

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RAFİNASYON İŞLEMLERİNİN BİTKİSEL YAĞLARDA İZOMERİ
OLUŞUMU VE OKSİDATİF STABİLİTE ÜZERİNE ETKİSİ**

Taliha ÇALIŞKAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFİNASYON İŞLEMLERİNİN BİTKİSEL YAĞLARDA İZOMERİ OLUŞUMU VE OKSİDATİF STABİLİTE ÜZERİNE ETKİSİ

Taliha ÇALIŞKAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Yapılan çalışma Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yağ Teknolojisi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Kesikli yöntemle ayçiçek ve mısır yağı rafinasyonu yapan işletmede uygulanan rafinasyon aşamalarından (hamyağ, tuzlu su ilavesi öncesi, tuzlu su ilavesi sonrası, soap stok alındıktan sonra, birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü yıkama, ağartma ortası, ağartma çıkışı, vinterize girişi, vinterize çıkışı, kaynama girişi, kaynama çıkışı) örnekler alınmıştır. Bitkisel yağların rafinasyonunda uygulanan işlemlerin, doymamış yağ asiti zincirleri üzerinde meydana getirebileceği yerel ve geometrik izomeri çeşit ve miktarları gaz kromatografi metodu ile; oksidatif sabilite üzerine etkileri ise aktif oksijen yöntemi, peroksit değeri ve konjuge dien ve trien analizi ile değerlendirilmiştir. Ransimat ve serbest asitlik değerlerinde tuzlu su ilavesinden sonra düşüşler gözlenmiştir. Bu sonuç, yağın rafinasyon işlemleri sırasında okside olduğunu göstermektedir. Rafinasyon aşamalarının trans izomeri oluşumu üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Çünkü deodorizasyon aşamasında uygulanan sıcaklık derecesi, trans izomerlerin oluşmaya başladığı 240°C'den oldukça düşüktür ve 185°C'dir. Ayrıca uygulanan sekiz saatlik deodorizasyonun da trans oluşumuna etkisi bulunmamaktadır. Ağartma işlemi sırasında kullanılan aktif ağartma toprağına bağlı olarak, konjuge dien trien oluşumu da artış göstermiştir.

Ocak 2008, 40 sayfa

Anahtar Kelimeler: Rafinasyon, bitkisel yağ, izomer oluşumu, oksidatif stabilite

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECTS OF REFINING PROCEDURES ON THE ISOMER FORMATION AND OXIDATIVE STABILITY OF VEGETABLE OILS

Taliha ÇALIŞKAN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

This research was conducted in Fats and Oils laboratories of Department of Food Engineering, Ankara University.

In this study, oil samples were withdrawn from refining stages of sunflower and corn oil refining (crude oil, before addition of salty water, after addition of salty water, after removing soap stock, first, second, third and fourth washing, bleaching, out of bleaching, inlet of vinterization, out of vinterization, inlet of deodorization, out of deodorization). Positional and geometric izomerization on unsaturated fatty acids were determined using gas chromatograph. The effects of rafining on oxidative stability were determined by performing active oxygen method (AOM), peroxide value, and congugated diene and trienes. It was observed that after adding salty water, there was a decrease in rancimat and free fatty acid levels. This was due to oxidizing of oils during refining stages. After analysis, no effect of refining was observed on trans formation. It this well known that trans formation occurs on unsaturated fatty acids in deodorization after 240°C. However the applied temperature in this study was not more than 185°C. Besides, eight hours duration in deodorization did not cause any formation of trans isomers as well. During bleaching, formation of congugated dien and trien increased because of using active bleaching earth.

January 2008, 40 pages

Key Words:Refining, vegetable oil, isomer formation, oxidative stability

TEŞEKKÜR

Bana kendisi ile çalışma şansını tanıyan ve çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Aziz TEKİN'e, değerli bilgi ve birikimleriyle hep yanımda olan Sayın Hocam Prof. Dr. Muammer KAYAHAN'a, laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Grv. Melih ÇİZMECİ, Arş. Grv. Mustafa KIRALAN, Arş. Grv. Hakan ERİNÇ ve Arş. Grv. Eda ÇALIKOĞLU'na, çalışmalarım boyunca bana her türlü kolaylığı sağlayan çalışmakta olduğum Vatan Gıda San. Tic. A.Ş. firmasının tüm yetkililerine ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Taliha ÇALIŞKAN

Ankara, Ocak 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	4
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1 Materyal.....	14
3.2 Yöntem.....	15
3.2.1 Rafinasyon aşamalarından örnek alımı.....	15
3.2.1.1 Ham ayçiçek yağı ve ham mısır yağı örnek eldesi.....	15
3.2.1.2 Tuzlu su ilavesi öncesi örnek eldesi.....	15
3.2.1.3 Nötralizasyon işlemi sonrası örnek eldesi.....	15
3.2.1.4 Soap stok alındıktan sonra örnek eldesi.....	15
3.2.1.5 Birinci yıkama sonrası örnek eldesi.....	16
3.2.1.6 İkinci yıkama sonrası örnek eldesi.....	16
3.2.1.7 Üçüncü yıkama sonrası örnek eldesi.....	16
3.2.1.8 Dördüncü yıkama sonrası örnek eldesi.....	16
3.2.1.9 Ağartma ortası örnek eldesi.....	16
3.2.1.10 Ağartma çıkışı örnek eldesi.....	17
3.2.1.11 Vinterize girişi örnek eldesi.....	17
3.2.1.12 Vinterize çıkışı örnek eldesi.....	17
3.2.1.13 Kaynama girişi örnek eldesi.....	17
3.2.1.14 Kaynama çıkışı örnek eldesi.....	17
3.3 Analiz yöntemleri.....	17
3.3.1 Peroksit sayısı.....	17
3.3.2 Serbest asitlik.....	18
3.3.3 Yağ asitleri ve trans yağ asitleri analizi.....	18
3.3.4 Konjuge dien ve trien analizi.....	19

3.3.5 Aktif oksijen metodu.....	19
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	20
4.1 Oksidatif Stabilite (AOM) Bulguları.....	20
4.2 Serbest Asitlik Bulguları.....	21
4.3 Yağ Asitleri ve Trans Yağ Asitleri Bulguları.....	23
4.4 Konjuge Dien Trien ve Peroksit Değerleri Bulguları.....	28
5. SONUÇ.....	33
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.2 Cis ve trans yağ asiti zincirleri.....	11
Şekil 2.3 Deodorizasyon aşamasında sıcaklık ve süreye bağlı olarak trans asit oluşumu.....	13
Şekil 4.2 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait serbest asitlik değerleri.....	23
Şekil 4.4 Konjuge olmayan (izolen) yağ asiti zinciri.....	29
Şekil 4.5 Konjuge yağ asiti zinciri.....	29
Şekil 4.6 Aktif ağartma toprağının dien trien oluşumu üzerine etkisi.....	29
Şekil 4.7 Ayçiçek ve mısır yağı örneklerine ait 232 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	31
Şekil 4.8 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait 270 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	31
Şekil 4.9 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait peroksit değerleri.....	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları.....	5
Çizelge 2.2 Ham yağ işlemede uygulanan rafinasyon basamakları ve bu basamaklarda yağdan ayrılan veya azaltılan maddeler.....	6
Çizelge 4.1 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait ransimat değerleri.....	20
Çizelge 4.2 Rafinasyon aşamalarında elde edilen ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait serbest yağ asiti değerleri.....	22
Çizelge 4.3 Rafinasyon aşamalarında elde edilen ayçiçek yağı örneklerine ait yağ asitleri bileşimleri.....	24
Çizelge 4.4 Rafinasyon aşamalarında elde edilen mısır yağı örneklerine ait yağ asitleri bileşimleri.....	25

1.GİRİŞ

Yağlar, insan beslenmesinde karbonhidrat ve proteinlerle birlikte diyetle alınması zorunlu olan besin öğelerindendir. Kişilerin hangi yağları ne miktarda tüketmeleri gerektiğine dair tartışmalar, halk arasında olduğu kadar, bilimsel çevrelerde de süregelmektedir. Toplumlarda ortaya çıkabilen sağlık sorunları ile beslenme rejimleri arasındaki ilişki araştırıldığında, en fazla sorgulanan gıda bileşeni yağlardır. Bu durumda, yağ tüketiminde yağ çeşidi seçiminden tüketim şekline kadar uzanan her aşamada daha bilinçli ve duyarlı olmak gerekliliği ortaya çıkmaktadır (Kayahan 2001). Çok sayıda bilimsel araştırma sonuçlarının değerlendirilmesiyle hazırlanan Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ortak uzman grubunun raporunda, insan beslenmesinde yağların kullanımına dair önemli tavsiye ve öneriler yer almaktadır. Diyetle alınan kalorilerin %15-30'unun yağlardan sağlanması belirtilen bu rapordan tüketilen yağ miktarının önemli bir bölümünü bitkisel sıvı yağların oluşturması gerekliliği anlaşılmaktadır (Taşan ve Geçgel 2007).

Yağların insanların kullanımına sunulabilmeleri yani yağın tüketime uygun özellikler kazanması için içerdikleri safsızlıkların dikkatli bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu ise yağlar rafine edilerek gerçekleştirilir.

Rafinasyonun amacı; yağda istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak, bu sırada yağ kayıplarını en az düzeye indirmek, trigliserit, tokoferol, ve yağda bulunmasında sakınca olmayan safsızlıkları ise en az zararlı muhafaza imkanı sağlamaktır (Swern 1982, Nas vd. 2001, Kayahan 2003).

Rafinasyon işleminde temel olarak

1.Yapışkan maddelerin alınması (Degumming)

2.Asitlik giderme

a. Bazlarla asitlik giderme (Nötralizasyon)

b. Destilasyonla asitlik giderme (Yüksek sıcaklık ve vakumda su buharı destilasyonu)

3.Ağartma veya renk açma

4.Deodorizasyon (Koku alma)

olmak üzere dört aşama söz konusudur.

Yağ çeşidine bağlı olarak miktarları çok değişik ve genellikle oldukça düşük oranlarda olmasına karşın, metabolizma üzerinde çok büyük düzenleyici etkiye sahip olan maddelerden yağda çözünen vitamin ve provitaminler, fosfatitler, antioksidanlar, renk maddeleri ve steroller gibi işlevsel bileşikler de, rafinasyon işlemleri sırasında, tümüyle olmasa bile, önemli miktarlarda olmak üzere ham yağlardan uzaklaştırılmakta, ya da parçalanarak kayba uğramaktadır (Kayahan 2005). Diğer taraftan, yağın yapısında istenmeyen izomer dönüşümleri de oluşabilmektedir. Nitekim yapılan çalışmalarda, rafinasyon ve özellikle deodorizasyon sırasında uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak belirli oranlarda trans izomeri oluşabileceği ifade edilmiştir (Wolff 1993a, b; Cmolik and Pokorny 2000). Hatta, cis-trans dönüşümünün rafinasyon koşullarının bir göstergesi olabileceği de belirtilmiştir (Eder 1982).

Rafinasyon aşmalarından, deodorizasyon/buhar destilasyonu sırasında uygulanan sıcaklık, süre, basınç ve kullanılan buhar oranı, trans yağ asidi oluşumunda önemli etkilere sahiptir (Wolff 1993b, Kemeny *et al.* 2001).

