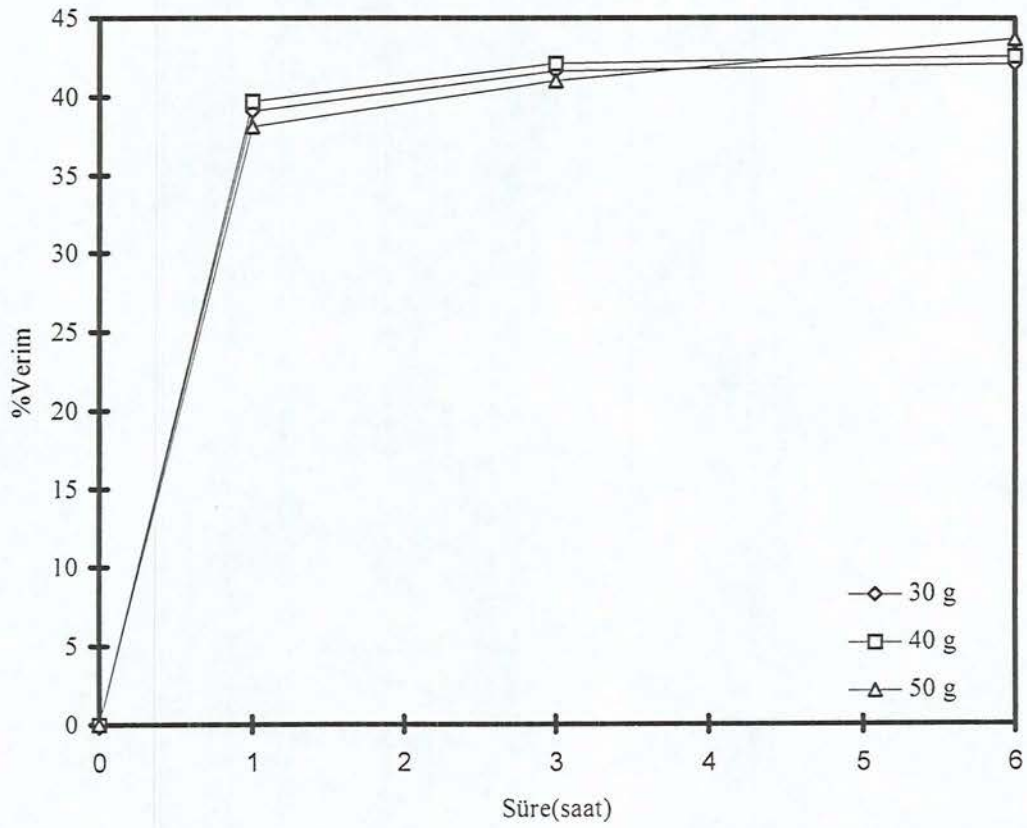
Süre (saat)	Farklı hammadde miktarları için % yağ verimleri		
	30 g	40 g	50 g
1	35.07	35.75	34.58
3	40.30	39.85	40.76
6	42.66	42.22	43.25



Şekil 4.3. $D_p = 0.600$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

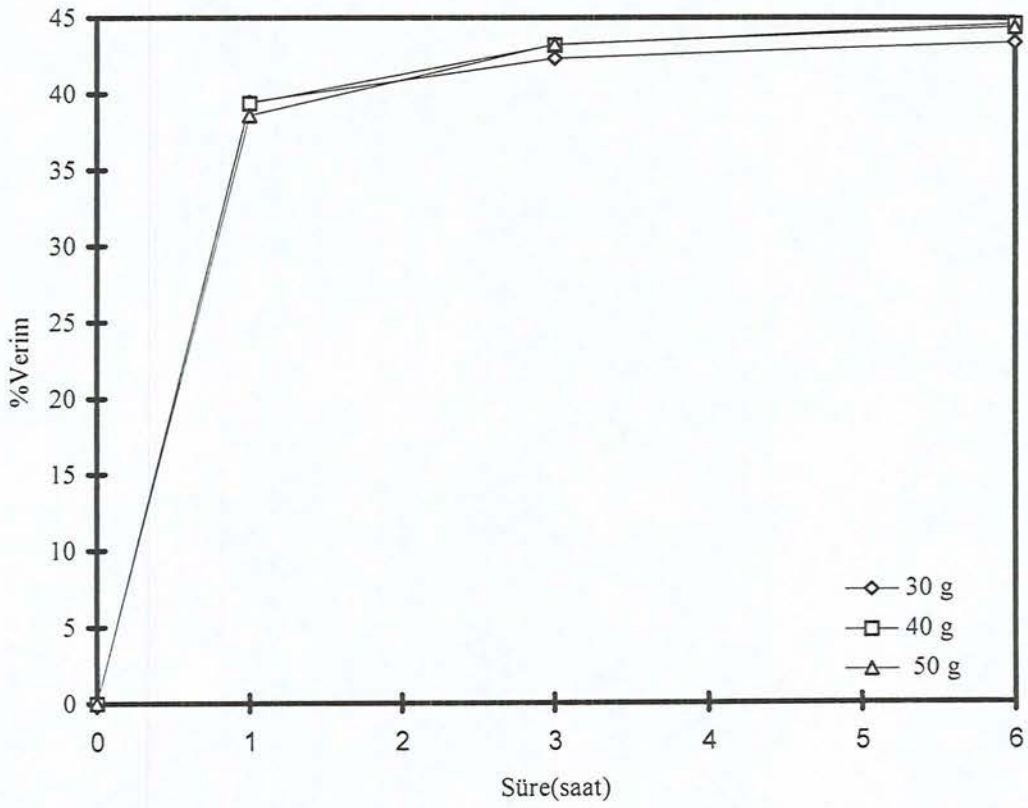
Çizelge 4.7. $D_p = 0.425$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

