

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖN ASİTLİK GİDERME İŞLEMİYLE FINDIK YAĞI AĞARTMA
ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASI**

Zühre Nur YANIK

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÖN ASİTLİK GİDERME İŞLEMİYLE FINDIK YAĞI AĞARTMA ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASI

Zühre Nur YANIK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Bu çalışmada, fındık yağında ağartma öncesi moleküler distilasyonla asitlik giderme işleminin, ağartma etkinliğine etkisi araştırılmıştır. Degumming işleminden geçirilmiş yüksek asitli (%12.56) fındık yağının serbest asitliği moleküler distilasyonla %2.24'e düşürülmüştür. Her iki yağ çeşidinde de nötr ve asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları %1.5, 3.0 ve 4.5 oranlarında kullanılarak renk açma işlemi uygulanmıştır. Ağartma öncesi ve sonrasında alınan örneklerde serbest yağ asitliği, peroksit, renk, konjuge dien ve trien, stigmastadien, tokoferol ve yağ asitleri dağılımı incelenmiştir.

Bulgular, moleküler distilasyon işleminin serbest asitlik, peroksit ve tokoferol içeriklerinde önemli azalmalara neden olduğunu göstermiştir. Ağartma işlemleri ise, serbest asitlik değerlerini etkilemezken, peroksit, renk ve tokoferol değerlerini azaltmış, dien-trien ve stigmastadien oluşumunu artırmıştır. Bu azalış ya da oluşumlarda nötr toprağa kıyasla aktif toprak ve kullanılan toprak oranlarının artırılması etkili olmuştur. Serbest asitliğin ağartma etkinliğine etkisi gözlenmezken, trans oluşumunu da tespit edilememiştir.

Eylül 2020, 53 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ön asitlik giderme, ağartma etkinliği, fındık yağı

ABSTRACT

Master Thesis

INCREASING BLEACHING EFFECTIVENESS OF HAZELNUT OIL BY PRE-DEACIDIFICATION

Zühre Nur YANIK

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

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

In this study, the effect of de-acidification by molecular distillation on the bleaching efficiency of hazelnut oil was investigated. A free fatty acid of a degummed hazelnut oil (12.56%) was reduced to 2.24% by molecular distillation. Both degummed and distilled hazelnut oils were subjected to bleaching using neutral and acid activated bleaching earths at the ratios of 1.5, 3.0 and 4.5%. Free fatty acid, peroxide value, color, conjugated diene and triene, stigmastadiene, tocopherol and fatty acid distribution analysis were performed in the samples.

The results showed that the molecular distillation process caused significant reductions in free fatty acidity, peroxide value and tocopherol contents. Bleaching did not affect free acidity values, decreased peroxide, color and tocopherol values while increased the formation of diene-triene and stigmastadiene. Compared to the neutral earth, using activated earth and increasing the earth ratio had more effective in these decreases or formations. Any effect of free fatty acid on the bleaching efficiency was not observed and almost no trans fatty acid formation was detected.

September 2020, 53 pages

Key Words: Pre-deacidification, bleaching, hazelnut oil, quality

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimlerini aktaran, görüşlerini ve desteklerini esirgemeyen çok değerli danışmanım Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen ve yakın ilgisiyle her zaman yanımda olan kıymetli hocam Dr. Meryem Nur KANTEKİN ERDOĞAN'a, bana her zaman yol gösterici olan ve her daim destek veren kıymetli hocam Dr. Necla ÖZDEMİR'e (Bitlis Eren Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), mesafelere rağmen her zaman yanımda olduğunu hissettiren canım arkadaşım Arş. Grv. Hilal TOMBULOĞLU'na (Ondokuz Mayıs Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarım Selvi Seçil ŞAHİN ve Ayşe Nur AKPINAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince materyal desteği ve yardımları için Altaş Yağ Sanayi ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Zühre Nur YANIK

Ankara, Eylül 2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNZÖZ ve TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Fındık Yağı	3
2.2 Yağlarda Rafinasyon İşlemi	4
2.3 Ağartma (Renk Açma).....	6
2.4 Ağartmayla Yağdan Uzaklaştırılan ve Yağda Oluşan Bileşenler.....	8
2.5 Moleküler Damıtma	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1 Materyal	18
3.2 Yöntem	18
3.2.1 Ön asitlik giderme işlemi	18
3.2.2 Ağartma işlemi	19
3.2.3 Kimyasal analizler	19
3.2.3.1 Serbest yağ asitliği.....	19
3.2.3.2 Peroksit değeri.....	20
3.2.3.3 Renk.....	20
3.2.3.4 Konjuge dien trien	20
3.2.3.5 Yağ asitleri bileşimi.....	20
3.2.3.6 Stigmastadien	21
3.2.3.7 Tokoferol	22
3.2.4 İstatistiksel Analiz	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	23
4.1 Serbest Yağ Asitliği.....	23
4.2 Peroksit Değeri	25
4.3 Renk.....	26
4.4 Konjuge Dien Trien	34
4.5 Yağ Asitleri Dağılımı.....	36

4.6 Stigmastadien	38
4.7 Tokoferol	40
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	53



SİMGELER DİZİNİ

NaOH	Sodyum Hidroksit
H ₂ O	Su
°C	Derece santigrat
ppm	Milyonda bir
mg	Miligram
kg	Kilogram
nm	Nanometre
Fe	Demir
Cu	Bakır
P	Fosfor
mL	Mililitre
mbar	Milibar
rpm	Dakikadaki devir sayısı
meq	Milieşdeğer
O ₂	Oksijen
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
m	Metre
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
dk	Dakika
R	Kırmızı
Y	Sarı
B	Mavi
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür

Kısaltmalar

GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FID	Alev İyonlaşmalı Dedektör
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
AOCS	Amerikan Yağ Kimyagerleri Birliği
M.D.	Moleküler Distile



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Serbest yağ asitlerinden sabun oluşumu	4
Şekil 2.2 Basitleştirilmiş ağartma işlemi (Richardson 1978).....	6
Şekil 2.3 Ağartma sonrası ve öncesi kanola yağı.....	9
Şekil 2.4 Stigmasta-3,5-dien'in yapısı	15
Şekil 2.5 Kısa yollu (short path) evaporatör sistemi	17
Şekil 4.1 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının L^* değeri üzerine etkisi	31
Şekil 4.2 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının a^* değeri üzerine etkisi	32
Şekil 4.3 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının b^* değeri üzerine etkisi	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının serbest yağ asitliği (% oleik asit) üzerine etkisi	24
Çizelge 4.2 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının peroksit değeri (meq O ₂ /kg) üzerine etkisi	26
Çizelge 4.3 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının, yağın renk değerleri (R:Kırmızı, Y:Sarı) üzerine etkisi	27
Çizelge 4.4 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının, yağın renk değerleri (R:Kırmızı, Y:Sarı) üzerine etkisi.....	28
Çizelge 4.5 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında dien (K232) ve trien (K270) konjugasyonu oluşumu üzerine etkisi	35
Çizelge 4.6 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının yağ asitleri dağılımına (%) etkisi	37
Çizelge 4.7 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi	38
Çizelge 4.8 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında stigmastadien oluşumu (mg/kg) üzerine etkisi.....	39
Çizelge 4.9 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi	43
Çizelge 4.10 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi	44

1. GİRİŞ

Fındık ülkemiz için önemli bir meyvedir. İyi kalitede fındıklar çikolata ya da sürülebilir ürünlerin üretiminde kullanılırken, düşük kaliteli fındıklar yağa işlenmektedir. Ülkemiz fındık üretiminde %75'lik payla Dünya'da ilk sırada yer alırken, fındık yağı üretim ve ticaretinde de ilk sıradadır. Diğer taraftan, fındık yağı yüksek oleik asitli bir meyve yağıdır ve fiyatı diğer tohum yağlarına kıyasla yüksektir. Fakat fındık ham yağı genellikle yüksek asitli elde edildiği için, fiziksel rafinasyonla işlenmektedir. Aksi halde yüksek yağ kayıpları söz konusu olmaktadır. Fiziksel rafinasyonda uygulanan ağartma işlemi, rafinasyonun en önemli aşamalarındandır, çünkü bu aşamadan sonra yağ doğrudan yüksek sıcaklıklara (asit alma ya da deodorizasyon) maruz bırakılmaktadır. Ağartma aşamasının doğru uygulanması, yağ kalitesini de doğrudan etkilemektedir. Örneğin, rengin ve peroksit değerinin belirli seviyeye indirilmesi gerekmektedir, buna karşın yine bu aşamada oluşabilecek dien ve trien konjugasyonundan da kaçınılması önemlidir.

Yüksek serbest asit içeren fındık yağlarının ağartılmasında yüksek oranda aktif toprak kullanılmakta, bu da yağ kalitesine zarar vermektedir. Renk değerleri istenilen seviyelere indirilebilirken, konjugasyon artmakta ve yağ, oksidasyona daha duyarlı hale gelmektedir. Bu olumsuz etkilerden kurtulmak için, kullanılacak ağartma toprağının etkinliğinin artırılması gerekmektedir. Bu amaçla bazı ön işlemler uygulanabilir. Bunlardan bir tanesi, serbest asitleri ağartma işleminden önce yağdan uzaklaştırmaktır. Sanayide genel olarak uygulanan yöntem, serbest asitlerin son aşamada yüksek sıcaklıklarda (250-260 °C) buhar distilasyonu ile alınmasıdır. Ancak bu uygulamada renk en önemli kriterlerden birisi olduğu için, ağartma işlem etkinliğinin yüksek olması istenir. Bu amaçla da yüksek oranda ağartma toprağı kullanılmaktadır. Halbuki, düşük serbest asitli yağların ağartılmasında ağartma toprağının etkinliği artabilir. Böylece bir taraftan daha düşük oranda toprak kullanılırken, diğer taraftan aynı oranda toprak kullanıldığında daha yüksek ağartma etkinliği sağlanabilir.

Önceki çalışmalarda, yüksek asitli fındık yağının serbest asitlikleri moleküler distilasyonla uygun koşullarda alınmış, fakat yağın kırmızılık değerlerinin arttığı

gözenmiştir (Altuntas et al., 2018). Buna karşın, serbest asitliği azaltılmış bir yağın, yüksek serbest asitli yağa kıyasla ağartmada sonunda bazı kalite parametrelerinin daha yüksek olabileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada, degumming işleminden geçirilmiş yüksek asitli fındık yağı ve bu yağın moleküler distilasyona tabi tutulması sonucu elde edilen düşük asitli fındık yağı, farklı oranlarda 2 farklı toprak çeşidi (nötr ve asitle aktifleştirilmiş) ağartma işlemlerine tabi tutulmuştur. Serbest yağ asitliği değerinin ağartma öncesi azaltılmasının kullanılan toprak çeşidi ve oranına göre ağartma kalitesine olan etkisi araştırılmıştır. Ağartma kalitesi yağ örneklerinin serbest yağ asitliği, peroksit değeri, renk, tokoferol, dien ve trien konjugasyonları, yağ asitleri dağılımı ve stigmastadien analizleri yapılarak değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fındık Yağı

Türkiye, fındık üretimi ve ihracatında dünya lideridir. Fındık üretimi, iklim koşullarının uygun olması nedeniyle, Ülkemizde Karadeniz bölgesi boyunca yapılabilmektedir (Koksal 2000). Türkiye’de 2018 yılında 515000 ton fındık üretilmiştir. Dünya üretimi ile kıyaslandığında oluşturduğu yaklaşık %60 üretim oranı ile Türkiye fındık üretiminde lider konumdadır. Fındık üretiminde Türkiye’den sonra sırasıyla İtalya, Azerbaycan, Amerika Birleşik Devletleri ve Çin gelmektedir (FAO 2018).

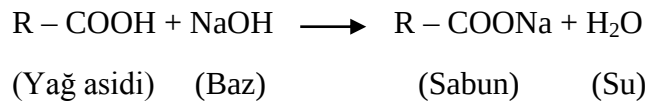
Fındık, %61 yağ, %15 protein ve %17 karbonhidrattan oluşmaktadır. Bileşiminde yüksek oranda bulunan yağ içeriğinin yaklaşık %80 oleik (C18:1), %13 linoleik (C18:2), %6 palmitik (C16:0) ve %2 stearik (C18:0) asitten oluşmaktadır (USDA 2020, Parcerisa vd. 1995).

Fındık, içerdiği bileşenler nedeniyle insan sağlığı ve beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. İçeriğindeki serbest amino asitler, şeker ve organik asitler, fındığın kendine özgü tat ve aromasında önemli rol oynar. Fındık yağı iyi bir doğal antioksidan ve biyoaktif bileşen kaynağıdır. Ayrıca zengin bir oleik asit ve fitosterol kaynağı olması sebebiyle günlük diyetle alımının kronik kalp rahatsızlıklarını ve diyabeti önlemede etkili olduğu belirtilmiştir (Alasalvar ve Shahidi 2008). Terruzzi vd. (2018) yaptıkları çalışmada, kas katabolizması ve atrofisini önlemek amacıyla fındık yağının gıda bileşeni olarak kullanımını önermektedir.

2.2 Yağlarda Rafinasyon İşlemi

Yağlarda istenmeyen bütün bileşenlerin yağdan uzaklaştırılması ile berrak, kokusuz ve serbest asitsiz yağ elde etme işlemi, rafinasyon olarak tanımlanmaktadır. Amaç; ham yağlara tüketilebilir bir nitelik kazandırmaktır (Başoğlu 2017, Kayahan 2005).

Rafinasyon kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı şekilde yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonda yağ asitlerini uzaklaştırmak için genellikle farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılmaktadır. Yağ asitlerinin sodyum hidroksitle reaksiyonu sonucu sabun (soapstock) oluşur (Şekil 2.1) ve işlem sonunda yağdan uzaklaştırılır. Fiziksel rafinasyonda ise, yağ asitlerinin yüksek sıcaklık ve vakum altında damıtılmasıyla serbest yağ asitleri yağdan uzaklaştırılmaktadır (Başoğlu 2017, Gibon vd. 2007).



