



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**



**SOĞUK PRES GREYFURT ÇEKİRDEK YAĞI ACILIĞININ  
GİDERİLMESİNDE FARKLI TEKNİKLERİN KULLANILMASI**

**Ayten DEVİREN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

**Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde “Turkuaz”, doktora tezlerinde “Mavi” dir.**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOĞUK PRES GREYFURT ÇEKİRDEK YAĞI**  
**ACILIĞININ GİDERİLMESİNDE FARKLI**  
**TEKNİKLERİN KULLANILMASI**

**Ayten DEVİREN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 01/08/2019**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Emin YILMAZ**

**ÇANAKKALE**

Ayten DEVİREN tarafından Prof. Dr. Emin YILMAZ yönetiminde hazırlanan ve 01/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağı Acılığının Giderilmesinde Farklı Tekniklerin Kullanılması” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Prof. Dr. Emin YILMAZ

.....

**Başkan**

Doç. Dr. Çiğdem UYSAL PALA

.....

**Üye**

Dr. Öğr. Üyesi Buket AYDENİZ GÜNEŞER

.....

**Üye**

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Ayten DEVİREN

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının gerçekleőtirilmesinde, kıymetli bilgilerini paylaőan, çalıőmam sırasında bana büyük bir ilgiyle ve sabırla değerli zamanından ayırıp yararlı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan ilerideki mesleki hayatımda bana kattığı tecrübelerinden yararlanacağım danışman hoca statüsünü hakkını veren Prof. Dr. Emin YILMAZ'a Őukranlarımı sunuyorum.

Tez jüri yesi hocaların Doç. Dr. Çiğdem UYSAL PALA ve Dr. Öğr. Üyesi Buket AYDENİZ GÜNEŞER'e zaman ayırdıkları için çok teşekkür ediyorum.

Konu, kaynak ve yöntem açısından çalıőmamda yol gösteren Arő. Gör. Selçuk OK'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmamda kullandığım hammadde temin ettiğim Frigopak A.Ő. ve analizlerimin bir kısmının gerçekleőtirdięim EVSAM'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde benden desteklerini esirgemeyen değerli aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayten DEVİREN  
anakkale, Ağustos 2019

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
m	Mass - Kütle
w	Weight - Ağırlık
v	Volume - Hacim
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
L	Litre
mL	Mililitre
N	Normal
nm	Nanometre
atm	Atmosfer
ppm	Parts Per Million - Milyonda Bir
rpm	Revolution Per Minute - Dakikada Dönüş
%	Yüzde Oranı
dk	Dakika
sa	Saat
Cr	Krom
FFA	Serbest Yağ Asidi
ANOVA	Varyans Analizi
γ-CD	Gama Siklodekstrin
O	Oksijen
H <sub>2</sub>	Hidrojen gazı
H	Hidrojen
CO <sub>2</sub>	Karbon dioksit
MOF	Metal Organik Kafes
FAO	Food and Agriculture Organization-Gıda ve Tarım Örgütü
TGK	Türk Gıda Kodeksi

GC-MS

Gas Chromatography-Mass Spectrometry –

Gaz kromatografisi–Kütle spektrometresi

HPLC

High Performance Liquid Chromatography -

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi



## ÖZET

### SOĞUK PRES GREYFURT ÇEKİRDEK YAĞI ACILIĞININ GİDERİLMESİNDE FARKLI TEKNİKLERİN KULLANILMASI

Ayten DEVİREN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emin YILMAZ

01/08/2019, 58

Bu tezde amaç, fazla miktarda biyo-aktif bileşenleri bünyesinde barındıran soğuk pres greyfurt çekirdek yağından acılığın uzaklaştırılmasıdır. Dört deneme grubundan ilkinde yağ, farklı adsorbanlarla (aktif karbon, celite, silika jel 60, dovex,  $\beta$ -siklodekstrin, Arap zankı, akasya zankı, kaolin, kitin, kitosan, Amberlite IR-400, Amberlite IR-120, Amberlite XAD-7 ve halloysite), ikincisinde metal-organik kafes (MOF) yapılarla (MIL-101-MOF, MIL-53-MOF, HKUST-1-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF ve MIL-100-MOF), adsorpsiyon amaçlı olarak, üçüncüsünde nikel katalist, sodyum metoksit, krom (III) oksit ve metalik krom talaşı ile reaksiyon amaçlı, dördüncüsünde ekstraksiyon (asitli su ile yıkama, hidrasyon, salamura hidrasyon, kostik yıkama, etanol yıkama) ile muamele edilmiştir. Muamele edilen yağ örneklerinde renk, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, yağ kaybı ve duyusal acılık skoru ölçülmüştür. Adsorban gurubunda genellikle acılık değerleri değişmezken, silika jel 60 ile muamelede acılık 8,0 değerine (kontrolünde 10,0) düşürülmüştür. MOF grubundan MIL-101 ile acılık değeri 6,8 skoruna düşürülmüş, diğerleri etkisiz kalmıştır. Katalistlerden sadece Nikel katalist ile acılık 8,8'e düşebilmiş, diğerleri etki yapmamıştır. Öte yandan kostik çözelti ve etanol ile yıkamayla yağın acılığı 5,0 ve 2,0 gibi çok düşük skorlara kadar azaltılmıştır. En iyi sonuç veren 4 teknik; silika jel ve MOF-101 ile adsorpsiyon muamelesi ve etanol ve kostik ile yıkama olarak seçilmiştir. Seçilen tekniklerin optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı parametrelerde deneme grupları belirlenmiştir. Belirlenen deneme gruplarının içerisinden en iyi sonuç veren parametreler de seçilmiştir. Son olarak, en iyi sonucu veren teknikler ve optimum koşullarını birleştiren 4 deneme grubu seçilmiştir. Seçilen 4 deneme grubunda örneklere fizikokimyasal, birleşim analizleri ve duyusal tanımlama testi yapılmıştır.

Sonuç olarak deneme gruplarında tokoferol, sterol ve fenolik madde içeriğinde azalmalar meydana gelmiştir. Duyusal tanımlama testi sonucunda acılık skorunda en fazla azalmanın silika jel 60 ile muamelede olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Greyfurt Çekirdeği, Soğuk Pres Yağ, Acılık



## ABSTRACT

### APPLICATION OF DIFFERENT TECHNIQUES IN THE REMOVAL OF BITTERNESS FROM COLD PRESSED GRAPEFRUIT SEED OIL

Ayten DEVİREN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science in Food Engineering

Advisor : Prof. Dr. Emin YILMAZ

01/08/2019, 58

In this thesis, the aim was to remove the bitterness from cold pressed grapefruit seed oil, which is very rich in bio-active molecules. In the first of four experimental groups, oil was treated with different adsorbents (activated carbon, celite, silica gel 60, Dovex,  $\beta$ -cyclodextrin, Arabic gum, Acacia gum, kaolin, chitin, kitosan, Amberlite IR-400, Amberlite-120, Amberlite XAD-7 and Halloysite), with metal-organic frameworks (MOF) (MIL-101-MOF, MOF-53-MOF, HKUST-1-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF and MOF-100-MOF) for adsorption purposes, and for reaction with nickel catalyst, sodium methoxide, chromium (III) oxide and metallic chromium shavings, and finally oil was treated with extractions (washing with acidic water, hydration, brine hydration, caustic washing, ethanol washing). In the treated oil samples, the color, free fatty acidity, peroxide value, oil loss, and sensory bitterness scores were measured. In the adsorbent group, generally the values of bitterness were not changed, while the treatment with silica gel 60 was reduced it to 8.0 (control was 10.0). From MOF group, MIL-101, treatment was reduced bitterness to 6.8, while the others were ineffective. Only the nickel catalyst from the catalysis group was able to decrease it to 8.8, while others had no effect. On the other hand, with caustic solution and ethanol washing, the oil bitterness was reduced to very low scores of 5.0 and 2.0. The best resulting 4 techniques were selected. Selected techniques were the washing techniques with ethanol and caustic solution, adsorption with silica gel 60 and MOF-101. Different processing parameters for each selected technique were further determined as the optimum conditions. Finally, four experimental groups with the optimum process conditions were selected for bitterness reduction treatments. With the 4 selected experimental groups, the oil was treated and analyzed for physico-chemical properties, components compositions and sensory properties. Results indicated that there

were some losses of the tocopherols, sterols and phenolic substances after the treatments. Sensory analyses showed that the maximum bitterness reduction was with silika gel 60 treatment.

**Keywords:** Grapefruit Seed, Cold Press Oil, Bitterness



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	5
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	5
BÖLÜM 3 .....	7
MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
3.1. Materyaller .....	7
3.2. Yöntemler.....	9
3.2.1. Soğuk Pres Tekniğiyle Elde Edilen Greylfurt Çekirdek Yağının Üretimi.....	9
3.2.2. Soğuk Pres Greylfurt Çekirdek Yağlarında Acılık Gidermek Amacıyla Uygulanan Teknikler .....	10
3.2.2.1. Yağın Adsorban Maddeler ile Muamelesi .....	10
3.2.2.2. Yağın MOF'lar ile Muamelesi.....	11
3.2.2.3. Yağın Kataliz Grubu ile Muamelesi .....	12
3.2.2.4. Yağın Ekstraksiyon/Yıkama Grubu Muamelesi .....	13
3.2.3. Seçilen Muamele Yöntemleriyle Farklı İşlem Parametrelerinin Araştırılması ..	14
3.2.4. Seçilen Yöntem ve Optimum Parametrelerle Yapılan Muameleler .....	16
3.2.5. Muamele Edilen Örneklerin Fiziko-Kimyasal Özellikleri.....	17
3.2.5.1. Aletsel Renk Özelliklerinin Belirlenmesi .....	17
3.2.5.2. Bulanıklık Değeri Belirlenmesi .....	18
3.2.5.3. Serbest Yağ Asitliğinin Belirlenmesi .....	18
3.2.5.4. Peroksit Sayısının Belirlenmesi .....	18
3.2.5.5. Sabunlaşma Sayısının Belirlenmesi.....	19
3.2.5.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Belirlenmesi.....	19
3.2.6. Bileşim Analizleri.....	20
3.2.6.1. Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi .....	20

3.2.6.2. Sterol Bileşiminin Belirlenmesi.....	22
3.2.6.3. Tokoferol Bileşiminin Belirlenmesi .....	23
3.2.6.4. Fenolik Madde Bileşiminin Belirlenmesi .....	25
3.2.7. Duyusal Tanımlama Testinin (QDA) Uygulanması.....	26
3.2.8. İstatistiksel Analizlerin Uygulanması.....	27
BÖLÜM 4 .....	28
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	28
4.1. Greyfurt Çekirdek Yağının Uygulanan Muamele Sonrası Özellikleri.....	28
4.1.1. Fiziko-Kimyasal Özellikler .....	28
4.1.1.1. Aletsel Renk Özelliklerinin Ölçüm Sonuçları .....	36
4.1.1.2. Bulanıklık Değerinin Sonuçları .....	36
4.1.1.3. Serbest Yağ Asitliğinin Sonuçları.....	37
4.1.1.4. Peroksit Sayısının Sonuçları .....	37
4.1.1.5. Sabunlaşma Sayısının Sonuçları .....	38
4.1.1.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Sonuçları.....	38
4.1.3. Bileşim Analizleri.....	39
4.1.3.1. Yağ Asidi Bileşiminin Sonuçları.....	39
4.1.3.2. Sterol Bileşiminin Sonuçları .....	40
4.1.3.3. Tokoferol Bileşiminin Sonuçları .....	42
4.1.3.4. Fenolik Madde Bileşiminin Sonuçları .....	45
4.1.4. Duyusal Tanımlama Testi Sonuçları .....	48
BÖLÜM 5 .....	50
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR .....	53
ÖZGEÇMİŞ .....	I

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1. 1. Acı Tada Sahip Turunçgil Flavonoidlerinin Molekül Yapıları (Benavente ve ark., 1997; Belitz ve ark., 2009).....	3
Şekil 3. 1. Greylfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan Adsorban Maddeler. ....	8
Şekil 3. 2. Greylfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan MOF'lar. ....	8
Şekil 3. 3. Greylfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan Katalistler. ....	9
Şekil 3. 4. Greylfurt Çekirdeklerinden Soğuk Pres Tekniğı İle Yağ Üretimi. ....	9
Şekil 3. 5. Araştırmada Kullanılan Soğuk Pres Greylfurt Çekirdek Yağı Örneğı. ....	10
Şekil 3. 6. Araştırmada Kullanılan Kontrol ve Muamele Edilmiş Greylfurt Çekirdek Yağları.....	16



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

Çizelge 3. 1. Yağ asitleri kompozisyonun belirlenmesi için GC çalışma koşulları.....	21
Çizelge 3. 2. Sterol kompozisyonun belirlenmesi için uygulanan GC çalışma koşulları ....	23
Çizelge 3.3. Tokoferol kompozisyonun belirlenmesinde uygulanan HPLC çalışma koşulları .....	24
Çizelge 3. 4. Fenolik bileşenlerin belirlenmesinde uygulanan HPLC çalışma koşulları.....	26
Çizelge 3. 5 Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Duyusal Tanımlayıcı Terimleri...27	
Çizelge 4. 1. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Adsorbanlardan Elde Edilen Veriler .....	29
Çizelge 4. 2. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı MOF'lardan Elde Edilen Veriler .....	30
Çizelge 4. 3. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Katalistlerden Elde Edilen Veriler .....	31
Çizelge 4. 4. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Ekstraksiyon Tekniklerinden Elde Edilen Veriler .....	32
Çizelge 4. 5. Seçilen Muamelelerde Optimum İşlem Parametrelerinin Belirlenmesi .....	33
Çizelge 4. 6. Seçilen Parametrelerle Muamele Edilen Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Fizikokimyasal Özellikleri.....	35
Çizelge 4. 7. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Yağ Asidi (%) Kompozisyonu. ....	39
Çizelge 4. 8. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Sterol (mg/100 g) Kompozisyonu.....	41
Çizelge 4. 9. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Tokoferol (mg/kg) Kompozisyonu .....	44
Çizelge 4. 10. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Fenolik Bileşen (mg/kg) Kompozisyonu .....	47
Çizelge 4. 11. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Tanımlayıcı Duyusal Analiz Sonuçları .....	48

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Yağlar insan beslenmesinde önemli bir enerji kaynağıdır. Yağlar bitkisel ve hayvansal kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Beslenmede günlük alınması gereken 2000 kaloringin %15-30'u lipitlerden oluşurken alınan yağın bitkisel yağ olması insan beslenmesi açısından olumlu etkiler sağlar (Taşan ve Geçgel, 2007). Ülkemizde diğer ülkelerde olduğu gibi bitkisel sıvı yağ tüketimi gün geçtikçe artmaktadır (Taşan ve Geçgel, 2007; Matthaus ve Brühl, 2003).

Globalleşen dünyanın sonuçlarından biri nüfusun her geçen gün artmasıdır. Artan nüfusa binaen kaynakların azaldığı görülmektedir. Beslenmede önemli yer tutan yağ kaynakları da artan nüfusa karşı yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle kullanılan yağ kaynaklarına alternatif yeni kaynakların araştırılması gerekmektedir. Ülkemizde yağ kaynaklarının yetersiz olmasının yanı sıra bitkisel yağ türleri de sınırlı sayıdadır (İmer ve Taşan, 2018).

Son yıllarda soğuk pres yağa olan talep artmaktadır. Soğuk pres yağ elde edilirken hiçbir çözücüye ihtiyaç duyulmaz ve yalnızca mekanik etkilerle elde edilir. Soğuk pres yağ tekniğinde kimyasal ve ısı ile etkileşim olmadığından dolayı yağ bileşenlerinde herhangi bir tahribat meydana gelmez. Bu teknikle birçok yağ çeşidi elde edilmiştir. Bu yağların ham maddesini yağ içeriği yüksek meyveler ve tohumlar oluşturabilir (Dimic, 2005). Fakat üretilen soğuk pres bitkisel yağların kendilerine özgü olup tüketiciler tarafından istenmeyen tat ve koku gibi özellikleri talep miktarlarını sınırlandırmaktadır (Yılmaz, 2014; Arsunar, 2014; Aydeniz ve ark., 2014). Bu nedenle soğuk pres yağlarda istenmeyen tat ve kokunun giderilmesine yönelik birçok çalışma yapılmaktadır.

Turunçgiller; *Rutaceae* familyasının *Aurantioideae* alt familyasının üyesi olan *Citrus* cinsine bağlı bir meyve grubudur. *Citrus* cinsi *Rutaceae* familyasında önemli bir yere sahiptir (Arman ve ark., 2009). Bünyesinde greyfurt, portakal, mandarin, bergamot, limon gibi birçok çeşitli meyve türünü barındırmaktadır. Narenciye olarak da bilinen turunçgiller iki çenekli bitkiler olup kökü Asya'nın sıcak bölgelerine dayanmaktadır (Kaygısız ve Aybak, 2005). Güneydoğu Asya narenciyenin esas ana vatanıdır (Kaygısız ve Aybak, 2005; Kafa ve Canihoş, 2010). Turunçgiller yaygın olarak Kuzey ve Güney

Yarımkürede üretilmektedir. Kuzey Yarımkürede yetiştirilen narenciyeler “kış turunçgilleri” olarak da bilinmekte olup ekim-haziran ayları arasında hasat edilmektedir. Güney

Yarımkürede yetiştirilen narenciyeler ise “yaz turunçgilleri” olarak bilinmekte olup nisan- aralık ayları arasında hasat edilmektedir (UNCTAD, 2005).

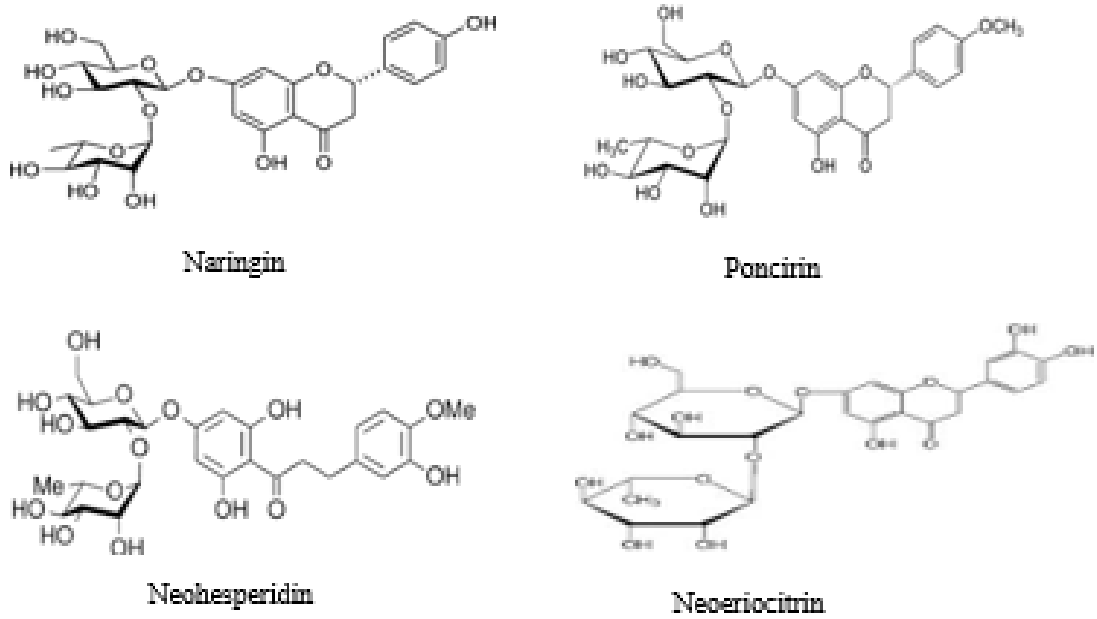
Narenciye üretimi ülkemizde en fazla Akdeniz ve Ege bölgelerinde bulunmasına rağmen Doğu Anadolu, Karadeniz ve Marmara bölgelerinde de ender olarak rastlanmaktadır. Narenciye meyveleri doğrudan tüketilmesiyle birlikte işlem görmüş olarak da tüketilmektedir. İşlem görmüş gıdalardan reçel, marmelat ve meyve suyu üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda kabuk, posa ve çekirdek atık olarak ayrılmakta olup çoğunlukla değeri bilinmemektedir (Anwar ve ark., 2008). Birçok ülkede atıklar değerlendirilip başka bir prosesin ham maddesini oluşturması sağlanmaktadır (Afshar, 2008). Bu sayede yeni ürünler üretilmekte ve atıklar değerlendirilmiş olmaktadır.