Bu dönüşümlerin yanında, yine sıcaklık ve süreye bağlı olarak konjuge dien ve trien oluşumları da söz konusu olabilmekte ve yağın oksidatif stabilitesi düşmektedir. Özellikle ağartma sırasında kullanılan toprağın aktivitesi ve uygulanan sıcaklığın, bu dönüşümler üzerine etkili olduğu ifade edilmiştir (Smouse 1996).

Koroner kalp ve damar hastalıklarının meydana gelmesinde doymuş yağ asitlerinin yanı sıra trans yağ asitlerinin de risk oluşturduğunun bilinmesi dolayısıyla, istenmeyen izomer dönüşümlerini en aza indirmek ve optimum oksidatif stabiliteye sahip bir rafine yağ elde edebilmek için, rafinasyon aşamalarında özellikle sıcaklık ve süre profillerinin belirlenmesi önem taşımaktadır.

Yapılan çalışmada, kesikli yöntemle ayçiçeği ve mısır yağı rafinasyonu yapan bir işletmede, rafinasyon aşamalarından belirli srelerde örnekler alınarak, uygulanan işlemin yağın bünyesinde oluşturabileceği yerel ve geometrik izomeri eřitleri ile birlikte, oksidatif stabilite üzerine oluşturabileceği etkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Yağlarda rafinasyon işlemi kimyasal rafinasyon (alkali rafinasyonu) ve fiziksel rafinasyon (buhar rafinasyonu) olmak üzere iki yöntem ile yapılabilmektedir (Gümüşkesen 1999).

Çizelge 2.1’de fiziksel ve kimyasal rafinasyonun akım şemaları verilmiştir. Buradan açıkça görüldüğü gibi fiziksel rafinasyon genel olarak degumming, ağartma, vinterizasyon ve buharla rafinasyon safhalarını kapsadığı halde, kimyasal rafinasyon degumming, nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon işlemlerini kapsamaktadır. Degumming, ağartma ve vinterizasyon her iki yöntem için ortak aşamalardır. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri bir alkali ile giderildiğı halde fiziksel rafinasyonda bu işlem damıtma (buhar rafinasyonu) ile yapılmaktadır. Bu durum iki yöntem arasındaki en önemli farktır (Tepe 1998).

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal rafinasyon akım şemaları

Fiziksel Metod:

Kimyasal Metod:

Ham Yağ ↓	Ham Yağ ↓
Degumming ↓	Degumming ↓
	Nötralizasyon ↓
	Su ile yıkama ↓
	Kurutma ↓
Ağartma ↓	Ağartma ↓
Filtrasyon ↓	Filtrasyon ↓
Vinterizasyon ↓	Vinterizasyon ↓
Filtrasyon ↓	Filtrasyon ↓
Buhar Rafinasyonu ↓	Deodorizasyon ↓
Soğutma ↓	Soğutma ↓
Rafine yağ	Rafine yağ

Ham yağlara uygulanan rafinasyon işlemleri sırasında ortamdan uzaklaştırılan tüm yabancı maddeler, Çizelge 2.2’de verildiği gibi beş ana gruba ayrılarak incelenmektedir.

Çizelge 2.2 Ham yağ işlemede uygulanan rafinasyon aşamaları ve bu aşamalarda yağdan ayrılan veya azaltılan maddeler (Nas vd. 2001).

<u>Basamaklar</u>	<u>Ayrılan Maddeler</u>
Ham Yağ Depolama	Yağda çözülmeyen maddeler
1. Musilaj (Zamk) Giderme (Degumming – Desliming)	Fosfolipidler, şekerler, reçineler, proteinli bileşikler, iz metaller ve diğerleri
2. Asit Giderme – Nötralize Etme (Nötralizasyon, Refining)	Yağ asitleri, pigmentler, fosfolipitler, Sülfürlü bileşikler
Yıkama	Soapstok (sabun)
Kurutma	Su
3. Ağartma (Renk Açma, Bleaching)	Renk maddeleri (pigmentler) oksidasyon ürünleri, iz metaller, iz sabunlar
Filtrasyon	Harcanan ağartma toprağı
4. Koku Giderme (Deodorizasyon)	Yağ asitleri, mono ve digliseritler, aldehitler, ketonlar, alkoller
5. Vinterizasyon (Soğuklama – Kışlama)	Stearinler + mumlar
Cılalama (Polishing)	Yağda çözülmeyen iz maddeler

Degumming aşaması rafinasyondaki ilk işlemdir. Prensipde ham yağın hidratlanmasını kapsar. Ham yağlarda önemli miktarda musilajlı maddeler, özellikle fosfatidler mevcuttur. Degumming yağın bu maddelerden arındırılması işlemidir (Helme 1984, Nas vd. 2001). Ayçiçeğı yağlarının rafinasyonunda degumming işlemi genellikle nötralizasyon işlemi ile birlikte yapılmaktadır. Ancak rafine tesisleri degumming ile nötralizasyon işlemlerinin her ikisini yapabilecek ekipmanla donatılmış kombine tesisler olmalıdır (Taşan 1999).

Fosfolipitler, proteinler ve gımlar, anhidrat (susuz) yapıları nedeniyle ham yağda çözünürler fakat hidratlandıkları zaman çözünürlükleri kaybolur. Hidratlanabilen

fosfolipitler bu şekilde yağdan uzaklaştırılırlar. Hidratlanamayan fosfolipitler ise asitle muamele ile uzaklaştırılırlar.

Nötralizasyon aşamasında amaç serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasıdır (Moustafa 2005). Yağlarda bulunabilecek yüksek oranda serbest yağ asitleri yağın tat ve kokusunu, dayanıklılığını olumsuz yönde etkiler, bu nedenle yemeklik bitkisel yağlarda yüksek yağ asidi miktarı kaliteyi düşüren bir unsur olarak kabul edilmektedir. Asitlik giderme işleminin en önemli sebebi yağın stabilitesinin dolayısı ile kalitesinin yükseltilmesidir (Cmolik and Pokorny 2000, Moustafa 2005).

Nötralizasyon aşamasında bir taraftan serbest asitler uzaklaşırken, diğer taraftan sabun kütlesi beraberinde okside olmuş birleşikleri, metalleri, renkli maddeleri, oluşmuş olan toksinleri ve organofosfor pestiteleri de sürükleyebilir. Buna karşın, degumming ve nötralizasyon aşamalarının yan etkileri de söz konusu olabilir. Bunlar;

1. Tokoferol ve sterol kaybı; özellikle asitlik gidermeden sonra yağın yıkanması aşamasında serbest tokoferol ve sterollerin kaybı söz konusudur
2. Yapışkan maddelerin alınmasında veya sabunun uzaklaştırılması sırasında sürüklenme yoluyla meydana gelen nötral yağ kaybı (yüksek serbest asitlik, yüksek yağ kaybı anlamına gelir ve oluşan yüksek sabun beraberinde büyük oranda nötral yağı da sürükleyebilmektedir) (Tekin 2005).

Yağlara uygulanan rafinasyon aşamalarından üçüncüsü olan renk açma; ham yağlarda farklı tip ve konsantrasyonlarda bulunan renk maddelerinin (pigmentlerin) yağdan uzaklaştırıldığı bir işlemdir (Yemişoğlu ve Gümüşkesen 2004). Bu işlemde, yağda doğal olarak bulunan veya uygun koşullarda olmayan depolamadan, işlemekten kaynaklanan oksidatif tepkimeler ve ayrıca yağın yapışkan maddelerinden karbonhidrat-azotlu bileşikler arasındaki tepkimeler sonucu oluşan renk maddeleri giderilir. Renk maddeleri haricinde kalıntı musilaj maddeleri, ağır metaller, yükseltgenme ürünleri ve öteki küçük miktardaki bileşenler giderilir (Taşan 1999).

Karotenler ve klorofillerin okside ürünleri de bu aşamada uzaklaştırılan bileşikler arasındadır. Bu işlemde ağartma toprağının polaritesi son derece önemlidir. Oksidasyon ürünleri polar olduğu için, polaritesi yüksek topraklar tarafından daha etkin şekilde uzaklaştırılabilir. Özellikle hidroperoksitler veya epoksitler ve yine ikincil oksidasyon ürünleri, metal kalıntıları, nötralizasyon aşamasından sonraki yıkamadan sonra kalan sabunlar bu aşamada belirli oranlarda uzaklaştırılabilirler. Bazı bulaşanlar ve özellikle organofosfor ve azot içeren pestisit kalıntıları da uzaklaştırılabilir. Çünkü bu her iki grup ta nötralizasyon aşamasında su ile hidrolize olabilmektedir. Eğer ağartmada aktif karbon kullanılırsa veya ağartma toprağına bir miktar aktif karbon ilave edilirse, bir kısım poliaromatik hidrokarbonların da uzaklaştırılabilmesi mümkündür (Tekin 2005).

Renk açma işleminde temel ilke; yağda bulunan pigmentlerin adsorbantlar yardımıyla tutulması ve bunu takiben adsorbantın filtrasyon yoluyla yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları yaygın olarak kullanılmaktadır. Teorik olarak renk açma işlemi; yağda çözünmüş durumda ya da kolloidal halde bulunan pigmentlerin; ağartma toprağının yüzeyinde adsorpsiyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Yemişoğlu ve Gümüşkesen 2004).

Ağartma işleminin yan etkileri ise şunlardır:

1. Konjuge yağ asitlerinin oluşumu (bu oluşum özellikle aktif ağartma toprağı kullanıldığında daha da artmaktadır)
2. Sterollerden steradienler veya disteril eterlerin oluşumu
3. Nötralizasyon aşamasında olduğu gibi sterol ve tokoferollerin azalması (Tekin 2005).

Asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarıyla gerçekleştirilen renk açma işleminin yağlarda trien konjugasyonu oluşumu üzerine etkili olduğu ve bu etkinin toprağın yağdaki dispersiyon derecesi ve toprak niceliğine bağlı olarak arttığı, ancak toprakta hidrojen iyonlarının bulunmaması durumunda konjuge yapı oluşumuna rastlanmadığı belirtilmektedir (Çirci 2002).

Konjuge dien ve trienlerin oluşumu, daha çok ağartma toprağının aktivitesine bağlıdır. Ne kadar aktif ağartma toprağı kullanılırsa, bu oluşum o kadar indüklenmektedir. Diğer taraftan konjuge yağ asitlerinin oluşumu, büyük oranda yağın bileşimine de bağlıdır. Yağ ne kadar doymamış karakterdeyse, oluşan dien ve trien konjugasyonu da o kadar fazla olacaktır. Ayrıca, söz konusu dönüşümler, yağın daha önceki aşamalarda okside olma düzeyine bağlıdır. Eğer yağın oksidasyon düzeyi yüksekse, oluşacak dien veya trien konjugasyonun da miktarı artacaktır. Burada, aktif toprak oluşmuş olan hidroksi asitten bir molekül su ayırarak dien ve trien oluşumunu gerçekleştirmektedir.

Yapılan bir çalışmada, ağartma sıcaklığı ve ağartma toprağının polimer trigliseritler ve stigma steradien oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Burada da ağartma toprağının aktivitesi en önemli etken olarak tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık 120°C'nin üzerine çıkarıldığında da, büyük miktarlarda stigma stadien ve polimer trigliserid oluşumu gerçekleşmiştir. Yine ağartma toprağı çeşidinin de bu oluşuma yardımcı olduğu belirtilmiştir (Tekin 2005).