Süre (saat)	Farklı hammadde miktarları için % yağ verimleri		
	30 g	40 g	50 g
1	39.10	39.71	38.11
3	41.63	42.12	41.02
6	42.12	42.58	43.71

Şekil 4.4. $D_p = 0.425$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

Çizelge 4.8. $D_p = 0.224$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

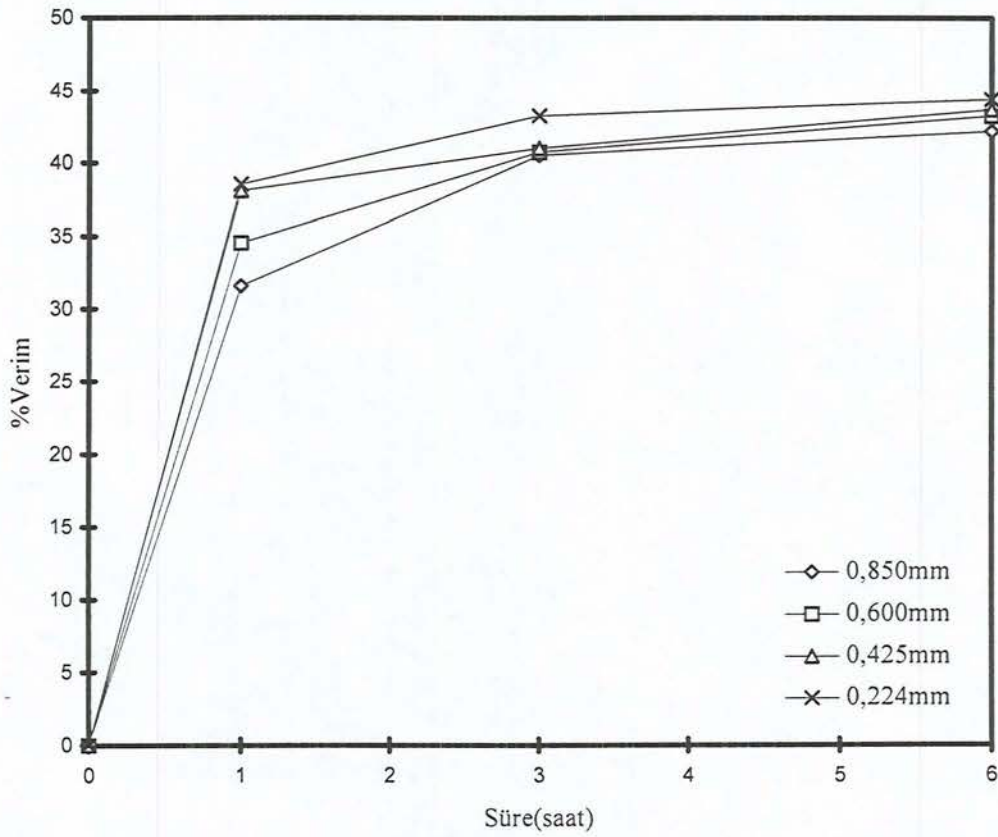
Süre (saat)	Farklı hammadde miktarları için % yağ verimleri		
	30 g	40 g	50 g
1	39.47	39.38	38.58
3	42.33	43.21	43.25
6	43.39	44.63	44.41



