

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BİTKİSEL YAĞLARIN RAFİNASYONUNDA ÖN ASİTLİK GİDERMENİN
3-KLOROPROPAN-1,2-DİOL VE GLİSİDİL ESTERLERİ OLUŞUMUNA
ETKİSİ**

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06/04/2020

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

ÖZET

Doktora Tezi

BITKİSEL YAĞLARIN RAFİNASYONUNDA ÖN ASİTLİK GİDERMENİN 3-KLOROPROPAN-1,2-DİOL VE GLİSİDİL ESTERLERİ OLUŞUMUNA ETKİSİ

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Bu çalışmada, ön asitlik giderme işleminin fındık yağı rafinasyonunda 3-kloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve glisidil esterleri oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Fındık yağından serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması için ön asitlik giderme işlemi uygulanmış ve işlem parametreleri tokoferollerin korunması amacıyla minimum tokoferol kaybı ve maksimum serbest yağ asitliği gideriminin gerçekleşmesi için cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Ön asitlik giderme işlemi uygulanan ve uygulanmayan fındık yağı örnekleri fiziksel ve kimyasal rafinasyona tabi tutulmuştur. Degumming, nötralizasyon, ağartma, ön asitlik giderme ve deodorizasyon (2, 4 ve 8 saat) gibi rafinasyon işlem basamaklarının ve farklı rafinasyon çeşitlerinin fındık yağı örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit, renk, tokoferol, digliserit (DG), 3-MCPD ve glisidil ester miktarları üzerine etkileri araştırılmıştır.

Ön asitlik giderme işleminin optimizasyonu sonucunda optimum işlem koşulları 200°C ve 0.25 mbar olarak tespit edilmiştir. Bu işlem koşullarında ağartılmış fındık yağının serbest yağ asitliği 1.78 ± 0.10 , toplam tokoferol miktarı ise 524.72 ± 1.97 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ön asitlik giderme işlemi uygulanan tüm örneklerde ağartılmış fındık yağına kıyasla glisidil ester, DG ve peroksit miktarlarında istatistiksel olarak önemli azalmalar gözlenmiştir. Ağartılmış fındık yağına kıyasla L* ve a* değerlerinde artış, b* değerlerinde ise azalma tespit edilmiştir. Hem doğrudan, hem de ön asitlik giderme işlemi uygulanmış rafinasyon çeşitlerinde, farklı sürelerde uygulanan deodorizasyon boyunca örneklerin serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve toplam tokoferol miktarlarında azalma yaşanmıştır. Farklı rafinasyon çeşitlerinde farklı deodorizasyon süreleri boyunca 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarında artış gözlenirken, doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyonda deodorizasyon süresince 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarında önemli oranda azalma tespit edilmiştir.

Nisan 2020, 118 sayfa

Anahtar Kelimeler: 3-MCPD ester, glisidil ester, moleküler damıtma, ön asitlik giderme, degumming, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

EFFECT OF PRE-DEACIDIFICATION ON THE FORMATION OF 3-CHLOROPROPANE-1,2-DIOL AND GLYCIDYL ESTERS DURING VEGETABLE OIL REFINING

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

In this study, the effect of pre-deacidification on the formation of 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and glycidyl esters in hazelnut oil during refining were investigated. Pre-deacidification was applied to remove free fatty acids (FFA) from hazelnut oil and process parameters were optimized by using the response surface method to achieve minimum tocopherol loss and maximum FFA removal. Hazelnut oil samples with and without pre-deacidification were subjected to physical and chemical refining. Effects of the refining steps on the quality and contaminants of the oil were examined by analysing FFA, peroxide value (PV), color, tocopherol content, diglycerides (DG), 3-MCPD and glycidyl ester amounts of hazelnut oil samples withdrawn from various refining stages such as degumming, neutralization, bleaching, deacidification and deodorization (2, 4 and 8 hours).

Optimum process conditions were determined as 200°C and 0.25 mbar. FFA content of bleached hazelnut oil was $1.78 \pm 0.10\%$ and total tocopherol content was 524.72 ± 1.97 mg/kg. Statistically significant reductions in glycidyl esters, DG and PV were observed in all samples treated with deacidification compared to bleached hazelnut oil. Additionally increases in L* and a* values and decreases in b* values were observed. In all refining types, FFA and total tocopherol content of the samples decreased during the deodorization. The amounts of 3-MCPD and glycidyl esters, increased in hazelnut oil during the deodorization stage of some refining types, however, their concentrations significantly decreased when physical refining was directly applied to the hazelnut oil having high FFA (12.10%).

April 2020, 118 pages

Key Words: 3-MCPD ester, glycidyl ester, molecular distillation, pre-deacidification, degumming, neutralization, bleaching, deodorization

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince değerli görüşlerini, deneyimlerini ve desteklerini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Behiç MERT'e (Ortadoğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalışmalarım boyunca kıymetli görüşleri ile yanımda olan ve kendi laboratuvar imkânlarını kullanmamda bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Aslı YORULMAZ'a (Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü), 3-MCPD ve glisidil esterleri analizlerinin yürütülmesinde emeği olan sevgili arkadaşım Arş. Grv. Aslı YILDIRIM'a (Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü) ve tezimin optimizasyon çalışmalarında yardımları dokunan Arş. Grv. Dr. Onur ÖZDİKİCİLER'e (Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

2006-2011 yıllarında öğrencisi, 2011-2019 yıllarında ise çalışan olduğum Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde birçok güzel anı biriktirdim, bünyesinde yer almaktan hep gurur duydum. Bugüne kadar üzerimde emeği geçen saygıdeğer bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tez projesinde yer alan çalışmaların bir bölümünü birlikte yürüttüğüm ve çalışmaktan mutluluk duyduğum Kübra Emektar'a, tüm tez sürecinde hem akademik hem de duygusal yönden yanımda olan çok değerli arkadaşlarım Arş. Grv. Dr. Necla ÖZDEMİR ve Tuba TAT'a paylaştığımız güzel anılar ve destekleri için sevgili arkadaşlarım Arş. Grv. İrem SAKA'ya, Arş. Grv. Esin ORHAN YANIKAN'a, Dr. Burcu BAUMGARTNER'a, Arş. Grv. Dr. Gizem ÖZLÜK ÇILAK'a, Arş. Grv. Fatma Güler'e, Hilal SELAMOĞLU ATA'ya, Zühre Nur YANIK'a, Dr. Öğretim Üyesi Naciye KUTLU KANTAR'a, Dr. Öğretim Üyesi Emine OLUM'a, Dr. Öğretim Üyesi Cansu Ekin GÜMÜŞ'e, öğrencilerim Esmâ GÜNAYDIN ve Ayça ERDİL'e ayrıca ihtiyacımız olduğunda her türlü teknik desteği sağlayan Ali Erol'a gönülden teşekkür ederim.

Akademik hayatın uzun, ince ve çetrefilli yolculuğu olan doktora öğrenimim boyunca gösterdiği sevgi, anlayış ve sonsuz destek için eşim Ahmet ERDOĞAN'a, neşesi ile bana daima moral ve motivasyon sağlayan biricik kızım Berra Nazan ERDOĞAN'a, haklarını asla ödeyemeyeceğim, beni hayatım boyunca iyi bir insan olmam için yetiştirmeye azami gayret gösteren, iyi kötü günümde her zaman yanımda olan çok değerli annem Güller KANTEKİN'e ve babam Halit KANTEKİN'e, sevgi ve destekleri için kardeşlerim Kübra Nur ERZİNCAN ve Ahmet Ceyhun KANTEKİN'e ayrıca desteklerini hiç eksik etmeyen Sayın ERDOĞAN ailesine teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne 18B044300 proje numarası ve “Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ön Asitlik Gidermenin 3-Kloropropan-1,2-Diol ve Glisidil Esterleri Oluşumuna Etkisi” konulu proje ile desteklenmiştir.

Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN
Ankara, Nisan 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Fındık Yağı	4
2.2 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.3 3-MCPD ve Glisidil Esterleri ile İlgili Toksikolojik Çalışmalar	8
2.4 3-MCPD ve Glisidil Esterlerine Ait Yasal Düzenlemeler	9
2.5 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Oluşumu	10
2.6 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Oluşumunun Azaltılması ile İlgili Yapılan Çalışmalar	17
2.7 Moleküler Damıtma	21
2.8 Bitkisel Yağ Rafinasyonu	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Materyal	27
3.2 Yöntem	27
3.2.1 Ön asitlik giderme (moleküler damıtma).....	27
3.2.2 Ham fındık yağının rafinasyonu	29
3.2.2.1 Degumming	32
3.2.2.2 Nötralizasyon	32
3.2.2.3 Ağartma	32
3.2.2.4 Deodorizasyon	33
3.2.3 Kimyasal analizler.....	33
3.2.3.1 Serbest yağ asitliği analizi	33
3.2.3.2 Peroksit değeri analizi.....	33

3.2.3.3 Renk analizi	34
3.2.3.4 Yağ asitleri bileşiminin incelenmesi	34
3.2.3.5 Digliserit analizi.....	35
3.2.3.6 Tokoferol analizi.....	36
3.2.3.7 3-MCPD ve glisidil esterleri analizi	38
3.2.4 Optimizasyon	41
3.2.5 İstatistik Değerlendirme	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
4.1 Ön Asitlik Giderme	43
4.1.1 Ön asitlik giderme işleminin serbest yağ asitliği üzerine etkisi	44
4.1.2 Ön asitlik giderme işleminin peroksit değeri üzerine etkisi	46
4.1.3 Ön asitlik giderme işleminin TG ve DG oranları üzerine etkisi	47
4.1.4 Ön asitlik giderme işleminin renk değerleri üzerine etkisi	50
4.1.5 Ön asitlik giderme işleminin 3-MCPD ve glisidil ester miktarları üzerine etkisi	51
4.1.6 Ön asitlik giderme işleminin tokoferol miktarları üzerine etkisi	55
4.1.7 Optimizasyon çalışması	58
4.2 Farklı Rafinasyon Uygulamalarının Fındık Yağının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi	62
4.2.1 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi	62
4.2.1.1 Tokoferol miktarı.....	62
4.2.1.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri	65
4.2.1.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri.....	69
4.2.2 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi	72
4.2.2.1 Tokoferol miktarı.....	72
4.2.2.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri.....	75
4.2.2.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri.....	78
4.2.3 Fiziksel rafinasyon aşamalarının fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi	80
4.2.3.1 Tokoferol miktarı.....	80

4.2.3.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri.....	83
4.2.3.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri.....	85
4.2.4 Kimyasal rafinasyon aşamalarının fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi	87
4.2.4.1 Tokoferol miktarı.....	87
4.2.4.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri.....	90
4.2.4.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri.....	93
4.3 Farklı Rafinasyon Uygulamalarının Karşılaştırılması	95
5. SONUÇ.....	103
KAYNAKLAR	106
EK 1 GC-MS cihazından elde edilen 3-MCPD-d5 ve 3-MCPD'ye ait örnek kromatogram.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	116

SİMGELER DİZİNİ

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
%	Yüzde
°C	Derece Santigrat
dk	Dakika
L	Litre
mbar	Milibar
mg/kg	Miligram/kilogram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir kısım

Kısaltmalar

AOCS	Amerikan Yağ Kimyası Derneği
CVUA	Kimya ve Veterinerlik Ofisi
DG	Digliserit
DGF	Alman Yağ Bilimi Derneği
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EU	Avrupa Birliği
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
FEDIOL	Avrupa Bitkisel Yağ ve Protein Ürünleri Endüstrisi Birliği
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ILSI	Uluslararası Fen Bilimleri Enstitüsü
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOH	Potasyum Hidroksit
MG	Monogliserit
NaOH	Sodyum Hidroksit
3-MCDP	3-Monokloropropan-1,2-diol
SPE	Kısa Yollu Evaporatör
SPSS	Sosyal Bilimler İçin İstatistik Programı
TED	Tespit Edilemeyen Değer
TG	Trigliserit
TGK	Türk Gıda Kodeksi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Serbest 3-MCPD ve glisidolün kimyasal yapıları.....	7
Şekil 2.2 3-MCPD ve glisidil esterlerinin kimyasal yapıları	7
Şekil 2.3 Katyon aracılı 3-MCPD ester oluşum mekanizması.....	13
Şekil 2.4 Serbest radikal aracılı 3-MCPD ester, 2-MCPD ester ve glisidil ester oluşum mekanizması	14
Şekil 2.5 Glisidil esterlerinin 3-MCPD ve 2-MCPD'ye dönüşüm mekanizması.....	15
Şekil 2.6 Kısa yollu (shorth path) evaporatör	23
Şekil 2.7 İnce film (thin film) evaporatör	24
Şekil 2.8 Fiziksel (A) ve kimyasal rafinasyonda (B) uygulanan işlem basamakları	26
Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli moleküler distilasyon cihazı	28
Şekil 3.2 Moleküler distilasyon cihazı ürün toplama haznesi	29
Şekil 3.3 Ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlem basamakları	30
Şekil 3.4 Ön asitlik giderme işlemi uygulanarak gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlem basamakları	31
Şekil 3.5 Standart kurve	40
Şekil 4.1 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri	45
Şekil 4.2 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait peroksit değerleri	46
Şekil 4.3 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki toplam DG oranının değişimi	49
Şekil 4.4 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki 3-MCPD ester miktarı değişimi	53
Şekil 4.5 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki glisidil ester miktarı değişimi	54
Şekil 4.6 Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılan yağ örneklerindeki toplam tokoferol değişimi	55
Şekil 4.7 Ön asitlik giderme işleminde uygulanan sıcaklık ve basıncın fındık yağının serbest yağ asitliğine (a) ve tokoferol miktarına etkisini (b) gösteren eş yükselti eğleri	60
Şekil 4.8 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam DG üzerine etkileri	96
Şekil 4.9 Farklı rafinasyon uygulamalarının 3-MCPD ester miktarı üzerine etkileri	97
Şekil 4.10 Farklı rafinasyon uygulamalarının glisidil ester miktarı üzerine etkileri	98
Şekil 4.11 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarı üzerine etkileri	99
Şekil 4.12 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam tokoferol miktarı üzerine etkileri	100
Şekil 4.13 Farklı rafinasyon uygulamalarının serbest yağ asitliği üzerine etkileri	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı gıda ürünlerine ait 3-MCPD ve glisidol miktarları (mg/kg).....	6
Çizelge 2.2 3-MCPD'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.3 Glisidil esterlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.4 Farklı bitkisel yağlarda tespit edilen 3-MCPD ester miktarları	11
Çizelge 2.5 Farklı bitkisel yağlarda tespit edilen glisidil miktarları	12
Çizelge 2.6 Ham yağların rafinasyonunda kullanılan işlem basamakları ve bu işlem basamaklarında uzaklaştırılan maddeler	25
Çizelge 3.1 Moleküler damıtma çalışma koşulları.....	28
Çizelge 3.2 GC cihazı çalışma koşulları	34
Çizelge 3.3 HPLC cihazı çalışma koşulları.....	35
Çizelge 3.4 HPLC mobil faz gradient programı	35
Çizelge 3.5 HPLC cihazı çalışma koşulları.....	37
Çizelge 3.6 GC-MS cihazı çalışma koşulları	39
Çizelge 3.7 Ön asitlik gidermede kullanılan deneme dizaynı.....	41
Çizelge 4.1 Ham fındık yağının yağ asidi kompozisyonu	44
Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait TG ve DG değerleri	48
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait renk değerleri.	50
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait 3-MCPD ve glisidil esterleri değerleri	52
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait tokoferol değerleri	57
Çizelge 4.6 Ön asitlik giderme işlemi uygulanan fındık yağı örneklerindeki serbest yağ asitliği ve tokoferol miktarları.....	58
Çizelge 4.7 Matematiksel modellerin uyumluluğu ile ilgili değerler	59
Çizelge 4.8 Numerik optimizasyon sonuçları	61
Çizelge 4.9 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi	64
Çizelge 4.10 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi	68
Çizelge 4.11 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi.....	71
Çizelge 4.12 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi	74
Çizelge 4.13 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi	77

Çizelge 4.14 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin findık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi.....	79
Çizelge 4.15 Fiziksel rafinasyon aşamalarının findık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi	82
Çizelge 4.16 Fiziksel rafinasyon aşamalarının findık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi	84
Çizelge 4.17 Fiziksel rafinasyon aşamalarının findık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi	86
Çizelge 4.18 Kimyasal rafinasyon aşamalarının findık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi	88
Çizelge 4.19 Kimyasal rafinasyon aşamalarının findık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi	92
Çizelge 4.20 Kimyasal rafinasyon aşamalarının findık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi	94

1. GİRİŞ

Bitkisel yağlar, tohum ve meyvelerden mekanik (presyon, dekantasyon) ve/veya çözgen ekstraksiyonu yöntemleriyle elde edilmektedir. Yemeklik kalitedeki natürel zeytinyağları dışındaki bitkisel yağların tüketimden önce rafine edilmeleri gerekmektedir. Rafinasyonda amaç, yağın ısıl işlemlere uygun hale getirilmesi ve yemeklik kalitede yağ elde edilmesidir. Bitkisel yağların rafinasyonu sırasında ısıl işlem bulaşanları olarak bilinen 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluştuğu birçok araştırmacı tarafından gösterilmiş ve özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen deodorizasyon işleminin bu oluşumda kritik öneme sahip olduğu belirtilmiştir (Zelinková vd. 2006, Franke vd. 2009, Matthäus vd. 2011, Šmidrkal vd. 2016).

1-3 Mart 2016 tarihlerinde yapılan “EFSA Kontaminasyon Paneli” 2-MCPD, 3-MCPD ve glisidil esterleri hakkında hazırlanan risk değerlendirme raporunu kabul etmiştir. EFSA konu hakkındaki görüşünü 3 Mayıs 2016 tarihinde yayınlamıştır (EFSA 2016). Raporda, “2-MCPD, 3-MCPD ve glisidil esterlerinin bitkisel yağların rafinasyonu sırasında yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında oluşan ve karsinogen oldukları ispatlanan bileşiklerdir.” ifadesi yer almaktadır.

Dünyanın fındık üretimi için gerekli uygun hava koşullarına sahip birkaç ülkesinden biri olan Türkiye, dünya fındık üretiminde en ön sırada yer almaktadır (FAO 2017). Ülkemizde ayrıca fındık yağı üretimi de gerçekleştirmektedir. Yüksek serbest asitlik içeren ham fındık yağları genellikle fiziksel rafinasyonla işlenmekte ve deodorizasyon aşamasında yüksek sıcaklık uygulanmaktadır. Çünkü söz konusu ham fındık yağının kimyasal rafinasyonla işlenmesinde yüksek miktarda sabun kitlesi oluşmakta ve bu kıvamlı sabun kitlesi de fazla miktarlarda nötral yağ kaybına neden olmaktadır.

Deodorizasyon aşamasında uygulanan yüksek sıcaklıkların, özellikle yüksek asitli yağlarda potansiyel karsinogen oldukları belirlenen 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşturduğu bilinmektedir (Destailats vd. 2012). Üretiminde ülkemizin büyük pay sahibi olduğu fındık yağının 3-MCPD ve glisidil esterlerini içermeyecek şekilde tüketiciye sunulması son derece önemlidir. Bu kapsamda, serbest yağ asitlerinin bir ön asitlik

giderme işlemi (deasidifikasyon) ile belirli düzeye indirilmesiyle, fındık yağının kimyasal rafinasyona uygun hale gelebileceği, ayrıca fiziksel rafinasyon uygulanacak ise deodorizasyona girecek yağın düşük serbest asitli olmasının uygulanacak sıcaklığı ve süreyi düşürebileceği düşünülmüştür. Böylece ham fındık yağının kimyasal rafinasyonunda da daha düşük nötral yağ kayıplarıyla çalışılabilecektir.

Bu kapsamda tezin amacı, yüksek asitli fındık yağlarının rafinasyonu sırasında arzu edilen biyokimyasal bileşiklerin korunmasının yanında, 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunun minimuma indirilmesini sağlamak ve halen uygulanmakta olan fiziksel rafinasyona alternatif işleme teknikleri önermektir.

Yapılan literatür araştırmalarında, farklı yağlarda düşük sıcaklıklarda uygulanan deodorizasyon işleminin 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumu üzerine etkisinin izlendiği bazı yayınlara rastlanırken (Destailats vd. 2012, EFSA 2016, Pudel vd. 2016), düşük sıcaklıklarda uzun süreli deodorizasyon uygulamalarının fındık yağındaki 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumu ve giderimi üzerine etkilerini belirleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu amaçla yapılan çalışmada, ham fındık yağında bulunan yüksek orandaki serbest yağ asitleri moleküler distilasyon cihazı kullanılarak ön asitlik giderme işlemi ile (deasidifikasyon) azaltılmıştır. Bu işlemde, fındık yağında bulunan tokoferollerin korunması amacıyla minimum tokoferol kaybı ve maksimum düzeyde serbest yağ asitliği gideriminin gerçekleşmesi için distilasyon işlemleri 4 farklı basınç ve 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum sıcaklık ve basınç koşullarında ön asitliği giderilen fındık yağı örneklerine hem fiziksel hem de kimyasal rafinasyon uygulanmıştır. Buna ilaveten, ön asitlik giderme işleminin etkisinin anlaşılabilmesi için ön asitlik giderme işlemi uygulanmamış fındık yağı örneklerinde de fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulanmıştır. Rafinasyonun son aşaması olan deodorizasyon işleminin 3-MCPD ve glisidil ester oluşumu üzerine etkisini gözlemlemek üzere deodorizasyon 230°C sıcaklık 2 mbar basınç altında 3 farklı sürede (2, 4 ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Ön asitlik giderme ve rafinasyonun tüm aşamalarında (degumming, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon) yağ örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit değeri, tokoferol, digliserit,

renk, 3-MCPD ve glisidil ester analizleri yapılmıştır ve 4 farklı rafinasyon çeşidinin bahsi geçen bileşenler üzerine etkileri incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fındık Yağı

Fındık Türkiye’de en çok üretilen kabuklu yemiştir. FAO (2017) istatistiklerine göre Türkiye’de 675 000 ton fındık üretilmektedir. Türkiye %56’lık oranla dünya fındık üretiminde lider konumdadır. Türkiye’yi İtalya, Amerika Birleşik Devletleri ve Azerbaycan izlemektedir. Fındık, tadı ve kokusu sebebi ile şekerleme ve çikolata endüstrisinde çok tercih edilmektedir. Bunun yanında içerdiği yağ (%65), protein (%14) ve karbonhidrat (%16) açısından oldukça zengin bir gıdadır. Yüksek yağ içeriği sebebiyle (60.8 g/100 g⁻¹) bitkisel yağ üretiminde de kullanılabilir. Özellikle düşük kalite fındıklar fındık yağı üretiminde tercih edilmektedir (Alasalvar vd. 2003, Ozkal vd. 2005, Brufau vd. 2006, Durmaz ve Gökmen 2019).

Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemelik Yağlar Tebliği’ne (2012/29) göre fındık yağında temel olarak sırasıyla %71-91 oleik (C18:1), %5.7-22.3 linoleik (C18:2), %4.2-8.9 palmitik (C16:0) ve TED-%3.2 oranında stearik asit (C18:0) bulunmaktadır. Fındık yağındaki toplam doymamış yağ asidi miktarı doymuş yağ asitlerine kıyasla çok daha yüksektir. Tüm bitkisel yağlar arasında, tekli doymamış yağ asitlerince (oleik asit) en zengin yağlardandır. Bunun yanında ham fındık yağı insan sağlığına olumlu katkıları olan sterol (β -sitosterol), tokoferol (α -tokoferol), polifenol gibi önemli biyoaktif bileşenleri de yapısında bulundurmaktadır (Alasalvar vd. 2006).

Fındık yağı pişirme, derin kızartma ve salata sosu olarak diğer bitkisel yağların yerine kullanılabilir. Özellikle Karadeniz Bölgesi’nde birçok aile bitkisel yağ olarak fındık yağını tercih etmektedir (Alasalvar vd. 2003). Çalışmalar, doymuş yağ açısından düşük ve tekli doymamış yağ asitlerince zengin beslenmenin kandaki lipid seviyesini kontrol altında tutmada ve koroner kalp rahatsızlıklarını azaltmada etkili olduğunu göstermiştir.

Bunun yanında bu beslenme biçiminin kan basıncını, LDL kolesterol ve kandaki trigliserit (TG) oranını düşürücü, HDL kolesterolü ise artırıcı etkisi olduğu bildirilmiştir (Nydahl vd. 1994, Hu vd. 1998).

2.2 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Gıdaların birçoğu üretim aşamasında farklı ısıtma işlemlere tabi tutulmaktadır. Söz konusu işlem koşullarına bağlı olarak termal kaynaklı bulaşanlar oluşabilmektedir. Bunların bazıları gıdanın görünümünü ve duyu kalitesini iyileştirirken bazıları da gıdayı olumsuz yönde etkileyebilmekte ya da toksik etki gösterebilmektedir (Freudenstein vd. 2013). 3-MCPD ve glisidil esterleri ısıtma işlemiyle gıda bulaşanlarıdır (EFSA 2013, Li vd. 2016).

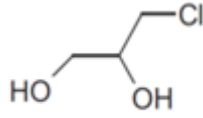
Isıtma işlemi uygulanan yağ içeren gıda ürünlerinde 3-MCPD'ye rastlanmaktadır. Yapılan çalışmalar 3-MCPD'nin soya sosu yanında tahıl, et, süt ve malt ürünlerinde de oldukça yüksek miktarda bulunduğunu göstermiştir. Tahıl ürünlerinden özellikle bisküvi, kraker ve ekmek en yüksek 3-MCPD içeriğine sahiptir (Hamlet vd. 2002). Ek olarak keçi ve inek sütünden elde edilen süt tozlarında hatta insan sütünde dahi 3-MCPD esterleri tespit edilmiştir (Zelinkova vd. 2008). Palm yağı kullanılarak yapılan bir kızartma işleminde, kızartılmış patatesten bağlı 3-MCPD miktarı 0.65–1.92 mg/kg değerleri arasında bulunmuştur. Tespit edilen 3-MCPD'nin kızartma işleminden değil kızartma yağından kaynaklandığı öne sürülmüştür (Zelinkova vd. 2009).

Almanya'daki marketlerden temin edilen bebek maması örneklerinde 3-MCPD miktarı 0.25-0.65 mg/kg arasında bulunmuştur (Wöhrlin 2015). EFSA (2016) tarafından yürütülen araştırmada soya sosu, cips, çerez, kraker, bisküvi, kek, çeşitli pastane ürünleri, tütülenmiş et ve balık ürünleri, bebek mamaları, rafine bitkisel yağlar, margarinler ve hayvansal yağlarda 3-MCPD ve glisidole rastlanmıştır. Çizelge 2.1'de farklı gıda ürünlerinde tespit edilen 3-MCPD ve glisidol miktarları yer almaktadır.

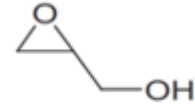
Çizelge 2.1 Farklı gıda ürünlerine ait 3-MCPD ve glisidol miktarları (mg/kg) (EFSA 2016)

Gıda Grupları	Toplam 3-MCPD	Glisidol
Toz şeklinde bebek maması	0.10	0.09
Ekmek	0.03	0.01
Kahvaltılık müsli	0.10	0.08
Kurabiye	0.20	0.11
Hamur işi pastalar	0.11	0.02
Mayalı pastalar	0.13	0.08
Kızartılmış ya da pişmiş balık	0.04	0.03
Kızartılmış et	0.02	0.04
Tütsülenmiş balık	0.02	0.00
Tütsülenmiş et	0.02	0.03
Patates cipsi	0.22	0.11

Genellikle yağ asitleriyle esterleşmiş formda bulunan bu bileşikler, az miktarda da serbest formda bulunabilmektedir (Svejkovska vd. 2004). 3-MCPD'nin serbest formu ilk kez 1978 yılında (Velišek vd. 1978), bağlı formu (yağ asitleriyle esterleşmiş hali) ise 1980 yılında Davidek vd. tarafından tespit edilmiştir. Bahsi geçen her iki form da soya sosunda bulunan asit-hidrolize bitkisel proteinlerde belirlenmiştir. Aralık 2007'de bebek mamalarında 3-MCPD esterlerinin yüksek miktarları rapor edilmiş (CVUA 2007) ve insan sütündeki varlığı saptanmıştır (Zelinková vd. 2008). Şekil 2.1 ve 2.2'de 3-MCPD ve glisidolün kimyasal yapıları, çizelge 2.2 ve 2.3'te ise sırasıyla 3-MCPD ve glisidolün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

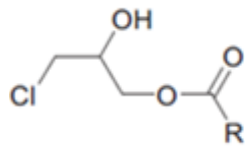


3-MCPD

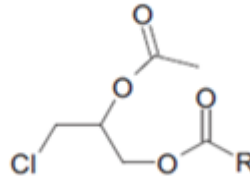


Glisidol

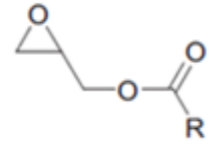
Şekil 2.1 Serbest 3-MCPD ve glisidolün kimyasal yapıları (EFSA 2016)



3-MCPD monoester



3-MCPD diester



Glisidil ester

Şekil 2.2 3-MCPD ve glisidil esterlerinin kimyasal yapıları (R=yağ asidi) (EFSA 2016)

Çizelge 2.2 3-MCPD'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (IARC 2013)

Formül	$C_3H_7ClO_2$
Relatif moleküler ağırlık	110.54
Kaynama noktası	114-120°C (760 mm Hg)
Erime noktası	213°C
Yoğunluk	1.3218 g/cm ³ (20°C'de)
Refraktif indeks	1.4831 (20°C'de)
Çözünürlük	Su, alkol, dietileter ve aseton
Buhar basıncı	0.195-5.445 mmHg (50-100°C'de)

Çizelge 2.3 Glisidil esterlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (IARC 2000)

Formül	C ₃ H ₆ O ₂
Relatif moleküler ağırlık	74.08
Kaynama noktası	162°C
Erime noktası	-54°C
Yoğunluk	1.143 g/cm ³ (25 °C’de)
Çözünürlük	Su, alkol, keton, eter ve aromatik hidrokarbonlar (alifatik hidrokarbonlarda neredeyse hiç çözünmez)
Buhar basıncı	120 Pa (25 °C’de)

2.3 3-MCPD ve Glisidil Esterleri ile İlgili Toksikolojik Çalışmalar

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC 2000, IARC 2013) 3-MCPD’yi Grup 2B (insanlarda olası karsinojen), glisidolü ise Grup 2A (insanlarda muhtemel karsinojen) olarak sınıflandırmıştır. Dolayısıyla 3-MCPD ve glisidil esterleri ile ilgili toksikolojik çalışmalar son yıllarda ivme kazanmıştır.

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda, 3-MCPD’nin karsinojenik etkisi tespit edilmiştir. Yapılan kısa süreli çalışmalarda kanda, böbreklerde ve spermde çeşitli toksikolojik etkilere, uzun dönem çalışmalarda ise farelerde tümöre neden olduğu gözlenmiştir. Glisidil esterlerinin ise hücrelerde karsinojenik etkinin yanı sıra genotoksik etkilere de sebep olduğu tespit edilmiştir (Bakhiya vd. 2011, Buhrke vd. 2011, Matthäus vd. 2011, Schilter vd. 2011, Abraham vd. 2013).

Abraham vd. (2013)’nin deney hayvanları üzerinde yaptığı çalışmada in vivo ortamda 3-MCPD esterlerinin serbest 3-MCPD formuna geçtiği gözlenmiştir. 3-MCPD esterleri

gastrointestinal kanalda enzimler tarafından hidrolize olarak serbest forma geçmekte ve daha sonra kan, dokular ve organlara dağılmaktadır. Barocelli vd. (2011) tarafından yapılan 90 günlük toksikoloji çalışmasında, serbest 3-MCPD'nin en çok böbreklere ve erkek/kadın üreme organlarına zarar verdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Almanya Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR) 3-MCPD ve glisidil esterlerine bebek gıdalarında rastlandığını ve bebeklerin bu kontaminantlara karşı daha duyarlı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca bu bileşenleri yüksek oranda içeren bebek mamaları ile beslenen bebeklerin 3-MCPD için belirlenen maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarını geçebileceği (2µg/kg vücut ağırlığı) belirtilmiştir (BfR 2007).

2.4 3-MCPD ve Glisidil Esterlerine Ait Yasal Düzenlemeler

IARC ve bilim insanları tarafından yapılan toksikolojik çalışmalar, 3-MCPD'nin ve glisidolün karsinojenik etkileri olan bileşikler olduğunu göstermiştir. Bu sebeple bu bileşenler için limit değerlerin belirlenmesi ve bu yasal limitlere uygun üretim yapılması büyük önem taşımaktadır.

Soya sosu ve asit hidrolize soya proteini için maksimum 3-MCPD limiti değeri 20 µg/kg olarak belirlenmiştir (EU 2018). Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'nde soya sosu ve asit hidrolize soya proteini için aynı limit değerler yer almaktadır (Anonim 2011).

3-MCPD için daha önce önerilen 2 µg/kg vücut ağırlığı olan günlük tolere edilebilir limit değerinin 0.8 µg/kg vücut ağırlığı değerine düşürülmesi gerektiği EFSA'nın 2016 yılında hazırladığı kapsamlı risk değerlendirme raporunda bildirilmiştir. Ancak daha sonra JECFA (Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi) tarafından yapılan itiraz nedeniyle, JECFA ve EFSA birlikte risk değerlendirmesi yapmış ve 3-MCPD için maksimum tolere edilebilir günlük alım (TDI) miktarını yeniden 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak açıklamıştır (EFSA 2018).

Avrupa Komisyonu'nun 12 Eylül 2016 tarihli toplantısında, tüm katı ve sıvı yağlarda glisidil esterleri için üst limit olarak 1 ppm önerisi yapılmış ve 2017 Eylül ayına kadar geçiş süreci verilmiştir. Avrupa Komisyonu'nun (2018) yaptığı son komisyon düzenlemesi (EC 1881/2006) ile bitkisel yağlarda glisidil esterleri için limit değer 1 mg/kg olarak, bebek mamaları ve ilaç sektöründe kullanılacak yağlarda ise 0.5 mg/kg olarak belirlenmiştir.

2.5 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Oluşumu

3-MCPD ve glisidil esterlerinin yemeklik yağlardaki varlığı ilk defa 2006 yılında Zelinkova vd. tarafından rapor edilmiştir. Günümüzde 3-MCPD ve glisidil esterlerinin yağların rafinasyonu sırasında meydana geldiği, birçok araştırmacı tarafından gösterilmiş ve özellikle deodorizasyon aşamasının bu oluşumda kritik öneme sahip olduğu tespit edilmiştir (Zelinkova vd. 2006, Franke vd. 2009, Matthäus vd. 2011, Šmidrkal vd. 2016).

3-MCPD ve glisidil esterleri daha çok monogliserit (MG) ve digliserit (DG) varlığında oluşmaktadır (Freudenstein vd. 2013). MG ve DG asidik koşullarda glisidil esterleri ve açiloksonyum iyonları oluşturabilmektedir. Açiloksonyum iyonları ile klorun nükleofilik reaksiyonu 3-MCPD esterlerinin oluşumuna sebep olabilmektedir. 3-MCPD esteri oluşumunu etkileyen temel etmenlerin klor iyonları, açilgliseroller, sıcaklık ve süre olduğu rapor edilmiştir (Bansal vd. 2010).