Bazı araştırmacılar rafinasyon işlemleri sırasında uygulanan ağartma aşamasının trans yağ asidi miktarının artışına neden olduğunu bildirmektedir. Ferrari *et al.* (1996) ağartma işlemi uygulanmış soya ve kolza yağlarında trans yağ asidi belirlemiştir. Taşan ve Demirci (2003) çalışmasında, % 0.06 düzeyinde toplam trans yağ asidi içeren ham ayçiçeği yağına uygulanan ağartma işlemi sonucu trans yağ asidi miktarının % 0.08'e yükseldiğini belirlemiştir. Segers (1983) ve Grothues (1981) ağartma işlemlerinde uygulanabilecek yüksek sıcaklıkların trans yağ asidi miktarının artışına neden olabileceğini bildirirken, Schwarz (2000) degumming, nötralizasyon ve ağartma aşamalarının trans yağ asidi oluşumuna neden olmadığını bildirmektedir (Taşan vd. 2005).

Rafinasyonda son aşama deodorizasyondur. Bu aşama, ham yağda gerek doğal olarak bulunabilen ham maddeye özgü tat ve koku maddelerinin, gerekse işlemler sırasında oluşan ve yağın tat ve kokusunu olumsuz yönde etkileyen değişik tepkime ürünlerinin yağdan uzaklaştırılmasını kapsar (Gümüşkesen 1999, Nas vd. 2001, Kayahan 2003).

Oksidasyonun parçalanma ürünleri olan uçucu aldehit ve ketonlar deodorizasyon sırasında yağdan uzaklaştırılabilir. Diğer taraftan, özellikle fiziksel rafinasyon ile deodorizasyon bir arada uygulandığında, serbest asitlerin uzaklaştırılması söz konusudur. Bu işlem sırasında, kısmi gliseritler ile beş halkadan daha düşük halkaya sahip organoklorin pestisitleri de vakum ve sıcaklık nedeniyle yağdan alınabilir (Tekin 2005).

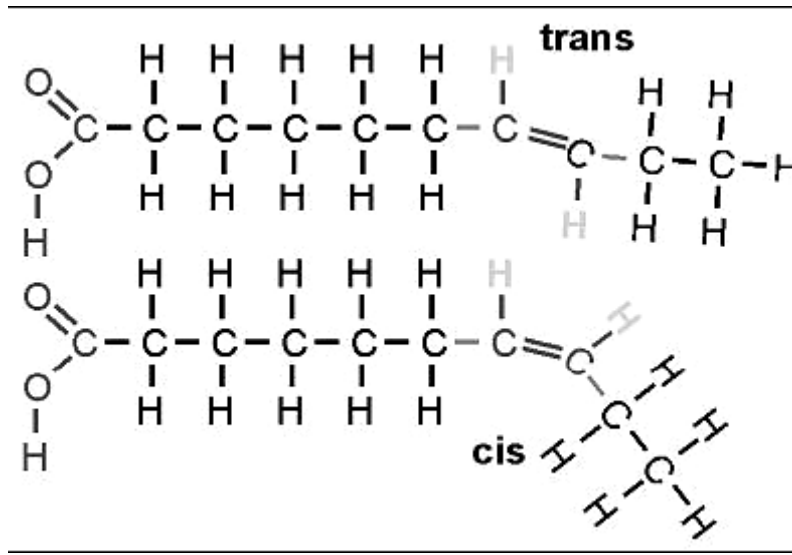
Sanayide deodorizasyon yada kaynatma olarak adlandırılan bu aşamada, yağın tat ve kokusunu bozan tüm maddelerin normal atmosfer basıncı altında destile edilerek uzaklaştırılması mümkün olmadığından, destilatif yolla asitlik gidermede olduğu gibi, bu aşama, yüksek vakum altında (5-20 torr), yüksek sıcaklıkta (170-230°C) ve kızgın su buharı eşliğinde gerçekleştirilir (Greyt 2005). Yağdan uzaklaştırılacak tat ve koku maddelerinin özelliklerine ve yağdaki miktarlarına bağlı olarak 4-12 saat sürebilen bu işlem, diğer aşamalar gibi, diskontinü yada kontinü olarak uygulanabilmektedir. Ancak hangi teknik kullanılırsa kullanılsın, yağda oksidatif bozulma tepkimelerinin önlenmesi yönünden, sistemde vakum kaçağı olmamasına çok özen gösterilmesi gerekir (Altınışik ve Dağlı 2001).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, bitkisel ham sıvı yağlarda ihmal edilebilir miktarlarda trans yağ asitlerinin bulunduğu ve bu yağların rafinasyonu sırasında özellikle de deodorizasyon/buhar destilasyonu aşaması sonrasında trans yağ asidi miktarlarında artışlar olduğu belirlenmiştir. Bu konudaki ilk çalışma 1970'li yılların başlarında Ackman *et al.* (1974) tarafından yapılmıştır. Çalışmada, endüstriyel rafinasyon şartlarında deodorizasyon aşamasında linoleik ve linolenik asitlerin geometrik izomerlerinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu alanda çok sayıda çalışma 1990'lı yıllarda özellikle Wolff (1992,1993 a,b,c,1994) tarafından yapılmıştır.

Birçok araştırmacı, deodorizasyon/buhar destilasyon aşamalarındaki yüksek sıcaklık uygulamalarının yağ asidi bileşimlerine etkili olduğunu ve doymamış yağ asitlerinde geometrik izomerizasyon olayının söz konusu olduğunu belirlemiştir (Ackman *et al.* 1974, Devinat *et al.* 1981, Wolff 1992, Greyt *et al.* 1996, Bruehl 1996, Ferrari *et al.*

1996, Kellens 1997, Henon *et al.* 1999, Medina *et al.* 2000, Kemeny *et al.* 2001, Taşan ve Demirci 2003).

Geometrik izomeri, çift bağların bulunduğu karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının konfigürasyonuna göre şekillenir; cis ve trans olarak iki izomer oluşur. Hidrojen atomları karbon zincirinin aynı tarafında ise cis, aksi yönlerde ise trans izomerler ortaya çıkar (Şekil 2.2) (Mensink and Katan 1990).



Şekil 2.2 Cis ve trans yağ asiti zincirleri

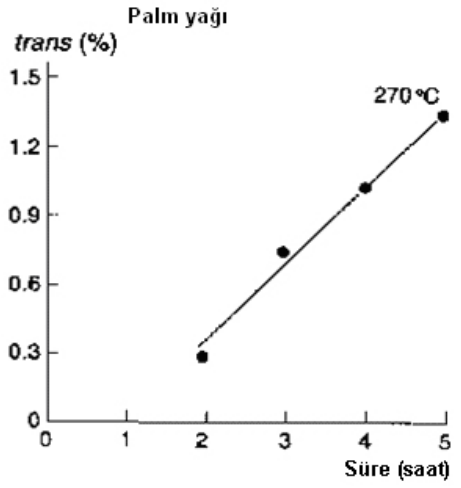
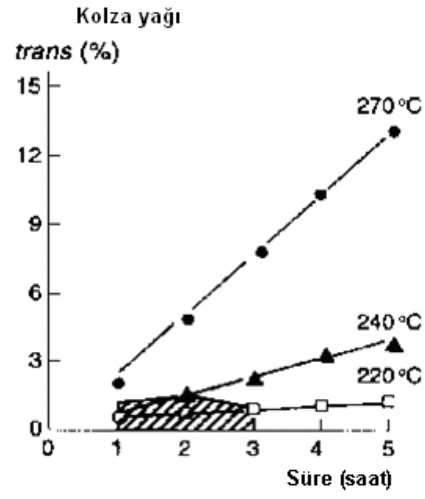
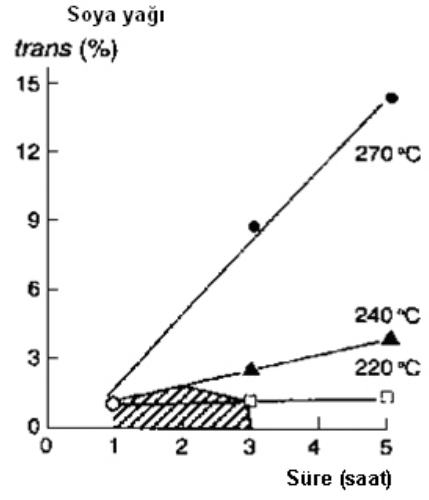
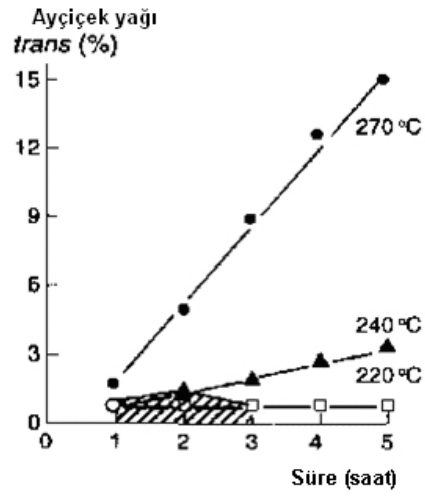
Trans konfigürasyonu t harfi ile belirtilir. Bu harf, yağ asidinin karboksil ucundan itibaren sayılmak üzere çift bağın moleküldeki pozisyonunu belirtir. Cis izomeri ise c harfi ile gösterilir buna göre, 18:1 9t, elaidik aside (trans-Δ-9-okta esenoik asit) karşılık gelmektedir. 18:1 9c, ise, oleik asidi (cis-Δ-9-okta desonoik asit) göstermektedir (Larque *et al.* 2001).

Cis formu molekülde bükülmeye yol açarken, trans formu doymuş yağ asitlerinin düz zincirine benzerlik göstermektedir. Trans yağ asitlerinin çift bağ açısı daha küçük, açıl zinciri daha doğrusaldır. Böylece aynı sayıda karbon, hidrojen ve oksijen atomlarına sahip olan iki izomer farklı üç boyutlu yapılaradır. Bu durum, farklı fiziksel özelliklere sahip (örneğin erime noktası ve termodinamik stabilitesi daha

yüksek) daha sert bir molekül oluşumuna yol açmaktadır (Larque *et al.* 2001). Örneğin; oleik asit ve elaidik asit geometrik izomerlerdir. Her iki molekülde de 18 karbon atomu, 34 hidrojen atomu, 2 oksijen atomu ve (n-9) pozisyonunda bir tek çift bağ bulunmaktadır. Oleik asidin erime noktası 13°C, elaidik asidin 44°C ve doymuş bir yağ asidi olan stearik asidin erime noktası 70°C'dir. Bu oldukça yüksek erime noktası, trans izomerlerini yarı-katı yağlar ve margarin/şortening üretimi için cazip hale getirmektedir (Taşan ve Dağlıoğlu 2005).