Şekil 4.5. $D_p = 0.224$ mm için ekstraksiyon veriminin zamanla değişimi

Çizelge 4.9. Soxhlet ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi

Süre (saat)	Parçacık boyutu (mm)			
	0.850	0.600	0.425	0.224
1	31.59	34.58	38.11	38.58
3	40.54	40.76	41.02	43.25
6	42.22	43.25	43.71	44.41



Şekil 4.6. Soxhlet ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi

Soxhlet ekstraksiyonu çalışmalarında, parçacık boyutu ve zamanın etkisi incelenmiştir. Ayrıca çözücünün geri kazanılma yüzdesi de değerlendirilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi $D_p=0.850$ mm parçacık boyutlu hammadde ile 30g, 40g ve 50g olacak şekilde yapılan ekstraksiyonlarda, yaklaşık 4-6 saatlik ekstraksiyon süresinde ekstraksiyon kararlı hale gelmekte ve yaklaşık olarak yağ verimi %40-42 arasında değişmektedir.

$D_p=0.600$ mm parçacık boyutlu hammadde ile aynı şekilde yapılan denemelerde yaklaşık 4-6 saatlik süre sonunda ekstraksiyon kararlı hale gelmekte ve verim yaklaşık olarak %41-43 arasında değişmektedir (Şekil 4.3). Yine $D_p=0.425$ ve 0.224 mm parçacık boyutlu hammaddeler için aynı şartlarda yapılan denemelerde verim %42-44 arasında değişmektedir. Bu parçacık boyutları için ekstraksiyonun kararlı hale gelme süresi 3-4 saat arasında olmaktadır.

Parçacık boyutunun etkisini görebilmek için yapılan diğer çalışmada 50 gramlık droglar olacak şekilde 1, 3 ve 6 saat süre ile yapılan denemeler elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da görülmektedir. Buna göre 1 saat sonunda en düşük verim %31.59 ile 0.850 mm parçacık boyutunda görülmektedir. Bu durumda toplam yağın yalnızca % 73' ü katıdan ekstre edilmiştir. 0.600 mm parçacık boyutunda elde edilen verim % 34,58 olup, toplam yağın %80' i katıdan ekstre edilmiştir. 0.425 ve 0.224 mm parçacık boyutlarında yağın tamamının ekstre edilebilme yüzdesi % 87-88 arasındadır. 6 saat sonunda 0.850 mm' lik parçacık boyutu için yağın ekstre edilme yüzdesi % 95 olurken, 0.224 mm parçacık boyutunda yağın % 98.5' i katıdan ekstre edilmiştir.

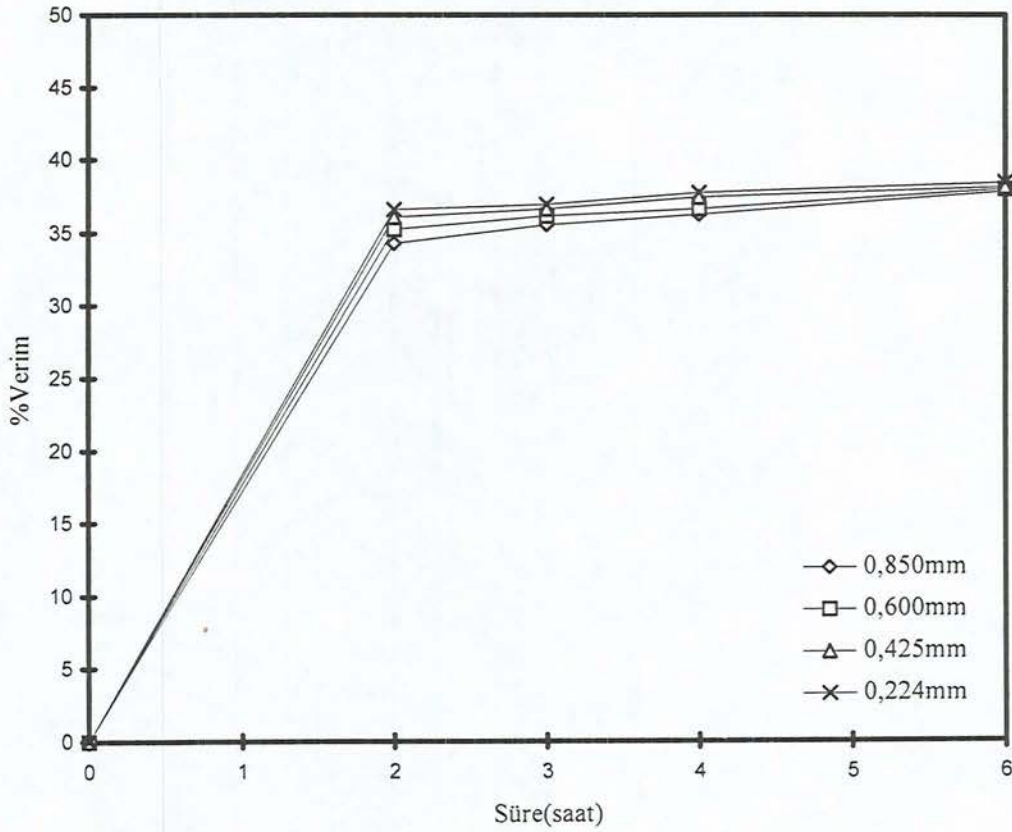
Ayrıca her bir deneyde kullanılan 250 ml çözücünün yapılan işlemler sonucunda ortalama 200ml'si geri kazanılarak bir sonraki deney için kullanılmıştır. Buna göre kullanılan çözücünün % 80' i geri kazanılmıştır.