Şekil 2.1 Serbest yağ asitlerinden sabun oluşumu

Kimyasal rafinasyon işlemi genel olarak 5 aşamada gerçekleştirilir. Bu basamakların uygulanış sırası fabrikalara göre değişiklik gösterebilmektedir. Rafinasyon işleminde uygulanan basamaklar:

1. Müsilaj Giderme (Degumming)
2. Asitlik Giderme (Nötralizasyon)
3. Ağartma (Renk Giderme=Bleaching)
4. Koku Giderme (Deoderizasyon)
5. Vinterizasyon (Soğuklatma)

Fiziksel rafinasyon işleminde ise 4 aşama (degumming, ağartma, deodorizasyon ve vinterizasyon) söz konusudur. Bir yağın fiziksel olarak rafine edilmesine karar vermek için serbest asitliğinin %8 değerinden yüksek olması gerekir. Böylece yüksek asitli yağların kimyasal rafinasyonda neden olduğu yüksek rafinasyon kayıplarının önüne geçilmiş olur. Fakat, fiziksel rafinasyonda enerji kullanımı, kimyasal olana göre daha yüksektir. Bu nedenle düşük asitli yağların (özellikle tohum yağları) fiziksel rafinasyonla işlenmesi genellikle ekonomik değildir. Palm yağı gibi yüksek asitli yağların rafinasyonunda fiziksel rafinasyon tercih edilmektedir (Kayahan 2005, Cvengros 1995, Başoğlu 2017). Ham bitkisel yağların fiziksel asitlik giderme işlemine tabi tutulması, basit oluşu ve çevre açısından bir alkali ile asitlik gidermeye gerek duymaması nedeniyle daha avantajlıdır (Bhosle ve Subramanian 2005).

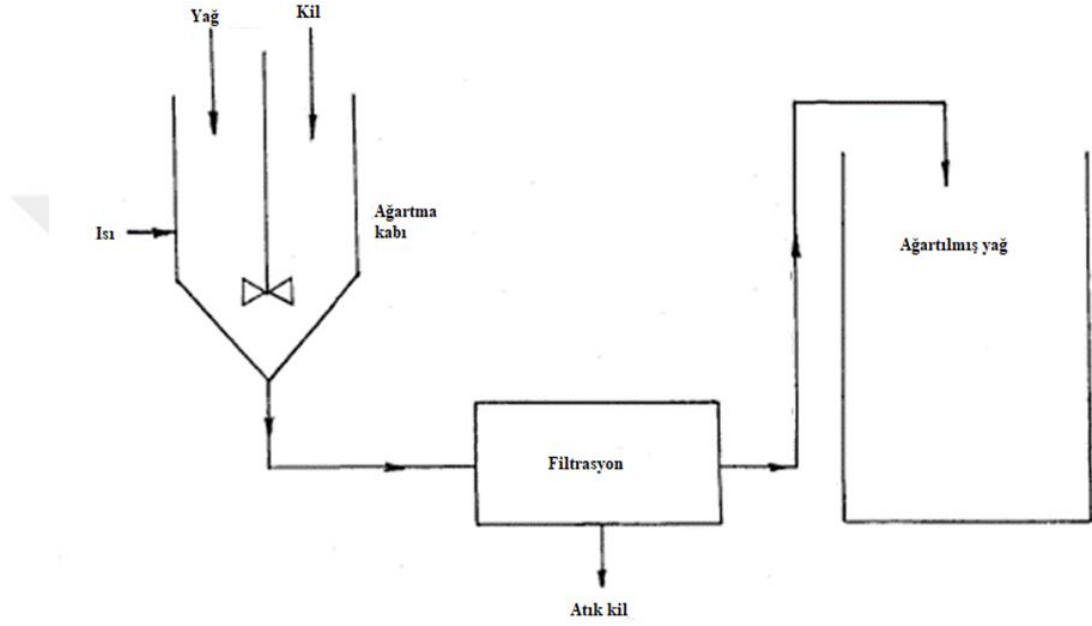
Rafinasyon aşamalarında yağdan uzaklaştırılan bileşenler ise aşağıdaki gibidir (Čmolík ve Pokorný 2000, Başoğlu 2017):

- Degumming aşamasında; fosfolipitler, gumlar
- Nötralizasyon aşamasında; serbest yağ asitleri,
- Ağartma aşamasında; renk maddeleri, kalan sabunlar, vitamin ve antioksidanlar.
- Deodorizasyon aşamasında; aldehitler, ketonlar, yağ alkolleri, sülfür bileşikleri.
- Vinterizasyon aşamasında; stearinler ve mumsu maddeler.

Rafinasyonda istenmeyen bileşiklerin mümkün olduğunca ortamdan uzaklaştırılması, yağ kaybının en aza indirilmesi ve yararlı bileşenlerin kullanılabilirliğinin en üst düzeye çıkarılması hedeflenmektedir. Klasik rafinasyon aşamaları dışında, bazı rafinasyon uygulamaları da Vaisali vd. (2015) tarafından degumming (kimyasal, enzimatik ve membran teknolojisi), asitlik giderme (alkali, fiziksel, re-esterifikasyon, biyolojik, solvent ekstraksiyonu ve membran teknolojisi), ağartma (doğal adsorbantlar ve aktive edilmiş adsorbantlar) ve deodorizasyon olarak bildirilmiştir.

2.3 Ağartma (Renk Açma)

Ham yağlarda doğal olarak bulunan ve tohumun yağa işlenmesi sırasında oluşan renk maddelerinin yağdan uzaklaştırılması işlemi ağartma olarak tanımlanmaktadır (Başoğlu 2017) Ağartma, ağartma toprağının kullanıldığı, 80-120°C’de 15-30 dakika süren bir işlemdir (Zschau 2001). Basitleştirilmiş ağartma işlemi Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.2 Basitleştirilmiş ağartma işlemi (Richardson 1978)

Zschau (2001), ağartmaya etki eden faktörlerin; sıcaklık, ağartma toprağının yapısı ve miktarı, işlem süresi ve vakum olduğunu bildirmiştir.

Yağlarda renk açma işleminde adsorbsiyon kapasitesi yüksek olan doğal veya çeşitli şekillerde aktifleştirilmiş ağartma toprakları ve aktif kömür kullanılır. Koyu renkli yağlarda %3-5, soya ve ayçiçek gibi açık renkli yağlarda ise %1-2 oranında toprak kullanılmaktadır (Başoğlu 2017).

Yemişoğlu ve Gümüşkesen (2004) pamuk yağında asitle aktifleştirilmiş iki ağartma toprağı ve sentetik silikanın çeşitli oranlarda kullanıldığı ağartma uygulamaları

yapmıştır. Renk pigmentlerinin yağdan adsorbsiyon yoluyla uzaklaştırıldığını ve ağartma işlemi öncesinde yağların sentetik silika ile bir ön muameleye tabi tutulmasının her iki adsorbant çeşidinde de renk açma etkinliğini arttırdığını saptamışlardır.

Yağdaki renk maddelerinin adsorbanlarla alınmasındaki temel mekanizma, ortama katılan adsorbanların renk maddelerini yüzeye çekmesi ve daha sonraki aşamada yağ filtre edildiğinde ve adsorbanlardan ayrıldığında, renk maddelerinin adsorbanlarda kalması şeklindedir.

Adsorpsiyon 3 farklı şekilde gerçekleşebilir;

- Fiziksel olarak van der Waals kuvvetlerini içeren yüzey çekimi sayesinde,
- Kimyasal olarak kil yüzeyine elektrokimyasal bağlanma sayesinde,
- Filtrasyon sırasında filtrenin gözenekleri içinde basınç altındaki kirleticileri yakalayan moleküler gözenekler sayesinde (Anonymous 2013).

Ağartma işleminde pigmentler, stabilizatör ile birlikte yağdan kil partiküllerinin yüzeylerine aktarılır. Mikroskopta incelendiğinde kil parçacıkları üzerinde renkli bir kaplama görülmektedir (Brimberg, 1982).

Wei ve arkadaşları (2004) palm yağının ağartılmasında asit ile aktifleştirilmiş ve nötr montmorillonit ağartma toprağı kullanmışlar ve asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağının karotenoidleri uzaklaştırma etkisini diğer toprağı göre daha yüksek bulmuşlardır. Her iki toprak çeşidinde de kullanılan toprak miktarı arttıkça karotenoid miktarında azalma görülmüştür.

Yağlarda renk açma adsorbandın yüzeyinde oluşan bir işlemdir ve işlemin başarısı, birinci derecede ortamdaki adsorban ile alınacak renk maddeleri arasındaki affinite ile sınırlıdır. Sıcaklığı sabit tutulan bir renk açma işleminde, kullanılan toprağın etkinliği Freundlich Eşitliği ile belirlenir. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^n$$

Verilen eşitlikte;

x = Adsorbe edilen renk maddesinin miktarı,

m = Adsorban miktarı,

c = İşlem sonu yağda kalan renk maddesinin miktarı,

K = Adsorbandın renk açma etkinliğine ait sabit,

n = Adsorpsiyonun oluşum şekline ait sabittir.

Eşitlikte yer alan x ve m değerlerine ait veriler kimyasal analizler sonucu deneysel olarak saptanabilmektedir. Bu amaçla uygulamada yaygın olarak doğal ve rengi açılmış olan yağ örneklerinin renk yoğunlukları ölçülmektedir. Yapılan renk ölçümlerinde ‘Lovibond Tintometresi’ adlı renk ölçüm cihazından veya yağın belirli dalga boylarındaki ışığa karşı geçirgenliğinin ölçüldüğü spektrofotometrelerden yararlanılmaktadır (Kayahan 2005).

Bayrak (2003)’ın farklı sıcaklıklarda %0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 oranlarında Bentonit EY-09 kullanarak yaptığı ağartma işlemi sonucunda, 269 nm’de fındık yağında elde ettiği absorbans değerleri incelendiğinde, ağartma etkinliğinin sıcaklık ve ağartma toprağı artışı ile arttığı görülmektedir.

2.4 Ağartmayla Yağdan Uzaklaştırılan ve Yağda Oluşan Bileşenler

Bitkisel yağlarda bulunan ana pigmentler karotenoidler ve klorofillerdir. Karotenoidler açık sarıdan koyu kırmızıya çeşitli renkte olabilmektedir, A vitaminin öncüsüdür ve antioksidan aktiviteye sahiptir. En çok bilinen karotenoidler α -karoten, β -karoten, γ -karoten ve likopendir (Bauernfeind 1972, Rodriguez-Amaya 1996).

Silva vd. (2013) tarafından, palm yağında Tonsil Optimum 210 FF ağartma toprağı kullanılarak, toprak oranı (%0.5-3.0) ve sıcaklığın (90, 105 ve 115°C) karotenoid miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda ağartmada kullanılan toprak miktarı ve sıcaklık artışının karotenoid miktarında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir.

Zeytinyağı ve kanola yağında klorofil bulunmaktadır. Şekil 2.3'te ağartma öncesi ve sonrasında kanola yağındaki renk değişimi görülmektedir.



Şekil 2.3 Ağartma sonrası ve öncesi kanola yağı (Anonymous 2013a)

Silva vd. (2014) yaptıkları diğer bir çalışmada da, palm yağına %0.5, 1.0 ve 3.0 oranlarında Pure Flo B80 (nötr ağartma toprağı) ve Tonsil Optimum 210 FF (asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı) kullanarak renk açma işlemi uygulamışlardır. Yaptıkları renk ölçümünde kırmızılık değeri toprak artışı ile azalmaktadır. Ayrıca asitle aktifleştirilmiş toprak kullanımında nötr toprak kullanımına göre daha yüksek değerlerde kırmızılık elde edilmiştir. Ağartma sonrası 12.5 değeri ile en düşük kırmızılık %3 nötr ağartma toprağı kullanımında elde edilmiştir. Çalışmada işlemin devamı olarak, deoderizasyon sonunda da renk ölçümleri yapılmıştır. Bu işlemde ise en düşük kırmızılık değeri 3.4 olup, bu değer %3 asitle aktifleştirilmiş toprakla ağartmaya tabi tutulmuş yağda elde edilmiştir.

Kolza yağına 5 farklı ağartma toprağının %0.6-2 aralığında kullanımı ile 100°C'de 20 dakikalık bir renk açma işlemi uygulanmıştır. Yapılan renk ölçümlerinde her toprak çeşidi için, artan toprak kullanımı ile kırmızılık ve sarılık değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada renk değerleri açısından en yüksek verim; Tonsil EX096 (%1.4 kullanım), Maghnia (%2 kullanım) ve aktifleştirilmiş bentonit (%1.2 kullanım) ile yapılan ağartmalarda tespit edilmiş ve kırmızılık değeri 50'den 20'ye, sarılık değeri ise 5'den 2'ye düşürülmüştür (Didi vd. 2009).

Karabulut vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada fındık yağında rafinasyon boyunca görülen renk değişimleri L, a ve b (CIE) değerleri olarak bildirmiştir. Ham fındık yağında a değeri 2.01, b değeri 23.71 olarak verilmiştir. Rafinasyon sonunda bu değerler sırasıyla 0.87 ve 2.85 olup, ara işlemlerden olan ağartmada ise sırasıyla -1.69 ve 9.95 olduğu belirtilmiştir.

Van Hoed vd. (2006) pirinç kepeği yağının rafinasyon basamaklarında renk değerlerini belirlemişlerdir. Ham pirinç kepeği yağında sarılık 70, kırmızılık 13 olarak, ağartma sonunda ise sarılığın 12, kırmızılığın 2 değerine düştüğü gözlenmiştir.

Ayçiçek yağında yapılan bir çalışmada ise ağartmada kullanılan toprak oranı arttıkça örneklerdeki kırmızılık değerinin 3'ten 0.9 değerine kadar düştüğü bildirilmiştir (Kaynak vd. 2004).

Ayçiçek yağında yapılan bir başka çalışmada da, ağartma işleminde kullanılan toprakların pH, nem, yüzey alanı vb. özelliklerinin renk üzerine etkisi incelenmiş ve kırmızılık değerinin ham yağda 3.9 olarak tespit edildiği ve bu değerin ağartma ile 1.4-1.8 aralığına düşürüldüğü, sarılık değerinin ise 30'dan 8-20 aralığına düşürüldüğü bildirilmiştir Guliyev vd. (2018). Aynı zamanda renk açmada artan toprak oranının kırmızılık değerinin düşmesinde etkili olduğu belirtilmiştir.

Rossi vd. (2001) palm yağında ağartma ve fiziksel rafinasyonun renk ve minör bileşenler üzerine etkisini inceledikleri çalışmada; degum palm yağında 17 olan

kırmızılık değerin, kullanılan üç farklı ağartma toprağında da, kullanılan toprak miktarı arttıkça 11 değerine kadar düştüğünü tespit etmişlerdir.