Rafinasyon tekniklerinde deodorizasyon/buhar distilasyonu aşamasında uygulanan sıcaklık derecesi ve süresi, basınç miktarı ve kullanılan buhar oranı trans yağ asiti oluşumunda önemli etkilere sahiptir (Kemeny *et al.* 2001). Linolenik ve linoleik asitlerin izomerlerinin oluşumu için kritik sıcaklık dereceleri sırasıyla 220-230°C ve 240°C üzeridir (Henon *et al.* 1999). Deodorize edilmiş yağlarda düşük trans yağ asidi içeriğinin (<%1) sağlanması için kimyasal rafinasyon tekniklerinde 230-235°C ve fiziksel rafinasyon tekniklerinde 235-240°C'lik sıcaklıkların uygulanması gerekmektedir (Kellens 1997). Deodorizasyon aşamasında uygulanacak sıcaklık derecesinin belirlenmesinde ham yağın yağ asiti bileşimi de etkilidir (Kemeny *et al.* 2001). Trans izomerlerin oluşum oranı yağ asitlerinin doymamışlık derecelerine de bağlıdır. Trienoik yağ asitlerinin dienoik yağ asitlerine göre trans izomerlerinin oluşumu çok daha kolaydır. Monoenoik yağ asitlerinin trans izomere dönüşüm oranı daha da düşüktür. Rafinasyon işlemleri uygulanacak ham yağlar farklı oranlarda oleik, linoleik ve linolenik asitler içermektedir. Dolayısıyla farklı oranlarda tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri içeren yağlarda rafinasyon işlemleri sonucunda farklı çeşit ve miktarda trans yağ asitleri oluşmaktadır (Bruggen *et al.* 1998).

Şekil 2.3'te verilen grafiklerde, çeşitli yağlar (ayçiçek, soya, kolza, ve palm yağları) deodorizasyon sırasında trans asit oluşumu açısından kıyaslanmıştır. Burada taralı alan güvenli olarak kabul edilmiştir. Örneğin 240°C'de iki saat veya 220°C'de üç saat süreyle deodorizasyon yapıldığında herhangi bir trans dönüşümü söz konusu olmamaktadır. Ancak bu sınırların dışına çıkıldığında trans asit oluşumu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Doymuş bir yağ olmasından dolayı palm yağında bu koşullarda oluşan trans izomeri miktarı son derece düşüktür (Tekin 2005).



Şekil 2.3 Deodorizasyon aşamasında sıcaklık ve süreye bağlı olarak *trans* asit oluşumu

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Yapılan çalışmada materyal olarak Vatan Gıda San. Tic. A.Ş. (Çerkezköy / Tekirdağ) firmasından sağlanan ham ayçiçek yağı ve İzmit'te fason olarak üretilen ham mısır yağı kullanılmıştır. Kesikli yöntemle gerçekleştirilen rafinasyon işleminin belirli aşamalarında örnekler alınmış ve örneklerle azot gazı ilave edilerek analiz edilinceye kadar – 18°C'de muhafaza edilmiştir.

Rafinasyon işleminin başından sonuna kadar gerçekleşen işlem basamaklarının 14 aşamasından örnek alınmıştır. Örnekler bundan sonraki açıklamalarda 1-14 aralığındaki sayılarla ifade edilecektir. Ayçiçek ve mısır yağı örnekleri aynı aşamalarda alınmış ve bu aşamalar aşağıda belirtilmiştir:

1. Ham yağ
2. Tuzlu su ilavesi öncesi
3. Tuzlu su ilavesi sonrası
4. Soap stok alındıktan sonra
5. Birinci yıkama sonrası
6. İkinci yıkama sonrası
7. Üçüncü yıkama sonrası
8. Dördüncü yıkama sonrası
9. Ağartma ortası
10. Ağartma çıkışı
11. Vinterize girişi
12. Vinterize çıkışı
13. Kaynama girişi
14. Kaynama çıkışı

3.2 Yöntem

3.2.1 Rafinasyon aşamalarından örnek alımı

3.2.1.1 Ham ayçiçek yağı ve ham mısır yağı örnek eldesi

Araştırmada kullanılan ham ayçiçek yağı Vatan Gıda San. Tic. A.Ş. firmasından ekstraksiyon tekniği kullanılarak elde edilen yağdan temin edilmiş; ham mısır yağı ise fason olarak İzmit'te üretimi yapılan işletmeden alınmıştır.

3.2.1.2 Tuzlu su ilavesi öncesi örnek eldesi

Muamele tanklarına alınan ham yağ 55°C'ye kadar ısıtılır. Belirlenen fosforik asit miktarı verilir ve 30 dakika karıştırılır. Daha sonra serbest asitlik ölçümü yapılarak ilave edilecek kostik miktarı belirlenir. Ham yağ 70°C'ye ısıtılır ve karıştırılarak 30 dakika içerisinde kostik miktarı ham yağa ilave edilir. 15-20 dakikalık bir karıştırma işleminden sonra yağdan örnek alınır.

3.2.1.3 Nötralizasyon işlemi sonrası örnek eldesi

Fosforik asit ve kostik ilavesinden sonra serbest asitlik ölçümü yapılır ve asitlik uygun değerlerde ise yağa tuzlu su (80°C) ilave edilir. Tuzlu su ilavesinden sonra yağdan örnek alınır.

3.2.1.4 Soap stok alındıktan sonra örnek eldesi

Tuzlu su ilave edilen ayçiçek yağı bir saat, mısır yağı ise iki saat dinlendirilir. Bu süreler sonunda yağın içerisinde oluşan soap stok tankın alt kısmından alınır ve tankta kalan yağdan numune alınır.

3.2.1.5 Birinci yıkama sonrası örnek eldesi

Muamele tankındaki yağ 95°C'ye ısıtılır. Isıtma işlemi sonunda yağın içine 80°C'deki tatlı su ilave edilir ve tankın içindeki yağ 15 dakika dinlendirilir. Bu sürenin sonunda muamele tankının alt kısmından su alınır ve böylece birinci yıkama gerçekleştirilmiş olur. Tankın üst kısmından numune alınır.

3.2.1.6 İkinci yıkama sonrası örnek eldesi

Birinci yıkamadaki işlemlerin aynısı tekrarlanır ve örnek alınır.

3.2.1.7 Üçüncü yıkama sonrası örnek eldesi

Birinci ve ikinci yıkamada gerçekleştirilen işlemlerin aynısı yapılır ve örnek alınır.

3.2.1.8 Dördüncü yıkama sonrası örnek eldesi

Yağın içinde hiç su kalmadığından emin olana kadar yapılan yıkama işlemleri aynı şekilde tekrarlanır ve örnek alınır.

3.2.1.9 Ağartma ortası örnek eldesi

Yıkama işlemleri sonunda yağ ağartma kazanına alınır ve vakum altında kurutma işlemi gerçekleştirilir. Yağ 105°C'ye kadar ısıtılır ve ağartma toprağı ilave edilir. Daha sonra örnek alınır.

3.2.1.10 Ağartma çıkışı örnek eldesi

Ağartma toprağı verildikten sonra yağ 15-20 dakika karıştırılır ve ağartma filtresine verilir. Filtreden geçen yağ topraktan arınmış olur ve vinterezasyon işlemine hazır hale getirilmiştir. Bu işlemden sonra filtreden çıkan yağdan örnek alınır.

3.2.1.11 Vinterizasyon girişi örnek eldesi

Vinterizasyon işleme 70-80°C’de giren yağın, tatlı su yardımı ile sıcaklığı 25°C’ye düşürölür ve perlit ilavesi yapılır. Bu aşamadan sonra örnek alınır.

3.2.1.12 Vinterizasyon çıkışı örnek eldesi

Perlit ilavesi sonrası yağın sıcaklığı 25°C’ye tatlı su yardımı ile düşürölür. Daha sonra kompresör yardımı ile yağın sıcaklığı 8°C’ye düşürölür ve vinterize filtresinden geçirilir. Böylece yağda bulunan stearin ayrılmış olur. Filtre çıkışı yağdan örnek alınır.

3.2.1.13 Kaynama girişi örnek eldesi

Kaynama kazanına alınan yağ 185°C’de sekiz saat kaynatılır. Yedinci saate ayçiçek ve mısır yağının her ikisine de sitrik asit ilavesi yapılır. Kaynama kazanından alınan yağdan örnek alınır.

3.2.1.14 Kaynama çıkışı örnek eldesi

Sekiz saatlik kaynama işlemi sonunda yağ 20°C’ye kadar soğutulur. Yağ parlatma filtresinden geçirilir ve örnek alınır.

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Peroksit sayısı

Hidroperoksitler, lipid oksidasyonunda birincil ürünlerdir. Peroksit değeri ile lipid oksidasyonunun başlangıç aşamasında oluşan bu birincil ürünlerin miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Peroksit sayısı; kloroform-asetik asit çözeltisinde çözölün ve potasyum iyodür içeren yağın nişasta belirteci kullanılarak sodyum tiyosulfat ile titrasyonu sonucu harcanan kısım dikkate alınarak saptanan bir değerdır.

Peroksit sayısı, AOCS Official Method Cd 8-53'e göre yapılarak sonuçlar meq O₂/kg yağ cinsinden hesaplanmıştır (Anonymous 1989a).

3.3.2 Serbest asitlik

AOCS Official Method Ca 5a-40 (Anonymous 1989b)' a göre yapılmış ve sonuçlar % oleik asit olarak verilmiştir.

3.3.3 Yağ asitleri ve trans yağ asitleri analizi

Ayçiçek yağı ve mısır yağının yağ asitleri analizinde Anonymous (1989c)' da verilen yöntem kullanılmıştır. Bunun için örnekler isooktan ile çözünmüş ve metanollü potasyum hidroksit ile muamele edilerek karanlık bir yerde altı dakika bekletilmiştir. Sonra metil oranj belirteci ve hidroklorik asit ilavesi ile oluşan reaksiyon sonucu esterleştirme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan esterler, aşağıda çalışma koşulları verilen gaz kromatografisi cihazına enjekte edilmiş ve sonuçlar % olarak verilmiştir.

Gaz kromatografisi	: Thermo Quest Trace 2000
Detektör	: FID (Flame Ionization Detector)
Kolon	: DB-23, (60 m, 0.25 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	: He (1 ml/dk)
Split oranı	: 1:80
<u>Sıcaklıklar</u>	
Enjeksiyon bloğu	: 230°C
Kolon	: 190°C
Detektör	: 240°C

3.3.4 Konjuge dien ve trien analizi

Çoklu doymamış yağ asitlerinden hidroperoksitlerin oluşması konjugasyonun oluşmasına yol açar. Bu oluşum, UV spektrumunda belirlenir. Oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri 232 nm ve 270 nm’de okunur. Kojuge dien oluşumu artıkça 232 nm’deki özgül soğuma değeri artış göstermektedir. 270 nm’de özgül soğuma değeri ise aldehit ve ketonların oluşumuna (acılık, istenmeyen lezzet bileşikleri) paralel olarak artış göstermektedir. Çalışmada, rafinasyon işlemleri sırasında oluşabilecek konjugasyonlar UV-VIS spektrofotometrede belirlenmiş (Anonymous 1989d) ve E değerleri olarak verilmiştir.

3.3.5 Aktif oksijen metodu (AOM)

Ransimat yöntemi, belirli sıcaklık ve hava akışında okside yağlardan oluşan uçucu ana ürünlerin artışına karşı belirli bir kırılma noktasının diğer bir ifadeyle indüksiyon periyodunun belirlenmesi esasına dayanan bir yöntemdir. İndüksiyon periyodu, parçalanma ürünlerinin destile suya transfer olması ve suyun iletkenliğinde yarattığı değişim ile ölçülmektedir. İndüksiyon periyodu ne kadar yüksek ise yağın oksidasyon stabilitesi de o kadar yüksektir.