4.4.2. Kaynatmalı ekstraksiyon

Parçacık boyutu 0.850 , 0.600 , 0.425 ve 0.224 mm olan hammadde ile hammadde / çözücü oranı : 50 g/200 g olacak şekilde 2,3,4 ve 6 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Kaynatmalı ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi

Süre (saat)	Parçacık boyutu (mm)			
	0.850	0.600	0.425	0.224
2	34.30	35.26	36.11	36.62
3	35.55	36.19	36.66	36.98
4	36.26	36.68	37.45	37.75
6	37.86	38.04	38.14	38.49



Şekil 4.7. Kaynatmalı ekstraksiyonda ekstraksiyon veriminin parçacık boyutu ve zamanla değişimi

60 °C' de yapılan kaynatmalı ekstraksiyon çalışmalarında parçacık boyutu ve zamanın ekstraksiyon verimine etkisi ve kullanılan çözücünün geri kazanılma yüzdesi incelenmiştir. Şekil 4.7'e göre; $D_p=0.850$ mm parçacık boyutunda 2 saat süre sonunda ekstraksiyon verimi % 34.30 olurken 6 saat süre sonunda verim %37.86 olmakta bir başka deyişle katıdan ekstre edilen toplam yağ %84 olup ekstraksiyonun kararlı hale gelme süresi 4-6 saat arasında olduğu tespit edilmiştir. $D_p=0.600$, 0.425 ve 0.224 mm ele alındığında 6 saat süre sonunda ekstraksiyon verimleri sırası ile % 38.04, %38.14 ve %38.49 bulunmuştur. Buna göre parçacık boyutu küçüldükçe verim artmakta fakat ekstraksiyonun kararlı hale gelme süresi değişmemektedir(kararlı hale gelme süresi 4-6 saat). Oysa ki soxhlet ekstraktörün de 0.425 ve 0.224 mm parçacık boyutları için kararlı hale gelme süresi 3-4 saat arasındadır. Bu olaya diğer bir boyuttan yaklaşılsa soxhlet ekstraktörün de $D_p=0.850$ mm parçacık boyutunda 6 saat süre sonunda katıda kalan yağ % 5 civarında olurken kaynatmalı ekstraksiyonda en yüksek verim olan $D_p=0.224$ mm parçacık boyutunda katıda kalan yağ oranı %15' dir.

Kaynatmalı ekstraksiyonda her bir denemede 200g çözücü kullanılmıştır ve ortalama 130 g çözücü geri kazanılmıştır. Buna göre kullanılan çözücünün % 65' i geri kazanılmıştır.

Sonuç olarak soxhlet ekstraksiyonu ile kaynatmalı ekstraksiyon karşılaştırıldığında gerek ekstraksiyon verimi sonuçları açısından gerekse çözücü geri kazanımı açısından soxhlet ekstraksiyonun daha avantajlı olduğu belirlenmiştir.

4.5. Kolza Yağının Fizikokimyasal Özellikleri

Laboratuvar ölçekte elde edilen yağın özelliklerin belirlenmesi amacı ile yapılan tayinlerin toplu sonuçları Çizelge 4.11' de verilmiştir.

4.5.1. Kolza yağının sabunlaşma sayısı

Bölüm 3.5.1.' de belirtilen yöntemle sabunlaşma sayısı 178.7 bulunmuştur.

4.5.2. Kolza yağındaki sabunlaşmayan madde miktarı

Bölüm 3.5.2.' de belirtilen yöntemle sabunlaşmayan madde miktarı %1.21 bulunmuştur.

