

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜRETİM YÖNTEMİNİN KOLZA YAĞININ
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Sadet ERSUNGUR**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

**ÜRETİM YÖNTEMİNİN KOLZA YAĞININ
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Sadet ERSUNGUR
(506051025)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selma TÜRKAY (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Göktuğ AHUNBAY (İTÜ)**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)
Prof. Dr. Dilek BOYACIOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER (GYTE)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda büyük bir özveriyle yardımcı olan, daima yol gösteren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKAY' a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmasında beni yönlendiren, ihtiyacım olduğunda zaman ayıran ve katkı sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Göktuğ AHUNBAY'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana emek vermiş tüm hocalarıma ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN ve Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında, mikrodalga fırını kullanmama izin veren İTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü'ne çok teşekkür ederim. Biyodizel oksidasyon kararlılık ölçümleri için TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'ne ve Sayın Kimya Yük. Mühendisi Özlem ATAÇ' a ve yağ asidi kompozisyonu analizleri için Çevresel Kimya A.Ş' ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak sevgili arkadaşım Pınar İLHAN'a ve hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destekleriyle bana güç veren aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2008

Sadet ERSUNGUR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Kolza Tohumu Tarihçesi	3
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Kolza Tohumu ve Yağı üretimi	4
2.3. Kolza Bitkisi ve Tohumu	9
2.4. Kolza Tohumu Yağı	11
2.4.1. Yağ asitleri	12
2.4.2. Triaçilgliseroller	13
2.4.3. Polar Lipidler	14
2.4.4. Tokoferoller	15
2.4.5. Steroller	16
2.4.6. Oksidasyon kararlılığı	17
2.4.7. Eser elementler	17
2.5. Kolza Yağı Fiziksel Özellikleri	18
2.6. Kolza Yağı Üretimi	20
2.6.1. Kurutma ve depolama	20
2.6.2. Tohum temizleme ve ön şartlandırma	21
2.6.3. Ekstraksiyon	22
2.6.3.1. Çözücü ekstraksiyonu	22
2.6.3.2. Pres ekstraksiyonu	23
2.6.4. Rafinasyon	24
2.6.4.1. Degumming	25
2.6.4.2. Hidrojenasyon	26
2.6.4.3. Esterifikasyon	26
2.6.4.4. Nötralizasyon	27
2.6.4.5. Vaks giderme	27
2.6.4.6. Vinterizasyon	27
2.6.4.7. Ağartma	28
2.6.4.8. Koku giderme	29
2.7. Kolza Tohumu Yağı Kullanım Alanları	29
2.8. Kolza Tohumuna Uygulanan Ön İşlemler ve Bunların Kolza Tohumu Yağına Etkisi	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Kullanılan Hammaddeler	34
3.2. Çalışma Yöntemi	35

3.2.1. Yağ ekstraksiyonu	35
3.2.2. Ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri	36
3.2.3. Biyodizel üretimi ve saflaştırılması	36
3.3. Kolza Tohumu Özelliklerinin Saptanması	36
3.4. Kolza Tohumu Yağının Özelliklerinin Saptanması	37
3.4.1. Toplam ve hidratlanamayan fosfor tayini	37
3.4.2. Oksidasyon kararlılığı	39
3.4.3. İnce yüzey kromatografisi ile kolza tohumu yağı bileşenlerinin kalitatif olarak incelenmesi	39
3.4.4. Kolza tohumu yağının yağ asitleri bileşiminin saptanması	39
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	40
4.1. Kolza Tohumunun Karakterizasyonu	40
4.2. Kolza Tohumu Yağının Karakterizasyonu	40
4.3. Ön İşlem Uygulanmış Tohumlardan Elde Edilen Kolza Yağı Özellikleri	42
4.3.1. Etüvde ön işlem uygulanmış tohumlardan çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kolza yağı özellikleri	43
4.3.2. Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri	45
4.3.3. Etüvde ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağı özellikleri	47
4.3.4. İnfrared nem tayini cihazında ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri	49
4.4. Kolza Tohumu Yağının Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	60

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Dünya yağlı tohumlar üretim verileri, 2005	4
Tablo 2.2 Önemli bitkisel yağların dünya üretim değerleri	5
Tablo 2.3 Kolza tohumu ekim alanları	7
Tablo 2.4 Ülkelere göre kolza tohumu üretim miktarları (1000 ton)	8
Tablo 2.5 Kolza tohumu çeşitleri.....	9
Tablo 2.6 Kolza tohumunun yağ bileşenleri	12
Tablo 2.7 Kolza yağının yağ asit bileşenleri (%).....	13
Tablo 2.8 Kolza yağında bulunan başlıca triaçilgliserol bileşimleri.....	14
Tablo 2.9 Kolza yağının üretim yöntemine göre değişen fosfolipid cins ve miktarları	15
Tablo 2.10 Düşük eruk asitli kolza yağındaki fosfolipidlerin yağ asit bileşimleri.....	15
Tablo 2.11 Kolza yağındaki esterleşmiş sterollerin yağ asit bileşimi.....	16
Tablo 2.12 Bazı sterollerin kolza yağındaki bileşimleri(%).....	17
Tablo 2.13 Kolza tohumu yağındaki eser elementler	18
Tablo 2.14 Kolza yağının fiziksel özellikleri.....	20
Tablo 2.15 Kolza tohumu yağı için hidrojenasyon koşulları.....	26
Tablo 2.16 Hidrojenasyon ve vinterezasyon sonrası kolza tohumu yağının yağ asitleri.....	28
Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	35
Tablo 4.1 Kolza tohumu özellikleri	40
Tablo 4.2 Kolza tohumu yağının özellikleri.....	40
Tablo 4.3 Kolza tohumu yağının özellikleri.....	41
Tablo 4.4 Kolza yağı yağ asitleri bileşimi.....	42
Tablo 4.5 Tohumlara uygulanan ön işlemin yağ özelliklerine etkisi.....	43
Tablo 4.6 95 °C'de 1 saat ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının yağ asitleri bileşimi.....	44
Tablo 4.7 Mikrodalga fırında ön işlem yapılmış tohumdan ekstraksiyon ile elde edilen yağın özellikleri.....	46
Tablo 4.8 Etüvde ön işlem uygulanmış kolza tohumundan pres ile elde edilen yağın özellikleri.....	47
Tablo 4.9 İnfrared ile ön işlem uygulanmış tohumdan soğuk pres ile elde edilen yağın özellikleri.....	49
Tablo 4.10 Ön işlem uygulanmamış tohumdan farklı yöntemlerle elde edilen yağın özellikleri.....	51
Tablo 4.11 Ham kolza yağının özellikleri.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kolza bitkisi	9
Şekil 2.2 : Kolza çiçeği	10
Şekil 2.3 : Kolza tohumu	10
Şekil 2.4 : Kolza tohumu.....	11
Şekil 2.5 : Kolza tohumu bileşimi.....	11
Şekil 2.6 : Kolza tohumundan ham yağ elde etme aşamaları.....	24
Şekil 2.7 : Enzimlerin sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 3.1 : Toplam fosfor içeriğinin saptanması için kullanılan kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 3.2 : Metrohm 743 Rancimat cihazı	39
Şekil 4.1 : Kolza tohumu yağının oksidasyon kararlılığının zamanla değişimi.....	42
Şekil 4.2 : Kolza yağı fosfor içeriğinin uygulanan ön işlem sıcaklığına göre değişimi.....	44
Şekil 4.3 : Kolza yağı oksidasyon kararlılığının uygulanan ön işlem sıcaklığına göre değişimi.....	45
Şekil 4.4 : Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi.....	46
Şekil 4.5 : Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi.....	46
Şekil 4.6 : Ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi.....	47
Şekil 4.7 : Ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi.....	48
Şekil 4.8 : Ön işlem uygulanmış tohumlardan ekstaraksiyon ve pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi.....	48
Şekil 4.9 : Ön işlem uygulanmış tohumlardan ekstaraksiyon ve pres ile elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi.....	49
Şekil 4.10 : İnfrared cihazında ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi.....	50
Şekil 4.11 : Kolza tohumu yağı ve bileşenlerinin kromatogram örneği.....	52
Şekil 4.12 : Kolza tohumu yağı ve bileşenlerinin kromatogram örneği.....	53

ÜRETİM YÖNTEMİNİN KOLZA YAĞININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Kolza yağı, *Brassicaceae* ailesinden *Brassica napus* ve *Brassica rapa(campestris)* tohumlarının genetik modifikasyonu ile elde edilen tohumların yağıdır. Amerika kıta ülkeleri ve Avustralya bu yağ için “Kanola” ismini, Avrupa ise “Kolza” ismini kullanmaktadırlar. Bugün dünya yağ bitkileri tarımında kolza önemli bir yer tutmakta olup bitkisel yağ üretimi içerisinde soya ve palm yağından sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Kolza, iklim isteklerinin geniş sınırlar içinde olması ve ayrıca yazlık-kışık formlarının bulunması nedeniyle diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de geniş alanlarda ekilebilecek potansiyele sahip bir yağ bitkisidir. Ülkemizde de biyodizel üretiminin artışına paralel olarak kolza yağı talebi ve üretimi giderek artmaktadır.

Kolza tohumu yağı yüksek oleik asit ve düşük doymuş ve çoklu doymamış asit içeriklerinden dolayı günümüzde yanma karakteristikleri, oksidasyon kararlılığı ve soğuk sıcaklık davranışları açısından biyodizel üretimi için ideal bir hammadde konumuna gelmiştir. Yapılan analizler kolza yağında toplam yağ miktarının %94.1-99.1'inin tıraçilgliserolden oluştuğunu göstermiştir.

Yağ asit kompozisyonundan dolayı uygun bir biyodizel hammaddesi olan kolza yağının yüksek fosfolipid içeriği bir dezavantaj oluşturmaktadır. Fosfolipidlerin motorda depozit oluşturmaları nedeniyle, EN 14214 Standardına göre biyodizelin fosfor içeriği en fazla 10 mg/kg olmalıdır. Bu nedenle ham kolza yağına transesterleşme reaksiyonu öncesi mutlaka fosfolipidleri gidermek için bir zank giderme işlemi(degumming) uygulanmalıdır.

Bu çalışmada; kolza tohumundan mekanik presleme ve ekstraksiyon ile elde edilen yağın özellikleri incelenmiştir. Bunun yanı sıra, tohuma uygulanan farklı önışlemlerin; biyodizel hammaddesi için çok önemli olan oksidasyon kararlılığı, toplam fosfor ve serbest yağ asidi içeriği gibi yağın kimyasal özellikleri üzerine etkisi ortaya konmaktadır. Ayrıca kolza tohumu yağına uygulanan çeşitli degumming işlemleri ile fosfolipid içeriğindeki değişim incelenmiştir.

INVESTIGATION OF THE RAPESEED OIL PROPERTIES ACCORDING TO THE PRODUCTION TYPE

SUMMARY

Canola is genetically modified seed, derived from rapeseed cultivars, *Brassica napus* and *Brassica apa(campestris)*, is a member of the family *Brassicacea*. The term “canola” is used mainly in the American continent and in Australia, and rapeseed is used commonly in Europe and other countries. Rapeseed is currently the third most important source of vegetable oil in the world, after soybean and palm oil. Rapeseed oil is the most favoured vegetable oil worldwide and in our country as well, because of its adaptability to weather condition. Two growth habit types of these seed exist, winter and spring rapeseed. Due to the recent increase in the biodiesel production capacity, the rapeseed production in Turkey has been increased as well.

Rapeseed oil is one of the most convenient biodiesel feedstock regarding combustion characteristics, oxidative stability and cold flow behaviour which all of these properties are relatively high in oleic acid, low in unsaturated fatty acids and high in polyunsaturated fatty acids. Analysis of rapeseed oils showed that triacylglycerols constituted 94,4% to 99,1% of the total lipid.

The rapeseed oil is relatively well suited for biodiesel production because of its fatty acid composition. On the other hand, the rapeseed oil must be degummed to decrease their total phosphorus content, because the engine deposit can vary due to the phosphorus content of the fuel. According to the European Standard EN 14214, the phosphorus content of biodiesel should be below than 10mg/kg.

In this study, the compositions of the rapeseed oil produced by mechanical expression and solvent extraction were investigated. The effects of the different heat pretreatment methods for oilseeds on the chemical properties of the oils such as oxidation stability, the phosphorus content and the fatty acid composition, which are very important factors for a biodiesel feedstock, were determined. Furthermore, the phosphorus content was determined after the different degumming processes.

1. GİRİŞ

Günümüzde petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kökenli enerji kaynaklarının hızla azalması, teknolojik gelişmelerin paralelinde giderek artan enerji ihtiyacı ve son yıllarda dünyanın en önemli çevre sorunu olarak gösterilen küresel ısınma nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik araştırmalar giderek artmakta ve bu alandaki çalışmalar önem kazanmaktadır. Son yıllarda bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlardan elde edilen, çevreye zarar vermeyen ve yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyodizel, petrol kökenli dizele en önemli alternatif enerji kaynağı olmuştur [1].

Biyodizel dizel motorları için, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen alternatif bir yakıttır. Biyodizel, geleneksel dizel motorlarında bazı modifikasyonlarla veya modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilen ve petrol kökenli dizel yakıtlarıyla harmanlanabilmektedir. Biyodizel üretimi ülkemizde ve dünyada hızla artmakta ve her geçen gün daha önemli bir hale gelmektedir. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeler elde edilen biyodizelin kalitesinde önemli bir etkidir [2]. Biyodizel hammaddesi olarak soya yağı, palm yağı, kolza tohumu yağı ve ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağların yanı sıra hayvansal yağlar ve kullanılmış kızartma yağları da kullanılmaktadır. Hammadde seçimi; yağlı tohumlu bitkilerin yetiştirildiği ülkelerin iklim koşullarına, üretim maliyetine ve hammaddenin kalitesine göre değişiklik göstermektedir [3].

Dünyada yağ bitkilerinin üretim değerlerini ülkemizle karşılaştıracak olursak, ülkemizde dünya genelinden farklı bitkiler ön plana çıkmaktadır. Örneğin, dünya bitkisel yağ üretiminde lider bitki olan soyanın 206.4 milyon ton'luk üretimini, 67.3 milyon ton'la pamuk çiğiti, 43.6 milyon ton'la kolza ve 36.0 milyon ton'la yarfıstığı izlerken, ayçiçeği 26.2 milyon tonla ancak beşinci sırayı alabilmiştir. Buna karşılık, ülkemizde en önemli yağ kaynağı olarak ilk sırayı yaklaşık 1.5 milyon ton'la pamuk çiğiti alırken, ayçiçeği 900 bin ton, yarfıstığı 80 bin ton, soya 50 bin ton, susam 23 bin ton, kolza 4500 ton, aspir ise 150 ton ile sıralanmaktadır. Ayrıca toplam yağ

üretimimizin %40-45'ini tek başına ayçiçeği sağlarken, çığitin %30, soyanın %13, mısır özü yağının ise %5'lik bir paya sahip olduğu görülmektedir [4].

Ülkemizde 1960'lı yıllardan itibaren özellikle Trakya yöresinde yaygın olarak yetiştirilmeye başlanmış olan kolzanın 6 bin hektar ekiliş, 6 bin ton olan üretimi 1979 yılına kadar sürekli bir artış göstererek 1979 yılında 27.500 hektar ekilişe, 43.000 ton üretime ulaşmıştır [4].

Kolza tohumundan elde edilen yağ yüksek miktarda erusik asit, hayvan yemi olarak değerlendirilen küspesi ise yüksek miktarda glukosinolat içermektedir. Yüksek erusik asit içeren yağ çeşitli kardiyolojik problemlere yol açarken, küspede bulunan glukosinolatların fazlalığı ise yem kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle, kolza tohumu üretimi; çift sıfır (00) varyetesi olarak da isimlendirilen % 2'den az erusik asit (C22:1) ve küspesinin de 30 µmol/g değerinden daha az glukosinolat içeren yeni kolza çeşitlerinin üretilmesine kadar 2 yıl süre ile ekimi yasaklanmıştır [4].

Son yıllarda ülkemizde biyodizel üretiminin artışına paralel olarak, yağ asit kompozisyonundan dolayı uygun bir biyodizel hammaddesi olan kolza yağının üretimi de artmaktadır. Bu çalışmada; üretim yönteminin kolza yağı tohumuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tohuma uygulanan farklı önışlemlerin biyodizel hammaddesi için çok önemli olan oksidasyon kararlılığı, fosfor ve serbest yağ asidi içeriği gibi yağın kimyasal özellikleri üzerine etkisi ortaya konmaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Kolza Tohumu Tarihçesi

Asya ve Akdeniz'deki eski uygarlıklar kolza yağını önceleri aydınlatmada sonraları ise yemeklerde kullanmışlardır. Eski kaynaklar kolza tohumunun Hindistan'da 3000 yıldan beri ekildiğini göstermektedir. Kolza tohumu ekimi Çin ve Japonya'da milattan sonra Avrupa'da ise 13. yüzyılda başlamıştır. Ancak katı yağlara göre üstün nitelikleri fark edilene kadar endüstriyel kullanımı yaygınlaşmamıştır. İkinci Dünya Savaşından sonra batı ülkelerinde yemeklik bitkisel yağ olarak kullanılmaktadır [5].

1945'ten sonra Kanada ve Kuzey Avrupa'da kolza tohumu üretimi büyük bir artış göstermiştir. Özellikle son yirmi yılda; önemli bitkisel yağ kaynaklarından olan Brassica ailesinden olan yağlı tohumların üretimi daha da artmıştır. Çin, Kanada, Hindistan, Fransa, İngiltere ve Polonya, Brassica ailesine ait kolza tohumu üreticilerinin başında yer almaktadır [5,6].

Kolza tohumundan elde edilen yağ yüksek miktarda erusik asit, hayvan yemi olarak değerlendirilen küspesi ise yüksek miktarda glukosinolat içermektedir. Asya'da üretilen kolza tohumu yağı % 22-60 erusik asit içermektedir.

Yüksek erusik asit içeren yağ çeşitli kardiyolojik problemlere yol açarken, küspede bulunan glukosinolatların fazlalığı ise yem kalitesini düşürmektedir. Yağda bulunan yüksek erusik asit kalpte yağ birikmesine neden olmaktadır. Bu nedenle kolza yağındaki erusik asit içeriği tohuma uygulanan genetik modifikasyonlar ile %5'in altına düşürülmüştür *B. napus* türüne ait ilk düşük erusik asit içeren kolza tohumu (DEAK) ekimi 1968 yılında, *B. rapa* türüne ait ilk düşük erusik asit içeren kolza tohumu ekimi ise 1971 yılında Kanada'da gerçekleştirilmiştir[6].