Narenciyelerin işlenmesi sonucu çıkan kabuk kozmetik sanayisinde parfüm ve esans üretiminde kullanılırken posa zirai gübre olarak değerlendirilmektedir. Narenciyelerin işlenmesi sonucunda kabuktan sonra en fazla atığı meyve çekirdekleri oluşturmaktadır (Brad-dock, 1999). Çekirdek atıkları en fazla esansiyel yağ elde edilirken ve meyve suyu üretim prosesi sonucu çıkmaktadır (Djilas ve ark., 2009). Narenciye çeşidine göre değişmekle birlikte çekirdek meyve kütesinin %0,1-5,0’ini oluşturmaktadır. Çekirdekler yüksek protein içeriğine sahip olduğundan dolayı yem katkısı olarak da kullanılmakta olup aynı zamanda terpenoidlerin geri kazanımında ve yağ ekstraksiyonunda önemli bir yer tutarlar (Reda ve ark., 2005).

Potansiyel yağ kaynağı olan narenciye çekirdekleri zirai atık olarak değerlendirilmektedir (Omode ve ark., 1995). Kısaca narenciyelerin işlenmesi sonucu çıkan atıklar zirai yem katkısı, değerli ürünlerin üretimi ve farklı prosese sahip gıda ürünleri üretiminde değerlendirilmektedir (Ries ve Stout, 1962; Ben Gern, 1967).

Narenciye türleri içerisinde ticari değere sahip beş meyve türü arasında olan greyfurt (*Citrus paradisi* L.) 1750’li yıllarının başlarında Jamaika’da ortaya çıkmıştır. Greyfurt ihracatında Türkiye önemli bir yere sahiptir (Jideani ve ark., 2012). Greyfurt tüketiminde acılık etmeni istenmeyen bir durumdur. Greyfurt meyvesinin acı bir tada sahip olması tüketimini olumsuz etkilemektedir. Acı ve buruk tadın meyvelerin lezzetinin ve aromasının oluşumunda rol oynayan fenolik bileşikler neden olmaktadır (Nizamoğlu, 2010). Fenolik bileşiklerin, fenolik asit ve flavonoidler olmak üzere iki ana grubu vardır. Bitkilerde bulunan molekül ağırlığı düşük ve doğal bileşik olan flavonoidlerin insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olduğu görülmüştür (Felicia ve ark., 1997, Sghaiera ve ark., 2011). Turunçgil flavonoidlerinin tamamı acı tada sahip değildir. Flavonoidlerde görülen yapısal değişim farklı tatların

oluşumuna neden olmaktadır. Glikozidik zincir yapısına sahip neohesperidin (rhamnopyranose- $\alpha$ -1,2-glucopyranose) acı tadın oluşumuna neden olurken rutinose (rhamnopyranose- $\alpha$ -1,6-glucopyranose) yapısı tatsız bileşiklerin oluşumuna neden olur (Benavente ve ark., 1997). Ayrıca, başka bir yapısal etken, flavonoid yapısında bulunan C atomunun oksidasyonu, tat ile bağlantılıdır. Çoğunlukla bu halkanın yükseltgenmesiyle acılığın azaldığı görülmektedir. Benavente ve ark. yaptıkları araştırmada ise kalkon oluşturan dönüşüm reaksiyonlarının da acılığı azalttığını rapor etmiştir (Benavente ve ark., 1997; Belitz ve ark., 2009). Turunçgil flavonoidlerinden naringin, poncirin, neohesperidin ve neoeriocitrin acı tada sahipken rutinose, isosacuranetin, hesperidin ve eriocitrin tatsızdır (Belitz ve ark., 2009; Aliani, 2017). Şekil 1.1’de acı tada sahip turunçgil flavonoidlerin molekül yapıları verilmiştir.



Şekil 1. 1. Acı Tada Sahip Turunçgil Flavonoidlerinin Molekül Yapıları (Benavente ve ark., 1997; Belitz ve ark., 2009).

Greyfurtta acı tadın oluşumu flavonoid grubundan naringin, ponsirin ve neohesperidin ile ilgilidir (Lee ve Kim, 2003). Diğer bir acılığa neden olan bileşik ise limonoid grubundan limonin ve nomolindir (Aksay ve Ünal, 2002). Acılığa neden olan turunçgil flavonoidleri genellikle ekstraksiyon ve adsorpsiyon ile muamele sonucu miktarlarında belli azalmalar görülür. Acı tat dilin dip kısmında bulunan papiller (epitel çıkıntılarında) tarafından algılanmaktadır (Batu, 2017). Acılığı sağlayan bileşikler lipitlerde çözünür olması acı tat algısında önem taşır (Cemeroğlu ve ark., 2001).

Adsorpsiyon; çözünmüş olarak çözültide bulunan maddelerin bir ara yüzeyde toplanması ilkesine dayanır. Maddelerin toplandığı yüzeye adsorbant, yüzeye toplanan maddelere ise adsorbat veya substrat olarak bilinir (Nas, 2006). Adsorpsiyon üç farklı şekilde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon; düşük sıcaklıklarda Van der Waals bağlarının yıkılmasıyla gerçekleşir. Bağ kuvvetleri moleküller arasında oluşan ve rejenerasyonu kolay olan önemli bir adsorpsiyon çeşididir. Kimyasal adsorpsiyon; adsorbant ve adsorbat arasında kimyasal reaksiyon oluşturularak gerçekleştirilir. İyonik adsorpsiyon ise bir iyonun adsorbant yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetleri ile ilgilidir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir.

Metal organik kafes (MOF) yapısı; organik bağlayıcılarının ve metal tuzlarının solvent içerisinde ve 100°C ve üstü sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir. MOF yapısı ayırma, stoklama ve katalizi de içeren birden fazla işlevi gerçekleştirmektedir (Stock ve Biswas, 2012). MOF'lar laboratuvar ortamında sentetik olarak üretilmektedir.

Katalizör; bir kimyasal tepkimeye girip tepkimenin hızını arttıran fakat tepkime sonunda yapısında hiçbir değişme olmayan maddelerdir. Katalizörün kimyasal tepkime üzerinde bıraktığı etkiye kataliz denir.

Ekstraksiyon (yıkama); çözültide çözülmüş olan maddeyi bir çözücü kullanılarak uzaklaştırılması işlemine denir. Bu işlem bazı ürün üretim proseslerinde (şeker, yağ vb.) doğrudan yer almakla birlikte istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için de sıkça kullanılmaktadır (Tizia, 2003).

Soğuk pres greyfurt çekirdek yağında acılığın minimum düzeye indirilmesi hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında üst kısımda bahsedilen 4 grup (Adsorpsiyon, MOF ile muamele, Kataliz ve Ekstraksiyon) altında 28 farklı teknik denenmiştir. İlk aşamada duyuusal acılık skorları karşılaştırılarak bu 28 teknik içerisinde acılığı minimum düzeye indiren 4 teknik seçilmiştir. Seçilen en iyi 4 teknik optimum parametrelerin belirlenmesi için her teknik için 4 farklı deneme grubu oluşturulmuş ve optimum parametreler de belirlenmiştir. Yağın bileşiminde en az tahribe neden olan ve acılığı minimum düzeye indiren 4 deneme grubu seçilmiştir. Seçilen 4 deneme grubu belirlenen optimum proses koşullarında yağ örneklerine uygulanmış ve daha sonra yağ örneklerinde fiziko-kimyasal özellikler, bileşim özellikleri ve duyuusal özellikler ölçülmüştür. Greyfurt çekirdek yağına yapılan tüm analiz sonuçları kontrol örneği referans alınarak karşılaştırılmıştır. Böylece bu tez ile soğuk pres greyfurt çekirdek yağından acılığın uzaklaştırılması için farklı tekniklerin yetkinlikleri ortaya konulmuştur.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Narenciye çekirdek yağları esansiyel yağ asitlerini barındıran zengin kaynaklardır. Beslenmede alternatif yağ kaynağı olabilecek potansiyele sahiptirler. Fakat tüketiciler tarafından tercih edilmesini sınırlayan acılık problemleri bulunmaktadır. Önceki çalışmalarda narenciye çekirdek yağları içerisinde yapılan kıyaslama sonucunda greyfurt çekirdek yağının en fazla acılığa sahip olduğu tespit edilmiştir (Yılmaz, 2017).

El-Adawy ve ark. (1999) yürütmüş oldukları bir çalışmada narenciye çekirdek yağlarında çok miktarda doymamış yağ asidi içerdiği sonucuna ulaşılmıştır. Doymamış yağ asitleri sırasıyla çoktan aza doğru; linoleik, oleik ve linolenik asittir. Çekirdek yağlarında bu esansiyel yağ asidi miktarının fazla olması yağın besleyici değerini arttırdığını ortaya koymuştur. Oleik ve linoleik yağ asidi miktarının yüksek olması yağın yarı kuruma özelliğini arttırmış olup yemeklik yağ ve margarin sanayisinde kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca palmitik ve stearik gibi majör doymuş yağ asitleri de tespit edilmiş olup araşidik, laurik ve miristik gibi yağ asitleri de eser miktarda saptanmıştır.

İnan (2011) yapmış olduğu çalışmada narenciye çekirdek ve çekirdek yağlarının fizkokimyasal ve bileşim analizleri yapılarak yağların kalitesi belirlenmekle birlikte yemeklik yağ olarak tüketilebilirliği araştırılmıştır. Yağ asidi bileşim analizi sonucunda turuncgil çekirdek yağlarında temel yağ asitlerinden linoleik, oleik ve palmitik asit tespit edilmiştir. Temel yağ asitlerinden en fazla linoleik asit içerdiği belirlenmiştir. Yapılan fizkokimyasal analizler sonucunda ise yemeklik yağlara yakın düzeyde sonuçlar alınmıştır. Atık konumunda olan narenciye çekirdek yağlarının alternatif yağ kaynağı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Güner (2017) tarafından yapılmış olan bir diğer çalışmada ise balık yağındaki tüketimi sınırlandıran balık kokusunu minimum düzeye indirmeyi hedeflenmiştir. Kokunun giderilmesi için sentezlenmiş 7 farklı MOF (Cr-MOF, Al-MOF, Zn-CD-MOF, Ti-MOF, ZIF-8,  $\gamma$ -CD-MOF, Mg-MOF) ve 3 farklı doğal kil (C.B.E., Zeolit, Sepiolit) ile muamele edilmiştir. Uygulanan tüm muameleler sonucunda  $\gamma$ -CD-MOF ve Ti-MOF ile muamelede balık yağı kokusunda azalma görülmüştür. Fakat bazı koku dışı özelliklerin hala algılanabilir olmasından dolayı yeni MOF'ların sentezlenmesiyle olumlu sonuçların alınabileceği önerilmiştir.

Yılmaz (2017) tarafından greyfurt çekirdek yağının acılığının giderilmesine yönelik yapılmış bir çalışmada çekirdek yağı adsorbanlarla muamele edilmiştir. Kullanılan adsorbanlar; IR120, IR400, XAD7, doğal sepiyolit, doğal zeolit ve doğal montmorillonitlerdir.

Yapılan işlem sonucunda sepiyolit ve ardından doğal zeolit ve amberlite XAD7 ile muamele edilen yağ örneklerinde acılığın azaltılmasına rağmen acılık tüketicilerin tercih edebileceği düzeye kadar indirilememiştir.

Ege (2018) tarafından yapılmış yüksek lisans tez çalışmasında soğuk pres greyfurt çekirdek yağı elde edilmiştir. Greyfurt çekirdek yağında acılığa neden olan bileşiklerin giderilmesine yönelik absorban maddeler kullanılmıştır. Bu çalışmada çekirdek yağı 7 farklı MOF yapısı ve 3 farklı absorban madde ile muamele edilmiştir. Absorban ile muamelenin yanı sıra metanol:su ve asitli su ile yıkama ile ekstraksiyon işlemleri de yapılmıştır. Yapılan tüm muameleler sonucunda belirli yağ analizleri yapılmıştır. Greyfurt çekirdek yağında acılığın giderilmesi için yapılan muameleler sonucunda MOF muamelesi acılığı %62 oranında azaltılırken, yıkama işlemleri sonucunda yağın metanol:su ekstraksiyonunda acılık %51'lik oranda azalırken yağın asitli su ile yıkanması sonucunda ise %30'luk oranda azalma gözlenmiştir. Yağın bileşiminde çok büyük tahribata neden olmadan acılık kısmen giderilmiş ve alternatif yağ kaynağı olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Bu tez ile daha önce çalışılmamış farklı adsorban, MOF, kataliz ve ekstraksiyon muameleleri ile soğuk pres greyfurt çekirdek yağından acılık giderilmeye çalışılmıştır. Konu bilimsel literatür için oldukça özgün olup, başarılı sonuçların endüstriye aktarılma potansiyeli de bulunmaktadır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

Bu tez çalışmasında, ham madde olarak yararlanılan greycfurt (*Citrus paradisi* L.) çekirdekleri meyve işleme sezonunu da dikkate alınarak Şubat 2019'da Frigo-Pak Gıda A.Ş. (Bursa) firmasından tedarik edilmiştir. Firmadan tedarik edilen greycfurt çekirdekleri kabuk ve pulptan ayrıldıktan sonra temizlenmiş ve daha sonra soğuk pres yağ üretimi gerçekleştirilmiştir.

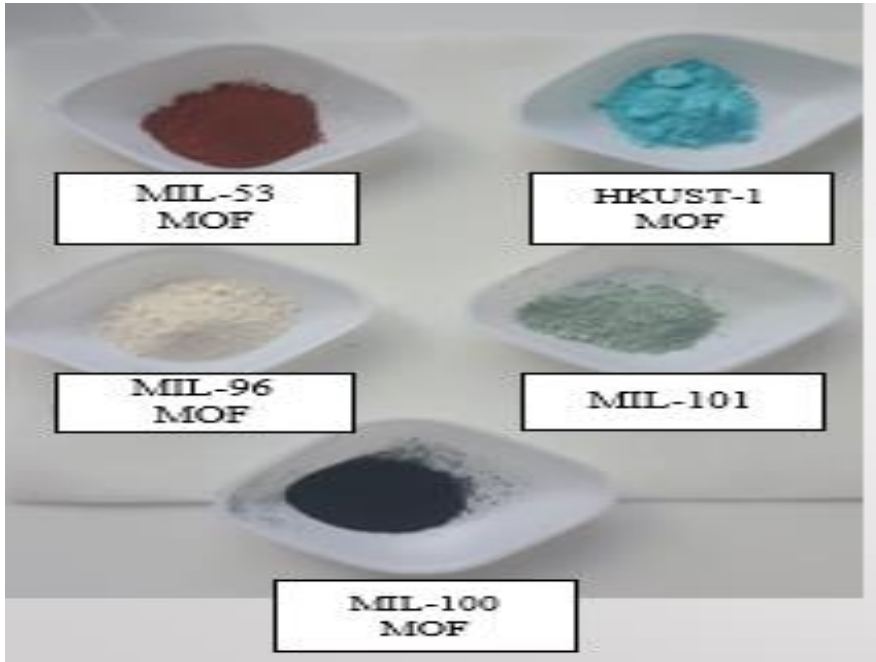
Bu araştırmada kullanılan adsorban maddeler şunlardır: aktif karbon (Zag Kimya, İstanbul), celite (Sigma, St. Louis, USA), silika jel 60 (Merck, Darmstadt, Germany), Dovex (Sigma, St. Louis, USA),  $\gamma$ -siklodekstrin (Aldrich, Burghausen, Germany), Arap zankı (Xian Lyphar Biotech, Çin), akasya zankı (Yasin Teknik, İstanbul, Türkiye), kaolin (Kale Seramik A.Ş., Çanakkale), kitin (Jinan Qinmu Fine Chem. Co. Ltd., Çin), kitosan (Jinan Qinmu Fine Chem. Co. Ltd., Çin), Amberlite IR-400 (Sigma, St. Louis, USA), Amberlite IR-120 (Sigma, St. Louis, USA), Amberlite XAD-7 (Sigma, St. Louis, USA) ve hallosit (Esan A.Ş., Eskişehir, Türkiye).

Soğuk pres tekniğiyle elde edilen greycfurt çekirdek yağı 5 farklı MOF ile muameleye tabii tutulmuştur. MIL-101 (Li ve ark., 2014)'na göre daha önceki laboratuvarımızda sentezlenmiştir. Diğer 4 MOF ise; HKUST-1 MOF (Naemi ve Faghihian, 2017), MIL-53 MOF (Pu ve ark., 2018), MIL-96 MOF (Long ve ark., 2011) ve MIL-100 MOF (Wang ve ark., 2016) literatürde belirtilen sentez yöntemine göre çalışmamız için yeterli miktarda laboratuvarımızda sentezlenmiştir. Ni katalist Damla Kimya A.Ş. (İstanbul), Sodyum metoksit ve Krom (III) Oksit Sigma (St. Louis, USA) ve Krom metal talaşı Çanakkale sanayii sitesinden temin edilmiştir. Araştırmada kullanılan adsorbanlar, MOF'lar ve katalistler Şekil 1, 2 ve 3'de gösterilmiştir.

Analizler sırasında kullanıldığımız tüm solventler, standartlar ve kimyasal maddeler Sigma Chem Co. (St. Louis, ABD) ile Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.



Şekil 3. 1. Greylfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan Adsorban Mad-deler.



Şekil 3. 2. Greylfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan MOF'lar.



Şekil 3. 3. Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermek İçin Kullanılan Katalistler.

### 3.2. Yöntemler

#### 3.2.1. Soğuk Pres Tekniğiyle Elde Edilen Greyfurt Çekirdek Yağının Üretimi

Şubat 2019'da Frigo-Pak Gıda A.Ş. (Bursa) firmasından alınan 10 kg beyaz greyfurt (White marsh) çekirdeği kabuk ve pulptan ayrıldıktan sonra temizlenmiştir. Daha sonra çekirdeklerin nem seviyesi %10-12 seviyesine getirilene kadar fırında kurutma işlemi yapılmıştır (120 °C'de yaklaşık 0,5 saat).