4.5.3. Kolza yağının asit sayısı

Bölüm 3.5.3.' de belirtilen yöntemle asit sayısı 7.7 bulunmuştur.

4.5.4. Kolza yağının iyot sayısı

Bölüm 3.5.4.' de belirtilen yöntemle iyot sayısı 91 bulunmuştur.

4.5.5. Kolza yağının ester sayısı

Bölüm 3.5.5.' de belirtilen yöntemle ester sayısı 171 bulunmuştur.

4.5.6. Kolza yağının kırılma indisi

Bölüm 3.5.6.' da belirtilen yöntemle 20 °C' de kırılma indisi 1.4728 bulunmuştur.

4.5.7. Kolza yağının yoğunluğu

Bölüm 3.5.7.' de belirtilen yöntemle 20 °C' de yağın yoğunluğu 0.9115 bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Laboratuvar ölçekte elde edilen kolza yağının fizikokimyasal özellikleri

Yapılan tayin	Sonuç
Sabunlaşma sayısı	178.7
Sabunlaşmayan madde, %	1.21
Asit sayısı	7.7
İyot sayısı	91
Ester sayısı	171
Kırılma indisi $[n]_{20}$	1.4728
Yoğunluk (20°C)	0.9115

— 5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER —

Çalışmalarda Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edilen 1996 yılında üretilen kolza tohumları kullanılmıştır. Tohumlar öncelikle yüksek olan nem miktarı doğal hava akımının bulunduğu bir mekanda kurutularak nem miktarı % 4.88' e düşürülmüştür. Daha sonra tohumlar bir değirmende 5 mm göz açıklığındaki ızgara kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülen hammadde 1.25, 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm göz açıklığındaki elek serisinde elenerek ortalama parçacık boyutu 0.653 mm olarak tespit edilmiştir.

Daha sonra laboratuvar ölçeğinde yürütülen ekstraksiyon çalışmalarında, kolza tohumunun % 45 yağ içerdiği bulunmuştur. Ayrıca tanecik boyutunun, hammadde / çözücü oranının, sürenin ve ekstraksiyon yönteminin ekstraksiyon verimine etkileri araştırılmıştır.

Çalışmalarda elek açıklığı , 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm olan elekler üzerinde kalan hammaddeler ile 30g, 40g ve 50g'lık droglar oluşturularak 1, 3 ve 6 saat süre ile yapılan soxhlet ekstraksiyonu sonuçları Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5' de görülmektedir. Bu çalışmada 0.425 ve 0.224 mm parçacık boyutu için ekstraksiyonun kararlı hale gelme süresi 3-4 saat arasında, 0.850 ve 0.600 mm parçacık boyutu için ise 4-6 saat arasında değiştiği gözlenmiştir. Parçacık boyutunun etkisinin görülmesi için yapılan çalışma Şekil 4.6' da görülmektedir, 50 gramlık drog halinde hazırlanan işlemde küçük parçacık boyutlu hammaddelerde verimin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna göre 0.850 mm parçacık boyutu için 6 saatlik ekstraksiyon sonunda % 41' lik bir ekstraksiyon verimine ulaşılrken 0.224 mm parçacık boyutlu madde için verim % 44' lere ulaşmıştır.

Bir sonraki çalışma için kaynatmalı ekstraksiyon düzeneği hazırlanmıştır. Çalışmalarda elek açıklığı , 0.850, 0.600, 0.425 ve 0.224 mm olan elekler üzerinde kalan hammaddeler ile hammadde / çözücü: 1 / 4 oranını oluşturularak 2, 3, 4 ve 6 saat süre ile yapılan kaynatmalı ekstraksiyonu sonuçları Şekil 4.7' de görülmektedir. Bu durumda ekstraksiyonun kararlı hale gelme süresinin 4-6 saat olduğu görülmüştür. 6 saatlik süre sonunda 0.850 mm parçacık boyutunda toplam yağın %37.86'sı katıdan ekstre edilebilirken 0.224 mm parçacık boyutu için bu değer % 38.49 bulunmuştur. Bu

sonuçlara göre tüm parçacık boyutları için kaynatmalı ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen yağ verimlerinin soxhlet ekstraksiyonuna göre 3-5 puan daha az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kaynatmalı ekstraksiyonda gerek küçük parçacık boyutunda elde edilen yağın bulanık olması, gerekse misella ile posanın birbirinden ayrılmasındaki güçlük ve çözücü geri kazanımının soxhlet ekstraksiyonuna göre daha az olması sebeplerinden dolayı, kaynatmalı ekstraksiyonun kullanışlı olmadığı açıkça görülmüştür.