Glukosinolat ise kümes hayvanları, domuz ve geviş getiren hayvanların yeminde kullanılan küspenin kalitesini düşürmektedir. Glukosinolatın hidroliz ürünleri olan kükürt bileşenleri hayvanlarda tiroid bezlerindeki iyodun artmasına ve karaciğer hastalıklarına, kilo artışına neden olmakla birlikte hayvanların gelişimini

yavaşlatmaktadır. Bu nedenle tohum üreticileri hayvan yemi olarak değerlendiren kolza tohumu küspesindeki glukosinolat miktarını azaltmak zorunda kalmışlardır. Düşük glukosinolat içeren kolza tohumu ise Polanyalı bir üretici tarafından elde edilmiştir. Düşük miktarda hem erusik asit hem de glukosinolat içeren ve çift sıfır varyetesi olarak adlandırılan kolza tohumu ilk olarak 1976 yılında Kanada'da yetiştirilmiştir. %2'den daha az erusik asit ve 30µmol/g'dan daha az glukosinolat içeren bu kolza tohumu için Amerika ve Kanada'da kanola adı kullanılmaktadır[5,6]. Avrupa'da yetiştirilen kolza tohumları kışlık türler olduklarında tohumlara düşük erusik asit özelliğini kazandırmak çok daha zor olmuştur. Avrupa'da düşük erusik asitli kolza tohumu çeşitlerinin gelişimi 15 yılda tamamlanmıştır. Diğer kolza tohumu üreticileri olan Hindistan ve Çin ise bu gelişimin içinde yer almamıştır. Bu bölgelerde yüksek erusik asitli kolza tohumu üretimi daha yaygındır [6].

2.2 Dünyada ve Türkiye'de Kolza Tohumu ve Yağı üretimi

Kolza tohumu, sofralık bitkisel yağ kaynağı olarak yağlı tohumlu bitki olan soyadan ve pamuktan sonra dünyada üçüncü sırayı almaktadır (Tablo 2.1). Tablo 2.2'de görüldüğü gibi 2004 yılına kadar soya yağı 30,4 milyon ton ile ilk sırayı alırken, 2006 yılı üretim değerlerine bakıldığında 37,3 milyon ton ile palm yağı ilk sırayı alırken bunu 35,1 milyon ton ile soya yağı ve 17,3 milyon ton ile kolza yağı izlemiştir.

Tablo 2.1: Dünya yağlı tohumlar üretim verileri, 2005 [7]

Yağlı tohum bitkileri	Üretim alanı, h	Üretim miktarı, ton
Soya	91.299	209.975
Pamuk	35.085	67.335
Kolza	26.950	46.409
Ayçiçek	23.397	31.065

Kolza tohumu ekimi ve kolza tohumu yağı kullanımı içerdiği yüksek miktardaki erusik asit nedeni ile sınırlandırılmıştı. Tablo 2.3'te görüldüğü gibi 1970'li yıllarda erusik asit miktarındaki düşüş ile kolza tohumu yağı üretimi ve kullanımı da buna paralel olarak artmıştır. Kolza tohumu yetiştiren ülkeler Kanada, Hindistan, Çin,

Pakistan, Avustralya, İngiltere, Polonya, Fransa ve İsveç'tir. Tablo 2.4' te kolza tohumu yetiştiren ülkeler verilmiştir. Kanada kolza tohumu ihraç eden ülkelerin başında gelmektedir [8, 9].

Tablo 2.2: Önemli bitkisel yağların dünya üretim değerleri [4]

Bitkisel yağlar	Üretim Değerleri (Milyon ton)						
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Soya	25,2	27,4	28,8	30,4	30,3	33,8	35,1
Palm	22,1	24,0	25,9	28,6	31,0	34,3	37,3
Kolza	13,5	12,5	13,1	12,4	14,5	16,2	17,3
Ayçiçeği	99,6	84,7	77,6	92,2	92,0	97,3	10,6
Pamuk	3,9	4,0	4,1	4,1	42,9	4,9	4,8

Ülkemizde 1960'lı yıllardan itibaren özellikle Trakya yöresinde yaygın olarak yetiştirilmeye başlanmış olan kolzanın 6 bin hektar ekim, 6 bin ton olan üretimi 1979 yılına kadar sürekli bir artış göstererek 1979 yılında 27.500 hektar ekilişe, 43.000 ton üretime ulaşmıştır. Yüksek erusik asit içeren yağ çeşitli kardiyolojik problemlere yol açarken, küspede bulunan glukosinolatelerin fazlalığı ise yem kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle, kolza tohumu üretimi; çift sıfır (00) varyetesi olarak da isimlendirilen % 2'den az erusik asit (C22:1) ve küspesinin de 30 µmol/g değerinden daha az glukosinolate içeren yeni kolza çeşitlerinin üretilmesine kadar 2 yıl süre il ekimi yasaklanmıştır [4].

Bilindiği gibi birçok yağ bitkisi başta ayçiçeği olmak üzere yazlık olarak ekilmesine karşın, kolzanın kışlık ve yazlık çeşitlerinin olmasıyla yazlık ve kışlık olarak ekilebilmesi, kışlık ekildiğinde haziran ayında, yazlık ekildiğinde temmuz ayında yağ ve yem fabrikalarının hammadde sıkıntısı çektiği, hammadde fiyatlarının arz noksanlığından spekülatif olarak çok yükseldiği bir devrede hasada gelerek hammadde sağlaması, bu şekilde atıl kapasitede çalışan yağ ve yem fabrikalarının tam kapasite ile çalışmalarına olanak vermesi, yağ fabrikalarındaki işleme aşamasında ayçiçeği ve pamuk tohumu gibi yağlı tohumların önce kabuk ayırım işlemine tabi tutulmaları gerektiği halde kolza tohumlarının doğrudan doğruya öğütülmesi, bir çok yağ bitkisine göre tohum ve yağ veriminin yüksek olması diğer

yağ bitkilerine göre üstünlük göstermektedir. Ülkemizde de biyodizel üretimi amacıyla birçok işletme üretim faaliyetlerine başlamıştır. 2001 yılından itibaren biodizel üretimine yönelen firmaları sayısı bugün üretim ruhsatı almak için yapılan müracaatlar da dikkate alındığında 200'n üzerine çıkmıştır[4].

Tablo 2.3: Kolza tohumu ekim alanları [7]

Kolza tohumu (kg/ha)	1935	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2005
Kanada	-	910	820	999	1194	1291	1483	1829
Çin	620	530	-	665	839	1264	1519	1793
Hindistan	430	390	470	493	411	831	960	932
Danimarka	-	-	1620	1,704	1,928	2,926	2,959	3,064
Almanya	1740	1470	2190	2180	2,613	2,891	3,326	3,759
Fransa	1090	1160	1450	1,756	2,800	2,907	2,930	3,684
İtalya	980	900	1340	1,809	2,114	2,607	1,130	1,723
Hollanda	2140	1900	2700	2,912	3,595	3,250	3,625	3,691
İngiltere	-	-	-	2,029	3,269	3,226	2,878	3,209
Türkiye	-	-	-	1,068	1,150	1,041	2,280	2,300

Tablo 2.4: Ülkelere göre kolza tohumu üretim miktarları (1000 ton) [7]

Ülkeler/ Yıllar	1970	1980	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Kanada	70	418	576	1,153	1,300	1,139	897	1,103	1,384	1,287
Çin	291	804	1,715	2,695	3,570	3,675	3,511	3,220	3,290	3,255
Danimarka	4	2	120	128	117	125	135	120	130	137
Fransa	136	223	384	340	548	508	608	634	730	912
Almanya	129	430	1,062	1,349	1,835	1,779	1,860	1,717	1,906	2,109
Hindistan	480	423	1,370	1,761	1,770	1,299	1,562	1,215	1,823	2,000
İtalya	93	26	19	29	12	12	14	7	15	11
Hollanda	14	40	139	76	57	-	70	23	17	10
Polonya	160	217	316	311	332	336	322	336	356	360
Türkiye	1	4	0.711	0.012	8	0.959	0.517	2	3	2
İngiltere	18	145	452	557	616	589	609	598	607	675
ABD	-	-	34	163	309	303	230	273	362	285

2.3 Kolza Bitkisi ve Tohumu

Kolza tohumu, Cruciferae ailesinden, *Brassica napus* ve *campestris* türüne ait bir tohumdur. Başlıca kolza tohumu çeşitleri Tablo 2.5' te verilmiştir [10].

Tablo 2.5: Kolza tohumu çeşitleri[10]

Botanik ismi	Genel adı
<i>Brassica napus</i> - <i>Oleifera</i> - <i>Forma biennis</i>	Kışlık kolza tohumu (Arjantin) Yazlık kolza tohumu (Fransa, Almanya)
<i>Brassica campestris</i> - <i>Oleifera</i> - <i>Forma biennis</i> - <i>Forma annua türleri</i>	Kışlık kolza tohumu Yazlık kolza tohumu Yazlık kolza tohumu
<i>Brassica juncea</i>	Kahverengi hardal bitkisi, Hindistan hardalı

Kuzey Amerika'da yazlık türleri yaygın olarak yetiştirilen en önemli iki tür olan *Brassica napus* ve *campestris*, Avrupa'da ise yazlık ve kışlık olarak yetiştirilmektedir. *B. juncea* ve *B. campestris* türleri ise Hindistan ve Uzak Doğu'da yetiştirilmektedir. Genellikle Avrupa'da kışlık kolza tohumu üretilirken Kanada'da yazlık türleri yetiştirilmektedir. *Brassica*'ın farklı çeşitleri ve alt türlerinden elde edilen tohumlar, farklı boyut ve renge sahip oldukları gibi yağ içerikleri ve diğer bileşenleri açısından da birbirlerinden farklılık göstermektedirler. Tohum rengi açık sarıdan kahverengiye kadar değişebilmektedir [10]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi; 5 - 10 cm uzunluğuna sahip bölmelerinde 1.75-2 mm çapa sahip 15-40 adet tohum bulunmaktadır.

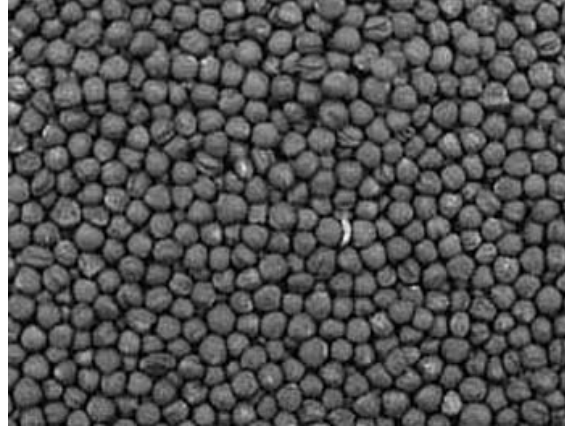


Şekil 2.1: Kolza bitkisi [11]

Bin tohum ağırlığı kışlık kolza tohumları için 4,0 ile 6,5 gram arasında değişirken yazlık tohum türlerinde ise 2,5 ile 4,0 g arasında değişmektedir [9]. Kolza bitkisi ve kolza tohumu Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te görülmektedir [11,12]. Kolza tohumu; diğer yağlı tohumlara göre daha dayanıklıdır, çünkü bahar aylarında meydana gelen don ve kırılgılara karşı direnç gösterebilmektedir. Kolza; ekiminden 30 – 40 gün sonra olgunlaşmaya başlar.

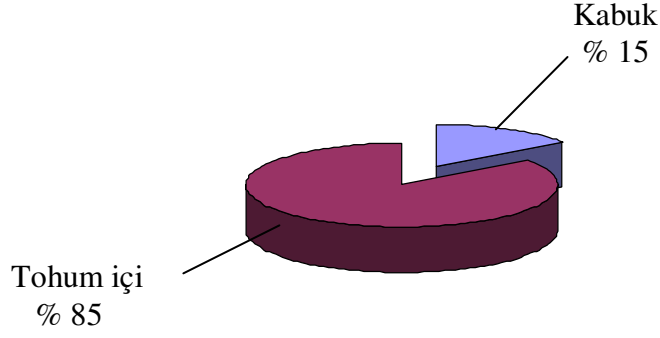


Şekil 2.2: Kolza çiçeği [12]



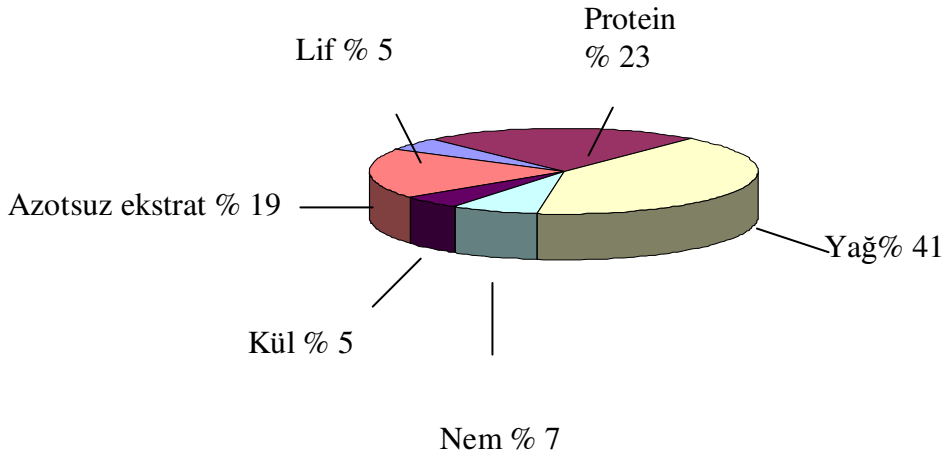
Şekil 2.3: Kolza tohumu [11]

Kolza tohumu (Şekil 2.4) oldukça düşük kabuk içeriğine sahiptir. Kabuk ağırlığı tohum ağırlığının %16,5 -18,7'si kadardır. Bu nedenle birçok yağlı tohumun aksine kolza tohumu kabuk giderme işlemine tabi tutulmaz.



Şekil 2.4: Kolza tohumu

Kolza tohumu %40 -45 yağ, %20-25 protein ve %25 civarında karbonhidrat içermektedir. Tohumun nem içeriği % 8 civarındadır (Şekil 2.5) [5,9].



Şekil 2.5: Kolza tohumu bileşimi

2.4 Kolza Tohumu Yağı

% 40-45 oranında yağ içeren kolza tohumu yağının, yapılan analizler sonucu toplam yağ miktarının %94,1-99,1'inin tıraçilgliserolden oluştuğu görülmüştür. Kolza tohumunun yağ bileşenleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir. Kolza küspesi kuru bazda tohum ağırlığının %50-58'sini oluşturmaktadır. Küspede bulunan proteinler bilinen aminoasit bileşimleridir [5,6].

Tablo 2.6: Kolza tohumunun yağ bileşenleri [6]

Triaçilgliserol(%)	99.4-99.1
Fosfolipidler(%) -Ham yağda -Su ile zank giderilmiş yağ -Asit ile zank giderilmiş yağ	2.5'e kadar 0.6'ya kadar 0.1'e kadar
Serbest yağ asitleri(%)	0.4-1.2
Sabunlaşmayan maddeler(%)	0.5-1.2
Tokoferoller(ppm)	700-1200
Klorofil(ppm)	5-50
Kükürt(ppm)	3-25
Demir (mg/kg)	< 2

2.4.1 Yağ asitleri

Kolza tohumu yağı önemli miktarda uzun zincirli yağ asitleri (C18) içermektedir. Düşük erusik asitli kolza tohumu yağı yetiştirilmesi sonucu yağ asidi bileşiminde bazı değişiklikler ortaya çıkmıştır. Kolza tohumu yağındaki erusik asit miktarındaki azalma oleik asit miktarında önemli bir artışa neden olmakla birlikte linoleik ve linolenik asit miktarlarında da az da olsa bir artışa neden olmuştur. Bu yağın yağ asit bileşimi yarfıstığı yağı ve zeytinyağı ile benzerlik göstermektedir. Düşük linolenik asitli kolza tohumu yağı yüksek linolenik asit içeren yağa göre; zeytinyağına daha fazla benzerlik göstermektedir. Kolza tohumu yağı önemli miktarda gadoleik asit (C20:1) içermektedir. Bu asidin yağdaki miktarı düşük erusik asitli türlerin gelişimi ile azalmıştır. Yeni türlerdeki erusik asit oranı %0.2 ile 2.0 arasında değişmektedir. Kolza yağındaki yağ asitlerinin bileşimi Tablo 2.7'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda erusik asidin yarfıstığı ve soya fasulyesindeki liposigenaz aktivitesini engellediği görülmüştür. Liposigenaz doymamış yağ asitlerini oksitleyerek tohumda bozulmaya neden olduğundan istenmeyen bir maddedir [10].

Yüksek erusik asitli kolza yağında olduğu gibi n-2 konumunda bulunan linoleik ve linolenik yağ asitlerinin dağılımı yağın tat kalitesi için önemlidir. Kolza yağı bu özelliği ile linoleik ve linolenik yağ asitlerinin rast gele dağılmış olduğu diğer yağlardan farklıdır. Aynı zamanda klorofil ve sülfür içeriği ile de diğer yağlardan farklılık göstermektedir. Üretim sırasında bu bileşiklerin giderimi üretim kalitesi

açısından gerekmektedir. % 0.05-0.5 fosforik asit ile ham yağa yapılan ön işlem; fosfatlı maddelerin çökmesine olduğu gibi klorofil giderimine de yardımcı olmaktadır [6].

Tablo 2.7: Kolza yağının yağ asit bileşenleri (%)

Yağ Asidi	Kolza	YEAK	DLLAK	YOKAK	YLAK	GLLAK
C10:0	-	-	-	-	0.1	-
C12:0	-	-	-	-	38.8	-
Miristik(C14:0)	0.1	-	0.1	0.1	4.1	0.1
Palmitik(C16:0)	3.6	4.0	3.9	3.4	2.7	4.2
Stearik(C18:0)	1.5	1.0	1.3	2.5	1.6	3.7
Arachidik(C20:0)	0.6	1.0	0.6	0.9	0.4	1.0
Behenik(C22:0)	0.3	0.8	0.4	0.5	0.2	0.5
C24:0	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
Doymuş	6.3	7.1	6.6	7.7	48.1	9.9
Palmitoleik(C16:1)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
Oleik(C18:1)	61.6	14.8	61.4	77.8	32.8	24.4
Gadoleik(C20:1)	1.4	10.0	1.5	1.6	0.8	0.8
Eruik(C22:1)	0.2	45.1	0.1	0.1	0.5	0.1
MUFA	62.4	69.7	63.1	79.9	34.3	25.5
Linoleik(C18:2n-6)	21.7	14.1	28.1	9.8	11.3	26.1
Linolenik(C18:3n-3)	9.6	9.1	2.1	2.6	6.3	1.3
Linolenik(C18:3n-6)	-	1.0	-	-	-	37.2
PUFA	31.3	23.2	30.2	12.4	17.6	64.6

YEAK: Yüksek erusik asitli kolza yağı; DLLAK: Düşük linolenik asitli kolza yağı; YOKAK: Yüksek oleik asitli kolza yağı; YLAK: Yüksek laurik asitli kolza yağı; GLLAK: Gamma linolenik asitli kolza yağı; MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri; PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri

2.4.2 Triaçilgliseroller

Triaçilgliseroller bir molekül gliserol esteri ile üç molekül yağ asidinin birleşmesiyle oluşmaktadır. Triaçilgliserol moleküllerinin yapısı, kolza yağının fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir role sahiptir. Yüksek erusik asitli kolza yağında, yağ asitlerinin gliserol molekülündeki konumu doygunluğa bakılarak bulunabilmektedir. Uzun zincirli doymuş yağ asitleri (C20:0 – C24:0) çoğunlukla n-1 ve n-3 konumunda bulunmaktadırlar. Linoleik ve linolenik gibi oktadecenoik (C:18)

yağ asitleri ise 2-n konumunda bulunurlar. Modifiye edilmiş kolza yağındaki triaçilgliserollerin bileşimi Tablo 2.8’de verilmiştir.

