



Araştırma Makalesi / Research Article
EXTRACTION OF GRAPE SEED BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Nalan AKGÜN*, Mesut AKGÜN

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL

Geliş/Received: 27.01.2006 Kabul/Accepted: 27.10.2006

ABSTRACT

Supercritical fluid extraction of grape seed oil was performed to study the effect of various parameters such as pressure (80–120 bar), temperature (40-50°C) and modifier concentration (10-30%) on the yield and composition of oil. Experiments were performed based on experimental design in three levels. The maximum yield of the oil was obtained by adding 30% of methanol as a modifier. The fatty acid composition of grape seed oil was analyzed by GC-MS using by a standard estimation method. Unsaturated fatty acids constitute about 70% of the oil, in conformance with respective literature.

Keywords: Grape pomace, supercritical fluid extraction, winery by-products, grape seed oil.

ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNİN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA EKSTRAKSİYONU

ÖZET

Üzüm çekirdeğinin süperkritik akışkan ortamında ekstraksiyonu, basınç (80–120 bar), sıcaklık (40-50°C) ve modifiyer konsantrasyonu (%10-30) olmak üzere araştırılmıştır. Deneyler, 3 seviyede, deneysel tasarıma uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum yağ verimine %30 metanol ilavesiyle ulaşılmıştır. Yağ asitleri bileşimi GC-MS’de standart yağ asidi analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Doymamış yağ asidi içeriği, literatürde belirtildiği gibi yağın yaklaşık %70’ini oluşturmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Cibre, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, şarap fabrikası atıkları, üzüm çekirdeği yağı.

1. GİRİŞ

Uygun ekolojik ve iklim özelliklerine sahip olması nedeniyle ülkemiz, bağcılık alanında dünyanın en önemli ülkelerinden biridir. 600 bin hektarlık bağ alanı ile dünya sıralamasında 5., yaş üzüm üretiminde ise 6. sırada yer almaktadır. Bu büyük potansiyelin %35’i sofralık olarak tüketilmekte, %42’si kurutulmakta, %15’i üzüm suyu, pekmez ve pestil gibi çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmakta olup sadece %8’i şaraba işlenmektedir. Sofralık üzüm üretiminin küçük bir bölümü ihraç edilirken çok büyük bölümü de yurt içinde tüketilmektedir. Çekirdeksiz kuru üzüm ise ülkemizin iç ve dış ticaretinde önemli bir yer tutmaktadır. Üretimin yaklaşık %90’ı ihraç edilirken %10’u yurt içinde tüketilmektedir. Diğer taraftan, Fransa ve İtalya gibi dünya lideri şarap üreticileri ile karşılaştırıldığında son derece küçük olsa da 2002 rakamlarına göre toplam şarap üretim kapasitemiz 48.5 milyon L’ye ulaşmıştır. Bu üretim miktarı, 31 tesis tarafından sağlanmakta olup 25’i özel sektöre aittir. Şarap üretiminin en büyük kısmı; Marmara, Ege ve İç

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: n_akgun@yahoo.com, tel: (0212) 449 17 32

Anadolu Bölgesi'nin kuzey kesimlerinde gerçekleşmesine rağmen tüketimin en yoğun olduğu yerler ise İstanbul, Ankara, İzmir ve turistik kesimlerdir [1-2].

Şarap üretimi ile ilgili diğer bir çarpıcı ayrıntı ise üretim sezonunun çok kısa (hasadı takip eden 1-2 ay içinde) olmasına karşılık ortaya çıkan atığın son derece büyük miktarlarda olmasıdır [3]. Bu atıkların çevresel etkileri, zamanla dikkate değer araştırmaların gündeme gelmesine neden olmuştur. İşlenmiş üzüme dayalı katı atıklar üzerine kompostlamadan fenoliklerin geri kazanımına kadar değişen yelpazede yapılan araştırmalar, sadece eczacılık ve kozmetik amaçlı değerli ürünlerin elde edilmesine değil aynı zamanda değişik analiz tekniklerinin gelişmesine de neden olmuştur [2]. Şarap teknolojisi gelişmiş pek çok ülkede ise hükümetler, atıkların tekrar kullanımı ile ilgili bu tür araştırmaları destekler noktaya gelmiştir [3]. Bununla birlikte ülkemizde şarap üretimi sırasında açığa çıkan salkım, çekirdek veya cibre türü atıklar (yaklaşık yaş üzümün %80'i) henüz çöpe atılmasının ve hayvan yemi olarak değerlendirilmesinin dışında hiçbir kullanım alanına ve bu konuda yapılmış kayda değer bir çalışma sonucuna sahip değildir. Oysa sahip olduğu özellikler nedeniyle bu atıkların enerji kaynağı, aktif karbon ve kimyasal madde üretimi için etkin bir şekilde kullanımı, temiz enerji üretimi, atıkların uygun bir şekilde bertaraf edilmesi ve düşük maliyetli hammadde üretimi gibi problemleri tek kademede çözebilecek durumdadır [2, 4-5].