Otoksidasyona karşı direnç, 110°C’de AOCS Official Method Cd 12-57 (Anonymous 1989e)’ye göre Ransimat 743 (Metrohm AG, Herisau, İsviçre) cihazı kullanılarak yapılmış, ayçiçek ve mısır yağlarının indüksiyon süreleri saat cinsinden verilmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Oksidatif Stabilite (AOM) Bulguları

Hızlandırılmış oksidasyon deneylerinden biri olan aktif oksijen yöntemi (AOM) ile yağlara yüksek sıcaklık uygulanması suretiyle oksidasyona karşı olan dirençleri belirlenmektedir. Örneklerle yapılan denemelerde elde edilen ransimat değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ayçiçek ve mısır yağı örneklerine ait ransimat değerleri

Örnek No	Ayçiçek yağı (saat)	Mısır yağı (saat)
1	4.05	14.74
2	1.91	6.50
3	1.88	6.68
4	3.65	7.34
5	3.35	6.13
6	3.71	6.39
7	2.99	3.97
8	4.11	1.76
9	2.71	4.48
10	3.27	5.21
11	3.19	4.19
12	3.20	4.50
13	3.39	4.61
14	3.08	8.60

Rafinasyon başlangıcında, ham ayçiçek yağında ransimat değeri 4.05 saat; ham mısır yağında ise 14.74 saat olarak belirlenmiştir. Kowalski *et al.* (2004), ayçiçek yağında 110°C’de ransimat değerini 7.1 saat olarak bildirmiştir. Çalışmada elde edilen değer Kowalski *et al.* (2004)’ün bildirdiği değer altındadır.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, her iki yağda da ransimat düşüşlerinin özellikle tuzlu su ilavesinden sonra gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca bu aşamada peroksit değerleri de

yükselmiştir. Bu sonuçlar ransimat düşüşünün tuzlu su ilavesinin yanında, işlemler sırasında yağın okside olmasından da kaynaklandığını göstermektedir. Çünkü söz konusu işlemlerde sıcaklık 55-70°C, süre ise yaklaşık iki saattir ve tüm işlemler açık tanklarda gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle yağda hızlı bir oksidasyon gözlenmiş ve peroksit değerlerine bağlı olarak ransimat değerleri de düşmüştür. Bu aşamadan sonra, özellikle nötralizasyon çıkışlarında da ransimat değerlerinde düşme gözlenmiştir. Bu da, yıkama sırasında gerçekleşmesi muhtemel olan antioksidan kayıplarına bağlanabilir.

Deodorizasyon aşamasında mısır yağında ransimat değeri bir miktar yükselmiştir. Ayçiçek yağında ise herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Kaynama çıkışında mısır yağında görülen yüksek ransimat değerinin, ilave edilen 50 ppm düzeyindeki sitrik asitin sinerjistik etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2 Serbest Asitlik Bulguları

Yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilir. Yağlardaki asitlik durumu, asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi 1 g yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan KOH'ın mg olarak ağırlığı şeklinde de belirtilir (Nas vd. 2001).

Ham yağda belirlenen serbest asitlik miktarına göre nötralizasyonda yağa ilave edilecek alkali (kostik soda) miktarı tespit edilir. Ayrıca rafinasyonda, nötralizasyon aşamasının kontrolü serbest asit miktarı tespit edilerek yapılır ve nötralizasyon işleminin bitip bitmediğine karar verilir. Yağların hidrolizi sonucu yağda oluşan ve miktarı artan serbest yağ asitleri yağların bozulması hakkında fikir vermesi açısından önemlidir (Nas vd. 2001).

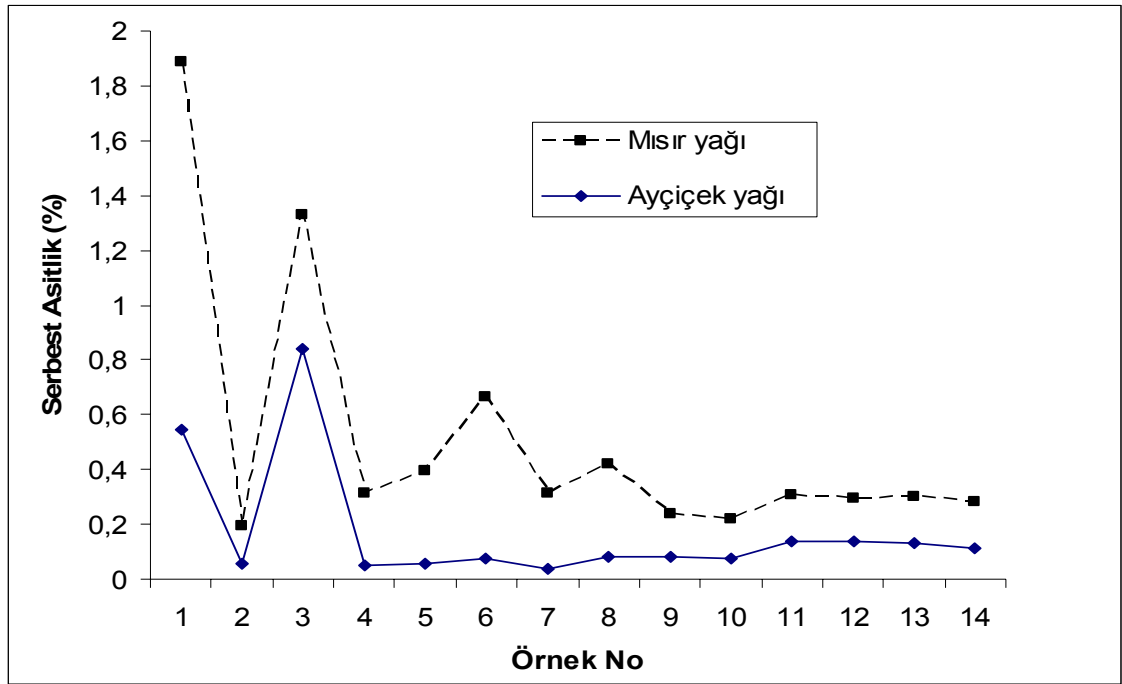
Çalışmada elde edilen ham yağlarda serbest asitlik değerleri mısır yağında % 1.344 ayçiçek yağında ise % 0.545 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). İşletmede degumming ve asitlik giderme işlemleri aynı aşamada (kazanda) yapıldığı için fosforik asit ilavesinden hemen sonra kostik ilavesi yapılmış ve nötralizasyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra (30 dakika) ilk örnek alınmış ve serbest asitlik değerleri ayçiçek yağı ve mısır yağında sırasıyla %0.056 ve %0.140 olarak tespit edilmiştir. Ancak tuzlu su ilavesinden sonra alınan örneklerde serbest asitlik değerlerinin oldukça yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum emülsiyon kırmak için ilave edilen tuzlu sudan kaynaklanmaktadır. Çünkü tuzlu su ilavesinden sonra yaklaşık 70-80°C’de bir saat bekleme sırasında serbest asitlik artışı gerçekleşebilmektedir. Nötralizasyon sonrası oluşan sabun ortamdan uzaklaştırıldıktan ve yıkama işlemleri tamamlandıktan sonra, her iki yağda da serbest asitlik değerleri % 0.3 değerinin altına düşmüştür.

Çizelge 4.2 Rafinasyon aşamalarında elde edilen ayçiçek ve mısır yağı örneklerine ait serbest asitlik değerleri

Örnek No	Ayçiçek yağı (%)	Mısır yağı (%)
1	0.545	1.344
2	0.056	0.140
3	0.840	0.490
4	0.049	0.266
5	0.056	0.336
6	0.077	0.588
7	0.035	0.280
8	0.084	0.336
9	0.084	0.154
10	0.077	0.140
11	0.140	0.168
12	0.140	0.154
13	0.130	0.168
14	0.112	0.168

Buna ilaveten, nötralizasyon işleminden sonra, kalan sabunu uzaklaştırmak üzere, yağlar dört defa yıkanmış ve her yıkamadan sonra örnek alınmıştır. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi, yıkama aşamalarının serbest asit değerlerinin üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 4.2 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait serbest asitlik değerleri

Ağartma sırasında ise mısır yağında serbest asitlik değerleri % 0.15'e kadar düşmüştür. Ayçiçek yağında ağartmanın herhangi bir etkisi gözlenmezken vinterizasyon aşamasında serbest asitlik iki katına çıkmış ve % 0.14 olarak tespit edilmiştir.

Deodorizasyon aşamasının her iki yağda da serbest asitlik üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Çünkü uygulanan düşük sıcaklık (185°C) serbest yağ asitlerini uzaklaştırmak için yeterli değildir. Bu nedenle araştırmada seçilen deodorizasyon koşulları aynı zamanda bir fiziksel rafinasyon olarak düşünülemez.

4.3. Yağ Asitleri ve Trans Yağ Asitleri Bulguları

Ayçiçek yağının ve mısır yağının yağ asiti bileşimi Çizelge 4.3-4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Rafinasyon aşamalarında elde edilen ayçiçek yağı örneklerine ait yağ asitleri bileşimleri

Yağ Asitleri (%)											
Örnek No	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit (18:2 t)	Linoleik asit	Linolenik asit	Araşidik asit	Gadoleik asit	Behenik asit
1	0.063	5.791	0.127	3.437	32.099	-	57.451	-	0.195	0.173	0.620
2	0.063	5.804	0.131	3.388	30.474	-	59.095	-	0.233	0.182	0.579
3	0.063	5.785	0.127	3.402	30.552	-	59.067	-	0.240	0.182	0.581
4	0.060	5.811	0.156	3.395	30.908	-	58.545	-	0.423	0.180	0.470
5	0.064	5.832	0.126	3.370	30.731	0.047	58.838	0.065	0.194	0.110	0.623
6	0.062	5.811	0.101	3.399	30.914	-	58.700	-	0.237	0.177	0.599
7	0.063	5.868	0.101	3.398	30.784	0.035	58.670	-	0.214	0.186	0.607
8	0.065	5.796	0.175	3.392	31.196	-	58.192	-	0.216	0.316	0.651
9	0.062	5.838	0.094	3.380	30.749	0.045	58.912	-	0.225	0.164	0.529
10	0.065	5.840	0.098	3.402	31.059	0.068	58.526	-	0.221	0.184	0.470
11	0.057	5.769	0.130	3.440	32.989	0.031	56.553	-	0.237	0.174	0.621
12	0.063	5.814	0.098	3.377	31.140	-	58.486	-	0.235	0.189	0.598
13	0.064	5.759	0.102	3.471	32.767	0.048	56.850	-	0.210	0.170	0.559
14	0.057	5.756	0.156	3.494	34.020	0.046	55.503	-	0.212	0.176	0.579

Çizelge 4.4 Rafinasyon aşamalarında elde edilen mısır yağı örneklerine ait yağ asitleri bileşimleri