İstenilen nem seviyesine getirilen greyfurt çekirdekleri, laboratuvarımızda bulunan soğuk pres yağ sıkım makinasında (Koçmaksan ESM 3710, İzmir, Türkiye) işlenerek greyfurt çekirdek yağı üretimi sağlanmıştır. Presleme yaklaşık 45 °C'de ve 25 rpm hızda yapılmıştır. Soğuk pres greyfurt çekirdek yağ eldesi ve üretilen yağ Şekil 3.4 ve 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 4. Greyfurt Çekirdeklerinden Soğuk Pres Tekniği İle Yağ Üretimi.



Şekil 3. 5. Araştırmada Kullanılan Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağı Örneği.

### **3.2.2. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarında Acılık Gidermek Amacıyla Uygulanan Teknikler**

Soğuk pres greyfurt çekirdek yağının acılığını tüketiciler tarafından kabul edilebilir seviyeye indirmek için 4 farklı deneme grubu oluşturulmuştur. Dört ana deneme grubundan adsorpsiyon grubunda, yağ 14 farklı adsorbanla muamele edilmiştir. İkinci grupta 5 farklı metal-organik kafes (MOF) yapısıyla muamele edilmiştir. Üçüncü deneme grubu olan katalist grubunda, 4 farklı katalistle reaksiyona sokulmuştur. Son deneme grubunda ise 5 farklı ekstraksiyon tekniğiyle yağın acılık maddeleri ekstrakte edilmiştir.

#### **3.2.2.1. Yağın Adsorban Maddeler ile Muamelesi**

Bir yüzey ve ara kesitin üzerinde bir maddenin birikmesi veya derişiminin artması olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorban; adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye denir. Adsorpsiyon grubunda yağ 14 farklı adsorbanlarla muamele edilmiştir. Kullanılan adsorban maddeler şunlardır;

- 1) Aktif Karbon (Direkt kullanılmıştır)
- 2) Celite (Direkt kullanılmıştır)
- 3) Silika jel 60 (Direkt kullanılmıştır)
- 4) Dowex (Saf su ile aktifleştirilerek kullanılmıştır)
- 5)  $\beta$ -Siklodekstrin (Direkt kullanılmıştır)
- 6) Gum Arabik (Direkt kullanılmıştır)
- 7) Akasya gamı (Locust bean gum) (Direkt kullanılmıştır)
- 8) Aktifleştirilmiş Kaolin (Asitle aktifleştirilerek kullanılmıştır)
- 9) Kitin (Direkt kullanılmıştır)
- 10) Kitosan (Direkt kullanılmıştır)
- 11) Aktifleştirilmiş Amberlite IR-400 (Mishra ve Mar, 2003'a göre aktifleştirilmiştir)
- 12) Aktifleştirilmiş Amberlite IR 120 (Mishra ve Mar, 2003'a göre aktifleştirilmiştir)
- 13) Aktifleştirilmiş Amberlite XAD-7 (Ribeiro ve ark., 2002'a göre aktifleştirilmiştir)
- 14) Halloyosit (Direkt kullanılmıştır)

Adsorpsiyon ile muamelede önemli parametreler vardır. Bu parametreler, adsorban katım oranı, adsorban karıştırma süresi ve sıcaklığıdır. 15 gr greyfurt çekirdek yağına ağırlıkça %3 oranında adsorban madde katılmıştır. Daha fazla adsorban katım oranının yağ kaybını artırma riski bulunduğu için bu tek oran seçilmiştir. Adsorban muamelesinin uygulama sıcaklığı oda sıcaklığıdır ( $20 \pm 5$  °C). Yüksek sıcaklıklar greyfurt çekirdek yağında oksidasyona neden olabileceği için ilk aşamada tercih edilmemiştir. Greyfurt çekirdek yağına katılan tüm adsorbanlar için 1 saat 280 rpm'de çalkalayıcıda (Certomat IS, Sartorius Stedim Biotech, Almanya) 1 saat karıştırma süresi uygulanmıştır.

Muamelelerden sonra yağ: adsorban karışımı Whatman no. 40 filtreden yer çekim ivmesi altında süzülmüştür. Süzülen yağ örnekleri kahverengi cam şişelere konulmuş, azot gazı ile flaşlanmış ve ağızları sıkıca kapatılarak, analizler süresince buzdolabında tutulmuştur.

### **3.2.2.2. Yağın MOF'lar ile Muamelesi**

Metal organik kafes (MOF, Metal Organic Frameworks) yapısı; organik bağlayıcılar ve metal tuzlarının solvent içerisinde en düşük 100°C ve üstü sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilen sentetik adsorban maddelerdir. MOF yapısı ayırma, stoklama ve katalizi de içeren birden fazla işlevi gerçekleştirmektedir (Stock ve Biswas, 2012). MOF'lar laboratuvar ortamında sentetik olarak üretilebilmektedir. MOF grubu içerisinde greyfurt çekirdek yağını 5 farklı MOF ile muamele edilmiştir. Kullanılan MOF'lar şunlardır;

- 1) MIL-101 (Li ve ark., 2014'e göre sentezlenmiştir)
- 2) HKUST-1 MOF (Naemi ve Faghihian, 2017'e göre sentezlenmiştir)
- 3) MIL-53 MOF (Pu ve ark., 2018'e göre sentezlenmiştir)
- 4) MIL-96 MOF (Long ve ark., 2011'e göre sentezlenmiştir)
- 5) MIL-100 MOF (Wang ve ark., 2015'e göre sentezlenmiştir)

MOF 101 daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş ve laboratuvarımızda bulunmaktadır. Kullanmış olduğumuz diğer MOF'lar ise literatürde belirtilen metotlara göre çalışmamız için yeterli miktarda sentezlenmiştir. Kullanmış olduğumuz MOF'ların kimyasal özellikleri dikkate alınarak ve daha önceki çalışmalardan hareketle ortak bir katım oranı belirlenmiştir. 15 gr greyfurt çekirdek yağı %3,0 oranda MOF ile muamele edilmiştir. Benzer şekilde tüm muameleler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi de yine 1 saattir. Yağın MOF'lar ile homojen olarak karışımı sağlandıktan sonra örnekler Whatman no. 40 filtreden süzölmüş ve aynı şekilde muhafaza edilmiştir.

### **3.2.2.3. Yağın Kataliz Grubu ile Muamelesi**

Katalizör; bir kimyasal tepkimeye girip tepkimenin hızını arttıran fakat tepkime sonunda yapısında hiçbir değişme olmadan ortamdan ayrılan maddelerdir. Katalizörün kimyasal tepkime üzerinde bıraktığı etkiye kataliz denir. Greyfurt çekirdek yağının acılığını azaltmak için 4 farklı katalistle her biri için ayrı belirtilen koşullarda muamele edilmiştir. Bu koşullar, adı geçen katalistlerin yağ teknolojisindeki diğer uygulama lanlarındaki reaksiyon koşulları olarak seçilmiştir. Kullanılan katalistler şunlardır;

- 1) Ni-katalist (hidrojenasyon katalisti)
- 2) Sodyum Metoksit
- 3) Krom (III) Oksit
- 4) Metalik Krom Talaşı

Kullanmış olduğumuz her katalist için farklı katım oranları belirlenmiştir. Katım oranları belirlenirken literatürdeki çalışmalar dikkate alınmıştır. Ni-katalist (hidrojenasyon katalisti); 15 gr greyfurt çekirdek yağına ağırlıkça %0,05 oranında katılmıştır. Sodyum Metoksit; için yağın kuru ve saf olması gerekmektedir bundan dolayı yağ 130°C'ya ısıtıldıktan sonra, 15 gr yağa ağırlıkça %0,1 oranında katılmıştır. Katı Krom (III) oksit ile reaksiyon için 15 gr yağa ağırlıkça %1,0 oranında katım yapılmıştır. Metalik Krom Talaşı; 15 gr yağa %3 oranında katılmıştır. Tüm reaksiyonlar 130 °C sıcaklıkta, havaya kapalı olarak ve 280 rpm de karıştırmak suretiyle 1 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda aynı teknikler kullanılarak yağ örnekleri süzölmüş ve muhafaza edilmiştir.

#### 3.2.2.4. Yağın Ekstraksiyon/Yıkama Grubu Muamelesi

Bu deneme grubu içinde çekirdek yağı 4 farklı ekstraksiyon ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Her bir örnek için farklı parametreler belirlenmiş ve kullanılmıştır. Kullanılan ekstraksiyon grupları şunlardır;

- 1) Asitle yıkama
- 2) Hidratasyon
- 3) Tuzlu su ile hidratasyon
- 4) Kostik ile yıkama
- 5) Etanol ile yıkama

Asitle yıkama işlemi için, 15 gr greyfurt çekirdek yağına %40'lık fosforik asit (piro-fasfat) çözeltisinden %0,3 oranında katılıp, karışımın 40°C'de 30 dakika karıştırılması sağlanmıştır. Daha sonra 30 dakika beklenilmiş ve çöken kısım ayrıştırılmıştır. Son olarak distile su ile pH nötr olana kadar 3 kez yıkama işlemi yapılmıştır. Santrifüj ile 6461 xg, (Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) fazlar ayrılmıştır.

Hidratasyon işlemi, 15 gr greyfurt çekirdek yağına %3,0 oranında saf su katılıp, karışımın 80°C'de 1 saat karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fazların birbirinden ayrılması için 30 dakika beklenilmiş ve 10 dakika santrifüj (6461 xg, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) edilmiştir.

Benzer şekilde, 15 gr greyfurt çekirdek yağına %15 tuz içeren salamura %3,0 oranda katılmış ve hidratasyon da olduğu gibi karışım 80°C'de 1 saat karıştırılmıştır. Fazların birbirinden ayrılması için 30 dakika beklenmiştir. Son olarak kalan sıvının ayrılması için 10 dakika santrifüj (6461 xg, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) yapılmıştır.

Kostik ile yıkama işlemi, 15 gr çekirdek yağına ağırlıkça %10'luk NaOH çözeltisinden %5 oranında katılmasıyla başlatılmıştır. Karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 30 dakika beklenilmiş ve süzme işlemi yapılmıştır. Son olarak 3 kez distile su ile yıkama işlemi yapılmış ve 15 dakika santrifüj (6461 xg, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) ile fazlar birbirinden ayrılmıştır.

Son olarak, 15 gr çekirdek yağına %99 saflıkta 50 ml etanol ilave edilmiş ve karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonra 15 dakika santrifüj (6461 xg, Sigma 2-16K, Sartorius, Almanya) ile fazlar birbirinden ayrılmıştır. Etanolün tamamen uzaklaştırılması için yağ fazı 80°C'de yarım saat ısıtılmıştır.

#### 3.2.3. Seçilen Muamele Yöntemleriyle Farklı İşlem Parametrelerinin Araştırılması

Dört farklı grup altında topladığımız 28 farklı muamele yağ örneklerine uygulanmıştır. Yapılan farklı muamelelerin sonuçlarını değerlendirmek ve başarılı olanları seçmek için aşağıda sıralanan genel fiziko-kimyasal analizler yağ örneklerine uygulanmıştır;

- 1) Duyusal acılık testi
- 2) Aletsel renk ölçümü
- 3) Yağ kaybı
- 4) Serbest yağ asitliği
- 5) Peroksit sayısı

Yapmış olduğumuz analizlerden duyusal acılık testi referans alınmıştır ve acılığı en çok düşüren muameleler sonraki çalışmalar için seçilmiştir. Yağın bileşiminde çok büyük olumsuzluğa neden olmadığı takdirde duyusal acılık testinde olumlu sonuç veren muameleler seçilmiştir. Duyusal test sonuçları referans alınarak yağın acılığını azaltan 4 metot seçilmiştir. Adsorban grubundan; %3 katım oranında ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak muamele edilen silika jel 60, metal-organik kafes (MOF) grubundan adsorban grubuyla aynı koşullarda muamele edilen MOF-101 seçilmiştir. Kataliz grubundan duyusal test sonucunda acılığı belirgin düzeyde azaltan bir metoda ulaşamadık. Son olarak ekstraksiyon muamele grubundan kostik ve etanol ile yıkama metotları seçilmiştir.

Duyusal acılık değerinde ölçülebilir düşüş sağlayan metotlarda, acılık giderme etkinliğini maksimuma çıkarmak için, denemenin türüne göre farklı parametreler belirlenmiştir. Belirlenen parametreler olarak katım oranı, uygulama süresi ve sıcaklığı seçilmiştir. Bu değerler için üst ve alt limitler belirlenmiştir.

Silika jel 60 muamelesi için seçilen parametreler;

Silika jel ile muamele için parametreleri değiştirilmiş 4 farklı deneme planı belirlenmiştir. Bu deneme gruplarında kullanılan çekirdek yağı sabit tutularak her biri için ayrı parametreler belirlenmiştir. Silika Jel 60 (SJ60) deneme grupları ve araştırılan işlem parametreleri aşağıdadır;

1) Deneme1: 15 gr çekirdek yağına 0,45 gr SJ60 katılmıştır oda sıcaklığı 1 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

2) Deneme2: 15 gr çekirdek yağına 3 gr SJ60 katılmıştır oda sıcaklığı 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

3) Deneme3: 15 gr çekirdek yağına 3 gr SJ60 katılmıştır 50°C'de 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

4) Deneme4: 15 gr çekirdek yağına 3 gr SJ60 katılmıştır 80°C'de 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

MOF-101 muamelesi için seçilen parametreler;

MOF-101 için de parametreleri değiştirilmiş 4 deneme grubu oluşturulmuştur. Deneme grupları içerisinde her biri için belirlenen işlem parametreleri şunlardır;

1) Deneme1: 15 gr çekirdek yağına 0,45 gr MIL-101 katılmıştır oda sıcaklığı 1 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

2) Deneme2: 15 gr çekirdek yağına 1 gr MIL-101 katılmıştır oda sıcaklığı 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

3) Deneme3: 15 gr çekirdek yağına 1 gr MIL-101 katılmıştır 50°C'de 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

4) Deneme4: 15 gr çekirdek yağına 1 gr MIL-101 katılmıştır 80°C'de 3 saat karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmıştır.

Kostik ile yıkama muamelesi için seçilen parametreler;

%10'luk NaOH çözeltisi kullanılarak parametreleri değiştirilmiş 4 deneme grubu oluşturulmuştur. Deneme grupları içerisinde her biri için ayrı parametreler belirlenmiştir. Belirlenen parametreler şunlardır;

1) Deneme1: 15 gr çekirdek yağına %10'luk NaOH çözeltisinden 0,75 gr katılmıştır. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

2) Deneme2: 15 gr çekirdek yağına %10'luk NaOH çözeltisinden 7,5 gr katılmıştır. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

3) Deneme3: 15 gr çekirdek yağına %10'luk NaOH çözeltisinden 7,5 gr katılmıştır. Karışım 1 saat 50°C'de karıştırılmıştır.

4) Deneme4: 15 gr çekirdek yağına %10'luk NaOH çözeltisinden 7,5 gr katılmıştır. Karışım 1 saat 80°C'de karıştırılmıştır.

Etanol ile yıkama muamelesi için seçilen parametreler şunlardır;

%99 saflıkta etanol kullanılarak parametreleri değiştirilmiş 4 deneme grubu oluşturulmuştur. Deneme grupları içerisinde her biri için ayrı parametreler belirlenmiştir. Belirlenen denemeler ise şunlardır;

1) Deneme1: 15 gr çekirdek yağına %99 saflıkta etanolden 50 ml katılmıştır. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır.

2) Deneme2: 15 gr çekirdek yağına %99 saflıkta etanolden 60 ml katılmıştır. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır.

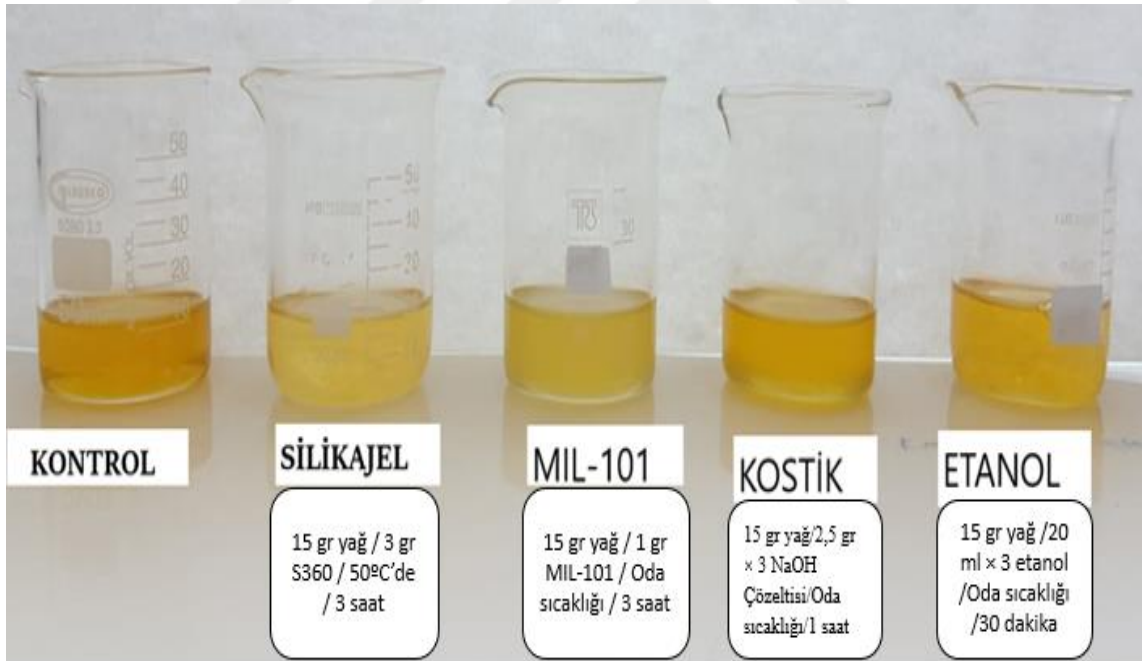
3) Deneme3: 15 gr çekirdek yağına %99 saflıkta etanolden 60 ml katılmıştır. Karışım 50°C'de 30 dakika karıştırılmıştır.

4) Deneme4: 15 gr çekirdek yağına %99 saflıkta etanolden 50 ml katılmıştır. Karışım 50°C’de 1 saat karıştırılmıştır.

### 3.2.4. Seçilen Yöntem ve Optimum Parametrelerle Yapılan Muameleler

Daha önce seçmiş olduğumuz en iyi 4 metoda farklı parametreler uygulandıktan sonra, en iyi sonucu veren (acılığı en çok azaltan) işlem parametreleri seçilmiştir. Seçmiş olduğumuz her muamele için belirlenen en optimum deneme parametreleri aşağıdadır;

- Silika jel 60 deneme grubundan; 3. Deneme (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C’de / 3 saat)
- MOF-101 deneme grubundan; 2. Deneme (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)
- Kostik ile yıkama deneme grubundan; 2. Deneme (15 gr yağ / 2,5 gr  $\times$  3 NaOH Çözeltisi / Oda sıcaklığı / 1 saat)
- Etanol ile yıkama deneme grubundan; 2. Deneme (15 gr yağ / 20 ml  $\times$  3 etanol / Oda sıcaklığı / 30 dakika)



Şekil 3. 6. Araştırmada Kullanılan Kontrol ve Muamele Edilmiş Greyfurt Çekirdek Yağları.