Kozmetik ve eczacılık alanına sunduğu çözümler nedeniyle özellikle üzüm çekirdeği konusunda yapılan çalışmalar, son zamanlarda oldukça artmıştır. Cao ve Ito (2003) tarafından 10 mL'lik ekstraktörde 4 g öğütülmüş çekirdek kullanılarak yapılan çalışmada, yağ bileşimi üzerine etki eden parametreler; basınç, sıcaklık ve partikül büyüklüğü olarak ele alınmış ve 1 h'lik statik 1 h'lik dinamik ekstraksiyonun ardından toplanan ekstraktlar analiz edilmiştir. Deneysel sonucunda basıncın en önemli parametre olduğu, yüksek basınçlarda yağ veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın verim üzerinde önemli bir katkısı olmayıp partikül büyüklüğü azaldıkça yağ veriminin arttığı ama 20-40 meş'den sonra tekrar azalmaya başladığı bulunmuştur. 30 MPa, 35°C ve 20-40 meş partikül büyüklüğünde ise optimum noktaya ulaşılmıştır. HPLC analizleri yağın temel olarak dört farklı yağ asidini (linoleik, oleik, palmitik ve stearik) içerdiğini göstermiştir. 125 misli büyüklükte farklı bir sistemle çalışıldığında ise basınç 30 MPa'dan 40 MPa'a arttırıldığında yağ verimi 2 misli artmıştır. Hekzan kullanılan ve 6 h süren soxhlet ekstraksiyonu (SE) sonucunda ise renk ve yağ asidi bileşimi açısından benzer yağ değerlerine ulaşılmıştır. Süperkritik karbondioksit (SC-CO₂) modifiyer olarak %10 etanol ilave edildiğinde ise yağ verimi, saf CO₂ ile elde edildiğinden %4 daha fazla olmuştur buna karşılık yağın rengi sarıdan yeşilimsi sarıya doğru değişmiştir.

Lee ve diğerleri (2000), üzüm suyu fabrikasından aldıkları çekirdekleri yıkayıp serin bir ortamda kuruttuktan sonra deneysel tasarıma dayalı olarak SC-CO₂ ortamında ekstrakte etmişlerdir. Ekstraksiyonlarda üzüm çekirdeğinde yer alan yağ asitlerinin bileşimlerine ait değişimi; sıcaklık, basınç ve ilave edilen etanol konsantrasyonuna bağlı olarak incelemişlerdir. Üzüm çekirdeği yağ miktarı; her 3 parametrenin artışıyla artmıştır. En iyi çalışma koşullarına; 144.4°C, 101.61 MPa ve %6.26 etanol içeriği ile maksimum yağ verimine (%76.86) ise 55°C'de, 48.23 MPa ve %2 etanol ilavesi ile ulaşılmıştır. Yağ asitleri, %80'den fazla linoleik ve oleik asitten %15 civarında ise palmitik ve stearik asitten oluşmaktadır.

Aleksovski ve diğerleri (1998), çekirdek yağının kalitesini, SCE ile SE sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. SCE'ni 13 cm³'lük laboratuvar tipi bir ekstraktörde 28 MPa basınçta, 40°C sıcaklıkta ve 0.9 g CO₂/dak.'lık debide gerçekleştirmişlerdir. 2 h'lik ekstraksiyon sonucunda 0.35 mm'lik partikül büyüklüğüne sahip çekirdeklerden %61-69 arası yağ ekstrakte etmişlerdir. 10-15 h süren SE deneylerini ise farklı çözücüler kullanarak (hekzan, etanol ve petrol eteri) gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta en seçici çözücünün hekzan olduğu ama etanolün daha sağlıklı olduğu belirlenmiştir. Gomez ve diğerleri (1996) ise benzer sonuçlara 25 MPa ve 40°C'de ulaşmıştır. Verim, SE'da elde edilen sonuçlara benzerdir ama kalite, SC-CO₂'de daha yüksektir. Ayrıca çözücünün uzaklaştırılması ve rafinasyon gerekmediği için de daha ekonomiktir.