Yüksek oleik asitli kolza yağında en çok bulunan triaçilgliseroller; triolein iken, normal kolza yağında olein-dilinolein, linolein-dilinolein, triolein ve linoleik-diolein olarak isimlendirilen dört triaçilgliseroller eşit miktarlarda bulunmaktadır. Yüksek erusik asitli kolza yağında linoleik asitlerin % 95’i n-2 konumda bulunurken normal kolza yağında sadece % 54 ‘ü bu konumda bulunmaktadır [6].

Tablo 2.8: Kolza yağında bulunan başlıca triaçilgliserol bileşimleri

Triasilgliserol	Kolza (KO)	LLKO	HOKO
LnLO	7.6	1.7	1.5
LLO	8.6	11.0	1.1
LnOO	10.4	2.6	8.6
LnOP	2.1	0.5	1.1
LOO	22.5	28.4	12.7
LOP	5.7	4.2	2.2
OOO	22.4	32.8	49.5
POO	4.6	4.8	7.7
SOO	2.6	2.4	5.0
PPP	0.1	1.4	2.8
LLP	1.4	1.1	0.8
LOS	1.6	1.9	1.0
LLL	1.3	1.6	0.2
LnLL	1.4	0.0	0.3
LnLnO	1.7	0.4	0.1
Diğerleri	6.0	5.2	5.4

LLKO: Düşük linolenik kolza yağı; HOKO: Yüksek oleik kolza yağı; Ln: Linolenik; L: Linoleik; O: Oleik; S: Stearik; P: Palmitik

2.4.3 Polar Lipidler

Araştırmalar fosfatidik asidin (PA), yağ üretimi sırasında tohumların şartlanması işlemindeki hidrotermal koşullar ve fosfolipazların etkisi ile diğer fosfolipidlerin hidrolizinden oluştuğunu göstermiştir. Aynı şekilde fosfatidilkolin (PC) ve fosfatidiletanolamin (PE) gibi hidratlanan fosfolipidlerin, hidratlanmayan

fosfolipidlerin giderilmesine yardımcı olduğu da saptanmıştır. Fosfatidilinositol(PI) ve fosfatidik asit (PA) hidratlanmayan fosfolipidlerdir ve zank giderme işlemi sırasında giderilmesi çok zordur [13,14]. Ancak zank giderme işleminin koşullarının seçimi de ham kolza yağının fosfolipidlerinin cins ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Kolza yağının üretim yöntemine göre değişen fosfolipid cins ve miktarlarının değişimleri Tablo 2.9’da verilmiştir [14,15].

Tablo 2.9: Kolza yağının üretim yöntemine göre değişen fosfolipid cins ve Miktarları [6]

Yöntem	Fosfor içeriği(mg/kg)	% bileşim				
		PC	PE	PI	PA	PS
Çözücü Eks.	529.0	31.2	18.8	19.8	21.6	3.1
Presleme	242.3	34.3	16.1	18.7	20.3	4.5
Zank giderilmiş	12.2	2.8	10.8	28.9	38.4	14.6

PC: fosfatidilkolin; PE: fosfatidiletanolamin; PI: Fosfatidilinositol; PA: fosfatidik asit; PS:fosfatidilserin.

PC, en çok oleik ve linoleik asit olmak üzere yüksek miktarda doymamış yağ asidi içerir. PI ve PE ise palmitik, linoleik ve linolenik asitçe zengindir. Fosfolipidlerde bulunan doymamış yağ asitleri önemlidir. Çünkü bunlar oksidasyona eğilimlidirler ve yağın bozulmasının hızlanmasına neden olabilirler. Düşük erusik asitli kolza yağındaki fosfolipidlerin yağ asit bileşimleri Tablo 2.10’da verilmiştir.

Tablo 2.10: Düşük erusik asitli kolza yağındaki fosfolipidlerin yağ asit bileşimleri [6]

Fosfolipid	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1
Fosfoditil kolin	8.7	0.8	1.2	55.8	30.9	1.9	0.5
Fosfoditil İnositol	21.8	0.8	1.9	33.6	38.1	3.6	-
Fosfoditil	17.7	1.8	2.0	47.7	27.3	2.7	0.5

2.4.4 Tokoferoller

Yağlarda sabunlaşmayan başlıca bileşenler tokoferoller ve sterollerdir. Tokoferoller bilinen etkili doğal antioksidanlardır ve bitkideki miktarları doymamış yağ asitlerinin içeriğini etkilemektedir. Kolza yağı oldukça yüksek miktarlarda tokoferol

içermektedir. Tokoferol izomerleri farklı antioksidan aktiviteye sahiptir. Tokoferol izomerlerinin antioksidan aktiviteleri bu sıra ile azalmaktadır: $\gamma > \delta > \beta > \alpha$. Tokoferoller singlet oksijenlerin etkisini azaltarak oksidasyona karşı bir koruma sağlarlar. Tokoferollerin tek bir molekülü 120 molekül singlet oksijen ile reaksiyona girebilmektedir. Kolza yağında çoğunlukla α - ve γ - tokoferoller bulunmektedir. Soğuk presleme yapılmış olan kolza yağında tokoferoller düşük miktarlarda bulunmektedir. Ancak presleme sıcaklığı arttırıldığında yağdaki tokoferol miktarı da iki katına çıkmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu ile elde edilmiş olan yağlar soğuk preslemeye tabi tutulmuş yağlara oranla daha fazla tokoferol içermektedir [6].

2.4.5 Steroller

Steroller kolza yağında esterleşmiş steroller ve serbest steroller olmak üzere iki şekilde bulunmektedir. Kolza yağındaki esterleşmiş sterollerin yağ asit bileşimi Tablo 2.11' de gösterilmiştir.

Tablo 2.11: Kolza yağındaki esterleşmiş sterollerin yağ asit bileşimi

Yağ Asidi	Sterol Esteri(%)	Kolza Yağı(%)
C14:0	3.1	0.1
C16:0	17.5	3.6
C18:0	18.4	1.5
C18:1	30.9	60.2
C18:2	20.5	21.6
C18:3	7.6	9.6
C20:0	0.8	0.4
C22:1	1.2	0.2

Esterleşmiş sterollerdeki yağ asitlerinin dağılımı kolza yağındakilerden farklıdır. Sterol esterlerinde yüksek seviyede palmitik ve stearik asit bulunduğu gözlemlenmiştir. Kolza yağındaki tüm steroller; esterleşmiş steroller ve serbest sterollerde eşit olarak dağılmışlardır. Kolza yağındaki toplam sterol oranı %0.1-0.7 arasında değişmektedir. Bazı sterollerin kolza yağındaki bileşimleri Tablo 2.12'de gösterilmiştir [6].

Tablo 2.12: Bazı sterollerin kolza yağındaki bileşimleri(%)

Sterol	HEAR	CAN	LLCAN	HOCAN	HOLLCAN
Cholesterol	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1
Brassikasterol	13.2	13.8	12.2	10.8	16.2
Campesterol	34.4	27.6	31.2	33.9	28.8
Stigmasterol	0.3	0.5	0.2	0.8	0.1
β -Sitosterol	47.9	52.3	51.3	48.7	50.9
Δ 5-Avenasterol	2.1	1.9	1.9	1.8	2.1
Δ 7-Avenasterol	1.6	1.1	1.1	1.9	0.8
Δ 7-Stigmasterol	2.1	2.3	2.1	2.1	2.3
Toplam(g/kg)	8.8	6.9	6.3	7.1	6.9
Esterleşmiş(g/kg)	4.5	4.2	4.0	4.4	4.2

HEAR: Yüksek eruk asitli kolza yağı; CAN: Kolza yağı; LLCAN: Düşük linolenik asitli kolza yağı; HOCAN: Yüksek oleik asitli kolza yağı; HOLLCAN: Yüksek oleik düşük linoleik asitli kolza yağı

2.4.6 Oksidasyon kararlılığı

Kolza yağının kararlılığı, linolenik asit ve klorofil varlığına, bunların parçalanma ürünlerine ve üç çifte bağa sahip az miktardaki yağ asitleri gibi yüksek kimyasal reaktiviteye sahip diğer asitlere bağlıdır. Oksijenin yağdaki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden 3-5 kat daha fazladır. Yağın içindeki oksijen oranı; oksijenin kısmi basıncından, doymamış yağ asitlerinin derecesinden, ışıktan, ısıdan, antioksidan maddeler ve bakır demir gibi oksidan maddelerin varlığından etkilenmektedir. İyi bir yağ stabilitesi, demir ve bakır miktarlarının 0.1 ppm ve 0.02 ppm 'in altında olduğu durumlarda sağlanabilir.

Işık varlığında yağın bozulması fotokatalitik oksidasyondur. Fotooksidasyon sırasında enerjinin dönüşmesi ile oksijen aktif hale gelmekte ve singlet oksijen açığa çıkmaktadır. Singlet oksijen, normal oksijenden 1500 kat daha fazla reaktiftir ve çift bağlı doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girerek peroksitleri ve diğer serbest radikalleri oluşturmaktadır [6].

2.4.7 Eser elementler

Kolza tohumu yağında bulunan diğer önemli bileşenler kükürt ve minerallerdir. Kolza tohumu yağına uygulanan işlemlerin bu bileşenler üzerine etkisi Tablo 2.9'da

verilmiştir. Tablo 2.13’de görüldüğü gibi demir, kurşun ve sülfür gibi toksik ve zararlı etkileri bulunan bileşenler yağa uygulanan işlemler ile azalmaktadır. Yağda çözünmeyen kalsiyum tuzları ve fosfor degumming işlemi sonucunda uzaklaştırılabilmektedir [6,10].

Tablo 2.13: Kolza tohumu yağındaki eser elementler

Yağ numunesi	Fosfor, mg/kg	Demir, mg/kg	Kalsiyum, mg/kg	Sülfür, mg/kg	Çinko, mg/kg	Kurşun, mg/kg
Ham kolza yağı	1190	3.52	296	6.5	2.4	0.24
Degumming						
-Su ile	222	1.32	169	1.2	2.1	-
-Fosforik asit ile	117.2	0.63	34.8	1.5	-	-
Ağartma						
- WDG	0.21	0.23	5.6	-	-	-
- PDG	0.19	0.59	4.1	0.87	-	-
Koku giderme						
- WDG	0.25	-	-	0.25	-	0.07
- PDG	0.22	-	-	0.38	-	-

WDG: Su ile degumming işlemi; PDG: Fosforik asit ile degumming işlemi

Kolza tohumu yağında bulunan sülfür glukosinolatın parçalanma ürünü olup organik bir bileşendir. Yağda eser miktarlarda bulunan sülfür bileşenleri yağa karakteristik bir koku verdiği gibi hidrojenasyonda kullanılan katalizörleri de inhibe etmektedir. Ham kolza yağı 15-35 mg/kg sülfür içermektedir. Bu miktar ağartma ve koku giderme işlemleri uygulanmış rafine kolza tohum yağında ise 9 mg/kg’a kadar azalmaktadır.

Sülfür bileşenleri yağın stabilitesini de arttırmaktadırlar. Bazı bileşenler antioksidan davranışı göstererek yağı oksidasyondan korumaktadır. Bu bileşenlerin diğer olumlu etkileri; metaller gibi oksidasyon sırasında katalizör görevi yapan bileşenleri inaktif hale getirmektir [6].

2.5 Kolza Yağı Fiziksel Özellikleri

Yağın içerdiği bileşikler yağın fiziksel özelliklerini de etkilemektedir. Bu fiziksel özellikleri şöyle sıralayabiliriz: Relatif yoğunluk, viskozite, dumanlanma ve parlama noktası, soğuk test, crismer değeri, sabunlaşma değeri, asit sayısı.

Çoklu doymamış yağ asitlerinden eikosenoik (C20:2) ve oktadecanoik arasındaki farklı oranların kolza yağının relatif yoğunluğunun değişmesinde önemli bir rol

oyunmaktadır. Diğer sıvılarda olduğu gibi yenilebilir yağlarda yağı yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda sıcaklığın artması ile yoğunluğun azaldığı görülmüştür.

Viskozite değeri relatif kalınlık veya yağın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Diğer tüm yağlarda olduğu gibi kolza yağının viskozitesi de sıcaklığa bağlıdır. 4-100°C arasındaki sıcaklıklarda viskozitenin ölçülmesi için bir denklem önerilmiştir. Yüksek erusik asitli kolza yağının (HEAR) viskozitesi kolza yağından daha yüksektir. Soya fasulyesi yağı ile rafine edilmiş kolza yağı karşılaştırıldığında kolza yağının daha yüksek bir viskoziteye sahip olduğu görülmektedir.

Yağın buharlaşmaya başladığı sıcaklık dumanlanma (smoke) noktası olarak adlandırılmaktadır. Bu özellik yanma ve kızartma karakterizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Tablo 'da kolza yağı için minimum dumanlanma değeri 20°C olarak belirtilmiştir.

Parlama(flash) noktası kızartma sırasında oluşan bozunma ürünlerinin tutuşma sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Farklı yağlar için bu sıcaklık 275°C'den 330°C'ye kadar değişmektedir. Doymamış yağ asitlerinin miktarındaki artış genellikle dumanlanma ve parlama noktalarında azalmaya neden olmaktadır.

Cold testi ile yağın, 0°C ve 4°C' deki sıcaklıktaki çökelti oluşumuna gösterdiği direnç ölçülmektedir. Yüksek erime noktasına sahip, triaçilgliseroller ve vakslar gibi uzun zincirli doymuş yağ asitleri çökelti oluşumuna neden olmaktadır.

Crismer değeri yağın standart bir çözücü ile karışabilirliğinin ölçümü olarak tanımlanmaktadır. Bu standart çözücü hacimsel olarak 5:5:0.27 oranında t-amil alkol, etil alkol ve su karışımından oluşmaktadır. Yağın karışabilirliği; açilgliserollerin çözünebilirliği ile ilgilidir ve yağ asitlerinin zincir uzunluğunu ve yağın doymamışlığını etkilemektedir.

Sabunlaşma sayısı; 1 g. yağın sabunlaşması için harcanan potasyum hidroksit miktarıdır. Bu değer kolza yağının yağ asit kompozisyonuna bağlıdır. Bu değer ile yağdaki trigliseritlerin ortalama molekül ağırlığı ve karakteristik numaraları ölçülebilmektedir. Sabunlaşma sayısı düşük olan yağlardaki trigliseritlerin ortalama molekül ağırlığı yüksektir. Tablo 2.14'de de görüldüğü gibi; molekül ağırlığındaki azalmadan dolayı yağlarda oktadecenoik yağ asitlerinin erusik asit gibi uzun zincirli

yağ asitlerinin yerini alması ile sabunlaşma sayısı 168-181'den 188-192'ye çıkmaktadır [6,10].

İyot sayısı yağların doymamışlık derecesini vermektedir. 100 g. yağın absorbladığı iyot miktarı olarak da tanımlanmaktadır. Kolza yağındaki yüksek değerler, oktadecanoik asit ile erusik asidin yer değiştirmesine ve aynı zamanda linoleik ve linolenik asitlerin artmasına neden olmaktadır. İyot sayısı, her doymamış yağ asidi için özel faktörler kullanılarak yağ asitlerinin bileşimlerinden hesaplanabilmektedir [6].

Tablo 2.14: Kolza yağının fiziksel özellikleri

Parametreler	Kolza Yağı	Yüksek Erusik Asitli Kolza Yağı (HEAR)
Realatif yoğunluk (g/cm ³ , 20 °C/su 20 °C'de)	0.914-0.917	0.907-0.911
Viskozite (mm ² /sn, kinematik 20 °C'de)	78.2	84.6
Dumanlanma Noktası (°C)	220-230	226-234
Parlama Noktası (Açık kaptan, °C)	275-290	278-282
Crismer Değeri	67-70	80-82
Sabunlaşma Sayısı	188-192	168-181
İyot Sayısı	110-126	97-108

2.6 Kolza Yağı Üretimi

2.6.1 Kurutma ve depolama

Kolza tohumu genellikle hasat edildiğinde % 10.5' ten daha az nem içermektedir. Eğer tohum % 10.5' ten daha fazla nem içeriyorsa hasat sonrası tohuma kurutma işlemi uygulanarak nem içeriği bu değer altına düşürülmektedir. % 9-10 nem içeriğine sahip kolza tohumu 3 ay süre ile güvenli bir şekilde depolanabilmektedir. Uzun süreli depolama için tohumun nem içeriği % 9.5' in altına düşürülmelidir. Kolza tohumuna, yağ kalitesi düşürülmeden 85 °C sıcaklığa kadar kurutma işlemi uygulanabilmektedir.

Çatlak ve kırık tohumlar yağ kalitesini etkileyen yağ asitlerinden yüksek miktarda içermektedir. Kaliteli yağ ve küspe elde etmek için tohumlar dikkatli

depolanmalıdırlar. Düşük kaliteli tohumlar, yağ üretimi ve rafinasyonu sırasındaki adımlarda zorluklara neden olurlar [10].

2.6.2 Tohum temizleme ve ön şartlandırma

Kolza tohumundan yağ çıkarma prosesinde, yağ çıkarma öncesi tohuma temizleme, öğütme ve pişirme gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Otlar ve yabancı maddeler ekstraksiyondan önce tohumdan ayrılmalıdır. Tohum temizleme prosesi üç aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalar; çok hafif maddelerin ve tozun tohumdan çekilmesi, büyüklük çaptaki maddelerin elenerek uzaklaştırılması ve en son olarak da küçük parçacıkların elenerek uzaklaştırılması şeklinde sıralanmaktadır [6,10].

Temizlenen tohuma öğütme işlemi uygulanmaktadır. Bu aşamada yağ tohumlarının parçalanarak yüzey alanları genişletilmektedir. Böylece yağın daha kolay dışarı çıkması sağlanır. Öğütme işlemi tek kademedede yapılabileceği gibi iki kademedede de yapılabilmektedir. Genellikle ilk aşamada istenen verim elde edilmektedir. Öğütme sırasında tohum hücre duvarının parçalanması ile bir miktar yağ dışarı çıkmaktadır. Bazı durumlarda öğütmeden önce yapılan ön ısıtma ile tohumun daha kolay ufalanması sağlanmaktadır ve böylelikle daha sonraki presleme aşamalarında mekanik enerji kullanımı azaltılmaktadır [6].