Sabah vd. (2007) kolza tohumu yağında 80 ve 100°C'de, %0.5, 1.0 ve 1.5 oranlarında toprak kullanarak 15 dakikalık bir renk açma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, kullanılan toprak oranı arttıkça renkteki kırmızılık ve sarılık değerinin düştüğü bildirilmiştir.

Pirinç kepeği yağında asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ve aktif karbon ile yapılan ağartma işlemine %0-0.65 aralığında NaOH eklenerek ağartma yapılmış ve renk üzerine etkisi incelenmiştir. Lovibond kırmızılık ve sarılık değerlerinin belirli oranlar için NaOH miktarının artmasına bağlı olarak arttığı ifade edilmiştir (Van Hoed vd. 2010).

Karabulut vd. (2005) fındık yağında alfa ve gama tokoferolün temel iki tokoferol olduğunu belirtmiştir. Rafinasyon sonunda tokoferol içeriğı %10 azalma göstermiştir. 100 g ham fındık yağında 39.89 mg alfa tokoferol, 10.63 mg gama tokoferol ve buna göre 51.89 mg toplam tokoferol varlığı tespit edilmiştir. Ağartma sonunda ise alfa tokoferol 36.52 mg, gama tokoferol 9.76 mg ve toplam tokoferol 47.49 mg'a düşmüştür.

Kavrulmuş susamdan elde edilen yağda, üç farklı sıcaklıkta üç farklı asitle aktifleştirilmiş toprak kullanılarak ağartma yapılmıştır. Ağartma öncesi toplam tokoferol içeriğı 52.1±0.05 mg/100 g olarak bulunmuştur. Kavrulmuş susam yağında ağartmanın tokoferol içeriğı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı bildirilmiştir (Kim ve Choe 2005).

Durmaz ve Gökmen (2019) fındık yağında toplam tokoferol içeriğini rafinasyon öncesinde 628 mg/kg yağ, ağartma sonunda 592 mg/kg yağ, rafinasyon sonunda ise 572.27 mg/kg olarak tespit etmiştir.

Otooksidasyon ve lipoksijenazların katalizlediğı enzimatik oksidasyon sonucu öncelikle hidroperoksitler, ardından ikincil oksidasyon ürünü olan hidroksi keto ve epoksi

bileşikler gibi yan ürünler oluşmaktadır. Genellikle otooksidasyon ürünleri polar bileşiklerdir, ağartmada adsorbanlar ile kolayca uzaklaştırılmaktadır. Dehidrasyon yoluyla dienler ve trienler, hatta tetraenler oluşabilmektedir (Zschau 2001).

Palanisamy vd. (2011) deve kuşu yağının ağartılması tekniğinde örneklerin peroksit değerlerini incelemişlerdir. Toprak çeşitlerinin (nötr, bentonit, asitle aktifleştirilmiş), sıcaklık değerlerinin (27-150°C), işlem süresinin (1-24 saat) ve vakumun ağartmaya olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan her üç toprak çeşidinde de peroksit değeri, ham deve kuşu yağının peroksit değerinden düşük bulunmuştur. İşlem süresindeki artış ve genel olarak sıcaklık değerindeki artış ile, peroksit değerinde ham yağa göre düşüş sağlanmıştır. Ağartma işleminin vakum altında yapılması ise vakumsuz ortama göre daha düşük peroksit değeri elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Ayçiçek yağıyla yapılan bir çalışmada, farklı nem ve pH değerlerine sahip topraklarla yapılan ağartma işlemleri sonucunda, Guliyev vd. (2018) tarafından peroksit ve serbest asitlik değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

Wei vd. (2004), palm yağında 2 farklı toprak çeşidi (asitle aktifleştirilmiş ve nötr) ve bu toprakların da %0.1-1.0 aralığında 7 farklı oranda kullanımı ile renk açma işlemi gerçekleştirmiştir. Asitle aktive edilmiş toprakla yapılan ağartma işleminde bulunan serbest asitlik değerleri, nötr ağartma toprağı ile yapılan ağartma işlemine göre tüm toprak oranlarında düşük bulunmuştur. Her iki toprak çeşidinde de toprak kullanım oranı arttıkça peroksit değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan, ağartma işlemiyle, nötralizasyon işleminde kalan sabunlar, metaller, bazı okside bileşikler ve fosfatidler de uzaklaştırılmaktadır.

Cvengros (1995) tarafından fiziksel rafinasyon sonunda kolza tohumu yağında fosfor içeriğinin 31 ppm'den 8 ppm'e, ayçiçek yağında ise 41 ppm'den 12 ppm'e düştüğü bildirilmiştir.

Silva vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, palm yağında Tonsil Optimum 210 FF ağartma toprağı kullanılarak, toprak oranı (%0.5-3.0) ve sıcaklığın (90, 105 ve 115°C) ağartmada fosfor miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta, ağartmada kullanılan toprak miktarı artışı ve sıcaklık artışının fosfor içeriğinde azalmaya neden olduğu bildirilmiştir.

Alkali ile nötralizasyon işlemi sırasında fosfolipitlerin kısmi hidrolizi sonucu, nötralize edilmiş yağda kalsiyum ve magnezyum sabunları oluşabilir. Tohumda demir ve bakır doğal olarak bulunmakla birlikte, bu metaller presleme ve işleme sırasında demir ve bakır içeren ekipmanlardan da yağa karışabilir. Kurşun ve kadmiyum ham bitkisel yağlarda sıklıkla görülen metallerdir. Nikel, yağların hidrojenizasyonunda katalizör olarak kullanılır. Bu nedenle yağlarda nikel izlerine rastlanır. Bu metal kalıntıları, yağın rafinasyon sonunda stabilizasyonunu sağlamak için koku giderme aşamasından önce yağdan uzaklaştırılmalıdır.

Yağların alkali ile nötrleştirilmesi sırasında oluşan sodyum sabunları suyla uzaklaştırılır. Kalsiyum ve magnezyum sabunları sodyum sabunlarının aksine suda daha az çözünürler. Bu nedenle bu bileşiklerin ağartma toprağı ile yağdan uzaklaştırılması gerekir, aksi halde uzun zincirli veya siklik ketonlar gibi istenmeyen ürünler meydana gelebilir (Zschau 2001).

Asitle aktifleştirilmiş toprakların ağartma etkinliği yüksektir. Ancak bu toprakların kullanımında istenmeyen 3-monokloropropan-1,2-diol esterlerin (MCPD) oluşumu görülebilmektedir. Doğal topraklar, genellikle bu gibi kirletici maddelere karşı hassas olan rafineriler tarafından tercih edilir (Anonymous 2013).

Bazı araştırmacılar rafinasyon işlemleri sırasında uygulanan ağartma aşamasının trans yağ asidi miktarının artışına neden olduğunu bildirmektedir. Ferrari vd. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada ağartma işlemi uygulanmış soya ve kolza yağlarında trans yağ asidi belirlemişlerdir. Taşan ve Demirci (2003) tarafından yapılan çalışmada, %0.06 düzeyinde toplam trans yağ asidi içeren ham ayçiçeğı yağına uygulanan ağartma işlemi sonucu trans yağ asidi miktarının %0.08'e yükseldiği belirtilmiştir.

Pamuk tohumu yağında yapılan bir çalışmada ağartma prosesine aktive edilmiş alüminyum oksit eklenmiş ve sıcaklık 225°C’de sabit tutularak çeşitli sürelerde ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Alüminyum oksidin konjuge dien-trien ve trans izomeri oluşumu üzerine etkili olduğu saptanmıştır Kuck vd. (1964).

Siew ve Mohammad (1989), rafinasyonun palm yağında fiziksel ve kimyasal etkilerini inceledikleri çalışmada, ağartmada kullanılan toprak miktarının dien ve trien oluşumu üzerine etkili olduğunu bildirmişlerdir. Kullanılan toprak oranı arttıkça dien oluşumunda artış, trien oluşumunda ise azalış olduğu belirtilmiştir.

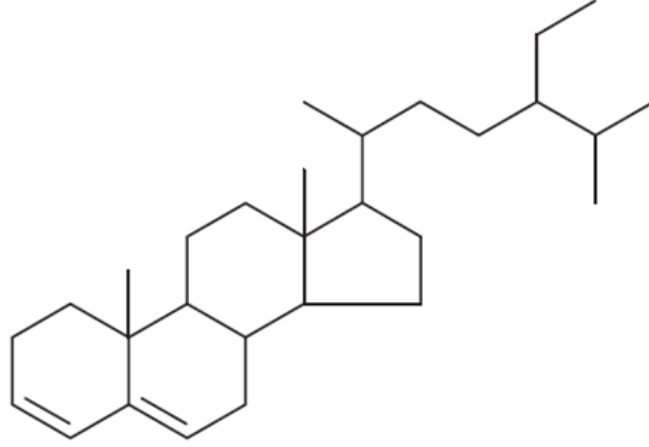
Van den Bosch (1973) soya yağının ağartılmasında çeşitli oranlarda asitle aktifleştirilmiş toprak kullanmış ve farklı sürelerde ve sıcaklıklarda ağartma işlemi yapmıştır. 50°C’de %15 toprak kullandığı işlemde, artan ağartma süresiyle dien ve trien oluşumunda artış, peroksit değerinde ise iki saatlik ağartmaya kadar olan örneklerde azalış olmasına rağmen bu süreden sonra devam eden örnek alımlarında artış tespit etmiştir. Ayrıca, %8 oranında ağartma toprağı kullanarak 25, 90 ve 120°C sıcaklıklarında ağartma işlemi yapmış ve ağartma süresi arttıkça trien oluşumunda artış olduğunu bildirmiştir.

Ham zeytinyağı ve rafine zeytinyağından alınan örnekler Caponio vd. (2011) tarafından yaptıkları çalışmada incelenmiş olup, dien ve trien değerinin rafinasyon sonunda arttığı tespit edilmiştir.

Ağartma sıcaklığı arttıkça yağdaki serbest yağ asidi miktarında artış meydana gelmektedir. İstenen rengi elde edebilecek kadar sıcaklığın yüksek tutulması gerekirken, serbest yağ asitliğindeki artışın önüne geçebilmek için de sıcaklığın mümkün olduğunca düşük tutulması gerekmektedir (Richardson 1978).

Rafinasyonun çeşitli aşamalarında sterol içeriğinde azalma gözlenir. Bu azalma oranının, rafinasyonda kullanılan sodyum hidroksit miktarına, ağartma toprağının tipine ve deodorizasyon koşullarına veya ön asitlik giderme işleminin zamanına ve sıcaklığına

bağlı olduğu bildirilmiştir (Kochhar 1983). Bitkisel yağların rafinasyonu sonucu β -sterolden stigmasta-3,5-dien (Şekil 2.4) oluşur (Cert vd. 1994).



Şekil 2.4 Stigmasta-3,5-dien'in yapısı (Crews vd. 2014)

Gordon ve Firman (2001) zeytinyağında yaptıkları çalışmada, sıcaklığın ve ağartmanın stigmastadien oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada 3 farklı ağartma toprağı ve 5 farklı sıcaklık değeriinde ağartma yapılmıştır. Stigmastadien oluşumunun sıcaklık artışıyla arttığı ve kullanılan ağartma toprağına göre değıştiğı belirlenmiştir.

Bonveh vd. (2001), zeytinyağının ağartılmasında %1.5 ve 8 oranlarında, Tonsil supreme NFF toprağı kullanarak, 70°C'de, 5-30 dakika arasında ağartma işlemi uygulamıştır. Sonuçta, %8 oranında toprak kullanılan örneklere %1.5 oranında toprak kullanılan örneklere kıyasla daha yüksek miktarda stigma-3,5-dien varlığı tespit edilmiştir.

Verleyen vd. (2002), degum mısır yağının ağartılmasında süre, sıcaklık, toprak oranı ve toprak çeşidinin 3,5-stigmastadien, 3,5-kampestadien ve 3,5,22-stigmastatrien oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Toprak çeşitlerinin pH ve asitlik dereceleri 3,5-stigmastadien oluşumunda etkili olmuştur. Renk açma işleminde uygulanan sıcaklık, süre ve toprak oranındaki artışla beraber 3,5-stigmastadien oluşumunda da artış gözlenmiştir.

Caponio vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, ham zeytinyağında stigmastadien tespit edilemezken, bu zeytinyağından rafinasyon sonunda alınan örnekler incelendiğinde 5.17 ± 0.35 mg/kg stigmastadien varlığı tespit edilmiştir.

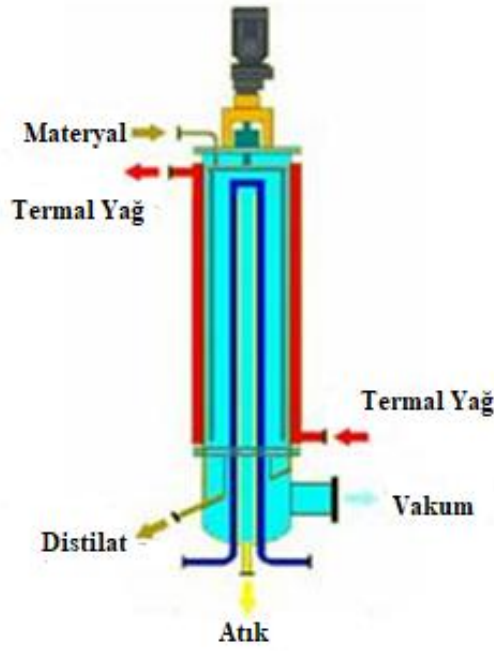
Zeytinyağında yapılan bir başka çalışmada ise, sıcaklığın ve ağartma toprağının stigmastadien oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada, 3 farklı ağartma toprağı (Fulmont Premiere, Fulmont 237 ve Terrana 510) ve 5 farklı sıcaklık değeri (80, 90, 100, 110 ve 120°C) ağartma işlemleri yapılmıştır. Stigmastadien oluşumunun sıcaklık artışıyla arttığı ve kullanılan ağartma toprağına göre değiştiğı bildirilmiştir (Gordon ve Firman 2001).