Süperkritik akışkanlarla ekstrakte edilebilirliğin tespitinde ilk ipucu; çözünürlüğün belirlenmesi olsa da ekstraksiyon verimliliği üzerinde matrisin yapısı da son derece etkilidir. Matrisin ekstrakte edilecek bileşen ile olan ilişkisi, matrisin şişmesine dolayısıyla kütle aktarım hızını arttıracak olan modifiyer kullanımına bağlıdır. Çünkü kritik nokta civarında bile %10-20 oranında modifiyer kullanılması, ekstraksiyon profilini çok büyük oranda değiştirmekte hatta bazı durumlarda polar bileşenlerin yüzdesi artmaktadır [10]. Bununla birlikte, modifiyer konsantrasyonu %20 olsa bile polifenolik bileşiklerin ekstrakte edilebilirliği; selüloz hücre duvarı ile çok güçlü matris-bileşen ilişkisinin yaşanması nedeniyle düşük seviyelerde kalabilmektedir. Kateşinler %5-10 etanol modifiyer kullanıldığında ancak çözülebilir özellik kazanırken proantosiyanidinler %15 etanol ilavesiyle bile ekstrakte edilemezler [11-12].

Murga ve diğerleri (2000), üzüm çekirdeklerinden bazı kompleks fenoller SC-CO₂ ortamında ekstrakte etmişlerdir. Basınç ve modifiyerin miktarı; bileşimi etkileyen en önemli parametreler olarak bulunmuştur. Bunun üzerine SCE'nin etkin bir ekstraksiyon yöntemi olabilmesi için bileşenlerin çözünürlük değişimlerinin bilinmesi gerektiğinin farkına varıp bir seri araştırma yapmışlardır. 2002 tarihli çalışmalarında "protocatechuic asit, metil gallat ve protocatechu aldehyde" bileşenlerini [12] 2003 tarihli çalışmalarında ise "p-coumaric asit, kafeik asit ve ferulik asit" bileşenlerini ele almışlardır [13]. Çözünürlüğe etki eden koşulları 10-50 MPa basınç ve 313-333 K sıcaklık aralığında tarama yaparak belirlemişlerdir. Sonuçta her durumda, basınç arttıkça CO₂'in yoğunluğundaki artışa bağlı olarak çözücü-çözünen etkileşimi arttığı için çözünürlüğün de arttığını gözlemlemişlerdir. Buna karşılık 15 MPa'daki eşik basıncı nedeniyle sıcaklığın etkisini açıklamak o kadar da kolay olmamıştır. Eşik basıncının üzerinde sıcaklık arttıkça çözünürlük artmaktadır.

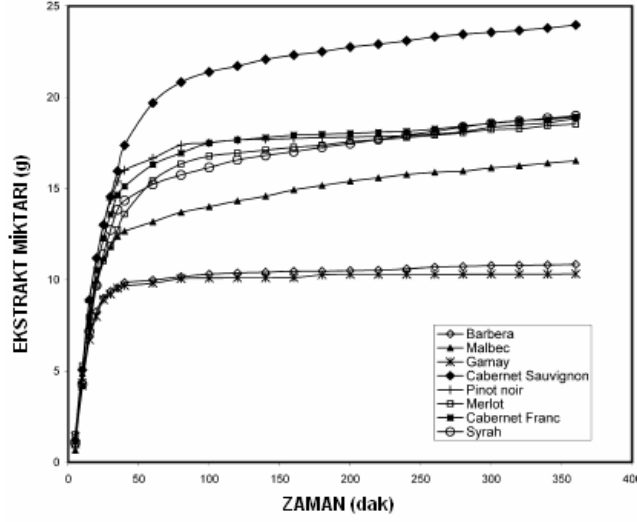
Chafer ve diğerleri (2002), üzüm çekirdeklerinden ticari olarak en çok ekstrakte edilmek istenilen kateşin ailesi üzerinde yoğunlaşmışlardır. Genelde kateşinler 16-24 h oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta sulu metanol çözeltisi içerisinde bekletilmek suretiyle ekstrakte edilmektedirler. Epikateşinlerin SC-CO₂ ortamında çözünürlüğü, çok düşük olduğu için de 313 K'de 80-120 bar aralığında %5-30 etanol kullanımının etkilerini araştırmışlardır. Sabit sıcaklıkta iken basınç arttıkça çözünürlük artmakta etanol yüzdesi arttıkça ise epikateşin miktarı artmaktadır.

Beveridge ve diğerleri (2005), sekiz farklı üzüm çeşidini kullanarak bunların çekirdeklerini iki farklı yöntemle ekstrakte etmişlerdir. Seçilen üzüm çekirdekleri de farklı yağ içeriğine sahip olduğu için her bir üzüm cinsi karşılaştırmalı olarak değerlendirilebilmiştir. Örneğin, 65°C, 37 MPa ve 60 g/dak. debi ile SC-CO₂ ortamında gerçekleştirilen deneylerde, yağ verimleri Malbec (%9.36), Syrah (%10.8), Merlot (%10.5), Cabernet Franc (%10.7) Pinot Noir (%10.7), Cabernet Sauvignon (%13.6), Gamay (%5.85), Barbera (%6.14) olmak üzere %5.85 ile 13.6 arasında değişirken petrol eterinde verim %6.64-11.17 arasında değişmiştir. SC-CO₂ ortamındaki deneyler 360 dak. süresince devam etmiş olsa da Şekil 1'de görüldüğü gibi pek çok üzüm çeşidi için ekstrakt miktarı 60 dak. civarında maksimum seviyeye ulaşmaktadır.