Bazı bitkisel yağlarda tespit edilen 3-MCPD ester miktarları çizelge 2.4'de verilmiştir. Çizelgede rafine yağların ham yağlara kıyasla daha yüksek miktarda 3-MCPD ester içerdikleri görülmektedir. Araştırmacıların yaptıkları çalışmalar sonucu palm yağının çizelge 2.4'de yer alan yağlar arasında en yüksek 3-MCPD ester miktarına sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 2.4 Farklı bitkisel yağlarda tespit edilen 3-MCPD ester miktarları (mg/kg)

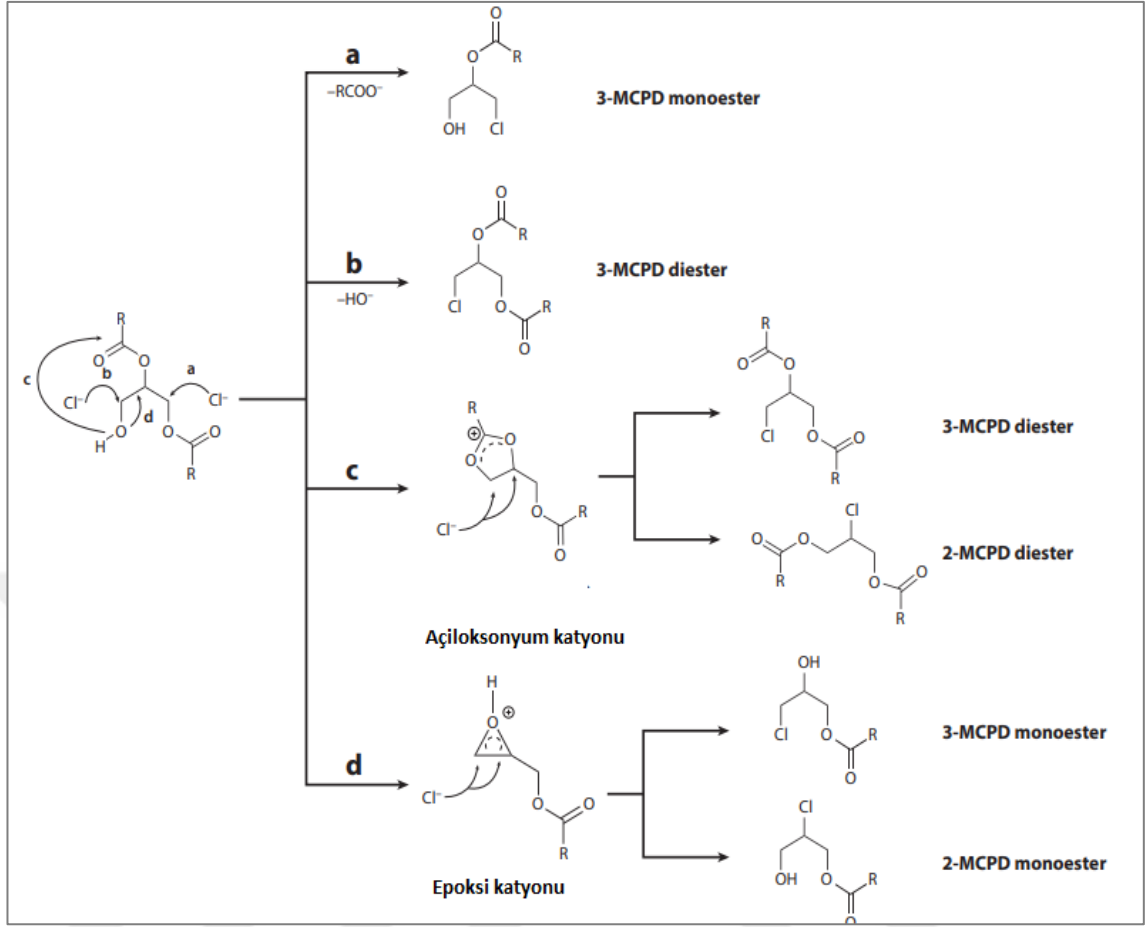
Yağ Çeşidi	3-MCPD ester	Kaynak
Rafine		
Zeytinyağı	1.38-1.63	(Weißhaar 2008)
Ayçiçek yağı	0.504 – 1.044	(Li vd. 2015a)
Fıstık yağı	0.450 – 1.187	(Li vd. 2015a)
Aspir yağı	1.4	(Weißhaar ve Perz 2010)
Hindistan cevizi yağı	0.6	(Weißhaar ve Perz 2010)
Kanola yağı	0.226 – 1.069	(Li vd. 2015a)
Susam yağı	0.651 – 1.344	(Li vd. 2015a)
Soya yağı	0.224 – 1.090	(Li vd. 2015a)
Mısır yağı	0.219 – 1.826	(Li vd. 2015a)
Palm yağı	3.5-4.9	(Hrncirik ve van Dujin 2011)
Margarin	0.789 – 1.602	(Li vd. 2015a)
Palm çekirdeği yağı	0.2-0.9	(Kuhlmann 2011)
Ham		
Ayçiçek yağı	<0.025 – 0.098	(Li vd. 2015a)
Fıstık yağı	<0.025 – 0.083	(Li vd. 2015a)
Kanola yağı	<0.025 – 0.438	(Li vd. 2015a)
Susam yağı	<0.025 – 0.356	(Li vd. 2015a)
Soya yağı	<0.025 – 0.109	(Li vd. 2015a)

Çizelge 2.5’de ise bazı bitkisel yağlara ait glisidil ester miktarları verilmiştir. Farklı araştırmacıların çalışmalarından derlenen bu tabloda en yüksek glisidil ester miktarı palm yağında tespit edilmiştir. Ancak sonuçlar değerlendirilirken her araştırmacının farklı analiz metodu kullanmış olabileceği ve bunun yanında yağların üretim koşullarının farklı olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 2.5 Farklı bitkisel yağlarda tespit edilen glisidil miktarları (mg/kg)

Yağ Çeşidi	Glisidil ester	Kaynak
Palm yağı	9.26-9.40	(Blumhorst vd. 2013)
Palm yağı	25.60-28.00	(Shiro vd. 2011)
Palm yağı	30.20	(Steenbergen vd. 2013)
Palm yağı	0.30-18	(Kuhlmann 2011)
Palm olein	15.60	(Haines vd. 2011)
Soya yağı	1.56	(Steenbergen vd. 2013)
Zeytinyağı	4.31	(Steenbergen vd. 2013)
Mısır yağı	2.09	(Hori vd. 2012)
Kanola yağı	0.01-1.10	(Kuhlmann 2016)
Hindistan cevizi yağı	0.50-3.00	(Kuhlmann 2011)
Susam yağı	1.30-3.70	(Haines vd. 2011)
Ceviz yağı	0.70-1.40	(Kuhlmann 2011)
Badem yağı	0.03	(MacMahon vd. 2013)
Üzüm çekirdeği yağı	0.14-3.02	(MacMahon vd. 2013)

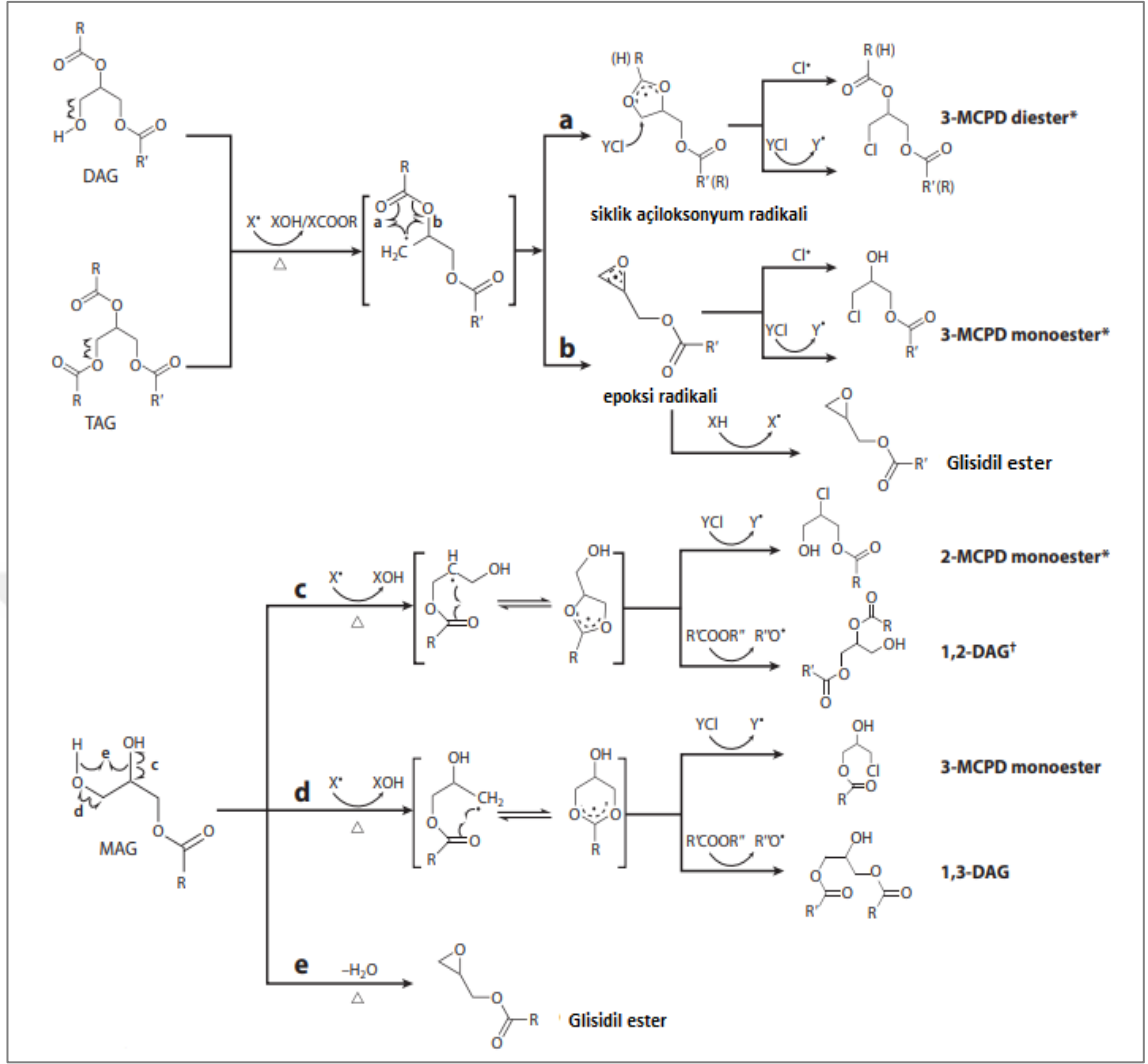
Şekil 2.3 ve şekil 2.4’te 3-MCPD ve glisidil ester oluşum mekanizmaları verilmiştir. Rahn ve Yaylayan (2011), 3-MCPD mono ve di-yağ asidi esterlerinin oluşumu arkasındaki dört olası moleküler mekanizmayı; nükleofilik yapı içeren bir klor anyonunun RCOO^- (şekil 2.3, yol a) veya HO^- (şekil 2.3, yol b) gruplarına saldırarak onlarla yer değiştirmesi, açiloksonyum katyon ara maddesinin oluşmasının ardından klor anyonunun sn-3 veya sn-2 karbonlarına saldırması ile nükleofilik halka açma reaksiyonu gerçekleşmesi ve sırasıyla bir 3-MCPD veya 2-MCPD diesterleri oluşması (şekil 2.3, yol c), epoksi halka ara ürününün oluşmasının ardından bir klor anyonunun sn-3 veya sn-2 karbonlarına saldırması ile nükleofilik halka açma reaksiyonu gerçekleşmesi ve sırasıyla bir 3-MCPD veya 2-MCPD monoesterleri oluşması (şekil 2.3, yol d) olarak özetlemiştir.



Şekil 2.3 Katyon aracılı 3-MCPD ester oluşum mekanizması (Gao vd. 2019)

Şekil 2.4'te üst kısım epoksi (yol a) ve siklik açiloksonyum (yol b) serbest radikali aracılığıyla TG ve DG'den olası 3-MCPD diester, 3-MCPD mono ester ve glisidil ester oluşumu gösterilmektedir. Alt kısımda ise MG'den siklik açiloksonyum ve serbest radikal aracılı reaksiyonlar ile 2-ve 3-MCPD mono ve diesterleri, 1-2 DG, 1-3DG ve glisidil ester oluşumu görülmektedir (c, d, e yolları).

Zhang vd. (2015), TG'lerin düşük nem ve yüksek sıcaklık koşulları altında bir siklik açiloksonyum veya bir glisidil ester radikal ara maddesi vasıtasıyla 3-MCPD mono ve diester oluşumunun potansiyel öncüleri olduğunu bildirmiştir.

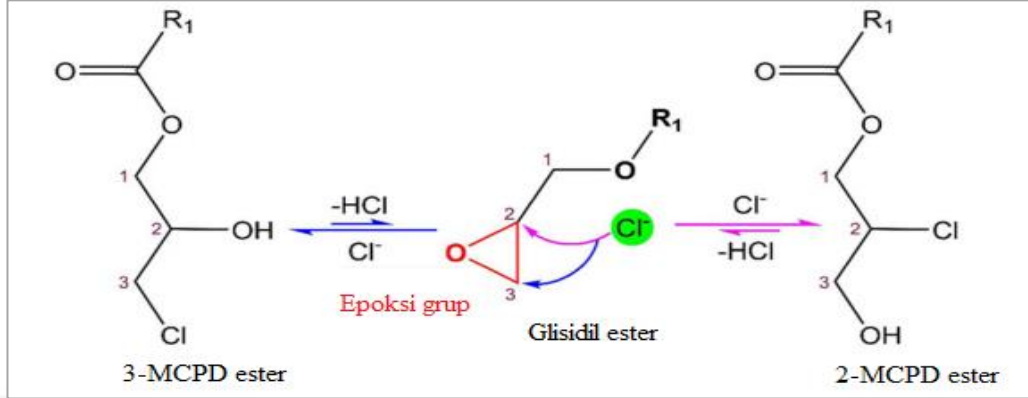


Şekil 2.4 Serbest radikal aracılı 3-MCPD ester, 2-MCPD ester ve glisidil ester oluşum mekanizması (Gao vd. 2019)

(MAG: Monoağılgiserol, DAG: Diağılgiserol, TAG: Triağılgiserol, X:L, LO; Y:H, Cl, C₆H₅Cl₅, Na, K, FeCl₃, FeCl₂, CuCl₂, ZnCl₂)

Bazı çalışmalar glisidol ve 3- MCPD arasında gerçekleşen iki yönlü dönüşüm sürecinin sadece serbest formlarında değil, aynı zamanda bunların esterleşmiş formlarında klorür iyonlarının varlığında da gerçekleşebileceğini göstermiştir (şekil 2.5) (Weisshaar ve Perz 2010, Destailats vd. 2012, Shimizu vd. 2012, Ermacora ve Hrnçirik 2014). Glisidolün 3-MCPD'ye dönüşüm oranı, klor iyonu varlığında asidik şartlar altında 3-MCPD'nin glisidole dönüşüm oranından daha yüksek bulunmuştur (Kaze vd. 2011).

Glisidil esterinin asidik koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda MG ve DG'den oluştuğu saptanmıştır (Hamlet vd. 2011).



Şekil 2.5 Glisidil esterlerinin 3-MCPD ve 2-MCPD'ye dönüşüm mekanizması (Cheng vd. 2017)

Bitkisel yağların birçoğu mekanik ya da solvent ekstraksiyonu sonrasında insan tüketimine ve endüstriyel gıda üretimine uygun değildir. Çünkü yağ ile ekstrakte edilen minör bileşenler ürünün duyuşal, beslenme ve teknolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ham yağın rafinasyonu ile bu bileşenler uzaklaştırılmakta ve yağlar insan tüketimine ve gıda endüstrisinin kullanımına uygun hale gelmektedir (Kayahan 2005). Rafinasyon işlemi degumming (yapışkan maddelerin alınması), nötralizasyon (serbest asitlerin giderilmesi), ağartma (renk giderme) ve deodorizasyon (koku giderme) olmak üzere temelde 4 basamaktan oluşur. Rafinasyonun son basamağı olan deodorizasyon işlemi hidrokarbonlar, PAH'lar (polisiklik aromatik hidrokarbonlar), pestisitler, serbest asitler ve uçucu bileşenleri uzaklaştırmak üzere yağ çeşidine bağlı olarak 240-270°C'de uygulanan bir buhar distilasyon işlemidir (Matthäus vd. 2011). Yağlar yüksek sıcaklık uygulamasına maruz kaldıklarından, deodorizasyon işlemi yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumundan sorumlu tutulmaktadır (Hrncirik ve van Dujin 2011).

Zelinkova vd. (2006) 3-MCPD oranlarını sızma zeytinyağında 75 µg/kg, rafine zeytinyağında ise 1464 µg/kg olarak tespit etmiştir. Rafine yağlara uygulanan sıcaklık nedeniyle sızma yağlara kıyasla rafine edilmiş yağlarda daha fazla miktarda 3-MCPD ve glisidil ester gözlenmiştir.

3-MCPD'nin oluşumuna etki eden temel faktörler klor iyonları, gliserol, TG, DG, MG ve ayrıca sıcaklık ve süre olarak sıralanmıştır. Özellikle MG ve DG'in yağ içerisindeki oranı arttıkça 3-MCPD oluşumunda da lineer bir artış olduğu bildirilmiştir (ILSI 2009).

Bitkisel yağlar deodorizasyon işleminden önce TG, DG, MG, serbest yağ asidi ve klorlu bileşenler içermektedir. Klor iyonu ekstraksiyon veya pres sırasında bitki kısımlarından, serbest hidrojen klorür (HCl) ise yağın ağartılması sırasında ağartma toprağından gelmektedir (Collison 2010).

Freudenstein vd. (2013) 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunu tetikleyen prekürsörlerin etkisini ayrı ayrı tespit etmek amacıyla 240°C'de klor iyonlarının varlığında ve yokluğunda tri-, di- ve monooleini sıcaklık testine tabi tutmuştur. Ortamda klor iyonu bulunmadığında glisidil esterleri genellikle di- ve monooleinden oluşmuştur. 3-MCPD esterlerinin oluşumu ise klor iyonu varlığında di- ve monoolein tarafından gerçekleşmiştir. Trioleinin deodorizasyon sıcaklığı boyunca stabil kaldığı ve çok az miktarda ester oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla di- ve monooleinin 3-MCPD ve glisidil ester oluşumunda etkin prekürsörler olduğu sonucuna varılmıştır.

Bitkisel yağ çeşitlerinin ester oluşum kapasiteleri farklılık göstermektedir. 2 saat boyunca yüksek sıcaklık uygulanan yağlardan avokado yağı, natürel sızma zeytinyağı, kanola yağı, soya yağı ve palm çekirdeğı yağı sadece düşük miktarlarda 3-MCPD ve glisidil esteri içerirken; palm yağı, mısır yağı ve hindistan cevizi yağında bu oran 14 mg/kg'a kadar çıkmıştır (Matthäus ve Pudiel 2013).

Destailats vd. (2012) farklı deodorizasyon sıcaklıklarının 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumu üzerine etkilerini araştırmış, 200°C'nin ester oluşumları için kritik sıcaklık olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde özellikle glisidil esterlerinin çok daha hızlı oluştuğunu tespit etmiştir.

2.6 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Oluşumunun Azaltılması ile İlgili Yapılan Çalışmalar

3-MCPD ve glisidil esterlerini içeren rafine bitkisel yağlar doğrudan tüketilmekte ya da çeşitli gıdaların üretiminde kullanılmaktadır. Bahsi geçen bulaşanları içeren gıdaların ve yağların tüketilmesinin sağlığa zararlı olduğu uluslararası otoritelerce bildirilmiştir. Bu nedenle, rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunun engellenmesi ve var olanların ise uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterlerini azaltmada, söz konusu bulaşanların oluşum mekanizmalarının ve olası prekürsörlerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Konu hakkında yapılan çalışmalardaki azaltma stratejileri: rafinasyon işlemine girmeden önce bulaşanların olası prekürsörlerinin elimine edilmesi, rafinasyondaki degumming, ağartma, nötralizasyon ve deodorizasyon basamaklarında işlem koşullarının kontrol altına alınması ve rafinasyon sonrası farklı uygulamalarla mevcut bulaşanların minimize edilmesi olarak özetlenebilir (Cheng vd. 2017, Oey 2019).

3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumuna neden olan prekürsörlerin hammaddedeki varlığı iklim, toprak, gübreleme, hasat işlemleri ve saklama koşullarından doğrudan etkilenmektedir. Yapılan bir çalışmada Gana'dan temin edilen palm yağlarında glisidil ester oranı sadece 1.3 mg/kg iken, Malezya'dan temin edilen yağ örneklerinde 14 mg/kg olarak bulunması da bu sebeplerden dolayıdır. Yağ üreticileri, 3-MCPD ve glisidil esterlerinin azaltılmasına bitkilerin seçimi ve uygun ekim koşullarının belirlenmesi ile başlamalıdır. İyi tarım uygulamalarının yapılması, hasat zamanına dikkat edilmesi, çürük meyvelerden kaçınılması ve lipaz enziminin etkinliğini azaltmak için meyvelerin toplanması ve işlenmesi arasındaki sürenin minimum olması elzemdir. Bu enzimin etkinliğinin azaltılması, 3-MCPD ve glisidil ester oluşumuna neden olan kısmi gliseritlerin (MG ve DG) oluşumunu da azaltmaktadır (Matthäus vd. 2011).

Palm yağı diğer bitkisel yağlara kıyasla daha fazla DG (ortalama %6.5) içermektedir. Bu durum, palm yağının neden 3-MCPD ve glisidil esteri oluşumuna daha hassas olduğu sorusunu açıklamaktadır. Yüksek oranda su içeren yağlı hammaddelerde lipaz enziminin aktivitesi de yüksek olmakta ve TG'in hızlı hidrolizi ile yüksek miktarda DG meydana

gelebilmektedir. Palm yağı rafinasyon işlemine ne kadar az DG ile girerse 3-MCPD ve glisidil ester oluşumunda da o oranda azalma sağlanabilmektedir. Bunu başarmak için temel şart hammaddenin dikkatli seçilmesi (özellikle palm meyvesi) ve paketlenmesi işlemleridir. Ayrıca hızlı hasat ve sterilizasyon işlemlerine de önem verilmelidir (Matthäus vd. 2013).

Hammaddedeki klorlu bileşenler 3-MCPD esterlerinin oluşumunda rol alan en önemli prekürsörlerdendir (FEDIOL 2015). Bu oluşumu azaltmak için klor içeren bileşenler rafinasyon öncesinde ham yağdan uzaklaştırılmalıdır. Ham yağlarda klorlu bileşenleri azaltmak için yağlar çeşitli çözücülerle yıkanabilmektedir. Craft vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, ham palm yağı deodorizasyon işleminden önce etanol:su (1:1) ile yıkanmış ve 3-MCPD ester miktarının yaklaşık %30 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte en iyi etki palm meyvesi pulpunun yağ ekstraksiyonu öncesi yıkanması ile elde edilmiştir. Yıkama işlemine tabi tutulmamış deodorize palm yağına kıyasla ester miktarında %95 oranında azalma gözlenmiştir.

Farklı bir çalışmada klor iyonlarını uzaklaştırmak için ham palm yağı su ve/veya etanol ile yıkanarak 3-MCPD esterleri %20-30 oranında azaltılmıştır (Matthäus vd. 2011). Sonuç olarak, ham bitkisel yağların polar çözücülerle (kloruz su veya etanol:su) yıkanması, suda çözünen klorü uzaklaştırmakta, böylece 3-MCPD ester oluşumu azaltılabilmektedir (Codex 2018).

Ramli vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, degumming işleminde su (%2) ve farklı konsantrasyonlarda fosforik asit (%0.02-0.1) uygulaması yapılırken, ağartma işleminde ise %1 oranında 6 farklı (nötral ve asit ile aktiveleştirilmiş) ağartma toprağı kullanılmıştır. Sonuç olarak ham palm yağında 3-MCPD esterleri tespit edilemezken, fosforik asitle degum edilmiş (%0.1) ve asit ile aktiveleştirilmiş toprakla ağartılmış rafine yağlarda yüksek seviyede (3.89 ppm) 3-MCPD esterlerinin oluştuğı gözlenmiştir. Buna karşın su ile degum edilmiş ve nötral ağartma toprağı ile ağartılmış yağlarda esterlerin daha düşük seviyede (0.25 ppm) oluştuğı görülmüştür. Bulgular değerlendirildiğinde, degumming işlemi sırasında asit kullanımının 3-MCPD ester prekürsörlerinin oluşumunu aktive ettiğı ve daha yüksek miktarda ester oluşumuna sebep olduğunu sonucuna varılmıştır.

Nötralizasyon işleminden sonra sabunların giderilmesi amacıyla bir kez veya daha fazla su ile yıkama işleminin uygulanması, 3-MCPD ester içeriğinin azalmasını sağlamaktadır. Yıkama işlemi ile klorlu bileşiklerin azaldığı belirtilmiştir. İlave olarak, serbest asitlik kostik yoluyla nötralize edildiğinde, deodorizasyon işlemi fiziksel rafinasyonda uygulanan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir ve bu durum ester oluşumunun azalmasını sağlamaktadır (FEDIOL 2015).

Matthäus vd. (2011), deodorizasyonda sıyrıcı buhar oluşumunda su yerine farklı oranlarda formik asit çözeltisi (%5 ve %10) kullanarak ester oluşumlarındaki azalmayı incelemiştir. Formik asit kullanımı glisidil ester oluşumunu yaklaşık %35 azaltmıştır. 3-MCPD esterlerindeki azalma ise sırasıyla %20 ve %40 oranlarında gerçekleşmiştir. Yüksek konsantrasyonda formik asit kullanımı, düşük ester içeriğiyle sonuçlanmıştır.

3-MCPD ve glisidil esterlerinin azaltılması amacıyla moleküler distilasyon tekniğini kullanan sadece bir çalışmaya rastlanmıştır (Pudel vd. 2016). Bu çalışmada moleküler distilasyon tekniği deodorizasyondan önce serbest asitler ile birlikte MG ve DG'lerin uzaklaştırılması için bir ön işlem olarak kullanılmıştır. Çalışmada palm yağındaki 3-MCPD ve glisidil esterlerinin azaltılması, bunun yanında geleneksel deodorizasyon ile kıyaslanabilir yağ kalitesi elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada, ham palm yağına fiziksel rafinasyon uygulanmıştır. Kurutma, degumming ve ağartma işlemlerinden geçirilen ham palm yağı, daha sonra 260°C'de, %1 su oranında kullanılarak, 2-3 mbar mutlak basınçta 90 dk süresince deodorize edilmiştir. Moleküler distilasyon yönteminde ise kurutma, degumming, ağartma ve filtrasyon işlemleri uygulanmış palm yağına sabit basınçta (3-10 mbar) farklı distilasyon koşulları (kondenser ve evaporator sıcaklıkları, karıştırma hızı ve pompa frekansları) uygulanarak optimum yağ kalitesi ve minimum 3-MCPD ve glisidil ester miktarı için en iyi model elde edilmeye çalışılmıştır. Bulgular, moleküler distilasyon yöntemiyle elde edilen palm yağında 3-MCPD esterlerinin oluşmadığını göstermiştir. Buna karşın çok düşük miktarda glisidil esteri tespit edilmiştir. Bunun yanında kimyasal kalitesi geleneksel yöntemle elde edilen yağ ile oldukça benzerdir. Ancak yağın tat, koku ve özellikle renginin geleneksel yöntemle kıyasla negatif özellik gösterdiği saptanmıştır. Bu soruna çözüm olarak moleküler distilasyon sonrası ılımlı deodorizasyon uygulanmıştır (160-200°C) ve 180°C'de 120 dk'da yağın tat ve

kokusunun iyileştirildiği görülmüştür. Fakat bu uygulama sonunda yağın turuncu-kırmızı rengi giderilememiştir. Araştırmacılar bu durumu palm yağının renginden sorumlu olan karotenoidlerin düşük sıcaklıkta uygulanan moleküler distilasyonda ve post deodorizasyonda bozulmadığı şeklinde açıklamıştır. Karotenoidler geleneksel rafinasyon sırasında 240°C’de giderilebilmektedir.

Rafine yağlarda 3-MCPD ve glisidil ester bileşiklerinin moleküler distilasyon kullanılarak azaltılmasıyla ilgili 2016 yılında alınmış bir patent mevcuttur (Mellerup 2016). Bu patentte, 0.001-3 mbar basınç ve 200-280°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Uygulanan yüksek vakum ve sıcaklıklarda söz konusu bulaşanların rafine yağlardan uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir.

Ozdikiciler vd. tarafından yürütülen çalışmada (2016), buhar distilasyonu parametreleri (sıcaklık, basınç ve su akış hızı) optimize edilerek, zeytinyağı ve pirina yağının 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunun azaltılması hedeflenmiştir. Natürel zeytinyağı eldesinde herhangi bir sıcaklık uygulaması bulunmadığında, buhar distilasyonu öncesinde zeytinyağında 3-MCPD ve glisidil esterlerine rastlanmamıştır. Ancak pirinaya, yağ ekstraksiyonu öncesinde kurutma işlemi (yaklaşık 300-400°C’de) uygulandığından yağda 4.1 mg/kg oranında 3-MCPD ve glisidil esterleri tespit edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışması ile 3-MCPD ve glisidil esterleri minimize edilme çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre zeytinyağı için buhar distilasyon sıcaklığı: 230°C; su akış hızı: 1.2 ml/dak; basınç: 4 mbar, pirina yağı için ise buhar distilasyon sıcaklığı:230°C; su akış hızı: 1 ml/dk; basınç 2 mbar olarak uygulandığında yağlardaki 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarı minimize edilebilmiştir.

Bornscheuer ve Hesseler’in (2010) yaptıkları çalışmada, 3-MCPD’nin uzaklaştırılması için 3-MCPD esterlerinin gliserole degradasyonu ile enzimatik bir yol izlenmiştir. 3-MCPD yağ asidi esterleri öncelikle lipaz ile serbest 3-MCPD’ye hidrolize edilmiş, daha sonra oluşan serbest 3-MCPD HHD (halohidrin dehalojenaz) ile epokside ve ardından EH (epoksit hidrolaz) kullanımıyla gliserole hidroliz olmuştur. Bu iki enzim ilavesi ile 3-MCPD toksik olmayan gliserole dönüştürülmüş ve reaksiyon sonunda ortamdaki 3-MCPD çok önemli oranda uzaklaştırılmıştır.

Strijowski vd. (2011) tarafından farklı adsorban maddeler kullanılarak 3-MCPD esterleri ve ilişkili maddelerin palm yağından uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada 9 farklı ticari inorganik adsorban madde seçilmiş ve bu maddelerin rafine palm yağından bulaşanları azaltma yetenekleri test edilmiştir. Bu adsorbanlardan sadece birkaçı palm yağında polar bileşiklerin (MG, DG) azalmasını sağlamıştır. Özellikle AMS2 (amorf magnezyum silikat, %70 magnezyum silikat) ve Z2 (sönmüş zeolit, <%1 su)'nin bu bulaşan miktarlarını %25-40'a kadar azalttığı gözlenmiştir. Buna karşın, diğer ticari adsorbanların ya polar bileşenler üzerine ihmal edilebilir düzeyde etkileri olduğu (silikon oksit, sodyum alüminyum silikat) ya da miktarlarını artırıcı etkileri (amorf magnezyum silikat, sentetik kalsiyum silikat) olduğu tespit edilmiştir.

Li vd. (2015b) tarafından, bütillendirilmiş hidroksi tolüen (BHT), bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA), tersiyer bütillhidrokinon (TBHQ), propil gallat (PG), L-askorbil palmitat (AP) ve α - tokoferol'ün 3-MCPD ester oluşumunu azaltma etkileri araştırılmıştır. Bulgular, çalışmada kullanılan tüm antioksidanların 3-MCPD ester oluşumunu azaltmada etkili olduğunu göstermiştir. TBHQ'nun %40 ile en yüksek, α - tokoferol'ün ise %20 azaltma oranıyla en düşük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. TBHQ, PG ve AP'nın pratikte 3-MCPD esterlerini azaltmada potansiyel inhibitör olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

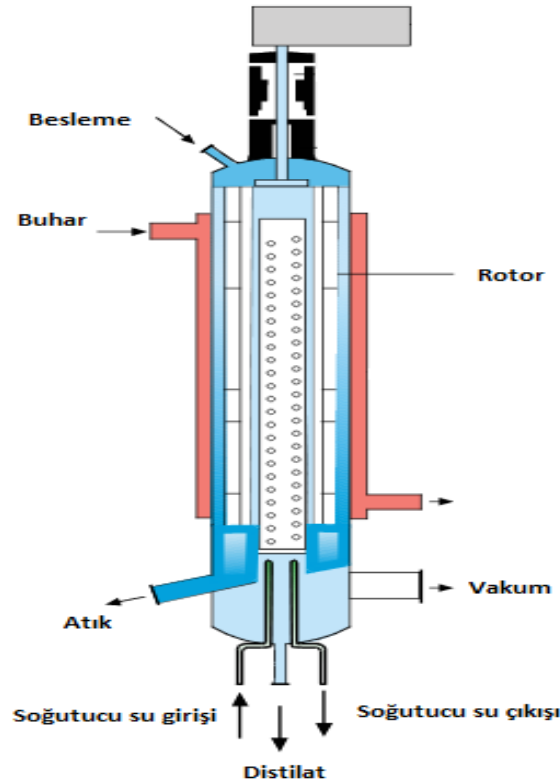
2.7 Moleküler Damıtma

Moleküler distilasyon termal olarak stabil olmayan ve düşük uçuculuğa sahip bileşenlerin saflaştırılmasında kullanılan en güvenli, ekonomik ve uygun yöntemdir. Moleküler distilasyon cihazları kimya, petro-kimya, eczacılık, yağ, biyodizel ve gıda işleme endüstrilerince kullanılmaktadır. Bunun yanında bilimsel çalışmalarda düşük sıcaklık stabilitesine sahip ancak yüksek molekül ağırlıklı, yüksek kaynama noktasına sahip ve yüksek viskoziteli organik kimyasalları saflaştırma ve konsantre etme işlemlerinde de kullanılabilmektedir (Kappenberger 1990, Lutişan ve Cvengroš 1995, Winter vd. 2007).

Zhang vd. (2013) evaporasyon sıcaklığı, besleme hızı ve sıcaklığı gibi moleküler distilasyon parametrelerinin omega 3 yağ asitlerinin konsantrasyonu üzerine etkisini

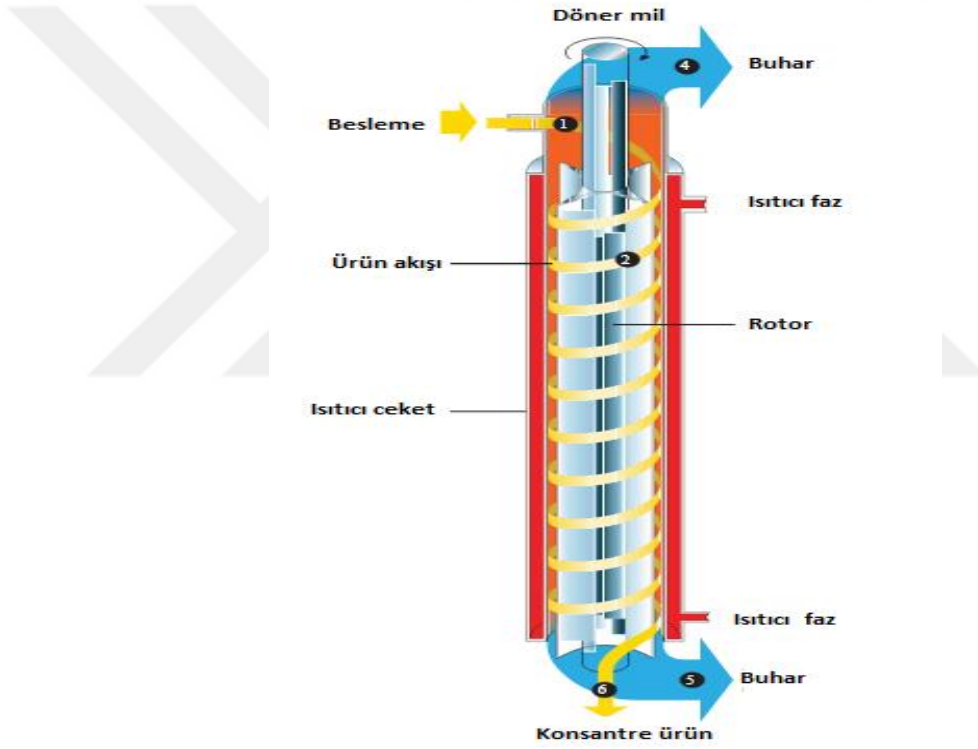
incelemiştir. Batistella ve Wolf-Maciel (1998) palm yağından karotenoidlerin eldesinde, Martins vd. (2006) soya yağından serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasında, Shi vd. (2007) palm yağından tokotrienol ve diğer minör bileşenlerin eldesinde, Fregolente vd. (2006) soya yağından kısmi gliseritlerin (MG ve DG) ayrılmasında, Meyer vd. (2011) pestisitlerin kolza yağı deodorize distilatından uzaklaştırılmasında, Altuntas vd. (2018) fındık yağından yüksek saflıkta oleik asit eldesinde, Kantekin-Erdogan vd. (2019) rafine zeytinyağından MG'lerin ayrılarak saflaştırılmasında moleküler distilasyondan faydalanmıştır.