2.5 Moleküler Damıtma

Moleküler damıtma, bir materyalin ısıtılmış bir yüzeyden yakındaki bir yoğunlaştırıcı boyunca damıtılması işlemi olarak tanımlanmaktadır (Embree 1941). Moleküler damıtma, genellikle termal olarak dengersiz bileşikler ve düşük uçuculuğa sahip maddeleri ayırmak ve saflaştırmak için kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu işlemde, ısıya maruz kalan moleküller evaporatör bölgesinde kısa süre kalır. Damıtma alanındaki yüksek vakum sayesinde düşük sıcaklıkta çalışılabilir ve buharlaşma ve yoğunlaşma yüzeyleri arasındaki boşlukta karakteristik bir kütle aktarım mekanizması ile hedef bileşenler ayrıştırılır (Lutişan ve Cvengroš 1995).

Bu işlem toksik veya yanıcı çözücüler kullanan diğer tekniklere göre, toksisiteden kaçınılması ve çevresel sorunlara neden olmaması açısından avantajlara sahiptir (Martins vd. 2006).

Vakumlu damıtma, sıcaklığa duyarlı malzemelerin gıda ürünlerinden ayrılmasında etkili olmayabilir. Bu malzemelerin ayrılmasında, moleküler damıtma (kısa yollu -short path- damıtma) (Şekil 2.5) kullanılır. Moleküler damıtma, eczacılık, kimya ve petrokimya alanlarında daha fazla kullanılmaktadır. Ancak, gıda sektöründe de birçok kullanım alanına sahip olan yeni tekniklerden birisidir (Ketenoglu ve Tekin 2015).



Şekil 2.5 Kısa yollu (short path) evaporatör sistemi (Anonymous 2020)

Posada vd. (2007), palm yağından tokotrienol ve diğer minör bileşenlerin, pirinç kepeği mumundan ise oktakosanol, Hickman (1937) balık yağından vitamin, Jiang vd. (2006) kolza yağından tokoferol ve yağ asitleri eldesinde, Fregolente vd. (2007) hidrojenize bitkisel yağdan monoglisericitlerin ayrılmasında, Ketenoglu vd. (2018) zeytinyağından oleik asitin saflaştırılmasında, Xiong vd. (2013) portakal yağından üç farklı fitalat uzaklaştırılmasında, Gelmez vd. (2017) fındık yağından mineral yağ ve fitalat uzaklaştırılmasında moleküler damıtma sisteminden faydalanmışlardır.

Uygun çalışma parametreleri belirlendiğinde, moleküler damıtma tekniği, fitosteroller ve tokoferoller gibi biyoaktif bileşiklerin korunmasıyla beraber serbest yağ asitlerinin yağdan verimli bir şekilde ayrıştırılmasına olanak sağlar (Cvengros 1995).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada materyal olarak, degumming işleminden geçmiş yüksek asitli (%12) fındık yağı (Altaş Yağ Sanayi, Ordu, Türkiye) kullanılmıştır.

Ağartma işleminde kullanılan Tonsil Supreme 114 FF ve Tonsil Optimum 258 FF toprakları Clariant A.Ş.'den, (Balıkesir, Türkiye), aktif kömür ise Ata Endüstriyel Ürünler Ticaret ve Sanayi Ltd. Şti. (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan kimyasallardan; kolesta-3,5dien standardı, etanol, potasyum iyodür, potasyum hidroksit, nişasta, izo-oktan, izopropil alkol, fenolftalein, asetik asit, metil oranj ve sodyum tiyosülfat Sigma Aldrich (Sigma-Aldrich, Steinheim, Almanya), su, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, silika jel ve metanol Merck (Merck, Darmstadt, Almanya), kloroform ve hekzan Fischer Scientific (Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, ABD)'den temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Ön asitlik giderme işlemi

Degumming işleminden geçmiş yüksek asitli fındık yağının ön asitlik giderme işleminde laboratuvar ölçekli short path (kısa yollu) evaporatör KDL5 (UiC GmbH, Alzenau, Almanya) kullanılmıştır.

Fındık yağında ön asitlik giderme işlemi, Altuntaş vd. (2018) tarafından belirlenen sıcaklık ve vakum değerlerinde (188.65°C ve 0.14 mbar mutlak basınç) gerçekleştirilmiştir.

Moleküler distilasyon cihazında çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

- Sıcaklık: 188.65°C
- Basınç: 0.14 mbar
- Yoğunlaştırıcı sıcaklığı: 19°C
- Besleme hızı: 3 mL/dk
- Karıştırıcı hızı: 240 rpm

3.2.2 Ağartma işlemi

Ağartma işlemi AOCS Official Method Cc 8f-91'e göre yapılmıştır (Anonymous 1989a). Degum ve degum sonrası ön asitlik giderme işleminden geçirilmiş yağların ağartılmasında %1.5, 3.0 ve 4.5 oranlarında Tonsil Supreme 114 FF ve Tonsil Optimum 258 FF toprakları ve her bir ağartma işleminde ağartma toprağının 1/6'sı kadar aktif kömür kullanılmıştır. Fındık yağı vakum altında 105°C'ye ısıtıldıktan sonra, bir miktar yağ ile bulamaç haline getirilmiş ağartma toprağı, vakum altındaki yağa verilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 20 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, içerik whatman 1 nolu filtre kağıdından süzülerek ağartma toprağı yağdan ayrılmıştır.

3.2.3 Kimyasal analizler

3.2.3.1 Serbest yağ asitliği

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

3.2.3.2 Peroksit değeri

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

3.2.3.3 Renk

Yağ örneklerinin renginde meydana gelen değişimler AOCS Official Method Cc 13e-92'ye göre Lovibond PFX-880 ve PFXi-195 renk ölçüm cihazları (Lovibond, Birleşik Krallık) kullanılarak ölçülmüştür (Anonymous 1989d).

3.2.3.4 Konjuge dien trien

Dien ve trien konjugasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazı (U-2800A, Hitachi High-Tech.Corp., Tokyo, Japan) kullanılarak AOCS Official Method Ch 5-91'e göre belirlenmiştir (Anonymous 1989e).

3.2.3.5 Yağ asitleri bileşimi

IUPAC'a (Anonymous 1987) göre hazırlanan yağ asidi metil esterlerinin analizi, aşağıda çalışma koşulları verilen gaz kromatografisi cihazı (GC-2010, Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Gaz kromatografisi cihazına ait çalışma koşulları (Tekin vd. 2002) ve kullanılan kolon özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Dedektör: FID (Alev iyonlaştırmalı dedektör)
- Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 230°C

- Dedektör sıcaklığı: 240°C
- Kolon: HP-88 (100 m × 0.25 mm × 0.20 µm)
- Kolon sıcaklığı: 140°C’de 5 dk beklenmiş, 4’er derece artışla 240°C’ye yükseltilmiş ve bu sıcaklık değerinde 10 dk bekletilmiştir.
- Enjeksiyon miktarı: 1 µL
- Split oranı: 1:50

3.2.3.6 Stigmastadien

Stigmastadien miktarının tayini gaz kromatografisi cihazı (GC-2010, Shimadzu, Kyoto, Japonya) kullanılarak, AOCS Official Method Cd 26-96’ya göre yapılmıştır (Anonymous 1989f).

Gaz kromatografisi cihazına ait çalışma koşulları ve kullanılan kolon özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Dedektör: FID (Alev iyonlaştırmalı dedektör)
- Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 300°C
- Dedektör sıcaklığı: 320°C
- Kolon: HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm)
- Kolon sıcaklığı: 235°C’de 6 dk beklenmiş, 2’şer derece artışla 285°C’ye yükseltilmiş ve bu sıcaklık değerinde 6 dk bekletilmiştir.
- Enjeksiyon miktarı: 1 µL
- Split oranı: 1:2
- Taşıyıcı gaz: He

3.2.3.7 Tokoferol

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

HPLC cihazına ait çalışma koşulları ve kullanılan kolon özellikleri aşağıdaki gibidir:

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

3.2.4 İstatistiksel Analiz

Tez çalışmasında elde edilen veriler SPSS (20.0) programı ile değerlendirilmiştir. Belirlenen sonuçlar arasındaki fark iki yönlü varyans analizi (ANOVA)-Duncan testi ile hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada, fındık yağında ön asitlik giderme işleminin ağartma etkinliğine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla degumming işleminden geçirilmiş yüksek asitli fındık yağının serbest asitliği, moleküler distilasyon (M.D.) işlemine tabi tutularak düşürülmüştür. Elde edilen yağ ve bu işlemin uygulanmadığı yüksek asitli yağ, ağartma etkinliğinin belirlenmesi amacı ile iki farklı toprak çeşidi (258 FF ve 114 FF), 3 farklı toprak oranı (%1.5, %3.0 ve %4.5) ve eşit oranlarda aktif kömür kullanımı ile ağartılmıştır. Degumming sonrası hiçbir işleme tabi tutulmamış yüksek asitli fındık yağı, moleküler distilasyonla asitliği düşürülmüş fındık yağı ve belirlenen koşullarda ağartmaya tabi tutulmuş fındık yağlarından alınan örneklerde serbest yağ asitliği, peroksit, stigmastadien, renk, yağ asitleri dağılımı, tokoferol, dien ve trien analizleri yapılmıştır.

4.1 Serbest Yağ Asitliği

Yüksek asitli fındık yağı, laboratuvarımızda yapılan bir çalışmadan elde edilen optimum koşullarda (188.65°C ve 0.14 mbar mutlak basınç) (Altuntaş vd. 2018) moleküler damıtmaya tabi tutulmuştur. Çizelge 4.1 incelendiğinde, başlangıçta %12.56±0.19 olan serbest asitlik değeri, damıtma işlemi sonunda %2.24±0.00 değerine düşmüştür. Böylece yağın serbest yağ asitliğinde %82 oranında bir azalma sağlanmıştır. Altuntaş vd. (2018), %17.26 oranında serbest asit içeren ham fındık yağında, belirlenen optimum değerlerde yapılan moleküler distilasyonla asitlik giderme işleminde son asitlik değerini oleik asit cinsinden %2.82 olarak belirlemişlerdir. Bu değer yapılan tez çalışmasından elde edilen bulgudan (%2.24) bir miktar yüksektir. Çünkü söz konusu çalışmada yağın başlangıç serbest asitliği de yaklaşık %5 oranında yüksektir.

Degum fındık yağının ağartılmasında %1.5 oranında toprak kullanımında toprak çeşitleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsizken ($p>0.05$), moleküler distile fındık yağının ağartılmasında benzer oranda toprak kullanımında toprak çeşitleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0.05$) tespit edilmiştir. Buna

rağmen, gerek yüksek asitli gerekse distile fındık yağlarında uygulanan ağartma işlemlerinin serbest asitlik üzerine etkisinin oldukça sınırlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının serbest yağ asitliği (% oleik asit) üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Degum Fındık Yağı	M.D. Fındık Yağı
		12.56±0.19	2.24±0.00
114 FF	1.5	12.17±0.34 ^{Aa}	2.17±0.08 ^{Aa}
	3.0	12.18±0.25 ^{Aa}	2.05±0.16 ^{ABa}
	4.5	12.18±0.05 ^{Aa}	1.95±0.06 ^{Ba}
258 FF	1.5	11.94±0.09 ^{Aa}	1.99±0.11 ^{Ab}
	3.0	12.01±0.12 ^{Aa}	1.95±0.12 ^{Aa}
	4.5	11.96±0.08 ^{Ab}	1.95±0.05 ^{Aa}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki ‘A-B’ harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı sütundaki ‘a-b’ harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Wei vd. (2004) palm yağında asit ve nötr olmak üzere 2 farklı toprak çeşidi ve bu toprakların da %0.1-1.0 aralığında 7 farklı oranda kullanımı ile ağartma işlemi gerçekleştirmiştir. Asitle aktive edilmiş toprakla yapılan ağartma işleminde bulunan serbest asitlik değerleri, nötr ağartma toprağı ile yapılan ağartma işlemine göre tüm toprak oranlarında düşük bulunmuştur. Yapılan tez çalışmasında ise, genel olarak ağartma işlemlerinde yağların serbest asitlik değerlerinde kısmi azalmalar gözlenirken, hem yüksek asitli hem de ön asitlik giderme işlemine tabi tutulan fındık yağında yapılan ağartma işlemlerinde asitle aktive edilmiş topraktaki serbest asitlik değeri, nötr toprakla yapılan ağartma işlemindeki serbest asitlik değerinden yüksek bulunmuştur. Diğer taraftan, aktif ağartma toprağı kullanımında, ağartma toprağı miktarının artışıyla, serbest asitliğin azalışı arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar gözlenmiştir.

4.2 Peroksit Değeri

Otooksidasyon ve lipoksijenazların katalizlediği enzimatik oksidasyon sonucu oluşan hidroperoksitler ağartmada işlemi sırasında parçalanmaktadır. Peroksit değeri ağartma toprağının katalitik aktivitesinin artmasıyla azalır (Zschau 2001).

Ağartma işlemleri sonucunda, yağın peroksit değerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, 7.18 ± 0.40 meq O_2/kg peroksit değerine sahip olan degum edilmiş fındık yağının, moleküler distilasyon işlemine tabi tutulması sonucunda peroksit değerinin 2.72 ± 0.32 meq O_2/kg ’ye düştüğü (%62 oranında azalma) görülmektedir. Genel olarak, ağartma işlemleriyle yağların peroksit değerlerinde önemli azalmalar tespit edilmiştir. Moleküler damıtma işlemi uygulanmış yağların ağartılmasında, kullanılan toprak oranı arttıkça ağartma etkinliğin de arttığı belirlenmiştir. Topraklar bu açıdan kıyaslandığında ise, nötr toprak uygulamalarının peroksit değerinin düşürülmesinde daha etkin olduğu söylenebilir. Degum fındık yağının %4.5 oranında 258 FF kullanımı ile ağartılmasında, peroksit değerinin 7.18 ± 0.40 meq O_2/kg değerinden 1.47 ± 0.01 meq O_2/kg değerine, moleküler distile fındık yağının aynı orandaki 114FF kullanımı ile ağartılmasında ise peroksit değerinin 2.72 ± 0.32 meq O_2/kg ’dan 1.10 ± 0.23 meq O_2/kg ’a kadar düştüğü tespit edilmiştir. Ağartma işlemlerinde toprakların kullanım oranları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Diğer taraftan, moleküler distilasyon işlemi peroksit değerini önemli oranda azalttığı için, ağartma uygulamaları sırasında degum yağa göre daha düşük peroksit değerleri elde edilmiştir. Ancak degum yağın ağartılmasında peroksit değerindeki oransal azalmalar daha yüksektir.