Palma ve Taylor (1999) beyaz üzüm çekirdeklerinden fenolik ve lipidlerin ekstraksiyonunu Palma ve diğerleri (1999) ise bu ekstraktların antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Fenolikler için optimum ekstraksiyon şartlarını %10 metanolün ilave edildiği, 55°C'de CO₂ yoğunluğunun 0.95 g/ml olduğu basınçta elde etmişlerdir. Saf CO₂ kullanılan ekstraktlar ile modifiyer kullanılan ekstraktlarda farklılık olduğunu hatta farklı modifiyer kullanımıyla farklılığın arttığını bulmuşlardır. Süperkritik ortamdaki ekstraksiyonlarda en çok ilgilenilen 12 parametreyi optimize etmeye çalışan Palma ve diğerleri (2000) en önemli parametrenin modifiyer olduğunu tespit etmişlerdir.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, SC-CO₂ kullanarak veya ortama etanol, metanol vb. çözücüler ilave ederek çok kısa sürelerde çekirdek yağlarının ekstrakte edilmeleri mümkün olmakla birlikte ekstraksiyon koşullarının ayarlanması ile istenilen fenolik bileşenler tek kademede büyük bir başarıyla fraksiyonlanabilmektedir. SC-CO₂'in en büyük avantajı, ortamda ışık ve oksijen olmadığı için bileşenin bozunmasının önlenmesi ve pek çok araştırıcının da

vurguladığı üzere, antioksidan gücünün klasik yöntemlerde olduğundan daha yüksek elde edilebilmesidir.



Şekil 1. Çeşitli üzüm çekirdeklerinin SC-CO₂ ortamındaki ekstrakt miktarları [15]

Bu çalışma, literatürde yer alan araştırmalardan farklı olarak şarap fabrikasından çıkan ve ülkemizde hayvan yemi veya gübre olarak sınırlı kullanım alanına sahip olan cibredeki çekirdeklerin değerlendirilmesini ve süperkritik ortamdaki ekstraksiyonunu içermektedir.

2.DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Hammadde

Deneylerde kullanılacak olan üzüm çekirdekleri DOLUCA Şarap Fabrikası'ndan (Mürefte, Tekirdağ) temin edilmiş (2004 mahsulü) olup kırmızı şarap yapımında bağlayıcı olarak kullanılan Şenso (Cinsault) cinsi üzüme aittir. Cibreden ayrılmış ve yaş olduğu için kabin tipi kurutucuda, yaklaşık 30°C sıcaklıkta, hızlı hava süpürmesiyle kurutulmuş ve cam kavanozlarda saklanmıştır. Her bir deney öncesinde ise kahve değirmeninde çekilerek toz haline getirilmiştir. Çekirdekler; %5.3±0.3 nem ve %15.35±0.5 yağ içeriğine sahiptir.

2.2. Deneysel Düzenegi

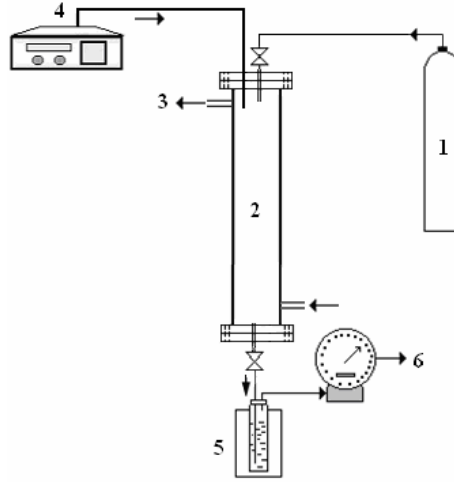
SCE deneyleri Şekil 2'de görülen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Ekstraktör el yapımı olup 450 bara dayanıklıdır. Dıştan ısıtma ceketini içeren ekstraktörün iç hacmi 200 mL'dir. Ekstraksiyon sırasında iç basınç; dijital basınç göstergesi, CO₂ çıkışı ise debimetre ile sürekli ölçülebilmektedir.

2.3. Deneyin Yapılışı

50 g öğütülmüş üzüm çekirdeği, ekstraktöre yüklendikten sonra CO₂ gazı gönderilerek sistemin içindeki hava uzaklaştırılmış ve modifiyer olarak gerekli miktarda metanol eklenmiştir. Deney koşulları basınç ve sıcaklık açısından ayarlandıktan sonra ekstraksiyon süreci başlatılmıştır.

Extraction of Grape Seed by Supercritical Carbon ...