Moleküler distilasyon tekniğinde kısa yollu ve ince film olmak üzere iki farklı evaporatör kullanılabilmektedir (şekil 2.6 ve 2.7). Bu iki evaporatör arasındaki temel fark yoğunlaştırıcının evaporatör sistemindeki yeri ve çalıştığı basınç aralıklarıdır.



Şekil 2.6 Kısa yollu (shorth path) evaporatör (Anonymous 2019a)

İnce film (thin film) evaporatörde 1-100 mbar basınç aralıklarında çalışılabilmektedir. Kısa yollu (shorth path) evaporatör ise 0.001 mbar basınca kadar düşülebilme imkanı sunmaktadır. Kısa yollu evaporatörde ince film evaporatöre göre daha düşük sıcaklık ve basınçlarda çalışabilmektedir. Bu nedenle, kısa yollu evaporatör ürün için daha hassas çalışma imkanı sunmaktadır. İnce film evaporatörde evapore olan bileşenler sistem dışında bulunan yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılırken, kısa yollu evaporatörde yoğunlaştırıcı evaporatör sisteminin içinde yer almaktadır. (Anonymous 2019b).



Şekil 2.7 İnce film (thin film) evaporatör (Anonymous 2019a)

2.8 Bitkisel Yağ Rafinasyonu

Rafinasyon işlemi yağın bileşiminde yer alan ve tüketilebilirliğini olumsuz etkileyen bileşenleri uzaklaştırmak ve ham yağlara tüketilebilir form kazandırmak amacıyla uygulanmaktadır (Kayahan 2005). Ham bitkisel yağlara beraberinde serbest yağ asitleri,

kısmi gliseritler, fosfatitler, steroller, tokoferoller, pigmentler, protein fragmentleri, vitaminler, hidrokarbonlar, pestisitler, dioksinler, ağır metaller, PAH'lar, mikotoksinler gibi birçok madde eşlik eder. Bunlardan bazıları tadı (örneğin serbest yağ asitleri), kokuyu veya görünümü (örneğin protein fragmentleri), ayrıca tüketici tarafından kabul edilmeyen stabiliteyi (örneğin ağır metaller) bozar. Son olarak sağlığa zararlı dioksinler, ağır metaller veya böcek ilaçları içerebilmektedir. Bu nedenle, yemeklik yağın rafine edilmesinin asıl amacı, bu tür maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bunun yanında rafinasyon sırasında steroller veya tokoferoller gibi değerli bileşenlerin zarar görmeden yağda tutulması sağlanmalıdır.

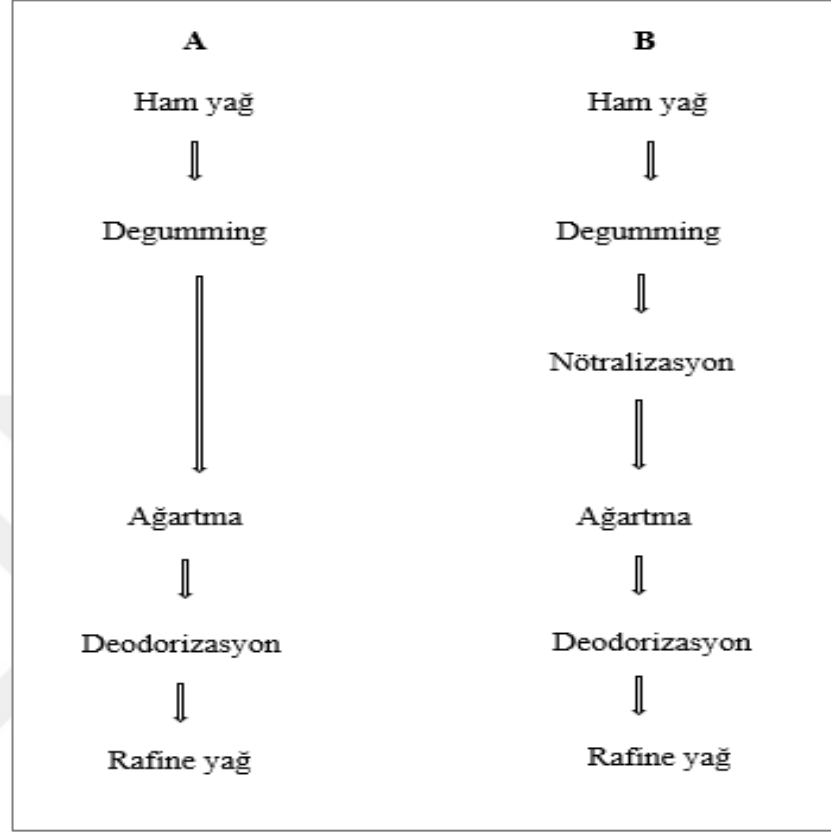
Rafinasyon sırasında, istenmeyen oksidasyon ürünleri (hidroperoksitler, epoksitler) ile 3-MCPD ve glisidil esterleri gibi kontaminantlar da oluşabilmektedir (Gibon vd. 2007, Franke vd. 2009, Diks 2010, Pudol 2011, Ramli vd. 2011). Çizelge 2.6'da rafinasyon işlem basamaklarında uzaklaşan bileşenler verilmiştir.

Çizelge 2.6 Ham yağların rafinasyonunda kullanılan işlem basamakları ve bu işlem basamaklarında uzaklaştırılan maddeler (Kayahan 2005)

Degumming (yapışkan maddelerin alınması)	Yağlarda bulanıklığa neden olan ve çoğunluğu fosfatitlerden oluşan maddeler hidrasyonla uzaklaştırılmaktadır.
Ağartma (ham yağların berraklaştırılması)	Ham yağlarda doğal olarak bulunan karotenoid, klorofil gibi renk maddeleri ağartma toprakları ile adsorbe edilip filtrasyonla uzaklaştırılmaktadır.
Nötralizasyon (ham yağlardaki serbest yağ asitliğinin giderilmesi)	Ham yağlarda bulunan serbest asitleri nötralizasyon yada buhar distilasyonu ile uzaklaştırılmaktadır.
Deodorizasyon (koku alma)	Yağlara nötr bir tat ve koku kazandırmak amacıyla ham yağların bileşiminde bulunan tat ve koku maddeleri su buharı distilasyonu ile uzaklaştırılmaktadır.
Parlatma ve Vinterizasyon	Oda sıcaklığında yağda kristalize olarak bulanıklık yaratan mum ve yüksek erime noktasına sahip TG'ler önce soğukta kristalize edilip sonrasında filtre edilerek yağdan uzaklaştırılmaktadır.

Yemeklik yağların çoğu, gıda endüstrisinde kullanılmaktadır ve nihai ürün kalitesi için rafine edilmeleri gerekir. Rafinasyon kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Rafinasyon basamakları kesikli veya sürekli olarak

gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.8’de kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlem basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Fiziksel (A) ve kimyasal rafinasyonda (B) uygulanan işlem basamakları (FEDIOL 2015)

Kimyasal ve fiziksel rafinasyon arasındaki temel fark, serbest yağ asitlerinin nasıl giderildiğidir. Kimyasal rafinasyon sırasında, kostik ile nötralizasyon gerçekleştirilir ve oluşan sabunlar yağdan uzaklaştırılır. Fiziksel rafinasyonda ise belirli sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen deodorizasyon işlemi ile serbest yağ asitleri de uzaklaştırılır. Fiziksel rafinasyon, teknik olarak daha kapsamlıdır ancak daha az kimyasal madde kullanımından dolayı çevreye olan zararı kimyasal rafinasyona kıyasla daha azdır. Bunun yanında kimyasal rafinasyonda yaşanan rafinasyon kayıpları yaşanmaz ve daha yüksek yağ verimi elde edilir (Gibon vd. 2007, Pudel vd. 2011).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışmasında materyal olarak, Altaş Yağ Sanayi'nden (Ordu) temin edilen yüksek asitli (%12.10 oleik asit) ağartılmış fındık yağı kullanılmıştır.

3-MCPD, 3-MCPD-d5 ve glisidol standartları TRC (Toronto Research Chemical, Ontario, Kanada) firmasından, α , β , γ ve δ tokoferol standartları ile TG, 1,2-DG ve 1,3-DG standartları ve fenil boronik asit, toluen, fenolftalein, iso-oktan, dietil eter, asetik asit, kloroform, etil alkol, sodyum tiyosülfat ve sodyum hidroksit kimyasalları Sigma Aldrich (Sigma–Aldrich, Steinheim, Almanya) firmasından, tert bütıl metil eter, hidroklorik asit, nişasta, formik asit, hplc saflığındaki metanol, su, etil asetat, 2-propanol ve hekzan kimyasalları ise Merck (Merck, Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

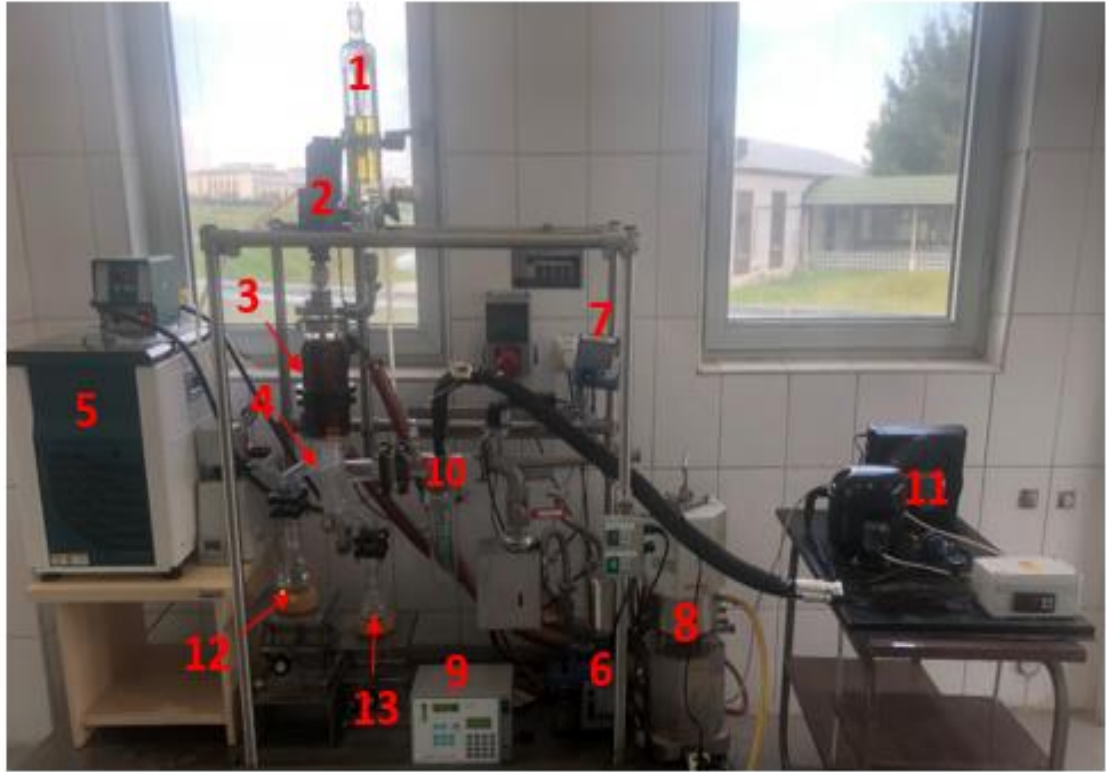
3.2.1 Ön asitlik giderme (moleküler damıtma)

Yüksek asitli ağartılmış fındık yağının ön asitliğinin giderilmesi işleminde laboratuvar ölçekli short path (kısa yollu) evaporatör KDL5 (UiC GmbH, Alzenau, Almanya) kullanılmıştır.

Çizelge 3.1'de moleküler damıtma işleminin çalışma koşulları verilmiştir. Şekil 3.3 ve şekil 3.4'te ise moleküler distilasyon ünitesine ait parçalar gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Moleküler damıtma çalışma koşulları

Çalışılan sıcaklıklar	200, 220 ve 240°C
Çalışılan basınçlar	0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar
Besleme hızı	3 mL/dk
Karıştırıcı hızı	240 rpm
Yüzey alanı	0.0048 m ²
Yoğunlaştırıcı sıcaklığı	19°C



Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli moleküler distilasyon cihazı

(1: Besleme ünitesi; 2: Sıvayıcı kol motoru; 3: Kısa yollu evaporatör (shorth path); 4: Yoğunlaştırıcı; 5: Soğutmalı sirkülatörlü su banyosu; 6: Vakum pompası; 7: Vakum göstergesi; 8: Isıtıcı yağ haznesi; 9: Sıcaklık kontrolörü, 10: Soğuk tuzak; 11: Soğutucu; 12: Distilat haznesi; 13: Atık haznesi)



Şekil 3.2 Moleküler distilasyon cihazı ürün toplama haznesi
(1: Distilat; 2: Atık)

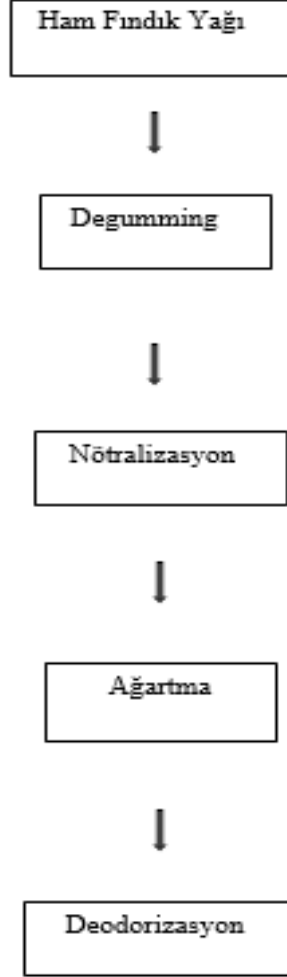
3.2.2 Ham fındık yağının rafinasyonu

Yüksek asitli ham fındık yağında fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri hem ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan (şekil 3.1) hem de ön asitlik giderme işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir (şekil 3.2).

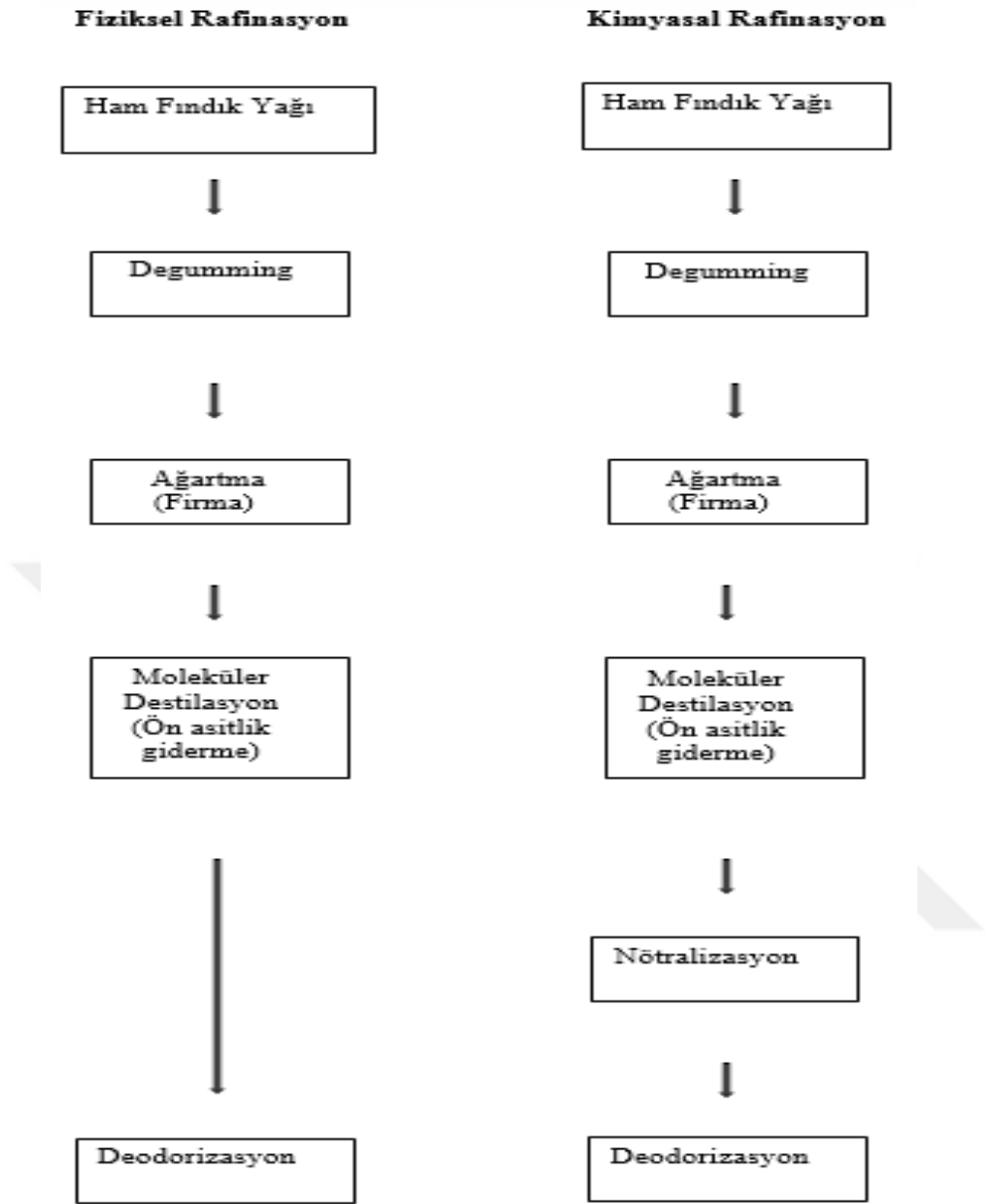
Fiziksel Rafinasyon



Kimyasal Rafinasyon



Şekil 3.3 Ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlem basamakları



Şekil 3.4 Ön asitlik giderme işlemi uygulanarak gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlem basamakları

Örnekler analizler gerçekleştirilinceye kadar kahverengi şişelerde azot gazı altında -18°C'deki derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.2.2.1 Degumming

Asit ile degumming işleminde %10'luk sitrik asit çözeltisinden %0.3 oranında kullanılmıştır. Bu amaçla, fındık yağı 75°C'ye ısıtılmış ve sabit sıcaklığa ulaşan yağa sitrik asit ilavesi yapılmıştır. Karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk karıştırılmıştır. Ardından yağ örneği santrifüj yardımıyla 9000 rpm'de 30 dk santrifüj edilerek yapışkan maddelerinden arındırılmıştır.

3.2.2.2 Nötralizasyon

Nötralizasyon işleminde kullanılacak kostik çözeltisinin konsantrasyonuna fındık yağının serbest yağ asitliğine göre karar verilmiş ve 14° bomelik kostik çözeltisi kullanılmıştır. Kostik çözeltisinin hazırlanmasında AOCS Official Method Ca 9a-52'den yararlanılmıştır (Anonymous 1989a). Fındık yağının sıcaklığı manyetik karıştırıcıda kontrollü şekilde 60°C'ye yükseltilmiştir. Uygun sıcaklığa ulaşan yağa 14° bomelik kostik çözeltisinden ilave edilmiş ve bu karışım 30 dk boyunca balık yardımıyla karıştırılmıştır. Nötralize edilen fındık yağında oluşan sabunların uzaklaştırılması amacıyla yağ 9000 rpm'de 1 saat boyunca santrifüj edilmiştir. Elde edilen örnek ayırma hunisine alınarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur. 60°C'ye ısıtılan su, ayırma hunisindeki yağa ilave edilmiş ve 20 saniye boyunca yavaş yavaş çalkalanmıştır. Bu işlemin ardından 15 dk beklenerek ayırma hunisinde alt faz oluşturan su yağdan uzaklaştırılmıştır. Sabunu uzaklaştırılan yağda kalmış olabilecek su rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Serbest yağ asitliği analiziyle gerçekleştirilen nötralizasyonun etkinliği takip edilmiştir.

3.2.2.3 Ağartma

Ağartma işlemi AOCS Official Method Cc 8f-91'e göre uygulanmıştır (Anonymous 1989b). Ön asitlik giderme uygulanmayan doğrudan gerçekleştirilen kimyasal rafinasyon işleminin ağartma basamağında %4.5 tonsil optimum 210FF ağartma toprağı olarak kullanılırken diğer tüm rafinasyon çeşitlerinde %4.5 tonsil F114 ağartma toprağı

kullanılmıştır. Fındık yağı vakum altında 105°C'ye ısıtıldıktan sonra, ağartma toprağı bir miktar yağı ilave edilerek bulamaç haline getirilmiş ve 105°C'deki ısıtılmış yağı vakum yardımıyla verilerek 15 dk boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ağartma toprağının yağdan ayrılması whatman filtre kağıdı kullanılarak buhner hunisi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4 Deodorizasyon

Rafinasyonda koku alma işlemi olarak bilinen deodorizasyon işlemi laboratuvar ölçekli deodorizasyon ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Deodorizasyon işlemine tabi tutulacak tüm örnekler vakum pompası yardımı ile 2 mbar basınç oluşturulan sistemde ceketli ısıtıcıda 230°C'ye ısıtılmış ve istenilen sıcaklığa ulaştıklarında kokunun giderilmesi amacı ile sisteme sıyrıcı buhar verilmiştir. Kapalı sistemden 1.2 mL/dk hızında su buharı geçişi sağlanmıştır. Deodorizasyon tüm yağ örneklerine 2, 4 ve 8 saat süre ile uygulanmıştır.

3.2.3 Kimyasal analizler

3.2.3.1 Serbest yağ asitliği analizi

Serbest asitlik analizi AOCS Official Method Ca 5a-40'a göre yapılmış ve sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir (Anonymous 1989c).

3.2.3.2 Peroksit değeri analizi

Peroksit analizi AOCS Official Method Cd 8-53'e göre yapılmış ve sonuçlar meq O₂/kg olarak verilmiştir (Anonymous 1989d).

3.2.3.3 Renk analizi

Yağ örneklerinin renginde meydana gelen değişimler (L^* , a^* , b^*), AOCS Official Methods Cc 13e-92'ye göre Lovibond tintometresi kullanılarak (PFXi-195/3, England) analiz edilmiştir (Anonymous 1989e).

3.2.3.4 Yağ asitleri bileşiminin incelenmesi

Örneklerin yağ asiti metil esterleri IUPAC'a göre hazırlanmıştır (Anonymous 1987). Metil esterleri formundaki örnekler gaz kromatografisi cihazında (GC-2010, Shimadzu, Kyoto, Japan) analiz edilmiştir. Tanımlama işlemi, yağ asidi metil esterlerinin alıkonma zamanları referans standartların alıkonma zamanları ile kıyaslanarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları yüzde (%) metil esteri olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2 GC cihazı çalışma koşulları

Kolon	HP-88 kapiler kolon (100 m x 0.25 mm, film kalınlığı 0.20 μ m)
Dedektör	FID (Alev iyonlaştırmalı dedektör)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	230°C
Kolon sıcaklığı	140°C'de 5 dk beklenmiş, 4'er derece artışla 240°C'ye yükseltilmiş ve 240°C'de 5 dk bekletilmiştir.
Dedektör sıcaklığı	240°C
Enjeksiyon miktarı	1 μ L
Split oranı	1:100
Taşıyıcı gaz	Helyum

3.2.3.5 Digliserit analizi

Yağların DG analizi yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı (HPLC, Shimadzu, Japonya) ile ELSD dedektörü (Sedex 80 model, Fransa) kullanılarak AOCS Official Methods Cd 11d-96'ya göre yapılmıştır (Anonymous 1989f).

Çizelge 3.3 HPLC cihazı çalışma koşulları

Kolon	Lichrospher SI60 (25 cm x 4.6 mm, 5 µm partikül büyüklüğü)
Kolon sıcaklığı	40°C
Mobil faz akış hızı	2 mL/dk
Dedektör sıcaklığı	90°C
Taşıyıcı gaz	Azot
Gaz akış hızı	3.6 bar

HPLC mobil fazları

Kanal A mobil fazı: n-hekzan

Kanal B mobil fazı: n-hekzan, 2-propanol, etil asetat, formik asit (80:10:10:1, v/v/v/v)

Çizelge 3.4 HPLC mobil faz gradient programı

Zaman (dk)	Akış (mL/dk)	Kanal A (%)	Kanal B(%)
0	2	98	2
8	2	65	35
8.5	2	2	98
15	2	2	98
15.1	2	98	2
19	2	98	2

Örnek hazırlama çözeltisi

n-hekzan, 2-propanol (90:10, v/v)

Örnek hazırlama

Yağ örneğinden 0.4 g alınarak 10 mL ölçülü balona tartılmış ve örnek hazırlama çözeltisiyle balon joje çizgisine kadar tamamlanmıştır. Örneğin çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla karışım 1 dk boyunca vortekslenmiştir (230v-50hz, Heldolph Instruments, Almanya). Daha sonra örnekler HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

Tanımlama ve hesaplama

Analiz sonunda örneklerden elde edilen piklerin tanımlanmasında DG ve TG standart maddelerinden yararlanılmıştır. Kromatogramdaki piklerin ve standartların alıkonma zamanları karşılaştırılmış ve pikler bu durum göz önünde bulundurularak tanımlanmıştır. Örneklerdeki DG ve TG oranları % olarak verilmiştir.

3.2.3.6 Tokoferol analizi

Örneklerin içerdikleri α , β , γ ve δ tokoferol çeşit ve miktarları AOCS Official Method Ce 8-89'e göre, yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı kullanılarak (HPLC, Shimadzu Corp., Japonya) belirlenmiştir (Anonymous 1989g).

Çizelge 3.5 HPLC cihazı çalışma koşulları

Kolon	Lichrosorb SI60 (25 cm × 4.6 mm × 5µm)
Akış hızı	1.0 mL/ dk
Elüsyon süresi	20 dk
Dalga boyu	295 nm
Mobil faz	n-hekzan/izopropil alkol (99:1) (izokratik akış)
Kolon sıcaklığı	25°C
Dedektör	UV

Örnek hazırlama

Yağ örneğinden 1 g alınarak 10 mL ölçülü balona tartılmış ve n-hekzan/izopropil alkol (99:1) içeren örnek hazırlama çözeltisiyle balon joje çizgisine kadar tamamlanmıştır. Örneğin çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla karışım 1 dk boyunca vortekslenmiş (230v-50hz, Heldolph Instruments, Almanya) ve örnekler HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

Tanımlama ve hesaplama

Analiz sonunda örneklerden elde edilen piklerin tanımlanmasında α , β , γ ve δ tokoferol standart maddelerinden yararlanılmıştır.

Kromatogramdaki piklerin ve standartların alıkonma zamanları karşılaştırılarak pikler tanımlanmıştır. Örneklerdeki tokoferol miktarları α , β , γ ve δ tokoferol standartları için ayrı ayrı çizilen standart kurvelerden elde edilen $y=ax+b$ denklemi ve seyreltme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.3.7 3-MCPD ve glisidil esterleri analizi

3-MCPD ve glisidil esterlerinin toplam miktarı (Uygulama A)

Örnek hazırlama işlemi DGF (2011) metodu C-VI 18 (10) uygulama A'ya göre yapılmıştır. Örnek 3-MCPD-d5 iç standardı ile birlikte metil tersiyer bütül eterde çözülmüştür. Metanol ile hazırlanmış sodyum hidroksit çözeltisi ilavesiyle serbest 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşturulmuştur. Bu reaksiyon sodyum klorürün asidik çözeltisi ile durdurulmuştur ve istenmeyen polar bileşikler iso-hekzan ile çift ekstraksiyon yapılarak uzaklaştırılmıştır. Bunu takiben analit ve standart dietileter-etilasetat ile ekstrakte edilmiş ve fenilboronik asit ile türevlendirme yapılmıştır. Elde edilen ekstrakt azot gazı altında kurutulmuş ve isooktan ile çözülerek GC-MS (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi) cihazına enjekte edilmiştir.

3-MCPD ester miktarı (Uygulama B)

DGF (2011) metodu C-VI 18 (10) uygulama B'ye göre yapılmıştır. Sodyum klorür yerine sodyum bromür çözeltisi kullanılarak uygulama A'daki işlem basamakları tekrarlanmıştır. Uygulama B'de reaksiyon sodyum bromür çözeltisi ile durdurulmaktadır.

Glisidil ester miktarı ((Uygulama A- B)*dönüşüm faktörü)

Glisidil ester miktarı, yukarıda bahsi geçen A ve B uygulamaları sonucunda elde edilen değerlerin farkı ile glisidil esterlerinin 3-MCPD'ye dönüşümünü yansıtan dönüşüm faktörü çarpılarak elde edilmiştir.

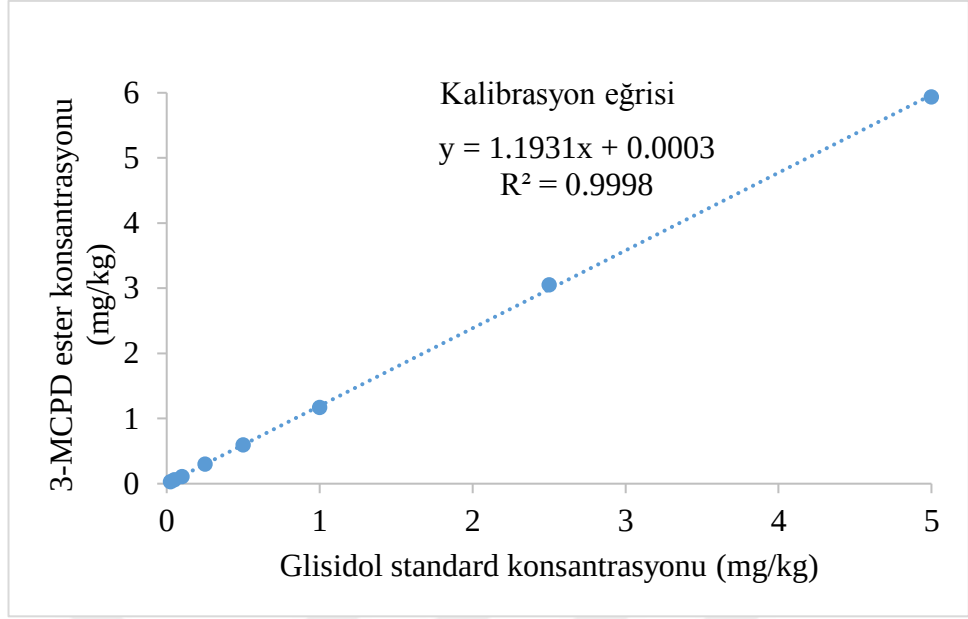
Tüm analiz sonuçları mg/kg olarak verilmiştir (DGF 2011). 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarlarının tespitinde GC-MS kullanılmıştır. GC-MS analizinde Cheng vd. (2016)'nin kullandığı metottan yararlanılmıştır. Çizelge 3.6'da GC-MS çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.6 GC-MS cihazı çalışma koşulları

Kolon	Agilent TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Helyum gaz akış hızı	1.18 mL/dk
Enjeksiyon miktarı	1 µL (splitless)
Fırın sıcaklığı	80°C başlangıç sıcaklığı, dakikada 5 °C artışlarla 155°C'ye yükseltilmiş ve dakikada 60°C artışlarla 300 °C'de 5 dk bekletilmiştir.
İyon kaynağı sıcaklığı	200°C
İnterface sıcaklığı	280 °C
Kütle/yük (m/z)	3-MCPD-d5:150 ve 3-MCPD:147 (Sim mod kullanılmıştır.)

Tanımlama ve Hesaplama

Analiz sonucu elde edilen kromatogramdaki piklerin tanımlanmasında 3-MCPD-d5, 3-MCPD ve glisidol standart maddelerinden yararlanılmıştır. Örneklerdeki 3-MCPD-d5 (m/z:150) ve 3-MCPD (m/z:147)'ye uygun kütle/yük oranlarında verdikleri piklerin alıkonma süreleri standartlar ile karşılaştırılmış ve bu noktalardaki alanları hesaplanmıştır. Glisidil ester miktarının hesaplanması için gerekli olan nonstokiyometri faktörü, glisidol standardı ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerle çizilen standart kurveden elde edilmiştir (şekil 3.5).



Şekil 3.5 Standart kurve

(Uygulama A)

$$\text{Toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarı (mg/kg)} = \frac{\text{Pik alanı 3-MCPD (m/z:147)} \cdot 5}{\text{Pik alanı d5-3MCPD (m/z:150)}}$$

(Eşitlik 3.1)

(Uygulama B)

$$\text{3-MCPD ester miktarı (mg/kg)} = \frac{\text{Pik alanı 3-MCPD (m/z:147)} \cdot 5}{\text{Pik alanı d5-3MCPD (m/z:150)}}$$

(Eşitlik 3.2)

(Uygulama A-Uygulama B) * (dönüşüm faktörü)

$$\text{Dönüşüm faktörü (t)} = \frac{1}{a} \quad (a = \text{Standart kurveden elde edilen eğim})$$

(Eşitlik 3.3)

$$(t) = 0.8381$$

$$\text{Glisidil ester miktarı (mg/kg)} = (\text{Toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarı}) - (3\text{-MCPD ester miktarı}) \cdot \text{dönüşüm faktörü (t)} \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

3.2.4 Optimizasyon

Ön asitlik giderme işleminin optimizasyonunda deneme dizaynı, cevap yüzey metodu uygulanmak üzere Optimal Design kullanılarak Design Expert 11.0 (Camo Analytics, USA) programı ile hazırlanmıştır. Bu deneme dizaynında sıcaklık üç farklı seviye (200, 220, 240°C) ve basınç dört farklı seviye (0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar) olmak üzere toplamda 17 denemeden oluşan deneme dizaynı elde edilmiştir. Bu deneme dizaynı çizelge 3.7’de verilmiştir. Optimizasyonda amaç belirlenen denemelerde serbest yağ asitliğinin minimum, tokoferol miktarının ise maksimum olduğu damıtma koşullarının belirlenmesidir.

Çizelge 3.7 Ön asitlik gidermede kullanılan deneme dizaynı

Deneme	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)
1	220	2
2	200	1
3	220	1
4	240	1
5	240	0.25
6	220	0.25
7	240	1
8	200	0.25
9	220	0.25
10	220	1
11	220	1
12	240	2
13	240	2
14	220	2
15	200	2
16	200	1
17	220	1

Ön asitlik giderme işlemleri çizelge 3.7'ye göre gerçekleştirildikten sonra elde edilen fındık yağı örneklerinin serbest yağ asitlikleri ve tokoferol miktarları belirlenmiştir. Fındık yağı örneklerinin serbest yağ asitlikleri ve tokoferol miktarlarının moleküler damıtmada kullanılan sıcaklık ve basınç parametreleri ile olan ilişkisi Design Expert yazılımı ile polinomiyal denklikler oluşturularak iki farklı şekilde modellenmiştir.