Deneme gruplarına fizikokimyasal ve bileşim analizleri uygulanmıştır. Böylece uygulanan muamelelerin yağ örnekleri üzerine olan etkileri analitik verilerle ortaya konulmuştur. Seçilmiş deneme gruplarına yapılan analizler şunlardır;

#### 1) Fizikokimyasal Analizler

- Aletsel renk (Minolta CR-300)
- Bulanıklık Değeri (HACH 2100AN Türbidimetre)
- Serbest yağ asitliği (AOCS Ca 5a-40)
- Peroksit sayısı (AOCS Cd-8-53)
- Sabunlaşma sayısı (AOCS Tl 1a-64)
- Sabunlaşmayan madde miktarı (TS 894)

#### 2) Bileşim Analizleri

- Yağ asidi bileşimi (AOCS Ce 2-66)
- Sterol bileşimi (ISO 12228-1:2014)
- Tokoferol bileşimi (Yılmaz ve ark., 2015)
- Fenolik madde bileşimi (Aydeniz Güneser ve ark., 2018)

3) Duyusal Tanımlama Testi (QDA) (Meilgaard ve ark, 1991; Altuğ ve Elmacı, 2005; AOCS Cg 2-83).

#### 4) İstatistiksel Analizler

### 3.2.5. Muamele Edilen Örneklerin Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Muamele edilen greyfurt çekirdek yağ örneklerine fiziko-kimyasal analizler yapılmıştır. Yapılan fiziksel analizler; aletsel renk ölçümü ve bulanıklık değerinin tespit edilmesidir. Gerçekleştirilen kimyasal analizler ise; serbest yağ asitliği sayısı, peroksit sayısı, sabunlaşma sayısı ve sabunlaşmayan madde miktarının belirlenmesidir.

#### 3.2.5.1. Aletsel Renk Özelliklerinin Belirlenmesi

Yağın rengi tüketici tercihlerinde önemli bir faktördür. Seçilen örneklerde renk ölçümü; Minolta CR-400 Reflektans kolorimetresi (Osaka, Japonya) ile belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri ölçülmüştür.  $L^*$  değeri; koyu renk ( $L^*=0$ ) ile açık renk ( $L^*=100$ ) arasındaki farkı gösterir.  $a^*$  değeri; kırmızı ( $+a^*$ ) ile yeşil ( $-a^*$ ) arasındaki farkı gösterir,  $b^*$  değeri ise sarı ( $+b^*$ ) ile mavi ( $-b^*$ ) arasındaki farkı gösterir. Reflektans kolorimetresi ilk olarak kalibre edilmiştir. Yağ örnekleri cam petri kaplarına konulmuş ve cihaza ait beyaz plaka üzerine yerleştirilmiştir. İçinde yağ örnekleri bulunan petri kutularına cihazın probu daldırılarak aletsel renk ölçümü yapılmıştır.

#### 3.2.5.2. Bulanıklık Değeri Belirlenmesi

HACH marka 2100AN (Hoch, Almanya) laboratuvar kullanımına uygun türbidimetre (ABD) ile çekirdek yağının bulanıklık değeri bulunmuştur. Türbidimetre kalibrasyonu standart çözeltilerle yapılmıştır. Bulanıklık değeri analizi oda sıcaklığında yapılmıştır.

### 3.2.5.3. Serbest Yağ Asitliğinin Belirlenmesi

Soğuk pres greyfurt çekirdek yağı deneme gruplarındaki % serbest yağ asitliği AOCS Ca 5a-40 metodu (AOCS, 1998) kullanılarak tespit edilmiştir. Önce 250 ml erlene 2 gr çekirdek yağ örnekleri tartılmış, üzerine dietil eter-etanol (1:1) (v/v) oranındaki karışımdan 60 ml eklenmiş ve %1'lik fenolftalein indikatörü eşliğinde %0,1 N etanolü KOH ile açık pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Hesaplama harcanan %0,1 N etanolü KOH miktarı ile hesaplama yapılmıştır. Linoleik asit cinsinden çekirdek yağında serbest yağ asitliği hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıdaki formül ile gibi yapılmıştır.

Serbest asitlik (% linoleik asit) =  $[(V_{\text{har}} \times N \times 0,256) \times 100 (\% \text{linoleik asit})] / m$

$V_{\text{har}}$ = Potasyum hidroksit sarfıyatı (mL)

$m$ = Örnek miktarı (g)

$N$ = Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

0,256= 1 mL 1 N sodyum hidroksit'e eşdeğer linoleik asit(g)

### 3.2.5.4. Peroksit Sayısının Belirlenmesi

Greyfurt çekirdek yağı örneklerinde AOCS Cd 8-53 metodu (AOCS, 1998) kullanılarak peroksit sayısı tespit edilmiştir. Erlene yağ örneklerinden 1,5 gr tartılmış, üzerine 10 ml kloroform ile 15 ml asetik asit ilave edilmiş ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi katıldıktan sonra bir süre hızlı bir şekilde çalkalanarak homojenlik sağlanmıştır. Erlenin kapakları kapatılarak karanlık ortamda 5 dakika tutulmuştur. Daha sonra erlene 75 ml saf su katılmış ve %1'lik nişasta çözeltisi indikatörü eşliğinde 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titrasyon gerçekleştirilmiştir. Peroksit sayısı aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

Peroksit sayısı (miliekivalen  $O_2$  /kg yağ) =  $(a - b) \times N \times 1000 / m$

$a$ = titrasyonda örnek için harcanan tiyosülfat miktarı, ml

$b$ =titrasyonda şahit için harcanan tiyosülfat miktarı, ml

$N$ = tiyosülfatın normalitesi, N

$m$ = alınan örnek miktarı, g

### 3.2.5.5. Sabunlaşma Sayısının Belirlenmesi

Greylfurt çekirdek yağı deneme gruplarında AOCS Tl 1a-64 (AOCS, 1984) metodu kullanılarak sabunlaşma sayısı tespit edilmiştir. Geri soğutucuya takılabilir cam balona yağ örneklerinden 5 gr tartılmış, üzerine 0,5 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisinden 25 ml katılmış ve cam balon geri soğutucuya (SGB-304/Soxhelet) bağlanmıştır. Yağ örnekleri burada sabunlaşma sağlanması için 60 dakika ara sıra karıştırılarak kaynatılmıştır. Geri soğutucudan alınan yağ balonları fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,5 N HCl ile titrasyon gerçekleştirilmiştir. Sabunlaşma sayısı aşağıda belirtildiği gibi hesaplandı.

Sabunlaşma sayısı (mg KOH/g yağ) =  $(V1-V2) * C * 28,05 / m$

V2 = Tanık denemede harcanan 0,5 N HCl çözeltisi (ml)

V1 = Numunenin titrasyonunda harcanan 0,5 N HCl çözeltisi (ml)

m = Alınan numune miktarı (g)

28,05 = 1 ml 0,5 N HCl karşılığı olan KOH' in mg olarak miktarı

### **3.2.5.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Belirlenmesi**

Greylfurt çekirdek yağı deneme gruplarında, TSE 894 (TSE, 1970) metodu kullanılarak sabunlaşmayan madde miktarı tespit edilmiştir. Geri soğutucuya takılabilir cam balona yağ örneğinden 5 gr tartılıp, üzerine 50 ml 2 N etanollü potasyum hidroksit katılmıştır. Cam balon geri soğutucuya (SGB-304/Soxhelet) bağlanmıştır. Yağ örnekleri burada 90 dakika ara sıra karıştırılarak kaynatılmıştır. Yağ berraklaştığında sabunlaşma tamamen sağlanmış olmaktadır. Kaynama bitiminde örnekler 30°C'ye soğutulmuştur. Yağ örnekleri ayırma hunisine aktarılmıştır. Aktarılan yağ balonu da 100 ml saf su ile yıkanmıştır ve ayırma hunisine eklenmiştir. Ayırma hunisi içerisindeki yağ örneğine 80 ml dietil eter katılarak 1 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sırasında arada huninin kapağı açılarak içeride oluşan gaz alınmıştır. Ayırma hunisi faz ayrımının gerçekleşmesi için düzeneğe yerleştirilmiştir. Faz ayrımının tamamen gerçekleştirilmesi için 15 dakika beklenmiştir. Sabunlaşan (alt faz) balona aktarılmıştır. Diğer sabunlaşmayan (üst faz) ise içerisinde 40 ml distile su bulunan 2. ayırma hunisine alınmıştır. 2. Huni içerisine 50 ml distile su katılıp huninin ağzı kapatılıp 1 dakika boyunca kuvvetlice çalkalanmıştır. Faz ayrımı için 5 dakika beklenilmiştir her defasında alt faz atılmıştır. Yıkama işlemi 3 defa tekrar edilmiştir. Yıkama suyuna %1'lik fenolftaleyn indikatörü katılmıştır renk değişimi olmadığında yıkama işlemi tamamlanmış oldu.

Ayırma hunisindeki çözelti daha önceden darası alınmış yağ balonuna aktarılmıştır. Yağ balonu vakumlu evaporatöre (Heidolph Rotavapor, Almanya) bağlanarak buharlaşma

gerçekleştirilmiştir. Yağ balonları 105°C etüvde 1 saat tutulmuştur. Daha sonra sabit sıcaklığa gelmesi için desikatöre konulmuştur. Sabit sıcaklığa gelen yağ balonlarının tartım işlemi yapılmıştır. Sabunlaşmayan madde miktarı aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır;

$$\text{Sabunlaşmayan maddeler (\%)} = [(m1 - m0) / m] * 100$$

m= Örnek ağırlığı (g)

m1= Yağ balonunun darası (g)

m2= Yağ balonu ve kalıntının miktarı (g)

### **3.2.6. Bileşim Analizleri**

Soğuk pres greyfurt çekirdek yağının bileşim analizleri; yağ asidi bileşimi, sterol bileşimi, tokoferol bileşimi ve fenolik madde bileşimi analizleri yapılmıştır.

#### **3.2.6.1. Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi**

Yağ asidi bileşimi; literatürde yer alan David ve ark. (2005)'da kullandığı metot ile tespit edilmiştir. Çekirdek yağının metil esterini hazırlamak için ilk olarak test tüpüne 100 mg yağ tartılıp, üzerine 10 ml hekzan katılarak 30 saniye boyunca vorteksleme (Heidolph Reax top, Heidolph, Almanya) işlemi yapılmıştır. Yağın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra 100 µl 2 N etanollü KOH katılmıştır ve tekrardan vorteksleme işlemi yapılmıştır. Son olarak tüpler 15 dakika santrifüjde tutularak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Üstteki berrak faz cihaza verilmek üzere viallere alınmıştır. GC (Gaz Kromatografi) cihazına vialler yerleştirilerek yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir. GC cihazı çalışma koşulları tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1. Yağ asitleri kompozisyonun belirlenmesi için GC çalışma koşulları

GC sistemi	Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü (FID) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Otomatik örnekleyici	Agilent G4513A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Kolon	HP-88, 100 m x 0,25 mm çap x 0,2 mikrometre film kalınlığı (J&W Scientific Co, CA, ABD)
Inlet sıcaklığı	250 °C
Enjeksiyon hacmi	1 mikrolitre
Split oranı	1/50
Taşıyıcı gaz	Hidrojen
Akış hızı	2 mL/dk
Termal program	120 °C'de 1 dk, 10 °C/dk ile 175 °C ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme, 5 °C/dk ile 210 °C ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme, 5 °C/dk ile 230 °C ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme
Dedektör sıcaklığı	280 °C
Dedektör gazları	Hidrojen, 40 mL/dk; kuru hava, 450 mL/dk

Yağ asidi kompozisyonun tespit edilmesi amacıyla; laboratuvarımızda bulunan referans yağ asidi metil esterler bileşimi (Supelco, Bellefonte, PA, ABD) aynı parametrelerde GC cihazında analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda piklerin oluşma sürelerine karşılık bulunan yağ asitleri tespit edilmiştir.

### 3.2.6.2. Sterol Bileşiminin Belirlenmesi

Greyfurt çekirdek yağında sterol bileşimi TSE EN ISO 12228 (TSE, 1999) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Cam yağ balonuna %0,2'lik  $\alpha$ -kolestanol çözeltisinden 500  $\mu$ l katılmıştır. Yağ balonundaki  $\alpha$ -kolestanol azot gazı yardımıyla uçurulmuştur. Yağ balonlarına tartılan çekirdek yağına 3.6.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarı tayininde uygulanan aşamalar yapılmıştır. Bu aşamaların sonunda yağ balonları desikatörde bekletilmiştir. Sterol bileşimi analizinin devamında silika plakalar şartlandırılmıştır. Şartlama işlemi; %0,2 N etanollü KOH çözeltisi ile dolu bir kap içerisine plakalar 10 saniye bekletilmiştir. Bekletme işlemi esnasında dalgalanma olmamasına dikkat edilmiştir. Silika plakalar dikkatli bir şekilde çıkartılıp 100°C 1 saat etüvde tutulmuştur. Desikatörden alınan yağ balonları sabunlaşmayan madde miktarına göre %5'lik etil asetat çözeltiyle çözündürülmüştür. Tamamen kuruyan plakaların üzerine örneklerin enjekte edilmesi için 5 nokta belirlenmiştir. Plaka üzerinde bir noktada standart %0,2'lik  $\alpha$ -kolestanol çözeltisi için belirlenmiştir.

Bu noktaların her birine 350  $\mu$ l çözündürülen örneklerden enjekte edilmiştir. Plakaların kuruması beklenilmiştir. Yürütme tankı içerisine 65:35 (v/v) oranında hekzan/dietil eter katılmıştır. Buhar basıncına gelmesi için yürütme tankının kapağı kapatıldı ve sıcaklık 15°C'ye kadar düşürülmüştür. Plakalar sterol şeritlerinin yükselmesi için yürütme tankı içerisine alınmıştır. Yürütme işlemi istenilen seviyeye geldiğinde plakalar yürütme tankından çıkartılmıştır. Plakaların kuruması için bekletilmiştir. Kuruyan plakalar üzeri %0,2'lik alkollü 2,7-dikloroflorosein çözeltisi püskürtme ile boyama işlemi yapılmıştır. Boyanın tam olarak kuruması için 103°C'de etüvde 30 dakika bekletilmiştir. Ultraviyole ışıkta 254-365 nm'de plakaların standart ile aynı hizada olan sterol bandı işaretlenerek plakadan kazınmıştır. Yıkama işlemi için kazınan parçacıklar No: 42 Whatman filtre kağıdı konulmuş huniye alınmıştır. Kazınan parçacıklar 3 kez sıcak dietil asetat ve dietil eter ile yıkanmıştır. Yıkama sonunda rotary balonunda biriken dietil asetat ve dietil eter evaporatörde dipte beyaz tortu kalıncaya kadar kurutulmuştur. Balon 1,8 ml hekzan ile çözündürülüp GC cihazına verilmek üzere viallere alınmıştır. Sterol bileşim analizi için GC cihazı çalışma koşulları tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 3. 2. Sterol kompozisyonun belirlenmesi için uygulanan GC çalışma koşulları

GC sistemi	Agilent 7890B Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Otomatik örnekleyici	Agilent G4513A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD)
Kolon	DB5, 30 m x 0,25 mm id x 0,10 µm film kalınlığı (J&W Scientific Co, CA, ABD)
Inlet sıcaklığı	290 °C
Enjeksiyon hacmi	1 mikrolitre
Split oranı	1/100
Taşıyıcı gaz	Hidrojen
Akış hızı	0,8 mL/dk
Termal program	60 °C'de 2 dk, 40 °C/dk ile 220 °C ve bu sıcaklıkta 1 dk bekleme, 5 °C/dk ile 310 °C ve bu sıcaklıkta 30 dk bekleme
Dedektör sıcaklığı	300 °C
Dedektör gazları	Hidrojen - 30 mL/dk; Kuru hava - 400 mL/dk

### 3.2.6.3. Tokoferol Bileşiminin Belirlenmesi

Greyfurt çekirdek yağında tokoferol bileşimi Grilo Camara ve ark. (2014)'nın oluşturduğu metot üzerinde birkaç değişim yapılarak tokoferol miktarı tespit edilmiştir. Yağ örneklerinden 0,2 gr tartıldı üzerine 0,8 ml diklorometan katılmıştır. Yağın tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Viallere alınarak HPLC cihazına verilmiştir. Tokoferol bileşim analizi için HPLC cihazı çalışma koşulları Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3.Tokoferol kompozisyonun belirlenmesinde uygulanan HPLC çalışma koşulları

Kromatografi sistemi	Shimadzu Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
Degaz ünitesi	Shimadzu DGU-20A5R
Pompa ünitesi	Shimadzu LC-20A
Otomatik örnekleyici	Shimadzu SIL-20AHT
Kolon fırını	Shimadzu CTQ-10ASVP
Kolon	Inertsil ODS-3, 250 mm x 4,6 mm id x 5 µm film kalınlığı (GL Sciences Inc. Japonya)
Dedektör	Shimadzu RF-20A Floresans dedektör
Enjeksiyon hacmi	20 mikrolitre
Akış hızı	1,6 mL/dk
Mobil faz	Isokritik akış / metanol:su (97:3 v/v)
Kolon fırın sıcaklığı	30 °C
Dalga boyu	Ekstinsiyon (uyarım): 290 nm, emisyon (yayım): 330 nm

Yağ içeriğindeki alfa, beta, gama ve delta tokoferol içeriğinin belirlenmesi için aynı koşullarda laboratuvarımızda bulunan tokoferol standartlarının analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda tokoferol miktarı mg tokoferol/kg yağ olarak tespit edilmiştir.

#### **3.2.6.4. Fenolik Madde Bileşiminin Belirlenmesi**

Greyfurt çekirdek yağı fenolik madde bileşimi analizinin birinci aşamasında birkaç parametre üzerinde değişiklik yapılarak Vallverd-Queralt ve ark. (2014) tarafından oluşturulan metottan yararlanılmıştır. SPE (katı faz ekstraksiyonu) yöntemi kullanılmıştır. SPE kartuşlarına (Cnwbond, HC-C18 SPE kartuş, 6mL, Anpel, Shanghai) 5 ml metanol ve 5 ml hekzan ile yıkama yapılarak şartlandırılmıştır. Yağ örneklerinden 2 gr tartılarak 2 ml hekzanda çözündürülmüştür. Şartlandırılmış olan SPE kartuşlarına vakumlu ortamda çözündürülmüş yağ örnekleri yüklenmiştir. Kartuş apolar kısımların uzaklaştırılması için yıkama işlemi 5 ml hekzan ile yapılmıştır. Nitrojen gazıyla hekzan uzaklaştırılmıştır. SPE kartuşta tutunan fenolik bileşikler 10 ml metanolle yıkama işlemi yapılarak kazanılmıştır. Daha sonra 0,45 µm PTFE filtrelerden geçirilmiştir. Son olarak cihaza verilmek üzere viallere alınmıştır.