Çizelge 4.2 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının peroksit değeri (meq O₂/kg) üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Degum Fındık Yağı	M.D. Fındık Yağı
		7.18±0.40	2.72±0.32
114 FF	1.5	5.43±0.41 ^{Aa}	2.21±0.63 ^{Aa}
	3.0	2.59±0.26 ^{Ba}	1.60±0.26 ^{A^{Ba}}
	4.5	1.60±0.24 ^{Ca}	1.10±0.23 ^{Ba}
258 FF	1.5	2.48±0.01 ^{Ab}	2.09±0.49 ^{Aa}
	3.0	1.97±0.02 ^{Bb}	1.47±0.02 ^{ABa}
	4.5	1.47±0.01 ^{Ca}	1.11±0.24 ^{Ba}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütunda bulunan ‘A-C’ harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı sütundaki ‘a-b’ harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Wei vd. (2004) palm yağında %0.1-1.0 aralığında 7 farklı kullanım oranında 2 çeşit toprak (asitle aktifleştirilmiş ve nötr) ile renk açma işlemi gerçekleştirmiştir. Peroksit değerinin her iki toprak çeşidinde de toprak kullanım oranı arttıkça düştüğü tespit edilmiştir. Tez çalışmasında da benzer olarak toprak kullanım oranı arttıkça peroksit değerinin düştüğü gözlenmiştir.

4.3 Renk

Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağına uygulanan ağartmalar sonucu elde edilen renk sonuçları Çizelge 4.3’te, moleküler distile fındık yağına uygulanan ağartma işlemleri sonucu elde edilen renk değerleri ise Çizelge 4.4’te verilmiştir. Degumming işleminden geçmiş yağın moleküler distilasyona tabi tutulmasının kırmızılık ve sarılık değerleri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

Her iki ağartma grubu için de kullanılan toprak miktarı arttıkça kırmızılık ve sarılık değerlerinde azalış olduğu ve toprak oranları arasındaki farkın kırmızılık ve sarılık

değerleri için istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Toprak oranının sabit tutulması durumunda, toprak çeşitleri arasındaki fark kırmızılık değeri için istatistiksel olarak önemsizken ($p>0.05$), sarılık değeri için istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) bulunmuştur.

Moleküler distile fındık yağının %4.5 oranında 114 FF toprağı ile ağartılması sonucunda, yağda en düşük kırmızılık (2.15 ± 0.21) ve en düşük sarılık (6.80 ± 0.42) değerleri elde edilmiştir. Örneklerin hiçbirinde mavilik değeri belirlenememiştir.

Degum fındık yağı (Çizelge 4.3) ile moleküler distilasyonla asitliği azaltılmış fındık yağlarının (Çizelge 4.4) ağartılmasında, renk değerleri açısından önemli farklılıklar olmadığı söylenebilir. Her iki yağ çeşidinin de tüm uygulamalarda gerek kırmızılık, gerekse sarılık değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Diğer taraftan, moleküler distilasyon işleminin de renk değerleri üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Sonuç olarak, serbest asitliğin, hem aktif hem de nötr toprakların ağartma etkinliği üzerine olumlu ya da olumsuz bir etkisi belirlenememiştir.

Çizelge 4.3 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının, yağın renk değerleri (R:Kırmızı, Y:Sarı) üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	R	Y
Degum fındık yağı		5.50 ± 0.14	70.00 ± 0.00
114 FF	1.5	3.10 ± 0.00^{Aa}	20.00 ± 0.00^{Aa}
	3.0	2.45 ± 0.07^{Ba}	9.75 ± 0.07^{Ba}
	4.5	2.15 ± 0.07^{Ca}	7.10 ± 0.71^{Ca}
258 FF	1.5	3.45 ± 0.35^{Aa}	35.00 ± 5.66^{Ab}
	3.0	2.85 ± 0.21^{ABa}	18.00 ± 2.83^{Bb}
	4.5	2.35 ± 0.07^{Ba}	11.00 ± 0.00^{Bb}

Sonuçlar aritmetik ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütunda bulunan ‘A-B’ harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). Aynı sütundaki ‘a-b’ harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.4 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının, yağın renk değerleri (R:Kırmızı, Y:Sarı) üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	R	Y
M.D. fındık yağı		5.00±0.00	70.00±0.00
114 FF	1.5	3.05±0.07 ^{Aa}	20.50±2.12 ^{Aa}
	3.0	2.30±0.14 ^{Ba}	9.80±1.70 ^{Ba}
	4.5	2.15±0.21 ^{Ba}	6.80±0.42 ^{Ba}
258 FF	1.5	3.20±0.14 ^{Aa}	45.00±8.49 ^{Ab}
	3.0	2.60±0.14 ^{ABa}	18.50±3.54 ^{Bb}
	4.5	2.25±0.35 ^{Aa}	10.35±0.92 ^{Bb}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütunda bulunan ‘A-B’ harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$). Aynı sütundaki ‘a-b’ harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Silva vd. (2014) yaptıkları çalışmada, palm yağında %0.5, 1.0 ve 3.0 oranlarında nötr ve asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanarak renk açma işlemi uygulamıştır. İşlem sonunda, kırmızılık değerinin toprak artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca nötr toprak kullanımında asitle aktifleştirilmiş toprak kullanımına göre daha düşük değerlerde kırmızılık elde edildiği tespit edilmiştir. Tez çalışmasında ise, asitle aktifleştirilmiş toprakla yapılan ağartmalarda nötr toprakla yapılan ağartmaya göre daha düşük kırmızılık değeri belirlenmiştir. Bu bulgular, Silva vd. (2014)’nin elde ettikleri sonuç ile farklılık göstermektedir.

Ayçiçek yağında yapılan bir çalışmada, ağartmada kullanılan toprak oranı arttıkça örneklerdeki kırmızılık değerinin 3.0’ten 0.9 değerine kadar düştüğü bildirilmiştir (Kaynak vd. 2004).

Rossi vd. (2001) palm yağında ağartma ve fiziksel rafinasyonun renk ve minör bileşenler üzerine etkisini inceledikleri çalışmada; degumming işleminden geçmiş palm yağında 17 olan kırmızılık değerinin 11 değerine kadar düştüğünü tespit etmişlerdir.

Kullanılan üç farklı ağartma toprağında da ağartmada kullanılan toprak miktarı arttıkça kırmızılığın düştüğü bildirilmiştir.

Ayçiçek yağında yapılan bir başka çalışmada ise ağartma işleminde kullanılan toprakların pH, nem, yüzey alanı vb. özelliklerinin renk üzerine etkisi incelenmiştir (Guliyev vd. 2018). Çalışma sonunda, renk açmada kullanılan toprak oranındaki artışın kırmızılık değerinin düşmesinde etkili olduğu bildirilmiştir.

Sabah vd. (2007) tarafından kolza tohumu yağında 80 ve 100°C'de, %0.5, 1.0 ve 1.5 oranlarında toprak kullanarak 15 dakikalık bir renk açma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan toprak oranı arttıkça renkteki kırmızılık ve sarılık değerinin düştüğü bildirilmiştir.

Kolza yağına 5 farklı ağartma toprağının %0.6-2.0 aralığında farklı oranlarda kullanımı ile 100°C'de 20 dakikalık renk açma işlemi Didi vd. (2009) tarafından uygulanmıştır. Yapılan renk ölçümlerinde her toprak çeşidi için, toprak kullanımındaki artışla kırmızılık ve sarılık değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

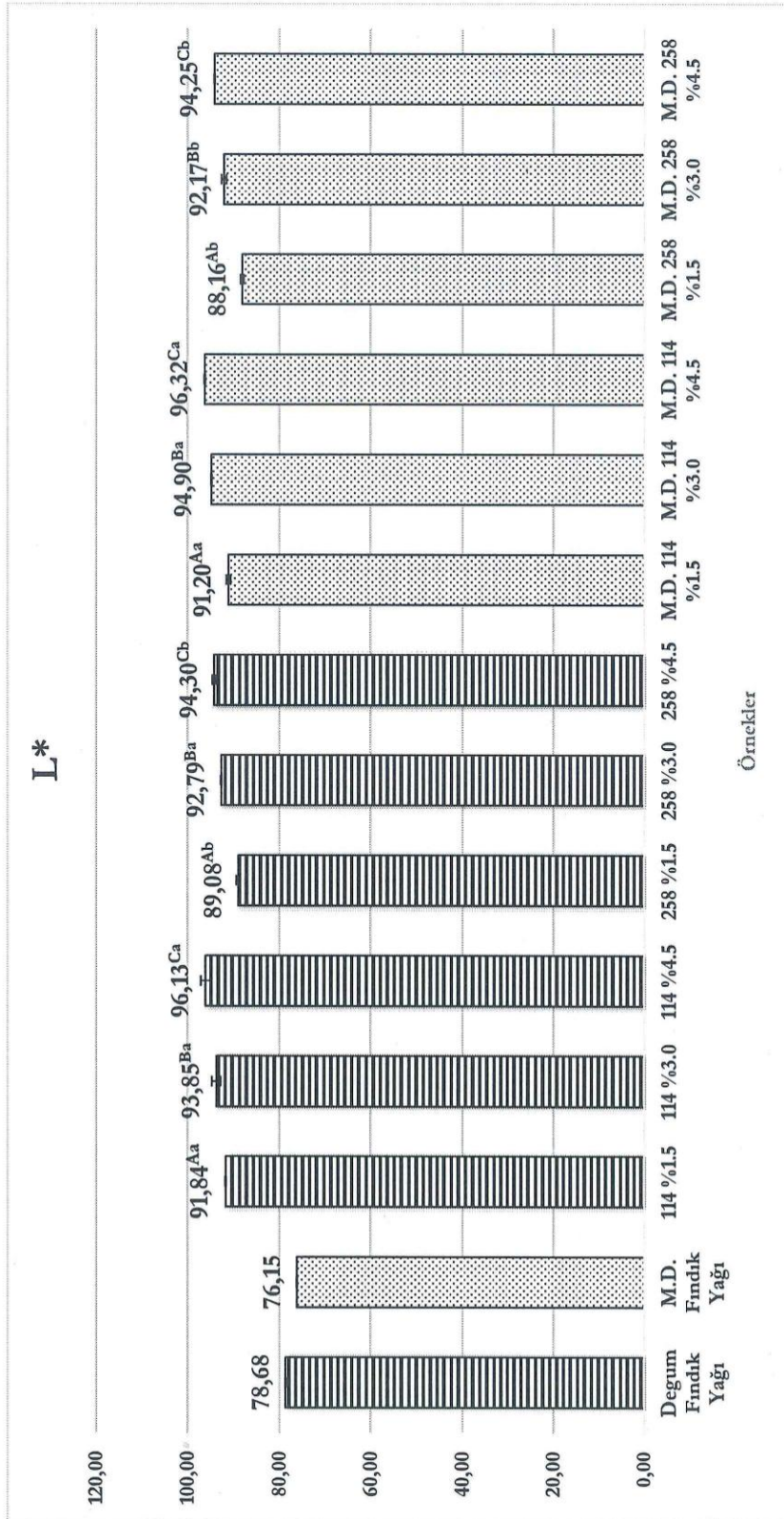
Yukarıda bahsi geçen araştırmacılar tarafından elde edilen bulgular, tez çalışmasındaki bulgularla benzerlik göstermektedir. Yapılan çalışmada da, ağartma işleminde kullanılan toprak miktarı arttıkça kırmızı ve sarı renk değerleri düşmüştür.

Ağartma öncesi ve sonrası örneklerden elde edilen L^* , a^* ve b^* değerleri Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde ağartmalar sonucunda L^* ($L^*=0$ siyah / $L^*=100$ beyaz) değerinin kullanılan toprak oranı artışıyla beraber arttığı görülmektedir. Ağartmalarda kullanılan toprak oranı arttıkça b^* ($+b^*$:sarı/ $-b^*$:mavi) değerinde önemli azalmalar olduğu tespit edilmiştir. a^* ($+a^*$:kırmızı/ $-a^*$:yeşil) değeri incelendiğinde ise, distilasyonun kırmızılık değerini iki kattan fazla artırdığı gözlenmiştir. Distilasyon öncesi kırmızılık değeri 2.02 iken, distilasyon sonrası 4.60'a çıkmıştır. Buna bağlı olarakta, M.D. fındık yağındaki ağartmalar sonunda a^* değeri, degum fındık yağı ağartmalarına kıyasla daha yüksektir. Ancak aktif ağartma toprağının yeşil rengi

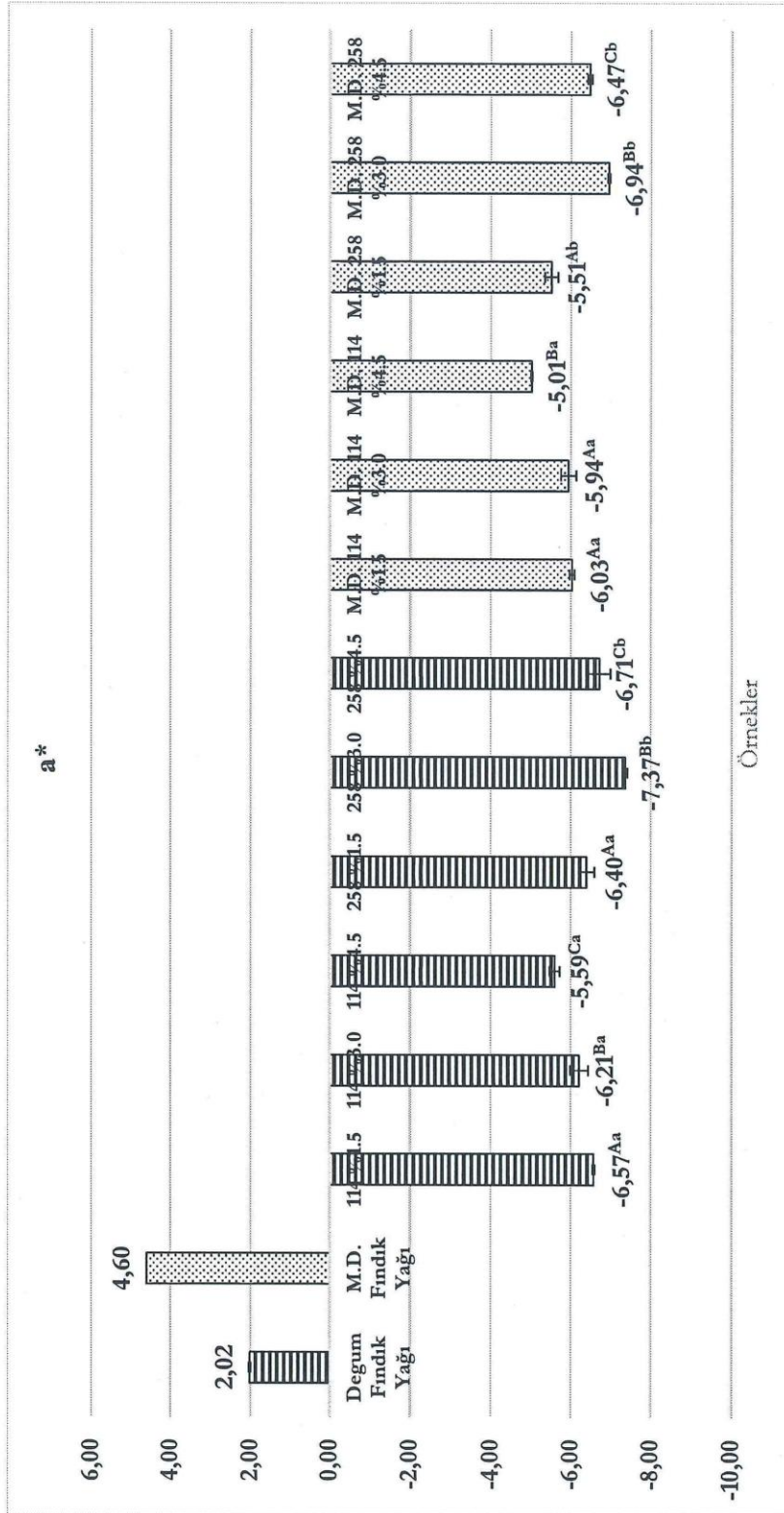
azaltma üzerine etkisinin nötr toprağa kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. M.D. fındık yağında, aktif toprak kullanımındaki Δa farkları, nötr topraktan daha düşüktür.