Temel olarak 1 h devam eden ekstraksiyon süresince SC-CO₂ ile sürüklenen yağ ve alkol, soğuk ortamda tutulan numune kabında toplanmıştır. Ekstraksiyon süresince debimetreden geçen CO₂ gazı miktarı ise zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Deney bitiminde numune kabı bağlantısı çıkartılarak sistem içindeki basınç boşaltılmış ve sistem soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 2. Deney düzeneği
(1) CO₂ tüpü (2) Ekstraktör (3) Isıtma ceketleri (4) Dijital basınç göstergesi
(5) Örnek toplama kabı, (6) Debimetre ve CO₂ çıkışı

Numune kabında toplanan sıvı ürün, deney öncesinde eklenen ve ekstraksiyon süresince sürüklenen alkolden ve ekstrakte edilen yağdan meydana gelmektedir. Bu nedenle, alkol, döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılmış ekstrakte edilmiş olan yağ miktarı ise tartılarak analiz edilmek üzere buzdolabında saklanmıştır. Diğer taraftan, ekstraktörde kalan posa tartıldıktan sonra destile edilmiş hekzanla 6 h süresince SE'na tabi tutulmuştur. Hekzanın geri kazanımının ardından kalan yağ miktarı ise %SE olarak kaydedilmiştir.

2.4. Deneysel Tasarım

Süperkritik ekstraksiyon sisteminde üzüm çekirdeği yağ verimini etkileyen parametreler; basınç (x_1), sıcaklık (x_2) ve modifyer miktarı (x_3) olmak üzere belirlenmiş olup etkileri üç seviyede incelenmiştir (Çizelge 1).

Faktöryel tasarım çerçevesinde seçilen parametrelerin cevap üzerindeki etkileri, ikinci dereceden polinomal bir yaklaşımla izlenmiş olup

$$y = \beta_0 + \sum_{k=1}^n \beta_k x_k + \sum_{k=1}^n \beta_{kk} x_k^2 + \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n \beta_{k\ell} x_k x_\ell \quad (1)$$

eşitliğine göre model denklem elde edilmiştir. Burada y , x_k ve $x_k x_\ell$, sırasıyla bağımlı değişkeni (%yağ miktarı), ana etkileri ve etkileşim etkilerini göstermektedir.

Deneysel tasarıma göre seçilen parametreler ve seviyelere bağlı olarak üzere 9 adet deney gerçekleştirilmiştir. Takip edilen deney planı ve elde edilen deneysel cevaplar ise Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 1. Deneysel tasarım

değişkenler	seviyeler		
	-1	0	1
P (bar), x_1	80	100	120
T (°C), x_2	40	45	50
%MeOH, x_3	%10 (5mL)	%20 (10 mL)	%30 (15 mL)

Çizelge 2. Deney planı ve elde edilen cevaplar

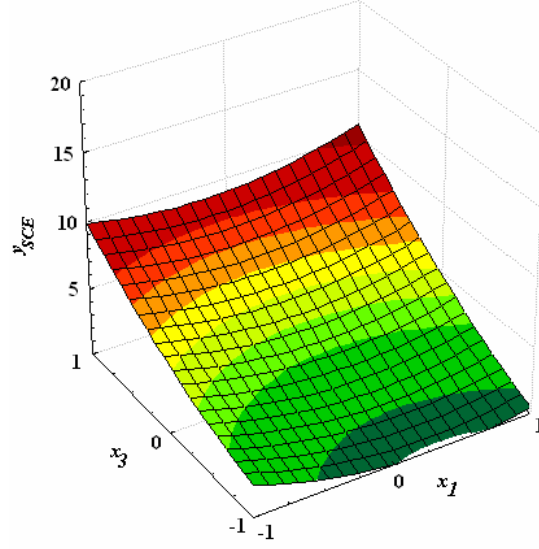
no	x_1	x_2	x_3	P (bar)	T (°C)	V_{MeOH} (mL)	yağ miktarı	
							SCE (%)	SE (%)
1	-1	-1	-1	80	40	5	1.41	11.87
2	-1	0	0	80	45	10	5.71	8.19
3	-1	1	1	80	50	15	10.36	4.50
4	0	-1	0	100	40	10	5.03	8.83
5	0	0	1	100	45	15	6.79	12.76
6	0	1	-1	100	50	5	0.70	13.75
7	1	-1	1	120	40	15	12.64	7.74
8	1	0	-1	120	45	5	0.75	20.83
9	1	1	0	120	50	10	2.71	15.39