Daha sonraki çalışmalarda elde edilen yağın niteliklerinin belirlenmesi amacıyla fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda kolza yağının sabunlaşma sayısının bir başka deyişle kolza yağının yağ asitlerinin ortalama molekül ağırlığının 178.7, ester sayısının 171, asit sayısının 7.7, iyot sayısının 91, sabunlaşmayan kısım % 1.21, kırılma indisi değeri 1.4728 ve yoğunluğunun 0.9115 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların Yazıcıoğlu ve Gülbaran' ın bulduğu sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Ekstraksiyon sonucu elde edilen posanın bazı özellikleri de araştırılmıştır. Buna göre posanın % 18 protein ve %16.1 ham selüloz içerdiği tespit edilmiştir. Bu durumda posanın hayvan yemi olarak kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

Yüksek yağ verime sahip yağlı bitkiler arasında yer alan kolzanın Türkiye' deki ziraatinin çok az olduğu bilinen bir gerçektir. Bu duruma insan sağlığına zararlı olduğu tespit edilen yüksek erusik asit miktarının (% 40-50) neden olduğu da bilinmektedir. Yaptığımız çalışmada kolza yağının gerek yağ veriminin yüksek oluşu, gerekse düşük erusik asit miktarı içermesinden dolayı yemeklik ve endüstriyel yağ istemini karşılayabilecek düzeyde olduğu, ayrıca her geçen gün daha fazla enerjiye ihtiyaç duyan ülkemiz için alternatif yakıt kaynağı olarak dizel yakıt biçiminde kullanılabileceği düşünülürse kolza yağı üretiminin ilerideki yıllarda yüksek oranlarda gerçekleşeceği ümidi bizlere yansıtmaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. ÖĞÜTÇÜ, Z., Kolsarıcı, Ö., *Kolzanın (Brassica napus ssp. Oleifera) Yetiştirilme Tekniği ve Islahı*, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayını Ankara, 1979.
2. ŞAŞMAZ, D. A., *Katı Madde Ekstraksiyonu, Rapitsa Tohumlarının Yeni Bir Sistemle Ekstraksiyonu*, Doktora Tezi, 1980. 108 sayfa.
3. YAZICIOĞLU, T., *Türkiye'nin Nebati Yağ Zenginliği, Türkiye'nin Yağlı Tohum ve Meyveleriyle Nebati Yağları Üzerinde Araştırmalar*, Yüksek Ziraat Enstitüsü Çalışmaları Sayı:150 Ankara, 1945.
4. KAPPERT, H., Rudolf, W., *Züchtung der Sonderkulturlpflanzen*. Paul Parey in Berlin und Hamburg, s. 1-4-8. 1961.
5. CLARK, A., Flint, C. F., Mc Gee, D. L., *Review of the Chemistry of Factice in the Light of Further Experimental Work*, Trans. Inst. Rubber Ind., 37, 193-205, 1965.
6. ORBZUT, J. J., Iron Age, P. 105, July 25 1968.
7. UZZAN, A., Lauchard, Y., Triziz, C., *The Polyvinyl Ethers of Fat Alcohols, Their Preparation, Properties and Uses for Film-Forming Substances*, Rev. Franç. Corps Gras, 6, 416-427 1959.
8. WOLFE, C. H. J., *Manufacture of Printing and Lithograph Ink*, Mc Nair-Dorland New-York, 1933.
9. ELZ, D., *Oilseed Product Needs of the European Economics Community*, U.S.A. Department of Agriculture, 1967.
10. MOD, R., Magne, F. C., Skau, E. L., *Diester Amide Plasticizers for Vinylchloride resins and Nitrile Rubbers*, J. Am. Oil Chem. Soc., 45, 385-386, 1968.
11. NIESCHLANG, H. J., Wolf, I. A., *Industrial Uses of High Erucic Oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 723-727, 1971.
12. MILLIS, G. A., Howard, A. G., *A Preliminary Investigation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Emissions from A diesel Engine Operating on Vegetable Oil-based Alternative Fuels*, Journal of The Institute of Energy, 131, 131-137, 1983.