Analizin ikinci aşaması HPLC cihazına Aydeniz Güneser ve ark. (2018) oluşturulan metot girilmiştir ve analiz başlatılmıştır. Fenolik madde bileşimi analizi için HPLC cihazı çalışma koşulları Tablo 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 4. Fenolik bileşenlerin belirlenmesinde uygulanan HPLC çalışma koşulları

Kromatografi sistemi	Shimadzu Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (Shimadzu, Kyoto, Japonya)
Degaz ünitesi	Shimadzu DGU-20A5R (Shimadzu, Kyoto, Japonya)
Pompa ünitesi	Shimadzu LC-20A (Shimadzu, Kyoto, Japonya)
Otomatik örnekleyici	Shimadzu SIL-20AHT (Shimadzu, Kyoto, Japonya)
Kolon firması	Shimadzu CTQ-10ASVP (Shimadzu, Kyoto, Japonya)
Kolon	Zorbax Eclipse Plus C18 (250 mm x 4.6 mm id x 5µm film kalınlığı)
Kolon firması sıcaklığı	25 °C
Dedektör	Shimadzu PDA dedektör
Enjeksiyon hacmi	20 mikrolitre
Akış hızı	0,5 mL/dk
Mobil faz	Gradyent akış / mobil faz A (sülfürik asit:su, 2:99,8 v/v) ve mobil faz B (asetonitril).
Akış gradyentleri	0-18 dk 80A-20B;18-24 dk 70A-30B; 24-30 dk 60A-40B; 30-36 dk 50A-50B; 36-40 dk 40A-60B; 40-45 dk 45A-55B; 45-50 dk 35 A-65B; 50-52 dk 20A-80B; 52-54 dk 10A-90B; 54-70 dk 100 B; 70-72 dk 45 A-55B; 72-74 dk 80 A-20B
Dalga boyu	280 nm

### 3.2.7. Duyusal Tanımlama Testinin (QDA) Uygulanması

Seçilmiş olan 4 deneme grubundan elde edilen 4 örneğe duyusal tanımlama testi (QDA) (Meilgaard ve ark, 1991; Altuğ ve Elmacı, 2005; AOCS Cg 2-83) yapılmıştır. 23-47 yaşları arasında 6 kadın 4 erkek olmak üzere toplamda 10 panelist katılmıştır. Panel tek oturumda gerçekleştirilmiştir. Panele başlamadan önce panelistlere eğitim verilmiştir. Eğitim kapsamında panelistlere belirlenen parametreler ve puanlama ile ilgili bilgi verilmiştir. Duyusal tanımlama testinde belirlenen parametreler; çiğ sebze, saman, acı, buruk, mentol ve

gırtlakta yakıcılıktır. Puanlama da 0'dan (en az) 10'a (en baskın) kadar yapılmıştır. Panelde belirtilen parametrelerin referans standart tanımları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3. 5 Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Duyusal Tanımlayıcı Terimleri.

<b>Duyusal Terim</b>	<b>Referans Standart</b>
Çiğ sebze	Taze fasülye
Saman	Kuru saman
Acı	Kafein solüsyonu (%0,5)
Buruk	Alum solüsyonu (%0,1) veya Trabzon Hurması
Mentol	Mentollü şeker
Gırtlakta yakıcılık	Yuttuktan 30 sn sonra genizde bıraktığı etki

### **3.2.8. İstatistiksel Analizlerin Uygulanması**

Bu tez çalışmasında uygulanan tüm analiz sonuçları Minitab (2010) paket programı kullanılarak istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi (One-way ANOVA) ve çoklu karşılaştırma testi (Tukey) ile deneme grupları arasındaki farklılıklar saptanmıştır. Yapılan tüm fiziko-kimyasal ve bileşim analizleri ortalama  $\pm$  standart sapma (Ort $\pm$ STD) olarak verilmiştir. Duyusal tanımlama verileri ise ortalama  $\pm$  standart hata (Ort $\pm$ SE) olarak ifade edilmiştir.

## **BÖLÜM 4**

### **ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

#### **4.1. Greylfurt Çekirdek Yağının Uygulanan Muamele Sonrası Özellikleri**

Soğuk pres greylfurt çekirdek yağı örneklerine 4 grup altında 28 farklı muamele uygulanmıştır. Bu teknikler sonucunda bütün kontrol ve muamele gruplarının aletsel renk ölçümü, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, yağ kaybı (%) ve duyusal acılık skoru belirlenmiştir. Duyusal acılık skoru referans alınarak acılığı azaltan 4 teknik seçilmiştir. Seçilen en iyi 4 teknik ile parametreler değiştirilerek deneme grupları oluşturulmuştur. Deneme gruplarının da aletsel renk ölçümü, serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, yağ kaybı (%) ve duyusal acılık skoru belirlenmiştir. Bu analizler doğrultusunda optimum koşullar tespit edilmiştir.

Seçilen en iyi 4 deneme grubu ve kontrol örneğine fizkokimyasal, bileşim ve duyusal tanımlama testi yapılmıştır. Yapılan bu analizler sonucunda elde edilen veriler sırasıyla aşağıda gösterilmiş ve tartışılmıştır.

##### **4.1.1. Fizko-Kimyasal Özellikler**

Greylfurt çekirdek yağına uygulanan tüm muameleler sonrası belirlenen fizko-kimyasal özellikler Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Adsorbanlardan Elde Edilen Veriler

	L* değeri	a* değeri	b* değeri	Serbest Yağ Asitliği (% Linoleik)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Yağ Kaybı (%)	Duyusal Acılık Skoru
Kontrol	23,7 ± 0,9 <sup>b</sup>	-2,0 ± 0,02 <sup>a</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,1 <sup>b</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>c</sup>	-	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Aktif Karbon	23,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	-1,3 ± 0,02 <sup>c</sup>	6,12 ± 0,2	0,56 ± 1,1 <sup>b</sup>	7,2 ± 0,5 <sup>b</sup>	38,6 ± 0,01 <sup>a</sup>	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Celite	24,9 ± 0,4 <sup>ab</sup>	-1,8 ± 0,50 <sup>b</sup>	12,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	7,3 ± 0,9 <sup>b</sup>	6,5 ± 0,01 <sup>de</sup>	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Silika Jel 60	25,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	-1,9 ± 0,01 <sup>b</sup>	10,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,42 ± 0,2 <sup>c</sup>	5,3 ± 0,5 <sup>d</sup>	23,1 ± 0,01 <sup>b</sup>	8,0 ± 0,0 <sup>c</sup>
Dovex	24,9 ± 0,3 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,01 <sup>a</sup>	15,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	8,6 ± 0,9 <sup>ab</sup>	13,7 ± 0,01 <sup>c</sup>	8,4 ± 0,5 <sup>b</sup>
β-Siklodekstrin	25,2 ± 0,4 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,04 <sup>a</sup>	14,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,71 ± 0,2 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,9 ± 0,01 <sup>f</sup>	9,4 ± 0,5 <sup>a</sup>
Arap Zamkı	24,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,03 <sup>a</sup>	14,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,71 ± 0,2 <sup>a</sup>	5,6 ± 0,5 <sup>cd</sup>	6,7 ± 0,01 <sup>de</sup>	9,8 ± 0,4 <sup>a</sup>
Akasya Zamkı	24,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,03 <sup>a</sup>	15,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,71 ± 0,2 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>c</sup>	4,5 ± 0,01 <sup>e</sup>	9,4 ± 0,5 <sup>a</sup>
Kaolin	25,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	-2,1 ± 0,02 <sup>a</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	9,0 ± 0,5 <sup>a</sup>	7,2 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,8 ± 0,4 <sup>a</sup>
Kitin	24,8 ± 0,3 <sup>ab</sup>	-2,1 ± 0,06 <sup>a</sup>	11,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	8,3 ± 0,5 <sup>ab</sup>	12,3 ± 0,01 <sup>c</sup>	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Kitosan	24,9 ± 0,9 <sup>a</sup>	-1,7 ± 0,02 <sup>b</sup>	9,17 ± 0,3 <sup>bc</sup>	0,28 ± 0,0 <sup>d</sup>	9,0 ± 0,5 <sup>a</sup>	23,7 ± 0,01 <sup>b</sup>	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
AmberliteIR400	25,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	-1,7 ± 0,03 <sup>b</sup>	8,93 ± 0,1 <sup>bc</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	6,3 ± 0,5 <sup>c</sup>	7,8 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,8 ± 0,4 <sup>a</sup>
AmberliteIR120	25,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,1 ± 0,06 <sup>a</sup>	12,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	10,3 ± 0,5 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,01 <sup>f</sup>	9,6 ± 0,5 <sup>a</sup>
AmberliteXAD7	24,3 ± 0,6 <sup>b</sup>	-2,2 ± 0,03 <sup>a</sup>	11,9 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>b</sup>	8,3 ± 0,5 <sup>ab</sup>	7,6 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,0 ± 0,7 <sup>a</sup>
Halloysit	24,5 ± 0,4 <sup>b</sup>	-2,2 ± 0,02 <sup>a</sup>	12,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,74 ± 0,2 <sup>a</sup>	7,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	8,1 ± 0,01 <sup>d</sup>	8,6 ± 0,5 <sup>b</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır (p ≤ 0,05).

Çizelge 4. 2. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı MOF'lardan Elde Edilen Veriler

	L* değeri	a* değeri	b* değeri	Serbest Yağ Asitliği (%Li-noleik asit)	Peroksit Sa-yısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Yağ Kaybı (%)	Duyusal Acı-lık Skoru
Kontrol	23,7 ± 0,9 <sup>b</sup>	-2,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,1 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>c</sup>	-	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
MIL-101	25,2 ± 0,5 <sup>a</sup>	-1,5 ± 0,0 <sup>d</sup>	8,1 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>b</sup>	10,3 ± 0,5 <sup>b</sup>	15,9 ± 0,01 <sup>b</sup>	6,8 ± 0,8 <sup>c</sup>
HKUST-1 MOF	25,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	-1,8 ± 0,1 <sup>c</sup>	8,9 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,0 ± 0,5 <sup>b</sup>	3,6 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,0 ± 1,0 <sup>a</sup>
MIL-53 MOF	24,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	-1,8 ± 0,1 <sup>c</sup>	10,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>a</sup>	12,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	39,7 ± 0,01 <sup>a</sup>	9,0 ± 1,0 <sup>a</sup>
γ-CD MOF	25,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	14,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>b</sup>	7,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	11,2 ± 0,01 <sup>c</sup>	8,4 ± 0,9 <sup>b</sup>
MIL-100 MOF	25,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,8 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>b</sup>	9,6 ± 0,5 <sup>b</sup>	2,9 ± 0,01 <sup>e</sup>	9,4 ± 0,9 <sup>a</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır (p ≤ 0,05).

Çizelge 4. 3. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Katalistlerden Elde Edilen Veriler

	<b>L* değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b>Serbest Yağ Asitliği (%Li-noleik)</b>	<b>Peroksit Sa-yısı (meqO<sub>2</sub>/kg)</b>	<b>Yağ Kaybı (%)</b>	<b>Duyusal Acı-lık Skoru</b>
Kontrol	23,7 ± 0,9 <sup>b</sup>	-2,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,1 <sup>b</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>d</sup>	-	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Nikel Katalist	21,7 ± 2,3 <sup>c</sup>	-0,5 ± 0,3 <sup>c</sup>	5,4 ± 1,6 <sup>c</sup>	0,42 ± 0,2 <sup>c</sup>	12,0 ± 0,9 <sup>a</sup>	61,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	8,8 ± 1,3 <sup>b</sup>
Sodyum Metoksit	25,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	14,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,28 ± 0,0 <sup>d</sup>	11,6 ± 0,4 <sup>a</sup>	11,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	9,2 ± 0,4 <sup>ab</sup>
Krom (III) Oksit	23,8 ± 0,4 <sup>b</sup>	-0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	2,8 ± 0,2 <sup>d</sup>	0,85 ± 0,0 <sup>a</sup>	8,6 ± 0,0 <sup>c</sup>	51,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	9,2 ± 1,3 <sup>a</sup>
Metalik Krom Talaşı	23,5 ± 0,3 <sup>b</sup>	-1,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	12,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>d</sup>	10,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	6,7 ± 0,0 <sup>d</sup>	8,6 ± 1,1 <sup>b</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

Çizelge 4. 4. Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığını Gidermede Kullanılan Farklı Ekstraksiyon Tekniklerinden Elde Edilen Veriler

	<b>L* değeri</b>	<b>a* değeri</b>	<b>b* değeri</b>	<b>Serbest Yağ Asitliği (%Li-noleik)</b>	<b>Peroksit Sa-yısı (meqO<sub>2</sub>/kg)</b>	<b>Yağ Kaybı (%)</b>	<b>Duyusal Acı-lık Skoru</b>
Kontrol	23,7 ± 0,9 <sup>b</sup>	-2,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,56 ± 0,1 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>d</sup>	-	10,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Asitle Yı-kama	25,7 ± 0,3 <sup>a</sup>	-1,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	6,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>a</sup>	11,0 ± 0,5 <sup>b</sup>	47,3 ± 0,01 <sup>c</sup>	6,4 ± 0,5 <sup>c</sup>
Hidratasyon	23,9 ± 0,4 <sup>b</sup>	-0,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	2,8 ± 0,2 <sup>d</sup>	0,56 ± 0,0 <sup>a</sup>	8,3 ± 0,5 <sup>c</sup>	35,3 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,8 ± 0,5 <sup>b</sup>
Salamura Hidratasyonu	25,1 ± 0,3 <sup>a</sup>	-1,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	9,9 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>c</sup>	11,7 ± 0,5 <sup>b</sup>	27,3 ± 0,01 <sup>e</sup>	9,8 ± 0,5 <sup>b</sup>
Kostik Yı-kama	24,7 ± 1,2 <sup>a</sup>	-0,2 ± 0,0 <sup>d</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>d</sup>	0,42 ± 0,2 <sup>b</sup>	15,7 ± 0,5 <sup>a</sup>	66,7 ± 0,01 <sup>a</sup>	5,0 ± 0,7 <sup>c</sup>
Etanolle Yı-kama	24,9 ± 1,0 <sup>a</sup>	-1,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	7,2 ± 0,2 <sup>c</sup>	0,27 ± 0,0 <sup>c</sup>	8,3 ± 0,5 <sup>c</sup>	63,3 ± 0,01 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,7 <sup>d</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

Çizelge 4. 5. Seçilen Muamelelerde Optimum İşlem Parametrelerinin Belirlenmesi

		L* değeri	a* değeri	b* değeri	Serbest Yağ Asitliği (%Li-noleik)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Yağ Kaybı (%)	Duyusal Acı-lık Skoru
1.GRUP								
Silika Jel-60 (S360)	15 gr yağ / 0,45 gr S360 / Oda sıcaklığı / 1 saat	25,1 ± 0,0	-1,9 ± 0,01	10,6 ± 0,03	0,42 ± 0,2	5,3 ± 0,5	23,1 ± 0,01	8,0 ± 0,0
	15 gr yağ / 3 gr S360 / Oda sıcaklığı / 3 saat	25,9 ± 0,6	-0,5 ± 0,02	5,2 ± 0,02	0,42 ± 0,2	13,3 ± 1,9	46,3 ± 0,01	1,0 ± 0,0
	<b>15 gr yağ / 3 gr S360 / 50°C'de / 3 saat</b>	26,3 ± 0,1	-0,54 ± 0,01	5,06 ± 0,04	0,28 ± 0,0	16,1 ± 0,9	44,5 ± 0,01	1,0 ± 0,0
	15 gr yağ / 3 gr S360 / 80°C'de / 3 saat	26,4 ± 0,2	-0,3 ± 0,02	3,7 ± 0,02	0,28 ± 0,0	17,6 ± 1,4	46,6 ± 0,01	1,0 ± 0,0
2.GRUP								
MIL-101 MOF	15 gr yağ / 0,45 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 1 saat	25,2 ± 0,5	-1,5 ± 0,04	8,1 ± 0,03	0,27 ± 0,0	10,3 ± 0,5	15,9 ± 0,0	6,8 ± 0,8
	<b>15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat</b>	26,2 ± 1,1	-1,4 ± 0,01	8,4 ± 0,07	0,42 ± 0,2	14,6 ± 0,9	34,9 ± 0,0	1,8 ± 1,1
	15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / 50°C'de / 3 saat	25,3 ± 0,5	-0,65 ± 0,04	4,3 ± 0,06	0,28 ± 0,0	11,3 ± 1,8	71,4 ± 0,0	1,4 ± 0,5
	15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / 80°C'de / 3 saat	23,7 ± 0,7	-0,4 ± 0,03	3,56 ± 0,1	0,42 ± 0,2	13,3 ± 1,2	72,1 ± 0,1	1,8 ± 0,8

Çizelge 4. 5.'in Devamı

		L değeri	a* değeri	b* değeri	Serbest Yağ Asitliği (%Linoleik)	Peroksit Sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Yağ Kaybı (%)	Duyusal Acılık Skoru
<b>3.GRUP</b>								
Kostik Yıkama (%10 NaOH)	15 gr yağ /0,75 gr NaOH Çözeltilisi /Oda sıcaklığı/1 saat	24,7 ± 1,2	-0,2 ± 0,05	2,2 ± 0,14	0,42 ± 0,2	15,7 ± 0,5	66,7 ± 0,01	5,0 ± 0,7
	<b>15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltilisi/Oda sıcaklığı/1 saat</b>	25,9 ± 0,2	-2,2 ± 0,03	11,8 ± 0,02	0,42 ± 0,2	19,6 ± 1,4	47,4 ± 0,01	4,8 ± 1,3
	15 gr yağ / 2,5 gr × 3 NaOH Çözeltilisi / 50°C'de /1 saat	25,9 ± 0,2	-1,98 ± 0,08	10,8 ± 0,05	0,28 ± 0,0	14,6 ± 0,9	49,9 ± 0,01	4,8 ± 1,4
	15 gr yağ / 2,5 gr × 3 NaOH Çözeltilisi/80°C'de /1 saat	25,9 ± 0,2	-1,8 ± 0,04	8,8 ± 0,50	0,42 ± 0,2	18,3 ± 0,5	64,7 ± 0,01	4,6 ± 1,3
<b>4.GRUP</b>								
Etanolle Yıkama	15 gr yağ /50 ml Etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika	24,9 ± 1,0	-1,1 ± 0,05	7,2 ± 0,20	0,27 ± 0,01	8,3 ± 0,5	63,3 ± 0,01	2,0 ± 0,7
	<b>15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika</b>	26,1 ± 0,0	-1,4 ± 0,07	10,3 ± 0,03	0,28 ± 0,01	12,6 ± 0,9	39,1 ± 0,01	2,4 ± 0,54
	15 gr yağ /20 ml × 3 etanol/50°C'de/30 dakika	26,1 ± 0,4	-1,2 ± 0,03	8,4 ± 0,06	0,28 ± 0,01	15,6 ± 1,4	41,8 ± 0,01	2,6 ± 0,54
	15 gr yağ /20 ml × 3 etanol / 50°C'de /1 saat	26,3 ± 0,0	-1,4 ± 0,08	9,38 ± 0,07	0,28 ± 0,01	16,6 ± 0,9	33,6 ± 0,01	2,6 ± 0,54

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır (p ≤ 0,05).

Çizelge 4. 6. Seçilen Parametrelerle Muamele Edilen Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Fizikokimyasal Özellikleri.