3.2.5 İstatistik Değerlendirme

Tez çalışmasında ön asitlik giderme, rafinasyon işlem basamakları ve tüm deneyler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Elde edilen veriler SPSS (20.0) paket programı kullanılarak istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir. Grup ortalamaları arasındaki fark varyans analizi ile (ANOVA) belirlenmiş ve çoklu karşılaştırmalar Duncan testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında ön asitlik giderme işleminin, fındık yağında 3-kloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve glisidil esterleri oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, yüksek asitli ağartılmış fındık yağının serbest asitliği moleküler distilasyonla giderilmiş ve elde edilen düşük asitli yağ, fiziksel ve kimyasal rafinasyona tabi tutulmuştur. Ön asitlik giderme uygulamasının etkisini görmek amacıyla, bu işlemin uygulanmadığı yüksek asitli fındık yağında da hem fiziksel ve hem de kimyasal rafinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Fiziksel rafinasyon aşamaları, degumming, ağartma ve farklı sürelerde (2, 4 ve 8 saat) deodorizasyon işlem basamaklarını kapsarken, kimyasal rafinasyonda degumming, nötralizasyon, ağartma ve yine farklı sürelerde (2, 4 ve 8 saat) deodorizasyon işlemleri uygulanmıştır. Rafinasyonun her aşamasından alınan örnekler serbest asitlik, peroksit, renk, tokoferol, digliserit (DG), 3-MCPD ve glisidil ester analizlerine tabi tutulmuştur.

4.1 Ön Asitlik Giderme

Yüksek asitli ağartılmış fındık yağının serbest yağ asitliğinin düşürülmesi amacıyla ön asitlik giderme işlemi, moleküler distilasyon cihazında 3 farklı sıcaklık (200, 220 ve 240°C) ve 4 farklı basınçta (0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar) gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda elde edilen fındık yağı örneklerinde serbest yağ asitliği, peroksit, renk, tokoferol, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Diğer taraftan, damıtmada uygulanan basınç ve sıcaklık parametreleri en düşük serbest asitlik ve en yüksek tokoferol hedefine göre optimize edilmiş ve ön asitlik giderme işleminde uygulanacak optimum basınç ve sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de ham fındık yağının yağ asidi kompozisyonu verilmiştir. Fındık yağının yüksek oranda (%80.31±0.22) tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit (C18:1) içerdiği gözlenmiştir. Oleik asidi takiben %11.44±0.04 oranında linoleik asit (C18:2), %5.41±0.01 oranında palmitik asit (C16:0) ve % 2.03±0.05 oranında stearik asit (C18:0) bulunmaktadır. Linolenik (C18:3), araşidik (C20:0), palmitoleik (C16:1), heptadesenoik (C17:1) ve heptadekanoik (C17:0) yağ asitleri ise sırasıyla, %0.26±0.04, %0.20±0.02, %0.19±0.01, %0.11±0.01, %0.05±0.01 oranlarında tespit edilmiştir.

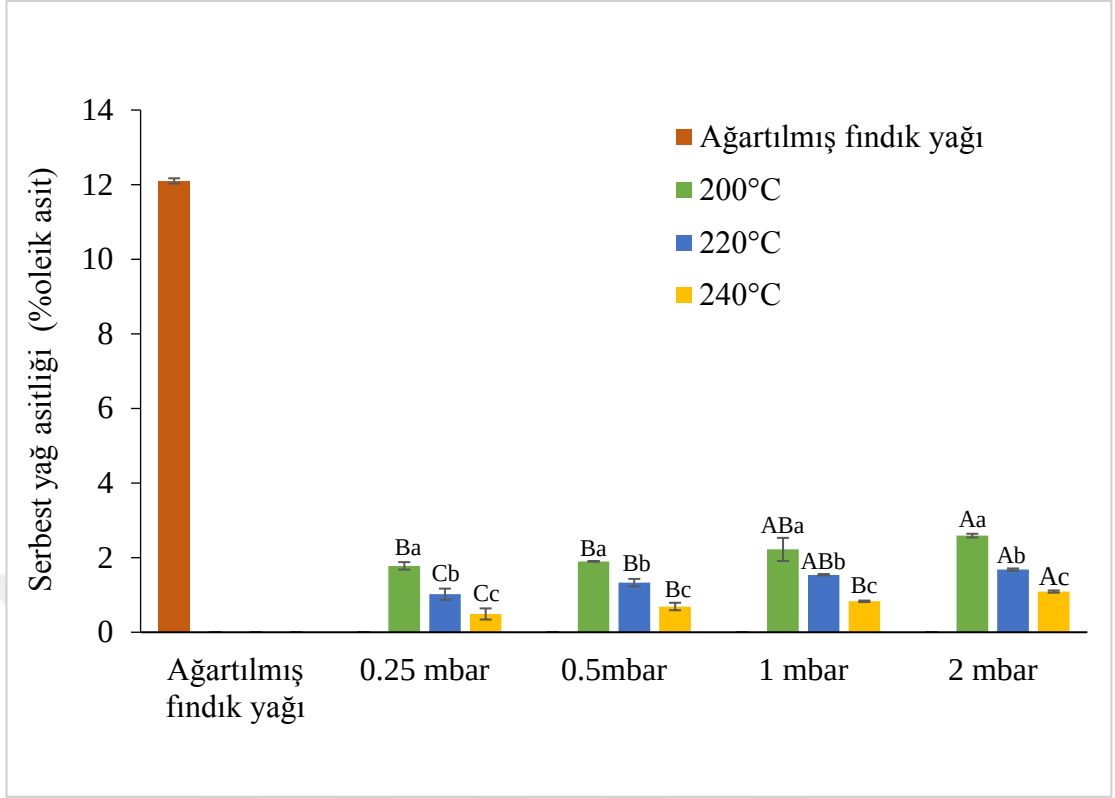
Çizelge 4.1 Ham findık yağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ asidi	(%)
C16:0	5.41±0.01
C16:1	0.19±0.01
C17:0	0.05±0.01
C17:1	0.11±0.01
C18:0	2.03±0.05
C18:1	80.31±0.22
C18:2	11.44±0.04
C18:3	0.26±0.04
C20:0	0.20±0.02

Fındık yağı oleik asitçe en zengin yağlardandır (Alasalvar vd. 2006). Karabulut vd. (2005) yürüttükleri çalışmada endüstriyel rafinasyon işleminin fındık yağının bazı özellikleri üzerine etkisini araştırmıştır. Çalışma sonuçlarına bakıldığında, materyal olarak kullanılan ham fındık yağında en baskın yağ asidinin %81.06 ile oleik asit, %10.65 ile linoleik asit ardından da %5.23 ile palmitik asit olduğu gözlenmiştir. Bu bulguların tez çalışmasında elde edilen yağ asidi kompozisyonu sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca tez çalışmasında kullanılan fındık yağının yağ asidi kompozisyonu TGK Bitki ve Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği ile karşılaştırılmış ve sonuçlar tebliğe uygun bulunmuştur (Anonim 2012).

4.1.1 Ön asitlik giderme işleminin serbest yağ asitliği üzerine etkisi

Yüksek asitli ağartılmış fındık yağının moleküler distilasyonla damıtılması sırasında, uygulanan parametrelerin (sıcaklık ve basınç) serbest yağ asitliği üzerine etkileri şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde, başlangıçta %12.10±0.08 olan serbest yağ asitliği değerinin, moleküler distilasyonda uygulanan sıcaklık ve basınç değerlerine bağlı olarak önemli oranlarda azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri

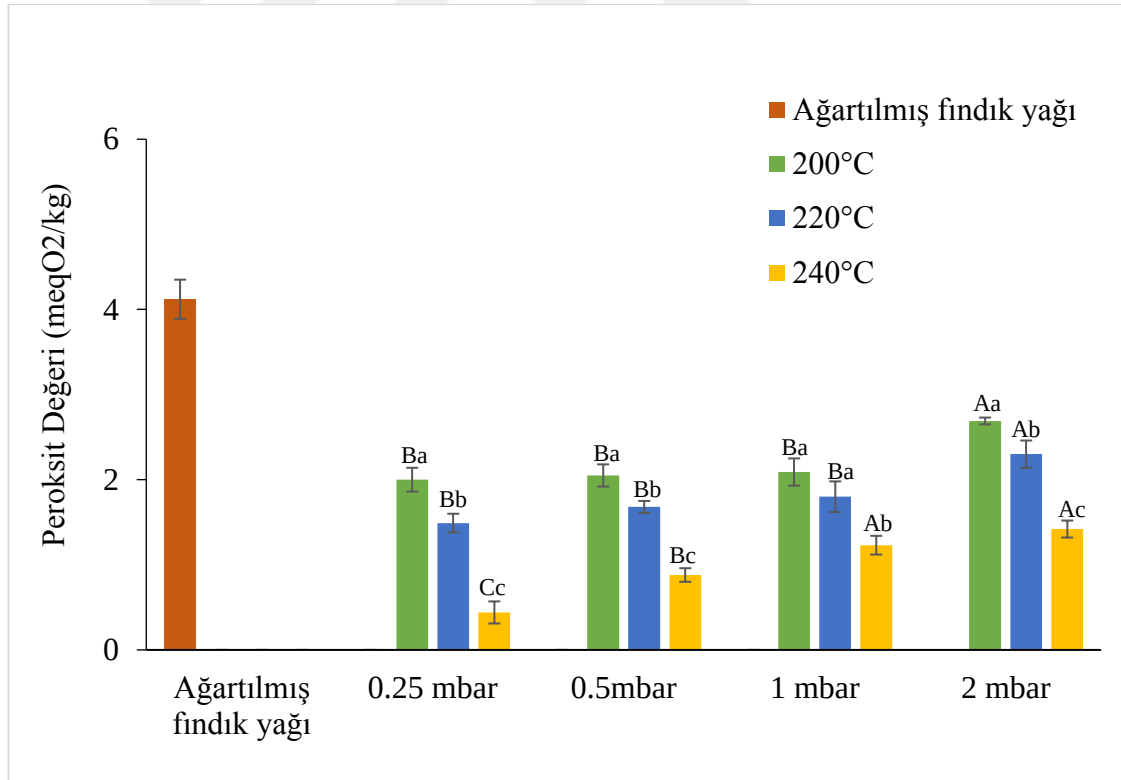
(A-C:Aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). a-c: Aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$))

Moleküler distilasyonda uygulanan tüm sıcaklıklarda (200, 220 ve 240°C) en düşük serbest yağ asitliği değerlerine en düşük mutlak basınçlarda ulaşılmıştır. Her bir sıcaklık için basınç değeri yükseldiğinde serbest yağ asitliği gideriminin azaldığı, basınç değeri düştüğünde ise serbest yağ asitliğini gidermede olumlu sonuç alındığı tespit edilmiştir ($p<0.05$). Aynı basınç değerinde farklı sıcaklıklarda yapılan damıtmalar sonunda elde edilen fındık yağı örneklerinde serbest yağ asitliğinin giderilmesinde yüksek sıcaklıklar daha etkili olmuştur. Bu kapsamda en düşük serbest yağ asitliği değeri olan 0.49 ± 0.10 'a, 0.25 mbar (en düşük basınç değeri) ve 240°C'de (en yüksek sıcaklık) ulaşılmış ve başlangıca göre serbest yağ asitliğinde %96 oranında azalma sağlanabilmektedir.

Altuntas vd. (2018)'nin yaptığı çalışmada ham fındık yağının serbest yağ asitliğinin giderilmesi sırasında moleküler damıtma işlemi 110-190°C sıcaklık ve 0.05-5 mbar basınç değerlerinde gerçekleştirilmiş ve başlangıca göre %88.1 oranında asitlik giderimi sağlanmıştır. Pudal vd.'nin 2016 yılında yaptığı çalışmada, ağartılmış palm yağının serbest yağ asitliğinin moleküler distilasyondaki evaporasyon sıcaklığının artmasıyla önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar tez çalışmasında elde edilen bulgular ile uyumludur.

4.1.2 Ön asitlik giderme işleminin peroksit değeri üzerine etkisi

Moleküler distilasyonda 3 farklı sıcaklık ve 4 farklı basınçta gerçekleştirilen damıtma işlemlerinin peroksitler üzerine etkisi şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait peroksit değerleri

(A-C: Aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$). a-c: Aynı basınçta farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$))

Peroksitler oksidasyonun başlangıç aşamasında oluşurlar ve birincil oksidasyon ürünü olarak tanımlanırlar. TKG Bitki ve Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'ne göre rafine yağlarda peroksit değeri 10 meqO₂/kg'mı geçmemelidir (Anonim 2012). Tez çalışmamızda kullanılan ağartılmış fındık yağının başlangıç peroksit değeri 4.12±0.23 meqO₂/kg'dır ve bu değer tebliğe uygunluk göstermektedir.

Ağartılmış fındık yağının başlangıçtaki peroksit miktarı moleküler damıtma işlemi ile bir miktar azalma göstermiştir. Aynı basınç değerlerinde sıcaklık değeri yükseldikçe, aynı sıcaklık değerlerinde ise basınç değeri azaldıkça peroksit değerindeki azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.05). En düşük peroksit değeri (0.44±0.13 meqO₂/kg) ağartılmış fındık yağının 240°C'de 0.25 mbar'da damıtılmasıyla elde edilmiştir. Olli vd. (2013) yürüttükleri çalışmada, balık yağındaki bulaşanların uzaklaştırılması amacıyla iki farklı balık yağını moleküler distilasyon yöntemi ile damıtmış ve damıtma işleminin örneklerin kolesterol, tokoferol, peroksit, vitamin A ve D bileşenleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları peroksit değerinin, damıtma işleminin gerçekleştiği en yüksek sıcaklık ve en düşük basınç değerinde en düşük seviyeye ulaştığını göstermektedir. Bu yönüyle bulgular, tez çalışmasının peroksit sonuçları ile uyumludur.

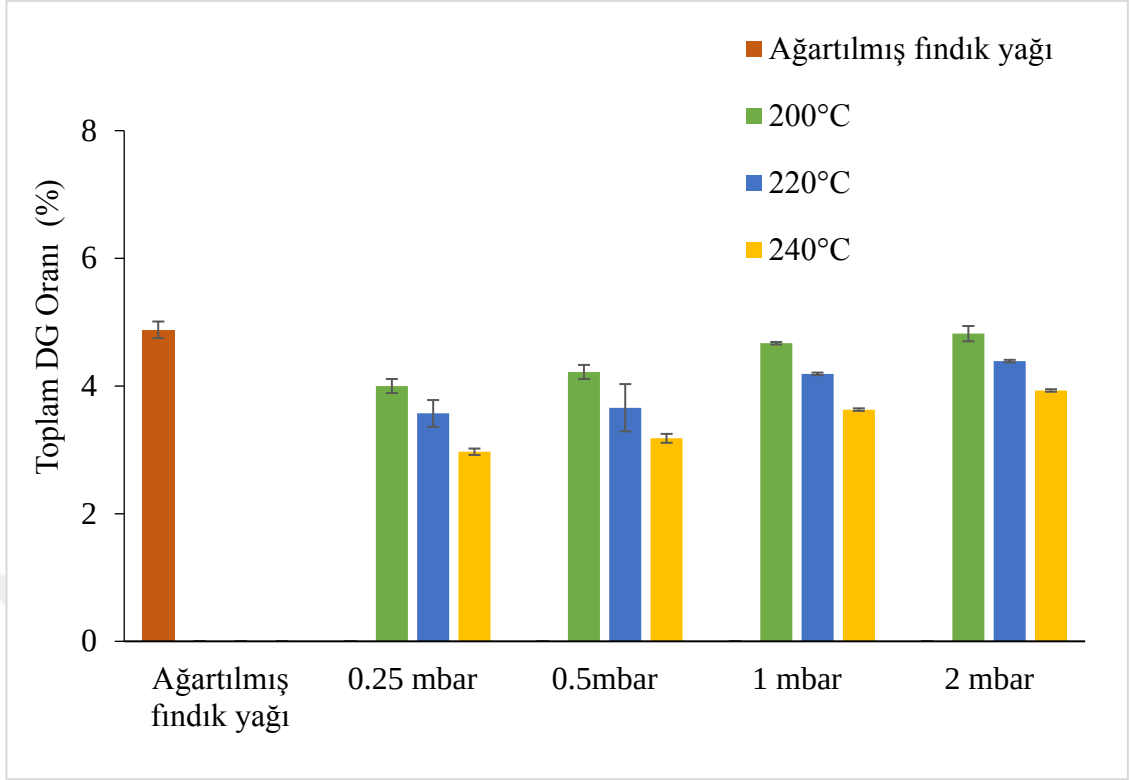
4.1.3 Ön asitlik giderme işleminin TG ve DG oranları üzerine etkisi

Ağartılmış fındık yağının 3 farklı sıcaklık ve 4 farklı basınç değerlerinde damıtılmasının TG ve DG oranları üzerine etkisi çizelge 4.2 ve şekil 4.3'de verilmiştir. Yağlar yapısında yüksek oranda TG içerirken, MG ve DG bileşenlerini daha düşük seviyelerde içermektedir. DG'ler gliserol gruplarındaki ester bağının pozisyonuna göre 1,3-DG ve 1,2-DG olmak üzere 2 farklı izomerik yapı gösterirler (Zong vd. 2010). Serbest yağ asitliği miktarına bağlı olarak meyve yağları diğer yağlara kıyasla daha yüksek DG oranına sahip olabilirler. Pudel vd. (2011) yaptıkları çalışmada palm yağındaki toplam TG oranını %86±0.3 olarak, DG oranı ve MG oranlarını ise sırasıyla %8.0±0.1 ve %0.6±0.05 olarak tespit etmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait TG ve DG değerleri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	(%)			
		Toplam TG	1,3-DG	1,2-DG	Toplam DG
Ağartılmış fındık yağı		95.12±0.13	3.38±0.05	1.50±0.07	4.88±0.13
200	0.25	96.00±0.11 ^{Ab}	2.97±0.08 ^{Ba}	1.03±0.02 ^{Ba}	4.00±0.11 ^{Ba}
	0.5	95.78±0.11 ^{Ab}	3.03±0.03 ^{ABa}	1.19±0.08 ^{Ba}	4.22±0.11 ^{Ba}
	1	95.33±0.02 ^{Bc}	3.16±0.11 ^{ABa}	1.51±0.09 ^{Aa}	4.67±0.02 ^{Aa}
	2	95.18±0.12 ^{Bc}	3.20±0.04 ^{Aa}	1.63±0.16 ^{Aa}	4.82±0.12 ^{Aa}
220	0.25	96.43±0.21 ^{Ab}	2.62±0.12 ^{Ab}	0.95±0.09 ^{Cab}	3.57±0.21 ^{Ca}
	0.5	96.34±0.37 ^{ABab}	2.57±0.30 ^{Aab}	1.09±0.07 ^{BCab}	3.66±0.37 ^{BCab}
	1	95.81±0.02 ^{BCb}	2.90±0.11 ^{Aab}	1.29±0.10 ^{ABa}	4.19±0.02 ^{ABb}
	2	95.61±0.02 ^{Cb}	3.00±0.04 ^{Ab}	1.39±0.02 ^{Aa}	4.39±0.02 ^{Ab}
240	0.25	97.03±0.05 ^{Aa}	2.18±0.04 ^{Bc}	0.79±0.09 ^{Ab}	2.97±0.05 ^{Db}
	0.5	96.82±0.07 ^{Ba}	2.33±0.06 ^{Bb}	0.85±0.13 ^{Ab}	3.18±0.07 ^{Cb}
	1	96.37±0.02 ^{Ca}	2.71±0.10 ^{Ab}	0.92±0.09 ^{Ab}	3.63±0.02 ^{Bc}
	2	96.07±0.02 ^{Da}	2.88±0.06 ^{Ab}	1.05±0.04 ^{Ab}	3.93±0.02 ^{Ac}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-D: Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). a-c: Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4.3 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki toplam DG oranının değişimi

DG'ler yüksek deodorizasyon sıcaklıklarında 3-MCPD ve glisidil esterlere dönüşmekte ve bu oluşumda prekürsör olarak tanımlanmaktadır. DG oranlarındaki azalma bahsi geçen ester oluşumlarında da azalmayı sağlamaktadır. Bu sebeple DG'lerin yağdan uzaklaştırılması çok önemlidir (Hrncirik ve van Duijn, 2011). Ağartılmış fındık yağı 95.12 ± 0.13 oranında TG içerirken, toplamda 4.88 ± 0.13 oranında DG (3.38 oranında 1,3-DG ve 1.50 oranında 1,2-DG) içermektedir. Çizelge 4.2 ve şekil 4.3 incelendiğinde toplam DG oranının aynı sıcaklık farklı basınç değerlerinde ve aynı basınç farklı sıcaklık değerlerindeki değişimi istatistiksel olarak farklı bulunmuştur ($p < 0.05$). En yüksek DG oranı 4.82 ± 0.12 ile 200°C 2 mbar'da işlem görmüş fındık yağında tespit edilirken, en düşük DG oranı (2.97 ± 0.05) 0.25 mbar 240°C 'de damıtılan örnekte belirlenmiştir. Bulgular, farklı basınç ve sıcaklık değerleri uygulanan örnekler arasında farklılık olduğunu gösterse de, moleküler damıtma işlemi DG'leri ağartılmış yağdan etkin bir şekilde uzaklaştıramamıştır. DG'ler yağlarda 3-MCPD ve glisidil ester oluşumunda etkili olmalarının yanında, yağların oksidatif stabilitelerini düşürücü etkileri de bulunmaktadır (Ozkan vd. 2019). Bu nedenle yağ hammaddelerinin hasadından, ham yağ

eldesine kadar geçen süreçte özellikle serbest asitlik artışının önlenmesi için gereken tedbirlerin alınması ve yağ ekstraksiyonunun titizlikle yapılması önem arz etmektedir.

4.1.4 Ön asitlik giderme işleminin renk değerleri üzerine etkisi

Farklı sıcaklık ve basınçlarda moleküler distilasyon cihazında damıtılmış ağartılmış fındık yağı örneklerinin renk değerlerindeki değişimler (L^* , a^* ve b^*) çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) tarafından oluşturulan renk tanımlama sisteminde L^* aydınlık değeri olarak ifade edilmekte ve 0 iken siyah, 100 iken beyaz rengi tanımlamaktadır. Pozitif a^* kırmızılığı, negatif a^* yeşilliği temsil ederken, pozitif b^* değeri maviliği, negatif b^* ise sarılığı temsil etmektedir. a^* ve b^* -128 ile +127 arasında değişen değerler alır (Ermiş vd. 2007).

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait renk değerleri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	L^*	a^*	b^*
Ağartılmış fındık yağı		98.47±0.37	-6.28±0.51	17.55±0.55
200	0.25	99.85±0.06 ^{Aa}	-5.85±0.04 ^{ABb}	15.44±0.28 ^{Ba}
	0.5	99.57±0.26 ^{Aa}	-5.91±0.04 ^{ABa}	15.32±0.27 ^{Ba}
	1	99.56±0.47 ^{Aa}	-5.80±0.07 ^{Aa}	15.28±0.35 ^{Ba}
	2	99.43±0.16 ^{Aa}	-5.98±0.01 ^{Ba}	16.53±0.01 ^{Aa}
220	0.25	99.70±0.28 ^{Aa}	-5.60±0.10 ^{Aa}	15.24±0.07 ^{Aa}
	0.5	99.83±0.04 ^{Aa}	-5.67±0.01 ^{Aa}	15.23±0.09 ^{Aa}
	1	99.77±0.17 ^{Aa}	-5.74±0.13 ^{ABa}	15.60±0.55 ^{Aa}
	2	99.68±0.01 ^{Aa}	-5.94±0.06 ^{Ba}	16.05±0.13 ^{Aa}
240	0.25	99.80±0.14 ^{Aa}	-5.49±0.04 ^{Aa}	15.07±0.02 ^{Ba}
	0.5	99.82±0.04 ^{Aa}	-5.86±0.15 ^{ABa}	15.46±0.18 ^{Ba}
	1	99.89±0.13 ^{Aa}	-5.88±0.23 ^{ABa}	15.36±0.18 ^{Ba}
	2	99.76±0.18 ^{Aa}	-5.97±0.09 ^{Ba}	16.82±0.75 ^{Aa}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-B: Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). a-b: Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Ağartılmış fındık yağına ait L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 98.47 ± 0.37 , -6.28 ± 0.51 ve 17.55 ± 0.55 olarak tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılan tüm fındık yağı örneklerinin L^* değerinin ağartılmış fındık yağının L^* değerine göre yükseldiği gözlenmiştir. L^* değerinin farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılmış örneklerdeki değişimi ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Bunun yanında tüm damıtılmış fındık yağı örneklerinin a^* değerlerinde ağartılmış fındık yağına kıyasla artış gözlenirken b^* değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. Damıtılmış fındık yağı örneklerindeki a^* değerleri -5.49 ± 0.04 ile -5.98 ± 0.01 arasında, b^* değerleri ise 16.82 ± 0.75 ile 15.07 ± 0.02 arasında değişen değerler almıştır. a^* değerinin artması örneklerdeki kırmızı rengin arttığını göstermektedir.

4.1.5 Ön asitlik giderme işleminin 3-MCPD ve glisidil ester miktarları üzerine etkisi

Ön asitlik giderme işleminin 3-MCPD ve glisidil ester miktarları üzerine etkisini belirlemek amacıyla, ağartılmış fındık yağı 200, 220 ve 240°C sıcaklık ve 0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar basınçta moleküler distilasyon işlemine tabi tutulmuş ve bulgular çizelge 4.4 ve şekil 4.4’de sunulmuştur.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, ağartılmış fındık yağında 3-MCPD ester miktarının 0.63 ± 0.26 mg/kg olduğu görülmektedir. 200 °C’de 0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar’da yapılan tüm damıtmalarda fındık yağı örneklerinin 0.50 ± 0.05 ile 0.61 ± 0.03 mg/kg arasında değerler aldığı ve bu değerlerdeki değişimin istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p > 0.05$) belirlenmiştir. 220°C’de farklı basınçlarda damıtılan örneklerin 3-MCPD ester miktarı 0.47 ± 0.01 ile 0.57 ± 0.04 mg/kg arasında değerler almış ve değerler arasındaki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). 240°C’de yapılan 4 farklı damıtma sonucunda ise fındık yağı örneklerindeki 3-MCPD miktarı 0.38 ± 0.03 ile 0.51 ± 0.03 mg/kg arasında değişmiştir ve örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Farklı basınç ve sıcaklıklarda yapılan damıtmalar sonunda fındık yağı örneklerindeki 3-MCPD ester miktarı 240°C’de 0.25 mbar’da 0.38 ± 0.03 mg/kg ile en düşük, 200°C 2 mbar’da 0.61 ± 0.03 mg/kg ile en yüksek değerini almıştır. Bulgular, farklı basınç ve sıcaklık değerleri uygulanan örnekler arasında farklılıklar olduğunu gösterse de

3-MCPD esterleri ağartılmış yağdan moleküler damıtma işlemleriyle etkin bir şekilde uzaklaştırılamamıştır.

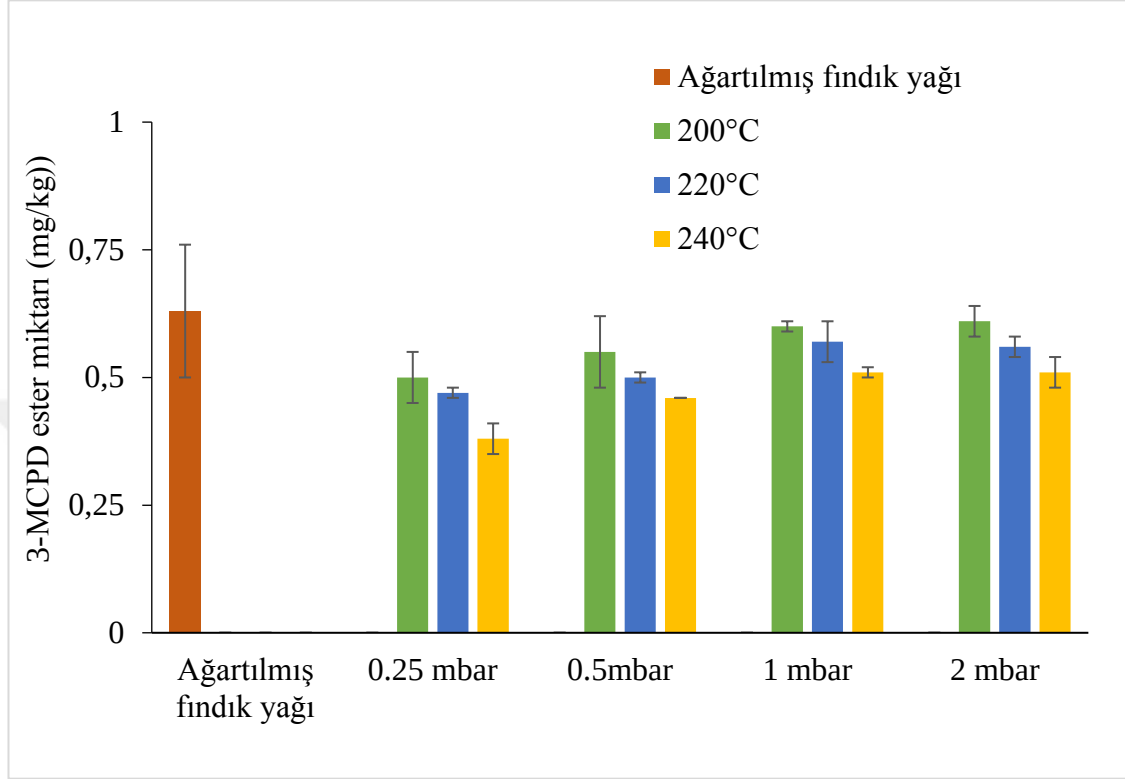
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait 3-MCPD ve glisidil esterleri değerleri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	3-MCPD ester (mg/kg)	Glisidil ester (mg/kg)
Ağartılmış fındık yağı		0.63±0.26	0.28±0.06
200	0.25	0.50±0.05 ^{Aa}	0.03±0.01 ^{Aa}
	0.5	0.55±0.07 ^{Aa}	0.05±0.02 ^{Aa}
	1	0.60±0.01 ^{Aa}	0.04±0.03 ^{Aa}
	2	0.61±0.03 ^{Aa}	0.04±0.01 ^{Aa}
220	0.25	0.47±0.01 ^{Bab}	0.01±0.01 ^{Aa}
	0.5	0.50±0.01 ^{ABa}	0.01±0.01 ^{Aa}
	1	0.57±0.04 ^{Aab}	0.02±0.00 ^{Aa}
	2	0.56±0.02 ^{Aab}	0.05±0.04 ^{Aa}
240	0.25	0.38±0.03 ^{Bb}	0.01±0.00 ^{Aa}
	0.5	0.46±0.00 ^{Aa}	0.02±0.01 ^{Aa}
	1	0.51±0.01 ^{Ab}	0.02±0.02 ^{Aa}
	2	0.51±0.03 ^{Ab}	0.03±0.01 ^{Aa}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-B: Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). a-b: Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

3-MCPD ester ve DG analiz verileri birlikte değerlendirildiğinde sonuçların birbirini doğrular nitelikte olduğu gözlenmiştir. DG'ler 3-MCPD ve glisidil ester oluşumuna neden olan prekürsörler olarak bilinmektedir (Craft vd. 2013). Tez çalışmasındaki sonuçlara göre; 240°C'de 0.25 mbar'da DG oranı en düşük seviyede iken 3-MCPD ester miktarı da aynı koşullarda en düşük değerini almıştır. 200°C 2 mbar'da DG oranı en yüksek seviyede iken 3-MCPD ester miktarı da en yüksek değerini almıştır. DG oranındaki artış, yüksek sıcaklıklarda bu kontaminantların oluşumunda da artışa neden olabilir. Freudenstein vd.'nin (2013) deodorizasyon koşulları altında model yağda prekürsörlerin 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunu inceledikleri çalışmada,

yağdaki DG oranındaki artışa bağlı olarak 3-MCPD ester miktarının da artış gösterdiğini gözlenmiştir.

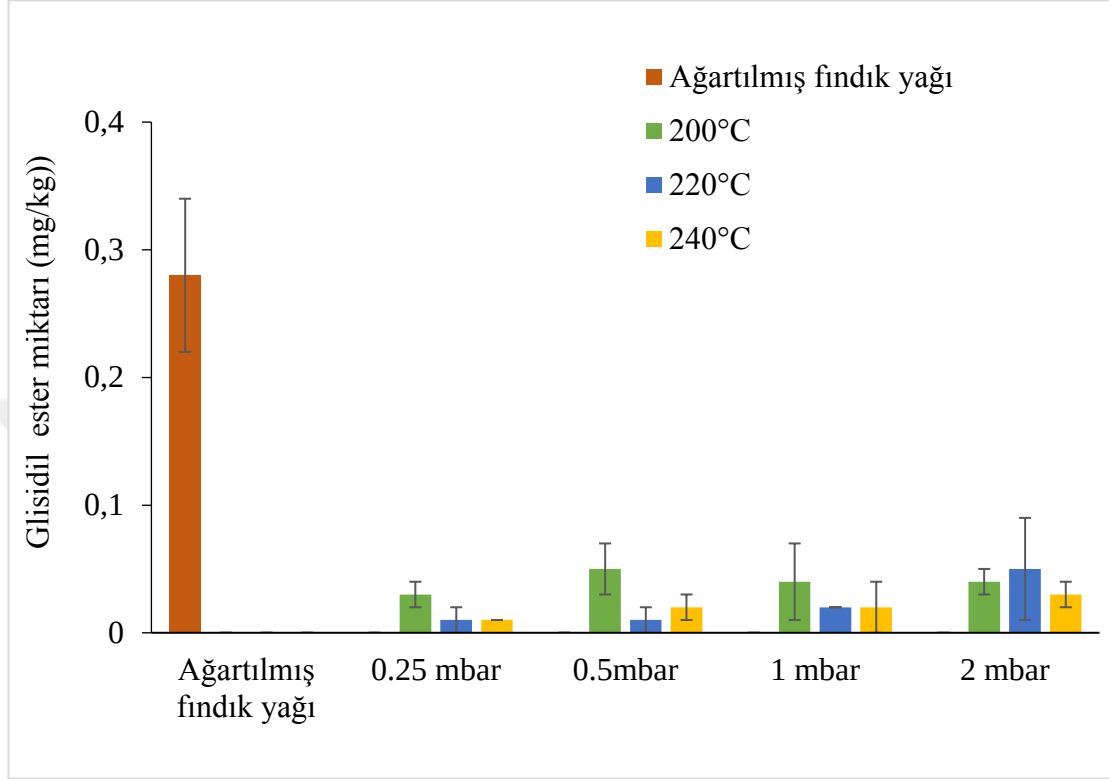


Şekil 4.4 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki 3-MCPD ester miktarı değişimi

Fındık yağının içerdiği 3-MCPD ve glisidil ester miktarları ile ilgili çok fazla literatür bulunmamakla birlikte, konu hakkında yapılan birkaç çalışma mevcuttur. Şirinyıldız vd. (2019), Türkiye’deki marketlerden temin edilen 27 farklı margarin ve bitkisel yağdaki 3-MCPD ester miktarlarını incelemiş ve mısır, kanola, ayçiçek ve fındık yağında sırasıyla 2.49 mg/kg, 0.95 mg/kg, 0.75 mg/kg ve 0.45 mg/kg seviyelerinde 3-MCPD esteri tespit etmişlerdir. Ayrıca 4.54 mg/kg ile en yüksek 3-MCPD ester miktarı margarinlerde belirlenmiştir. Başka bir çalışmada ise fındık yağının 3-MCPD ester miktarı 19 mg/kg olarak bulunmuştur (Zelinkova vd. 2006).

Fındık yağı örneklerinin glisidil ester miktarları çizelge 4.4 ve şekil 4.5’de verilmiştir. Ağartılmış fındık yağında glisidil ester miktarı 0.28 ± 0.06 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Artan sıcaklık (200, 220 ve 240°C) ve basınç (0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar) değerlerinde yapılan tüm damıtmalardaki fındık yağı örneklerinin glisidil ester miktarlarının sırasıyla

0.01±0.01 ile 0.05±0.04 mg/kg arasında olduğu ve bu değerler arasındaki değişimin istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) gözlenmiştir.