2.5. Deneysel Sonuçlar

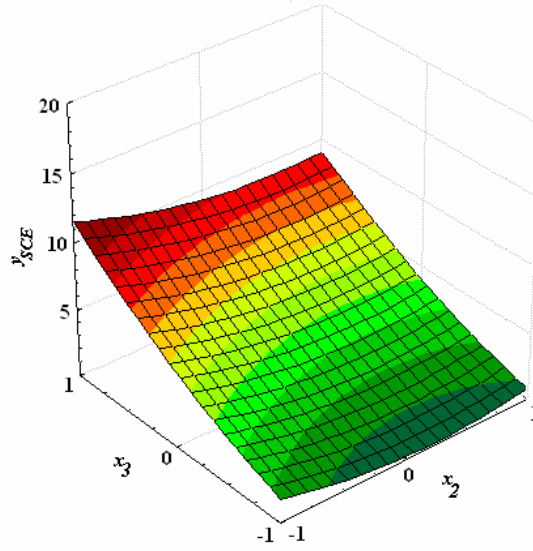
Deneysel tasarıma uygun olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler, STATISTICA (6.0) paket programı kullanılarak istatistiksel açıdan analiz edilmiş ve (2) eşitliğinde görülen model denklem ($r^2 = 0.9999$; $p < 0.02$; $\alpha = 0.95$) elde edilmiştir. Buna göre süperkritik ortamda ekstrakte edilen yağ miktarı (y_{SCE}) üzerinde basınç (-0.7) ve sıcaklığın (-0.88) etkileri ihmal edilir seviyede olup modifiyer konsantrasyonunun etkisi (+3.59) son derece önemlidir ve konsantrasyon arttıkça yağ miktarı da artmaktadır. Bu sonuç literatürdeki verilerle uyum içerisindedir.

$$y_{SCE} = 3.15 - 0.7x_1 - 0.88x_2 + 3.59x_3 - 1.78x_1x_2 - 0.94x_1x_3 + 1.9x_1^2 + 1.1x_2^2 \quad (2)$$

Elde edilen model denklemin grafiksel gösteriminde, yorumlama daha belirgin olarak yapılabilir. Basınç (x_1) ne olursa olsun (Şekil 3) sıcaklık (x_2) ne olursa olsun (Şekil 4) modifiyer konsantrasyonu (x_3) yüksek olduğunda elde edilen yağ miktarı da yüksek olmaktadır. Diğer taraftan her iki grafikten de görüleceği üzere basıncın yüksek, sıcaklığın düşük olduğu değerlerde çok az da olsa verime bir katkı mevcuttur. Bu tür bir yorum, basınç ve sıcaklık değişkenlerine ait katsayıların nümerik değerleri (Eşitlik 2) ile istatistiksel olarak ta desteklenmektedir.



Şekil 3. Basınç (x_1) ve modifiyer konsantrasyonunun (x_3) süperkritik ortamda elde edilen yağ miktarına (y_{SCE}) etkisi



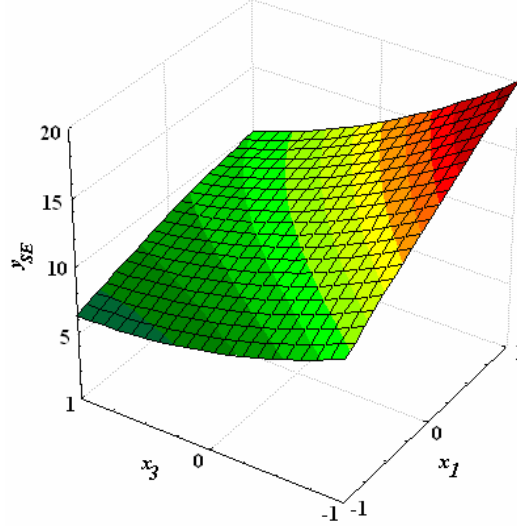
Şekil 4. Sıcaklık (x_2) ve modifiyer konsantrasyonunun (x_3) süperkritik ortamda elde edilen yağ miktarına (y_{SCE}) etkisi

Ayrıca, SCE'den sonra posa esas alınarak yapılan SE deneyleri dikkate alındığında elde edilen model denklem ($r^2 = 0.981$; $p < 0.05$; $\alpha = 0.95$) ise (3) eşitliğinde verilmektedir. Buna

göre SE yağ verimi üzerinde, beklendiği üzere basınç doğrusal, modifiyer konsantrasyonu tersinir yönde etkilidir. Bir başka deyişle konsantrasyon arttıkça SCE'nda daha fazla yağ ekstrakte edileceği için posada kalan yağ miktarı da azalacaktır. Bu yorumlama, Şekil 5 ile görsel olarak uyum içerisinde.

$$y_{SE} = 12.29 + 3.23x_1 + 0.87x_2 - 2.22x_3 + 2.7x_1x_2 - 3.58x_2^2 + 2.45x_3^2 \quad (3)$$

GC-MS analizi sonucunda ise Şenso çekirdek yağının Çizelge 3'te yer alan temel yağ asidi bileşimine sahip olduğu, bununla birlikte özellikle modifiyer konsantrasyonu arttıkça yağ asidi bileşimine düşük yüzdelerde yeni bileşenlerin de katkıda bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil 5. Basınç (x_1) ve modifiyer konsantrasyonunun (x_3) SE yağ miktarına (y_{SE}) etkisi