Piştirme işlemi sırasında tohum parçacıkları ısıtılarak hücrelerin genişmesini sağlanmakta ve yağın viskozitesi azaltılarak yağın tohumdan ayrıştırılması kolaylaştırılmaktadır. Bu işlem 75-100°C arasındaki sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Piştirme işlemi sonrası tohum nem içeriği % 8 - 10'lardan %4-5'lere kadar düşmektedir. Renk değişimi ve kükürt miktarında oluşabilecek negatif etkilerden kaçınmak için ısıtma zamanı ve sıcaklık kontrolü iyi yapılmalıdır.

Piştirme işleminin kolza tohumuna etkileri şunlardır [6,10]:

- Nem içeriğinde azalma
- Yağ hücrelerinde genişleme
- Pıhtılaşmış proteinlerin yağdan ayrılmasını kolaylaştırma
- Fosfatidlerin çözünmez hale getirme
- Yağ akışkanlığını arttırmak
- Bakteri ve küfleri yok etme
- Enzimleri inaktif hale getirme

Piştirme sırasında mirosinaz ve fosfolipaz gibi enzimlerin aktif hala geçmemesi için ısıtma çok hızlı yapılmalıdır. Glukosinolatının hidrolizini katalizleyen tioglukosidaz enzimi 40°C ile 70°C sıcaklıkları arasında aktif durumdadır. Uygun bir inaktivasyon için tohum piştirme sıcaklığı hızla 80-100°C'ye çıkartılmalıdır. Enzimin inaktif olmadığı durumlarda ortaya çıkan hidroliz ürünleri yağda kalmakta ve hidrojenasyonda problemlere neden olmaktadır. Aynı zamanda hızlı ısıtma ile kararlı bir ısıl işlem sağlanmaktadır [6,10].

Tohum piştirme koşulları, sonrasında yapılacak olan ekstraksiyona bağlı olarak değişmektedir. Solvent ekstraksiyonu için tohum piştirme sıcaklığı en yüksek 105°C olmalı ve piştirme işlemi sonrası tohum nem içeriği de % 4-6 olmalıdır. Ön presleme yapılacak olan tohumlar için piştirme sıcaklığı daha yüksek istenebilmektedir [6].

2.6.3 Ekstraksiyon

Ön şartlandırma yani piştirme işlemi sonrası kolza tohumlarından çözücü ekstraksiyonu, pres ekstraksiyonu veya ön presleme ve sonrasında çözücü ekstraksiyonu ile yağ elde edilmektedir.

2.6.3.1 Çözücü ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyon prosesi; çözücü ekstraksiyonu, küspeden çözücü giderme, küspe kurutması, misella distilasyonu ve çözücü geri kazanımı olarak beş kademedен oluşmaktadır. Çözücü ekstraksiyonunda genellikle 65-69°C kaynama noktasına sahip olan hekzan kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı ise 60-70°C civarındadır. Hekzan buharı havaya oranla üç kat daha ağır olduğundan prosteşte kullanımında çok dikkatli olunmalıdır. Çözücü ekstraksiyonu ile katı madde (küspe) içindeki yağ miktarı %1'e kadar azaltılabilmektedir. Bu oran kullanılan cihaza, akış hızına ve yapılmış olan ön işlemlere göre farklılık gösterebilmektedir. Ekstraktör içindeki hekzanın akış hızı; hekzan-yağ karışımındaki yağ konsantrasyonunu %25-30 civarında tutacak şekilde ayarlanmalıdır.

Ekstraksiyon sonucu elde edilen ham yağ, kullanılan çözücü ile birlikte misella oluşturur. Bu miselladaki çözücü evaporasyon ile uzaklaştırılır. Bir miktar çözücü içeren ham yağ ise kurutma işlemi ile çözücüden tamamen uzaklaştırılır. Ekstraksiyon sonucu elde edilen küspe ise ısıtma işlemi ile içerdiği çözücüden uzaklaştırılır ve depolanmak üzere sevk edilir [6,8].

2.6.3.2 Pres ekstraksiyonu

Pres ekstraksiyonu ile küspedeki yağ oranı % 5-10 'a kadar düşürülebilmektedir. Tam presleme veya ön presleme çeşitleri bulunmaktadır. Ön presleme işlemi sonrasında küspeye çözücü ekstraksiyonu uygulanarak küspede kalmış olan yağ çıkartılmaktadır.

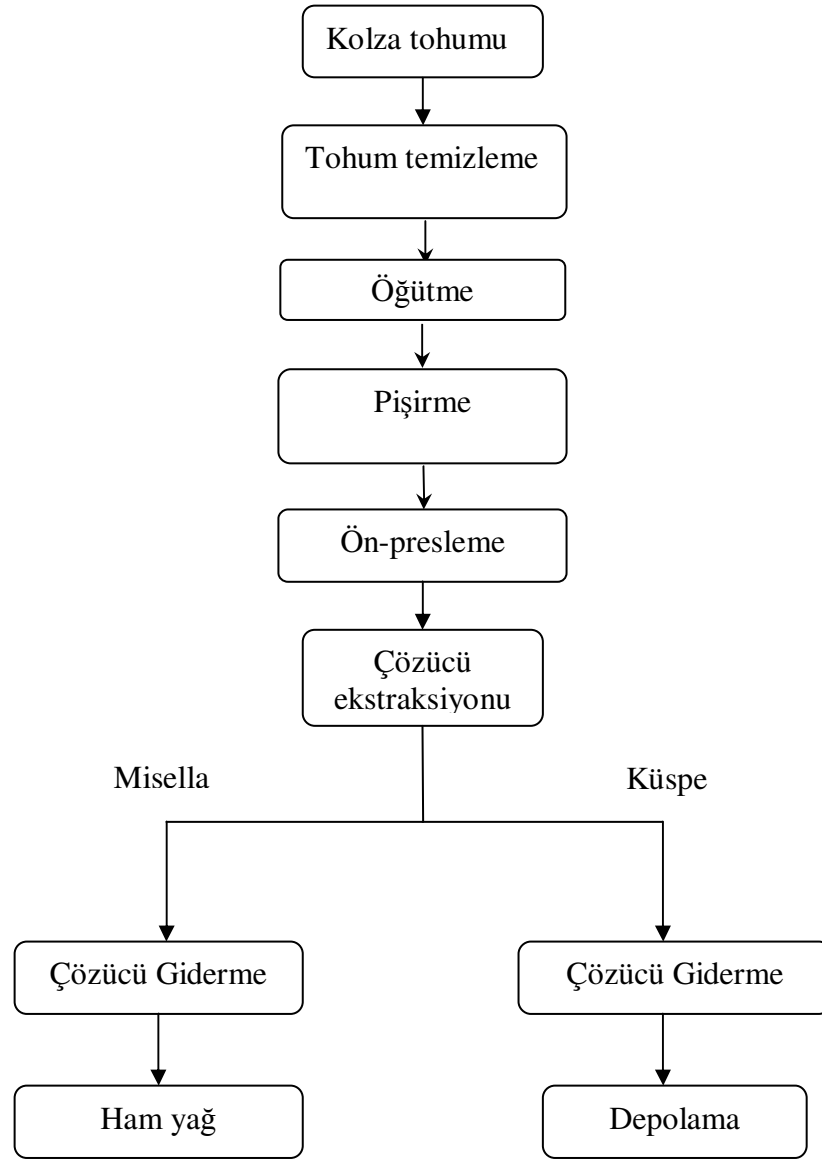
Tam presler yatay vidaların kullanıldığı yağlı maddeler üzerine basınç uygulanarak yağların hücre dışına çıkarılması prensibine dayanarak çalışan mekanik aletlerdir. Vidanın sıkıştırılması ile iç basınç artırılarak öncelikle havanın daha sonra da yağın dışarısı çıkması sağlanmaktadır.

Tam preslemenin tercih edilmesinin başlıca dört nedeni vardır. Birincisi; örneğin günlük 10 ton gibi küçük ölçekli üretimler için pres ekstraksiyonu proses maliyeti çözücü ekstraksiyonuna göre çok daha az olmaktadır. İkinci neden ise; pres ekstraksiyonu ile elde edilmiş, çözücüler ve kimyasallarla temas etmemiş yüksek kaliteli doğal yağlar tercih edilmektedir. Bir diğer neden ise; geriye kalan protein içeren ve hayvan yemi olarak değerlendirilen küspenin çözücü ekstraksiyonundan elde edilen küspeye oranla daha yüksek fiyatlarla satılabilesidir. Hindistan cevizi ve palm çekirdeğinin kullanıldığı sıcak ve tropikal iklimlerde gerçekleştirilecek prosesler için de daha güvenli olan pres ekstraksiyonu kullanılmaktadır [8].

Yağ içeriği %30'dan daha fazla olan tohumlara çözücü ekstraksiyonu uygulandığında prosesin ihtiyacı olan enerji artmaktadır. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu öncesi tohumların yağ içeriği %20'nin altına düşürülmelidir. Bunun için kolza tohumu, ayçiçek tohumu, yer fıstığı, mısırözü ve palm çekirdeği gibi % 30'dan daha fazla yağ içeren tohumlara yağ içeriğini azaltmak için ön presleme yapılmaktadır. Ön presleme için kullanılan preslerin çalışma prensibi tam presleme yapılan presler ile aynıdır. Ön preslemede önemli iki nokta söz konusudur. Ön presleme ile kısmi yağ çıkarma gerçekleşirken, çözücü ekstraksiyonunda kullanılacak gözenekli bir pres keki kalmalıdır[8].

Ön presleme ile kolza tohumunun yağ içeriği %42 'den %16-20 'ye düşürülmektedir. Tohumda bulunan yağın yaklaşık % 65-75'lik kısmı ayrılmaktadır. Aynı zamanda presleme ile tanecikler uniform bir yapı kazanarak çözücü ekstraksiyonu için hazır hale gelmektedirler. Böylece tohum taneciklerinde kalan yağın ekstraksiyon ile

ıkarılması daha kolay ve daha ekonomik olmaktadır [6]. Kolza tohumundan ham yağ elde etme aşamaları Şekil 2.6 da gsterilmiştir.



Şekil 2.6: Kolza tohumundan ham yağ elde etme aşamaları

2.6.4 Rafinasyon

Rafinasyon prosesi birçok adımdan oluşmaktadır. Kimyasal ve fiziksel rafinasyon olmak üzere iki eşitir. Kimyasal rafinasyonda; serbest yağ asitleri, fosfatidler ve diğer safsızlıklar NaOH gibi alkali ozelteler ile yağdan uzaklaştırılmaktadırlar. Fiziksel rafinasyonda ise serbest yağ asitleri destilasyon ile ayrılmaktadırlar. Fiziksel rafinasyonun bazı önemli avantajları bulunmaktadır. Kimyasal kullanımındaki

azalma ile çevreye olan etkiler de azalmaktadır. Diğer taraftan fiziksel rafinasyon hassas bir proses olduğundan tüm ham yağlar için uygun değildir.

Kimyasal ve fiziksel rafinasyon arasındaki seçim; ham yağın kalitesine, miktarına ve bölgesel çevre kanunlarına bağlıdır. Proses seçiminde ham yağın kalitesi önemli bir faktördür [16].

2.6.4.1 Degumming

Ekstraksiyon ile elde edilen kolza tohumu yağı %2 oranında zank içermektedir. Zank bileşenlerinin önemli bir kısmını fosfatidler oluşturmaktadır. Fosfatidler depolama tanklarında zorluklara ve rafinasyonda kayıplara neden olmaktadır. Degumming prosesinde ham yağ içinde bulunan fosfatidler, vakslar ve diğer safsızlıklar; su, tuz çözeltileri, kostik soda veya fosfarik, sitrik asit gibi asitler ile ham yağdan uzaklaştırılmaktadır. Degumming işlemi seçilen prosese göre belli bir sıcaklıkta ve karıştırma tanklarında gerçekleştirilmektedir. İşlem sonunda hidratlanan fosfatidler filtrasyon veya santrifüj ile yağdan ayrılmaktadırlar.

Su ile yapılan degumming işlemi ile hidratlanabilen fosfatidler ham yağdan ayrılabilirler. Kalsiyum ve magnezyum tuzları halinde bulunan fosfatidik asit ve fosfatidil etanolamin; hidratlanmayan fosfatidlerden olup su ile yapılan degumming işlemi sonrasında yağda kalırlar. Yağda bulunan hidratlanamayan fosfatidlerinin miktarı yağın kalitesi ve fosfolipaz enzimin aktivasyon derecesi ile ilgilidir. Bu enzim; fosfatidik asitten hidratlanabilen fosfatidlerin üretiminden sorumludur.

Kalsiyum ve magnezyum tuzları halinde bulunan fosfatidik asit ve fosfatidil etanolamin gibi hidratlanamayan fosfatidler asit ile yapılan degumming işlemi ile hidratlanabilen fosfatid formuna dönüştürülmektedir. Kullanılan asit ile fosfatidik asit ve fosfatidil etanolaminde bulunan iki değerlikli kalsiyum ve magnezyum iyonları serbest hale geçerek sulu faz ile yağdan ayrılmaktadırlar. Degumming işlemi için genellikle; iki değerlikli metal iyonları ile bağlanabilen ve yeteri kadar güçlü asitler olan fosforik asit ve sitrik asit kullanılmaktadır. Ham yağın fosfor içeriğini arttırmadığı için özellikle sitrik asit tercih edilmektedir. Uygulanan asit degummingi ile ham yağın fosfor içeriği 5 ppm'e kadar düşürülebilmektedir [8].

2.6.4.2 Hidrojenasyon

Yağın oksidasyon kararlılığını arttırmak, erime davranışlarını iyileştirmek için hidrojenasyon işlemi uygulanmaktadır. Hidrojenasyon prosesi doymamış yağ asitlerindeki çifte bağlara bir hidrojen ilave edilmesi prensibine dayanmaktadır. Katalizör varlığında sıvı yağa hidrojen gazı gönderilmekte ve hidrojen atomları doymamış yağ asitlerine bağlanarak cis- formundan yüksek erime noktasına sahip trans formuna dönüşmektedirler.

Bu işlem; nikel katalizörlüğü varlığında 100 -300 kPa basınç ve 160-200°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Proses sıcaklığına, basınca, kullanılan katalizöre bağlı olarak elde edilen hidrojenize yağın özellikleri de değişmektedir. Tablo 2.15'te kolza tohumu yağı için çalışılan koşullar verilmiştir [6, 16].

Tablo 2.15: Kolza tohumu yağı için hidrojenasyon koşulları

Hidrojenasyon koşulları	Kolza tohumu yağı için kullanılan aralıklar	Seçilen koşullar
Sıcaklık, °C	120-210	205
H ₂ Basıncı, kPa	35-550	42
Katalizör, % nikel	0.03-0.1	0.5
Reaksiyon süresi, sa	0.25-4	-

Klorofil, fosfatidler ve bazı kükürt bileşenler kullanılan katalizörü zehirleyerek proses maliyetini arttırmaktadırlar. Bu nedenle hidrojenasyon öncesi bu bileşenler ağartma prosesi ile yağdan ayrılmaktadırlar [6].

2.6.4.3 Esterifikasyon

Esterifikasyon sırasında; yağ asitleri ve polialkoller birbirleri ile reaksiyona girerek esterleri oluşturmaktadırlar. Esterifikasyon veya alkoliz sırasında emülsiferler kullanılmaktadır. Alkoliz sırasında yağlar polialkollerle reaksiyona girmektedirler. Örneğin; yağlarda mono ve digliserit üretimi gliserin ile gerçekleştirilen alkoliz reaksiyonudur. Yemeklere ilave edilen ilk yağ emülsiferleri mono ve digliseritlerdir. Monogliseritler bir yağ asidine bağlanmış, iki serbest hidroksil grubuna sahip gliserol molekülünden oluşmaktadır [17].

2.6.4.4 Nötralizasyon

Nötralizasyon prosesinde; ham yağ kostik soda ile işlem görmektedir. Serbest yağ asitleri, fosfatidler ve yüksek miktarda bulunan pigmentler dekantasyon veya santrifüj ile yağdan ayrılmaktadırlar. Nötralizasyon prosesi için ham yağı fosfor içeriği 250 ppm'i aşmamalıdır. Bu nedenle nötralizasyon işlemi öncesi ham yağa degumming işlemi uygulanarak fosfor içeriği azaltılmadır.

Nötralizasyon işleminde öncelikle ham yağ proses sıcaklığına ısıtılmaktadır. Soya fasulyesi, kolza tohumu ve ayçiçek yağı gibi birçok yağ için uygun sıcaklık yaklaşık 90 °C'dir. Yağın tipine ve içerdiği serbest yağ asidi miktarına bağlı olarak kullanılan NaOH çözeltisinin konsantrasyonu % 8 ile % 24 arasında değişmektedir. Karıştırma sırasında kostik soda; serbest yağ asitlerini ve hidratlanmayan fosforları suda çözünebilir sodyum tuzlarına dönüştürmektedir. Santrifüj ile bu bileşenler ham yağdan ayrılmaktadırlar [16].

2.6.4.5 Vaks giderme

Vakslar; yüksek erime noktasına ve yağda düşük çözünebilirliğe sahip yağ alkollerinin ve yağ asitlerinin esterleridir. Vakslar zamanla katılarak yağa bulanık bir görüntü vermektedirler. Vaksların miktarı bazı bitkisel yağlarda 2000 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Vaks içeriği; bulanıklığın oluşumunu önlemek için 10 ppm'nin altına düşürülmelidir. Vaks giderme işlemi ağartma işleminden sonra yapılmaktadır. Kontrollü bir şekilde yağ soğutularak vaksların kristalleşmesi sağlanmakta ve kristalleşen vakslar filtrasyon ile yağdan uzaklaştırılmaktadır [17].

2.6.4.6 Vinterizasyon

Vinterizasyon prosesinin amacı; ham yağda bulunan ve düşük sıcaklıklarda çökme eğilimine sahip bileşenleri ayırmaktır. Özellikle kış aylarında uzun süreli depolama sürelerinde yağın bulanıklaşmasına neden olan bu bileşenler bu proses sırasında ham yağdan uzaklaştırılmaktadırlar. Klasik vinterizasyon işleminde; ham yağ uzun ve dar tanklara yerleştirilmekte ve ortam sıcaklığı 5-6°C'ye düşürülmektedir. Düşük sıcaklıkta bekletilen yağda bulunan istenmeyen bileşenler kristalize olmakta ve filtrasyon ile ham yağdan uzaklaştırılmaktadırlar. Kristalizasyon; nükleasyon ve kristal büyümesi olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Nükleasyon hızı yağda bulunan trigliseritlerin yapısına, soğutma hızına, nükleasyon sıcaklığına ve

karıştırma hızına bağlı olarak değişmektedir. Kristal büyüme hızı ise; kristalizasyon sıcaklığına ve karıştırma hızına bağlıdır.