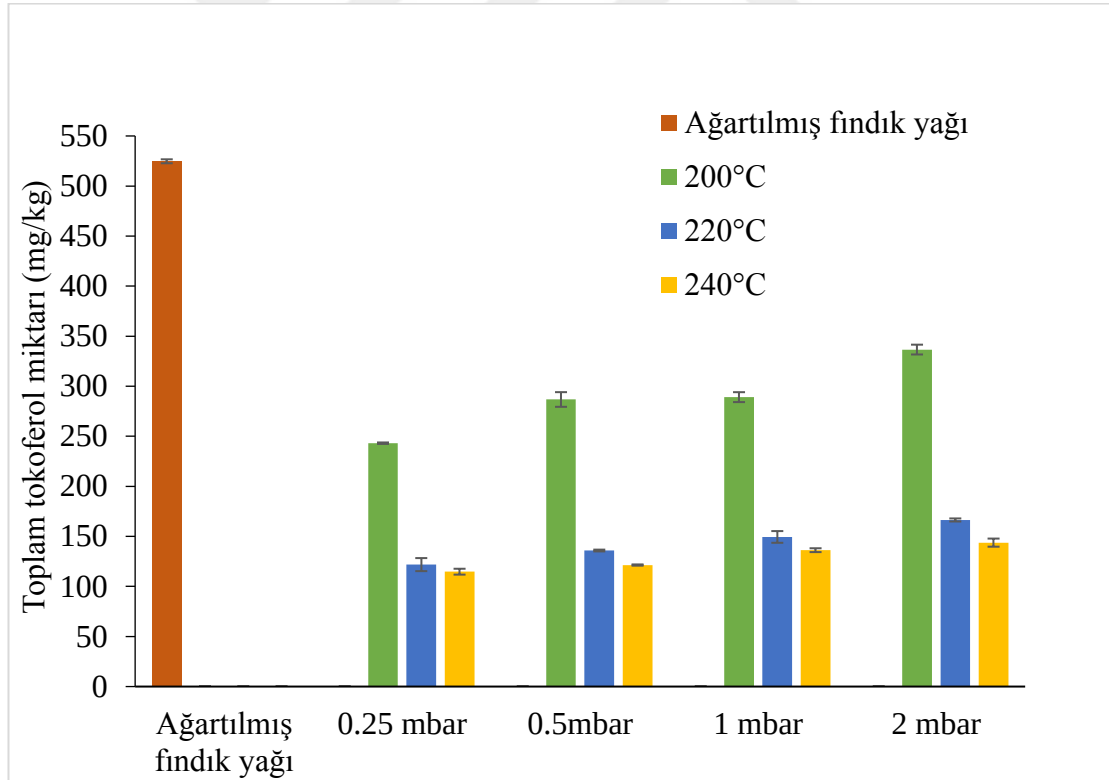


Şekil 4.5 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerindeki glisidil ester miktarı değişimi

Ağırlanmış fındık yağının başlangıçtaki glisidil ester miktarı ile ön asitlik giderme işlemine tabi tutulmuş fındık yağı örneklerinin glisidil ester miktarları incelendiğinde, damıtmada kullanılan tüm sıcaklık ve basınç değerlerinin ağırlanmış yağın glisidil ester miktarını azalttığı söylenebilir. Glisidil esterlerinin azalmasına hem sıcaklık hem de basıncın etkili olduğu görülmektedir. Glisidil esterlerinin molekül ağırlığının düşük olması moleküler distilasyonda uygulanan sıcaklık ve basınçla bu bileşenlerin yağdan daha kolay uzaklaşmasını sağlamaktadır. Pudol vd. (2016)'nin yaptığı çalışmada ve Mellerup'un 2016 yılında aldığı patentte, moleküler damıtma yöntemi ile 3-MCPD ve glisidil esterlerinin azaltıldığı gösterilmiştir.

4.1.6 Ön asitlik giderme işleminin tokoferol miktarları üzerine etkisi

Tokoferoller hem antioksidan hem de vitamin etkilerinden dolayı rafine yağlarda bulunması istenen bileşiklerdir. Bu nedenle, rafinasyon basamaklarındaki tokoferol değişiminin izlenmesi ve bu aşamaların maksimum tokoferol içerecek şekilde optimize edilmesi önemlidir (Durmaz ve Gökmen 2019). Tez çalışmasında farklı basınç ve sıcaklıklarda damıtılan fındık yağı örneklerinin damıtma sonunda yağda kalan tokoferol miktarları α , β , γ , δ tokoferol ve toplam tokoferol olarak çizelge 4.5 ve şekil 4.6’da gösterilmiştir. Tez çalışmasında, tokoferolün uygulanan damıtma işlemi sonunda fındık yağında maksimum oranda korunması hedeflenmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde, ağartılmış fındık yağının başlangıçta 370.73 ± 6.43 mg/kg α , 34.87 ± 1.39 mg/kg β , 79.01 ± 2.36 mg/kg γ ve 40.11 ± 0.72 mg/kg δ tokoferol olmak üzere toplamda 524.72 ± 1.97 mg/kg tokoferol içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.6 Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılan yağ örneklerindeki toplam tokoferol değişimi

Ağartılmış fındık yağındaki temel tokoferol çeşidi α -tokoferol iken, bunu γ -tokoferol takip etmektedir. Fındık yağı β - ve δ - tokoferolü ise daha düşük seviyelerde içermektedir.

Ağartılmış fındık yağının tokoferol miktarlarına ait analiz sonuçları Durmaz ve Gökmen'in (2019) fındık yağı ile ilgili yaptıkları araştırma bulguları ile örtüşmektedir.

Ağartılmış fındık yağında tespit edilen α -tokoferolün en düşük ve en yüksek değerleri sırasıyla 101.16 ± 2.84 mg/kg ve 247.58 ± 4.84 mg/kg iken; 200, 220 ve 240°C'de farklı basınçlarda damıtılan fındık yağı örneklerinin hiç birinde β -tokoferole rastlanmamıştır. Bunun yanında 200°C'de 0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar basınçlarda damıtılan örneklerde γ -tokoferole rastlanırken 220 ve 240°C'de farklı basınçlarda damıtılan örneklerde γ -tokoferol tespit edilmemiştir. En yüksek δ -tokoferol değeri 36.04 ± 0.17 mg/kg ile 200°C 2 mbar'da, en düşük δ -tokoferol değeri ise 13.59 ± 0.09 mg/kg ile 240°C 0.25 mbar'da elde edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, toplam tokoferol miktarının moleküler distilasyonda uygulanan tüm farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde başlangıca göre azaldığı gözlenmiştir. 336.63 ± 4.90 mg/kg ile en yüksek tokoferol miktarı 200°C 2 mbar damıtma koşulunda, en düşük tokoferol miktarı ise 114.75 ± 2.93 mg/kg ile 240°C 0.25 mbar damıtma koşulunda elde edilmiştir ($p < 0.05$).

Pudel vd. (2016) çalışmalarında palm yağınının kısa yollu evaporatör ile damıtılması sırasında evaporatör sıcaklığının, karıştırma hızının ve pompa frekansının tokoferol miktarı üzerine etkisini araştırmıştır. Çalışma sonuçları maksimum tokoferol içeriğine, minimum evaporatör sıcaklığında ulaşılabildiğini göstermektedir. Bu durum şu şekilde açıklanmıştır; düşük evaporatör sıcaklığı yağdan kolayca distile edilebilen tokoferollerin distilasyon hızını düşürmüş ve böylece tokoferol yağ içerisinde yüksek oranda kalabilmiştir. Optimum tokoferol içeriği minimum sıcaklık (150°C), minimum karıştırma hızı (100 rpm) ve maksimum pompa frekansında (80 Hz) elde edilmiştir.

Olli vd. (2013) yaptıkları çalışmada moleküler damıtmada yüksek sıcaklık ve düşük basınç kullanıldığında balık yağındaki toplam tokoferol miktarının en düşük seviyede olduğunu tespit etmiştir. Bu sonuçlar tez çalışmasındaki tokoferol bulgularını destekler niteliktedir.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık ve basınçlarda damıtılan yağ örneklerine ait tokoferol değerleri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Tokoferol miktarı (mg/kg)				
		α	β	γ	δ	Toplam
Ağartılmış fındık yağı		370.73±6.43	34.87±1.39	79.01±2.36	40.11±0.72	524.72±1.97
200	0.25	174.23±0.58 ^{Ca}	TED	46.70±0.02 ^C	22.18±0.14 ^{Da}	243.11±0.73 ^{Ca}
	0.5	208.25±5.28 ^{Ba}		50.45±1.29 ^B	28.06±0.76 ^{Ca}	286.76±7.33 ^{Ba}
	1	206.55±2.40 ^{Ba}		51.46±1.19 ^{AB}	31.10±1.37 ^{Ba}	289.11±4.96 ^{Ba}
	2	247.58±4.84 ^{Aa}	TED	53.01±0.11 ^A	36.04±0.17 ^{Aa}	336.63±4.90 ^{Aa}
220	0.25	105.25±4.93 ^{Db}	TED	TED	16.57±1.58 ^{Cb}	121.82±6.51 ^{Db}
	0.5	116.85±1.36 ^{Cb}	TED	TED	19.04±0.46 ^{BCb}	135.89±0.90 ^{Cb}
	1	129.19±4.63 ^{Bb}	TED	TED	20.28±1.23 ^{Bb}	149.46±5.86 ^{Bb}
	2	139.53±1.41 ^{Ab}	TED	TED	26.90±0.10 ^{Ab}	166.43±1.52 ^{Ab}
240	0.25	101.16±2.84 ^{Bb}	TED	TED	13.59±0.09 ^{Dc}	114.75±2.93 ^{Cb}
	0.5	107.12±0.63 ^{Bb}	TED	TED	14.26±0.01 ^{Cc}	121.38±0.61 ^{Cc}
	1	120.22±1.86 ^{Ab}	TED	TED	16.02±0.06 ^{Bc}	136.23±1.93 ^{Bb}
	2	125.05±3.86 ^{Ac}	TED	TED	18.72±0.20 ^{Ac}	143.77±4.06 ^{Ab}

*TED: Tespit edilemeyen düzey. Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-D: Aynı sütunda, aynı sıcaklıkta farklı basınç değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). a-c: Aynı sütunda, aynı basınç farklı sıcaklık değerleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.1.7 Optimizasyon çalışması

Ön asitlik giderme işlem parametrelerinin fındık yağının serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarına etkisinin modellenmesi amacıyla, deneme dizaynında yer alan işlem koşulları fındık yağı örneklerine uygulanmış ve sonuçlar çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Ön asitlik giderme işlemi uygulanan fındık yağı örneklerindeki serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarları

Deneme	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Toplam tokoferol (mg/kg)
Ağartılmış Fındık Yağı			12.10	524.72
1	220	2	1.68	167.38
2	200	1	1.99	296.57
3	220	1	1.55	153.95
4	240	1	0.84	135.18
5	240	0.25	0.41	112.43
6	220	0.25	0.85	117.00
7	240	1	0.79	137.08
8	200	0.25	1.67	244.89
9	220	0.25	1.12	126.06
10	220	1	1.56	153.31
11	220	1	1.49	144.62
12	240	2	0.98	143.58
13	240	2	1.12	144.70
14	220	2	1.71	165.85
15	200	2	2.56	328.98
16	200	1	2.41	276.76
17	220	1	1.55	146.01

Çizelge 4.6 incelendiğinde, farklı koşullarda damıtılan fındık yağındaki serbest yağ asitliklerinin %0.41 ile %2.56, toplam tokoferol miktarlarının ise 112.43 mg/kg ile 296.54 mg/kg arasında değiştiği görülmektedir. Fındık yağının serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarındaki değişimleri incelenmek üzere modeller oluşturulmuştur. Deneysel olarak elde edilen verilerin geliştirilen model tarafından tahmin edilen değerler ile uyumluluğunun belirlenmesi için regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon

katsayısı (R^2_{adj}) ve varyans sabiti (C.V.%) belirlenmiştir. Ayrıca modelin uygunluğu “Yeterli Kesinlik” değeri ile doğrulanmış ve modellerin uyumluluk değerleri çizelge 4.7’de verilmiştir.

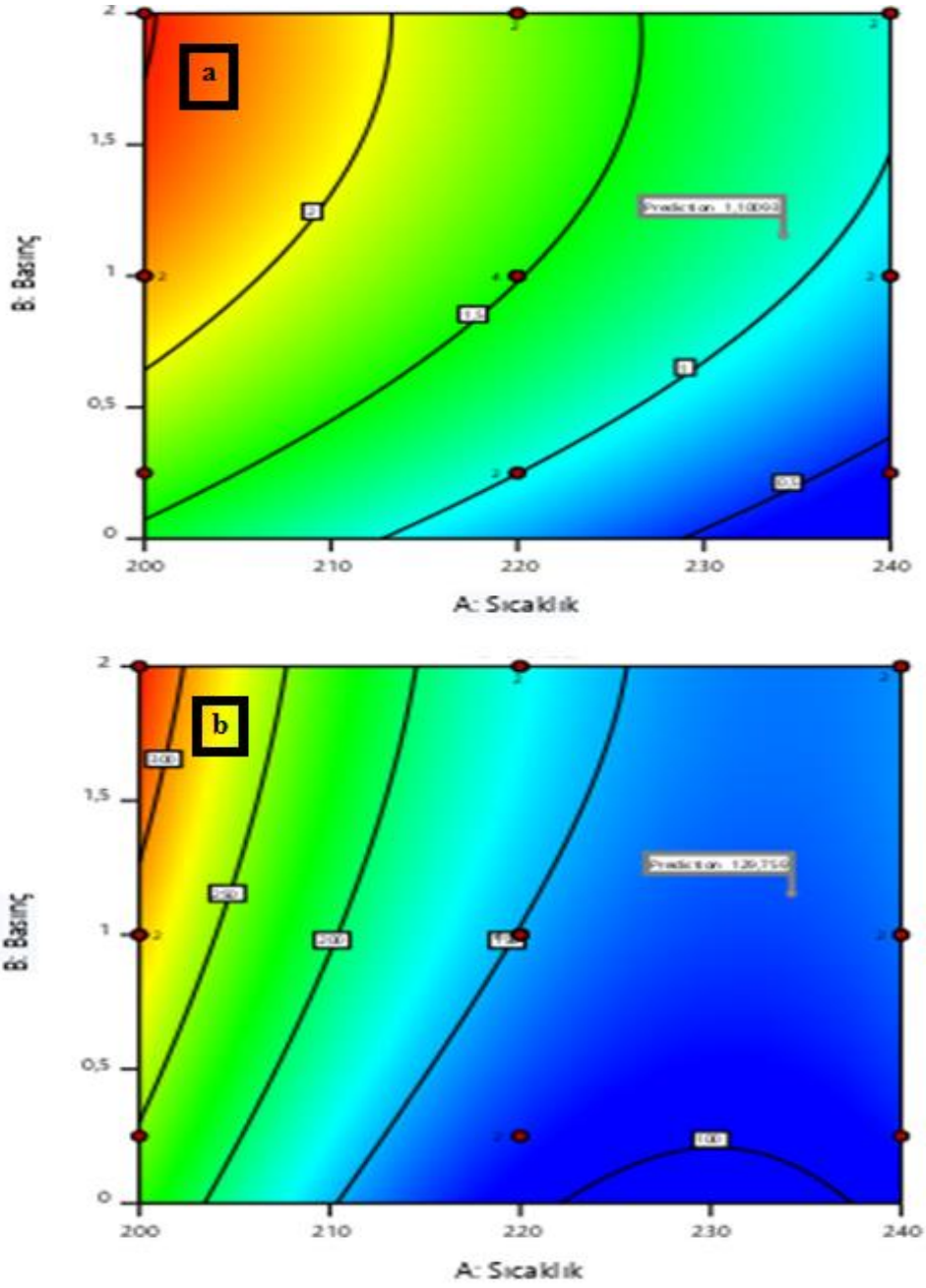
Çizelge 4.7 Matematiksel modellerin uyumluluğu ile ilgili değerler

Değerler	Serbest yağ asitliği	Toplam tokoferol
Ortalama	1.43	176.14
Standart Sapma	0.11	6.10
C.V.%	8.23	3.46
R^2	0.9713	0.9942
Düzeltilmiş R^2 adj	0.9583	0.9916
Tahminlenen R^2	0.9352	0.9837
Yeterli Kesinlik	30.4045	57.3682

Yapılan varyans analizleri sonucunda ön asitlik giderme işleminde hem sıcaklık hem de basıncın serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarı üzerine etkilerinin önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$). Elde edilen modellerin ikisinde de, model önemli ve model uyumsuzluğu önemsiz olarak tespit edilmiştir. Modellerin düzeltilmiş R^2 değerleri serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarı için sırasıyla 0.95 ve 0.99 olarak hesaplanmıştır. Moleküler distilasyonda fındık yağının ön asitliğinin giderilmesi sırasında serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarının işlem sıcaklığı ve basıncına göre değişimini içeren matematiksel model Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2’de gösterilmiştir.

$$\text{Serbest yağ asitliği (\% oleik asit)} = 11.47 + (0.06 * \text{Sıcaklık}) + (1.69 * \text{Basınc}) - (0.003 * (\text{Basınc} * \text{Sıcaklık})) + (0.000079 * (\text{Sıcaklık}^2)) - (0.26 * (\text{Basınc}^2)) \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

$$\text{Toplam tokoferol (mg/kg)} = 8396.59 - (72.29 * \text{Sıcaklık}) + (215.33 * \text{Basınc}) - (0.73 * (\text{Basınc} * \text{Sıcaklık})) + (0.16 * (\text{Sıcaklık}^2)) - (10.81 * (\text{Basınc}^2)) \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$



Şekil 4.7 Ön asitlik giderme işleminde uygulanan sıcaklık ve basıncın fındık yağının serbest yağ asitliğine (a) ve toplam tokoferol miktarına etkisini (b) gösteren eş yükselti eğrileri

Şekil 4.7’de serbest yağ asitliği (a) ve toplam tokoferol miktarı (b) için oluşturulan modellere ait eşyükselti grafikleri verilmiştir. Eşyükselti eğrileri incelendiğinde basıncın artırılması ve sıcaklığın azaltılmasının fındık yağının serbest yağ asitliği değerlerini yükselttiği, toplam tokoferol miktarlarını ise azalttığı görülmektedir.

Model uyum verilerinin yeterli olması nedeniyle optimizasyonun çoklu hedef uygulanarak gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. Bu nedenle numerik optimizasyonda serbest yağ asitliği düzeyinin en düşük olduğu ve toplam tokoferol miktarının en yüksek olduğu nokta hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen numerik optimizasyonun sonucunda elde edilen ilk üç optimum nokta çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Numerik optimizasyon sonuçları

Optimum Nokta	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	Tokoferol miktarı (mg/kg)
1	200.00	0.25	1.67	246.74
2	200.32	0.25	1.66	243.70
3	200.69	0.25	1.65	240.19

Ön asitlik giderme işleminde optimum nokta 200°C ve 0.25 mbar olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum ön asitlik giderme işlem koşullarında serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarları ile optimizasyon sonucunda fındık yağının tahmin edilen serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol miktarları karşılaştırılmış ve optimizasyon doğrulanmıştır. Doğrulama denemeleri sonucunda serbest yağ asitliği için bulunan değer $\%1.71 \pm 0.01$ iken toplam tokoferol miktarı 243.11 ± 0.73 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ön asitlik giderme işlemi için gerçekleştirilen optimizasyon sonucunda, fındık yağının tahmin edilen serbest yağ asitliği ($\%1.67$) ile doğrulama denemeleri sonrasında elde edilen serbest yağ asitliği ($\%1.71$) kıyaslandığında, aradaki farkın $\%2.40$ olduğu görülmektedir. Toplam tokoferol miktarında ise tahmin edilen ve elde edilen değer arasındaki fark $\%1.44$ olarak bulunmuştur. Buradan, doğrulama denemelerinin serbest yağ asitliği ve toplam tokoferol değerleri için sırasıyla $\%97.60$ ve $\%98.56$ oranında başarılı olduğu tespit edilmiştir.

Myers vd. (2011) optimizasyon modelinin tekrarlanabilir ve başarılı olabilmesi için tahmin edilen değer ile doğrulama değeri arasındaki farkın $\%15$ 'den düşük olması

gerektiğini belirtmiştir. Bu durumda tez çalışmasında gerçekleştirilen optimizasyonun başarılı olduğu sonucu çıkmaktadır.

4.2 Farklı Rafinasyon Uygulamalarının Fındık Yağının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi

Optimizasyon çalışmaları sonucunda, ön asitlik giderme işleminin, minimum serbest yağ asitliği ve maksimum tokoferol eldesinin gerçekleştiği, 200°C’de 0.25 mbar koşulunda yapılmasına karar verilmiştir. Fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri hem ön asitlik giderme işlemi uygulanarak (200°C’de 0.25 mbar) hem de uygulanmadan gerçekleştirilmiştir (şekil 3.1 ve şekil 3.2). Buradaki temel amaç, ön asitlik giderme işleminin 3-MCPD ve glisidil ester oluşumuna etkisini görebilmek ve sonuçları sektörde ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal rafinasyon sonuçları ile kıyaslamaktır. Tüm rafinasyon uygulamalarının her bir işlem basamağından (degumming, nötralizasyon, ağartma, ön asitlik giderme, deodorizasyon) elde edilen fındık yağı örneklerinde serbest yağ asitliği, peroksit, renk, tokoferol, DG, 3-MCPD ve glisidil ester analizleri yapılmıştır.

4.2.1 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi

4.2.1.1 Tokoferol miktarı

Yağların oksidatif stabiliteleri α , β , γ ve δ tokoferol gibi yağın içerisinde doğal olarak bulunan minör bileşenler ile doğrudan ilişkilidir. Bu bileşenler yağda çözünürler ve antioksidatif etki gösterirler (Slover 1971).

Ön asitlik giderme işlemi uygulanmış fındık yağında fiziksel rafinasyon işleminde, ham fındık yağı degum edilmiş, ağartılmış, 200°C ve 0.25 mbar’da moleküler distilasyonda damıtılarak serbest yağ asitliği giderilmiş ve son aşamada 230°C sıcaklıkta ve 2 mbar mutlak basınçta 2, 4 ve 8 saat süresince deodorizasyon işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.9’da fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi görülmektedir.

Toplam tokoferol miktarı ham yağda 626.84 ± 7.38 mg/kg iken degum edilmiş örneklerde 586.14 ± 0.16 mg/kg ağartılmış örneklerde ise 524.72 ± 1.97 mg/kg olarak bulunmuştur. Ön asitlik giderme işlemi sonunda 243.18 ± 0.62 mg/kg olan toplam tokoferol miktarı 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon sürelerinde sırasıyla 234.35 ± 2.92 , 223.85 ± 1.01 ve 218.36 ± 0.86 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ön asitlik giderme işlemi uygulanmış fiziksel rafinasyonda toplam tokoferol miktarında rafinasyonun her aşamasında bir önceki aşamaya kıyasla azalma görülmüştür. Bu azalma miktarı 4 ve 8 saat süren deodorizasyon sonuçları dışında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Ham fındık yağının α -tokoferol miktarı 453.44 ± 6.14 mg/kg iken degumming işlemi sonrası 415.65 ± 1.20 mg/kg'a, ağartma sonrası 370.73 ± 6.43 mg/kg'a ve ön asitlik giderme işlemi sonrası ise 172.21 ± 0.50 mg/kg'a kadar düşmüştür. Deodorizasyon işlemi uygulandığında fındık yağının 2, 4 ve 8 saat sonundaki α -tokoferol miktarları ise sırasıyla 165.39 ± 2.40 , 157.99 ± 1.09 ve 154.64 ± 1.00 mg/kg'dır. α -tokoferol miktarı fiziksel rafinasyonun başından sonuna kadar tüm işlem basamaklarında düşüş göstermiştir. Sonuçlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağlarının β -tokoferol miktarları sırasıyla 36.22 ± 0.21 , 35.22 ± 0.07 ve 34.87 ± 1.39 mg/kg olarak bulunmuştur. Ağartma sonrası uygulanan ön asitlik giderme ve farklı sürelerdeki deodorizasyon işlemleri sonunda önemli oranda β -tokoferol kaybı yaşanmış ve bu örneklerde β -tokoferole rastlanmamıştır.

Çizelge 4.9 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi

İşlem	Tokoferol miktarı (mg/kg)				
	α	β	γ	δ	Toplam
Ham fındık yağı	453.44±6.14 ^A	36.22±0.21 ^A	80.26±0.07 ^A	56.92±1.09 ^A	626.84±7.38 ^A
Degumming	415.65±1.20 ^B	35.22±0.07 ^{AB}	79.33±0.04 ^A	55.95±1.32 ^A	586.14±0.16 ^B
Ağartma	370.73±6.43 ^C	34.87±1.39 ^B	79.01±2.36 ^A	40.11±0.72 ^B	524.72±1.97 ^C
Ön asitlik giderme (200 °C 0.25 mbar)	172.21±0.50 ^D	TED	47.04±0.17 ^B	23.94±0.29 ^C	243.18±0.62 ^D
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	165.39±2.40 ^{DE}	TED	46.99±0.54 ^B	21.96±0.01 ^D	234.35±2.92 ^E
	157.99±1.09 ^{EF}	TED	45.74±0.29 ^B	20.12±0.21 ^E	223.85±1.01 ^F
	154.64±1.00 ^F	TED	44.78±0.10 ^B	18.94±0.24 ^E	218.36±0.86 ^F

*TED: Tespit edilemeyen düzey. Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

γ -tokoferol miktarı ham yağda 80.26 ± 0.07 mg/kg olarak tespit edilirken degum edilmiş yağda 79.33 ± 0.04 mg/kg ve ağartılmış yağda 79.01 ± 2.36 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). γ -tokoferol miktarında ağartma sonrası uygulanan ön asitlik giderme işlemi ve farklı sürelerde uygulanan deodorizasyon işlemi sonunda ham, degum edilmiş ve ağartılmış yağ örneklerine kıyasla düşüş yaşanmıştır ve bu düşüş istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). 2, 4 ve 8 saat boyunca uygulanan deodorizasyon işlemi sonunda γ -tokoferol miktarlarındaki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). δ - tokoferol miktarında özellikle ön asitlik giderme işlemi sonrası ham yağa kıyasla önemli oranda düşüş yaşanmış ($p < 0.05$), daha sonra farklı sürelerde gerçekleştirilen deodorizasyon işlemlerinde de bu azalma devam etmiştir.

4.2.1.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri

Ham fındık yağının başlangıç serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden 12.18 ± 0.06 olarak tespit edilmiştir. Degumming sonunda fındık yağının yağ asitliği 12.09 ± 0.01 iken ağartma sonunda 12.10 ± 0.08 olarak bulunmuştur. Örnekler arasındaki serbest yağ asitliği değişimi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Moleküler distilasyon ile yapılan ön asitlik giderme işleminin temel amacı fındık yağındaki yüksek asitliğin giderilmesidir. 200°C sıcaklık ve 0.25 mbar'da gerçekleştirilen ön asitlik giderme işlemi ile ağartılmış fındık yağındaki serbest yağ asitliği 1.71 ± 0.01 'e kadar düşmüştür. Daha sonra uygulanan 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon işlemleri sonucu elde edilen yağ örneklerinin serbest yağ asitlikleri sırasıyla 1.22 ± 0.03 , 0.97 ± 0.01 ve 0.69 ± 0.01 olarak belirlenmiştir. Ön asitlik giderme sonrası gerçekleşen deodorizasyon işleminde deodorizasyon süresi arttıkça örneklerin serbest yağ asitliğinde azalma gözlenmiş ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Fındık yağı örneklerinin peroksit değeri analiz sonuçları incelendiğinde, ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağının sırasıyla 1.95 ± 0.07 , 1.75 ± 0.06 ve 4.12 ± 0.23 meqO₂/kg peroksit içerdiği görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalar, ağartma işleminin ağartma toprağının adsorblama özelliğinden dolayı peroksit miktarını düşürmede etkili olduğunu tespit etmiştir (Zschau 2001, Hua 2016). Ancak tez çalışmasında ağartma

sonrası peroksit miktarının arttığı görülmektedir. Bu durumun fındık yağının ağartma sonrasında uzun süre bekletilmiş olmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Ağartma işlemi peroksitlerin giderilmesi için önemli bir basamaktır. Ağartma sırasında peroksitlerin azalması ya da artması ağartmada kullanılan toprak çeşidi ve miktarı ile yakından ilgilidir. Ağartma sırasında bazı reaksiyonlar, aktiveleştirilmiş ağartma toprağının katalitik davranışı ile açıklanabilmektedir (Obrian vd. 2000).

Ön asitlik giderme işlemi sonrası fındık yağındaki peroksit değeri 0.49 ± 0.00 meqO₂/kg olarak bulunurken, 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonucunda örneklerde peroksit rastlanmamıştır. Ortega-García vd. (2006) yaptıkları çalışmada yüksek asitli aspir yağını rafine etmiştir. Ağartma işlemi sonrası yağda 1.54 meqO₂/kg olan peroksit değeri 260°C’de 2 saat yapılan deodorizasyon işlemi sonucu azalmış ve 0.25 meqO₂/kg’e düşmüştür. Tez çalışmasında da benzer şekilde deodorizasyon işlemi peroksitlerin azalmasında etkili olmuştur. Peroksitlerin rafinasyon sırasında istenmeyen bileşenler olmaları sebebiyle ön asitlik giderme ve farklı sürelerdeki deodorizasyon işlemlerinin peroksit miktarını düşürmede etkili oldukları ve yağın kalitesini artırdıkları söylenebilir.

Renk değeri analiz sonuçlarına göre, L* aydınlık değeri ham ve degum edilmiş fındık yağı örneklerinde 83.73 ± 0.42 ve 84.27 ± 0.76 iken, renk açma işlemi sonrası 98.47 ± 0.37 ’a yükselmiştir. Ön asitlik giderme ve 2 saatlik deodorizasyon işlemlerinde L* değerinde istatistiksel olarak değişim görülmezken ($p > 0.05$), 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlarda L* değeri sırasıyla 98.09 ± 0.13 ve 97.39 ± 0.55 olarak bulunmuştur. Rossi vd. (2001) palm yağının farklı toprak çeşitleri ve oranlarıyla ağartılması ile ilgili yaptıkları araştırmada, palm yağının ağartma sonrası ham ve degum yağa kıyasla daha yüksek L* değerlerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ham ve degum edilmiş fındık yağı örneklerinde a* değeri -1.81 ± 0.06 ve -1.04 ± 0.11 iken renk açma işlemi sonrası -6.28 ± 0.51 ’e düşmüştür. Pozitif a* kırmızı, negatif a* ise yeşil rengi temsil ettiğinden, renk açma işlemi ile kırmızılığın giderildiği görülmektedir. Ön asitlik giderme işlemi ile 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon işleminde a* değeri sırasıyla -4.60 ± 0.01 , -4.10 ± 0.01 , -4.08 ± 0.01 ve -3.71 ± 0.01 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar,

ağartma sonrası uygulanan ön işlemlerin yağ örneklerinde kırmızılığı biraz daha artırdığını göstermektedir. Buna karşın farklı deodorizasyon sürelerinde elde edilen a* değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) sonucuna varılmıştır.

Ham fındık yağı örneklerinde b* değeri 84.63 ± 0.25 olarak tespit edilirken ağartma sonrası b* değeri önce 17.55 ± 0.55 'e, ön asitlik giderme işlemi sonrası ise 15.58 ± 0.03 değerine düşmüştür. Nötralizasyon ve deodorizasyon işlemlerinde b* değeri azalmış ve yağ örnekleri sarı renge daha çok yaklaşmıştır.



Çizelge 4.10 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi

İşlem	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit değeri (meqO ₂ /kg)	Renk değerleri		
			L*	a*	b*
Ham fındık yağı	12.18±0.06 ^A	1.95±0.07 ^B	83.73±0.42 ^C	-1.81±0.06 ^B	84.63±0.25 ^A
Degumming	12.09±0.01 ^A	1.75±0.06 ^B	84.27±0.76 ^C	-1.04±0.11 ^A	85.14±0.57 ^A
Ağartma	12.10±0.08 ^A	4.12±0.23 ^A	98.47±0.37 ^A	-6.28±0.51 ^E	17.55±0.55 ^B
Ön asitlik giderme (200°C 0.25 mbar)	1.71±0.01 ^B	0.49±0.00 ^C	98.94±0.06 ^A	-4.60±0.01 ^D	15.58±0.03 ^C
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	1.22±0.03 ^C	TED	98.45±0.16 ^A	-4.10±0.01 ^C	14.69±0.06 ^D
	0.97±0.01 ^D	TED	98.09±0.13 ^{AB}	-4.08±0.01 ^C	14.03±0.04 ^{DE}
	0.69±0.01 ^E	TED	97.39±0.55 ^B	-3.71±0.01 ^C	13.89±0.04 ^E

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-E: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.1.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri

Çizelge 4.11’de fındık yağı örneklerine ait TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri yer almaktadır. Ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağı örnekleri sırasıyla 95.20 ± 0.44 , 95.15 ± 0.23 , 95.12 ± 0.13 oranında TG, 4.80 ± 0.44 , 4.85 ± 0.23 , 4.88 ± 0.13 oranında DG içermektedir. Örneklerin TG ve DG oranları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon işlemleri sonunda örneklerin TG oranları sırasıyla 96.45 ± 0.05 , 96.37 ± 0.03 ve 96.77 ± 0.01 olarak, DG oranları ise 3.56 ± 0.05 , 3.63 ± 0.03 ve 3.23 ± 0.01 olarak tespit edilmiştir. 1,3-DG ve 1,2-DG toplamı toplam DG oranını vermektedir. Tüm fındık yağı örnekleri için 1,3-DG oranları 1,2-DG oranlarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Ham ve degum edilmiş yağların 3-MCPD ester değerleri incelendiğinde, her ikisinin de yaklaşık 0.05 mg/kg olduğu görölmektedir. Ester miktarının ağartma işlemi sonrası ise 0.59 ± 0.03 mg/kg’a yükseldiği gözlenmiştir. Ramli vd. (2011) yaptıkları çalışmada fiziksel rafinasyondaki degumming ve ağartma işlemlerinin 3-MCPD ester miktarı üzerine etkisini araştırmıştır. Çalışmada, palm yağının ağartılması amacıyla %1 oranında nötral ve asit ile aktiveştirilmiş toplamda 6 farklı toprak çeşidi kullanılmıştır. Asit ile aktiveştirilmiş toprakla ağartılan örneklerde nötral toprakla ağartılan örneklere kıyasla daha fazla 3-MCPD ester oluştuğu gözlenmiştir. Tez çalışmasında da benzer şekilde asitle aktiveştirilmiş ve asidik pH’ya yakın ağartma toprağı kullanılması sebebiyle ağartma sonrası fındık yağı örneklerinin 3-MCPD ester miktarında artış yaşandığı düşünölmektedir. Ön asitlik giderme sonrası 3-MCPD ester miktarı 0.54 ± 0.04 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda ise 3-MCPD ester değerlerinin sırasıyla 0.55 ± 0.02 , 0.55 ± 0.03 ve 0.57 ± 0.06 mg/kg olduğu görölmektedir. Farklı sürelerdeki deodorizasyonlar sonucu elde edilen örneklerdeki 3-MCPD ester miktarları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı bulunmuştur ($p > 0.05$).