	Fiziksel Özellikler				Kimyasal Özellikler			
	L* değeri	a* değeri	b* değeri	Bulanıklık (NTU, 20 °C)	Serbest asitlik (% Linoleik)	Peroksit sayısı (meqO <sub>2</sub> /kg)	Sabunlaşma sayısı (mg KOH/g)	Sabunlaşmayan madde (%)
Kontrol	23,7 ± 0,9 <sup>b</sup>	-2,0 ± 0,02 <sup>b</sup>	11,9 ± 0,09 <sup>a</sup>	7,0 ± 0,1 <sup>d</sup>	0,56 ± 0,10 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,9 <sup>e</sup>	152,7 ± 2,8 <sup>c</sup>	1,9 ± 0,01 <sup>a</sup>
Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcaklığı/1 saat)	25,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	-2,2 ± 0,03 <sup>a</sup>	11,8 ± 0,02 <sup>a</sup>	7,0 ± 0,1 <sup>d</sup>	0,42 ± 0,2 <sup>b</sup>	19,6 ± 1,4 <sup>a</sup>	224,3 ± 2,1 <sup>a</sup>	1,8 ± 0,01 <sup>b</sup>
Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika)	26,1 ± 0,03 <sup>a</sup>	-1,4 ± 0,07 <sup>c</sup>	10,3 ± 0,03 <sup>b</sup>	8,0 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,28 ± 0,01 <sup>c</sup>	12,6 ± 0,9 <sup>d</sup>	154,8 ± 0,6 <sup>c</sup>	1,7 ± 0,01 <sup>c</sup>
MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)	26,2 ± 1,1 <sup>a</sup>	-1,4 ± 0,01 <sup>c</sup>	8,4 ± 0,07 <sup>c</sup>	101,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,42 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,6 ± 0,9 <sup>c</sup>	189,5 ± 1,1 <sup>b</sup>	1,8 ± 0,01 <sup>b</sup>
SJ60 (15 gr yağ / 3 gr S360 / 50°C'de / 3 saat)	26,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	-0,5 ± 0,01 <sup>d</sup>	5,06 ± 0,04 <sup>d</sup>	230,0 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,28 ± 0,01 <sup>c</sup>	16,1 ± 0,9 <sup>b</sup>	186,8 ± 0,7 <sup>b</sup>	0,6 ± 0,01 <sup>d</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

#### 4.1.1.1. Aletsel Renk Özelliklerinin Ölçüm Sonuçları

Soğuk pres greyfurt çekirdek yağına uygulanan tüm muameleler ile kontrol örneğine aletsel renk ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonucunda  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri tayin edilmiştir. Aletsel renk ölçümü neticesinde yapılan yorumlamalar kontrol örneği referans alınarak yapılmıştır. Aydınlik derecesinde ( $L^*$  değeri) gözle görülebilir bir değişim olmamıştır.  $L^*$  değerinde nikel katalist ile muamelede bir azalma görülürken silika jel 60 ile muamelede bir artış görülmüştür. Yapılan tüm muameleler sonucunda  $a^*$  değerinde sonuçlar negatif bulunmuştur. Yani çekirdek yağında yeşil renk daha baskınken kırmızı renkte bir azalma olduğunu görülmüştür. Yeşil renkte en fazla azalma silika jel 60 örneğinde görülmüştür. Son olarak  $b^*$  değerinde değişimler tespit edilmiştir. Yıkama grubunda sarılık derecesinde önemli azalmalar görülürken adsorban grubunda artışlar görülmüştür. Muamele sıcaklığı ve süresi arttıkça renk pigmentlerinde önemli azalmalar tespit edilmiştir. ( $p \leq 0,05$ )

Greyfurt çekirdek yağı ile ilgili Yılmaz (2017) tarafından yapılan araştırmada yağ farklı doğal ve MOF adsorbanlarıyla muameleye tabii tutulmuş bu muameleler sonucunda  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerinde en fazla azalma Amberlit XAD7 muamelesiyle gözlenmiştir. Yani farklı adsorban maddeler ile yağdan renk pigmentlerinin farklı düzeylerde uzaklaştırılması ve rengin değişmesi beklenen bir sonuçtur. Benzer değişim ekstraksiyon muamelelerinde de görülmüştür. Bunlarda da renk pigmentleri ekstraksiyon likitine difüzyon olup yağdan kısmen ayrılmışlardır.

#### 4.1.1.2. Bulanıklık Değerinin Sonuçları

Kontrol örneği ve seçilen 4 deneme grubunun bulanıklık değerleri tespit edilmiştir. Bulanıklığa çekirdek yağında bulunan basit, bileşik ve türev lipitler ile kalan su ve askıdaki katı partiküller neden olmaktadır. Kontrol örneği referans alındığında kostik ve etanol ile yıkama sonucu bulanıklık değerinde belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. En yüksek bulanıklık değeri silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele sonucu görülmüştür. Bulanıklık değerinin artmasının nedeni kullanılan yağdan adsorban madde partiküllerinin tamamen uzaklaştırılmaması olabilir.

Ege (2018) tarafından yapılan çalışmada greyfurt çekirdek yağı adsorbanlarla muamele edilmiş ve muameleler sonrasında bulanıklık değeri ölçülmüştür. Adsorpsiyon muamelelerinde bulanıklık değerlerinde azalış görülürken en fazla azaltan adsorban maddeler; zeolit, ticari ağartma toprağı ve  $\gamma$ -CD-MOF olmuştur.

#### 4.1.2.3. Serbest Yağ Asitliğinin Sonuçları

Yağın kalitesini belirleyen önemli kriterlerden biri serbest yağ asitliğidir. Uygulanan muameleler neticesinde yağda oluşan veya sayısı artmakta olan serbest yağ asitleri yağların bozulması durumunda bilgi verir (Nas ve ark., 2001). Greyfurt çekirdek yağında serbest asitlik linoleik asit cinsinden hesaplanmıştır çünkü kullanılan yağdaki ana yağ asidi linoleik asittir. Serbest yağ asitleri kontrol örneğinde çok az miktarda tespit edilmiştir. Yapılan muameleler sonucunda en büyük artış katalist grubunda Krom (III) Oksit ve adsorban grubunda Halloyosit ile muamelede görülmüştür. Serbest asitlik miktarındaki artma, muamele sırasında trigliserid hidrolizinden dolayı kaynaklanmış olabilir. MOF ve ekstraksiyon grubu örneklerinin genelinde serbest yağ asitlerinde bir azalış tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak yağda bulunan serbest yağ asitlerinin yüzeylere adsorpsiyonu ile uzaklaşması düşünülebilir. Son olarak seçilen 4 deneme grubu içerisinde etanolle yıkama ve silika jelle muamele en iyi sonucu vermiştir. Genel olarak soğuk preslenmiş bitkisel yağlarda serbest asitlik miktarı düşüktür. Adsorpsiyon kalitesi serbest asitlik miktarı ile bağlantılı olduğu düşünülebilir.

Yılmaz (2017) tarafından greyfurt çekirdek yağının acılığının giderilmesine yönelik yağ farklı adsorbanlar (XAD7, IR120, IR400, doğal sepiyolit, doğal zeolit ve doğal montmorillonit) ile muamele edilmiştir. Amberlite XAD7 ve doğal sepiyolit hariç diğer adsorbanlar ile muamelede anlamlı bir fark görülmemiştir. Bu çalışmanın sonuçları literatür ile uyumludur.

#### **4.1.2.4. Peroksit Sayısının Sonuçları**

Peroksit sayısı; yağlarda oluşan oksidasyon seviyesi hakkında bilgi verir. Başlangıçta 4 grup altında uygulanan 28 teknik içinde peroksit sayısı 5,3-15,7 meqO<sub>2</sub>/kg yağ arasında değerler almıştır. Kontrol örneği referans alınarak en fazla artış kostik ile yıkamada görülmüştür. Kostik ile yıkama sonucunda katım sıcaklığına bağlı olarak yağdaki bileşiklerle reaksiyona girerek oksitlenme seviyesini artırmış olabileceği değerlendirilmiştir.

Seçilen en iyi 4 tekniğin parametreleri değiştirilerek oluşturulan deneme örnekleri arasında belirlenen peroksit sayısı kontrol örneğine göre %12'lik azalma ile silika jel 60-1. deneme örneğinde görülmüştür. Silika jel 60 maddesi nem ve oksijen tutucu bir maddedir ve yağda oksijen ve sudan dolayı oluşan oksitlenmeyi azaltmış olabilir.

Son olarak seçilen en iyi deneme grupları arasında peroksit sayısı 12,6-19,6 meqO<sub>2</sub>/kg yağ arasında tespit edilmiştir. Kontrol örneğine kıyasladığımızda belli bir artış meydana gelmiştir. Peroksit sayısında artışın sebebi olarak adsorban katım oranı ve muamele süresinin artırılmış olmasında düşünülmüştür. Muamele süresinin daha uzun olması yağın daha fazla

oksijen ile teması anlamına gelmektedir. TGK (2012)'ya göre soğuk pres yağlarda peroksit sayısında alt limit 4, üst limit 15 meqO<sub>2</sub>/kg yağdır.

Ege (2017) tarafından greyfurt çekirdek yağı MOF (Ti-MOF, Cr-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF, Al-MOF, Zn-MOF, Mg MOF ve ZIF-8) ve adsorban (ağartma toprağı, zeolit ve sepiyolit) maddelerle muamele edilmiştir. Uygulanan muameleler sonucunda peroksit sayısında sadece Cr-MOF ile muamelede belli bir düşüş sağlanmıştır.

#### **4.1.2.5. Sabunlaşma Sayısının Sonuçları**

Greyfurt çekirdek yağında sabunlaşma sayısı; son aşamada seçilen 4 deneme grubu ve kontrol örneğı üzerinden tespit edilmiştir. Sabunlaşma sayısının bulunması yağın saflığı hakkında bilgi sağlamaktadır. Sabunlaşma sayısında kontrol grubuna kıyaslandığında, en fazla artış kostik ile yıkama örneğinde %68 oranda, en az artış ise etanol ile yıkama örneğinde %2'lik oranda görülmüştür. Yağın muamele edildiğı deneme gruplarında alkali yapı ne kadar çok olursa sabunlaşma sayısının arttırabileceğı değerlendirilmiştir.

Yılmaz (2017)'de yapılan çalışmada kontrol örneğinin sabunlaşma miktarı düşük miktarda bulunmuştur. Adsorbanlar ile muamele sonucunda sabunlaşma sayısı tespit edilememiştir. Bu durum uygulanan absorbanların yağ örneklerinin fizikokimyasal özelliklerinde bazı iyileşmeler sağladığını göstermiştir.

#### **4.1.2.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarının Sonuçları**

Greyfurt çekirdek yağında sabunlaşmayan madde sayısı da 4 deneme grubu ve kontrol örneğı üzerinden tespit edilmiştir. Çekirdek yağının yapısında bulunan fakat sabun oluşturmayan lipit yapılı bileşiklerin (alifatik alkoller, steroller, pigmentler vb.) toplam miktarının tespit edilmesini sağlayan bir ölçüttür. Kontrol örneğinde sabunlaşmayan madde miktarı %1,95 olarak bulunmuştur. Sabunlaşmayan madde miktarında görülen en çok azalma silika jel 60 ile muamele sonucu %0,62 olarak tespit edilmiştir. Silika jel 60 güçlü adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Yağda acılığa neden olan bileşikleri adsorbe etmenin yanı sıra sterol, fenolik madde, tokoferol gibi yağın bileşenlerinde de da kayıplara neden olabileceğı düşünülmüştür. Diğer iki deneme grubunda istatistiksel olarak çok büyük bir fark gözlenmemiştir.

### 4.1.3. Bileşim Analizleri

#### 4.1.3.1. Yağ Asidi Bileşiminin Sonuçları

Çekirdek yağının 4 deneme grubu ve kontrol örneği üzerinden tespit edilen yağ asidi bileşimi Çizelge 4. 7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 7. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Yağ Asidi (%) Kompozisyonu.

	Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik
Kontrol	33,9 ± 0,7 <sup>a</sup>	1,8 ± 0,1 <sup>c</sup>	27,0 ± 0,6 <sup>a</sup>	37,1 ± 1,7 <sup>a</sup>
Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcak- lığı/1 saat)	34,4 ± 3,2 <sup>a</sup>	3,3 ± 0,3 <sup>a</sup>	27,1 ± 0,6 <sup>a</sup>	35,1 ± 2,3 <sup>b</sup>
Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 da- kika)	35,4 ± 1,2 <sup>a</sup>	3,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	27,1 ± 0,8 <sup>a</sup>	34,2 ± 0,1 <sup>b</sup>
MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)	36,3 ± 0,9 <sup>a</sup>	2,2 ± 1,4 <sup>b</sup>	22,9 ± 6,4 <sup>b</sup>	38,6 ± 0,8 <sup>a</sup>
SJ60 (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C’de / 3 saat)	34,1 ± 0,6 <sup>a</sup>	3,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	27,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	34,5 ± 0,7 <sup>b</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

Greyfurt çekirdek yağında temel yağ asitlerinden palmitik, stearik, oleik, linoleik asit tespit edilmiştir. Çekirdek yağında belirlenen yağ asitlerinin bulunma seviyeleri linoleik asit>palmitik asit>oleik asit>stearik asit şeklindedir. Kontrol örneğinde palmitik asit %33,9, stearik asit %1,8, oleik asit %27,01 ve linoleik asit %37,1 olarak belirlenmiştir. Kontrol örneğine göre yapılan muameleler sonucunda yağ asidi bileşiminde istatistiksel olarak büyük fark görülmemiştir. Yağ asidi kompozisyonunda birçok etmene bağlı olarak değişim meydana gelebilmektedir. Deneme grupları arasında kontrol örneğine kıyasla ufak farkların olmasının sebebi reaksiyonların farklı parametrelerde gerçekleşmesinden dolayı olabilir. Uygulanan muameleler sonucu yağa özgü yağ asidi kompozisyonunun herhangi bir farklılık gözlenmemiştir. Farklılık gözlenmemesinin nedeni yağ örneklerinde interesterifikasyon olayının gerçekleşmesine yönelik bir muamelede bulunulmamış olmasıdır.

Yılmaz (2017)'de greyfurt çekirdek yağı kompozisyonu belirlenmiştir. Belirlenen yağ asitleri en fazla linoleik asit, palmitik asit, oleik asit, linolenik asit ile stearik asittir. Bir diğer çalışmada ise narenciye çekirdek yağlarının yağ asidi bileşimlerinde sırasıyla linoleik asit %35,6; oleik asit %27,1; linolenik asit %8,6; palmitik asit %23,7 ve stearik asit %5,0 oranında tespit edilmiştir (Romero ve ark., 1988). Bulduğumuz sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Greyfurt çekirdek yağının elzem yağ asitlerini önemli düzeyde içerdiği ve fonksiyonel gıda olmaya aday olabileceği görülmüştür.

#### **4.1.3.2. Sterol Bileşiminin Sonuçları**

Bitkisel yağlarda bulunan steroller sabunlaşmayan maddelerin içinde bulunan önemli bileşenlerdendir. Steroller serbest formda ya da yağ asitleriyle esterleşmiş olarak yer alırlar (Kochhar, 1983). Tüm bitkisel yağlar kendine has bir sterol bileşimine sahiptir. Sterol bileşiminin bilinmesi bitkisel yağda herhangi bir taşıyıcı yapıya yapılmadığı hakkında bize bilgi verir. Greyfurt çekirdek yağının 4 deneme grubu ve kontrol örneği üzerinden tespit edilen sterol bileşimi Çizelge 4. 8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 8. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Sterol (mg/100 g) Kompozisyonu.

	<b>Kolesterol</b>	<b>Kampesterol</b>	<b>Stigmasterol</b>	<b>Brassikasterol</b>	<b>β-Sitosterol</b>	<b>Toplam Sterol</b>
Kontrol	2,7 ± 0,6 <sup>c</sup>	5,4 ± 0,3 <sup>a</sup>	1,9 ± 0,6 <sup>a</sup>	23,7 ± 0,5 <sup>a</sup>	158,4 ± 4,5 <sup>a</sup>	192,1 <sup>a</sup>
Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcaklığı/1 saat)	5,3 ± 0,4 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,09 <sup>c</sup>	0,4 ± 0,06 <sup>c</sup>	3,8 ± 0,3 <sup>c</sup>	24,4 ± 1,6 <sup>c</sup>	35,3 <sup>c</sup>
Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika)	2,3 ± 0,08 <sup>c</sup>	0,7 ± 0,05 <sup>d</sup>	0,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	0,5 ± 0,02 <sup>e</sup>	4,3 ± 0,1 <sup>e</sup>	8,1 <sup>e</sup>
MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sı- caklığı / 3 saat)	0,3 ± 0,3 <sup>d</sup>	0,4 ± 0,4 <sup>d</sup>	0,4 ± 0,5 <sup>c</sup>	1,6 ± 2,06 <sup>d</sup>	10,2 ± 7,1 <sup>d</sup>	12,9 <sup>d</sup>
SJ60 (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C'de / 3 saat)	4,5 ± 0,09 <sup>b</sup>	2,8 ± 0,3 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,09 <sup>b</sup>	12,3 ± 0,5 <sup>b</sup>	79,2 ± 2,3 <sup>b</sup>	100,2 <sup>b</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

Greyfurt çekirdek yağının sterol kompozisyonunda 5 farklı sterol tespit edilmiştir. Tespit edilen steroller; Kolesterol, Kampesterol, Stigmasterol, Brassikasterol ve  $\beta$ -Sitosterol'dür. Sterol analizinde kontrol örneğinde tespit edilen kolesterol miktarı 2,72 mg/100g'dır. Uygulanan muameleler sonucunda kostik ve silika jel 60 ile muamelede bir miktar artma olurken en fazla azalma MOF-101 ile muamele sonucu gerçekleşmiştir. Kontrol örneğinde tespit edilen Kampesterol miktarı 5,4 mg/100g'dır. Yapılan muameleler sonucunda tüm örneklerde Kampesterol miktarında azalmalar görülürken en fazla azalma yağın MOF-101 ile muamelesinde görülmüştür. Kontrol örneğinde tespit edilen Stigmasterol miktarı 1,9 mg/100g'dır. Yapılan muameleler sonucu Stigmasterol miktarında azalmalar tespit edilmiştir. Kontrol örneğinde tespit edilen Brassikasterol miktarı 23,7 mg/100g'dır. Yapılan muameleler sonucu Brassikasterol miktarında önemli miktarda azalmalar meydana gelirken en az azalma silika jel 60 muamele örneğinde gözlemlenmiştir. Son olarak kontrol örneğinde tespit edilen  $\beta$ -Sitosterol miktarı 158,4 mg/100g ve yağda en baskın bulunan bitki sterolüdür. Yapılan muameleler sonucu  $\beta$ -Sitosterol miktarında önemli azalmalar meydana gelmiştir. En fazla azalma etanolle yıkama sonucu tespit edilmiştir.

Uygulanan muameleler sonucu kontrol örneğine kıyasla en fazla azalma etanolle yıkama sonucunda gerçekleşmiştir. Etanol bir çözücü olmasından dolayı sterol bileşiminin bozulmasına ve önemli kayıplara neden olmuş olabilir. Soğuk pres yağ üretiminde rafinasyon işlemi uygulanmadığından dolayı sterol bileşimi korunmaktadır. Fakat birtakım azalmalar meydana gelmektedir. Azalma olmasının nedeni muamele edilen maddelerin adsorblanma özelliğine ve uygulanan parametrelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Greyfurt çekirdek yağına hâkim olan sterol çeşidi  $\beta$ -Sitosteroldür. Yılmaz (2017) tarafından yürütülmüş bir çalışmada soğuk pres sıkım greyfurt çekirdek yağında en fazla bulunan ilk üç sterol çeşidi  $\beta$ -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneğinde tespit edilen sterol içeriği ve miktarı literatürdeki çalışmalara benzer bulunmuştur.