Ham yağa uygulanan hidrojenasyon işleminin koşulları aynı zamanda vinterizasyon kalitesini de etkilemektedir. Hidrojenasyon işlemi ile kolza tohumu yağının linolenik asit içeriği düşürülmekte olup vinterizasyon işlemi ile tat stabilitesi iyileştirilmektedir. Tablo 2.16'da kolza tohumu yağının yağ asitlerinin hidrojenasyon ve vinterizasyon sonrası değişimleri verilmiştir [17].

Tablo 2.16: Hidrojenasyon ve vinterizasyon sonrası kolza tohumu yağının yağ asitleri

Yağ asidi	Ham kolza yağı (%)	Kolza yağı (%)	Vinterize kolza yağı (%)
C16:0	3.8	3.8	3.5
C18:0	2.0	2.8	2.5
C18:1	61.5	78.7	79.3
C18:2	20.3	10.7	10.7
C18:3	8.9	1.1	1.3
C22:1	1.5	1.5	1.5

2.6.4.7 Ağartma

Yağlara uygulanan ağartma işleminin amacı; sadece yağın rengini açmak için değil aynı zamanda yağı saflaştırarak diğer proseslere hazırlamaktır. Rafine edilmiş yağlar çözelti veya kolloidal süspansiyon halinde istenmeyen safsızlıklar içermektedir. Ağartma işlemi ile sabun, oksidan metaller ve gamlar gibi filtrasyonu zorlaştıran, hidrojenasyon katalizörlerine zarar veren, yağın rengini koyulaştıran ve yağın tat kalitesini etkileyen maddeler giderilmektedir. Bu işlemin diğer önemli özelliği de peroksitlerin ve ikincil oksidasyon ürünlerinin giderilmesini sağlamasıdır. Yemeklik yağlara uygulanan üç ağartma yöntemi mevcuttur: Atmosferik ağartma, vakumlu ağartma ve sürekli vakum ağartması.

Ağartma prosesini etkileyen önemli parametreler; adsorban tipi ve miktarı, sıcaklık, zaman, nem ve filtrasyondur. Yemeklik yağların ağartma işlemi için kil, silika ve karbon kullanılmaktadır. Kullanılan başlıca adsorbanlar; doğal kil, aktif karbon ve

sentetik amorf silikadır. Kullanılan adsorban ve miktarı, yağın tipine ve giderilmek istenen safsızlıkların miktarına göre ayarlanmaktadır. Ağartma işlemi sonrası yağdaki peroksitin değerinin sıfır olması, klorofilin 1.0 ppm'nin altına düşmesi ve fosfor içeriğinin de 1.0 ppm'e kadar azalması istenmektedir.

Hem sentetik silika hem de ağartma toprağı ile yapılan ağartma işleminde adsorban düşük sıcaklıklarda (70°C) yağ ile karıştırılmaktadır. Daha sonra karışım 90-100 °C sıcaklığa ısıtılmaktadır. Yapılan çalışmalar; adsorbanın sıcak yağa ilave edildiğinde yağın renginin koyulaştığını göstermektedir. Aynı zamanda yağ üretimi proseslerinde çalışılan sıcaklıklara dikkat edilmelidir, çünkü çalışılan sıcaklıklar yağın oksidasyon kararlılığını etkilemektedir. Adsorbanlar tarafından tutulan safsızlıklar istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmemesi için filtrasyon ile yağdan ayrılmaktadırlar [17].

2.6.4.8 Koku giderme

Yemelik yağların rafinasyonun da son adım koku giderme aşamasıdır. Ağartma ve hidrojenasyon prosesleri sırasında açığa çıkan ve yağa koku veren bileşenler bu aşamada giderilmektedir. Yağa koku veren bileşenler; serbest yağ asitleri, aldehitler, ketonlar, peroksitler, alkoller ve diğer bazı bileşenlerdir. Koku giderme prosesinde; buhar destilasyonu ile yağa kötü koku ve tat veren bileşenler ve bunun yanında uçucu yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem düşük basınç altında (0.1- 0.5 kPa) yağın 225- 260 °C'ye ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir [6].

Bu prosesin çalışma koşulları yağın özelliklerine ve yağa uygulanan rafinasyon işlemlerine göre değişiklik göstermektedir. Kimyasal rafinasyon ile yağdaki serbest asit miktarı %0.05- 0.1e kadar azalırken, fiziksel rafinasyona tabi tutulan yağda % 1- 5 oranında serbest yağ asidi kalmaktadır. Kimyasal rafinasyon ile serbest yağ asitlerinin büyük bir bölümü koku giderme prosesi öncesi nötralize edilmiş olmaktadır. Koku giderme işlemi sonrası yağın kalitesi; çalışılan sıcaklığa ve sıcaklıkta kalınan süreye, vakuma ve buhar hızına bağlı olarak değişmektedir [17].

2.7 Kolza Tohumu Yağı Kullanım Alanları

Kolza tohumu yağı ve küspesinin endüstride çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Öncelikle kolza tohumu yağı yemelik yağ olarak kullanılmaktadır. Yemelik olarak kullanılan kolza tohumu yağı; salad yağ, kızartmalık yağ ve margarin olarak değerlendirilmektedir. %100 kolza tohumu yağından üretilebildikleri gibi ekonomik

nedenlerden dolayı bir veya daha fazla yağ ile karıştırılarak da kullanılmaktadırlar. Bunun dışında kolza tohumu yağının endüstride; kauçuk katkı maddesi, yağlama katkı maddesi, söndürme yağları katkı maddesi, tekstil kimyasalları, deterjan katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [16].

Yağ asit kompozisyonundan dolayı kolza tohumu yağı uygun bir biyodizel hammaddesidir. Biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilecek olan yağlarda istenen yağ asit özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Uzun ve düz zincirli hidrokarbonlardan oluşması
- Doymuş yağ asit miktarının makul olması
- Yüksek miktarda çoklu doymamış değil tekli doymamış yağ asitlerini içermesi
- Yağ asidindeki çift bağlı karbon zincirinin metil grubundan uzak bir konuda bulunması

Yukarıdaki özelliklere sahip yağ asitlerini yüksek miktarlarda içeren yağların metil esterleri; iyi yanma karakteristiğine ve iyi akış özelliklerine sahiptir. Diğer bazı yağlara oranla kolza tohumu yağı yüksek miktarda tekli doymamış yağ asitlerinden oleik asit içermektedir. Yağ asit kompozisyonunun etkilediği viskozite ve setan sayısı da biyodizel yakıtı için önemli özelliklerdir. Yüksek miktarda n-9 konumunda oleik asit içeren kolza tohumu yağı yakıtta iyi yanma ve iyi akış özelliği ve yüksek setan sayısı kazandırmaktadır. İyi yanma özelliği gösteren çoklu doymamış yağ asitleri n-3 ve n-6 konumlarında bulunan çifte bağlardan dolayı, yetersiz yanma özelliği ve düşük setan sayısı sunmaktadır. Doymuş yağ asitleri yüksek setan sayısına neden olmakla birlikte akış özelliklerini zayıflatmaktadırlar. Kolza tohumu yağının yağ asit kompozisyonuna bakıldığında ayçiçek yağı, palm yağı ve soya fasülyesi gibi diğer bitkisel yağlara göre daha uygun bir biyodizel hammaddesi olduğu görülmektedir [6].

2.8 Kolza Tohumuna Uygulanan Ön İşlemler ve Bunların Kolza Tohumu

Yağına Etkisi

Yağlı tohumlara uygulanan ısı ön işlem yağ üretim prosesinin önemli aşamalarından biridir. Bu işlemin amacı; yağ hücrelerini genişletme, yağın viskozitesini düşürmek ve proses öncesi tohumun nem içeriğini düzenlemektir. Tohuma uygulanan ısı işlem ile yağda bulunan proteinlerin yapısı değişmekte ve denatürize olan proteinler yağ hücrelerinin duvarlarında pıhtılaşarak hücre duvarlarının parçalanmasına neden

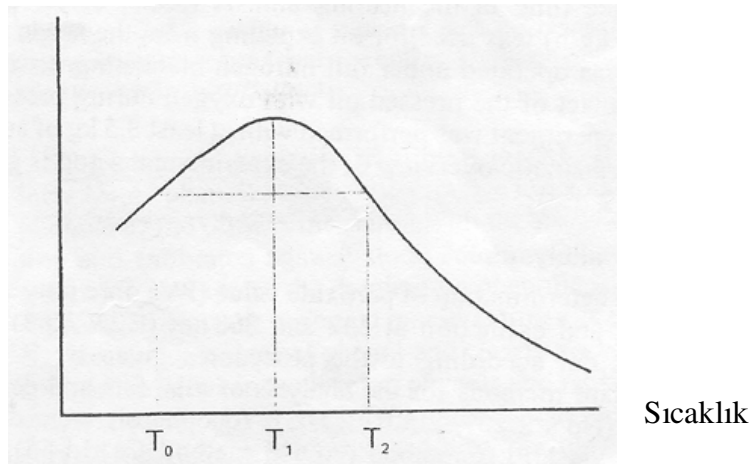
olmaktadırlar. Isı ile yağın viskozitesi azalmakta ve yağın katı dışına daha kolay geçmesi sağlanmaktadır [18].

Bunun yanı sıra tohuma uygulanan ısıl işlem ile tohumun nem içeriği ekstraksiyon için daha uygun seviyelere kadar düşürülmektedir. Etkili pres ekstraksiyonu için nem kontrolü çok önemlidir. Uygulanan pres ekstraksiyonu yöntemine göre uygun nem içeriği tohumdan tohuma değişmektedir. Hidrolik presleme yapılacak olan pamukyağı tohumu için uygun nem içeriği %5-6 iken, vidalı pres için uygun nem içeriği %3 olarak saptanmıştır. Vidalı presleme öncesi ise soya fasülyesi tohumu nem içeriği % 2.5-3 olana kadar kurutulmaktadır. Tohumda bulunan bakteri ve küfler de bu ısıl işlem sırasında yok edilmektedirler [8].

Isıl işlem ile tohumda bulunan bazı enzimler inaktif hale getirilmektedir. Yağlı tohumlardan ezme işlemi ile yağ elde edilirken bazı enzimler triaçilgliseroller ile temas etmektedirler. Bu temas; hidroliz veya fosfatidlerin üretimi gibi yağ kalitesini düşüren bazı sonuçlara neden olmaktadır. Yağ kalitesini korumak için bu enzimlerin inaktif hale getirilmesi gerekmektedir [19].

Şekil 2.7 'de görüldüğü gibi enzim aktivitesi sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklığın artması ile enzim aktivitesi de artmaktadır. T1 sıcaklığında enzim aktivitesi maksimum değere ulaşmaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren enzim aktivitesi sıcaklık ile azalmakta ve T2 gibi bir sıcaklıkta aktivitesini yitirmektedir. Bu nedenle ısıl işlem sırasında istenilen sıcaklığına kısa sürede çıkılmalı ve bu enzimlerin aktif hale gelmesi önlenmelidir [19].

Enzim aktivitesi



Şekil 2.7: Enzimlerin sıcaklıkla değişimi

Örneğin; fosfolipaz enzimi 55 °C sıcaklığında aktif hale gelirken, 100 °C sıcaklıkta bu aktivitesini kaybetmektedir. Bu sıcaklık aralığında fosfolipaz enzimi yağda bulunan fosfatidlerin bir bölümünde değişiklik meydana getirmektedir. Fosfatid asitlerden meydana gelen kalsiyum ve magnezyum tuzları; sulu çözeltilerden çok yağlı çözeltilere yönelmektedirler. Bu nedenle yağda bulunan fosfatidler hidratlanan yapıdan hidratlanmayan bir yapıya dönüşmektedirler. Bu da yağdan bulunan fosfatid miktarını azaltmak için uygulanan degumming işleminde kullanılan asit, kostik ve silika miktarını etkilemektedir [8].

Yağlarda bulunan ve ısıl işlem sırasında aktif hale gelen bir diğer önemli enzim ise mirosinaz enzimidir. Glukosinolatların hidrolizini ve kükürdün yağdaki çözünürlüğünü azaltmak için ısıl işlem sırasında mirosinaz enzimin aktivitesi dikkatle kontrol edilmelidir. Mirosinaz enzimi; 50-70°C sıcaklık aralığında aktif hale gelmektedir [6].

Isıl işlem sırasında ısının tohuma transferi çeşitli teknolojilerle yapılmaktadır. Isı transferi konveksiyon, iletim ve ışıma gibi farklı mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Fırınlarda yapılan ısıtma işleminde ısı transferi konveksiyon ve iletim ile yapılmaktadır. Suyun faz değişiminden dolayı buharın yoğunlaşması tohumun çevresinde etkili bir ısı transferinin oluşmasını sağlamaktadır. Işıma ise İnfrared cihazlarında ve mikrodalgada fırınlarında olduğu gibi elektromanyetik alandan enerji absorplanması ile gerçekleşen ısı transferidir [19].

Tohuma uygulanan ısıl işlem için büyük yığın fırınlar, döner fırınlar, ekstrüderler kullanılmaktadır. Bunun dışında; son yıllarda ısıl işlem için mikrodalga fırınların ve infrared cihazlarının kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır.

Büyük yığın fırınlar ve döner fırınlarda tohumlar 10 ile 30 dakika arası ısıl işleme tabi tutulmaktadır. İstenilen sıcaklığa çok kısa sürede ulaşılması ile istenmeyen enzimler inaktif hale gelmektedir. Hızlı ısınma ile kararlı ısı transferi gerçekleşirken iyi bir sıcaklık kontrolü de sağlanmaktadır.

Farklı yağlı tohumların ısıl işleminde kullanılan bazı prosesler şunlardır: ALCON prosesi, exerji prosesi ve ekstrüderler. Alcon prosesinin amacı; fosfolipaz enzimini inaktif hale getirmektir. Alcon prosesinde ön işlem görmüş soya fasulyesi tohumlarından elde edilen yağda, hidratlanmayan fosfor miktarı az olduğundan,

fosfor içeriğini oluşturan hidratlanan fosfor su ile yapılan degumming işlemi ile yağdan kolayca uzaklaştırılmaktadır.

2003 yılında Yoshida ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; mikrodalga fırında ısıl işleme tabi tutulmuş yer fıstığı tohumlarından elde edilen yağın fosfolipid değerlerinde işlem sũresine bağlı olarak bir azalama gũrũldũđũ tespit edilmiştir [20].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Afyon Oruçoğlu Yağ Sanayi ve Ticaret AŞ'den temin edilen kolza tohumları kullanılmıştır. Biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere, etüvde, mikrodalga fırında ve infrared nem tayini cihazında ön işleme tabi tutulmuş kolza tohumlarından çözücü ekstraksiyonu ve presleme ile elde edilen kolza tohumu yağlarının bileşimleri yapılan deneysel çalışmalarla incelenmiştir:

1. Kolza tohumu ve yağının karakterizasyonu
2. Ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özelliklerinin incelenmesi
3. Farklı degumming işlemi uygulanan kolza yağının fosfor içeriklerinin incelenmesi
4. Kolza tohumu yağından biyodizel üretimi

Tüm analizler paralel olarak yürütülmüştür. Bu bölümde, önce deneylerde kullanılan hammaddeler tanımlanacak, daha sonra analiz ve çalışma yöntemleri anlatılacaktır.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada Afyon Oruçoğlu Yağ Sanayi ve Ticaret AŞ'den temin edilen 2006 hasadı kolza tohumları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ham kolza yağı da yine aynı yıl Afyon Oruçoğlu Yağ Sanayi ve Ticaret AŞ'de üretilmiştir. Deneysel çalışmalar süresinde kullanılan diğer kimyasal maddeler ve markaları Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Marka
Petrol Eteri, 40–60 °C	Merck
Etil Alkol, %100	J.T Baker, Lab. Scan
Etil Alkol, %96	Teknik
İsopropil Alkol, %100	J.T Baker, Lab. Scan
Metanol	Merck
Asetik Asit	Merck
Dietil Eter	Merck
Sodyum Hidroksit	Merck
Sodyum Metoksit	Merck
Hidroklorik Asit	Merck
Nitrik Asit, %65	Merck
Potasyum Hidroksit	Merck
Magnesol XL	The Dallas Group of America
Magnezyum Oksit	Merck
Potasyum Dihidrojen Fosfat	Merck

3.2 Çalışma Yöntemi

3.2.1 Yağ ekstraksiyonu

Tüm yağ ekstraksiyonu deneylerinde, kolza tohumları, Moulinex markalı bir kahve öğütücü makinesinde öğütüldükten sonra elenmiştir.

Kolza tohumlarının yağ içeriği, Soxhlet yöntemi ile, çözücü olarak petrol eteri 40°C–60°C kullanılarak 6 saatlik ekstraksiyon sonucunda kantitatif olarak belirlenmiştir. Preparatif çözücü ekstraksiyonlarında ise çözücü olarak, petrol eteri, etil alkol (%100, %96) ve isopropil alkol (%100) kullanılarak, 3 saatlik Soxhlet ekstraksiyonları yürütülmüştür.

Pres ile yağ ekstraksiyonu işleminde tohumlar, Fred S. Carver Inc. Markalı pres ekipmanında, pres haznesinin altına ve üstüne, kumaş bir filtre elemanı yerleştirildikten sonra, 9.071,85 kg (20000 lbs) basınç altında soğuk prese tabi tutulmuşlardır.

3.2.2 Ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri

Kolza tohumlarının ön işlemi; sırasıyla sıcaklığı ayarlanabilen bir etüvde (Selecta), bir ev tipi mikro dalga fırınında (Arçelik) ve bir infrared nem tayin cihazında (Sauter) belirli süre ve sıcaklıkta tohumların öğütülmeden bekletilmesi ile sağlanmıştır. Ön işlem uygulanmış tohumlardan çözücü ekstraksiyonu ve pres ile elde edilen yağın hidratlanan ve hidratlanmayan fosfor içeriği, oksidasyon kararlılığı ve refraksiyon indisleri yapılan deneyler ile incelenmiştir.