Diğer taraftan, özellikle aktif ağartma toprağı konsantrasyonu arttıkça, yağdaki kırmızılık değerlerinin arttığı da görülmektedir. Bu durum M.D. fındık yağında daha belirgindir. Ağartma topraklarında 1/6 oranında aktif kömür kullanılmıştır. Aktif kömür ile birlikte, aktif toprağın da klorofil adsorbsiyonu yaptığı, bu nedenle yağlarda yeşil renk azalırken, göreceli olarak kırmızılığın arttığı düşünülmektedir. Nötral toprakta ise, karışımında bulunan aktif kömüre rağmen klorofil yeterince alınamadığı için, uygulamaların kırmızılık üzerine etkisi gözlenmemiştir.

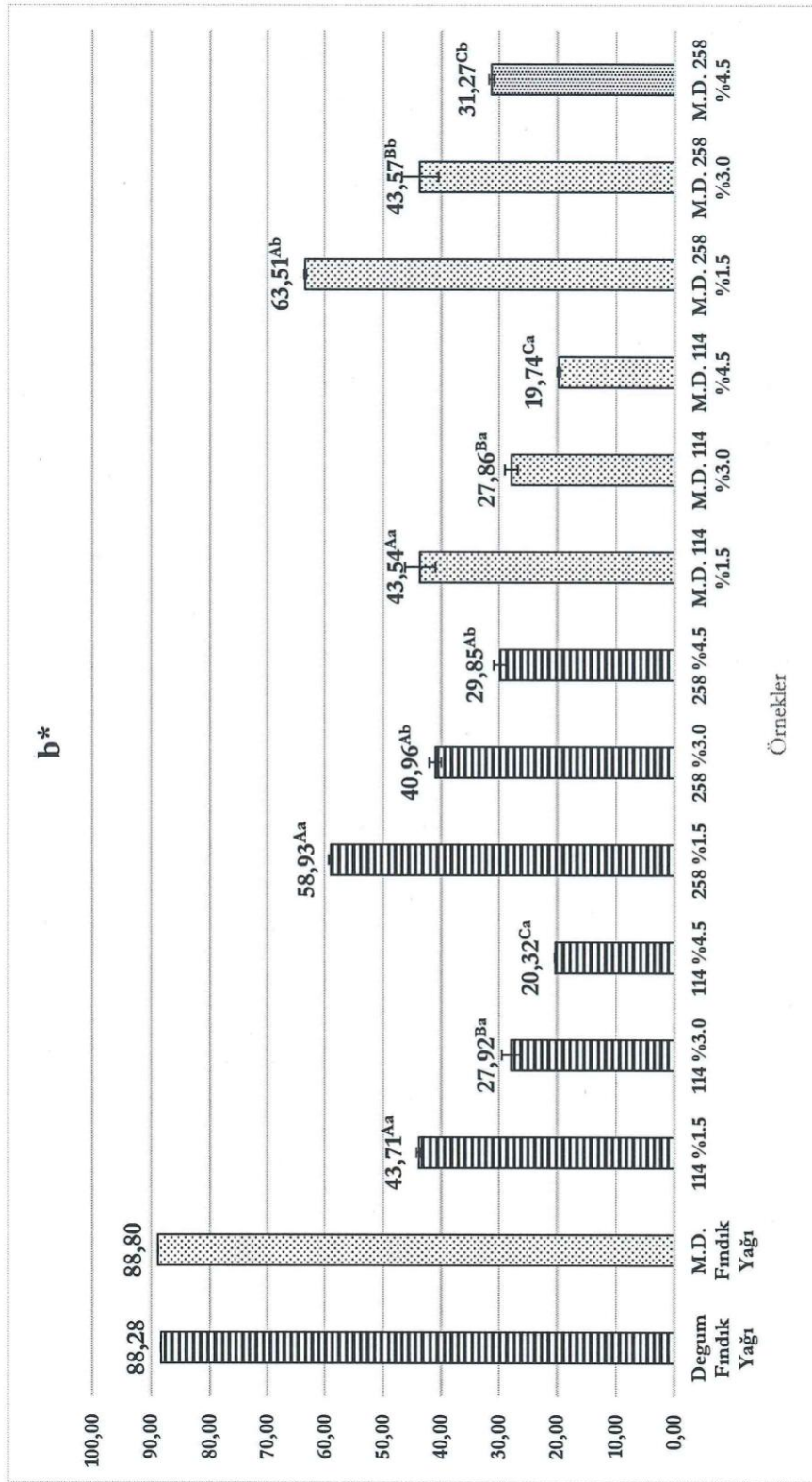




Şekil 4.1 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının L* değeri üzerine etkisi



Şekil 4.2 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının a^* değeri üzerine etkisi



Şekil 4.3 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının b* değeri üzerine etkisi

4.4 Konjuge Dien Trien

Spektrofotometrik analiz sonucunda elde edilen konjuge dien ve trien değerleri izelge 4.5’de verilmiştir. Degum findık yağının moleküler distilasyon işlemine tabi tutulması sonucunda 2.14 ± 0.01 olan dien değeri 2.10 ± 0.01 ’a, 0.41 ± 0.02 olan trien değeri ise 0.33 ± 0.01 ’e düşmüştür.

Degum findık yağında; dien konjugasyonu 2.14 ± 0.01 değerinden %4.5 oranında 114FF kullanımıyla 2.62 ± 0.17 değerine, trien konjugasyonu ise 0.41 ± 0.02 değerinden yine %4.5 oranında 114 FF kullanımıyla 1.33 ± 0.11 ’e kadar yükselmiştir. Moleküler distile findık yağının ağartılmasında ise 2.10 ± 0.01 olan dien değeri %4.5 oranında 114 FF kullanımıyla 2.31 ± 0.02 ’e, 0.33 ± 0.01 olan trien değeri yine aynı toprak çeşidi ve oranında 1.17 ± 0.00 ’ye kadar yükselmiştir. Bu sonuçlar, 258FF ile kıyaslandığında, asitle aktifleştirilmiş 114 FF toprağının ağartma işlemleri sırasında hem dien hem de trien konjugasyonunu önemli düzeyde artırdığını göstermektedir. Kullanılan toprak oranıyla söz konusu etki daha da belirginleşmektedir.

Degum findık yağında 114 FF ile yapılan ağartmadaki trien konjugasyon değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunurken ($p<0.05$), yapılan diğer ağartmalardaki dien ve trien değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Moleküler distile findık yağında 258 FF ile yapılan ağartmalardaki dien konjugasyon değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunurken ($p>0.05$), yapılan diğer ağartmalardaki dien ve trien değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Moleküler distile findık yağının ağartılması ile elde tüm dien trien değerleri, degumming işleminden geçmiş findık yağıyla yapılan ağartmalarla kıyaslandığında (aynı toprak çeşidi ve oranının kullanımında) bir miktar düşüktür. Benzer şekilde peroksit değerleri de moleküler distile örneklerde daha düşüktür. Degum findık yağının ağartılmasında peroksitlerin oransal azalmasının daha yüksek olması, bu yağlarda dien ve trien konjugasyonu oluşumunu artırmış olabilir.

Çizelge 4.5 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında dien (K₂₃₂) ve trien (K₂₇₀) konjugasyonu oluşumu üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Degum Fındık Yağı		M.D. Fındık Yağı	
		K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₃₂	K ₂₇₀
		2.14±0.01	0.41±0.02	2.10±0.01	0.33±0.01
114 FF	1.5	2.31±0.06 ^{Aa}	0.96±0.04 ^{Ba}	2.09±0.01 ^{Ba}	0.90±0.00 ^{Ba}
	3.0	2.44±0.02 ^{Aa}	1.24±0.02 ^{Aa}	2.29±0.02 ^{Aa}	1.15±0.01 ^{Aa}
	4.5	2.62±0.17 ^{Aa}	1.33±0.11 ^{Aa}	2.31±0.02 ^{Aa}	1.17±0.00 ^{Aa}
258 FF	1.5	2.09±0.01 ^{Ab}	0.58±0.01 ^{Ab}	2.12±0.02 ^{Aa}	0.48±0.05 ^{Cb}
	3.0	2.07±0.03 ^{Ab}	0.69±0.08 ^{Ab}	2.06±0.12 ^{Aa}	0.61±0.00 ^{Bb}
	4.5	2.08±0.08 ^{Ab}	0.84±0.11 ^{Ab}	1.96±0.13 ^{Ab}	0.80±0.05 ^{Ab}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki ‘A-C’ harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı sütundaki ‘a-b’ harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Siew ve Mohammad (1989) palm yağının ağartılmasında kullanılan toprak miktarının dien ve trien oluşumu üzerine etkili olduğunu bildirmiştir. Kullanılan toprak miktarı arttıkça dien oluşumunda artış, trien oluşumunda ise azalış olduğu belirtilmiştir. Dien oluşumundaki artış tez çalışması ile uyumluyken, trien oluşumunda azalış tespit edilmesi tez çalışması ile farklılık göstermektedir.

Van den Bosch (1973) soya yağının ağartılmasında çeşitli oranlarda asitle aktifleştirilmiş toprak kullanarak, farklı süre ve sıcaklıklarda ağartma işlemleri yapmıştır. Artan ağartma süresi ve %15 toprak kullandığı işlemde dien ve trien oluşumunda artış tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, %8 ağartma toprağı kullanılarak 25, 90 ve 120°C sıcaklıklarda ağartma işlemi yapılmış ve ağartma süresi arttıkça trien oluşumunda artış olduğu bildirilmiştir.

Caponio vd. (2011) tarafından yapılan çalışma da incelenmiş olup, dien ve trien değerinin rafinasyon sonunda arttığı tespit edilmiştir.

Van den Bosch (1973) ham ve rafine zeytinyağlarını karşılaştırdığında, rafinasyon basamaklarından olan renk açma işleminde dien ve trien oluşumundaki artışı tespit etmişlerdir. Bulgular tez çalışması ile uyumludur.

4.5 Yağ Asitleri Dağılımı

Tez çalışmasında degum fındık yağı, moleküler distilasyona tabi tutulmuş fındık yağı ve bu yağların çeşitli ağartma işlemlerine tabi tutulması sonucu belirlenen yağ asitleri dağılımları Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Yapılan ağartmalar sonucu örneklerin yağ asitleri dağılımında önemli bir değişim görülmemiş ve genel olarak palmitik asit %5, stearik asit %2, oleik asit %79 ve linoleik asit %11 civarında tespit edilmiştir.

Karabulut vd. (2005) tarafından ağartılmış fındık yağında; oleik asit (C18:1) %81.02, palmitik asit (C16:0) %5.27, linoleik asit (C18:2) %10.59 ve stearik asit (C18:0) %2.59 olarak tespit edilmiştir. Rafinasyon işleminin fındık yağının yağ asitleri dağılımında önemli bir değişime neden olmadığını bildirilmiştir.

Parcerisa vd. (1995) 10 çeşit fındıkta yağ asitleri ve triaçilgliserol kompozisyonunu belirledikleri çalışmalarında; en yüksek oleik asit içeriğini Tonda Gentile çeşidinde %84.05 bulurken, en düşük oleik asit içeriğini Castanyera cinsinde %77.05 olarak tespit etmişlerdir. En yüksek linoleik asit içeriği %14.99 olarak Negret, en düşük linoleik asit içeriği ise %6.62 olarak Tonda Gentile cinsinde belirlenmiştir.

Yapılan tez çalışmasında elde edilen yağ asitleri dağılımı Karabulut vd. (2005) ve Parcerisa vd. (1995) tarafından bildirilen fındık yağının yağ asitleri bileşimi ile uyumludur.