Tüketiciler yemeklik yağ seçimlerinde sağlık açısından faydalı olduğundan dolayı sterol içeriği yüksek yağları tercih etmektedirler. Bu çalışmanın amacı yağın acı tadını azaltırken diğer taraftan yağın sterol gibi önemli bileşenlerindeki kayıpları en az seviyede tutmaktır.

#### **4.1.3.3. Tokoferol Bileşiminin Sonuçları**

Çekirdek yağının 4 deneme grubu ve kontrol örneği üzerinden tespit edilen tokoferol bileşimi Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Antioksidan özellikte olan tokoferoller oksidasyon oluşumunu engellemesinin yanı sıra yağın biyolojik etkinliğinin de artmasını sağlar (Jiang,

2014). Çekirdek yağında 4 tokoferol formu tespit edilmiştir. Tespit edilen tokoferol formları;  $\alpha$ -Tokoferol,  $\beta$ -Tokoferol,  $\gamma$ -Tokoferol ile  $\delta$ -Tokoferoldür. Kontrol örneğinde  $\alpha$ -Tokoferol,  $\beta$ -Tokoferol,  $\gamma$ -Tokoferol ve  $\delta$ -Tokoferol miktarı sırasıyla 225,7; 20,8; 8,2; ve 27,3 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kontrol örneği tokoferol içeriği referans alınarak deneme grupları tokoferol içerikleri kıyaslanmıştır.  $\alpha$ -Tokoferol miktarı uygulanan muameleler sonucu 74,5-208,03 mg/kg arasında değer alırken en çok azalma etanol ile yıkama örneğinde görülmüştür. Etanol ile yıkama esnasında oksidasyon gerçekleşmiş ve  $\alpha$ -Tokoferol yıkıma uğramış olabilir veya tokoferol etanole geçmiş olabilir.  $\beta$ -Tokoferol miktarı uygulanan muameleler sonucu 1,45-19,03 mg/kg arasında değer alırken en çok azalma silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele sonucu gözlenmiştir.  $\gamma$ -Tokoferol miktarı uygulanan muameleler sonucu 7,62-8,1 mg/kg arasında değer alırken örnekler arasında büyük bir fark tespit edilememiştir.  $\delta$ -Tokoferol miktarı uygulanan muameleler sonucu 0,06-22,36 mg/kg arasında değer alırken en çok azalma sırasıyla silika jel 60 ve MOF 101 ile muamele sonucu görülmüştür. Etanolle yıkama örneğinde de belli bir miktar azalma görülürken kostik ile yıkama örneğinde fark görülmemiştir.

Toplam tokoferol miktarındaki en büyük azalma silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele sonucu görülmüştür. Silika jel 60 maddesinin adsorbe etme kapasitesi yüksek olduğundan dolayı tokol formlarının adsorbe edebileceği ön görülmüştür. MOF-101 içerdiği Cr metali ısının etkisiyle izomerisyon reaksiyonlarını katalizlediği değerlendirilmiştir.

İnan (2011) tarafından tokoferol içeriği ölçülen greyfurt çekirdek yağının  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tokoferol miktarları sırasıyla 342,40; 0,01; 0,10 ve 0,00 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yaptığımız çalışmada  $\delta$ -tokoferol miktarı bu çalışmaya göre daha yüksek çıkmıştır. Bu farklılık greyfurt çekirdek türünün farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bir başka çalışmada ise greyfurt çekirdek yağında  $\alpha$ -tokoferol 380,0,  $\beta$ -tokoferol 43,41 ve  $\gamma$ -tokoferol 9,08 mg/kg bulunmuştur (Anwar ve ark., 2008). Bulgular bu çalışma ile uyumlu bulunmuştur.

Çizelge 4. 9. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Tokoferol (mg/kg) Kompozisyonu

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

	$\alpha$ -Tokoferol	$\beta$ -Tokoferol	$\gamma$ -Tokoferol	$\delta$ -Tokoferol
Kontrol	225,7 $\pm$ 8,4 <sup>a</sup>	20,8 $\pm$ 2,8 <sup>a</sup>	8,2 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>	27,3 $\pm$ 3,8 <sup>a</sup>
Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr $\times$ 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcaklığı/1 saat)	166,2 $\pm$ 1,1 <sup>d</sup>	19,0 $\pm$ 2,2 <sup>a</sup>	8,0 $\pm$ 0,6 <sup>a</sup>	22,3 $\pm$ 4,7 <sup>b</sup>
Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml $\times$ 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika)	74,5 $\pm$ 5,7 <sup>e</sup>	11,4 $\pm$ 1,4 <sup>b</sup>	7,6 $\pm$ 0,9 <sup>ab</sup>	6,7 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>
MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)	189,8 $\pm$ 4,4 <sup>c</sup>	3,9 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>	8,0 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>d</sup>
SJ60 (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C'de / 3 saat)	208,0 $\pm$ 4,9 <sup>b</sup>	1,4 $\pm$ 0,1 <sup>d</sup>	8,1 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>	0,06 $\pm$ 0,0 <sup>e</sup>

Yağdaki tokoferol içeriği birçok etmene bağlı olarak değişim halindedir (İşleroğlu ve ark., 2005). Kısacası uygulanan muamelelerde kullanılan maddelere ve parametrelerin değişimine bağlı olarak tokoferol içerikleri farklılık göstermiştir.

#### **4.1.3.4. Fenolik Madde Bileşiminin Sonuçları**

Fenolik bileşikler; tek veya çok sayıda hidroksil grubunu (-OH) benzen halkasında barındıran bileşiklerdir (Dey ve Harborne 1989). Bitkisel yağların duyuusal özelliklerini belirlemede etkili olan bileşiklerdir. Turunçgillerde bulunan bazı fenolik bileşiklerin acılığa yol açtığı görülmüştür (Yılmaz, 2017). Greylfurt çekirdek yağının 4 deneme grubu ve kontrol örneği üzerinden tespit edilen fenolik madde bileşimi Çizelge 4. 10'de gösterilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 6 farklı fenolik bileşik tespit edilmiştir. Tespit edilen fenolik bileşikler; naringin, naringenin, hesperidin, neohesperidin, kaempferol ve eriocitrindir. Kontrol örneği naringin miktarı 102,6 mg/kg'dır. Uygulanan muameleler sonucunda naringin miktarında belirli azalmalar görülürken silika jel 60 muamele örneğinde hiç naringin tespit edilememiştir. Silika jel yağın acılığına neden olan maddeleri adsorbe etmesiyle birlikte fenolik maddeleri de adsorbe etmiştir.

Kontrol örneği naringenin miktarı 79,1 mg/kg'dır. Uygulanan muameleler sonucunda naringenin miktarında belirli azalmalar görülürken etanolle yıkama örneğinde tespit edilememiştir. Etanolün aynı zamanda çözücü olma özelliğinden dolayı fenolik maddelerin de tespit edilemeyecek kadar azalmasına neden olduğu düşünülebilir.

Kontrol örneği hesperidin ve neohesperidin miktarı sırasıyla 31,04 ve 148,3 mg/kg olarak belirlenmiştir. Uygulanan muameleler sonucunda hesperidin ve neohesperidin bileşenleri yalnızca MOF-101 ile muamele sonucu tespit edilmiştir. MOF yapısı gereği seçici özelliği sahiptir. Bundan dolayı yağda fenolik madde kompozisyonunda çok az tahribe sebep olabileceği görülmüştür.

Kontrol örneği koempferol miktarı 89,3 mg/kg'dır. Uygulanan muameleler sonucunda koempferol miktarındaki en fazla azalma etanol ile muamele sonucu gözlenmiştir.

Son olarak kontrol örneği eriocitrin miktarı 53,2 mg/kg'dır. Uygulanan muameleler sonucunda eriocitrin miktarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Uygulanan muameleler sonuçları kontrol örneği fenolik bileşen kompozisyonu ile kıyaslandığında belirli miktarda azalmalar görülmüştür.

Fenolik maddeleri, glikozit zincir yapısına bağlı olarak tadı etkilemektedir. Turunçgillerde bulunan fenolik maddelerden isonaringin, neoponcirin ve hesperidin tatsız iken naringin, poncirin ve neohesperidin acı bir tada sahiptir (Benavente-Garcia ve ark., 1997).

Yılmaz (2017) tarafından yürütölmüş bir çalışmada soğuk pres sıkım greyfurt çekirdek yağında 7 farklı fenolik madde tespit edilmiştir. Tespit edilen fenolik maddelerin miktarları sırasıyla; eriocitrin 101,5; rutin 313,1; naringin 1160,7; naringenin 45,35; hesperidin 883,6; neohesperidin 390,9 ve kaemferol 25,5 mg/kg'dır. Bu çalışmada rutin tespit edilememiştir. Tespit edilen naringin, naringenin, hesperidin, neohesperidin kaemferol ve eriocitrin, miktarları oranlandığında benzer olarak bulunmuştur.



Çizelge 4. 10. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Fenolik Bileşen (mg/kg) Kompozisyonu

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ). T.e. : tespit edilemedi

	<b>Naringin</b>	<b>Naringenin</b>	<b>Hesperidin</b>	<b>Neohesperidin</b>	<b>Kaempferol</b>	<b>Eriocitrin</b>
<b>Kontrol</b>	102,6 ± 7,8 <sup>a</sup>	79,1 ± 3,8 <sup>a</sup>	31,04 ± 0,2 <sup>a</sup>	148,3 ± 9,4 <sup>a</sup>	89,3 ± 6,4 <sup>a</sup>	53,2 ± 5,2 <sup>a</sup>
<b>Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcaklığı/1 saat)</b>	74,8 ± 4,7 <sup>b</sup>	33,2 ± 1,9 <sup>c</sup>	T.e.	T.e.	23,6 ± 8,0 <sup>c</sup>	32,3 ± 2,1 <sup>c</sup>
<b>Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika)</b>	32,3 ± 1,0 <sup>d</sup>	T.e.	T.e.	T.e.	13,9 ± 5,8 <sup>d</sup>	40,6 ± 3,4 <sup>b</sup>
<b>MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)</b>	63,9 ± 4,3 <sup>c</sup>	22,3 ± 0,9 <sup>d</sup>	26,7 ± 1,6 <sup>b</sup>	88,4 ± 8,1 <sup>b</sup>	69,6 ± 9,7 <sup>b</sup>	34,1 ± 1,8 <sup>c</sup>
<b>SJ60 (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C'de / 3 saat)</b>	T.e.	46,6 ± 2,8 <sup>b</sup>	T.e.	T.e.	85,3 ± 8,3 <sup>a</sup>	20,9 ± 0,9 <sup>d</sup>

#### 4.1.4. Duyusal Tanımlama Testi Sonuçları

Greyfurt çekirdek yağının kontrol ve 4 deneme örneği olmak üzere toplamda 5 örnek panelistlere sunulmuştur. Panelistlerin 10'luk skala (0 = yok, 10 = maksimum) üzerinden değerlendirme yapmışlardır. Çizelge 4. 11'de duyusal tanımlama testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4. 11. Uygulanan Teknikler Sonucu Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağlarının Tanımlayıcı Duyusal Analiz Sonuçları

	Çiğ Sebze	Saman	Acılık	Buruk	Mentol	Gırtlak Yakıcılık
Kontrol	5,2 ± 2,3 <sup>a</sup>	2,8 ± 2,1 <sup>a</sup>	9,8 ± 0,4 <sup>a</sup>	6,2 ± 2,1 <sup>a</sup>	3,2 ± 2,3 <sup>a</sup>	8,8 ± 0,7 <sup>a</sup>
Kostik Yıkama (15 gr yağ/2,5 gr × 3 NaOH Çözeltisi/Oda sıcaklığı/1 saat)	2,4 ± 1,4 <sup>b</sup>	1,2 ± 1,1 <sup>c</sup>	5,4 ± 1,5 <sup>b</sup>	3,2 ± 1,6 <sup>b</sup>	3,4 ± 1,5 <sup>a</sup>	4,8 ± 1,3 <sup>b</sup>
Etanolle Yıkama (15 gr yağ /20 ml × 3 etanol /Oda sıcaklığı /30 dakika)	1,8 ± 0,7 <sup>c</sup>	2,6 ± 0,9 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,5 <sup>c</sup>	1,8 ± 1,6 <sup>c</sup>	1,4 ± 0,9 <sup>b</sup>	2,4 ± 1,2 <sup>c</sup>
MIL-101 MOF (15 gr yağ / 1 gr MIL-101 / Oda sıcaklığı / 3 saat)	2,8 ± 1,6 <sup>b</sup>	2,2 ± 2,1 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,7 <sup>d</sup>	1,4 ± 1,5 <sup>c</sup>	1,6 ± 1,4 <sup>b</sup>	0,6 ± 0,8 <sup>d</sup>
SJ60 (15 gr yağ / 3 gr SJ60 / 50°C'de / 3 saat)	1,2 ± 0,1 <sup>d</sup>	3,0 ± 1,1 <sup>a</sup>	0,0 ± 0,0 <sup>e</sup>	0,4 ± 0,5 <sup>d</sup>	1,0 ± 1,6 <sup>c</sup>	0,6 ± 1,2 <sup>d</sup>

Aynı sütun üzerinde farklı küçük harflerle gösterilen örnekler istatistik olarak birbirlerinde farklıdır ( $p \leq 0,05$ ).

Bu çalışmanın amacı; greyfurt çekirdek yağının tüketimine sınır koyan acılık etmenin minimum düzeye indirmektir. Amaca ulaşıldığı taktirde yemeklik yağ endüstrisine yeni bir yağ kaynağı katılacaktır. Greyfurt çekirdek yağı kontrol örneği duyuşal tanımlama testi sonuçları referans alınarak kıyaslama yapılmıştır. Kontrol örneğinde çiğ sebze tadı 5,2 iken deneme örneklerinde istatistiksel olarak azalmalar tespit edilmiştir. En fazla azalma 1,8'e kadar düşüş gösteren silika jel 60 muamele örneğinde gözlenmiştir. Saman tadı kontrol örneğinde 2,8 iken kostik ile yıkama 1,2'ye kadar azalma gösterirken, silika jel 60 ile muamelede 3,0 olarak belirlenmiştir. Saman tadı yemeklik yağlarda istenmeyen bir lezzettir.

Kontrol örneğinde acılık en baskın 9,8 olarak değerlendirilirken muameleye tabii tutulan örneklerde acılık etmeni baskınlık dereceleri büyükten küçüğe sırasıyla; kostik ile yıkama> etanol ile yıkama> MOF-101 ile muamele> silika jel 60 ile muamele şeklindedir. Acılık etmeni duyuşal tanımlama testi sonucunda silika jel 60 ile muamele örneğinde 0,0 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada acılığı minimum düzeye indiren hatta tamamen giderilmesini sağlayan tekniğe çekirdek yağının silika jel 60 ile muamelesi sonucu ulaşılmıştır. Tüketiciler yemeklik yağ tercihi yaparken acı tat istenmeyen bir etmendir. Greyfurt çekirdek yağında hissedilen acı tat yağın bileşiminden kaynaklanmaktadır. Buruk tat kontrol örneğinde 1,6 olarak bulunurken örnekler arasında azalmalar olmuştur. En fazla azalma silika jel 60 ile muamele sonucu 0,4 olarak ölçülmüştür. Mentol aroması için kontrol örneği ile örnekler arasında büyük fark oluşmamıştır. En fazla azalma silika jel 60 örneğinde belirlenmiştir. Son olarak gırtlakta yakıcılık ölçülmüştür. Kontrol örneğinde 8,8 olarak belirlenirken kostik ve etanol ile yıkamada örneklerinde sırasıyla 4,8; 2,4 olarak belirlenmiştir. MOF-101 ve silika jel 60 ile muamele sonucu ise 0,6 olarak aynı sa almıştır. Yemeklik yağlarda istenmeyen bir özelliktir ve uzaklaştırılması olumludur.

Yılmaz (2017) tarafından yürütülmüş bir çalışmada greyfurt çekirdek yağı acılığının giderilmesi amacıyla adsorbanlarla muameleye tabii tutulmuştur. Kontrol greyfurt çekirdek yağının acılık puanı 10,39 olarak belirlenirken uygulanan teknikler arasında en fazla azalma, doğal sepiyolit ile muamele sonucu 5,08 olarak, ardından 6,35 puan ile doğal zeolit ile muamele gelmektedir. Ege (2018) tarafından yapılan çalışmada greyfurt çekirdek yağının acılığın giderilmesine yönelik Cr-MOF ile muamele sonucunda acılığın %62 oranında gırtlakta yakıcılığın ise %58 oranında azaldığı tespit edilmiştir.

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bursa Frigo-Pak firmasından temin edilen greyfurt çekirdekleri ilk olarak yıkanıp temizlenmiştir. Daha sonra soğuk pres sıkım için uygun olan %12 nem düzeyine getirilmişlerdir. Soğuk sıkımı gerçekleştirilen greyfurt çekirdek yağları santrifüj edilerek yağ içerisindeki yabancı maddelerden arındırılmıştır. Greyfurt çekirdek yağının acılığının giderilmesi amacıyla 4 farklı deneme grubu içerisinde, toplam 28 farklı teknik denenmiştir. İlk deneme grubu içerisinde yağ 14 farklı adsorbanlarla %3 katım oranında ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak muamele edilmiştir. İkinci grup olan Metal-organik Kafes (MOF) 5 farklı yapıyla, %3 katım oranında ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak muamele edilmiştir. Üçüncü deneme grubu olan katalist grubundan yağa 4 farklı katalist %0.05-1.0 oranında katılarak 130°C'de 1 saat reaksiyona sokulmuştur. Son deneme grubunda ise 4 farklı ekstraksiyon tekniği ile yağın acılık maddeleri ekstrakte (%0.3-3.0 katım oranı, 1.0 saat karıştırma, 3 defa) edilmiştir. Bu ilk aşamadan sonra duyusal test ile başarılı sonuç veren yani acılığı gideren 4 teknik ile metod optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Acılık gidermede etken olan tekniklerin optimizasyonunun (katım oranı, süresi, sıcaklık) üzerine her teknik için 4'er deneme grupları denenmiştir. Seçilen en iyi 4 teknik optimum koşulları ile birleştirilmiştir. Kontrol örneği referans alınarak yağın fiziko-kimyasal ve bileşim analizleri ile duyusal tanımlama testleri yapılmıştır. Böylece yağdan acılık giderilirken, yağın bileşiminde ve besin değerinde meydana gelen diğer değişimlerde ortaya konulmuştur.

Greyfurt çekirdek yağının fiziko-kimyasal özellikleri kontrol örneği referans alınarak belirlenmiştir. İlk olarak aletsel renk ölçümü yapılmıştır. L\* değerinde önemli bir değişim görülmezken a\* değerinde sonuçlar negatif bulunmuştur. b\* değerinde ise değişimler tespit edilmiştir. Adsorban grubunda sarılık derecesinde artmalar görülürken yıkama grubunda önemli azalmalar görülmüştür.