3.2.3 Biyodizel üretimi ve saflaştırılması

Kolza tohumu yağından biyodizel üretimi transesterifikasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, bunun için 6:1 mol oranında metil alkol: kolza tohumu yağı ve katalizör olarak da kolza tohumu yağının %1'i kadar sodyum metoksit kullanılmıştır. Biyodizel üretimi için, 17.92g kolza tohumu yağına, 5.12 ml metanol ve içinde çözülmüş 0.179 g sodyum metoksit eklenmiştir. Altı düz bir balona alınan karışım, sıcak su banyosunda geri soğutucu altında 100°C sıcaklıkta, 720 rpm'de 2 saat karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine alınmış, ester ve gliserin fazlarının ayrılması için 1 gün bekletildikten sonra, gliserin fazı (alt faz) atılıp, üst faz olan ester fazından metanol uzaklaştırılarak biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizelin ağırlıkça % 5'i kadar Magnesol XL kullanılarak adsorpsiyon yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 Kolza Tohumu Özelliklerinin Saptanması

Kolza tohumu özellikleri IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [21]. Nem içeriği, öğütülmüş tohumların vezin kaplarında 103±2 °C'de sabit tartıma kadar kurutulması ile belirlenmiştir. Yağ içeriği ise, 6 saat süren soxhlet ekstraksiyonu ile kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.4 Kolza Tohumu Yağının Özelliklerinin Saptanması

Kolza tohumu yağı özellikleri (Asit sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde içeriği, refraksiyon indisi) IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [21].

Asit değeri (AD), 1 g yağ içindeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli olan potasyum hidroksitin mg sayısıdır. Analiz edilecek yağ etanol: dietil eter karışımında çözüldükten sonra, fenol ftaleyn indikatörlüğünde ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir.

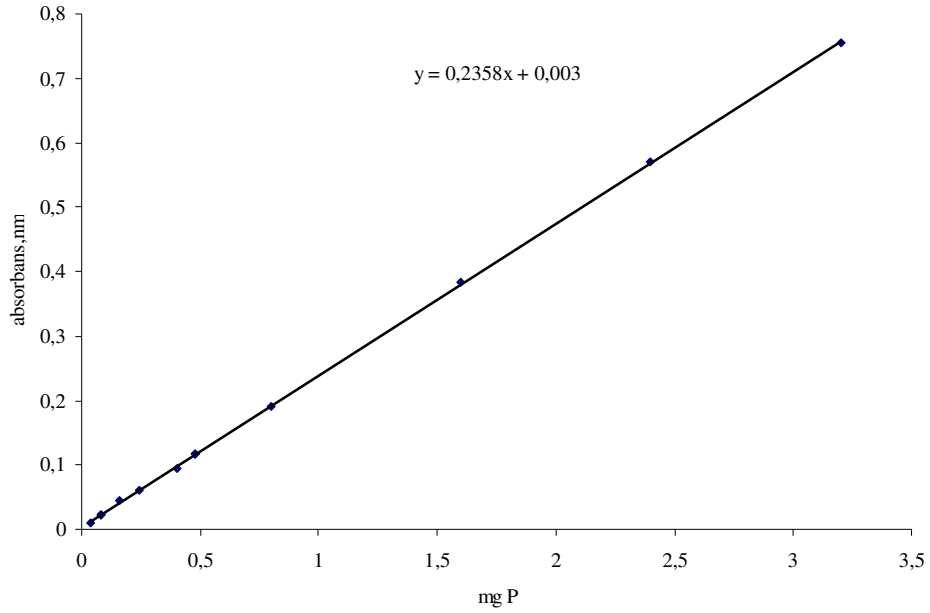
Sabunlaşma sayısı, 1 gram yağın sabunlaşması için harcanan mg KOH miktarıdır. Analiz edilecek yağ, KOH çözeltisi ile 1 saat kaynatıldıktan sonra, fenol ftaleyn indikatörlüğünde HCl çözeltisi ile titre edilir.

Sabunlaşmayan madde miktarı, analiz edilecek yağın alkali hidroksit ile sabunlaşması sonrası, dietileter ile ekstraksiyonu ile elde edilen maddelerdir. Sabunlaşmayan madde içeriği, steroller, yüksek alifatik alkoller, pigmentler ve hidrokarbonların yanı sıra 103°C'de uçmayan organik maddeleri de (mineral yağ gibi) içermektedir.

3.4.1 Toplam ve hidratlanmayan fosfor tayini

Toplam fosfor tayini IUPAC standart metoduna göre belirlenmiştir [21]. Yanmış magnezyum oksit üzerine, tartılıp yakılan yağ numunesine, 6.83 ml nitrik asit, 10 ml amonyum molibdat ve 10 ml amonyum vanadat eklenip, 100 ml'ye tamamlanmıştır. Karışım 45 dakika bekletildikten sonra, absorbans değerleri Aquamate (Thermo Electron Corporation) markalı spektrofotometrede 460 nm'de okunmuştur. Toplam fosfor içeriğini saptamakta kullanılan kalibrasyon eğrisi için hazırlanan stok çözeltinin konsantrasyonu 0.1mg P/ml'dir. Hazırlanan çözeltiden 0, 0.4, 0.8, 1.6, 2.4, 4.0, 4.8, 8.0, 16, 24, 32 ml alınarak, aynı metoda uygun şekilde hazırlanıp spektrofotometrede okunmuştur (Şekil 3.1) [22].

Kolza tohumu yağının hidratlanmayan fosfor içeriğini saptamak için 15g yağ numunesi tartılmıştır. Tartılan yağ, ağırlıkça %5 miktarındaki su ile 65 °C'de 1 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, hidratlanan fosfolipidler süzülüp yağın fosfor içeriği IUPAC standart metoduna göre saptanmıştır.



Şekil 3.1: Toplam fosfor içeriğinin saptanması için kullanılan kalibrasyon eğrisi

Afyon Oruçoğlu Yağ Sanayi ve Ticaret AŞ'den temin edilen ham kolza yağına CaCl, magnesol ve sitrik asit ile degumming işlemi uygulanmıştır.

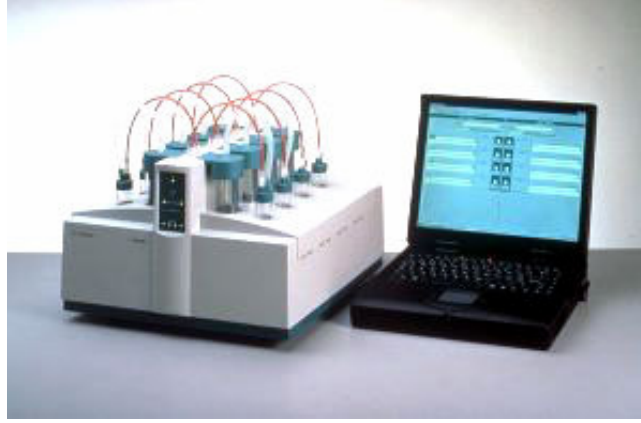
100g ham kolza yağı 75°C 'ya ısıtıldıktan sonra üzerine 2 ml destile su eklenerek 75°C sıcaklıkta, 200 rpm'de, 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 1 ml. % 6'lık CaCl ilave edilerek yine aynı koşullarda 30 dakika karıştırılıp 75°C'den 20°C'ye 0.4°C/4 dakika hızla soğutulmuştur. 4000 rpm'de 25 dakika santrifüjlendikten sonra dekante edilen yağın fosfor içeriği IUPAC standart metoduna göre saptanmıştır.

Magnesol ile gerçekleştirilen degumming işleminde; 50 g ham kolza yağı ile 5g magnesol 720 rpm'de oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Süzgeç kağıdı ile süzülen yağın fosfor içeriği yine aynı method ile saptanmıştır.

Ham kolza yağına uygulanan asit degumming işleminde % 10'luk sitrik asit kullanılmıştır. 100g ham kolza yağı 75°C 'ye ısıtıldıktan sonra üzerine 2.5 ml destile su eklenerek 75°C sıcaklıkta, 1000 rpm'de 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine % 10'luk sitrik asit çözeltisi ilave edilerek aynı koşullarda 30 dakika karıştırılmıştır. Ortam sıcaklığında soğumaya bırakılan yağ daha sonra 4000 rpm'de 25 dakika santrifüjlenip dekante edilmiştir. Sitrik asit ile degumming işlemi sonrası yağın fosfor içeriği IUPAC standart metoduna göre saptanmıştır.

3.4.2 Oksidasyon kararlılığı

Analiz edilecek yağların oksidasyon kararlılıkları, Metrohm 743 Rancimat Cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.2). Tüm ölçümlerde sıcaklık 110°C, hava akımı hızı ise 20 l/h olarak kullanılmıştır. Cihaza ait cam tüplerin içine 3 g yağ numunesi konulmuştur.



Şekil 3.2: Metrohm 743 Rancimat cihazı [23]

3.4.3 İnce yüzey kromatografisi ile kolza tohumu yağı bileşenlerinin kalitatif olarak incelenmesi

İnce yüzey kromatografisi için numunelerin heksanla 2 g/100 ml konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlanır. Kapiler pipetler ile plakalar üzerine 4 µl numuneler enjekte edilir. Hazırlanan tank çözeltisi (petrol eteri: dietil eter: asetik asit, 70:30:1) tanka boşaltıldıktan sonra TLC alüminyum yaprak (20x20cm) plakalar tanka konulur. Çözücü plaka boyunca yürüdüktan ve üst seviyeye ulaştıktan sonra plakalar tanktan dışarı çıkarılarak çözeltinin uçması beklenir. Daha sonra plakalar iyot tankına yerleştirilir ve bileşenlerin iyot buharıyla boyanması sağlanır [24].

3.4.4 Kolza tohumu yağının yağ asitleri bileşiminin saptanması

Kolza tohumu yağının yağ asidi bileşimi, Çevresel Kimya A.Ş. laboratuvarında Agilent Technologies marka, A6890 G1888 model cihaz kullanılarak ile belirlenmiştir. Kolon tipi kapiler, dedektör FID, enjektör dağıtmalıdır. Yağ asidi bileşimin tespit edildiği koşullarda, kolonun dolgu maddesi DB-WAX-123-7032, dedektör sıcaklığı 250°C, , enjektör tipi dağıtmalı, enjektör sıcaklığı 250°C, fırın sıcaklığı 200°C ve taşıyıcı gaz hızı 2 ml/dakıdır.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Kolza Tohumunun Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan kolza tohumuna ait özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir. Kabuk rengi kahverengi siyah olan küresel kolza tohumlarının iç rengi sarıdır. Kolza tohumları yetiştirildikleri iklimsel koşullarına göre % 4-10 arasında nem içermektedirler. Bu çalışmada kullanılan kolza tohumlarının nem içeriği ise % 6.46 olarak bulunmuştur. Literatürde kolza tohumlarının yağ içeriği için % 38-44 aralığı verilmektedir [6].

Tablo 4.1: Kolza tohumu özellikleri

Kabuk rengi	Kahverengi – siyah
Tane şekli	Küresel
Tane çapı, mm	1.8
1000 tane ağırlığı, g	2.86
Nem içeriği, %	6.46
Yağ içeriği, % (kuru bazda)	40.5

4.2 Kolza Tohumu Yağının Karakterizasyonu

Önişlem uygulanmamış kolza tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen yağın özellikleri Tablo 4.2’ de verilmiştir.

Tablo 4.2: Kolza tohumu yağının özellikleri

Asit değeri, mg KOH/gr	4.87
Sabunlaşma sayısı, mg KOH/gr	193.3
Sabunlaşmayan madde, %	1.55
Toplam fosfor miktarı, ppm	37.3
Hidratlanmayan fosfor, ppm	32.8
Hidratlanan fosfor, ppm	4.5
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.34
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4685

Kolza tohumu yağı sabunlaşma sayısı, literatürde 182 - 193 mg KOH/gr değerleri arasında değişmekte olup yapılan analiz sonucu bulunan değerlerin sınır değere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Sabunlaşmayan madde miktarı ise % 1.55 olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde verilen % 0.5 – 1.2 değerinden farklılık göstermektedir [17].

Ham yağın fosfor içeriğinin temel kaynağı hammaddenin içerdiği fosfolipidlerdir. Literatürde yüksek erüsik asitli ve düşük erüsik asitli ham kolza yağı için farklı fosfolipid değerleri verilmektedir. Yüksek erüsik asitli ham kolza yağının % 2.5' ni, düşük erüsik asitli kolza yağının ise % 3.5'ni fosfolipidler oluşturmaktadır [6]. Yapılan fosfor analizi sonucu 37.3 ppm olarak bulunan fosfor içeriği ile çalışmada kullanılan kolza yağının % 0.09'nun fosfolipidlerden oluştuğu saptanmıştır.

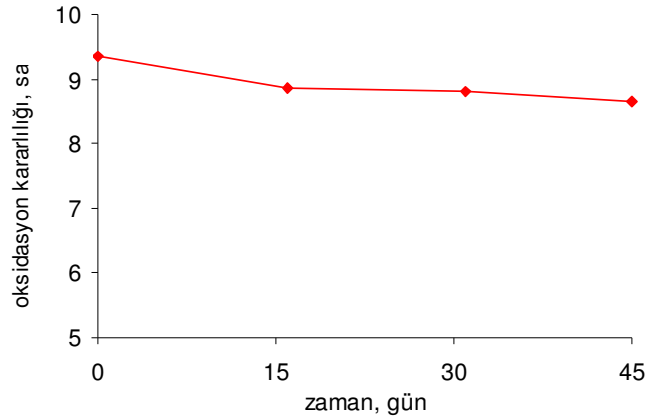
Yağda bulunan fosfolipidler hidratlanan ve hidratlanmayan fosfolipidler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kolza tohumu yağının hidratlanan ve hidratlanmayan fosfolipid içeriği, su ile yapılan degumming işleminden sonra yağa uygulanan fosfor analizi sonucunda bulunmuştur. Tablo 4.2' de görüldüğü gibi su ile degumming işlemi yapılmış olan yağın toplam fosfor miktarı 32.8 ppm değerine düşmüştür.

Kolza yağının kararlılığı, linolenik asit gibi doymamış yağ asitlerinin ve klorofilin varlığına, bunların parçalanma ürünlerine bağlıdır. Aynı zamanda doğal antioksidan madde olan tokoferollerin miktarı da yağın oksidasyon kararlılığını etkileyen önemli bir parametredir [6]. Kolza tohumu yağı oksidasyon kararlılığı, rancimat cihazında yapılan analiz sonucu 9.34 saat olarak bulunmuştur.

Petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağının oksidasyon kararlılığının zamanla değişimi incelenmiştir. Bunun için ağzı kapalı kaplarda karanlıkta bekletilen kolza yağlarının belirli sürelerde oksidasyon kararlılıkları ölçülmüştür (Tablo 4.3). Bu analiz sonucunda yağın oksidasyon kararlılığında bir miktar azalma gözlenirken çok büyük bir değişim saptanmamıştır (Şekil 4.1).

Tablo 4.3: Kolza tohumu yağının oksidasyon kararlılığının zamanla değişimi

Zaman, gün	Oksidasyon kararlılığı, sa
0	9.34
16	8.87
31	8.82
45	8.66



Şekil 4.1: Kolza tohumu yağının oksidasyon kararlılığının zamanla değişimi
Önişlem uygulanmamış kolza tohumu yağının yağ asit bileşimi Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Kolza yağı yağ asitleri bileşimi

Yağ asidi	Bileşim, %
C14:0	0.04
C16:0	4.73
C16:1	0.24
C18:0	1.75
C18:1	63.3
C18:2	20.1
C18:3	7.3
C20:0	0.63
C20:1	1.31
C22:0	0.32
C22:1	0.19

Kolza yağı yüksek miktarda oleik asit içermektedir. Yapılan yağ asidi kompozisyonu analizi sonucunda kolza yağının az miktarda çoklu doymamış yağ asidi ve yüksek miktarda tekli doymamış yağ asidi içerdiği görülmüştür.

4.3 Ön İşlem Uygulanmış Tohumlardan Elde Edilen Kolza Yağı Özellikleri

Kolza tohumlarının ön işlemi; sırasıyla sıcaklığı ayarlanabilen bir etüvde, bir ev tipi mikro dalga fırınında ve bir infrared nem tayin cihazında belirli süre ve sıcaklıkta tohumların öğütülmeden bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Etüvde ön işlem uygulanmış tohumlardan çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen kolza yağı özellikleri

Tablo 4.5'te hiçbir ön işleme tabi tutulmayan kolza tohumlarından elde edilen yağ ile 95, 130 ve 150°C sıcaklıkta öğütülmeden 1 saat süre ile etüvde bekletilerek şartlandırma işlemine tabi tutulan kolza tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen yağın özellikleri karşılaştırılmıştır. 95 °C sıcaklıkta etüvde tohum kurutma işlemi tekrar edilmiş olup, toplam fosfor miktarı ve hidratlanmayan fosfor miktarı için deneyler tekrarlanmıştır. Tohuma uygulanan ön işlem sıcaklığı arttıkça tohumun nem içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir. Buna karşılık yağ içeriğinde büyük bir değişiklik saptanmamıştır. Ön işlem uygulanmamış tohum ile ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen yağların asit sayılarında herhangi bir farklılık görülmemiştir.

Tablo 4.5: Tohumlara uygulanan ön işlemin yağ özelliklerine etkisi

Özellik	Ön işlemsiz	Ön İşlem, 60 dk		
		95°C	130°C	150°C
Nem içeriği, %	6.46	3.17	0.68	1.20
Yağ içeriği, %	37.9	37.5	36.6	38.1
Asit değeri, mg KOH/gr	4.87	3.83	4.18	3.78
Toplam fosfor ,ppm	37.3	66.2	124.3	140.4
Hidratlanmayan fosfor, ppm	32.8	15.1	77.3	104.5
Hidratlanan fosfor, ppm	4.5	51.1	47	35.9
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.34	9.21	12.32	13.43
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4685	1.4724	1.4732	1.4725

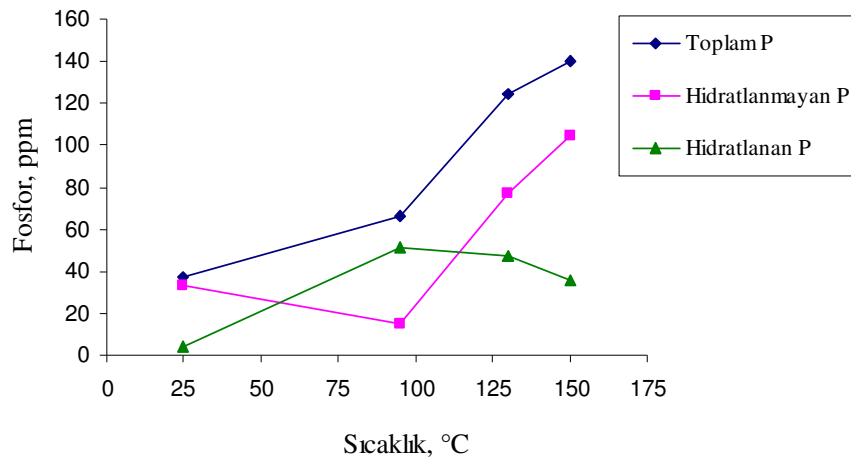
Tablo 4.5 incelendiğinde, tohuma uygulanan ön şartlandırma işlem sıcaklığı arttıkça bu tohumlardan elde edilen yağların toplam fosfor ve hidratlanan fosfor içeriklerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.2). Bu sonuç, Velsink ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile uyum göstermektedir. Yapılan bu çalışmada, kolza tohumlarına uygulanan ön şartlandırma işlemi sonrasında fosfor içeriğinin 20 ppm'den 200-300 ppm değerlerine kadar yükseldiği ve şartlandırma sıcaklığına bağlı olarak hidratlanan fosfor içeriğinin de 1-2 ppm değerlerinden 100 ppm değerlerine yükseldiği saptanmıştır [19].