Yağ Asitleri (%)												
Örnek No	Miristik asit	Palmitik asit	Palmitoleik asit	Margarik asit	Heptadesenoik asit	Stearik asit	Oleik asit	Linoleik asit (18:2t)	Linoleik Asit	Linolenik asit	Araşidik asit	Gadoleik asit
1	0.035	12.107	0.130	-	-	1.714	26.715	-	57.888	0.977	0.297	0.138
2	0.031	11.698	0.144	0.071	-	1.906	27.071	-	57.385	1.047	0.354	0.250
3	0.033	11.845	0.154	0.076	-	1.878	26.778	0.070	57.446	1.061	0.365	0.245
4	0.030	11.731	0.132	0.073	-	1.870	26.709	0.060	57.179	1.037	0.326	0.470
5	0.038	13.014	0.163	0.085	0.032	1.841	26.356	0.061	56.648	1.275	0.317	0.169
6	0.054	14.002	0.165	0.080	0.019	1.828	25.981	0.060	55.816	1.063	0.261	0.159
7	0.037	12.705	0.147	0.075	-	1.831	26.415	0.055	57.241	1.037	0.306	0.151
8	0.031	12.426	0.093	0.068	-	1.848	26.641	-	56.794	1.028	0.327	0.178
9	0.036	12.170	0.106	0.070	-	1.827	26.745	0.049	56.175	1.037	0.360	0.173
10	0.051	13.594	0.185	0.076	-	1.806	26.108	-	56.612	1.009	0.305	0.164
11	0.036	11.953	0.156	0.075	0.031	1.953	26.796	0.065	57.341	0.996	0.321	0.207
12	0.032	11.330	0.153	0.069	-	2.023	27.113	0.079	57.570	0.975	0.352	0.244
13	0.031	11.337	0.138	0.093	-	1.982	27.136	-	57.671	0.992	0.348	0.225
14	0.039	11.514	0.163	0.070	-	2.080	26.973	0.072	57.517	0.932	0.365	0.215

Ayçiçek yağının yağ asidi bileşiminde yer alan başlıca bileşenler % 64.67'lik oranla linoleik asit, % 24.48 ile oleik asit, % 5.97 ile palmitik ve % 3.39 ile stearik asittir. İz miktarlarda da behenik (% 0.74), araşidik (% 0.24), gadoleik (% 0.15), palmitoleik (% 0.10), linolenik (% 0.07), miristik (% 0.07), margarik (% 0.04) ve heptadesenoik (% 0.04) asit bulunmaktadır.

Velasco *et al.* (2004) yaptıkları çalışmada; ayçiçek yağında başlıca yağ asitlerini % 6.4 ile palmitik asit, % 4.7 ile stearik asit, % 21.0 ile oleik asit ve % 67.7 ile linoleik asitten oluştuğunu bildirmişlerdir.

Abdalla and Roozen (1999) yaptıkları çalışmada; ayçiçek yağında yağ asitlerini % 6.6 ile palmitik asit, % 3.9 stearik asit, % 21.4 oleik asit ve % 68.1 ile linolenik asit olarak tespit etmişlerdir.

Niklova *et al.* (2001) tarafından yapılan diğer bir araştırmada da, ayçiçek yağında % 6.1 palmitik asit, % 0.1 palmitoleik asit, % 3.7 stearik asit, % 24.2 oleik asit, % 64.4 linoleik asit, % 0.2 linolenik asit, % 0.3 araşidik asit, % 0.4 gadoleik asit, % 0.6 behenik asit belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen palmitik asit, stearik asit ve linoleik asit oranı, Abdalla and Roozen (1999), Niclova *et al.* (2001), Velasco *et al.* (2004)'ün belirlediği değerlerden daha düşük, oleik asit oranı ise daha yüksektir.

Çizelge 4.3-4.4 birlikte incelendiğinde, yağ asitleri bileşimi açısından seçilen iki yağın birbirine benzerlik gösterdiği görülmektedir. Mısır yağı palmitik asitçe zenginken ayçiçek yağı ise stearik ve oleik asitçe daha zengindir. Ancak her iki yağda da linoleik asit değerleri birbirine çok yakındır ve sırasıyla ham yağda % 57.451 ve % 57.888 dir. Bu değerler rafinasyon işlemleri boyunca pek değişikliğe uğramamıştır. Özellikle mısır yağında bulunan doymamış yağ asitleri (oleik, linoleik ve linolenik) rafinasyon işlemlerinden etkilenmemiştir. Sadece kaynama (deodorizasyon) sırasında linolenik asit değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Ayçiçek yağında ise başlangıca göre

linoleik asit değerlerinde % 2 civarında bir azalma söz konusu olmuştur. Bu durum mısır yağında deodorizasyon sırasında konjugasyona dönüşüm, ay çiçek yağında ise linoleik asidin okside olarak parçalanması şeklinde açıklanabilir. Çünkü deodorizasyonda sıcaklık düşük (185°C) olmasına rağmen süre oldukça uzundur (8 saat).

Yapılan çalışmada rafinasyon aşamalarının trans izomerleri oluşumu üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Her iki yağda da başlangıçta gözlenen trans yağ asitleri oranları aynı şekilde son örnekte de elde edilmiştir. Bu oranlar ayçiçek yağı için % 0.04 mısır yağı için ise % 0.07 civarında ve oldukça düşük değerlerdedir. Çünkü trans dönüşümünü etkileyen en önemli faktör uygulanan sıcaklık derecesidir. Eder (1982) yaptığı çalışmalarda 240°C’de iki saat veya 220°C’de üç saat süreyle yapılan deodorizasyon işlemlerinde herhangi bir trans oluşumu gözlenmediğini bildirmiştir. Ancak bu sınırların dışına çıkıldığında trans asit oluşumunun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini açıklamıştır. Araştırmada uygulanan deodorizasyon sıcaklığı 185°C’dir ve literatürde belirtilen trans yağ asidi oluşum sıcaklığından oldukça düşüktür. Burada uygulanan sekiz saatlik uzun sürenin de trans yağ asidi oluşumu üzerine herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Rafinasyon işlemlerinin, deodorizasyon/buhar destilasyonu aşamasında uygulanan sıcaklık derecesi ve süre, basınç miktarı ve kullanılan buhar oranı trans yağ asiti oluşumunda önemli etkilere sahiptir (Wolff 1993b, Kemeny *et al.* 2001).

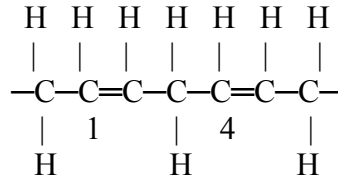
Trans izomerlerinin oluşumunun deodorizasyon/buhar destilasyon aşamasında uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olduğunu bildiren Wollf (1993a), yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede gerçekleştirilen deodorizasyon işlemleri sonucu elde edilen sıvı yağlarda % 3.5’ten fazla toplam trans izomerleri oluştuğunu bildirmektedir. Ferrari *et al.* (1996) çalışmalarında, rafine mısır, soya ve kolza yağlarında sırasıyla %1.5, %4.6, ve %2.4 düzeylerinde toplam trans yağ asiti belirlemişlerdir.

Medina *et al.* (2000), fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri uygulanmış rafine yağlarda %0.90-2.93 arasında toplam trans yağ asitleri belirlemişlerdir. Jawad *et al.* (1983) çalışmalarında, yüksek sıcaklık uygulanan buhar distilasyon çıkışı yağlarda viskozite ve refraktometre indekslerinin arttığını ve bu artışın yağın polimerizasyon derecesinin göstergesi olduğunu ayrıca trigliseritlerdeki yeni düzenin, konjugasyon ile trans asit formasyonlarının göstergesi olabileceğini ifade etmektedir. Fiziksel rafinasyon tekniğinde buhar-distilasyon aşamasında kimyasal rafinasyon tekniğine göre daha yüksek sıcaklık uygulanmasından dolayı fiziksel rafinasyon ürünü ayçiçeği yağlarında trans yağ asidi içeriği yüksektir (Taşan ve Demirci 2003). Deodorizasyon sıcaklığının arttırılması ile yağlarda konjugasyon ve izomerisyon olayları görülebilmekte olup 270°C ve 30 dakikadan fazla süre ile deodorize edilmiş yağların tüketiminde dikkatli olunması gerekmektedir (Maclellan 1983).

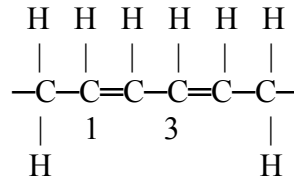
4.4 Konjuge Dien Trien ve Peroksit Değerleri Bulguları

Yapısındaki doymamış bağların bir tek ve bir çift bağ şeklinde birbirini izleyen bir sıralanma göstermediği bütün poliyenik yağ asitlerine, isolen yağ asitleri denir. Bu yağ asitleri, çift bağların münavebeli sıralanması sonucu, iki doymamış bağ arasında bir (-CH-) grubunun yer aldığı konjuge yağ asitlerine kıyasla, fiziksel ve kimyasal yönden farklılık gösterirler (Kayahan 2003)

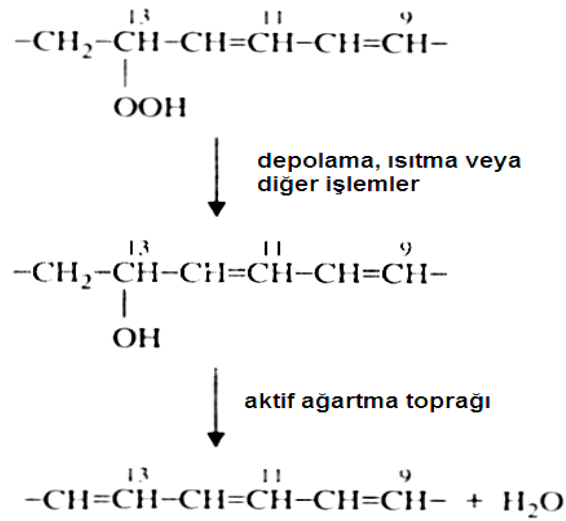
Her ne kadar yağ asitlerinde çift bağlar, doğal olarak büyük çoğunlukla konjuge olamayan (izolen) (Şekil 4.4) yapıda bulunursa da, bazı yağ asitleri de doğal hallerinde bile aşağıda gösterildiği gibi, yapılarında konjuge çift bağlar da bulundurabilirler (Şekil 4.5). Konjuge pozisyonundaki çift bağlar özellikle katılma reaksiyonları ve oksidasyona karşı daha duyarlıdır. Bu nedenle bileşiminde konjuge çift bağ bulunduran yağlar daha hızlı okside ve polimerize olmaktadır.