Greyfurt çekirdek yağının bulanıklık değerinde kostik ve etanol ile yıkama sonucu bulanıklık değerinde belirgin bir değişim görülmemiştir. En yüksek bulanıklık değeri silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele sonucu görülmüştür.

Greyfurt çekirdek yağının serbest yağ asitliği belirlenmiştir. Kontrol örneğinde az miktarda tespit edilen serbest yağ asitliği yapılan muameleler sonucunda en fazla artış katalist grubunda Krom (III) Oksit ve adsorban grubunda Halloyosit ile muamelede görülmüştür. MOF ve ekstraksiyon grubu örneklerinin genelinde serbest yağ asitlerinde bir azalış tespit edilmiştir.

Greylfurt çekirdek yağının peroksit sayısı uygulanan 28 teknik içinde peroksit sayısı 5,3- 15,7 meqO<sub>2</sub>/kg yağ arasında değerler almıştır. Peroksit sayısında en fazla artış kostik ile yıkamada görülürken %12'lik azalma silika jel 60 birinci deneme örneğinde tespit edilmiştir.

Greylfurt çekirdek yağının sabunlaşma sayısı ve sabunlaşmayan madde miktarı belirlenmiştir. Sabunlaşma sayısında en fazla artış kostik ile yıkama örneğinde %68 oranda, en az artış ise etanol ile yıkama örneğinde %2'lik oranda görülmüştür. Kontrol örneğinde sabunlaşmayan madde miktarı %1,95 olarak bulunmuştur. Sabunlaşmayan madde miktarında görülen en çok azalma silika jel 60 ile muamele sonucu %0,62 olarak tespit edilmiştir.

Greylfurt çekirdek yağının muamele sonrasında yağın bileşim analizleri yapılmıştır. İlk olarak yağ asidi kompozisyonu tespit edilmiştir. Greylfurt çekirdek yağında belirlenen yağ asitlerinin bulunma seviyeleri linoleik asit>palmitik asit>oleik asit>stearik asit şeklindedir. Yağ asidi bileşiminde yapılan muameleler sonucunda istatistiksel olarak büyük fark görülmemiştir.

Greylfurt çekirdek yağının tokoferol madde miktarı belirlenmiştir. Çekirdek yağında  $\alpha$ -Tokoferol,  $\beta$ -Tokoferol,  $\gamma$ -Tokoferol ve  $\delta$ -Tokoferol bulunmakta olup toplamda 4 tokoferol formu tespit edilmiştir. Toplam tokoferol miktarında ki en büyük azalma silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele edilmesi sonucu görülmüştür.

Greylfurt çekirdek yağının sterol madde içeriği belirlenmiştir. Çekirdek yağında tespit edilen steroller; Kolesterol, Kampesterol, Stigmasterol, Brassikasterol ve  $\beta$ -Sitosterol'dür. Uygulanan muameleler sonucu sterol içeriği kontrol örneğine kıyaslandığında önemli azalmalar meydana gelmiştir. Uygulanan muameleler sonucu en fazla azalma etanolle yıkama sonucunda gerçekleşmiştir.

Greylfurt çekirdek yağının fenolik madde bileşimi tespit edilmiştir. Tespit edilen fenolik bileşikler; naringin, naringenin, hesperidin, neohesperidin, kaempferol ve eriocitrindir. Uygulanan muameleler fenolik bileşen kompozisyonu kontrol örneği ile kıyaslandığında belirli miktarda azalmalar görülmüştür. Uygulanan muameleler sonucunda hesperidin ve neohesperidin fenolik bileşenleri yalnızca MOF-101 ile muamele sonucu tespit edilmiştir.

Greylfurt çekirdek yağında duyuusal tanımlama testi yapılmıştır. Duyusal tanımlama testi kapsamında; çiğ sebze, saman, acılık, buruk, mentol ve gırtlakta yakıcılık gibi tanımlayıcılarla duyuusal tanımlama testi gerçekleştirilmiştir. Muameleye tabii tutulan örneklerde acılık etmeni baskınlık dereceleri büyükten küçüğe sırasıyla; kostik ile yıkama> etanol ile yıkama> MOF-101 ile muamele> silika jel 60 ile muamele şeklindedir. Acılık etmeni duyuusal tanımlama testi sonucunda silika jel 60 ile muamele örneğinde 0,0 olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada amacımız; greyfurt çekirdek yağına özgü yağ bileşimini ve faydalı minör maddeleri tahrip etmeden yağın acılığını minimum düzeye indirmektir. Bunun sonucunda yemeklik yağ endüstrisine yeni bir kaynak oluşturmaktır. Yaptığımız analizler sonucunda ve somut olarak ulaştığımız sonuçlar neticesinde etanol ile yıkama, silika jel 60 ve MOF-101 ile muamele sonucunda yağın acılığı büyük oranda giderilmiştir. Fakat en fazla azalma tokoferol bileşiminde silika jel 60 ve MOF-101 ile muamelede görülürken, sterol madde miktarında da etanolle yıkamada en fazla kayıp tespit edilmiştir. Yağın bileşiminde meydana gelen azalmalar birçok etmene bağlı olmakla birlikte optimum parametrelerin doğru bir şekilde tespit edilmesiyle de doğrudan bağlantılıdır. Bu çalışma ile sonuç olarak, soğuk pres greyfurt çekirdek yağından acılığın hemen hemen tamamen silika jel 60 muamelesiyle giderilebildiği ortaya konulmuştur. Ancak bu muamele ile yağın değerli bileşenlerinde de önemli oranlarda kayıp oluşmuştur. Dolayısıyla greyfurt çekirdek yağının yemeklik maksatlarla kullanımı silika jel 60 ile optimum koşullarda adsorpsiyon muamelesi ve daha sonra tokol bileşenlerinde zenginleştirilmesiyle mümkün olabilir. Bu şekilde yağda bulunan diğer minör bileşenlerden de kısmen faydalanılmış olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Afshar M.A., Naser M.S., 2008. Nutritive Value Of Some Agro-Industrial By-Products For Ruminants-A Review. *World Journal Of Zoology*, 3(2):40-46.
- Aksay S., Ünal M.Ü., 2002. Turunçgil Sularında Acılık Etmenleri Ve Giderilmesinde Kullanılan Yöntemler. *Gıda*, 27 (6): 481-488.
- Aliani M., Eskin M.N.A., 2017. Bitterness: Perception. *Chemistry And Food Processing*. John Wiley; Sons, Inc., NJ, US, 243 p.
- Altuğ T., Elmacı Y., 2005. Gıdalarda Duyusal Değerlendirme. *Meta Basım Matbacılık Hizmetleri*, İzmir. 130 s.
- Anwar F., Naseer R., Bhangar M.I., Ashraf S., Talpur F.N., Aladedunye F.A., 2008. Physicochemical Characteristics Of Citrus Seeds And Seed Oils From Pakistan. *Journal Of American Oil Chemistry Society*, 85: 321-330.
- Arsunar E.S., 2014. Kıpça Biber Tohumlarından Soğuk Presleme İle Yağ Eldesinin Optimizasyonu Ve Ürün Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye
- AOCS, 1998. Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids. *Official Methods And Recommended Practice Of The American Oil Chemist's Society (5th ed.)*. Champaign, IL, USA: American Oil Chemist's Society.
- AOCS, 1990. Official Method Ce 2-66. *Official And Tentative Methods Of The American Oil Chemists' Society*
- AOCS, 2005. Official Method And Recommended Practices Of The American Oil Chemists' Society, Method No: Ca 5a-40, Cc 13e-92, Cd 8-53, Cd 11d-96, Cd 12-57, Ce 8-89'a Fifth ed., Champaign, IL.
- AOCS, 1998. Method Cd 8-53, Peroxide Value: Acetic Acid-Chloroform Method *Official Methods And Recommended Practice Of The American Oil Chemist's Society (5th ed.)*. Champaign, IL, USA: American Oil Chemist's Society.
- AOCS, 1984. Method Tl 1a -64, Saponification Value Of Fatty Acids. *Official Methods And Recommended Practice Of The American Oil Chemist'S Society (3th ed.)*. AOCS, Champaign, IL.1200 p.

- AOCS, 2017. Recommended Practice Cg 2-83. Flavor Panel Evaluation Of Vegetable Oils  
Methods Of The American Oil Chemists' Society
- Arman W., Shahid M., Muhammed S., Toyyaba A., 2009. Fatty Acid Composition Of  
Neutral Lipid: Classes Of Citrus Seed Oil. *Journal Of Saudi Chemical Society*, 13,  
269-272.
- Aydeniz B., Güneşer O., Yılmaz E., 2014. Physico-Chemical, Sensory And Aromatic  
Properties Of Cold Press Produced Safflower Oil. *Journal Of American Oil  
Chemists' Society*, 91: 99-110.
- Aydeniz Güneşer B., Yılmaz E., 2017. Bioactives, Aromatics And Sensory Properties Of  
Cold Pressed And Hexane Extracted Lemon (*Citrus Greyfurt L.*) Seed Oils. *J Amer.  
Oil Chem. Soc.* 94: 723-731.
- Aydeniz Güneşer B., Yılmaz E. 2018. Effects Of Adsorbent Treatment On Composition  
And Sensory Properties Of Cold Pressed Grapefruit Seed Oil. *EJLST*, 120, 1700308  
(1 Of 9)
- Aydeniz B., Yılmaz E., 2018. Bitterness Reduction Of Cold Pressed Grapefruit Seed Oil  
By Adsorbent Treatment: Bitterness Of Grapefruit Seed Oil. *European Journal Of  
Lipid Science And Technology* 120(5):1700308.
- Batu A., 2017. Moleküler Gastronomi Bakış Açısıyla Gıdaların Tat Ve Aroma Algıları.  
*Dergi Park*, 1(1), Pp. 25–36.
- Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P., 2009. *Food Chemistry*. Springer, New York, US,  
1114p.
- Benavente G.O., Castillo J., Marin F.R., Ortuno A., Del R.J.A., 1997. Uses And Properties  
Of Citrus Flavonoids. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 45(12), 4505-  
4515.
- Ben Gern I., 1967. *Proc. Cond. Solid Waste Disposal*. Engineering Foundation, New York,  
WI, USA.
- Braddock R.J, Braddock R.J., Weiss E., 1999. *Handbook Of Citrus By-Products And  
Processing Technology*. Wiley: New York.
- Cemeroğlu B., Yemenicioğlu A., Özkan M., 2001. *Meyve Ve Sebzelerin Soğukta*

- Depolanmaları. 1. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları: 24, Ss. 328, Ankara
- Dey P.M., Harborne J.B., 1989. *Methods In Plant Biochemistry*. Vol.1, Academic Press, London, 552 pp.
- Dimic E., 2005. *Cold-Pressed Oils*, Monograph. University Of Novi Sad. Faculty Of Technology, Novi Sad, 1-230.
- Djilas S., Jasna Č.B., Četković G., 2009. By-Products Of Fruits Processing As A Source Of Phytochemicals. *Chemical Industry And Chemical Engineering Quarterly*, 15(4): 191-202.
- Ege Şadan Z., 2018. Metal Organik Kafes Yapıların Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağının Acılığının Giderilmesinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- El-Adawy T.A., Rahma E.H., El-Bedawy A.A., Gafar A. M., 1999. Properties Of Some Citrus Seeds Part 3. Evaluation As A New Source Of Protein And Oil, *Nahrung*, 43, 385-391.
- Felicia V., Guthrie N., Chambers A.F., Carrollb K.K., 1997. Inhibition Of Proliferation Of Estrogen Receptorpositive MCF-7 Human Breast Cancer Cells By Flavonoids In The Presence And Absence Of Excess Estrogen. *Cancer Letters*, 112:127-133.
- Güner M., 2017. Balık Yağının Lezzet/Aroma Kusurlarını Gidermede Metal Organik Kafes Yapıların Ve Doğal Adsorbanların Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- İmer Y., Taşan M., 2018. Determination Of Some Micro And Macronutrient Elements In Various Cold Press Vegetable Oils. *Journal Of Tekirdag Agricultural Faculty*, 15(01), pp. 14–25.
- İnan Ö., 2011. Türkiye’deki Farklı Lokasyonlardan Temin Edilen Turunçgil Çekirdeklerinin Yağ Kalitesi Ve Yemelik Yağ Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Türkiye.
- İşleroğlu H., Yıldırım Z., Yıldırım M., 2005. Fonksiyonel Bir Gıda Olarak Keten Tohumu. *GOÜ. Ziraat Fakültesi Derg.*, 22 (2), 23-30
- Jiang Q., 2014. Natural Forms Of Vitamin E: Metabolism, Antioxidant, And Anti-

Inflammatory Activities And Their Role In Disease Prevention And Therapy. Free Radical Biology And Medicine.

Jideani I.A., Takalani T., Jideani V.A., Siddiq M., 2012. Grapefruit, In Tropical And Subtropical Fruits: Postharvest Physiology, Processing And Packaging.

Kafa G., Canihoş E., 2010. Turunçgil Yetiştiriciliği. T.C. Tarım Ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma Ve Destekleme Genel Müdürlüğü Televizyon Yoluyla Yaygın Çiftçi Eğitimi Projesi (Yayçep). 54: 1-220.

Kaygısız H., Aybak H.Ç., 2005. Narenciye Yetiştiriciliği, Hasad Yayıncılık/İstanbul, Sayfa 14.

Kochhar S.P., 1983. Influence Of Processing On Sterols Of Edible Vegetable Oils. Prog. Lipid. Res., 22: 161-188

Lee H.S., Kim J.G., 2003. Effects Of Debittering On Red Grapefruit Juice Concentrate. Food Chemistry 82, 177-180.

Li N., Wang Z., Zhang L., Nian L., Lei L., Ynag X., 2014. Liquid-Phase Extraction Coupled With Metal-Organic Frameworks-Based Dispersive Solid Phase Extraction Of Herbicides In Peanuts. Talanta, 128, 345-353.

Li N., Zhang L., Nian L., Cao B., Wang Z., Lei L., Yang X., Sui J., Zhang H., Yu A., 2015. Dispersive Micro-Solid-Phase Extraction Of Herbicides In Vegetable Oil With Metal-Organic Framework MIL-101. Journal Of Agricultural Food Chemistry, 63, 2154-2161.

Long P., Wu H., Zhao Q., Wang Y., Dong J., Li J., 2011. Solvent Effect On The Synthesis Of MIL-96(Cr) And MIL-100(Cr). Microporous And Mesoporous Materials, 142, 489-493.

Matthaus B., Brühl L., 2003. Quality Of Cold-Pressed Edible Rapeseed Oil In Germany. Nahrung/Food 47(6):413-419.

Meilgaard M., Civille G.V., Carr B.T., 1991. Sensory Evaluation Techniques. CRC Press, Boca Raton.

Naeimi S., Faghihian H., 2017. Performance Of Novel Adsorbent Prepared By Magnetic Metal-Organic Framework (MOF) Modified By Potassium Nickel Hexacyanoferrate

- For Removal Of Cs± From Aqueous Solution. *Separ. Purif. Technol.* 175, 255-265.
- Nas Z., 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91s.
- Nas S., Gökalp H.Y., Ünsal M., 1998. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları Yayın Nu:005, Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli.
- Nizamoğlu M., Nas S., 2010. Sebze Ve Meyvelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapılar Ve Önemleri. *Gıda Teknolojisi Elektronik Derg.*, 5 (1): 20-35.
- Omode A.A., Fatoki O.S., Olaogun K.A., 1995. Physico-Chemical Properties Of Some Under Exploited And Unconventional Oil Seeds. *Journal Of Agricultural Road Chemistry*, 43, 2850-2853.
- Pu M., Guan Z., Ma Y., Wan J., Wang Y., Brusseau M.L., Chi H., 2018. Synthesis Of Iron-Based Metal-Organic Framework MIL-53 As An Efficient Catalyst To Activate Persulfate For The Degradation Of Orange G In Aqueous Solution. *Applied Catalysis A, General*, 549, 82-92.
- Reda S.Y., Sauer E.L., Batista A.E.C., Barana A.C., Schnitzel E., Carneiro P.I.B., 2005. Characterisation Of Rangpur Lime (*Citrus Limonia Osbeck*) And Sicillian Lemon (*Citrus Limon*) Seed Oils, An Agro-Industrial Waste. *Cienc. Technol. Aliment.* 25, 672-676.
- Ries S.K., Stout, B.A., 1962. Bulk Handling Studies With Mechanically Harvested Tomatoes. *Pro. American Society Hort. Science*, 81, 479-485.
- Sghaiera M.B., Skandrani I., Nasra N., Francac M.G.D., Chekir-Ghediraa L., Ghediraa K. 2011. Flavonoids And Sesquiterpenes From *Tecurium Ramosissimum* Promote Antiproliferation Of Human Cancer Cells And Enhance Antioxidant Activity: A Structure– Activity Relationship Study. *Environmental Toxicology And Pharmacology, AAPS*, 32: 336–348
- Stock N., Biswas S., 2012. Synthesis Of Metal-Organic Frameworks (Mofs): Routes To Various MOF Topologies, Morphologies, And Composites. *Chemical Review*, 112, 933–969.

- Taşan M., Geçgel Ü., 2007. Karışım Sıvı Yağların Yağ Asiti Bileşimlerinin İncelenmesi. Tekirdag Ziraat Fakültesi Derg., Journal Of Tekirdag Agricultural Faculty, 4(1).
- TGK, 2012. Türk Gıda Kodeksi-Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29). Resmi Gazete, Ankara.
- Tizia C., Liadakis G., 2003. Extraction Optimization In Food Engineering. Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Pp:442.
- TSE 894, 1970. Yemelik Bitkisel Yağlar-Muayene Metodları. Ankara: Resmi Gazete
- UNCTAD, 2005, Information On Citrus Fruit, Market Information In Commodities Area, ([Http://R0.Unctad.Org/Infocomm/Anglais/Indexen.Htm#](http://R0.Unctad.Org/Infocomm/Anglais/Indexen.Htm#)), (Ziyaret Tarihi: 10.12.2005).
- Vallverd Queralt A., Regueiro J., Alvarenga J.F.R., Torrado X., Lamuela Raventos R.M., 2014. Home Cooking And Phenolics: Effect Of Thermal Treatment And Addition Of Extra Virgin Olive Oil On The Phenolic Profile Of Tomato Sauces. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 62: 3314–3320
- Wang Y.P., Li X.Y., Li H.H., Zhang H.Z., Sun H.Y., Guo Q., Li H., Niu Z., 2016. A Novel 3D Nd(III) Metal-Organic Frameworks Based On Furan-2,5-Dicarboxylic Acid Exhibits New Topology And Rare Near-Infrared Luminescence Property. Inorg. Chem. Comm. 70, 27–30.
- Yılmaz E., 2017. Narenciye Çekirdeklerinden Katma Değeri Yüksek Ürünlerin Üretilmesi Ve Değerlendirilmesi. TÜBİTAK Projesi (COST 1140876) Final Raporu. Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayten DEVİREN

Doğum Yeri : Darende

Doğum Tarihi : 01.01.1995

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği  
2013-2017

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı 2018-2019

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Deviren, A., ve Yılmaz, E. ‘Soğuk Pres Greyfurt Çekirdek Yağından Acılığının Giderilmesi’. Gıda Mühendisliği 10. Öğrenci Kongresi, 25-26 Nisan 2019, Kahramanmaraş, Türkiye, (sözlü sunum)

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : aytendeviren@gmail.com