Örneklerin glisidil ester miktarları değerlendirildiğinde, ham, degum edilmiş ve ağartılmış yağların sırasıyla 0.27 ± 0.05 , 0.26 ± 0.06 ve 0.22 ± 0.06 mg/kg ester içerdikleri tespit edilmiştir. Sonuçlar arasında istatistiksel olarak farklılık bulunmamıştır ($p > 0.05$). Ön asitlik giderme işlemi sonunda ise glisidil ester miktarı azalmış ve 0.02 ± 0.01 mg/kg

olarak bulunmuştur. Rafinasyon çalışmalarında da ön asitlik giderme işlemi glisidil esterleri uzaklaştırmıştır. İşlem sonrası glisidil ester miktarında azalma belirlenmiş ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örneklerde 0.16 ± 0.07 , 0.26 ± 0.06 ve 0.32 ± 0.04 mg/kg glisidil estere rastlanmıştır. En yüksek ester miktarı 8 saat deodorize edilen örnekte tespit edilmiştir. Deodorizasyon işlemi serbest yağ asitlerinin, PAH ve diğer bileşenlerin uzaklaştırılması için uygulanması gereken bir aşamadır. Ancak deodorizasyon işleminin rafine yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumuna neden olduğu ve deodorizasyon süresi arttıkça bu esterlerin miktarlarının artabileceği farklı araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Weisshaar ve Perz 2010, Hrnčirik ve van Duijn 2011, Destailats vd.2012).

Çizelge 4.11 Fiziksel rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi

İşlem	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	Toplam DG (%)	3-MCPD ester miktarı (mg/kg)	Glisidil ester miktarı (mg/kg)
Ham fındık yağı	95.20±0.44 ^C	3.61±0.47 ^A	1.19±0.03 ^{ABC}	4.80±0.44 ^A	0.05±0.01 ^B	0.27±0.05 ^{AB}
Degumming	95.15±0.23 ^C	3.33±0.66 ^A	1.53±0.42 ^A	4.85±0.23 ^A	0.05±0.02 ^B	0.26±0.06 ^{AB}
Ağartma	95.12±0.13 ^C	3.38±0.05 ^A	1.50±0.07 ^{AB}	4.88±0.13 ^A	0.59±0.03 ^A	0.22±0.06 ^{AB}
Ön asitlik giderme (200°C 0.25 mbar)	95.95±0.05 ^B	2.91±0.02 ^{AB}	1.14±0.04 ^{ABC}	4.05±0.05 ^B	0.54±0.04 ^A	0.02±0.01 ^C
<u>Deodorizasyon (saat)</u>						
2	96.45±0.05 ^A	2.44±0.02 ^B	1.11±0.03 ^{ABC}	3.56±0.05 ^C	0.55±0.02 ^A	0.16±0.07 ^B
4	96.37±0.03 ^{AB}	2.53±0.04 ^B	1.10±0.01 ^{BC}	3.63±0.03 ^{BC}	0.55±0.03 ^A	0.26±0.06 ^{AB}
8	96.77±0.01 ^A	2.28±0.00 ^B	0.96±0.01 ^C	3.23±0.01 ^C	0.57±0.06 ^A	0.32±0.04 ^A

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-C: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.2 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi

4.2.2.1 Tokoferol miktarı

Kimyasal rafinasyonda, ham fındık yağı degum edilmiş, ağartılmış, 200°C ve 0.25 mbar'da damıtılarak serbest asitliği belirli bir orana düşürülmüş, kalan serbest asitliği gidermek için nötralize edilmiş ve son olarak 230°C sıcaklık ve 2 mbar mutlak basınçta 2, 4 ve 8 saat süresince deodorize edilmiştir.

Çizelge 4.12'de kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi görülmektedir. Başlangıçta 626.84 ± 7.38 mg/kg olan toplam tokoferol miktarı ön asitlik giderme işlemi sonunda 243.18 ± 0.62 mg/kg'a, nötralizasyon işlemi ile de 237.09 ± 0.70 mg/kg'a düşmüştür. Toplam tokoferol miktarı 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon sürelerinde sırasıyla 232.77 ± 3.66 , 222.10 ± 0.78 ve 215.29 ± 3.04 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2 saat süren deodorizasyon sonunda yağda kalan toplam tokoferol miktarı 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örneklerinkinden daha fazladır ve bu fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$). Ön asitlik gidermeli kimyasal rafinasyonda rafinasyon işlemi boyunca örneklerin toplam tokoferol miktarlarında başlangıç tokoferol miktarına göre azalma olduğu görülmüştür.

Ham fındık yağının α -tokoferol miktarı 453.44 ± 6.14 mg/kg'dan degumming işlemi ile 415.65 ± 1.20 mg/kg'a ve ağartma ile 370.73 ± 6.43 mg/kg'a düşmüştür. Ön asitlik giderme işlemi sonrası 172.21 ± 0.50 mg/kg olan α -tokoferol miktarı nötralizasyon işlemi sonrasında 170.86 ± 0.86 mg/kg değerini almıştır. Deodorizasyon uygulandığında fındık yağının 2, 4 ve 8 saat sonundaki α -tokoferol miktarları sırasıyla 167.99 ± 3.13 , 158.17 ± 0.62 ve 152.68 ± 3.23 mg/kg olarak bulunmuştur. α -tokoferol miktarı kimyasal rafinasyon basamakları boyunca düşüş göstermiştir. Farklı deodorizasyon sürelerindeki α -tokoferol miktarındaki değişim istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; 2 saat deodorize edilmiş yağ örneğinin α -tokoferol miktarının 4 ve 8 saat deodorize edilen örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu ve bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örneklerin α -tokoferol

miktarlarındaki değişimin ise istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0.05$) görülmektedir.

Örneklerin β -tokoferol miktarlarına bakıldığında ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağlarında sırasıyla 36.22 ± 0.21 , 35.22 ± 0.07 ve 34.87 ± 1.39 mg/kg olduğu görülmektedir. Ön asitlik giderme, nötralizasyon ve farklı sürelerdeki deodorizasyon işlemleri sonunda ise örneklerde β -tokoferole rastlanmamıştır.

γ -tokoferol miktarı ham, degum edilmiş ve ağartılmış yağlarda sırasıyla 80.26 ± 0.07 , 79.33 ± 0.04 ve 79.01 ± 2.36 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu değerlere kıyasla ön asitlik giderme, nötralizasyon ve deodorizasyon işlemlerinde γ -tokoferol miktarında azalma gözlenmiş ve bu değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Nötralizasyon ve farklı sürelerde uygulanan deodorizasyon işlemleri sonunda tespit edilen γ -tokoferol miktarlarındaki değişim ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Ham yağdaki δ -tokoferol miktarı 56.92 ± 1.09 mg/kg'dan ağartma ile 40.11 ± 0.72 mg/kg'a 2, 4 ve 8 saat süreli deodorizasyonlar sonunda ise sırasıyla 20.72 ± 0.21 , 20.01 ± 0.21 ve 18.86 ± 0.08 mg/kg'a düşmüştür. Ham yağın başlangıç δ -tokoferol miktarına kıyasla, 8 saatlik deodorizasyon sonunda ortalama %66 oranında δ -tokoferol kaybı yaşanmıştır.

Çizelge 4.12 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi

İşlem	Tokoferol miktarı (mg/kg)				
	α	β	γ	δ	Toplam
Ham fındık yağı	453.44±6.14 ^A	36.22±0.21 ^A	80.26±0.07 ^A	56.92±1.09 ^A	626.84±7.38 ^A
Degumming	415.65±1.20 ^B	35.22±0.07 ^{AB}	79.33±0.04 ^A	55.95±1.32 ^A	586.14±0.16 ^B
Ağartma	370.73±6.43 ^C	34.87±1.39 ^B	79.01±2.36 ^A	40.11±0.72 ^B	524.72±1.97 ^C
Ön asitlik giderme (200°C 0.25 mbar)	172.21±0.50 ^D	TED	47.04±0.17 ^B	23.94±0.29 ^C	243.18±0.62 ^D
Nötralizasyon	170.86±0.86 ^D	TED	42.93±0.07 ^C	23.30±0.24 ^C	237.09±0.70 ^{DE}
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	167.99±3.13 ^D	TED	44.06±0.31 ^C	20.72±0.21 ^D	232.77±3.66 ^E
	158.17±0.62 ^E	TED	43.92±0.05 ^C	20.01±0.21 ^{DE}	222.10±0.78 ^F
	152.68±3.23 ^E	TED	43.74±0.11 ^C	18.86±0.08 ^E	215.29±3.04 ^F

*TED: Tespit edilemeyen düzey. Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.2.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri

Başlangıç serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden 12.18 ± 0.06 olan ham fındık yağının serbest yağ asitliği ön asitlik giderme işlemi sonunda 1.71 ± 0.01 olarak tespit edilmiştir. Nötralizasyon işleminin temel amacı yağdaki serbest asitlerin kostik ile nötralize edilmesi ve giderilmesidir (Zeldenrust 2012). Öncesinde ön asitlik giderme işlemi ile ham yağa kıyasla önemli ölçüde düşen serbest yağ asitliği, nötralizasyon sonunda 0.14 ± 0.01 olarak bulunmuştur. Ön asitlik giderme işleminin ardından uygulanan nötralizasyon işleminde serbest yağ asitlik değerindeki azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Pal vd. (2015) rafinasyon işleminin ayçiçek yağının kalitesi ve bileşimi üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, nötralizasyon işlemi ile ayçiçek yağının 1.1 olan serbest yağ asitliğini 0.24 'e düşürmüşlerdir. Suliman vd. (2013) ise benzer şekilde serbest yağ asitliğini 0.5 'den 0.1 'e düşürmüştür. Kimyasal rafinasyon işleminde nötralizasyon basamağı serbest yağ asitlerini alkali yardımıyla sabuna dönüştürerek yağdan uzaklaştırmaktadır. Serbest yağ asitlerinin yağda bulunması uzun süreli depolamalarda yağda baskın koku ve tat oluşumuna neden olmaktadır. Düşük serbest yağ asitliği içeriğinden dolayı rafine yağların tadı ve kokusu tüketiciler tarafından kabul edilebilir düzeydedir (Kirk ve Sawyer 1991).

2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon sonucu elde edilen örneklerdeki serbest yağ asitliği sırasıyla 0.11 ± 0.01 , 0.09 ± 0.00 ve 0.08 ± 0.01 olarak tespit edilmiştir. Farklı deodorizasyon süreleri sonunda elde edilen yağ örneklerinin serbest yağ asitlikleri arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Ön asitlik gidermeli kimyasal rafinasyonda deodorizasyondan çıkan rafine fındık yağı örneklerinin serbest yağ asitlikleri ön asitlik gidermeli fiziksel rafinasyona kıyasla daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.13 incelendiğinde, örneklerin peroksit değeri analiz sonuçları görülmektedir. Başlangıçta ham fındık yağı 1.95 ± 0.07 meqO₂/kg peroksit içermektedir. Ön asitlik giderme ile fındık yağındaki peroksit değeri 0.49 ± 0.00 meqO₂/kg olarak, daha sonra

uygulanan nötralizasyon işleminde ise 0.55 ± 0.04 meqO₂/kg olarak bulunmuştur. Nötralizasyon sonunda peroksit miktarındaki bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Deodorize edilmiş örneklerde peroksit rastlanmamıştır. Deodorizasyonda kullanılan sıyırıcı buharın var olan peroksitleri uzaklaştırdığı düşünülmektedir (Zulkurnain vd. 2013). Ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyon sonuçları peroksit değeri bakımından benzerlik göstermektedir.

Renk değeri analiz sonuçları değerlendirildiğinde L* aydınlık değeri ham fındık yağı örneğinde 83.73 ± 0.42 iken ağartma işlemi sonrası 98.47 ± 0.37 'a yükselmiştir. Ağartma işlemi yağdaki renk maddelerini gidererek rengin açılmasını ve L* değerinin yükselmesini sağlamaktadır (Zschau 2001). Ağartma sonrası uygulanan ön asitlik giderme, nötralizasyon ve farklı sürelerdeki deodorizasyon işlemleri sırasında L* değerinde meydana gelen değişiklikler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$).

Ham ve degum edilmiş fındık yağı örneklerinde a* değeri -1.81 ± 0.06 ve -1.04 ± 0.11 iken renk açma işlemi sonrası -6.28 ± 0.51 olarak bulunmuştur. Pozitif a* kırmızılığı negatif a* ise yeşilliği temsil ettiğinden renk açma işlemi ile kırmızılığın önemli düzeyde giderildiği görülmektedir. Ön asitlik giderme işlemi sonrasında ise a* değeri -4.78 ± 0.01 'e yükselmiştir. Ön asitlik gidermeli kimyasal rafinasyonda a* değerleri ön asitlik gidermeli fiziksel rafinasyon değerlerine benzer değerler almış ve ağartma sonrası yağ örneklerinin kırmızılığı artmıştır.

Ham ve degum edilmiş fındık yağı örneklerinin b* değerleri sırasıyla 84.63 ± 0.25 ve 85.14 ± 0.57 olarak tespit edilmiştir. Ağartma işleminde ise b* değeri azalarak 17.55 ± 0.55 'e kadar düşmüş ve ön asitlik giderme işlemi sonrası 15.58 ± 0.03 değerini almıştır. Pozitif b* değeri maviliği, negatif b* ise sarılığı temsil etmektedir. Bu nedenle, ham ve degum edilmiş yağlara kıyasla diğer işlemlere tabi tutulan yağ örneklerinin b* değeri azalmış ve yağın sarı renginde artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.13 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi

İşlem	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit değeri (meqO ₂ /kg)	Renk değerleri		
			L*	a*	b*
Ham fındık yağı	12.18±0.06 ^A	1.95±0.07 ^C	83.73±0.42 ^B	-1.81±0.06 ^B	84.63±0.25 ^A
Degumming	12.09±0.01 ^A	1.75±0.06 ^B	84.27±0.76 ^B	-1.04±0.11 ^A	85.14±0.57 ^A
Ağartma	12.10±0.08 ^A	4.12±0.23 ^A	98.47±0.37 ^A	-6.28±0.51 ^F	17.55±0.55 ^B
Ön asitlik giderme (200°C 0.25 mbar)	1.71±0.01 ^B	0.49±0.00 ^D	98.10±0.12 ^A	-4.78±0.01 ^E	15.99±0.03 ^C
Nötralizasyon	0.14±0.01 ^C	0.55±0.04 ^D	98.67±0.14 ^A	-3.01±0.01 ^D	9.84±0.02 ^D
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	0.11±0.01 ^C	TED	98.66±0.12 ^A	-2.11±0.02 ^C	8.70±0.02 ^E
	0.09±0.00 ^C	TED	98.45±0.13 ^A	-2.59±0.02 ^D	8.34±0.02 ^E
	0.08±0.01 ^C	TED	98.28±0.13 ^A	-2.58±0.02 ^D	8.90±0.01 ^E

*TED: Tespit edilemeyen düzey. Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.2.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri

Tüm rafinasyon uygulamalarında, ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağları ortak kullanılmıştır ve bu örneklere ait TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester analiz sonuçları daha önce tartışılmıştır (çizelge 4.11).

Çizelge 4.14 incelendiğinde, ham, degum edilmiş, ağartılmış, ön asitlik giderme işlemi uygulanmış, nötralize edilmiş ve farklı sürelerde deodorize edilmiş fındık yağı örneklerinin TG ve DG miktarları arasındaki değişimlerin istatistiksel olarak farklı bulunmadığı görölmektedir ($p>0.05$). Ön asitlik giderme işlemi uygulanmış fiziksel rafinasyona benzer şekilde, ön asitlik giderme işlemi uygulanmış kimyasal rafinasyonda da tüm örneklerin 1,3-DG oranlarının 1,2-DG oranlarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Fındık yağı örneğinde ön asitlik giderme işlemi sonunda 0.54 ± 0.04 mg/kg olarak tespit edilen 3-MCPD ester miktarı, nötralizasyon sonunda 0.70 ± 0.00 mg/kg'a, 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda ise sırasıyla 0.71 ± 0.15 , 0.90 ± 0.13 ve 0.92 ± 0.09 mg/kg değerlerine yükselmiştir. Nötralize edilmiş ve 2 saat deodorize edilmiş örneklerin 3-MCPD ester miktarları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmazken, benzer şekilde 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örnekler arasındaki fark da istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Çizelge 4.14 Kimyasal rafinasyon aşamalarının ve ön asitlik giderme işleminin fındık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi

İşlem	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	Toplam DG (%)	3-MCPD ester miktarı (mg/kg)	Glisidil ester miktarı (mg/kg)
Ham fındık yağı	95.34±0.41 ^A	3.61±0.47 ^A	1.05±0.06 ^B	4.66±0.41 ^B	0.05±0.01 ^C	0.27±0.05 ^D
Degumming	95.15±0.23 ^A	3.33±0.66 ^A	1.53±0.42 ^A	4.85±0.23 ^B	0.05±0.02 ^C	0.26±0.06 ^D
Ağartma	95.12±0.13 ^A	3.38±0.05 ^A	1.50±0.07 ^A	4.88±0.13 ^B	0.59±0.03 ^B	0.22±0.06 ^D
Ön asitlik giderme (200 °C 0.25 mbar)	95.21±0.01 ^A	3.54±0.04 ^A	1.25±0.03 ^{AB}	4.79±0.01 ^B	0.54±0.04 ^B	0.02±0.01 ^E
Nötralizasyon	95.31±0.11 ^A	3.46±0.04 ^A	1.23±0.08 ^{AB}	4.69±0.11 ^B	0.70±0.00 ^{AB}	0.05±0.01 ^E
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	95.48±0.02 ^A	3.13±0.09 ^A	1.39±0.11 ^{AB}	4.52±0.02 ^B	0.71±0.15 ^{AB}	0.46±0.11 ^C
	95.51±0.07 ^A	3.22±0.03 ^A	1.27±0.10 ^{AB}	4.49±0.07 ^B	0.90±0.13 ^A	0.85±0.11 ^B
	95.55±0.01 ^A	3.24±0.01 ^A	1.22±0.03 ^{AB}	4.46±0.04 ^B	0.92±0.09 ^A	1.71±0.08 ^A

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-E: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Fındık yağı örneklerinin glisidil ester miktarları değerlendirildiğinde, ön asitlik giderme işlemi sonunda 0.02 ± 0.01 mg/kg, nötralizasyon sonrasında ise 0.05 ± 0.01 mg/kg glisidil ester tespit edilmiştir. Bu iki işlem sonunda örneklerin glisidil ester miktarları arasındaki fark önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örneklerde sırasıyla 0.46 ± 0.11 , 0.85 ± 0.11 ve 1.71 ± 0.08 mg/kg glisidil ester tespit edilmiştir. Ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyonda deodorizasyon süresi arttıkça glisidil ester miktarında artış gözlenmiştir ve bu değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

4.2.3 Fiziksel rafinasyon aşamalarının fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi

4.2.3.1 Tokoferol miktarı

Çalışmanın bu aşamasında, fındık yağı örnekleri ağartma işleminden hemen sonra, ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan, yüksek asitliğin (%12.10) giderilmesi amacıyla fiziksel rafinasyona tabi tutulmuştur. Rafinasyonda, ham fındık yağı degum edilmiş, ağartılmış ve $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 2 mbar'da 2, 4 ve 8 saat deodorize edilmiştir. Fiziksel rafinasyonda kullanılan ham, degum edilmiş ve ağartılmış fındık yağı örnekleri diğer rafinasyon uygulamalarında da kullanıldığı için, bu örneklerle ait tüm analiz sonuçları önceki bölümlerde tartışılmıştır.

Fiziksel rafinasyona ait tokoferol analiz sonuçları çizelge 4.15'de verilmiştir. Başlangıçta 626.84 ± 7.38 mg/kg olan toplam tokoferol miktarı 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon sonrasında sırasıyla 432.83 ± 1.41 , 392.50 ± 0.44 ve 366.33 ± 0.52 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Uygulanan bu rafinasyon işleminde, ön asitlik giderme uygulanan fiziksel ve kimyasal rafinasyon örneklerinin deodorizasyon çıktılarına kıyasla, hem toplam tokoferol, hem de tokoferol çeşitlerinin (α , β , γ , δ) miktarları yüksek bulunmuştur.

Deodorizasyon uygulandığında fındık yağının 2, 4 ve 8 saat sonundaki α - tokoferol miktarları sırasıyla 280.71 ± 1.31 , 263.58 ± 1.14 ve 241.48 ± 1.25 mg/kg'dır. Deodorizasyon sonuçları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Fiziksel rafinasyon aşamaları sırasında α - tokoferol miktarında azalma gözlenmiştir ($p < 0.05$).

2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda fındık yağı örneklerinin β - tokoferol miktarlarının sırasıyla 33.93 ± 0.05 , 30.97 ± 0.34 ve 30.77 ± 0.10 mg/kg olduğu görülmektedir. 4 ve 8 saat deodorizasyon sürelerindeki β - tokoferol miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değilken ($p > 0.05$) 2 saatlik deodorizasyon sonunda elde edilen β - tokoferol miktarı diğerlerinden fazladır ve istatistiksel olarak onlardan farklıdır ($p < 0.05$). Ön asitlik giderme uygulanan rafinasyon işlemlerinde β - tokoferole rastlanmazken doğrudan gerçekleştirilen fiziksel rafinasyonda ağartma sonrası β - tokoferol miktarında çok fazla kayıp yaşanmamıştır.

γ - tokoferol miktarı 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon süreleri sonunda sırasıyla 77.20 ± 0.66 , 59.03 ± 0.09 ve 57.85 ± 0.48 mg/kg değerlerini alırken, δ - tokoferol 40.99 ± 0.50 , 38.92 ± 1.13 ve 36.22 ± 0.16 mg/kg değerlerini almıştır.

Tasan vd. (2005) fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlem basamaklarının ayçiçek yağının tokoferol miktarına etkilerini araştırmıştır. Bulgular, tez çalışmasına benzer şekilde, toplam ve bireysel tokoferol miktarlarının her iki rafinasyon çeşidinde de rafinasyon sonuna kadar kademeli olarak azaldığını göstermiştir. Bu çalışmada, fiziksel rafinasyonda toplam tokoferol kaybı %30.2 olarak bulunmuştur. Fiziksel rafinasyon işleminde deodorizasyon (ortalama %24.6), kimyasal rafinasyonda ise degumming ve nötralizasyon (ortalama %14.7) aşamaları toplam tokoferol içeriğinde en büyük azalmaya neden olmuştur. Kimyasal rafinasyon işleminde deodorizasyon aşamasında toplam tokoferol miktarında %11'lik bir kayıp yaşanmıştır. Hem kimyasal hem de fiziksel rafinasyon işlemlerinde ağartma aşaması benzer etkilere neden olmuştur. Fiziksel rafinasyon işleminde kimyasal rafinasyona kıyasla toplamda daha yüksek tokoferol kayıpları yaşanmıştır.

Çizelge 4.15 Fiziksel rafinasyon aşamalarının fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi

İşlem	Tokoferol miktarı (mg/kg)				
	α	β	γ	δ	Toplam
Ham fındık yağı	453.44±6.14 ^A	36.22±0.21 ^A	80.26±0.07 ^A	56.92±1.09 ^A	626.84±7.38 ^A
Degumming	415.65±1.20 ^B	35.22±0.07 ^{AB}	79.33±0.04 ^{AB}	55.95±1.32 ^A	586.14±0.16 ^B
Ağartma	370.73±6.43 ^C	34.87±1.39 ^{AB}	79.01±2.36 ^{AB}	40.11±0.72 ^B	524.72±1.97 ^C
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	280.71±1.31 ^D	33.93±0.05 ^B	77.20±0.66 ^B	40.99±0.50 ^B	432.83±1.41 ^D
	263.58±1.14 ^E	30.97±0.34 ^C	59.03±0.09 ^C	38.92±1.13 ^B	392.50±0.44 ^E
	241.48±1.25 ^F	30.77±0.10 ^C	57.85±0.48 ^C	36.22±0.16 ^C	366.33±0.52 ^F

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.3.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri

Fiziksel rafinasyona ait serbest yağ asitliği analiz sonuçları çizelge 4.16'da verilmiştir. Ağartma işlemi sonunda oleik asit cinsinden 12.10 ± 0.08 olan serbest yağ asitliği, 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon işlemiyle sırasıyla 9.83 ± 0.04 , 9.09 ± 0.08 ve 8.08 ± 0.07 değerlerine düşmüştür. Deodorizasyon süresi arttıkça bu azalma devam etmiştir. Serbest yağ asitliğinde gözlenen azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Ancak, 8 saatlik deodorizasyon sonunda bile, serbest yağ asitliği değeri ancak %8'ler civarına düşürülebilmektedir. Buna neden olarak, deodorizasyonun laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmesi ve kullanılan sürükleyici buhar miktarının (1.2 mL/dak) yetersizliği gösterilebilir.

Çizelge 4.16 Fiziksel rafinasyon aşamalarının fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi

İşlem	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit değeri (meqO ₂ /kg)	Renk değerleri		
			L*	a*	b*
Ham fındık yağı	12.18±0.06 ^A	1.95±0.07 ^C	83.73±0.42 ^B	-1.81±0.06 ^B	84.63±0.25 ^A
Degumming	12.09±0.01 ^A	1.75±0.06 ^C	84.27±0.76 ^B	-1.04±0.11 ^A	85.14±0.57 ^A
Ağartma	12.10±0.08 ^A	4.12±0.23 ^A	98.47±0.37 ^A	-6.28±0.51 ^D	17.55±0.55 ^B
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	9.83±0.04 ^B	2.48±0.04 ^B	98.29±0.16 ^A	-5.04±0.01 ^C	17.36±0.08 ^B
	9.09±0.08 ^C	1.79±0.01 ^C	98.15±0.16 ^A	-5.16±0.01 ^C	17.14±0.80 ^B
	8.08±0.07 ^D	1.25±0.02 ^D	98.30±0.13 ^A	-5.55±0.00 ^C	17.52±0.08 ^B

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-D: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Peroksit değeri analiz sonuçları değerlendirildiğinde, ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyonlarda gerçekleşen deodorizasyon işlemlerinde peroksitlere rastlanmazken doğrudan fiziksel rafinasyon uygulanan fındık yağı örneklerinde bir miktar peroksit rastlandığı görülmektedir. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon uygulaması sonucunda örneklerdeki peroksit değerleri sırasıyla 2.48 ± 0.04 , 1.79 ± 0.01 ve 1.25 ± 0.02 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir. Deodorizasyon süresi arttıkça peroksit miktarı düşmüştür ve bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Renk değeri analiz sonuçları değerlendirildiğinde, ham fındık yağında 83.73 ± 0.42 olan L* aydınlık değerinin, ağartma işlemi sonrası 98.47 ± 0.37 'ye yükseldiği gözlenmiştir. Ağartma işlemi yağdaki renk maddelerini gidererek rengin açılmasını ve L* değerinin yükselmesini sağlamıştır. Ağartma sonrası uygulanan deodorizasyon işlemleri sırasında L* değerinde meydana gelen değişiklikler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Ağartılmış yağda a* değeri -6.28 ± 0.51 bulunmuştur. Deodorizasyon sonunda 2, 4 ve 8 saat için a* değeri sırasıyla -5.04 ± 0.01 , -5.16 ± 0.01 ve -5.55 ± 0.00 olarak tespit edilmiştir. Farklı deodorizasyon sürelerinde a* değerlerindeki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Ağartma işlemi uygulanmış fındık yağı örneğinin b* değeri 17.55 ± 0.55 olarak tespit edilmiştir. Farklı sürelerde uygulanan deodorizasyon işlemleri sonunda b* değerinde meydana gelen değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$).

4.2.3.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri

Örneklerin TG değerleri incelendiğinde 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilmiş örneklerdeki TG oranlarının sırasıyla $\%96.96 \pm 0.15$, $\%98.67 \pm 0.04$ ve $\%99.35 \pm 0.06$ olduğu görülmektedir (çizelge 4.17). En yüksek TG değerinin 8 boyunca saat deodorizasyona uğramış örnekte elde edildiği görülmektedir. Bunu, 4 ve 2 saat deodorize edilmiş örnekler izlemektedir. Değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Ham, degum edilmiş ve ağartılmış yağların TG oranları diğer örneklerle göre daha düşük olup bu örnekler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$).

Çizelge 4.17 Fiziksel rafinasyon aşamalarının fındık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi

İşlem	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	Toplam DG (%)	3-MCPD ester miktarı (mg/kg)	Glisidil ester miktarı (mg/kg)
Ham fındık yağı	95.34±0.30 ^D	3.61±0.24 ^A	1.05±0.06 ^B	4.66±0.30 ^A	0.05±0.01 ^D	0.27±0.05 ^A
Degumming	95.13±0.07 ^D	3.34±0.21 ^A	1.53±0.14 ^A	4.87±0.07 ^A	0.05±0.02 ^D	0.26±0.06 ^A
Ağartma	95.12±0.13 ^D	3.38±0.05 ^A	1.50±0.07 ^A	4.88±0.13 ^A	0.59±0.03 ^A	0.22±0.06 ^A
<u>Deodorizasyon (saat)</u>						
2	96.96±0.15 ^C	2.28±0.08 ^B	0.75±0.08 ^C	3.04±0.15 ^B	0.21±0.04 ^D	0.06±0.01 ^B
4	98.67±0.04 ^B	1.01±0.02 ^C	0.32±0.03 ^D	1.33±0.04 ^C	0.29±0.01 ^C	0.06±0.02 ^B
8	99.35±0.06 ^A	0.48±0.09 ^D	0.17±0.01 ^D	0.65±0.08 ^D	0.38±0.04 ^B	0.07±0.01 ^B

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-D: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Toplam DG oranlarına bakıldığında örneklerdeki TG oranları artarken DG oranlarında azalma olduğu gözlenmiştir. 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilmiş örneklerdeki DG oranları sırasıyla $\%3.04 \pm 0.15$, $\%1.33 \pm 0.04$ ve $\%0.65 \pm 0.08$ 'tir. Ağartılmış fındık yağındaki toplam DG miktarı $\%4.88 \pm 0.13$ iken, 8 saatlik deodorizasyon sonucunda önemli oranda DG azalması ($\%86.68$) gözlenmiştir.

Ham ve degum edilmiş yağlarda ölçülen 3-MCPD ester miktarı benzer ($p > 0.05$) olup en düşük değerler olarak ölçülmüştür. Ağartma işlemi sonunda 0.59 ± 0.03 mg/kg'a yükselen 3-MCPD ester miktarı 2 ve 4 saatlik deodorizasyon sonunda sırasıyla 0.21 ± 0.04 ve 0.29 ± 0.01 mg/kg'a düşmüştür. Daha sonra (8 saat) 0.38 ± 0.04 mg/kg'a yükselmiştir. Ağartma ve farklı sürelerde yapılan deodorizasyonlar sonunda elde edilen örneklerin 3-MCPD ester miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Ham, degum edilmiş ve ağartılmış yağın glisidil ester miktarı sırasıyla 0.27 ± 0.05 , 0.26 ± 0.06 ve 0.22 ± 0.06 mg/kg'dır ($p > 0.05$). Örnekler 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edildiğinde ise glisidil ester miktarları 0.06 ± 0.01 , 0.06 ± 0.02 ve 0.07 ± 0.01 mg/kg'a kadar düşmüştür ($p > 0.05$). Diğer rafinasyon çeşitlerine kıyasla fiziksel rafinasyonun deodorizasyon basamağında 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarında azalma yaşanmış ve en düşük değerler bu rafinasyon çeşidinde elde edilmiştir.

4.2.4 Kimyasal rafinasyon aşamalarının fındık yağının bazı kalite özellikleri ve tokoferol miktarı üzerine etkisi

4.2.4.1 Tokoferol miktarı

Kimyasal rafinasyonda fındık yağına ön asitlik giderme işlemi uygulanmamıştır. Ham fındık yağı degum edilmiş, nötralizasyona tabi tutulmuş ve ardından ağartılarak 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilmiştir. Kimyasal rafinasyon uygulanmış fındık yağı örneklerinin tokoferol miktarlarına ait sonuçlar çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Kimyasal rafinasyon aşamalarının fındık yağının tokoferol miktarı üzerine etkisi

İşlem	Tokoferol miktarı (mg/kg)				
	α	β	γ	δ	Toplam
Ham fındık yağı	453.44±6.14 ^A	36.22±0.21 ^A	80.26±0.07 ^A	56.92±1.09 ^A	626.84±7.38 ^A
Degumming	415.65±1.20 ^B	35.22±0.07 ^A	79.33±0.04 ^A	55.95±1.32 ^A	586.14±0.16 ^B
Nötralizasyon	403.48±3.31 ^C	36.22±0.96 ^A	78.43±0.14 ^A	36.38±0.87 ^B	554.51±1.34 ^C
Ağartma	393.45±1.81 ^D	32.23±0.72 ^B	72.47±2.05 ^B	27.69±0.19 ^C	525.84±0.68 ^D
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	347.35±3.12 ^E	32.04±0.48 ^B	70.49±0.59 ^B	25.34±0.78 ^D	475.23±2.83 ^E
	337.98±3.42 ^F	31.67±0.37 ^B	67.30±0.93 ^C	24.48±0.43 ^D	461.42±2.54 ^F
	331.94±0.95 ^F	31.32±0.07 ^B	63.44±0.12 ^D	20.52±0.21 ^E	447.23±0.97 ^G

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Toplam tokoferol miktarı nötralizasyon sonrası 554.51 ± 1.34 mg/kg değerini alırken ağartma, 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda sırasıyla 525.84 ± 0.68 , 475.23 ± 2.83 , 461.42 ± 2.54 ve 447.23 ± 0.97 mg/kg değerlerini almıştır. Diğer rafinasyon çeşitlerinde olduğu gibi, kimyasal rafinasyon aşamalarında da tokoferol miktarında azalma yaşanmıştır ve bu azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Kimyasal rafinasyonun son aşaması olarak uygulanan deodorizasyon basamağında, 2, 4 ve 8 saat sonunda tespit edilen toplam tokoferol miktarları diğer tüm rafinasyon çeşitlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Degumming sonrası nötralize edilen fındık yağı örnekleri 403.48 ± 3.31 mg/kg α -tokoferol içerirken, ağartma sonrası bu değer 393.45 ± 1.81 mg/kg olarak ölçülmüştür. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonrası ise fındık yağı örnekleri sırasıyla 347.35 ± 3.12 , 337.98 ± 3.42 ve 331.94 ± 0.95 mg/kg α -tokoferol içermiştir. 2 saat süreyle uygulanan deodorizasyonda daha az α -tokoferol kaybı yaşanırken, 4 ve 8 saat deodorize edilen örneklerin α -tokoferol miktarları daha düşük bulunmuştur. Tüm rafinasyon uygulamaları arasında en yüksek α -tokoferol miktarı doğrudan kimyasal rafinasyona tabi tutulan örneklerde tespit edilmiştir.

Nötralizasyon sonunda 36.22 ± 0.96 mg/kg olarak tespit edilen β -tokoferol miktarı ağartma ile 32.23 ± 0.72 mg/kg'a düşmüştür. Farklı sürelerde uygulanan deodorizasyon işlemlerinde β -tokoferol miktarındaki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). γ -tokoferol miktarı nötralizasyon uygulanan örneklerde 78.43 ± 0.14 mg/kg, ağartma sonunda ise 72.47 ± 2.05 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2, 4 ve 8 saat uygulanan deodorizasyonlar sonunda ise γ -tokoferol miktarı sırasıyla 70.49 ± 0.59 , 67.30 ± 0.93 ve 63.44 ± 0.12 mg/kg değerlerini almıştır. Nötralizasyon ve ağartma sonunda γ -tokoferol miktarları arasındaki değişim istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p < 0.05$), ağartma ve 2 saat süreyle deodorize edilen örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). δ -tokoferol miktarı 2, 4 ve 8 saat süreyle yapılan deodorizasyonlar sonunda sırasıyla 25.34 ± 0.78 , 24.48 ± 0.43 ve 20.52 ± 0.21 mg/kg olarak bulunmuştur. 2 ve 4 saat deodorize edilen örneklerin δ -tokoferol miktarları 8 saat deodorize edilen örneklerden daha fazladır ve bu değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir ($p > 0.05$).