Şekil 4.4 Konjuge olmayan (izolen) yağ asiti zinciri



Şekil 4.5 Konjuge yağ asiti zinciri



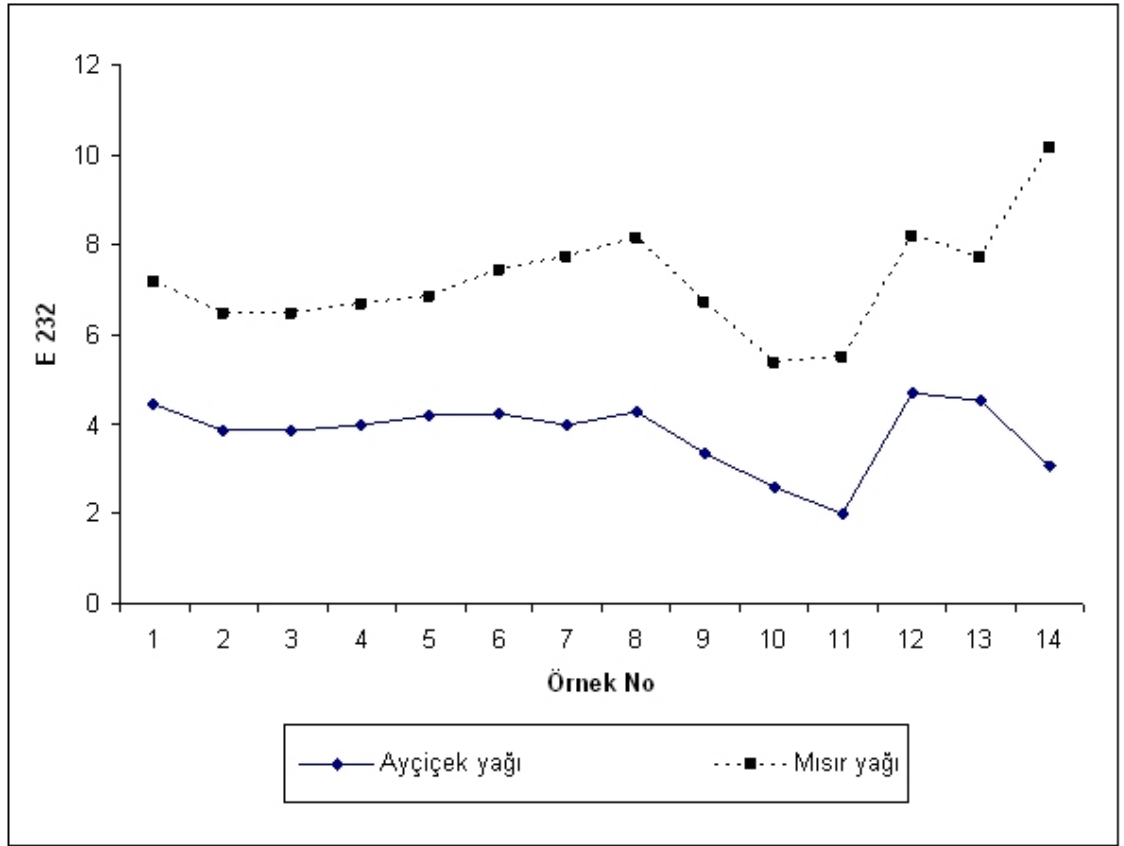
Şekil 4.6 Aktif ağartma toprağının dien trien oluşumu üzerine etkisi

Ayçiçek yağı ve mısır yağının 232 ve 270 nm'deki özgül soğurma değerleri Şekil 4.7-4.8'de, peroksit değerlerindeki değişim ise Şekil 4.9'da verilmiştir.

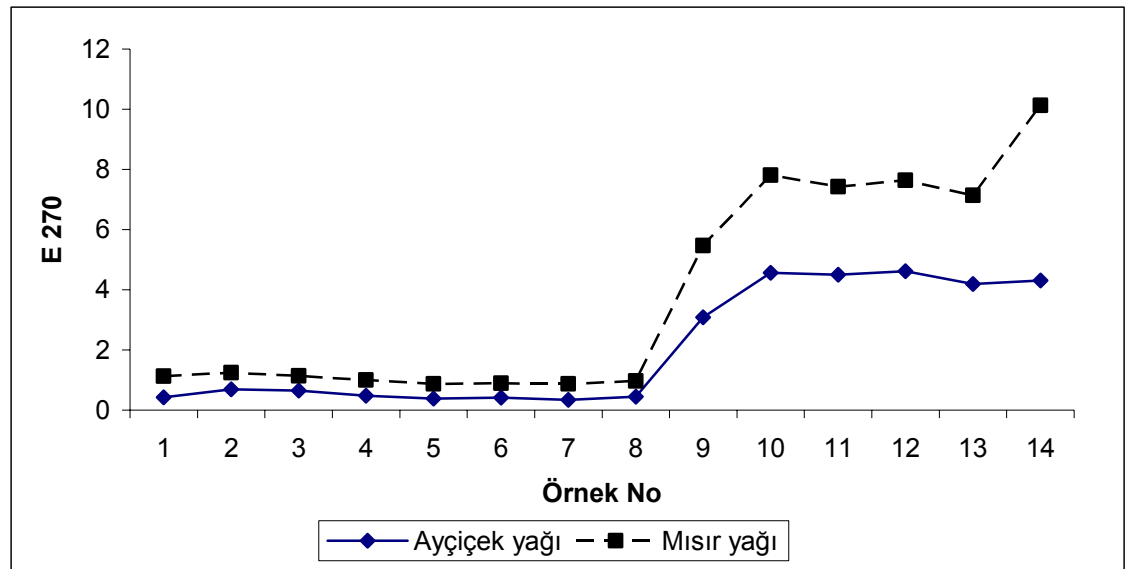
Söz konusu şekiller incelendiğinde, ağartma sırasında özellikle trien konjugasyonu oluşumuna bağlı olarak peroksitlerde de azalma gözlenmiştir. Bu durum şekilde de görüldüğü gibi (Şekil 4.6) ağartma sırasında aktif toprak kullanımından

kaynaklanmaktadır. Ağartma işleminden sonra yağda özellikle trien konjugasyonu artmıştır (Şekil 4.8). Çünkü araştırmada kullanılan her iki yağ da linoleik asitçe zengindir. Bunun sonucunda da Şekil 4.9'da da görüldüğü gibi, hızlı bir oksidasyon gözlenmiştir. Böylece kaynama girişlerinde ayçiçek ve mısır yağlarında peroksit değerleri sırasıyla 12.15 ve 12.54 meq O₂/kg yağ değerlerine kadar yükselmiştir.

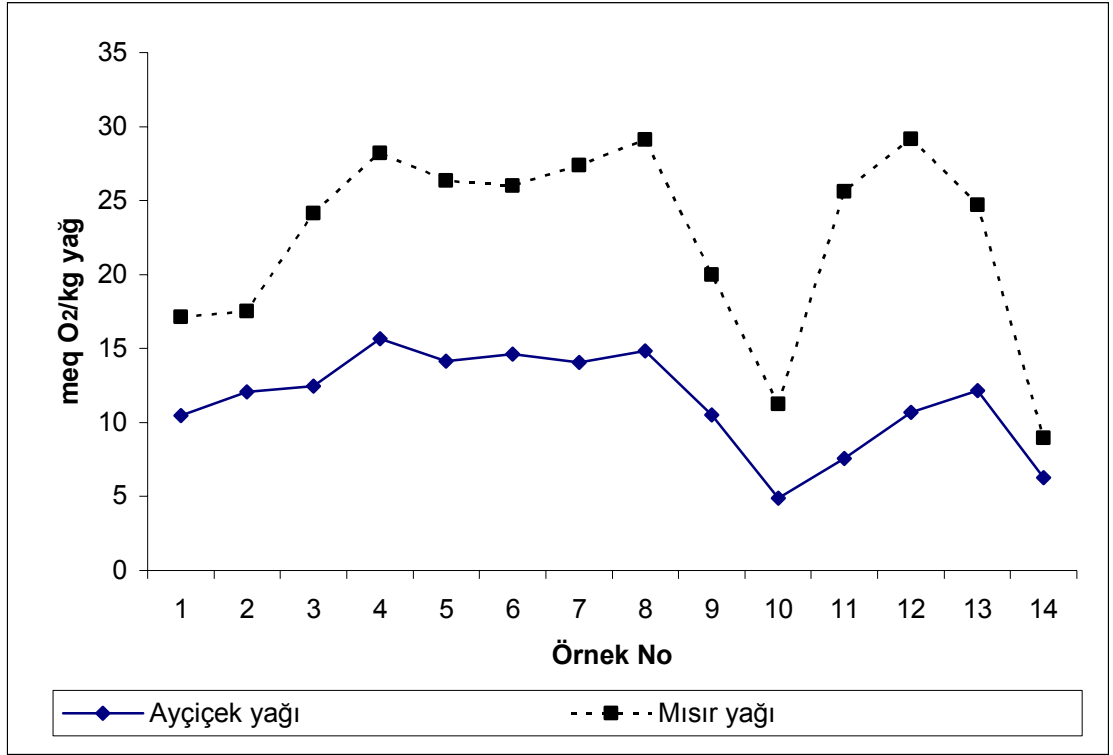
Kaynamada uygulanan yüksek sıcaklık (185°C) ve vakum oluşan ikincil oksidasyon ürünlerini uzaklaştırmış ve kaynama çıkışlarında yağların peroksit değerleri sırasıyla 6.29 ve 2.67 meq O₂/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Ancak kaynama çıkışı mısır yağında konjugasyon (dien-trien) değerleri yüksek buna karşın peroksit değerleri düşüktür. Halbuki ayçiçek yağında ise tam tersi bir durum söz konusudur. Dien ve trien değerleri daha düşük peroksit değeri ise yüksektir. Bunun nedeni mısır yağındaki okside yapıların yeterince parçalanmayıp daha küçük okside yapılara dönüşmemesi ve uygulanan kaynama sıcaklığının büyük moleküllü okside yapıları uzaklaştıramamasıdır. Buna karşılık ayçiçek yağında ise oluşan okside ürünler parçalanarak büyük oranda daha küçük moleküllü oksidasyon ürünlerine dönüşmüşler ve bu ürünler de işlem koşullarında yağdan uzaklaştırılabilmiştir. Ayrıca oksidasyon ürünlerinin parçalanmadan kalmasına mısır yağında daha az miktarda bulunabilen mineral maddeler veya daha fazla bulunan antioksidanlar sebep olmuş olabilir.



Şekil 4.7 Ayçiçek ve mısır yağı örneklerine ait 232 nm'deki özgül soğurma değerleri



Şekil 4.8 Ayçiçek ve mısır yağı örneklerine ait 270 nm'deki özgül soğurma değerleri



Şekil 4.9 Ayçiçek yağı ve mısır yağı örneklerine ait peroksit değerleri

5. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada; bitkisel yağların rafinasyonunda uygulanan işlemlerin, doymamış yağ asiti zincirleri üzerinde meydana getirebileceği yerel ve geometrik izomeri çeşit ve miktarlarıyla, oksidatif stabilite üzerine etkileri araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre her iki yağda da ransimat düşüşleri özellikle tuzlu su ilavesinden sonra gözlenmiştir. Ayrıca bu aşamada peroksit değerleri de yükselmiştir. Bu sonuçlar ransimat düşüşünün işlemler sırasında yağın okside olmasından kaynaklandığını göstermektedir. Çünkü söz konusu işlemlerde sıcaklık 55-70°C, süre ise yaklaşık iki saattir ve tüm işlemler açık tanklarda gerçekleştirilmiştir.

Rafinasyon aşamalarının trans izomeri oluşumu üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Yapılan çalışmalarda trans dönüşümünü etkileyen en önemli faktörün uygulanan sıcaklık derecesi olduğu ifade edilmiştir. Özellikle 240°C'den sonra yağlarda transa dönüşüm hızlı bir şekilde artmaktadır. Halbuki araştırmada uygulanan deodorizasyon sıcaklığı 185°C'dir. Ayrıca uygulanan sekiz saatlik sürenin trans oluşumuna etkisi görülmemiştir.

Ağartma sırasında özellikle trien konjugasyonu artmıştır. Bu durum ağartma sırasında aktif toprak kullanımından kaynaklanmaktadır. Kaynama çıkışında mısır yağında dien trien değerleri yüksek ayçiçek yağında ise düşüktür. Bunun nedeni mısır yağındaki okside yapıların yeterince parçalanmayıp daha küçük okside yapılara dönüşmemesi ve uygulanan kaynama sıcaklığının büyük moleküllü okside yapıları uzaklaştıramamasıdır. Buna karşılık ayçiçek yağında ise oluşan okside ürünler parçalanarak büyük oranda daha küçük moleküllü oksidasyon ürünlerine dönüşmüşler ve bu ürünler de işlem koşullarında yağdan uzaklaştırılabilmektedir.