Tohuma uygulanan ön işlem sıcaklığı arttıkça yağın oksidasyon kararlılığının da arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3). 1999 yılında yapılan bir çalışmada; yağda bulunan doğal antioksidan madde olan tokoferollerin miktarının tohuma uygulanan ön işlem sıcaklığı ile birlikte arttığı buna bağlı olarak da yağın oksidasyon kararlılığının da arttığı saptanmıştır [19].

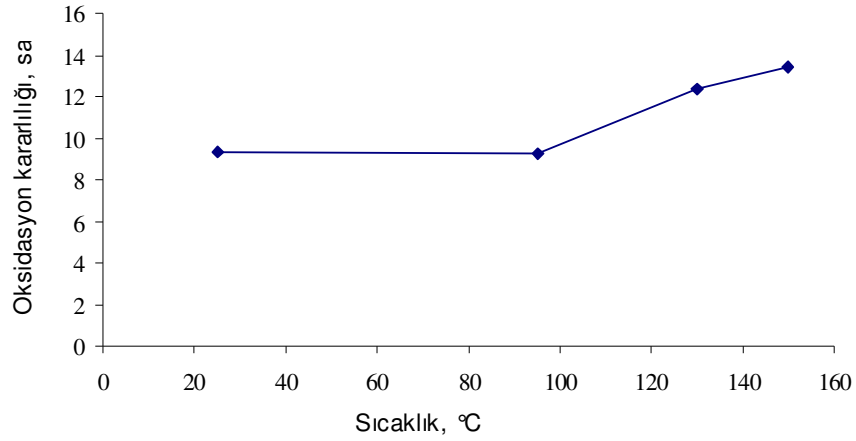
95°C’de ön işleme tabi tutulmuş tohumlardan elde edilen kolza yağının yağ asit bileşimi Tablo 4.6’ da verilmiştir. Ön işlem uygulanmamış tohumlardan elde edilen yağın yağ asit bileşimi (Tablo 4.4) ile 95°C’de ön işleme tabi tutulmuş tohumlardan elde edilen kolza yağının yağ asit bileşimi birbirine benzemektedir.

Tablo 4.6: 95 °C’de 1 saat ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının yağ asitleri bileşimi

Yağ asidi	Kolza yağı Ön işlem 95 °C, 1 sa
C14:0	0.5
C16:0	4.85
C16:1	0.25
C18:0	1.76
C18:1	62.6
C18:2	20.4
C18:3	7.4
C20:0	0.63
C20:1	1.37
C22:0	0.34
C22:1	0.41



Şekil 4.2: Kolza yağı fosfor içeriğinin etüvde uygulanan ön işlem sıcaklığına göre değişimi



Şekil 4.3: Kolza yağı oksidasyon kararlılığının uygulanan ön işlem sıcaklığına göre değişimi

4.3.2 Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri

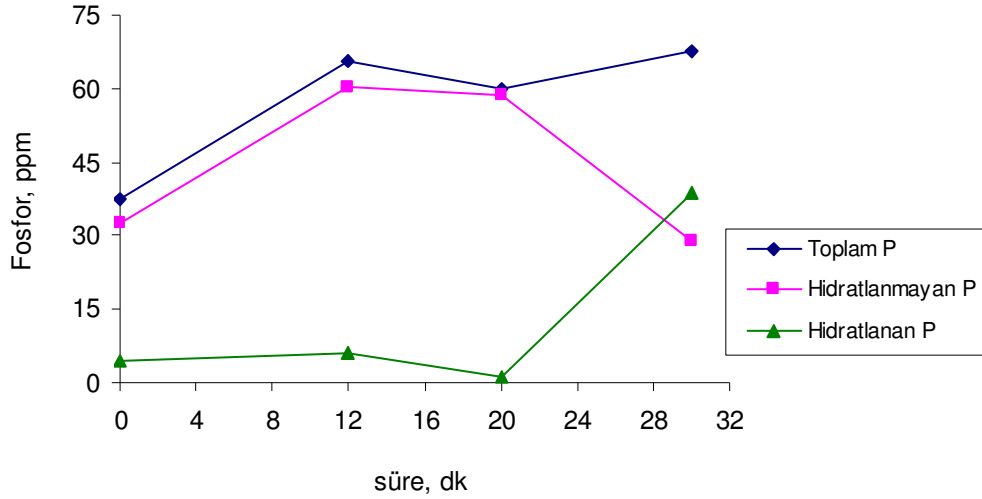
Düşük güçte çalışan mikrodalga fırında 12, 20 ve 30 dakika süre ile ön şartlandırma işlemine tabi tutulan kolza tohumundan petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen yağın özellikleri Tablo 4.7’de verilmiştir. Mikrodalga fırında farklı sürelerde bekletilen tohumlardan elde edilen yağın toplam fosfor içeriğinin değişmediği, buna karşılık oksidasyon kararlılığında az da olsa bir artış olduğu saptanmıştır (Şekil 4.4, Şekil 4.5).

Irfan ve Pawelzik’in yaptığı çalışmada ise mikrodalga da ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen yağın fosfor içeriğinde bir artış görüldüğü belirtilmiştir [25]. 1999 yılında yapılan bir çalışmada da, mikrodalga ile ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen yağın oksidasyon kararlılığının 5.3 saatten 38 saate çıktığı saptanmıştır [19].

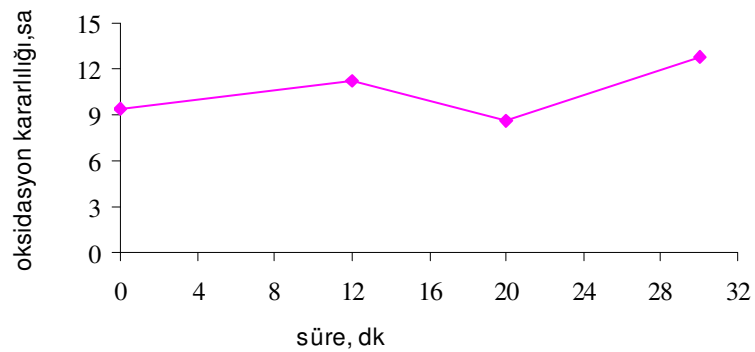
Ancak literatürdeki mikrodalga sonuçlarındaki bu farklılık çalışılan mikrodalga tipine, çalışılan güç ayarına ve süreye göre değişiklik göstermektedir. Mikrodalga fırınlarda ısınma merkezden başlamak da olup homojen bir ısınma sağlanamamakta ve bölgesel aşırı ısınmalar meydana gelmektedir.

Tablo 4.7: Mikrodalga fırında ön işlem yapılmış tohumdan ekstraksiyon ile elde edilen yağın özellikleri

Özellikler	Ön İşlemsiz	Ön İşlem Süresi		
		12 dk	20 dk	30dk
Toplam Fosfor, ppm	37.3	66.5	59.7	67.6
Hidratlanmayan fosfor, ppm	32.8	60.5	58.5	28.9
Hidratlanan Fosfor, ppm	4.5	6	1.2	38.7
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.34	11.23	8.55	12.43
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4685	1.4725	1.4716	1.4715



Şekil 4.4: Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi



Şekil 4.5: Mikrodalga fırında ön işlem uygulanmış tohumdan elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi

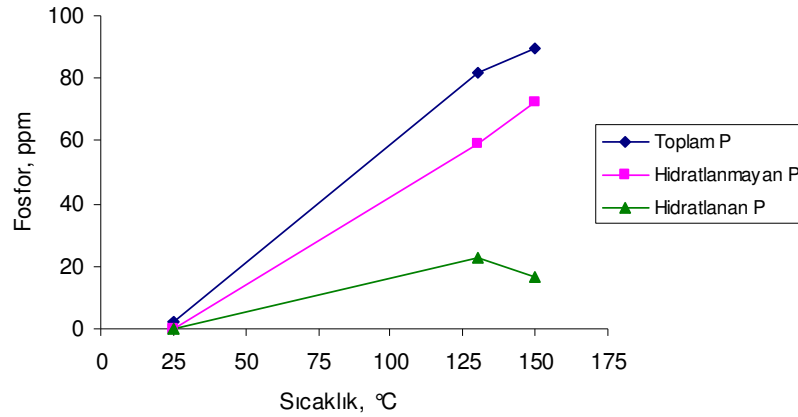
4.3.3 Etüvde ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağı özellikleri

Etüvde ön işlem uygulanmış kolza tohumundan pres ile elde edilen yağın özellikleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Ön işlem uygulanmamış kolza tohumundan soğuk pres ile elde edilen yağın fosfor içeriğinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). Veldsink ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da soğuk pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriği 11 ppm olarak bulunmuştur [19]. Bu iki sonuç birbiri ile uyum göstermektedir.

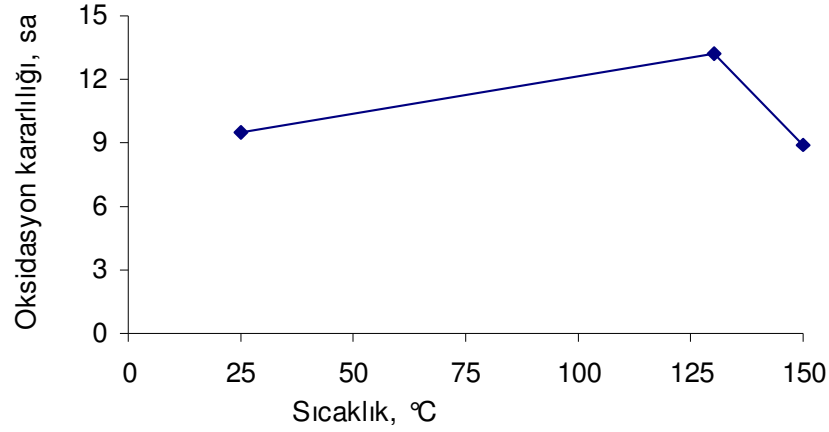
Tablo 4.8: Etüvde ön işlem uygulanmış kolza tohumundan pres ile elde edilen yağın özellikleri

Özellikler	Önişlemsiz	Etüvde Ön İşlem	
		130°C, 60 dk	150°C, 60 dk
Fosfor miktarı, ppm	2.30	81.55	89.25
Hidratlanmayan Fosfor, ppm	-	59.08	72.63
Hidratlanan Fosfor, ppm	-	22.5	16.7
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.54	13.22	8.89
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4725	1.4712	1.4719

Tablo 4.8’de görüldüğü gibi tohuma uygulanan ön şartlandırma işlem sıcaklığı arttıkça yağın fosfor içeriği ve oksidasyon kararlılığı da artmıştır (Şekil 4.7). Ancak 150°C’de yapılan ön şartlandırma işlemi sırasında tohum iç rengine bir koyulaşma gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen ön işlemin tohumun yapısını bozduğu saptanmış olup oksidasyon kararlılığındaki farklılık bundan kaynaklanmaktadır.

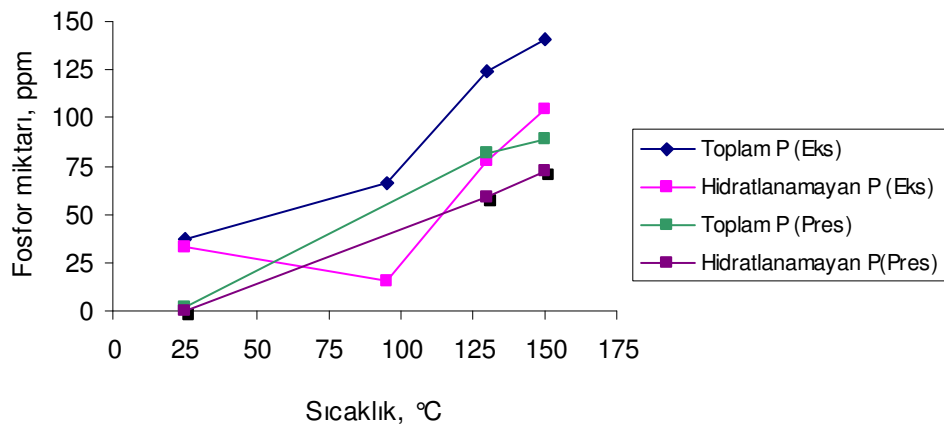


Şekil 4.6: Ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi

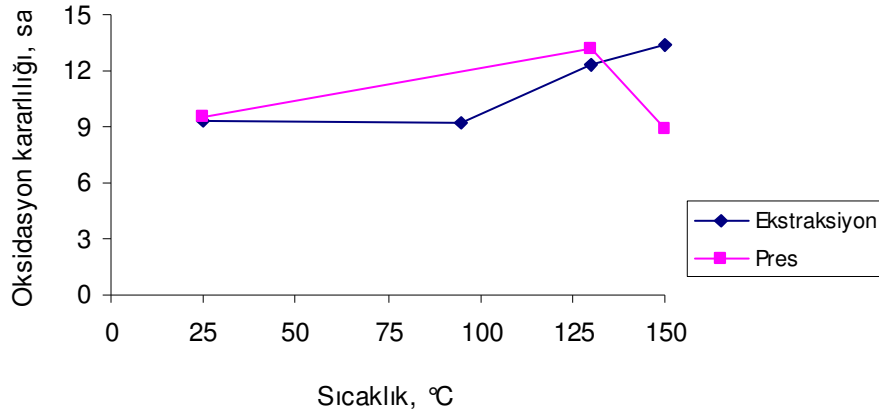


Şekil 4.7: Ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi

Tablo 4.5 ve Tablo 4.8 karşılaştırıldığında, aynı ön işleme tabi tutulan tohumlardan petrol eteri ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların farklı özellikler gösterdiği görülmektedir. Pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin ekstraksiyon ile elde edilene göre oldukça düşük olduğu saptanmıştır (Şekil 4.8). Bu farklılığın nedeni polar maddeler olan fosfolipidlerin petrol eterinde daha fazla çözünmeleri pres işleminde ise küspede kalmayı tercih etmeleridir. Diğer bir etken ise çözücü ekstraksiyonunun daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Ön işlem uygulanmış tohumlardan ekstraksiyon ve pres ile elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi Şekil 4.9’ da gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Ön işlem uygulanmış tohumlardan ekstraksiyon ve pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi



Şekil 4.9: Ön işlem uygulanmış tohumlardan ekstaraksiyon ve pres ile elde edilen kolza yağının oksidasyon kararlılığının değişimi

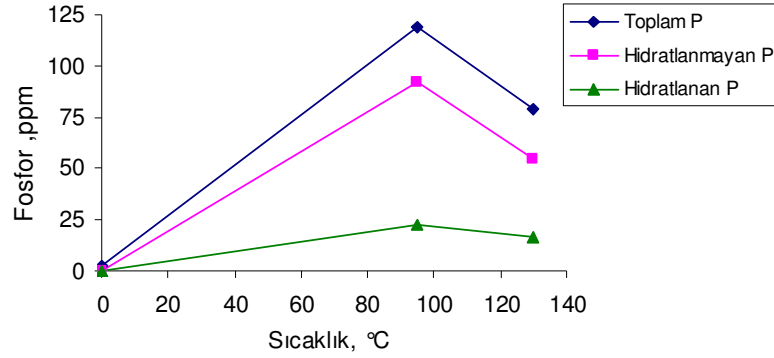
4.3.4. İnfrared nem tayini cihazında ön işlem uygulanmış tohumlardan elde edilen kolza yağı özellikleri

İnfrared nem tayini cihazında, kolza tohumları 95°C ve 130°C'de 30 dk süre ile ön şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. İnfrared ile ön işlem uygulanmış tohumdan pres ile elde edilen yağın özellikleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Ön işlem uygulanmamış tohumdan pres ile elde edilen yağ ile infrared cihazında ön işleme tabi tutulan tohumlardan pres ile edilen yağın fosfor içerikleri ve oksidasyon kararlılıklarının farklı olduğu görülmektedir. 95°C'de uygulanan ön işlem ile yağın fosfor içeriği ve oksidasyon kararlılığının arttığı saptanmıştır. Buna karşılık 130°C'de yapılan çalışma sonucunda, bu özelliklerin beklenildiği gibi bir artış göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

Tablo 4.9: İnfrared ile ön işlem uygulanmış tohumdan soğuk pres ile elde edilen yağın özellikleri

Özellikler	Ön İşlemsiz	Ön İşlem, 30 dk	
		95 °C	130 °C
Toplam P, ppm	2.30	118.7	79.2
Hidratlanmayan P, ppm	-	91.9	54.3
Hidratlanan P, ppm	-	26.8	24.9
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.54	13.27	11.36
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4725	1.4719	1.4721

Bu sonuç; infrared cihazında ısınmanın çok hızlı gerçekleşmesi ve yüksek sıcaklıklarda bir koku oluşumuyla tohumun yanması ile yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce kolza tohumu ile yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [19].



Şekil 4.10: İnfrared cihazında ön işlem uygulanmış tohumlardan soğuk pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin değişimi

Tablo 4.10'da ön işlem uygulanmamış kolza tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu, isopropil alkol ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırılmıştır. Saptanan değerlere bakıldığında farklı iki çözücü ile elde edilen yağın fosfor içeriklerinin ve oksidasyon kararlılıklarının birbirinden oldukça farklı olduğu, isopropil alkol ile elde edilen yağda bu değerlerin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Petrol eterine göre daha polar bir çözücü olan isopropil alkolde, polar bileşikler olan fosfolipidler daha fazla çözünmektedirler. İsoopropil alkol ile elde edilen yağda beyaz tortular gözlemlenmiş olup analizler süzülüş yağ ile gerçekleştirilmiştir. Çay tohumu yağı ile yapılan bir çalışmada da aynı beyaz tortulara rastlandığı görülmüş ve bunların saponin olduğu kabul edilmiştir [18]. Sadece yağda çözünen saponin içeren süzülüş yağ ile yapılan rancimat analizi sonucunda oksidasyon kararlılığının 21 saat gibi yüksek bir değere ulaştığı tespit edilmiştir.

Kolza tohumundan çözücü ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırıldığında oksidasyon kararlılıklarında bir farklılık olmadığı ancak fosfor içeriklerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir (Tablo 4.10). Bunun nedeni daha önce de bahsedildiği gibi polar maddeler olan fosfolipidlerin polar bir çözücüde çözünerek misellaya geçerken pres işlemi sırasında küspede kalmasıdır. Bu sonuçlar da işlem sıcaklığının da etkisi önemlidir.