Çizelge 3. Şenso çekirdek yağının temel yağ asidi bileşimi

Bileşenler	%
Miristik	0.045
Palmitik	7.149
Palmitoleik	0.101
Stearik	4.9
Oleic	16.31
Linoleik	69.76
gama linoleik	0.34
Linolenik	0.128
Behenik	0.254

3. SONUÇLAR VE YORUM

Süperkritik CO₂ ortamında Şenso üzüm çekirdeğinden yağ ekstraksiyonunun amaçlandığı bu çalışma kapsamında; öncelikle 70 g üzüm çekirdeği, orijinal partikül büyüklüğünde (öğütülmeden) ve hafifçe kırılarak, saf CO₂ ortamında 100-120 bar basınç ve 40-50°C sıcaklık aralığında, 1-4 h süresince ekstrakte edilmiştir. Fakat sonuçta, genellikle %5'den az miktarda ve

açık sarı renkte yağ elde edildiği için verimliliği arttırmak adına “ekstraksiyon süresini uzatmak yerine modifiyer kullanmak” yoluna gidilmiştir. Bu noktada, metanol, etanol ve hekzan kullanılarak yapılan 1 h'lik taramalar (10-25 mL) sonucunda metanolün sürekli sistemde sorun yaratmadan kullanılabilirdiği görülmüştür. Hekzan ise 30 dak. gibi kısa bir sürede kesikli sistemde yüksek oranda yağ çıkışına izin vermekle birlikte elde edilen yağ; yeşilimtrak sarı renkte olup lab. koşullarında kolaylıkla pıhtılaşan farklı içeriklere de sahiptir. Yağın bu görüntüsü, orijinal SE sonucunda elde edilen temiz, berrak yeşilimtrak sarı renkli yağdan oldukça farklıdır. Metanol ise belli bir orandan sonra kırılma indisi 1.3670 olan koyu kırmızımsı renkte, sirke kokulu ve yağ ile faz teşkil eden bir sıvının da ekstrakte edilmesine neden olmaktadır. Bu sıvı kısım, Ashraf-Khorassani ve Taylor'ın (2004) da belirttiği üzere metanol yüzdesinin artışına (%30'dan fazla) bağlı olarak ekstrakte edilen procyanidinlerdir.

Deneysel tasarım aşaması ise modifiyer olarak metanolün kullanıldığı ve %30'luk konsantrasyon sınırının aşılmadığı şekilde düzenlenmiş ve 1 h'lik ekstraksiyon süreleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, ekstrakt miktarının basınç veya sıcaklık ile değil modifiyer kullanımıyla yakından ilgili olduğunun saptanması, ekstraksiyon süresinin artırılması yerine modifiyer kullanımının ve konsantrasyonunun artırılmasının daha hızlı ve etkin bir çözüm yolu sunduğunu göstermiştir.

Her ne kadar bu çalışma kapsamında sadece güçlü üzümlere dolgu malzemesi görevi gören Şenso cinsi üzüm çekirdekleriyle ilgilenilmiş ve yağın ekstrakte edilmesi hedeflenmiş olsa da klasik ekstraksiyon teknolojilerinden çok daha kısa sürede ve yağ özellikleri bakımından farklılık yaratmayan SC-CO₂ teknolojisi, diğer üzüm çekirdekleri için de araştırılmalıdır. Özellikle, bu teknolojinin yağ eldesinde değil OPC'lerin eldesi konusunda değerlendirilmesi çok daha güçlü çözümler sunacaktır. Bu noktada ise özellikle işletmeler, hangi üzüm cinsinin daha büyük bir değerlendirme potansiyeline sahip olduğunun araştırılmasına ve aktif özelliklerin biyomedikal araştırmalarla desteklenmesine destek olmalıdır. Çünkü ülkemizde daha hızlı ve daha etkin şişeleme konusunda yeni teknolojileri çok çabuk kabullenen şarap üreticileri, maalesef benzer yaklaşımı, üretim sonrası atıkların değerlendirilmesi konusunda gösterememektedir. Oysa çevresel problemlere karşı duyarlı işletmeciler için bu atıklar ; teknik ve ekonomik açıdan ilginç bulacakları değerli bir ürün sunmaktadır. Özellikle üzüm çekirdekleri; yemeklik yağ, ilaç hammaddesi, lifli besin ve değerli kimyasalların üretiminden antibakteriyel etkisinin geçerli olduğu alanlara, kozmetik amaçlı kullanımından biyoyakıt olarak tüketimine kadar değişen çok geniş bir yelpazede kullanılabilir durumdadır. Üzüm çeşidine bağlı olarak kullanılacağı alan değiştiği için de derinlemesine araştırılmayı bekleyen bir alt yapıya sahiptir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımızı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a (MİSAG-A-72), üzüm çekirdeği temininde gösterdikleri anlayış ve destekten dolayı DOLUCA (Mürefte) Şarap Fabrikası'na, yağ asitlerinin tanımlanması konusunda verdiği destekten dolayı Metin Yıldırım'a (DOLUNAY) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Mumcu, S., “Şarap Fabrikası Atıklarının Değerlendirilmesi”, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2003.
- [2] Mumcu, S., Doymaz, İ., Akgün, N., “Şarap Fabrikası Atıklarının Değerlendirilmesi”, Kimya Teknolojileri Dergisi, 32, 70-77, 2003.
- [3] Hayward, N., WINETECH, Environmental Management & Pollution Prevention Bulletin, 1, 3, Sep/Oct 2000.
- [4] Akgün, N.A., Özkara, N., “Pirroliz Yöntemiyle Değişik Biokütlesel Atıklardan Biyoyakıt Eldesi”, Biyoenerji 2004, İzmir, 2004.