Alpaslan vd. (2001) rafinasyon işlemlerinin ayçiçeği yağının tokoferol miktarı üzerine etkisini incelemiştir. Kimyasal rafinasyon işlemi sonunda α -tokoferolün yaklaşık %22'si kaybolmuş, ayrıca γ - ve β -tokoferol düzeylerinde de belirgin bir düşüş yaşanmıştır. Ham yağda 842 mg/kg olan toplam tokoferol miktarı kimyasal rafinasyon işlemi sonrası 621 mg/kg'a düşmüştür. Her ne kadar rafinasyonun tüm aşamalarında tokoferol miktarında düşüş gözlemlense de, deodorizasyon aşamasında %12 ile en yüksek azalma gerçekleşmiştir. Fiziksel rafinasyonda ham yağda toplam tokoferol 755 mg/kg'dan 569 mg/kg'a düşmüştür. Rafinasyon sonunda toplam tokoferol miktarındaki azalma oranı, fiziksel rafinasyon ve kimyasal rafinasyon için sırasıyla %25 ve %26 olarak hesaplanmıştır. Deodorizasyon aşamasında, fiziksel rafinasyonda kimyasal rafinasyona kıyasla daha fazla tokoferol kaybı yaşanmıştır. Bu yönüyle araştırma sonuçları ile tez sonuçları uyumludur.

4.2.4.2 Serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri

Çizelge 4.19'da kimyasal rafinasyona tabi tutulmuş fındık yağına ait serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri verilmiştir. Yüksek asitli fındık yağının serbest asitliği degumming sonrası 12.09 ± 0.01 olarak ölçülürken, nötralizasyon işlemi ile 0.31 ± 0.02 'ye kadar düşürülmüştür. Ağartma işlemi ile 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonrasında örneklerdeki serbest yağ asitlikleri sırasıyla 0.30 ± 0.00 , 0.28 ± 0.01 , 0.22 ± 0.03 ve 0.14 ± 0.01 olarak ölçülmüştür. Fındık yağı örneği en düşük serbest yağ asitliğine 8 saat süren deodorizasyon sonunda ulaşmıştır.

Karabulut vd. (2005) endüstriyel rafinasyon işleminin fındık yağının bazı özelliklerine etkisini araştırdıkları çalışmada, nötralizasyon aşamasında fındık yağının serbest yağ asitliğinin önemli ölçüde giderildiğini tespit etmiştir. Deodorizasyon basamağında ise serbest yağ asitliğinde düşük oranda azalma yaşandığı gözlenmiştir. Tez çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Nötralizasyon sonrası 1.81 ± 0.01 meqO₂/kg olan peroksit miktarı, ağartma sonrası 0.99 ± 0.01 meqO₂/kg olarak ölçülmüştür. 2 saatlik deodorizasyon sonunda ise peroksit

değeri 0.49 ± 0.00 meqO₂/kg'dır. 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda, örneklerde peroksite rastlanmamıştır.

Renk değeri analiz sonuçları değerlendirildiğinde, nötralize edilmiş yağda L* aydınlık değeri 92.87 ± 0.11 , ağartılmış yağda ise 98.61 ± 0.16 olarak tespit edilmiştir. Ağartılmış yağ ve farklı deodorizasyon süreleri sonunda elde edilen yağ örneklerinin L* değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$).

Degumming sonrası -8.33 ± 0.02 olan a* değeri ağartma sonrası -3.48 ± 0.01 'e yükselmiştir. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyon sürelerinde ise örneklerdeki a* değerleri -2.76 ± 0.00 , -2.24 ± 0.02 ve -2.25 ± 0.01 olarak bulunmuştur. 2 saat süreyle deodorize edilen örnekte tespit edilen a* değeri 4 ve 8 saat süreyle deodorize edilen örneklerden istatistiksel olarak farklı iken ($p < 0.05$), 4 ve 8 saat sonunda elde edilen örnekler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$).

Degumming sonrası nötralize edilen örnekteki b* değeri 52.81 ± 0.11 olarak ölçülürken, ağartma sonrası azalarak 10.39 ± 0.08 değerini almıştır. Farklı sürelerde deodorize edilen örneklerin b* değerlerinde ağartılmış örneğe kıyasla azalma meydana gelmiş ve bu değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Çizelge 4.19 Kimyasal rafinasyon aşamalarının fındık yağının serbest yağ asitliği, peroksit ve renk değerleri üzerine etkisi

İşlem	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit değeri (meqO ₂ /kg)	Renk değerleri		
			L*	a*	b*
Ham fındık yağı	12.18±0.06 ^A	1.95±0.07 ^A	83.73±0.42 ^C	-1.81±0.06 ^B	84.63±0.25 ^A
Degumming	12.09±0.01 ^B	1.75±0.06 ^B	84.27±0.76 ^C	-1.04±0.11 ^A	85.14±0.57 ^A
Nötralizasyon	0.31±0.02 ^C	1.81±0.01 ^B	92.87±0.11 ^B	-8.33±0.02 ^F	52.81±0.11 ^B
Ağartma	0.30±0.00 ^C	0.99±0.01 ^C	98.61±0.16 ^A	-3.48±0.01 ^E	10.39±0.08 ^C
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	0.28±0.01 ^{CD}	0.49±0.00 ^D	98.43±0.06 ^A	-2.76±0.00 ^D	9.20±0.04 ^D
	0.22±0.03 ^D	TED	98.99±0.10 ^A	-2.24±0.02 ^C	7.15±0.04 ^E
	0.14±0.01 ^E	TED	99.24±0.11 ^A	-2.25±0.01 ^C	7.08±0.06 ^E

*TED: Tespit edilemeyen düzey. Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

4.2.4.3 TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri

Çizelge 4.20'deki veriler değerlendirildiğinde ham ve degum edilmiş fındık yağlarının TG oranlarının işlem görmüş diğer örneklere kıyasla daha yüksek, DG oranlarının ise daha düşük olduğu görölmektedir. Nötralize edilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş örneklerin TG ve DG değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Ham ve degum edilmiş yağlarda ölçölen 3-MCPD ester miktarları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Ayrıca bu sonuçlar rafinasyonun diğer işlem basamaklarına tabi tutulan fındık yağı örneklerinininkinden daha düşöktür. Nötralizasyon ve ağartma basamağı sonunda örnekteki 3-MCPD ester miktarları degum yağa kıyasla artmış ve sırasıyla 0.16 ± 0.07 ve 0.21 ± 0.01 mg/kg olarak ölçölmüştür ($p<0.05$). Ağartma sonrası fındık yağı örneklerinin 3-MCPD ester miktarında artış yaşanmıştır. Uygulanan kimyasal rafinasyonda kullanılan ağartma toprağı diğer rafinasyonlarda (ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel, kimyasal rafinasyon ve doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyon) kullanılan ağartma toprağına kıyasla daha düşük asitliğe ve yüksek pH'ya sahiptir. Yüksek asitli ağartma toprağı ile ağartılan örneklerde 3-MCPD ester oluşumu daha yüksek olduğundan, diğer rafinasyonlara göre kimyasal rafinasyonda ağartma işlemi sonrası 3-MCPD ester miktarında daha az oranda artış gözlenmiştir. Farklı sürelerdeki 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda fındık yağı örneklerindeki 3-MCPD ester miktarı sırasıyla 1.12 ± 0.06 , 2.14 ± 0.02 ve 2.16 mg/kg olarak bulunmuştur. 2 ve 4 saatlik deodorizasyonlar sonunda örneklerin 3-MCPD ester miktarı arasındaki fark önemli değildir ($p>0.05$). Buna karşın, 8 saatlik deodorizasyon sonunda elde edilen örneklerin 3-MCPD ester miktarları, diğer deodorizasyon sürelerinde elde edilen değerlerden daha fazladır ve aralarındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.20 Kimyasal rafinasyon aşamalarının fındık yağının TG, DG, 3-MCPD ve glisidil ester değerleri üzerine etkisi

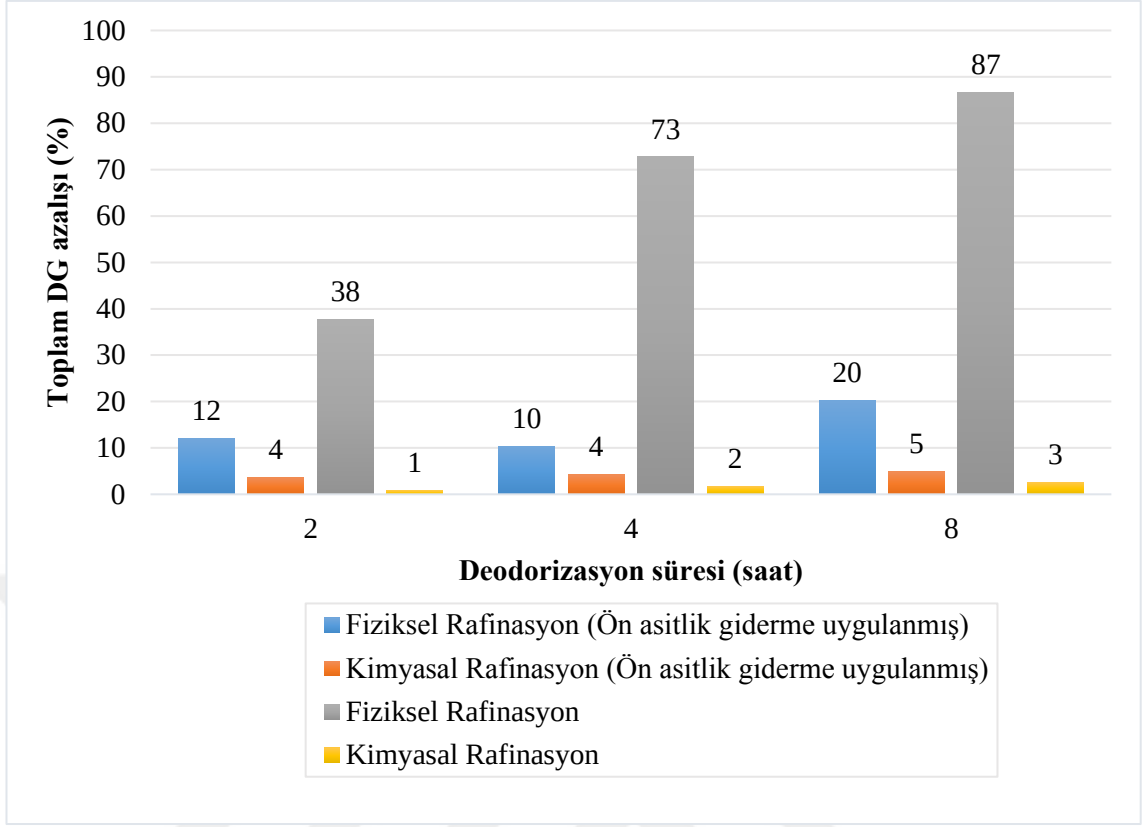
İşlem	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	Toplam DG (%)	3-MCPD ester miktarı (mg/kg)	Glisidil ester miktarı (mg/kg)
Ham fındık yağı	95.34±0.41 ^B	3.61±0.47 ^A	1.05±0.06 ^B	4.66±0.41 ^A	0.05±0.01 ^D	0.27±0.05 ^{AB}
Degumming	95.15±0.23 ^B	3.33±0.66 ^A	1.53±0.42 ^A	4.85±0.23 ^A	0.05±0.02 ^D	0.26±0.06 ^{AB}
Nötralizasyon	97.71±0.02 ^A	1.75±0.02 ^B	0.53±0.00 ^B	2.29±0.02 ^B	0.16±0.07 ^C	0.22±0.02 ^B
Ağartma	97.74±0.01 ^A	1.74±0.04 ^B	0.53±0.01 ^B	2.26±0.01 ^B	0.21±0.01 ^C	0.22±0.03 ^B
<u>Deodorizasyon (saat)</u> 2 4 8	97.76±0.07 ^A	1.58±0.03 ^B	0.66±0.04 ^{AB}	2.24±0.07 ^B	1.12±0.06 ^B	0.23±0.01 ^{AB}
	97.78±0.03 ^A	1.55±0.02 ^B	0.67±0.01 ^{AB}	2.22±0.03 ^B	2.14±0.02 ^A	0.24±0.01 ^{AB}
	97.80±0.09 ^A	1.56±0.05 ^B	0.65±0.04 ^{AB}	2.20±0.09 ^B	2.16±0.04 ^A	0.32±0.01 ^A

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. A-F: Aynı sütunda, farklı işlem basamaklarındaki değerler için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Ham ve degum edilmiş örneklerin glisidil ester miktarları sırasıyla 0.27 ± 0.05 ve 0.26 ± 0.06 mg/kg olarak ölçülmüş ve değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Nötralize edilmiş ve ağartılmış fındık yağlarının glisidil esterleri ise sırasıyla 0.22 ± 0.02 ve 0.22 ± 0.03 mg/kg olarak ölçülmüştür ($p > 0.05$). Ayrıca fındık yağı 2, 4 ve 8 saat süreyle deodorize edildiğinde glisidil ester miktarı sırasıyla 0.22 ± 0.01 , 0.24 ± 0.01 ve 0.32 ± 0.01 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2 ve 4 saat deodorize edilmiş yağlar ($p > 0.05$) arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p > 0.05$). Buna karşın, 8 saat süreyle deodorize edilen örneğe ait glisidil ester değeri diğer sürelerle kıyasla daha yüksektir ve bu fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

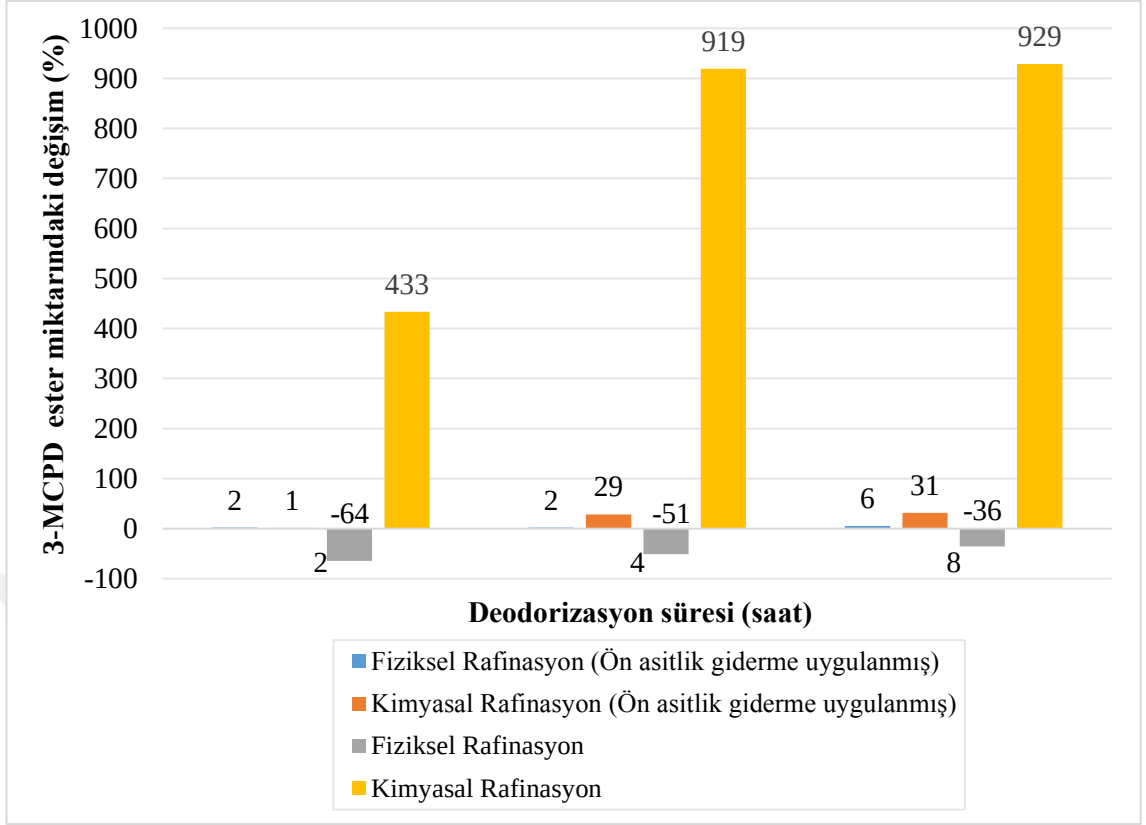
4.3 Farklı Rafinasyon Uygulamalarının Karşılaştırılması

Ön asitlik giderme işlemi uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyon ile ön asitlik giderme işlemi uygulanmamış fiziksel ve kimyasal rafinasyon olmak üzere toplamda dört farklı rafinasyon uygulamasının 2, 4 ve 8 saat süren deodorizasyonları sonunda, fındık yağının DG oranı, toplam tokoferol, serbest yağ asitliği, 3-MCPD ve glisidil ester miktarı üzerine etkileri bu bölümde karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.



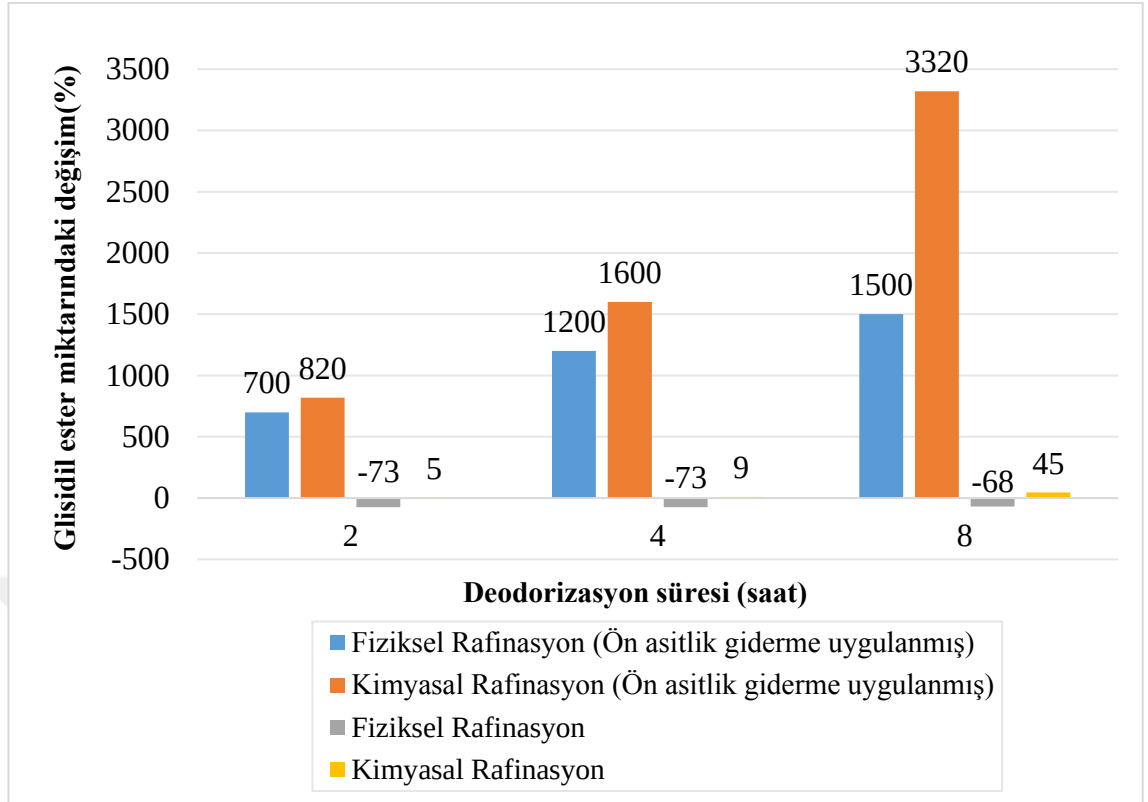
Şekil 4.8 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam DG üzerine etkileri

Farklı rafinasyon uygulamalarının DG'ler üzerine etkisi şekil 4.8'de verilmiştir. Tüm rafinasyon çeşitlerinde deodorizasyon süresi arttıkça DG oranlarında deodorizasyon öncesine göre azalma yaşanmıştır. Doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyonda, DG'lerin 2, 4 ve 8 saat süre sonundaki azalışları sırasıyla %38, %73 ve %87'dir. Bu oranlarla örneklerdeki %DG azalışı diğer rafinasyon uygulamalarından yüksek bulunmuştur. Bunu sırasıyla ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyon ve ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyon takip etmiştir. En düşük %DG azalışı ise doğrudan gerçekleştirilen kimyasal rafinasyonda gözlemlenmiştir.



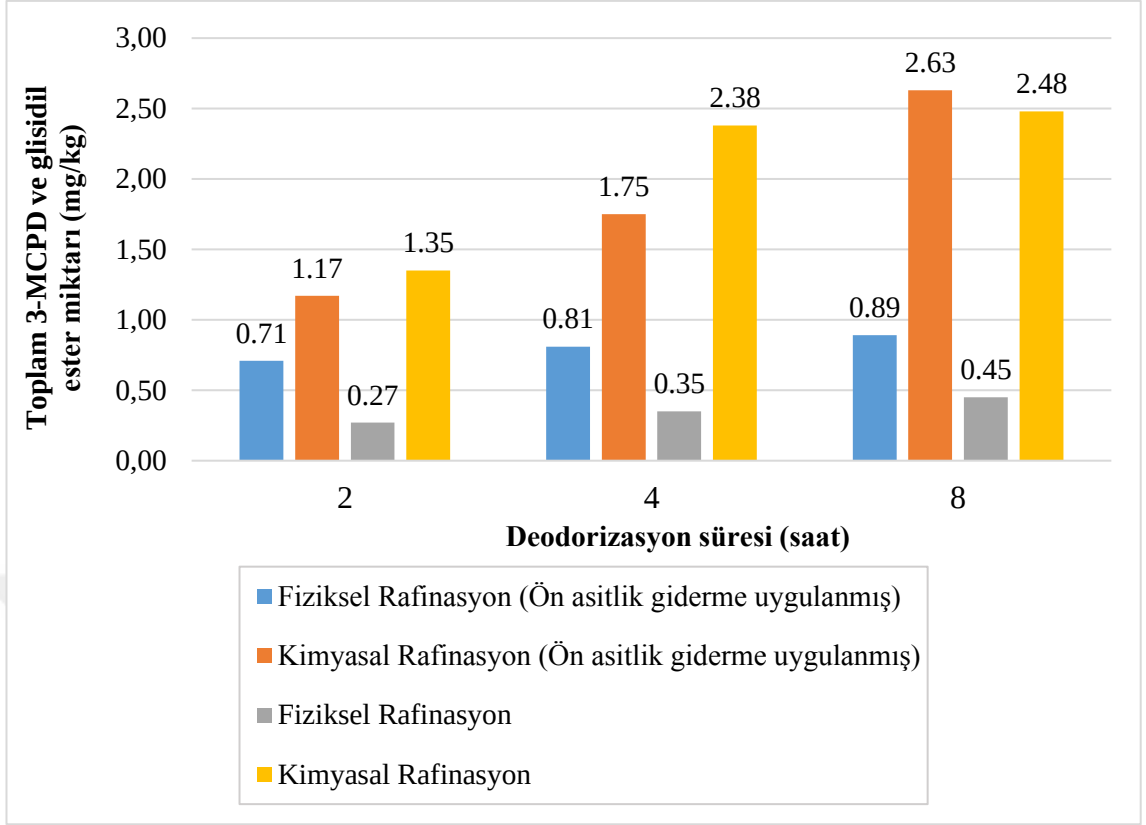
Şekil 4.9 Farklı rafinasyon uygulamalarının 3-MCPD ester miktarı üzerine etkileri

Farklı deodorizasyon süreleri ve rafinasyon uygulamalarındaki 3-MCPD ester miktarlarındaki değişim şekil 4.9’da verilmiştir. Bulgular incelendiğinde, diğer rafinasyon çeşitlerine kıyasla doğrudan gerçekleştirilen kimyasal rafinasyonda deodorizasyon boyunca 3-MCPD ester miktarında önemli oranlarda artış gözlenmiştir. 2, 4 ve 8 saat süre sonundaki artış oranları sırasıyla %433, %919 ve %929’dır. Ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyonda ise %1, %29 ve %31 oranlarında artışlar tespit edilmiştir. Ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyonda ise düşük oranlarda artış gözlenmiştir. Diğer rafinasyon çeşitlerinden farklı olarak, doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyonda deodorizasyona henüz girmemiş olan fındık yağı örneğine kıyasla deodorizasyon süresi boyunca 3-MCPD ester miktarında azalma yaşanmıştır. 2, 4 ve 8 saat süreli deodorizasyonlar sonunda örneklerdeki azalma oranları sırasıyla %64, %51 ve %36 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10 Farklı rafinasyon uygulamalarının glisidil ester miktarı üzerine etkileri

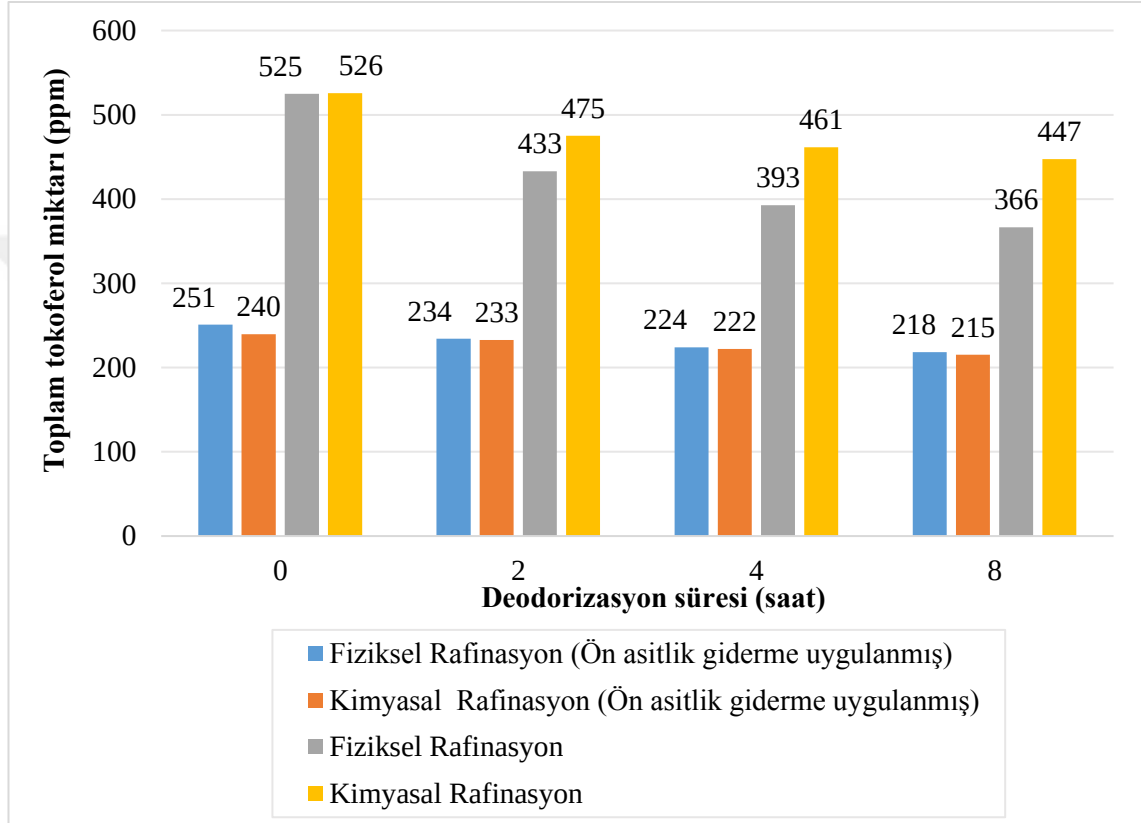
Glisidil ester miktarındaki değişimlere bakıldığında, ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyonlarda deodorizasyon süresi boyunca ester miktarında önemli artışlar olduğu gözlenmiştir. Deodorizasyon süresi arttıkça bu oranların da arttığı tespit edilmiştir. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyonda sırasıyla %700, %1200 ve %1500 oranlarında artış yaşanırken, ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyonda ise daha yüksek artışlar (sırasıyla %820, %1600 ve %3320) tespit edilmiştir. Düşük serbest asitlik ve yüksek DG oranlarında, yüksek sıcaklıkta 3-MCPD esterlerinin glisidil ester dönüşümü söz konusu olabilmektedir (Rahn ve Yaylayan 2011). Doğrudan uygulanan kimyasal rafinasyonda ise glisidil ester miktarlarındaki artış diğerlerine kıyasla çok daha düşüktür. Doğrudan gerçekleştirilen fiziksel rafinasyon dışında diğer tüm rafinasyon çeşitlerinde glisidil ester miktarlarında deodorizasyon boyunca artış gözlenirken, bu uygulamada 3-MCPD bulgularına benzer şekilde glisidil ester miktarında düşüş yaşanmıştır.



Şekil 4.11 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarı üzerine etkisi

Şekil 4.11’de 4 farklı rafinasyon uygulamasında 2, 4 ve 8 saat süren deodorizasyonlar sonunda ölçülen toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarları verilmiştir. Bulgular, bu iki kontaminantın toplam miktarlarının doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyon hariç diğer 3 rafinasyon çeşidinde, deodorizasyon süresi boyunca arttığını göstermektedir. Fiziksel rafinasyonda farklı deodorizasyon süreleri sonunda elde edilen toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarının ise deodorizasyon öncesine kıyasla azaldığı tespit edilmiştir. Fiziksel rafinasyon uygulamasında 2, 4 ve 8 saat süren deodorizasyonlar için toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarları sırasıyla 0.27, 0.35 ve 0.45 mg/kg olarak bulunmuştur. En yüksek miktarlar ön asitlik giderme işlemi uygulanan kimyasal rafinasyon sonunda 2, 4 ve 8 saat süren deodorizasyonlar için 1.35, 2.38 ve 2.48 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Farklı rafinasyon çeşitlerinde oluşan toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarları 2, 4 ve 8 saat süren deodorizasyonların geneline bakıldığında azdan çoğa şu şekilde sıralanmıştır: fiziksel rafinasyon<ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyon<ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyon<kimyasal rafinasyon. Mevcut sonuçlar %DG azalışını

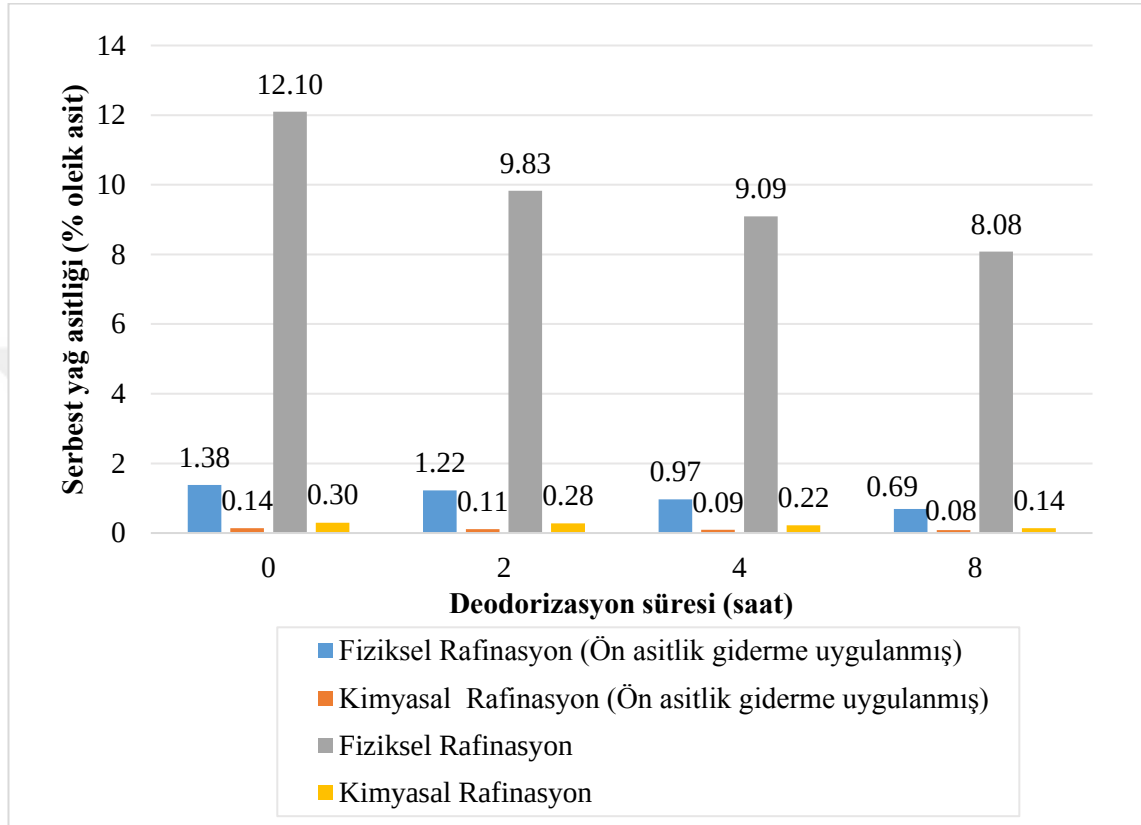
gösteren sonuçlar ile örtüşmektedir. Fiziksel rafinasyonda serbest yağ asitleri ile DG'lerin deodorizasyondaki sıcaklık ve sürenin etkisiyle esterleştiği düşünülmektedir. DG'ler yağ asitleriyle esterleşip TG'lere dönüştükleri için ortamdaki DG oranı azalmıştır. Dolayısıyla 3-MCPD ve glisidil ester oluşumu diğer rafinasyon çeşitlerine kıyasla oldukça düşük bulunmuştur.



Şekil 4.12 Farklı rafinasyon uygulamalarının toplam tokoferol miktarı üzerine etkileri

Farklı sürelerdeki deodorizasyonlar sonrası örneklerin tokoferol miktarlarındaki değişim şekil 4.12'de görülmektedir. Tüm rafinasyon çeşitlerinde deodorizasyon süresinin artmasıyla örneklerin tokoferol miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Doğrudan fiziksel ve kimyasal rafinasyon uygulanmış örneklerin tokoferol miktarları birbirine çok benzer ve ön asitlik giderme uygulanmış rafinasyon çeşitlerine kıyasla yaklaşık 2 kat daha yüksek bulunmuştur. Optimizasyon çalışmalarında ön asitlik giderme işlemi uygulanırken, serbest yağ asitliğinin istenilen seviyelere düşürüldüğü ancak bunun yanında proses gereği yağda istenen bileşenler olan tokoferollerin miktarında da düşüş

yaşandığı gözlenmiştir. Bu sebeple ön asitlik giderme işlemi uygulanmış rafinasyon çeşitlerinde doğrudan uygulanan diğer rafinasyon çeşitlerine göre toplamda daha az miktarda tokoferol tespit edilmiştir.



Şekil 4.13 Farklı rafinasyon uygulamalarının serbest yağ asitliği üzerine etkileri

Fındık yağı örneklerinin serbest yağ asitliği değerlerine bakıldığında doğrudan fiziksel rafinasyona tabi tutulan örneklerin başlangıçta ve farklı sürelerdeki deodorizasyonlar sonunda en yüksek serbest yağ asitliğine sahip olduğu görülmektedir (şekil 4.13). Fiziksel rafinasyonda nötralizasyon işlemi olmadığı için, serbest yağ asitliğinin giderilmesi deodorizasyon aşamasında gerçekleşmektedir. 2, 4 ve 8 saatlik deodorizasyonlar sonunda örneklerin serbest yağ asitliklerinde zamanla azalma gerçekleşmiş ve oleik asit cinsinden sırasıyla %9.83, %9.09 ve %8.08 olarak ölçülmüştür. Ön asitlik giderme işlemi uygulanan fiziksel rafinasyonda nötralizasyon işlemi uygulanmasa da moleküler damıtma ile serbest yağ asitliğinde ciddi oranda azalma kaydedilmiş ve distilasyon sonucunda serbest asitlik değeri %1.71 değerine düşürülmüştür. Bu azalmayı takiben örneklerin serbest yağ asitliği

farklı sürelerdeki deodorizasyonlar sonunda %1.38'den %0.69'a kadar düşebilmiştir. Kimyasal rafinasyonda asitlik giderme işlemi nötralizasyon basamağında gerçekleşmektedir. Deodorizasyonda da bir miktar serbest yağ asitliği kaybı yaşanmaktadır. Hem kimyasal rafinasyon hem de ön asitlik giderme işlemi uygulanmış kimyasal rafinasyonda deodorizasyon öncesinde zaten az oranlarda olan serbest yağ asitlikleri, farklı deodorizasyon süreleri sonunda oldukça düşük oranlara indirilmiştir.