Tablo 4.10: Önişlem uygulanmamış tohumdan farklı yöntemlerle elde edilen yağın özellikleri

Üretim Yöntemi	Çözücü ekstraksiyonu (Hekzan)	Çözücü Ekstraksiyonu (İsopropil)	Soğuk Pres
Toplam Fosfor, ppm	37.3	79.5	2.3
Hidratlanamayan Fosfor, ppm	32.8	-	-
Hidratlanan fosfor, ppm	4.5	-	-
Oksidasyon kararlılığı, sa	9.34	21.00	9,54
Refraksiyon indisi, n_D^{20}	1.4685	1.4707	1.4725

Tohumlar ile birlikte sanayiden alınan ham kolza yağına ait bazı özellikler Tablo 4.11’de verilmiştir. Kolza tohumundan petrol eteri çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağın asit sayısı ile ham kolza yağının asit sayıları birbiri ile örtüşmektedir. Toplam fosfor içeriği ve oksidasyon kararlılığı ise ön işlem uygulanmamış tohumdan elde edilen yağa göre daha yüksek olmakla birlikte, ön şartlandırma işlemi uygulanmış tohumdan elde edilen yağ ile benzerlik göstermektedir. 6 ay bekletilen ham kolza yağının oksidasyon kararlılığının düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni ise bekleme süresi içinde antioksidan maddelerin aktivitelerinin azalması ve yağın oksidasyona uğrayarak bozunma sürecinin başlamasıdır.

CaCl₂ ile işleme tabi tutulan ham kolza yağının fosfor içeriğinin 138.2 ppm’den 112.4 ppm’e düştüğü görülmüştür. 2005 yılında yapılan bir çalışmada pirinç kepeği yağına uygulanan bu işlem sonucunda yağın fosfor içeriğinin 600 ppm’lerden 30 ppm’lere düştüğü saptanmıştır [26]. Büyük orandaki bu düşüş ham kolza yağında görülmemiştir. Fosfor içeriğinin de olduğu gibi yağın oksidasyon kararlılığında da büyük bir değişiklik görülmemiştir.

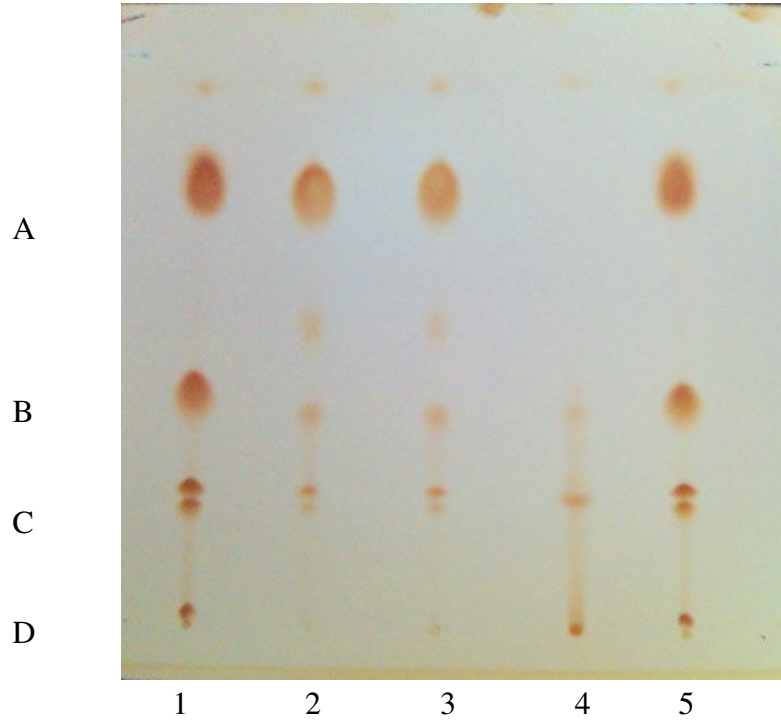
Ham kolza yağına ağırlıkça % 10 magnesol ilavesi ile gerçekleştirilen karıştırma işlemi sonrasında süzülen yağın fosfor içeriğinin işlem görmemiş yağinkine oranla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Ham yağın fosfor içeriği bu işlem ile 138 ppm’den 11 ppm’e kadar düşmüştür. Bu işlem sonrasında yağın oksidasyon kararlılığında da bir düşüş gözlemlenmiştir.

Ham kolza yağına uygulanan sitrik asit işlemi sonrasında yağın fosfor içeriği 138 ppm'den 40 ppm'e kadar düştüğü görülmüştür (Tablo 4.11). Oksidasyon kararlılığında ise büyük bir azalma meydana gelmemiştir.

Tablo 4.11: Ham kolza yağının özellikleri

Özellik	Ham Kolza Yağı
Asit sayısı	5.47
Toplam fosfor, ppm	
- Ham yağda	138.2
- CaCl ₂ ile işlem sonrası	112.4/111.4
- Magnesol ile işlem sonrası	11.4
- Sitrik asit ile işlem sonrası	40.5
Oksidasyon kararlılığı, sa	
- Ham yağ	12.38
- Ham yağ (6 ay bekletilmiş)	9.58
- CaCl ₂ ile işlem sonrası	8.69/7.20
- Magnesol ile işlem sonrası	6.81
- Sitrik asit ile işlem sonrası	7.17

Kolza tohumu yağlarının ince tabaka kromatografi çalışması sonucu elde edilen kalitatif bileşimleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'da görülmektedir.



Şekil 4.11: Kolza tohumu yağı ve bileşenlerinin kromatogram örneği

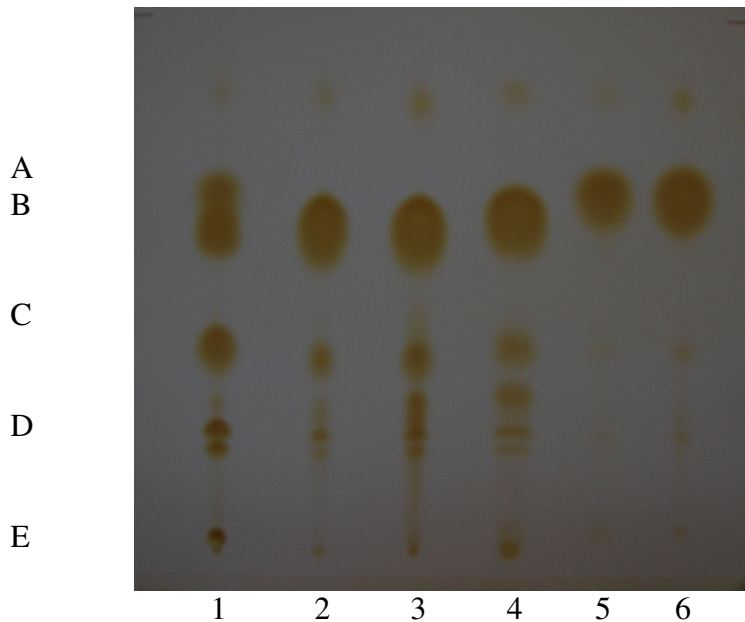
- 1,5 : Standart çözelti
- 2 : Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağı
- 3 : Tohum ile birlikte gelen ham kolza tohumu yağı
- 4 : Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağının sabunlaşmayanlar

- A: Trigliseridler
B: Serbest Yağ Asitleri
C: Digliseridler
D: Monogliseridler

Kromotogramlarda, farklı çözücü ekstraksiyonları ve pres ile elde edilmiş olan yağlar, tohumlar ile birlikte gelen ham kolza yağı ve petrol eteri ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağının sabunlaşmayanlarının bileşimleri görülmektedir. Çözücü cinsine göre elde edilen yağların polar bileşenlerinin miktarının, yani serbest yağ asitleri ve digliserid miktarlarının değiştiği açıkça görülmektedir.

4.4 Kolza Tohumu Yağının Biyodizel Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi

İsopropil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağı kullanılarak üretilen biyodizele ait kromotogram Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12: Kolza tohumu yağı ve bileşenlerinin kromatogram örneği

- 1: Standart Çözelti
- 2: Ön şartlandırma işlemi uygulanmış tohumdan soğuk pres ile elde edilen kolza yağı
- 3: Petrol Eteri Ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağı
- 4: İsoopropil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen kolza tohumu yağı

- 5: Kolza tohumu yağı ham biyodizeli
6: Kolza tohumu yağı rafine biyodizeli

- A: Yağ Asidi Metil Esterleri
B: Trigliseridler
C: Serbest Yağ Asidleri
D: Digliseridler
E: Monogliseridler

Hem kolza tohumu ham biyodizeli hem de rafine biyodizelinin hemen hemen sadece metil esterlerinden oluğuğu görülmektedir. Biyodizelin asit sayısı ise; 1.00 mgKOH/gr olarak saptanmıştır. Elde edilen biyodizelin oksidasyon kararlılığı 8.49 saat olarak bulunmuştur. EN 14214 standartlarına göre istenen değer ≥ 6 saat olduğundan bulunan değer uygundur.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; üretim yönteminin kolza tohumu yağına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tohuma uygulanan farklı önışlemlerin; biyodizel hammaddesi için çok önemli olan oksidasyon kararlılığı, toplam fosfor miktarı, hidratlanan fosfor miktarı ve serbest yağ asidi içeriği gibi yağın kimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kolza tohumu, belli sıcaklık ve sürelerde etüvde, mikrodalga fırında ve infrared nem tayini cihazında ön işleme tabi tutulmuştur. Önışlem görmemiş kolza tohumlarından çözücü ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağın özellikleri ile bu cihazlarda ön işleme tabi tutulmuş tohumlardan yine çözücü ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırılmıştır.

Etüvde bekletilerek şartlandırma işlemine tabi tutulan kolza tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu ile elde yağların, %37,9 olan yağ içeriklerinin önışlem sıcaklığı ile değişmediği saptanmıştır. Buna karşılık tohuma uygulanan ön şartlandırma işlem sıcaklığı arttıkça bu tohumlardan elde edilen yağların toplam fosfor ve hidratlanan fosfor içeriklerinin arttığı görülmektedir. Önışlem uygulanmamış kolza tohumundan elde edilen yağın toplam fosfor miktarı 37,3 ppm olarak iken, 130 de etüvde önışlem uygulanmış kolza tohumundan elde edilen yağın toplam fosfor miktarı 124.3 ppm olarak saptanmıştır. Tohuma uygulanan ön işlem sıcaklığı arttıkça yağın oksidasyon kararlılığının da arttığı gözlemlenmiştir.

Mikrodalga fırında farklı sürelerde bekletilen tohumlardan elde edilen yağın toplam fosfor içeriğinin değişmediği, buna karşılık oksidasyon kararlılığında az da olsa bir artış olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve daha önce yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında toplam fosfor miktarında ve oksidasyon kararlılığında farklılıklar olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni; mikrodalga fırınlarda homojen bir ısınma sağlanamaması ve bölgesel aşırı ısınmalar meydana gelmesidir. Bunun yanı sıra elde edilen sonuçlar; çalışılan mikrodalga tipine, çalışılan güç ayarına ve süreye göre değişiklik göstermektedir.

Önişlem uygulanmamış tohumdan soğuk pres ile elde edilen yağ ile infrared cihazında önişleme tabi tutulan tohumlardan soğuk pres ile edilen yağın fosfor içerikleri ve oksidasyon kararlılıklarının farklı olduğu saptanmıştır. İnfrared nem tayini cihazında 95°C’de uygulanan ön işlem ile yağın fosfor içeriği ve oksidasyon kararlılığının arttığı saptanmıştır.

Aynı ön işleme tabi tutulan tohumlardan petrol eteri ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların farklı özellikler gösterdiği görülmektedir. Pres ile elde edilen kolza yağının fosfor içeriğinin ekstraksiyon ile elde edilene göre oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bu farklılığın nedeni polar maddeler olan fosfolipidlerin petrol eterinde daha fazla çözümleri pres işleminde ise küspede kalmayı tercih etmeleridir.

Ön işlem uygulanmamış kolza tohumlarından petrol eteri ekstraksiyonu, isopropil alkol ekstraksiyonu ve soğuk pres ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırıldığında, farklı iki çözücü ile elde edilen yağın fosfor içeriklerinin ve oksidasyon kararlılıklarının birbirinden oldukça farklı olduğu, isopropil alkol ile elde edilen yağda bu değerlerin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Petrol eterine göre daha polar bir çözücü olan isopropil alkolde, polar bileşikler olan fosfolipidler daha fazla çözümlenmektedirler. Yapılan deneyler sonucu petrol ekstraksiyonu ile elde edilen yağın oksidasyon kararlılığı 9.34 saat olarak bulunmuştur. Bu değer çözücü ekstraksiyonun da isopropil alkolün kullanılması ile 21.0 saate yükseldiği görülmüştür.

Günümüzde Avrupa ülkeleri başta olmak üzere birçok ülke de biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere yetiştirilen kolza tohumu ülkemiz için de önemli bir biyodizel hammaddesidir. Yapılan bu çalışmada görülmüştür ki, ülkemizde yetiştirilen kolza tohumuna uygulanan önişlem sıcaklığı ile biyodizel kalitesi açısından önemli olan oksidasyon kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir. Yine tohuma uygulanan önişlem sıcaklığına paralel olarak elde edilen yağın toplam fosfor miktarında da bir artış olduğu saptanmıştır. Toplam fosfor içeriğini azaltmak amacıyla öncelikle yağa su ile degumming işlemi uygulanmıştır. Ancak bu işlem sonrası toplam fosfor miktarında büyük bir düşüş tespit edilemediği için yağa çeşitli işlemler uygulanmasına karar verilmiştir. Yüksek fosfor içeriğini azaltmak amacıyla ham yağ; CaCl₂, magnesol ve sitrik asit ile işleme tabi tutulmuştur. CaCl₂ ile işleme tabi tutulan kolza yağının toplam fosfor içeriğinde önemli bir azalma tespit edilmemiştir.

Magnesol ilavesi ile gerçekleştirilen karıştırma işlemi sonrasında süzülen yağın fosfor içeriğinin 138,2 ppm'den 11,4 ppm'e düştüğü, sitrik asit ile gerçekleştirilen degummig işleminde sonra ise yağın fosfor içeriğinin 40,5 ppm'e düştüğü tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ulusoy, Y., Tekin, Y., Arslan, R. ve Alibaş, K.**, 2006. Türkiye’ de biyodizel üretimi ve üretim sorunlarına bir bakış, *Biyoyakıt (Biyodizel-Biyoetanol) Sempozyumu*, 29-30 Haziran, Bursa
- [2] **Alptekin, E. ve Çanakçı, M.**, 2006. Biyodizel üretimi ve gliserin özelliklerin belirlenmesi, *Biyoyakıt (Biyodizel-Biyoetanol) Sempozyumu*, 29-30 Haziran, Bursa
- [3] **Knothe, G., Gerpen, J.V. and Krahl, J.**, 2005. The Biodiesel Handbook, AOCS Pres, USA
- [4] **Kolsarıcı, Ö.**, 2006. Biyodizel üretiminde değerlendirilebilecek yağlı tohumlu bitkilerimizin potansiyeli, *Biyoyakıt (Biyodizel-Biyoetanol) Sempozyumu*, 29-30 Haziran, Bursa
- [5] **Shahidi, F.**, 1990. Canola and Rapeseed, Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [6] **Shahidi F.**, 2005. Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Volume 6, Wiley-Interscience, New Jersey, USA.
- [7] **FAOSTAT**, <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx>, Mayıs 2007
- [8] **Shahidi, F.**, 2005. Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Volume 5, Wiley-Interscience, New Jersey, USA.
- [9] **Bockisck, M.**, 1998. Fats and Oils Handbook, AOCS Pres, USA.
- [10] **Salunke, D.K., Chavan, J.K., Adsule, R.N. and Kadam, S.S.**, 1992. World oilseeds: Chemistry, Technology and Utilization, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [11] **Rapeseed - Wikipedia, the free encyclopedia**,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Rapeseed>, Mayıs 2007
- [12] **UWA Science**, <http://science.uwe.ac.uk/research/page.aspx?pageId=biofuels>
- [13] **Shahidi F.**, 2005. Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Volume 3, Wiley-Interscience, New Jersey, ABD, 2005.
- [14] **Türkay S., Seçkin, L. ve Türkay, Ş.**, 1989. Türkiye Kökenli Aspir Yağının Tanılanması, *Marmara üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **6**, 23-30.
- [15] **Rossel, J. B., and Pritchard J. L. R.**, 1991. Analysis of Oilseeds, Gats and Fatty Foods, Elsevier, Londra, İngiltere.
- [16] **Hamm, W. and Hamilton, R.J.**, 2000. Edible Oil Processing, CRC Pres, USA and Canada.
- [17] **O’Brien, R.D.**, 2004. Fats and Oils-Formulating and Processing for Applications. CRC Pres, Boca Raton, Florida.
- [18] **Oberndorfer, C. and Lücke, W.**, 1999. The effect of rapeseed treatment by microwave and radio-frequency application on oil extraction and oil

- quality. Part I: Influence on mechanical oil extraction, *Fett/Lipid*, 101, 164-167.
- [19] **Veldsink, J.W., Muuse, B.G., Meijer, M.M.T., Cuperus, F.P., Van De Sande, R.L.K.M. and Van Putte, K.P.A.M.,** 1999. Heat pretreatment of oilseeds: effect on oil quality, *Fett/Lipid*, **101**, 244-248.
- [20] **Yoshida, H., Hirakawa, Y., Tomiyama, Y., Nagamizu, T. and Mizushina, Y.,** 2003. Fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in peanut seeds (*Arachis hypogaea* L.) following microwave treatment, *Journal of Food Composition and Analysis*, **18**, 3–14.
- [21] **Paquot, C. and Hautfenne, A.,** 1987. IUPAC Standart Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, London.
- [22] **Snell, F.D. and Ettore L.S.,** 1973. Snell-Ettore Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Volume 17, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [23] **Dr. Kimyager İ. YANÇO - Metrohm 743 Rancimat,**
<http://www.yanco.com.tr/products/metrohm/products/08/tr-f743.html>,
Mart 2008.
- [24] **Ataç, Ö.,** 2005. Kızartma yağının ve biyodizelin adsorpsiyon yöntemi ile saflaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Irfan, I. and Pawelzik, E.,** 1999. The effect of rapeseed treatment by microwave and radio-frequency on oil extraction and oil quality. Part II: Influence on oil quality, *Fett/Lipid*, **101**, 168-171.
- [26] **Rajam, L., Soban Kumar, D.R., Sundaresan, A. and Arumughan, C.,** 2005. A novel process for physically refining rice bran oil through simultaneous degumming and dewaxing, *JAACS*, **82**, 213-220.

ÖZGEÇMİŞ

Sadet ERSUNGUR, 1982 yılında Kirchheim Unterteck/Almanya'da doğdu. İlköğrenimini Basınköy İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında girdiği YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında lisans derecesini aldı ve aynı yıl İTÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2007-2008 akademik yılında Belçika'da Gent Üniversitesi'nde Erasmus öğrencisi olarak bir proje çalışmasında bulundu.