Tüketici sağlığını yakından ilgilendiren trans yağ asiti miktarlarının rafine bitkisel sıvı yağlar için üst limitlerinin belirlenmesi bir zorunluluktur. Avrupa ülkelerinde rafine

bitkisel sıvı yağların kalite kriterleri düşük oranda trans yağ asitleri ($< \% 1$) içermektedir. Türk Gıda Kodeksi yemeklik zeytinyağı ve yemeklik prina yağı hakkındaki tebliğde (Anonim 1998) natürel ve rafine zeytinyağları için trans yağ asitlerinin üst limitleri verilmesi ülkemizde bu konudaki önemli bir gelişmedir. Aynı şekilde diğer rafine bitkisel sıvı yağlar için de bu yasal limitlerin oluşturulması gerekmektedir. Ülkemizde üretilen rafine bitkisel sıvı yağların trans yağ asitleri tip ve miktarlarının belirlendiği çalışmaların yapılması, bu yağ asitlerinin oluşumunun azaltılması veya önlenmesine yönelik uygulamalara ve yasal limitlerin oluşturulmasına yol gösterecektir.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E. and Roozen, J. P. 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. Food Chemistry, 64; 323-329.
- Ackman, R. G., Hooper, S. N. and Hooper, D. L. 1974. Linolenic acid artifacts from the deodorization of oils. J. Amer. Oil Chem. Soc. 51, 42-49.
- Altınışık, B. ve Dağlı, S. 2001. Deodorizasyon koşullarının yağ kalitesine etkisi. Ankara Üniv. Müh. Fak. Gıda Müh. Böl. Ankara.
- Anonim. 1998. Türk Gıda Kodeksi. Yemeklik zeytinyağı ve yemeklik prina yağı hakkında tebliğ, Tebliğ no. 98/7, Resmi Gazete, S. 23323, 8-16.
- Anonymous. 1989a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous. 1989b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 5a-40.
- Anonymous. 1989c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ce 1-62.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ch 5-91.
- Anonymous. 1989e. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 12-57.
- Anonymous. 1994. Fats and oils in human nutrition: report of an expert consultation jointly org. Y Food and Agriculture Organization of the United Nations and Health Organization. FAO Food and Nutrition Paper, 57, 147.
- Anonymous. 1998. Türk Gıda Kodeksi. Yemeklik zeytinyağı ve yemeklik prina yağı hakkında tebliği, Tebliği no. 98/7, Resmi Gazete, S. 23323, 8-16.
- Bruehl, L. 1996. Determination of trans fatty acids in cold pressed oils and in dried seed. Fett/Lipid 98, 380-383.
- Bruggen, P. C., Duchateau, G. S. M. J. E., Mooren, M. M. W. and Oostena, H. J. 1998. Precision of low trans fatty acid level determination in refined oils. Results of a collaborative capillary gas-liquid chromatography study. J. Amer. Oil Chem. Soc. 75, 483-488.

- Cmolik, J. and Pokorny, J. 2000. Physical refining of edible oils. Review Article. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 102:472-486.
- Çirci, D. 2002. Yağların renk açma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ile birlikte diğer adsorbantların kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniv. Fen Bil. Ens. 1-21 s., İzmir.
- Devinat, G., Scamaroni, L. and Naudet, M. 1981. Isomerisation de l'acide linolenique durant la deodorisation des huiles de colza et de soja. Rev. Corps Gras 27, 283-287.
- Eder, S. R. 1982. Über die Bildung von Artefakten bei der Dampfung von Speiseölen und-fetten. (Development of artifacts during processing of food oils and fats) Fette-Seifen-Anstrichmittel (Fat-science technology J.) 84: 1360141.
- Ferrari, R., Schulte, E., Esteves, W., Bruhl, L. and Mukherjee, K. D. 1996. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. J. Amer. Oil Chem. Soc. 73, 587-592.
- Greyt, W., Radanyi, O., Kellens, M. and Huyghebaert, A. 1996. Contribution of trans fatty acids from vegetable oils and margarines to the Belgian diet. Fett/Lipid 987, 30-33.
- Greyt, W. D., Kock, D. J. and Kellens, M. 2005. The effects of deodorization on the refined oil quality and distillate composition.
- Grothues, A. 1981. Presentation at the 2 nd ASA Symposium.
- Gümüskesen, S. A. 1999. Bitkisel yağ teknolojisi. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, Yayın No:5, 101 s.
- Helme, J. P. 1984. Soybean oil refining. <http://www.asa-europe.org/pdf/oilref.pdf>
- Henon, G., Kemeny, Z., Recseg, K., Zwobada, F. and Kovari, K. 1999. Deodorization of vegetable oils. Part I: Modeling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. J. Amer. Oil Chem. Soc. 76, 73-81.
- Jawat, I. M., Kochhar, S. and Hudson, B. J. F. 1983. Quality characteristics of physically refined soybean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. J. Food Technol. 18, 353-360.
- Kayahan, M. 2001. Yağ Tüketimi ve Sağlık I. Gıda Mühendisliği Dergisi, 4(9) 11-16
- Kayahan, M. 2003. Yağ kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A. Ş. Yayınları, 220 s., Ankara.

- Kayahan, M. 2005. Yemeklik yağ rafinasyon teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Kitaplar Serisi: 10, 199 s. Ankara.
- Kellens, M. 1997. Current Developments in Oil Refining Technology, Technical Report De Smet-Belgium, Antwerp, Belgium, s.35-48.
- Kemeny, Z., Recseg, K., Henon, G., Kövari, K. and Zwobada, F. 2001 Deodorization of vegetable oils: Prediction of trans vegetable oils: Prediction of trans polyunsaturated fatty acid content. J. Amer. Oil Chem. Soc., 78:973-979.
- Kowalski, B., Ratusz, K., Kowlska, D. and Bekas, W. 2004. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 106:165-169.
- Larque, E., Zamora, S. and Gil, A. 2001. Dietary trans fatty acids in early life :a review. Early Human Development, 65:31-41.
- Maclellan, M., 1983. Palm oil. J. Amer. Oil Chem. Soc. 60,368-373.
- Medina, J. L. A., Gamez, M. N., Ortega, G. J., Noriega, R. J. A. and Angulo, G. O. 2000. Trans fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. J. Amer. Oil Chem. Soc. 77, 721-724.
- Mensik, R. P. and Katan, M. B. 1990. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. N. Eng. J. Med., 323:439-445.
- Moustafa, A. 2005. Production of topquality soybean oil. <http://www.asa-europe.org/pdf>
- Nas, S., Gökalp, H. Y. ve Ünsal, M. 2001. Bitkisel yağ teknolojisi. Pamukkale Üniv. Müh. Fak. Matbaası, Yayın no:005, 329 s., Denizli.
- Niclova, I., Schmidt, S., Habalova, K. and Sekretar, S. 2001.Effect of evening primrose extracts on oxidative stability of sunflower and rapessed oils. European Journal of Lipid Science and Technology, 103; 299-306.
- Schwarz, W. 2000. Formation of trans polyalkenoic fatty acids during vegetable oil refining. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102, 648-649.
- Segers, J. C. 1983. Pretreatment of edible oils for physical refining. J. Amer. Oil Chem. Soc. 60, 214-216.
- Smouse, T. H. 1996. Significance of Lipid Oxidation To Food Processors, In "Food Lipids and Health " Ed. by Mc Donald, R.E.and Min D.B.,Marcel Decker, New York, pp 269-286.

- Swern, D. 1982. Ed., Bailey's industrial oil and fat products vol. 2 4th edition. John Wiley & Sons Inc., 603 p., New York.
- Taşan, M. 1999. Farklı rafinasyon yöntemlerinin (kimyasal ve fiziksel) ayçiçek yağı bileşimine ve oksidatif stabilitesi üzerine etkileri. Doktora Tezi. Trakya Üniv. Fen Bil. Ens. 1-51 s., Tekirdağ.
- Taşan, M. and Demirci, M. 2003. Trans fatty acids in sunflower oil at different steps of refining. J. Amer. Oil Chem. Soc., 80, 825-828.
- Taşan, M. ve Dağlıoğlu, O. 2005. Trans yağ asitlerinin kimyası, oluşumu ve gıda maddelerinde bulunuşları. Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi 2, 79-88.
- Taşan, M., Demirci, M. ve Geçgel, Ü. 2005. Bitkisel sıvı yağlarda trans yağ asitleri. Hasad Gıda, 21(242);31-35.
- Taşan, M. ve Geçgel, Ü. 2007. Karışım Sıvı Yağların Yağ Asiti Bileşimlerinin İncelenmesi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, Journal Of Tekirdağ Agricultural Faculty, 4(1).
- Tekin, A., Çizmeci, M., Karabacak, H. and Kayahan, M. 2002. Trans FA and solid fat contents of margarines marketed in Turkey, J. Amer. Oil Chem. Soc., 79: 443-445.
- Tekin, A. 2005. Margariner ve bitkisel yağların kalite kriterleri, Dünya Ticaretinde Palm Yağının Yeri ve Önemi Konferansı, Malaysian Palm Oil Promotion Council, 16 Mayıs 2005, Ankara.
- Tepe, Ş. 1998. Marmara bölgesi rafine ayçiçek yağlarında tokoferol miktar ve kompozisyonlarının tespiti üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniv. Fen Bil. Ens., Tekirdağ.
- Velasco, J., Dobarganes, M. C. and Marquez-Ruiz, G. 2004. Antioxidant activity of phenolic compounds in sunflower oil-in-water emulsions containing sodium caseinate and lactose. Eur. J. Lipid Sci. Technol, 106; 325-333.
- Wolff, R. L. 1992. Trans-polyunsaturated fatty acid in french edible rapeseed and soybean oils. J. Amer. Oil Chem. Soc. 69, 106-110.
- Wolff, R. L. 1993a. Heat- induced geometrical isomerization of a-linolenik acid: effect of temperature and heating time on the appearance of individual isomers, J. Amer. Oil Chem. Soc. 70, 425-430.

- Wolff, R.L. 1993b. Occurrence of artifical trans – polyunsaturated fatty acids in refined (deodorized) walnut oils. *Sci. Aliments*,13:155-163.
- Wolff , R.L. 1993c. Further studies on artificial geometrical isomers of a-linolenic acid edible linolenic acid-containing oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 70, 219-224.
- Wolff, R.L. 1994. Cis-trans isomerization of octadecatrienoic acids during heating. study of linolenic (cis-5, cis-9, cis-12 18:3) acid geometrical isomers in heated pine seed oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 71, 1129-1134.
- Yemişoğlu, F. ve Gümüşkesen, A. S. 2004. Yağların renk açma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ve sentetik silikanın kullanımı. *Gıda*, 29(1); 27-32.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Taliha ÇALIŞKAN

Doğum Yeri :Bulgaristan

Doğum Tarihi :1978

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu(Kurum ve Yıl)

Lisans :Mimar Sinan Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) (1999)

Lisans :Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda
Mühendisliği Bölümü, 2003

Yüksek Lisans:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Ana Bilim Dalı (Eylül 2004 – Ocak 2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Vatan Gıda San. Ve Tic. A.Ş., 2003-