KAYNAKLAR (devam)

13. BETTIS, B. L., Peterson, C. L., Auld, D. L., Driscoll, D. J., Peterson, E. D., *Fuel Characteristic of Vegetable Oil From Oilseed Crops in the Pasific Northwest*, Agronomy Journal, 74, 335-339, 1982.
14. STAGE, H., *Principle of the New ATT- Processes for Converting Vegetable Oils to Diesel Fuels*, Fat Science Technology, 90(1), 28-32, 1988.
15. T.C. Başbakanlık D.P.T. IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı Bitkisel Yağlar Sanayii, Özel İhtisas Raporları, Ankara, 1982.
16. YAZICIOĞLU, T., Karaali, A., *Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri*, TÜBİTAK Beslenme Bölümü, Yayın No: 70, 29-33, Gebze, 1983.
17. YOUNGS, C. G., *Fats and Oils in Canada*, Semi- Annual Rev., 2.2, 39, Department of Industry, Ottawa, Canada, 1967.
18. SWERN, D., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. I, John Wiley and Sons, New York, 841p, 1979.
19. GÜLBARAN, H. S., *Extraction of Rapeseed, Linseed, Safflowerseed and Tobaccoseed with A New Laboratory Extractor*, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 63 no:11, 1465-1469, 1986.
20. ÇOLAKOĞLU, M., Ünal, K., *Bazı Kışlık Kolza Tohumu Yağlarındaki Gliserit ve Sterollerin Bünyeleri*, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi Tarım ve Ormancılık Araştırma Grubu Tebliği, İzmir, 1975.
21. ANON, ALINORM 79/17, Report of the Tenth Session of the Codex Committee on Fats and Oils, 1979.
22. Mc KILLICAN, M. C., *Lipid Changes in Maturing Oil-Bearing Plants*, IV- Changes in Lipids Classes in Rape and Crambe Oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 43(7), 461-465, 1966.
23. CAPELLA, P., Losi, G., *Nonsaponifiability of Rapeseed Oil, Gas Chromatographic Mass Spectrometric Study of the Sterol Fraction*, Ind. Agr., 42(8) 731-734, 1965.
24. NIEVIADOMSKY, H., Bratowska, I., Mossakowska, E., *Content of Chlorophylls and Carotenes in Rapeseed Oil*, J. Am. Oil Chem. Soc., 42(8), 731-734, 1965.

KAYNAKLAR (devam)

25. DIGKS, M. W., *Vitamin E Content of Foods and Feeds for Human and Animal Consumption*, Bulletin 435, Agr. Explt. Station, Univ. of Wyoming, Laamie, U.S.A., 1945.
26. FEDELI, E., Lanzani, A., Capella, P., Jacini, G., *Triterpene Alcohols and Sterols of Vegetable Oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 254-259, 1966.
27. APPELQVIST, L. A., *Composition of Seeds of Cruciferaes Oil Crops*, J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 851-859, 1971.
28. RUTKOWSKY, A., *The Feed Value of Rapeseed Meal*, J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 863-868, 1971.
29. MILLER, R. W., Vanetten, C. H., Wolf, I. A., Jones, Q., Earle, F. R., *Hydroxyprolin Content of Seed Meals and Distribution of the Amino Acid in Kernseed Coat and Pericarp*, J. Agr. Food Chem., 9, 433-436, 1961.
30. DURKEE, A. B., *Nature of Tannin in Rapeseeds (Brassica compertis)*, Phytochemistry, 10(7), 1583-1588, 1971.
31. HRDLICA, J., Koztowska, H., Pokorny, J., Rutmowsky, A., *Rape Groats-Carbonhydrates in Extracted Groats*, Die Nahrung, 9:7, 71-77, 1965.
32. KLAİN, J., Hill, D. C., Branion, H. D., Gray, J. A., *Value of Rapeseed Oil Meal and Sunflowerseed Oil Meal in Chick Starter Rations*, Poultry Sci. 35, 1315-1326, 1956.
33. KENNEDY, T. H., Purves, H. D., Brit. J. Exp. Pathol., 22, 241, 1941.
34. APPELQUIST, I. A., Josefsson, E., *Determination of Isothiocyanates and Oxazolidinethiones in Digests of Seed Meals of Rape and Turnip Rape*, J. Sci. Food Agr., 18(11), 510-519, 1967.
35. FINLAYSON, A. J., Krzymansky, J., Downey, R. K., *Comparison of Chemical and Agronomic Characteristics of Two Brassica Napus L. Cultivars, Bronowsky and Target*, J. Am. Oil Chem. Soc., 50, 407-410, 1973.
36. GOERING, K. J., Thomas, O. O., Beardsley, D. R., Curran, W. A., *Obtaining Nontoxic Protein Feed Material From Mustardseed, Rapeseed and Similar Seed*, J. Nutr., 72, 210-218, 1960.
37. BELL, J. M., Bemzile, R. J., *In Rapeseed Meal for Livestock and Poultry, A Review*, The Canada Department of Agriculture, Publication 1257, 45.p, 1945.