- [5] Akgün, N.A., Doymaz, İ., Özkara, N., “Şarap Fabrikası Atıklarının Enerji Amaçlı Değerlendirilmesi”, II.Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, Kütahya, 2004.
- [6] Cao, X., Ito, Y., “Supercritical Fluid Extraction of Grape Seed Oil and Subsequent Separation of Free Fatty Acids by High-speed Counter-current Chromatography”, *J. Chromatography A*, 1021, 117–124, 2003.
- [7] Lee, W.Y., Cho, Y.J., Oh, S.L., et.al., “Extraction of Grape Seed Oil by Supercritical CO₂ and Ethanol Modifier”, *Food Science and Biotechnology*, 9, 3, 174-178, 2000.
- [8] Aleksovski, S., Sovová, H., Jurapova, B., et.al., “Supercritical CO₂ Extraction and Soxhlet Extraction of Grape Seeds Oil”, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 17, 2, 129-134, 1998.
- [9] Gomez, A.M., López, C.P., de la Ossa, E.M., “Recovery of Grape Seed Oil by Liquid and Supercritical Carbondioxide Extraction : A comparison with Conventional Solvent Extraction”, *Chemical Engineering Journal*, 61, 3, 227-231, 1996.
- [10] Hamburger, M., Baumann, D., Adler, S., “Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Selected Medicinal Plants: Effects of High Pressure and Added Ethanol on Yield of Extracted Substances”, *Phytochemical Analysis*, 15, 46-54, 2004.
- [11] Murga, R., Ruiz, R., Beltran, S., et.al., “Extraction of Natural Complex Phenols and Tannins from Grape Seeds by Using Supercritical Mixtures of Carbon Dioxide and Alcohol”, *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3408-3412, 2000.
- [12] Murga, R., Sanz, M.T., Beltran, S., et.al., “Solubility of Some Phenolic Compounds Contained in Grape Seeds in Supercritical Carbondioxide”, *J. Supercritical Fluids*, 23, 113-121, 2002.
- [13] Murga, R., Sanz, M.T., Beltran, S., et.al., “Solubility of Three Hydroxycinnamic Acids in Supercritical Carbondioxide”, *J. Supercritical Fluids*, 27, 239-245, 2003.
- [14] Chafer, A., Berna, A., Monton, J.B., et.al., “High-pressure Solubility Data of System Ethanol (1)+Epicatechin (2)+CO₂ (3)”, *J. Supercritical Fluids*, 24, 103–109, 2002.
- [15] Beveridge, T.H.J., Girard, B., Kopp, T., et.al., “Yield and Composition of Grape Seed Oils Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Petroleum Ether: Varietal Effects”, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1799-1804, 2005.
- [16] Palma, M, Taylor L.T., “Extraction of Polyphenolic Compounds from Grape Seeds with Near Critical Carbondioxide”, *J. Chromatography A*, 849, 117-124, 1999.
- [17] Palma, M., Taylor L.T, Varela, R.M, et.al., “Fractional Extraction of Compounds from Grape Seeds by Supercritical Fluid Extraction and Analysis for Antimicrobial and Agrochemical Activities”, *J. Agri and Food Chem*, 47, 5044-5048, 1999.
- [18] Palma, M., Taylor, L.T., Zoecklein, B.W., et.al., “Supercritical Fluid Extraction of Grape Glycosides”, *J. Agri. and Food Chem.*, 48, 775-779, 2000.
- [19] Ashraf-Khorassani, M., Taylor, L.T., “Sequential Fractionation of Grape Seeds into Oils, Polyphenols, and Procyanidins via a Single System Employing CO₂-Based Fluids”, *J. Agric. Food Chem.* 52, 2440-2444, 2004.