5. SONUÇ

3-MCPD ve glisidil esterleri bitkisel yağlarda ve yağ içeren gıdalarda yüksek sıcaklık uygulamaları ile oluşan işlem bulaşanlarıdır. EFSA tarafından potansiyel karsinojen etkilere sahip oldukları kanıtlanan bu bileşenler, başta Avrupa ülkeleri olmak üzere birçok ülkede sorgulanmakta ve araştırmalara konu olmaktadır. Tezin ilk bölümünde ön asitlik giderme işlemi, serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılması için bir ön işlem olarak uygulanmış ve işlem parametreleri optimize edilmiştir. Tezin ikinci bölümünde ise fındık yağı örnekleri hem ön asitlik giderme işlemi uygulanarak, hem de uygulanmadan fiziksel ve kimyasal rafinasyona tabi tutulmuştur. Degumming, nötralizasyon, ağartma, ön asitlik giderme, deodorizasyon (2, 4 ve 8 saat) gibi rafinasyon işlem basamaklarının ve farklı rafinasyon uygulamalarının fındık yağının renk değerleri, DG oranı, serbest yağ asitliği, peroksit, tokoferol, 3-MCPD ve glisidil ester miktarı üzerine etkileri araştırılmıştır.

Ön asitlik giderme işlemi 3 farklı sıcaklık (200, 220 ve 240°C) ve 4 farklı basınçta (0.25, 0.5, 1 ve 2 mbar) uygulanmıştır. Ağartılmış fındık yağının en yüksek sıcaklık, en düşük vakum değerlerinde damıtılmasıyla (240°C, 0.25 mbar) en düşük serbest yağ asitliği (%0.49±0.10), peroksit (0.44±0.13 meqO₂/kg), DG (%2.97±0.05), tokoferol (114.75±2.93 mg/kg), 3-MCPD ester (0.38±0.03 mg/kg) ve glisidil ester (0.01±0.00 mg/kg) değerleri elde edilmiştir. Bu bileşenlerin en yüksek değerleri ise en düşük basınç en yüksek vakumda gerçekleştirilen damıtmalarda (200°C, 2 mbar) tespit edilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde damıtılan tüm fındık yağı örneklerinin L* ve a* değerlerinde ağartılmış fındık yağına kıyasla artış gözlenirken b* değerlerinde azalma gözlenmiştir. Tüm ön asitlik giderme işlemlerinde glisidil ester miktarının ağartılmış fındık yağına kıyasla azaldığı buna karşın DG ve 3-MCPD ester değerlerinin ise önemli düzeyde değişmediği gözlenmiştir.

Ön asitlik giderme işleminin optimizasyonunda, fındık yağının serbest yağ asitliğinin minimum, toplam tokoferol miktarının ise maksimum olması hedeflenmiş ve işlem parametrelerinin optimize edilmesi sonucu sıcaklık: 200°C, basınç: 0.25 mbar olarak tespit edilmiştir. Ön asitlik giderme işleminin optimum noktada gerçekleştirilen doğrulama denemesinden elde edilen değerler ve modeller ile tahminlenen değerler arasında çok iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. Deneysel verilerin modele göre başarısı serbest yağ asitliğinin giderilmesinde %97.60 iken, toplam tokoferol miktarında %98.56 olarak tespit edilmiştir.

Fındık yağına uygulanan tüm rafinasyon uygulamalarında deodorizasyon süresi arttıkça, örneklerin DG oranlarında azalma tespit edilmiştir. Bu azalma, farklı rafinasyon uygulamalarında sırasıyla şu şekildedir; fiziksel rafinasyon> ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyon> ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyon> kimyasal rafinasyon. DG oranının en az düştüğü kimyasal rafinasyon işleminin deodorizasyon aşamasında, süre arttıkça 3-MCPD ester miktarında da önemli oranlarda artışlar gözlenmiştir. Ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal ve fiziksel rafinasyonlarda ise daha düşük oranlarda artış gözlenmiştir. Buna karşın, ön asitlik giderme işlemi uygulanmadan, ağartılmış fındık yağının doğrudan fiziksel rafinasyonla işlendiği durumda, deodorizasyon süresi arttıkça, 3-MCPD ester miktarında önemli azalmalar yaşanmıştır. Fiziksel rafinasyonda DG'lerin uygulanan sıcaklıkta uzun süre tutulması nedeniyle, ortamda fazla miktarda bulunan serbest yağ asitleriyle esterleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Laboratuvar koşullarında uygulanan deodorizasyon işleminde serbest yağ asitleri etkin bir şekilde uzaklaştırılamadığı için, işlem boyunca ortamda bol miktarda serbest yağ asidi bulunmuştur ve bu durum yağ asitlerinin DG'lerle yüksek sıcaklıkta uzun sürede esterleşme şansını artırmıştır. Yağ asitleriyle esterleşen DG'lerin miktarı azaldığı için 3-MCPD ester miktarında azalma yaşanmıştır.

Ön asitlik giderme işlemi uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyonlarda özellikle deodorizasyon basamağında glisidil ester miktarında çok fazla artış yaşanmıştır. Doğrudan uygulanan kimyasal rafinasyonda ise glisidil ester miktarındaki artış çok düşüktür. Fakat bu uygulamada 3-MCPD ester miktarı çok yüksektir. Bu rafinasyon uygulamalarındaki glisidil esterlerin azalma ya da oluşumlarını 3-MCPD esterlerinin glisidil estere dönüşümü ile açıklamak mümkün olabilir. Düşük serbest asitlik ve yüksek DG oranlarında, 3-MCPD ester ya da glisidil ester oranı yüksek olabilmektedir, çünkü yüksek sıcaklıkta 3-MCPD esterlerinin glisidil ester dönüşümü söz konusu olabilmektedir. Diğer rafinasyonlara kıyasla, doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyonda ise hem 3-MCPD ester hem de glisidil ester miktarında azalma tespit edilmiştir. Bu azalmanın DG'lerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı rafinasyon çeşitlerinde oluşan toplam 3-MCPD ve glisidil ester miktarları ise azdan çoğa fiziksel rafinasyon<ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel rafinasyon< ön asitlik giderme uygulanmış kimyasal rafinasyon<kimyasal rafinasyon olarak tespit edilmiştir.

Doğrudan gerçekleştirilen fiziksel rafinasyon işleminde farklı sürelerde gerçekleşen deodorizasyonlarda süre arttıkça peroksit miktarında azalma yaşanmıştır. Ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyonlarda tüm deodorizasyon sürelerinde, kimyasal rafinasyonda ise 4 ve 8 saat süren deodorizasyonlar sonunda, örneklerde peroksite rastlanmamıştır.

Serbest yağ asitliği değerleri, ön asitlik giderme uygulanmış fiziksel ve kimyasal rafinasyonlar ile doğrudan uygulanan kimyasal rafinasyondaki deodorizasyon işlemleri sonunda oldukça düşük seviyelere indirilebilmiştir. Buna karşın, doğrudan uygulanan fiziksel rafinasyonda bir miktar azalma yaşansa da serbest yağ asitliğinde önemli düşüşler gözlenmemiştir. Buna neden olarak, örneklerin başlangıç serbest yağ asitliklerinin oldukça yüksek olması ve laboratuvar ölçeğindeki deodorizasyon işleminin distilasyon etkinliğinin düşük olması gösterilebilir.

Tüm rafinasyon uygulamalarında deodorizasyon süresinin artmasıyla örneklerin toplam tokoferol miktarlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Ön asitlik giderme uygulanmamış rafinasyon çeşitlerinde deodorizasyon boyunca gözlenen toplam tokoferol kaybı, ön asitlik giderme uygulananlara kıyasla daha fazladır. Rafinasyon işlemleri sonunda ise ön asitlik giderme işlemi uygulanmış rafinasyon çeşitlerinde, ön asitlik giderme işlemi uygulanmamış rafinasyon çeşitlerine göre daha az miktarda tokoferol tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen, yüksek oranlarda serbest yağ asitliği ve DG içeren ham yağların işlenmesinde, düşük seviyelerde 3-MCPD ve glisidil ester oluşumu için ön asitlik gidermenin etkileri açıklanmış ve deodorizasyon işleminde sürenin etkisi tespit edilmiştir. Bulguların, fındık yağı ve diğer tüm yüksek asitli yağların (zeytin, pirina, palm yağı vb.) rafinasyonunda, düşük miktarda bulaşan oluşumu amacıyla kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, K., Appel, K.E., Berger-Preiss, E., Apel, E., Gerling, S., Mielke, H., Creutzenberg, O. and Lampen, A. 2013. Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats. *Archives of Toxicology*, 87(4), 649-659.
- Alasalvar, C., Amaral, J.S. and Shahidi, F. 2006. Functional lipid characteristics of Turkish tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural on Food Chemistry*, 54(26), 10177-10183.
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C.M. and Ohshima, T. 2003. Turkish tombul hazelnut (*corylus avellana* l.). 1. Compositional characteristics. *Journal of Agricultural and Fod Chemistry*, 51(13), 3790–3796.
- Alpaslan, M., Tepe, S. and Simsek, O. 2001. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 36(7), 737-739.
- Altuntas, A.H., Ketenoglu, O., Cetinbas, S., Erdogdu, F. and Tekin, A. 2018. Deacidification of crude hazelnut oil using molecular distillation–multiobjective optimization for free fatty acids and tocopherol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(4), 1700369.
- Anonim. 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Resmi Gazete Sayı: 28157 (3. Mükerrer).
- Anonim. 2012. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği. Tebliğ No: 2012/29.
- Anonymous. 1987. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives. 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Anonymous. 1989a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 9a-52.
- Anonymous. 1989b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 8f-91.
- Anonymous. 1989c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 5a-40.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous. 1989e. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 13e-92.
- Anonymous. 1989f. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 11d-96.
- Anonymous. 1989g. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ce 8-89.
- Anonymous. 2019a. Web Sitesi: <https://lcicorp.com/>. Erişim Tarihi: 20.09.2019.

- Anonymous. 2019b. Web Sites: <https://www.uic-gmbh.de>. Erişim tarihi: 20.09.2019.
- Bakhiya, N., Abraham, K., Gürtler, R., Appel, K.E. and Lampen, A. 2011. Toxicological assessment of 3-chloropropane-1, 2-diol and glycidol fatty acid esters in food. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(4), 509-521.
- Bansal, G., Zhou, W., Barlow, P.J., Lo, H.L. and Neo, F.L. 2010. Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes. *Food Chemistry*, 121(2), 338-347.
- Barocelli, E., Corradi, A., Mutti, A. and Petronini, P.G. 2011. Comparison between 3-MCPD and its palmitic esters in a 90-day toxicological study. *EFSA Supporting Publications*, 8(9), 187E.
- Batistella, C.B. and Maciel, M.R.W. 1998. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 22(1), 53-60.
- BfR. 2007. Infant formula and follow-up formula may contain harmful 3-MCPD fatty acid esters. BfR Opinion No: 047/2007.
- Blumhorst M.R., Collison, M.W., Cantrill, R., Shiro, H., Masukawa, Y., Kawai, S. and Yasunaga, K. 2013. Collaborative study for the analysis of glycidyl fatty acid esters in edible oils using LC-MS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(4), 493-500.
- Bornscheuer, U.T. and Hesseler, M. 2010. Enzymatic removal of 3-monochloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(5), 552-556.
- Brufau, G., Boatella, J. and Rafecas, M. 2006. Nuts: Source of energy and macronutrients. *British Journal of Nutrition*, 96(S2), 24-28.
- Buhrke, T., Weißhaar, R. and Lampen, A. 2011. Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells. *Archives of Toxicology*, 85(10), 1201-1208.
- Cheng, W.W., Liu, G.Q., Wang, L.Q. and Liu, Z.S. 2017. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 263-281.
- Cheng, W., Liu, G. and Liu, X. 2016. Formation of glycidyl fatty acid esters both in real edible oils during laboratory-scale refining and in chemical model during high temperature exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29), 5919-5927.
- Codex Alimentarius Commission Committee on Food Additives and Contaminants. 2018. Joint FAO/WHO Food Standards Programme on " Proposed Draft Code of Practice for the Reduction of 3-Monochloropropane-1,2-Diol Esters and Glycidyl Esters in Refined Oils and Products Made with Refined Oils, Especially Infant Formula", 12-16 March 2018; Utrecht/The Netherlands.
- Collison M.W. 2010. OVID Meeting on " The oilseed crushing and oil refining". 25 January 2010; Berlin/ Germany.

- Craft, B.D., Chiodini, A., Garst, J. and Granvogl, M. 2013. Fatty acid esters of monochloropropanediol (MCPD) and glycidol in refined edible oils. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(1), 46-51.
- Craft, B.D., Nagy, K., Sandoz, L. and Destailats, F., 2012. Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29(3), 354-361.
- CVUA. 2007. Web Sitesi: <http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?ID=717&subid=1> (Erişim Tarihi: 09.12.2019).
- Davidek, J., Velíšek, J., Kubelka, V., Janíček, G. and Šimicová, Z. 1980. Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 171(1), 14-17.
- Destailats, F., Craft, B.D., Dubois, M. and Nagy, K. 2012. Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chemistry*, 131(4), 1391-1398.
- DGF. 2011. German Standard Methods for the Analysis of Fats and other Lipids: C-III 18 (09), Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD Esters) and glycidol (glycidyl esters): Determination in fats and oils by GC-MS, WVG.
- Diks, R. 2010. 3rd Leipzig Symposium on ‘‘Processing: Quality and Safety’’. 17–18 March 2010; Leipzig/ Germany.
- Durmaz, G. and Gökmen, V. 2019. Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil. *Food Research International*, 116, 586-591.
- EFSA. 2016. Risks for human health related to the presence of 3-and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*, 14(5), 04426.
- EFSA. 2013. Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 11(9), 3381-3426.
- EFSA. 2018. Update of the risk assessment on 3-monochloropropanediol and its fatty acid esters. *EFSA Journal*, 16(1), 5083.
- Ermacora, A. and Hrnčířík, K. 2014. Development of an analytical method for the simultaneous analysis of MCPD esters and glycidyl esters in oil-based foodstuffs. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(6), 985-994.
- Ermiş, R.B., Temel, U.B. ve Kam, Ö. 2007. Florozisli dişlerde yapılan ağartma tedavisinin L* a* b* renk aralık sistemi ile değerlendirilmesi: Vaka raporu. *Hacettepe Diř Hekimliđi Fakóltesi Dergisi*, 31(1), 36-41.
- EU. 2018. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children. *Official Journal of the European Union*, L 55: 27-29.

- FEDIOL. 2015. MCPD esters and glycidyl esters: Review of mitigation measures. Web Sitesi: <https://www.fediol.eu>. Erişim Tarihi: 20.09.2019.
- FAO. 2017. Web Sitesi: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Erişim Tarihi: 16.08.2019.
- Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G. and Pudiel, F. 2009. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT-Food Science and Technology*, 42(10), 1751–1754.
- Fregolente, L.V., Batistella, C.B., Filho, R.M. and Maciel, M.R.W. 2006. Optimization of distilled monoglycerides production. Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Humana Press, 680-693.
- Freudenstein, A., Weking, J. and Matthäus, B. 2013. Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(3), 286-294.
- Gao, B., Li, Y., Huang, G. and Yu, L. 2019. Fatty acid esters of 3-Monochloropropanediol: a review. *Annual Review of Food Science and Technology*, 10, 259-284.
- Gibon, V., De Greyt, W. and Kellens, M. 2007. Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4), 315-335.
- Haines, T.D., Adlaf, K.J., Pierceall, R.M., Lee, I., Venkitasubramanian, P. and Collison, M.W. 2011. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC–TOFMS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(1), 1-14.
- Hamlet, C.G., Asuncion, L., Velíšek, J., Doležal, M., Zelinková, Z. and Crews, C. 2011. Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1, 2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 279-303.
- Hamlet, C.G., Sadd, P.A., Crews, C., Velíšek, J. and Baxter, D.E. 2002. Occurrence of 3-chloro-propane-1, 2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review. *Food Additives & Contaminants*, 19(7), 619-631.
- Hori, K., Koriyama, N., Omori, H., Kuriyama, M., Arishima, T. and Tsumura, K. 2012. Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT-Food Science and Technology*, 48(2), 204–208.
- Hrncirik, K. and van Duijn, G. 2011. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 374–379.
- Hu, F.B., Stampfer, M.J., Manson, J.E., Rimm, E.B., Colditz, G.A., Rosner, B.A., Speizer, F.E., Hennekens, C.H. and Willett, W.C. 1998. Frequent nut consumption and risk of coronary heart disease in women: prospective cohort study. *BMJ*, 317, 1341-1345.

- Hua, H., Zhao, X., Wu, S. and Li, G. 2016. Impact of refining on the levels of 4-hydroxy-trans-alkenals, parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in soybean and rapeseed oils. *Food Control*, 67, 82-89.
- IARC. 2000. Some industrial chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 77, 469–487.
- IARC. 2013. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 101, 349-374.
- ILSI. 2009. 3-MCPD Esters in Food Products Summary Report. Web Sites: <https://ilsa.eu/publication/3-mcpd-esters-in-food-products-summary-report/>. Erişim tarihi: 10.07.2019.
- Kantekin-Erdogan, M.N., Ketenoglu, O. and Tekin, A. 2019. Effect of monoglyceride content on emulsion stability and rheology of mayonnaise. *Journal of Food Science and Technology*, 56(1), 443-450.
- Kappenberger, P. 1990. US 4,925,558.
- Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin, A. and Ozay, D.S. 2005. Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(7-8), 476-480.
- Kayahan, M. 2005. Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Yayını, 198s, Ankara.
- Kaze, N., Sato, H., Yamamoto, H. and Watanabe, Y. 2011. Bidirectional conversion between 3-monochloro-1, 2-propanediol and glycidol in course of the procedure of DGF standard methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(8), 1143-1151.
- Kirk, R.S. and Sawyer, R. 1991. Pearson's composition and analysis of foods. Longman Group Ltd., 708 p., England.
- Kuhlmann J. 2016. Analysis and occurrence of dichloropropanol fatty acid esters and related process-induced contaminants in edible oils and fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118 (3), 382–95.
- Kuhlmann, J. 2011. Determination of bound 2, 3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 335-344.
- Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S. and Xie, M. 2016. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chemistry*, 199, 605-611.
- Li, C., Nie, S.P., Zhou, Y.Q. and Xie, M.Y. 2015a. Exposure assessment of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food and Chemical Toxicology*, 75, 8-13.
- Li, C., Jia, H., Shen, M., Wang, Y., Nie, S., Chen, Y., Zhou, Y., Wang, Y. and Xie, M. 2015b. Antioxidants inhibit formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in model reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(44): 9850-9854.

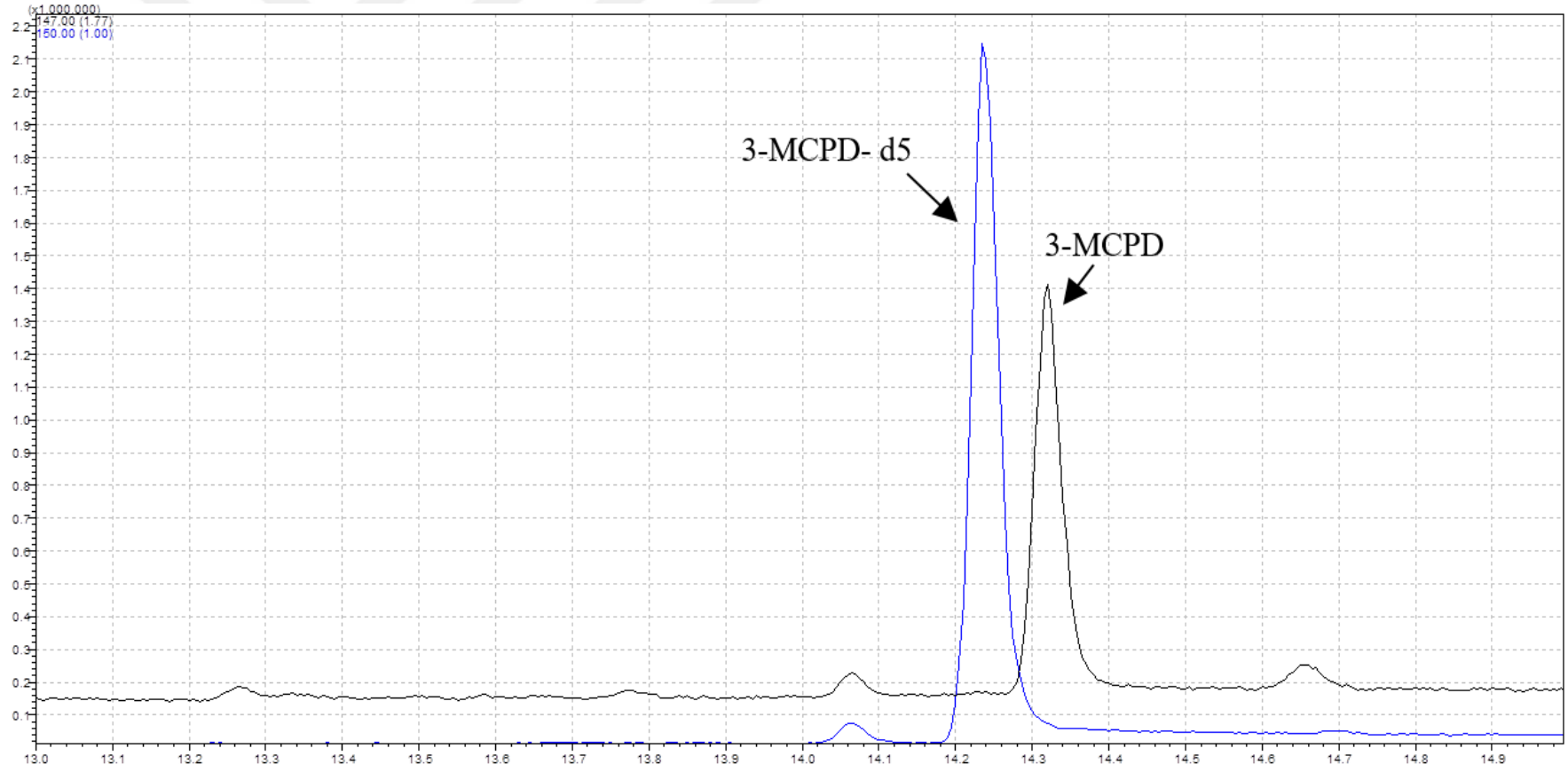
- Lutišan, J. and Cvengroš, J. 1995. Mean free path of molecules on molecular distillation. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56(2), 39-50.
- MacMahon, S., Begley, T.H. and Diachenko, G.W. 2013. Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), 2081-2092.
- Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B. and Maciel, M.W. 2006. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 78-84.
- Matthäus, B. and Pudel, F. 2013. Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*, 25(7), 151-155.
- Matthäus, B., Pudel, F., Fehling, P., Vosmann, K. and Freudenstein, A. 2011. Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 380-386.
- Mellerup, J. 2016. US 15/029,273.
- Meyer, F., Eggers, R., Oehlke, K., Harbaum-Piayda, B., Schwarz, K. and Siddiqi, M.A. 2011. Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(11), 1363-1374.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M. 2011. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons, Inc., 1247p, New Jersey.
- Nydahl, M.C., Gustafson, I.B. and Vessby, B. 1994. Lipid-lowering diets enriched with monounsaturated or polyunsaturated fatty acids but low in saturated fatty acids have similar effects on serum lipid concentrations in hyperlipidemic patients. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 59(1), 115-122.
- Obrain, R., Farr, W. and Wan, P.J. 2000. Introduction to fats and oil technology. AOCS (American Oil Chemist Society) Press, 618 p., Champaign.
- Oey, S.B., van der Fels-Klerx, H.J., Fogliano, V. and van Leeuwen, S.P. 2019. Mitigation strategies for the reduction of 2-and 3-mcpd esters and glycidyl esters in the vegetable oil processing industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(2), 349-361.
- Olli, J. J., Breivik, H. and Thorstad, O. 2013. Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-path distillation with a working fluid. *Chemosphere*, 92(3), 273-278.
- Ortega-García, J., Gámez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J.A., Dennis-Quiñonez, O., García-Galindo, H.S., Angulo-Guerrero, J.O. and Medina-Juárez, L.A. 2006. Refining of high oleic safflower oil: effect on the sterols and tocopherols content. *European Food Research and Technology*, 223(6), 775-779.
- Ozdikicierler, O., Yemişçioğlu, F. and Gümüşkesen, A.S. 2016. Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of

- olive oil and olive pomace oil. *European Food Research and Technology*, 242(5), 805-813.
- Özdikicierler, O. 2016. Zeytinyağı ve pirina yağında 3-MCPD oluşumu üzerine su buharı distilasyon koşullarının etkisi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, İzmir.
- Ozkal, S.G., Salgın, U. and Yener, M.E. 2005. Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. *Journal of Food Engineering*, 69(2), 217-223.
- Ozkan, K.S., Ketenoglu, O., Yorulmaz, A. and Tekin, A. 2019. Utilization of molecular distillation for determining the effects of some minor compounds on the quality and frying stability of olive pomace oil. *Journal of Food Science and Technology*, 56(7), 3449-3460.
- Pal, U.S., Patra, R. K., Sahoo, N.R., Bakhara, C.K. and Panda, M.K. 2015. Effect of refining on quality and composition of sunflower oil. *Journal of Food Science and Technology*, 52(7), 4613-4618.
- Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B. and Schwaf, A. 2011. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 368-373.
- Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K. and Matthäus, B. 2016. 3-MCPD and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 396-405.
- Rahn, A.K.K. and Yaylayan, V. A. 2011. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation?. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 323-329.
- Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Hussein, R., Kuntom, A., Abd. Razak, R.A. and Nesaretnam, K. 2011. Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839-1844.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. and Stanga, F. 2001. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(10), 1051-1055.
- Schilter, B., Scholz, G. and Seefelder, W. 2011. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: Toxicological aspects. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 309-313.
- Shi, J., Posada, L.R., Kakuda, Y. and Xue, S.J. 2007. Molecular distillation of palm oil distillates: evaporation rates, relative volatility, and distribution coefficients of tocotrienols and other minor components. *Separation Science and Technology*, 42(14), 3029-3048.
- Shimizu, M., Vosmann, K. and Matthäus, B. 2012. Generation of 3-monochloro-1, 2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(11), 1268-1273.

- Shiro, H., Kondo, N., Kibune, N. and Masukawa, Y. 2011. Direct method for quantification of glycidol fatty acid esters in edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 356-360.
- Slover, H. T. 1971. Tocopherols in foods and fats. *Lipids*, 6(5), 291-296.
- Šmidrkal, J., Tesařová, M., Hrádková, I., Berčíková, M., Adamčíková, A. and Filip, V. 2016. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chemistry*, 211, 124-129.
- Steenbergen, H., Hrnčířík, K., Ermacora, A., de Koning, S. and Janssen, H.G. 2013. Direct analysis of intact glycidyl fatty acid esters in edible oils using gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1313, 202-211.
- Strijowski, U., Heinz, V. and Franke, K. 2011. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 387-392.
- Suliman, T.E.M.A., Jiang, J. and Liu, Y.F. 2013. Chemical refining of sunflower oil: effect on oil stability, total tocopherol, free fatty acids and colour. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 5(2), 449-454.
- Svejkovska, B., Novotny, O., Divinova, V., Reblova, Z. and Dolezal, M. 2004. Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences*, 22(5), 190-196.
- Şirinyıldız, D.D., Aydın, E., Öztürk, Y., Avcı, T., Yıldırım, A. ve Yorulmaz, A. 2019. The level of 3-mcpd fatty acid esters in vegetable oils and margarines collected from Turkish market. *Gıda*, 44(3), 491-497.
- Tasan, M. and Demirci, M. 2005. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *European Food Research and Technology*, 220(3-4), 251-254.
- Velíšek, J., Davidek, J., Hajšlová, J., Kubelka, V., Janíček, G. and Mánková, B. 1978. Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 167(4), 241-244.
- Weißhaar, R. and Perz, R. 2010. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2), 158-165.
- Weißhaar, R. 2008. 3-MCPD-esters in edible fats and oils—a new and worldwide problem. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(8), 671-672.
- Winter, A., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Lopes, M.S. and Medina, L.C. 2007. 8th International Conference on "Chemical and Process Engineering (Icheap 8)". 24- 27 June 2007, Gulf of Naples, Italy.
- Wöhrlin, F., Fry, H., Lahrssen-Wiederholt, M. and Preiß-Weigert, A. 2015. Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32(11), 1810-1822.
- Zeldenrust, R. S. 2012. Edible oil processing-alkali refining. Web Sites: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats>. Erişim Tarihi: 27.08.2019.

- Zelinková, Z., Doležal, M. and Velíšek, J. 2009. 3-Chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in potato products. *Czech Journal of Food Sciences*, 27, 421-424.
- Zelinková, Z., Novotný, O., Schůrek, J., Velíšek, J., Hajšlová, J. and Doležal, M. 2008. Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Additives and Contaminants*, 25(6), 669-676.
- Zelinková, Z., Svejková, B., Velíšek, J. and Doležal, M. 2006. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, 23(12), 1290-1298.
- Zhang, Z., Gao, B., Zhang, X., Jiang, Y., Xu, X. and Yu, L. 2015. Formation of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) di- and monoesters from tristearoylglycerol (TSG) and the potential catalytic effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} . *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(6), 1839-1848.
- Zhang, G.Y., Liu, J. and Liu, Y.F. 2013. Concentration of omega-3 polyunsaturated fatty acids from oil of *Schizochytrium limacinum* by molecular distillation: Optimization of technological conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3918-3925.
- Zong, L., Ramanathan, S. and Chen, C.C. 2010. Predicting thermophysical properties of mono- and diglycerides with the chemical constituent fragment approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(11), 5479-5484.
- Zschau, W. 2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-551.
- Zulkurnain, M., Lai, O.M., Tan, S.C., Abdul Latip, R. and Tan, C.P. 2013. Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) ester formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(13), 3341-3349.

EK 1 GC-MS cihazından elde edilen 3-MCPD-d5 ve 3-MCPD'ye ait örnek kromatogram



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN

Doğum Yeri : Trabzon

Doğum Tarihi: 1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Trabzon Süper Lisesi (2001-2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü
(2006-2011)
Univeristy of Copenhagen Department of Food Science
Danimarka (Ağustos 2009-Şubat 2010)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (2011 –2014)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (2014 –2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi:

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2011-2020)

Bayburt Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2011-2020)

Ziyaretçi Araştırmacı:

Iowa State University Department of Food Science and Human Nutrition

ABD (Haziran 2012 - Eylül 2012)

Yayınlar (SCI)

Montalbo-Lomboy, M., Kantekin, M.N., Wang, T. 2014 Lipid Estimation of Surfactant-Extracted Microalgae Oil Using Nile Red. Journal of American Oil Chemists Society, 91(4), 665-680.

Ozdemir, N., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Tat,T., Tekin, A. 2018. Effect of Black Cumin Oil on the Oxidative Stability and Sensory Characteristics of Mayonnaise. **Journal of Food Science and Technology**, 55(4), 1562-1568.

Kantekin-Erdoğan, M.N., Ketenoglu, O., Tekin, A. 2019. Effect of Monoglyceride Content on Emulsion Stability and Rheology of Mayonnaise. **Journal of Food Science and Technology**, 56(1), 443-450.

Hakemli Dergiler

Emektar, K., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Tekin, A. 2020. Bitkisel Yağlarda 3-Monokloropropan-1,2-diol (3-mcpd) ve Glisidil Esterleri. **Akademik Gıda** (Hakem kontrolünde).

Ulusal Kongre Sunum

Kantekin-Erdogan, M.N., Alataş, İ., Orşahin, M., Coşkun, B., Serikler, S., Gündoğan, H., Emektar, K., Tekin, A. 2019. Oleojellerin Oksidatif Stabilitesi. Yabited IV. Bitkisel Yağ Kongresi, 18-19 Nisan, İstanbul.

Emektar, K., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Tekin, A. 2019. Isıl İşlem Görmüş Gıdalarda Furan Oluşumu. Yabited IV. Bitkisel Yağ Kongresi, 18-19 Nisan, İstanbul.

Emektar, K., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Demir, H.S., Saraydaroğlu, E., Şarapçioğlu, G., Hekimci, E., Tekin, A. 2019. Skualenin Yapısı, Kullanım Alanları ve Sağlık Üzerine Etkileri. Yabited IV. Bitkisel Yağ Kongresi, 18-19 Nisan, İstanbul.

Kantekin-Erdogan, M.N., Tekin, A. 2017. Bitkisel Yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri'lerin Azaltılması Üzerine Yapılan Çalışmalar. Yabited III. Bitkisel Yağ Kongresi, 12-15 Nisan 2017, İzmir.

Kantekin-Erdogan, M.N., Ketenoglu, O., Tekin, A. 2015. Kısmi Gliseritlerin Mayonezin Emülsiyon Stabilitesi ve Reolojisi Üzerine Etkisi. Yabited II. Bitkisel Yağ Kongresi, 7-9 Mayıs 2015, Tekirdağ. **(Sözlü Sunum)**

Kantekin-Erdogan, M.N., Şahin Özkan, K., Ketenoğlu, O., Ünal, G., Moldabay, A., Karabacak, B.Z., Yalçın, M., Tekin, A. 2015. Doğal ve Yapay Antioksidanların Rafine Ayçiçek Yağının Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkisi. Yabited II. Bitkisel Yağ Kongresi, 7-9 Mayıs 2015, Tekirdağ.

Kantekin, M. N. 2012. Fenolik Maddelerce Zenginleştirilmiş Sızma Zeytinyağlarının Depolama Stabilitesi. 3. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi 16-18 Mayıs 2012, Aydın, s. 69.

Kantekin, M. N. 2012. Zeytin ve Zeytinyağında Doğal Olarak Bulunan Fenolik Bileşiklerin Yağ/Su Emülsiyonlarındaki Arayüzey Davranışları ve Antioksidan Aktiviteleri. 1. Bitkisel Yağ Kongresi 12-14 Nisan 2012, Adana, s. 65.

Uluslararası Kongre Sunum

Emektar, K., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Tekin, A. 2019. Influence of fatty acid composition on furan formation during heat processes. 17th Euro Fed Lipid Congress. 20-23 October 2019, Sevilla, Spain.

Kantekin-Erdogan, M.N., Tat, T., Ozdemir, N., Tekin, A. 2018. The Influence of Black Cumin Oil on the Oxidative Stability of Mayonnaise. 3th. International Congress on Food Technology, 10-12 October, Nevsehir, Turkey. **(Oral Presentation)**.

Tat, T., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, B., Sahin, Esüntimur, D., Demirden, F., Guloksuz, N., Bozkurt, S., Tekin, A. 2018. Does Trans Acid Form in Deep Fat Frying?. 3th. International Congress on Food Technology, 10-12 October, Nevsehir, Turkey.

Kantekin-Erdogan, M.N., Montalbo-Lomboy, M., Wang, T. 2017. Optimization of Surfactant Assisted Extraction of Microalgae. 15th Euro Fed Lipid Congress. 27-30 August 2017, Uppsala, Sweden.

Ozdemir, N., **Kantekin-Erdogan, M.N.**, Tat, T., Tekin, A. 2016. Effect of Black Cumin Oil on Oxidative Stability and Sensory Characteristics of Mayonnaise. 14th Euro Fed Lipid Congress. 18-21 September 2016, Gent Belgium.

Kantekin-Erdogan, M.N., Ketenoglu, O., Tekin, A. 2014. Mono and Diglyceride Production by Transesterification of Refined Olive Oil. 12th Euro Fed Lipid Congress, 14-17 September 2014, Montpellier, France.