KAYNAKLAR (devam)

38. KIRK, L. D., Mustakas, G. C., Griffin, E. L., *Crambe Seed Prossing- Improved Feed Meal by Soda Ash Treatment*, J. Am. Oil Chem. Soc., 45(1), 53-60, 1968.
39. BEMZİLE, R. J., Bell, J. M., *Effect of Myrosinase Activity on Toksity Following Treatment with Buffered Solutions*, Can. J. Animal Sci., 46, 165-169, 1966.
40. VANETTEN, C. H., Daxenbichler, M. E., Peters, J. E., Wolf, I. A., Booth, A. N., *Seed Meal From Crambe Abyssinica*, J. Agr. Food Chem. 19(1), 24-31, 1965.
41. YOUNG, C. G., Perlin, A. S., *Fe(II)-Catalysed Decomposition of Sinigrin and Related 1- Thioglycosides*, Can. J. Chem., 45(15), 1801-1805, 1967.
42. KESKİN, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Sayı:1525, Kimya Fak. İstanbul, 1970.
43. BEİS, S. H., *Defne Çekirdek Yağının Çözücü Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, 1994. 82 Sayfa.
44. PARKIN, F. P., *The Solvent Extraction of Drying Oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., 36, 483-490, 1959.
45. MILLIGAN, E. D., Tandy, D.C., J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1983.
46. COATS, H. B., Karnofsky, G., *Solvent Extraction II- The Soaking Theory of Extraction*, J. Am. Oil Chem. Soc., 42(1), 51-53, 1950.
47. Mc CABE, W. L., Smith, J. C., *Unit Operation of Chemical Engineering*, Mc Graw Hill, New york, 1028 p.1983.
48. SWERN, D., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. I*, John Wiley and Sons, New York, 841 p. 1979.
49. MUSTAKAS, G. C., *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*, American Soybean Association and American Oil Chemists Society, 1980.
50. OTHMER, D. F., Agarwal, J. C., Chem. Eng. Prog., 51:372, 1955.
51. KARNOFSKY, G., *The Theory of Solvent Extraction*, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 564-569, 1949.
52. KEHSE, W., *Solid/Liquid Extractions in the Carrousel Extractor*, Chemiker-Zeitung/Chemische Apparatur Verfahrenstechnik, 94, 56-62, 1970.

KAYNAKLAR (devam)

53. BOUCHER, D. F., Brier, J. C., Osburn, J. O., *Extraction of Oil from A Porous Solids*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 38, 967-993, 1942.
54. LUSAS, e. W., Watkins, L. R., Rhee, K.C., *Seperation of Fats and Oils by Solvent Extraction, Proceedings of the World Conference on Edible Fats and Oils Processing*, J. Am. Oil Chem. Soc., 442p. 1990.
55. WINGARD, M. R., Phillips, R. C., *The Effect Of Temperature on Extraction Rate*, J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 149-152, 1951.
56. ARNOULD, L. K., Patel, D. J., J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 216p. 1953.
57. FAN, H. P., Morris J. C., Wakeham H., *Diffusion Phenomena in Solvent Extraction of Peanut Oil- Effect of Cellular Structure*, Ind. Eng. Chem., 40, 195-199, 1948.
58. KARNOFSKY, G., *Desing of Oilseed Extractor, II. Multicomponent Extractions*, J. Am. Oil Chem. Soc., 63(8), 1015-1016, 1986.
59. NASH, A. M., Frankel, A. M., *Limited Extraction of Soybean with Hexane*, J. Am. Oil Chem. Soc., 63(2), 244-246, 1986.
60. TS 1632, *Yağlı Tohumlar Su ve Uçucu Madde Miktarları Tayini*, 3s. Nisan, 1974.
61. TS 921, *Yağlı Tohum Küspelerinde Toplam Kül Tayini*, 2s. Haziran 1971.
62. TS 324, *Yağlı Tohum Küspelerinin Analiz Metodları*, 10s. Şubat, 1981
63. TS 764, *Yağlı Tohum Küspelerinde HCl' de Çözünmeyen Kül Tayini*, 4s, Şubat 1971.
64. KUNII, D., Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Robert. E., Krieger Publishing Company, New York, 1977.
65. BRITISH PHARMACOPEIA Vol II, The University Printing House, Cambridge, England, 101-103, 1980.
66. KUSZ, P., Andrysiak, A., *Gas Chromatographic Seperation of Chlorinated C₁ - C₃ Hydrocarbons*, Journal of Chromotography, 254, 163-170, 1983.
67. WILLIAMS, S., *Official Methods of Analysis*, The Association of Official Analytical Chemists, Virginia, USA, 503-515, 1984.