Degumming işleminden geçmiş fındık yağının moleküler distilasyona tabi tutulmasının toplam trans yağ miktarı üzerinde bir değişime neden olmadığı belirlenmiştir. Degum fındık yağında her iki toprak çeşidinin %4.5 oranında kullanımı ile yapılan ağartma

işlemleri sonucu trans yağ asitleri toplamında %0.01 oranında artış gözlenmiştir. Moleküler distile fındık yağının asitle aktifleştirilmiş topraktan %4.5 oranında kullanımı sonucu yapılan ağartma işleminde toplam trans yağ asitleri miktarında %0.015, nötr toprağın %4.5 oranında kullanımı ile yapılan ağartma işleminde ise %0.01 oranında artış olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.6 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağının yağ asitleri dağılımına (%) etkisi

Yağ Asidi	Degum Fındık Yağı	114 FF			258 FF		
		%1.5	%3.0	%4.5	%1.5	%3.0	%4.5
C14:0	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
C15:0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C16:0	5.76	5.76	5.77	5.77	5.75	5.75	5.75
C16:1 t	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
C16:1	0.29	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18
C17:0	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05
C17:1	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08
C18:0	2.19	2.18	2.21	2.21	2.20	2.21	2.22
C18:1	79.36	79.41	79.49	79.49	79.48	79.51	79.51
C18:2 12t	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C18:2	11.63	11.72	11.62	11.62	11.65	11.65	11.61
C20:0	0.13	0.12	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12
C18:3	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
C20:1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
C18:2 CLA	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
C21:0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C22:0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

Çizelge 4.7 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi

Yağ Asidi	M.D. Fındık Yağı	114 FF			258 FF		
		%1.5	%3.0	%4.5	%1.5	%3.0	%4.5
C14:0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
C15:0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C16:0	5.79	5.74	5.74	5.73	5.74	5.75	5.73
C16:1 t	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
C16:1	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19
C17:0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
C17:1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
C18:0	2.21	2.20	2.21	2.20	2.21	2.20	2.20
C18:1	79.37	79.42	79.50	79.48	79.46	79.42	79.47
C18:2 12t	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
C18:2	11.70	11.71	11.64	11.68	11.69	11.71	11.68
C20:0	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12
C18:3	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15
C20:1	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15
C18:2 CLA	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
C21:0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C22:0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

4.6 Stigmastadien

Degum ve degumming sonrası ön asitlik giderme işleminden geçirilmiş fındık yağlarında yapılan ağartma işlemleri sonucu belirlenen stigmastadien miktarları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Her iki ağartma toprağı çeşidinde de kullanılan toprak miktarı arttıkça, hem degumming hem de moleküler distilasyon işlemine tabi tutulmuş fındık yağında stigmastadien oluşumu artış göstermiştir ve bu artış M.D. fındık yağında 258 FF ile yapılan ağartma işlemi hariç istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Asitle aktive edilmiş toprakla yapılan ağartma işlemlerinde nötr toprakla yapılan ağartmalara göre daha yüksek miktarda stigmastadien varlığı belirlenmiştir. En yüksek stigmastadien miktarı, moleküler distile fındık yağının %4.5 oranında 114 FF ile

ağartılmasında 4.53 ± 0.24 mg/kg olarak tespit edilmiştir. En düşük stigmastadien miktarı ise degum fındık yağının %1.5 oranında 258 FF ile ağartılmasında 0.34 ± 0.02 mg/kg olarak belirlenmiştir. Toprak oranı sabit tutulup toprak çeşitleri kıyaslandığında aradaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Moleküler distilasyonla asitlik giderme işleminin stigmastadien oluşumuna etkisi gözlenmemiştir. Çünkü distilasyon sonucu stigmastadien miktarı bir miktar azalsa da, tüm ağartma uygulamaları iki çeşit yağa da stigmastadien oluşumu açısından benzer şekilde etki etmiştir.

Çizelge 4.8 Ağartma işleminde kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında stigmastadien oluşumu (mg/kg) üzerine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Degum Fındık Yağı	M.D. Fındık Yağı
		0.38 ± 0.12	0.34 ± 0.04
114 FF	1.5	1.64 ± 0.16^{Ca}	1.50 ± 0.28^{Ca}
	3.0	2.83 ± 0.01^{Ba}	2.55 ± 0.39^{Ba}
	4.5	3.30 ± 0.02^{Aa}	4.53 ± 0.24^{Aa}
258 FF	1.5	0.34 ± 0.02^{Cb}	0.44 ± 0.33^{Ab}
	3.0	0.46 ± 0.00^{Bb}	0.58 ± 0.37^{Ab}
	4.5	0.70 ± 0.02^{Ab}	0.66 ± 0.37^{Ab}

Sonuçlar aritmetik ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki 'A-C' harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$). Aynı sütundaki 'a-b' harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Verleyen vd. (2002), degumming işleminden geçmiş mısır yağının ağartılmasında süre, sıcaklık, toprak oranı ve toprak çeşidinin 3,5-stigmastadien, 3,5-kampestadien ve 3,5,22-stigmastatrien oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Toprak çeşitlerinin pH ve asitlik dereceleri 3,5-stigmastadien oluşumunda etkili olmuştur. Renk açma işleminde uygulanan sıcaklık, süre ve toprak oranındaki artışla beraber 3,5-stigmastadien oluşumunda da artış gözlenmiştir.

Bonveh vd. (2001) zeytinyağının ağartılmasında %1.5 ve 8.0 oranlarında, Tonsil supreme NFF toprağı kullanarak, 70°C’de, 5-30 dakika arasında çeşitli sürelerde ağartma işlemi uygulamıştır. %1.5 oranında toprak kullanılan örneklerle kıyasla, %8 oranında toprak kullanılan örneklerde daha yüksek miktarda stigma-3,5-dien varlığı tespit edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında da, Verleyen vd. (2002) ve Bonveh vd. (2001) tarafından yapılan çalışmalara benzer olarak, ağartmada kullanılan toprak oranı arttıkça örneklerde oluşan stigmastadien miktarında da artış olduğu tespit edilmiştir.

Zeytinyağında yapılan bir başka çalışmada, sıcaklığın ve ağartma toprağının stigmastadien oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada, 3 farklı ağartma toprağı (Fulmont Premiere, Fulmont 237 ve Terrana 510) ve 5 farklı sıcaklık değeri (80, 90, 100, 110 ve 120°C) ağartma yapılmıştır. Stigmastadien oluşumunun kullanılan ağartma toprağına göre değiştiğı Gordon ve Firman (2001) tarafından bildirilmiştir.

Tez çalışmasında, aynı toprak oranında farklı toprak kullanımında farklı miktarlarda stigmastadien oluşumu tespit edilmiştir. Kullanılan toprağı göre stigmastadien oluşumunun farklılık göstermesi Verleyen vd. (2002) ve Gordon ve Firman (2001) tarafından yapılan çalışmalarla uyumludur.

4.7 Tokoferol

Degum ve degumming sonrası ön asitlik giderme işleminden geçirilmiş fındık yağlarında yapılan ağartma işlemleri sonucu tespit edilen α , β , γ , δ ve toplam tokoferol içerikleri Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Fındık yağında temel tokoferol kaynağının α tokoferol (degum fındık yağında yaklaşık %74) olduğu görülmektedir. Degum fındık yağında 773.76 $\pm$ 3.42 mg/kg olan toplam tokoferol miktarı moleküler distilasyon sonucu 460.54 $\pm$ 6.44 mg/kg olarak belirlenmiştir. Buna göre, degum fındık yağının moleküler distilasyon işleminden geçmesi sonucu toplam tokoferol içeriğinde %40 oranında azalma gerçekleşmiştir.

Degum fındık yağının belirlenen koşullarda ağartılması sonucunda en fazla toplam tokoferol kaybı %4.5 oranında asitle aktifleştirilmiş 114FF toprağı kullanımıyla gerçekleşmiş ve işlem sonunda toplam tokoferol konsantrasyonu 773.76 ± 3.42 mg/kg'dan 536.18 ± 21.16 mg/kg düzeyine düşmüştür. Buna göre, bu uygulamadaki tokoferol azalması %30'dur. Ağartma sonrası en düşük tokoferol kaybı ise %1.5 258FF kullanımıyla elde edilmiştir. Bu uygulamada toplam tokoferol miktarı 773.76 ± 3.42 mg/kg'dan 734.96 ± 5.91 mg/kg' düşmüş ve azalış oranı sadece %5 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ağartma işleminde asitle aktifleştirilmiş toprak kullanımının nötr toprak kullanımına kıyasla, tokoferol kaybını artırdığını göstermektedir. Diğer taraftan, degum fındık yağının ağartılmasında hem aktif hem de nötr toprak kullanımda, toprak oranı arttıkça gerek toplam, gerekse bireysel tokoferollerde azalmalar tespit edilmiştir. Önemli azalmalar ise, baskın tokoferol olan α - tokoferolde gözlenmiştir.

Çizelge 4.10'da moleküler distile fındık yağının ağartılması sonucunda, tokoferol içeriğindeki değişimler verilmiştir. Söz konusu yağın ağartılması sonucu en yüksek tokoferol kaybı yine %4.5 oranında 114FF toprağı kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu uygulama sonunda toplam tokoferol miktarı 460.54 ± 6.44 mg/kg'dan, 308.12 ± 9.00 mg/kg'a düşmüştür. Toplam tokoferoldeki kayıp %33 olarak gerçekleşmiştir ve bu kayıp oranı degum fındık yağına uygulanan aynı çeşit ve orandaki toprak miktarında elde edilen kayba çok yakındır. Ağartma işlemleri sonrası en düşük tokoferol kaybı da yine %1.5 oranında 258FF kullanımıyla elde edilmiştir. Bu işlemde toplam tokoferol 460.54 ± 6.44 mg/kg'dan 417.44 ± 4.72 mg/kg' düşmüştür. Bu aşamadaki azalma oranı %9 olarak belirlenmiştir ve bu oran degum fındık yağının aynı koşullardaki tokoferol azalma oranından daha yüksektir. Asitle aktifleştirilmiş toprakla yapılan ağartmalarda tüm tokoferol çeşitleri ve toplam tokoferol miktarı, nötr toprakla yapılan ağartmalara kıyaslandığında daha yüksek düzeylerde azalmalar göstermiştir. Ayrıca, degum fındık yağının ağartılmasına benzer şekilde, her iki toprak çeşidinde de, toprak miktarı arttıkça, gerek toplam, gerekse bireysel tokoferollerde önemli azalmalar gözlenmiştir. Yine en önemli azalmalar baskın tokoferol olan α - tokoferolde tespit edilmiştir. Sonuç olarak, her iki uygulamada da aynı toprak çeşidinde farklı oranlarda toprak kullanımında tespit edilen tokoferol miktarları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Durmaz ve Gökmen (2019) findık yağında toplam tokoferol içeriğini kimyasal rafinasyon öncesinde 628 mg/kg, ağartma sonunda 592 mg/kg, rafinasyon sonunda ise 572.27 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Tez çalışmasında degum findık yağının %3.0 oranında 114 FF ile ağartılmasında toplam 601.32 ± 14.66 mg/kg tokoferol tespit edilmiştir. Bu sonuç, Durmaz ve Gökmen (2019) tarafından bildirilen ağartma sonundaki tokoferol içeriği ile benzerdir.

Karabulut vd. (2005) findık yağında kimyasal rafinasyon uyguladıkları çalışmada, alfa ve gama tokoferolün temel iki tokoferol olduğunu belirtmiştir. Yapılan ağartma işleminde %1 oranında Tonsil 210 FF toprağı kullanılmış olup, işlem sonunda toplam tokoferol içeriği %8.5 azalma göstermiştir. Benzer şekilde tez çalışmasında da alfa ve gama tokoferol temel tokoferoller olarak görülmektedir. Çalışmada %1.5 oranında asitle aktifleştirilmiş toprak kullanılarak degum findık yağında yapılan ağartmada toplam tokoferol içeriğinde %10, nötr toprağın %1.5 oranında kullanımı ile yapılan ağartmada ise %5 oranında azalma tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9 Degumming işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Tokoferol Miktarı (mg/kg)				
		α	β	γ	δ	Toplam
114 FF	Degum fındık yağı	572.34±3.09	35.37±0.03	98.33±0.29	67.72±0.01	773.76±3.42
	1.5	508.04±13.22 ^{Aa}	36.86±0.39 ^{Aa}	98.00±1.15 ^{Aa}	54.24±0.36 ^{Aa}	697.14±13.63 ^{Aa}
	3.0	431.06±14.86 ^{Ba}	33.75±0.02 ^{Ba}	91.09±0.19 ^{Ba}	45.41±0.37 ^{Ba}	601.32±14.66 ^{Ba}
258 FF	4.5	375.65±21.95 ^{Ca}	34.23±0.09 ^{Ba}	89.55±0.56 ^{Ba}	36.74±1.25 ^{Ca}	536.18±21.16 ^{Ca}
	1.5	547.87±6.96 ^{Ab}	36.35±0.07 ^{Aa}	94.00±0.38 ^{Ab}	56.74±0.59 ^{Ab}	734.96±5.91 ^{Ab}
	3.0	541.75±2.12 ^{Ab}	35.12±0.11 ^{Bb}	91.72±0.80 ^{Aa}	45.88±0.38 ^{Ba}	714.47±3.18 ^{Ab}
	4.5	448.93±11.03 ^{Bb}	34.96±0.02 ^{Bb}	94.02±1.15 ^{Ab}	38.10±0.61 ^{Ca}	616.01±11.58 ^{Bb}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki 'A-C' harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı sütundaki 'a-b' harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Çizelge 4.10 Moleküler distilasyon işleminden geçirilmiş fındık yağının ağartılmasında kullanılan farklı toprak ve oranlarının fındık yağında tokoferol içeriğine etkisi

Toprak Çeşidi	Toprak Oranı (%)	Tokoferol Miktarı (mg/kg)				
		α	β	γ	δ	Toplam
M.D. fındık yağı		338.82±6.25	30.37±0.05	53.10±0.19	38.25±0.43	460.54±6.44
	1.5	252.35±0.93 ^{Aa}	30.42±0.02 ^{Aa}	54.76±0.42 ^{Aa}	30.53±0.00 ^{Aa}	368.05±0.49 ^{Aa}
	3.0	226.01±0.33 ^{Ba}	29.93±0.00 ^{Ba}	54.85±0.08 ^{Aa}	25.58±0.27 ^{Ba}	336.38±0.68 ^{Ba}
114 FF	4.5	200.41±8.70 ^{Ca}	30.36±0.02 ^{Aa}	54.37±0.04 ^{Aa}	22.99±0.24 ^{Ca}	308.12±9.00 ^{Ca}
	1.5	300.14±4.79 ^{Ab}	30.02±0.04 ^{Bb}	55.87±0.21 ^{Aa}	31.41±0.18 ^{Ab}	417.44±4.72 ^{Ab}
	3.0	262.86±6.14 ^{Bb}	30.14±0.02 ^{Ab}	54.44±0.40 ^{Ba}	26.48±0.13 ^{Bb}	373.92±5.60 ^{Bb}
258 FF	4.5	219.88±1.14 ^{Ca}	29.61±0.00 ^{Cb}	54.98±0.30 ^{A^{Bb}}	22.45±0.13 ^{Ca}	326.92±0.96 ^{Ca}

Sonuçlar aritmetik ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki 'A-C' harfleri, aynı toprak çeşidindeki farklı toprak oranları için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05). Aynı sütundaki 'a-b' harfleri, aynı toprak oranında farklı toprak çeşitleri için değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.05)

5. SONUÇ

Ağartma, ham yağlara tüketilebilir bir nitelik kazandırmak amacıyla uygulanan rafinasyon aşamalarından biridir. Bu işlemle yağdan renk maddeleri ve bazı mineraller uzaklaştırılırken; oksidasyon ürünleri parçalanmakta, stigmastadien, dien ve trien konjugasyon oluşumunun yanı sıra, tokoferol kayıpları gözlenmektedir.

Tez çalışmasının amacı ön asitlik giderme işleminin fındık yağının ağartılmasındaki etkisini ortaya koymaktır. Bu amaçla öncelikle, degumming işleminden geçmiş ve serbest asitliği 12.56 ± 0.19 olan fındık yağı moleküler distilasyon işlemine tabi tutularak serbest asitlik değeri 2.24 ± 0.00 'e düşürülmüştür. Moleküler distilasyon ile serbest asitliğin yanı sıra peroksit değeri, konjuge dien ve trien, ve tokoferol değerlerinde de düşüş gözlenmiştir. Renk değerleri incelendiğinde, bu işlemin yağın a^* değerini (kırmızılık) pozitif yönde artırdığı söylenebilir. Yağ asitleri dağılımında ise moleküler distilasyon işleminin önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.

Ön asitlik giderme işlemine tabi tutulmuş fındık yağlarında, ağartma uygulamalarında daha düşük peroksit ve buna bağlı olarak dien-trien konjugasyonu gözlenmiştir. Çünkü distilasyon işlemiyle peroksit değerinde önemli oranda azalma sağlanabilmiştir. Buna karşın degum fındık yağında gerek peroksit azalması, gerekse dien-trien konjugasyonu üzerine toprak oranının etkisi daha yüksektir. Diğer bir deyişle, ağartma işlemi yüksek peroksitli yağda daha yüksek oranda peroksit parçalanması ve dien trien oluşumuna neden olmuştur. Bulgular renk değerleri açısından incelendiğinde ise, gerek degum, gerekse distile fındık yağlarında farklı toprak ve orandaki ağartma işlemleri sonucunda, renk değerlerinde önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Ayrıca ağartma sırasında ortamda bulunan yüksek serbest asitliğin de ağartma etkinliğine herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Distilasyon, stigmastadien miktarını etkilememiştir. Benzer şekilde ağartma işlemleri sırasında gerek distile, gerekse degum yağların stigmastadien oluşumları, kullanılan toprak çeşit ve miktarına göre birbirine oldukça benzer çıkmıştır.

Degumming işleminden geçmiş ve ön asitlik giderme işlemine tabi tutulmuş fındık yağlarının nötr toprakla ağartılmasında, konjuge dien ve trien oluşumu, stigmastadien miktarı ve peroksit değeri asitle aktive edilmiş toprakla yapılan ağartmalara kıyasla daha düşük bulunmuştur. Renk değerleri (kırmızılık ve sarılık) ve tokoferol miktarı ise asitle aktive edilmiş toprakla yapılan ağartmalarda daha düşük bulunmuştur. Buna karşın, kullanılan toprak miktarına bağlı olarak, L değeri artarken, b* değeri önemli azalmalar göstermiştir. a* değeri ise, distilasyonla yükselmiş ve nötr toprağa kıyasla, aktif toprak kullanımında klorofil adsorbsiyonuna bağlı olarak daha yüksek bulunmuştur.

Yapılan ağartmalarda kullanılan toprak miktarı arttıkça peroksit değeri, renk değerleri ve tokoferol miktarlarında azalış gözlenirken; stigmastadien, dien ve trien konjugasyonlarının miktarında artış olduğu belirlenmiştir.

Yapılan tez çalışması ile yüksek asitliğin ağartma etkinliğine herhangi bir etkisinin bulunmadığı söylenebilir. Buna karşın, distilasyon işlemi ile peroksit değerinde azalma sağlanabildiği için, ağartma işlemlerinde de daha düşük peroksit ve dien-trien konjugasyonu elde edilebilmektedir. Ancak tokoferol kayıpları kontrol altında tutulmalıdır.

KAYNAKLAR

- Alasalvar, C. and Shahidi, F. (Eds.). 2008. Tree nuts: composition, phytochemicals, and health effects. CRC press, 182-205.
- Altuntas, AH., 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, Eur. J. of Lipid Sci. and Technol., 120:1700369.
- 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 Cc 8f-91.
- Anonymous. 1989b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method 5a-40,
- Anonymous. 1989c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 13e-92.
- Anonymous. 1989e. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ch 5-91.
- Anonymous. 1989f. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 26-96.
- Anonymous. 1989g. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ce 8-89.
- Anonymous. 2013. Web Sitesi: <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/optimization-of-bleaching-process>, Erişim Tarihi: 10.05.2019.
- Anonymous. 2013a. Web Sitesi: <https://extension.psu.edu/processing-edible-oils>, Erişim Tarihi: 05.05.2019.
- Anonymous. 2020. Web Sitesi: <http://www.huatai-biopharm.com/htweb/page.asp?bigclass=3&id=64>, Erişim Tarihi: 22.07.2020.
- Başoğlu, F. 2017. Yemeklik Yağ Teknolojisi. Dora, 364, Bursa.
- Bauernfeind, J. C. (1972). Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 20(3), 456-473.

- Bhosle, B. M., and Subramanian, R. 2005. New approaches in deacidification of edible oils—a review. *Journal of Food Engineering*, 69(4), 481-494.
- Brimberg, U. I. 1982. Kinetics of bleaching of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59(2), 74-78.
- Bonveh, J. S., Torrent, M. S. and Coll, F. V. 2001. A laboratory study of the bleaching process in stigmasta-3, 5-diene concentration in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(3), 305-310.
- Caponio, F., Summo, C., Bilancia, M. T., Paradiso, V. M., Sikorska, E. and Gomes, T. 2011. High performance size-exclusion chromatography analysis of polar compounds applied to refined, mild deodorized, extra virgin olive oils and their blends: An approach to their differentiation. *LWT-Food Science and Technology*, 44(8), 1726-1730.
- Cert, A., Lanzón, A., Carelli, A. A., Albi, T. and Amelotti, G. 1994. Formation of stigmasta-3, 5-diene in vegetable oils. *Food chemistry*, 49(3), 287-293.
- Čmolík, J. and Pokorný, J. 2000. Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(7), 472-486.
- Crews, C., Pye, C., and Macarthur, R. 2014. An improved rapid stigmastadiene test to detect addition of refined oil to extra virgin olive oil. *Food research international*, 60, 117-122.
- Cvengros, J. 1995. Physical refining of edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(10), 1193-1196.
- Didi, M. A., Makhoukhi, B., Azzouz, A. and Villemin, D. 2009. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 336-344.
- Durmaz, G. ve Gökmen, V. 2019. Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil. *Food Research International*, 116, 586-591.
- Embree, N. D. 1941. The Separation of Natural Components of Fats and Oils by Molecular Distillation. *Chemical Reviews*, 29(2), 317-332.
- FAO. 2018. Web Sitesi: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, Erişim Tarihi: 13.07.2020.
- Ferrari, R. A., Schulte, E., Esteves, W., Brühl, L. and Mukherjee, K. D. 1996. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(5), 587-592.
- Fregolente, L. V., Fregolente, P. B. L., Chicuta, A. M., Batistella, C. B., Maciel Filho, R. and Wolf-Maciel, M. R. 2007. Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(11), 1524-1528.

- Gelmez, B., Ketenoglu, O., Yavuz, H. and Tekin, A. 2017. Removal of di- 2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and mineral oil from crude hazelnut skin oil using molecular distillation–multiobjective optimization for DEHP and tocopherol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(2), 1600001.
- Gibon, V., De Greyt, W. and Kellens, M. 2007. Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4), 315-335.
- Gordon, M. H., and Firman, C. 2001. Effects of heating and bleaching on formation of stigmastadienes in olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(15), 1530-1532.
- Guliyev, N. G., Ibrahimov, H. J., Alekperov, J. A., Amirov, F. A. and Ibrahimova, Z. M. 2018. Investigation of activated carbon obtained from the liquid products of pyrolysis in sunflower oil bleaching process. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(3), 277-284.
- Hickman, K. C. D. 1937. Molecular Distillation State of the Vitamins in Certain Fish Liver Oils. *Industrial and Engineering Chemistry*, 29(10), 1107-1111.
- Jiang, S. T., Shao, P., Pan, L. J. and Zhao, Y. Y. 2006. Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate. *Biosystems Engineering*, 93(4), 383-391.
- 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, 199, Ankara.
- Kaynak, G., Ersoz, M. and Kara, H. 2004. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of colloid and interface science*, 280(1), 131-138.
- Ketenoglu, O. and Tekin, A. 2015. Applications of molecular distillation technique in food products. *Italian Journal of Food Science*, 27(3), 277-281.
- Ketenoglu, O., Erdogdu, F. and Tekin, A. 2018. Multi-objective Optimization of Molecular Distillation Conditions for Oleic Acid from a Rich-in-Fatty Acid Model Mixture. *Journal of oleo science*, 67(1), 21-28.
- Kim, I. and Choe, E. 2005. Effects of bleaching on the properties of roasted sesame oil. *Journal of food science*, 70(1), C48-C52.
- Kochhar, S. P. 1983. Influence of processing on sterols of edible vegetable oils. *Progress in Lipid Research*, 22(3), 161-188.

- Koksal, Y. 2000. Inventory of hazelnut research, germplasm and references. Interregional (REU/RNE) Cooperative Research Network on Nuts. REU Technical Series (FAO).
- Kuck, J. C., Pons, W. A. and Frampton, V. L. 1964. Physical and chemical properties of alumina bleached cottonseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 41(2), 101-104.
- 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.
- Martins, P. F., Batistella, C. B., Alvarez, M. E., Maciel, R. F. and Maciel, M. R. 2006. Molecular distillation: a powerful technology for obtaining tocopherols from soya sludge. *Applied biochemistry and biotechnology*, 129, 1066-1076.
- Palanisamy, U. D., Sivanathan, M., Radhakrishnan, A. K., Haleagrahara, N., Subramaniam, T. and Chiew, G. S. 2011. An effective ostrich oil bleaching technique using peroxide value as an indicator. *Molecules*, 16(7), 5709-5719.
- Parcerisa, J., Boatella, J., Codony, R., Rafecas, M., Castellote, A. I. and Romero, A. 1995. Comparison of fatty acid and triacylglycerol compositions of different hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) cultivated in Catalonia (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(1), 13-16.
- Posada, L. R., Shi, J., Kakuda, Y. and Xue, S. J. 2007. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 220-229.
- Richardson, L.L. 1978. Use of bleaching, clays, in processing edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55(11), 777-780.
- Rodriguez-Amaya, D. B. 1996. Assessment of the provitamin A contents of foods—the Brazilian experience. *Journal of Food Composition and Analysis*, 9(3), 196-230.
- 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.
- Sabah, E., Çinar, M. and Çelik, M. S. 2007. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100(4), 1661-1668.
- Siew, W. L. and Mohammad, Y. 1989. Effects of refining on chemical and physical properties of palm oil products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(8), 1116-1119.

- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., De Greyt, W. and Meirelles, A. J. 2013. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*, 118(4), 341-349.
- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., De Greyt, W. and Meirelles, A. J. 2014. Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1258-1264.
- Tasan, M. and Demirci, M. 2003. Trans FA in sunflower oil at different steps of refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(8), 825-828.
- Tekin, A., Cizmeci, M., Karabacak, H. and Kayahan, M. 2002. Trans FA and solid fat contents of margarines marketed in Turkey. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(5), 443-445.
- Terruzzi, I., Vacante, F., Senesi, P., Montesano, A., Codella, R. and Luzi, L. 2018. Effect of hazelnut oil on muscle cell signalling and differentiation. *Journal of oleo science*, ess18086.
- USDA. 2020. Web Sitesi: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/784380/nutrients>, Erişim Tarihi:10.04.2020.
- Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P. D. and Regupathi, I. 2015. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(1), 13-23.
- Van den Bosch, G. 1973. Bleaching of vegetable oils: I. Conversions in soybean oil, triolein and trilinolein. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 50(10), 421-423.
- Van Hoed, V., Depaemelaere, G., Ayala, J. V., Santiwattana, P., Verhé, R. and De Greyt, W. 2006. Influence of chemical refining on the major and minor components of rice brain oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(4), 315-321.
- Van Hoed, V., Ayala, J. V., Czarnowska, M., De Greyt, W. and Verhé, R. 2010. Optimization of physical refining to produce rice bran oil with light color and high oryzanol content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(10), 1227-1234.
- Verleyen, T., Cortes, E., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A. and De Greyt, W. 2002. Factors determining the steradiene formation in bleaching and deodorisation. *European journal of lipid science and technology*, 104(6), 331-339.
- Wei, P.C., May C.Y., Ngan, M.A. and Hock, C.C. 2004. Degumming and Bleaching: Effect on Selected Constituents of Palm Oil. *Journal of Oil Palm Research*, 16(2), 57-63.

- Xiong, Y., Zhao, Z., Zhu, L., Chen, Y., Ji, H. and Yang, D. 2013. Removal of three kinds of phthalates from sweet orange oil by molecular distillation. *LWT-Food Science and Technology*, 53(2), 487-491.
- Yemişoğlu, F. ve Gümüşkesen, A. S. 2004. Yağların renk açma işleminde asitle aktifleştirilmiş ağartma toprakları ve sentetik silikanın kullanımı. *Gıda*, 29(1).
- Zschau, W. 2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-508.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zühre Nur YANIK

Doğum Yeri : Aydın

Doğum Tarihi : 13.08.1995

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Özel Çankaya Çağlayan Anadolu Lisesi (2013)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü
(2018)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Temmuz 2018 – Eylül 2020)